

ISSN 1563-0331
ИНДЕКС 75879; 25879

ӘЛ-ФАРАБИ атындағы ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

ҚазҰУ ХАБАРШЫСЫ

ХИМИЯ СЕРИЯСЫ

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени АЛЫ-ФАРАБИ

ВЕСТНИК КазНУ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

AL-FARABI KAZAKH NATIONAL UNIVERSITY

KazNU BULLETIN

CHEMISTRY SERIES

№ 2 (74)

Алматы
"Қазақ университеті"
2014

*Основан 22.04.1992 г.
Регистрационное свидетельство № 766
Выходит 4 раза в год*

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

*д.х.н., профессор Буркитбаев М.М. (науч.редактор)
д.х.н., доц. Онгарбаев Е.К. (зам.науч.редактора)
к.х.н., доцент Адильбекова А.О. (ответ.секретарь)
тел. +77273773611*

*д.х.н., профессор Абилов Ж.А., д.х.н., профессор Абрамова Г.В.,
д.х.н., профессор Алдабергенов М.К., д.х.н., профессор Бурашева Г.Ш.,
д.т.н., профессор Жубанов К.А., д.х.н., профессор Камысбаев Д.Х.,
д.х.н., профессор Мансуров З.А., д.х.н., профессор Мун Г.А.,
д.х.н., профессор Мусабеков К.Б., д.х.н., профессор Наурызбаев М.К.,
к.х.н., доцент Ниязбаева А.И., д.х.н., профессор Тажибаева С.М.,
к.х.н., ассоц. профессор Тасибеков Х.С., к.х.н., доцент Тулепов М.И.,
профессор Ф.Берендт (Германия), профессор И.Декани (Венгрия),
профессор П.Лангер (Германия)*

ВЕСТНИК КАЗНУ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

№ 2 (74)

Редакторы: Г. Бекбердиева, А. Имангалиева
Компьютерная верстка: А. Алдашевой

ИБ №

Подписано в печать 28.08.2014. Формат 84х108 1/8. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Объем 0,00 п.л. Тираж 500 экз. Заказ № .
Цена договорная.

Издательский дом «Қазақ университеті»
Казахского национального университета имени аль-Фараби.
050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71, КазНУ.
Отпечатано в типографии издательского дома
«Қазақ университеті».

© КазНУ им. аль-Фараби, 2014



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

DOI 10.15328/chemb_2014

<http://bulletin.chemistry.kz/>

УДК 541.138.3:541.64:539.2

Н.М. Иванова*, Д.С. Избастенова,
Я.А. Висурханова, И.В. Кирилус

Институт органического синтеза и углехимии РК, Казахстан, г. Караганда

*E-mail: nmiva@mail.ru

Строение и электрокаталитическая активность композитов полианилина, допированного хлоридами никеля (II) и кобальта (II)

Методом *in situ* процесса окислительной полимеризации анилина синтезированы композиты полианилина с хлоридами Ni(II) и Co(II) без и с восстановлением катионов металлов боргидридом натрия и гидразингидратом. Строение полученных композитов исследовано методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Изучена электрокаталитическая активность полианилин-металлических композитов в электрогидрировании кротоновой кислоты, которая оказалась выше для Co-содержащих композитов. В фазовом составе композитов ПАни+MeCl₂ после гидрирования обнаружены кристаллические фазы гидроксидов никеля и кобальта, обуславливающие, по-видимому, их каталитическую активность.

Ключевые слова: полианилин-металлические композиты, электрокатализ, гидрирование, кротоновая кислота.

Н.М. Иванова, Д.С. Избастенова, Я.А. Висурханова, И.В. Кирилус

Никель (II) және кобальт (II) хлоридтерімен допирленген полианилин композиттерінің құрылысы мен каталикалық белсенділігі

Құрамында никель (II) және кобальт (II) хлоридтері бар полианилин композиттері полианилиннің полимеризация кезінде *in situ* тәсілімен металл катиондарын натрий боргидридi, гидразин гидратпен тототқыздандару және тототқыздандырусыз арқылы синтезделді. Алынған композиттердің құрылысы ИК-спектроскопия, рентгенофазды анализ және электрон микроскопия тәсілдерімен анықталды. Полианилин металды композиттердің электрокаталикалық белсенділігі кротон қышқылын электрогидрлеу кезінде зерттелді, құрамына кобальт кіретін композиттердің белсенділігі жоғары болды. ПАни+MeCl₂ композиттердің гидрлеуден кейін фазалық құрамында никель және кобальт гидроксидтерінің кристалды фазалары айқындалды, олар, біздіңше, каталикалық белсенділігін шарттайды.

Түйін сөздер: полианилин-металлды композиттер, электрокатализ, гидрлеу, кротон қышқылы.

N.M. Ivanova, D.S. Izbastanova, Ya.A. Visurkhanova, I.V. Kirilyus

Structure and electrocatalytic activity of composites of polyaniline doped with nickel (II) and cobalt (II) chlorides

Polyaniline composites containing Ni(II) and Co(II) chlorides were synthesized by a method *in situ* during oxidative polymerization process of aniline with and without metal cations reduction using sodium borohydride and hydrazine hydrate. The structure of the composites was studied by the methods of IR spectroscopy, X-ray diffraction and electronic microscopy. The electrocatalytic activity of the polyaniline-metal composites was investigated in a hydrogenation of crotonic acid, and it was higher for Co-containing composites. In the phase constitution of PAni+MeCl₂ composites after hydrogenation were detected the crystal phases of nickel and cobalt hydroxides which define apparently their catalytic activity.

Key words: polyaniline-metal composites, electrocatalysis, hydrogenation, crotonic acid.

Введение

Возросший интерес к нанокompозитным полимер-металлическим материалам связан с их перспективным применением в различных отраслях промышленности [1, 2]. В частности, одним из важнейших направлений применения таких материалов являются катализ и электрокатализ [3, 4]. При этом в электрокатализе для модификации поверхности электрода более часто используют металлокомпозиты на основе электропроводящих полимеров, среди которых особо пристальное внимание привлекает полианилин (ПАни) благодаря сравнительной доступности и лёгкому синтезу, а также целому комплексу полезных в практическом отношении свойств [5, 6]. Допирование ПАни различными органическими и неорганическими допантами позволяет получать новые композитные материалы с улучшенными электропроводными и электромагнитными свойствами.

Согласно литературным данным, введение ионов переходных металлов в полианилиновую матрицу может быть осуществлено различными методами, основным из которых является химический метод «*in situ*», когда соль металла вводят непосредственно в процессе окислительной полимеризации анилина [7-9]. Характеристики таких композитов сильно зависят от условий их синтеза и количества введённых ионов металлов. Для получения композитов ПАни с наночастицами металлов проводят дальнейшее восстановление катионов металлов в матрице полимера. В другую группу можно объединить электрохимические способы получения ПАни-металлических композитов, которые отличаются более строгой возможностью контроля за концентрацией вводимых в полимерную матрицу ионов или осаждением в неё металлов [10]. Кроме того, в работе [11] плёнки ПАни с солями переходных металлов были получены путём смешивания и выдерживания в течение определённого времени двух растворов – ПАни (в виде основания) в N-метилпирролидоне и соли металла в этом же растворителе – с последующим приготовлением плёнок. В работе [12] описан также способ получения композита ПАни с наночастицами кобальта в виде нанотрубок диаметром 25-30 нм и длиной 1 мкм, проявляющего суперпарамагнитные свойства. Нами были предприняты также попытки получения металлокомпозитов ПАни так называемым «пропи-

точным» способом при диспергировании синтезированного полимера (гидрохлорида ПАни) в диметилформамиде с добавлением водного раствора соли металла [13].

В данной работе изучена каталитическая активность синтезированных нами композитов полианилин+соль металла в процессе электрогидрирования кротоновой кислоты. Основным продуктом гидрирования кротоновой кислоты является масляная кислота ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$), которая находит широкое применение в пищевой, фармацевтической, парфюмерной промышленности, а также используется в органическом синтезе для получения смол, красителей, пластификаторов, эмульгаторов и др. В литературе описаны каталитические способы гидрирования кротоновой кислоты на никеле Ренея, платине и родий-фосфиновом катализаторе [14-16].

Эксперимент

Полианилин был синтезирован по стандартной методике полимеризации анилина окислением его с помощью персульфата аммония в солянокислой среде [5]. Никель- и кобальтсодержащие композиты ПАни были получены методом *in situ* полимеризации анилина по трём вариантам синтеза:

Введение соли металла в процесс полимеризации анилина.

Восстановление соли металла при полимеризации анилина.

Первоначальное восстановление металла из его соли и введение микро- и наночастиц металла в процесс полимеризации анилина.

Контроль содержания металла в ПАни-композитах был осуществлён методом комплексонометрического титрования фильтратов с применением в качестве комплексообразователя трилона Б и индикатора мурексида (аммонийная соль пурпуровой кислоты). Методики определения катионов металла в растворах подробно описаны в книгах по аналитической химии, например в [17]. Для восстановления катионов металлов и получения их микро- и наноразмерных частиц был применён метод химического восстановления (боргидридом натрия и гидразингидратом), который является наиболее распространённым методом получения полимерсвязанных наночастиц металлов.

Эксперименты по электрокаталитическому гидрированию кротоновой кислоты проводили в диафрагменной электрокаталитической

ячейке, разделенной на анодную и катодную части (каждая объемом 60 мл) мембранной диафрагмой (подробное описание ячейки имеется в работе [18]). В качестве анода использовали платиновую сетку, катода – медную пластину с видимой поверхностью $5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$, плотно прилегающую ко дну электролизера и служащую подложкой для наносимого полимер-металлического композита в качестве катализатора. Сила тока составляла 1,5 А, температура реакционной среды, равная 30°C , поддерживалась с помощью термостата. В качестве анолита использовали 60 мл 20%-ного NaOH, католита – 60 мл 2%-ного раствора NaOH с добавлением этанола (в соотношении 5:1) для улучшения растворимости гидрируемого вещества. Гидрирование проводили до прекращения поглощения водорода.

Строение синтезированных композитов было изучено методами ИК-спектроскопии (на инфракрасном Фурье-спектрометре ФСМ-201), рентгенофазового анализа (РФА, рентгеновский дифрактометр ДРОН-2), сканирующей электронной микроскопии (зондовый электронный микроскоп фирмы JEOL).

Результаты и обсуждения

На ИК-спектрах ПАни-композитов с соотношением анилин/хлорид никеля (1:1), (1:1,5) и (1:2) хорошо видно, что интенсивность полос наиболее низкая для композита с большим содержанием никеля (рисунок 1, кривая 3). На ИК-спектрах этих композитов присутствуют все характерные для гидрохлорида ПАни полосы [19]: 1480 и 1565 см^{-1} соответствуют колебаниям N–B–N бензольного кольца и N=Q=N хиноидно-

го кольца; пик при 1304 см^{-1} соответствует колебаниям C–N-связи; один глубокий пик в области $1144 - 1100 \text{ см}^{-1}$ объединяет две полосы колебаний C–H-связи и фрагмента B–NH⁺–Q, где B и Q – бензольное и хиноидное кольца. В случае композита ПАни+NiCl₂ в соотношении 1:1,5 этим колебаниям соответствуют два неглубоких пика в данной области спектра. В области $802-818 \text{ см}^{-1}$ расположена полоса колебаний фрагмента B–NH–B. По сравнению со спектром ПАни можно отметить небольшой сдвиг полосы, соответствующей колебаниям N–B–N бензольного кольца, увеличивающийся с возрастанием содержания хлорида никеля в композите: ПАни – 1484, ПАни+NiCl₂ (1:1) – 1480, ПАни+NiCl₂ (1:1,5) – 1478 и ПАни+NiCl₂ (1:2) – 1476 см^{-1} . Более выраженной является полоса колебания N–H связи в области 1400 см^{-1} на ИК-спектре композита с большим содержанием NiCl₂. Всё это свидетельствует о взаимодействии катионов никеля с атомами азота в цепи ПАни.

В сравнении с гидрохлоридом ПАни (рисунок 2) расположение полос в ИК-спектре композита ПАни+CoCl₂(1:1) почти не изменяется, за исключением небольшого сдвига ($\sim 8 \text{ см}^{-1}$) полосы поглощения для колебаний бензольного кольца N–B–N в области 1480 см^{-1} и для колебаний хиноидного кольца N=Q=N, что также свидетельствует о взаимодействии катионов кобальта с атомами азота полианилина. ИК-спектр композита ПАни+CoCl₂(1:1), восстановленный боргидридом натрия (рисунок 2, кривая 3), также имеет все полосы колебаний, характерные для ПАни, но более сильно выраженные и с небольшими сдвигами.

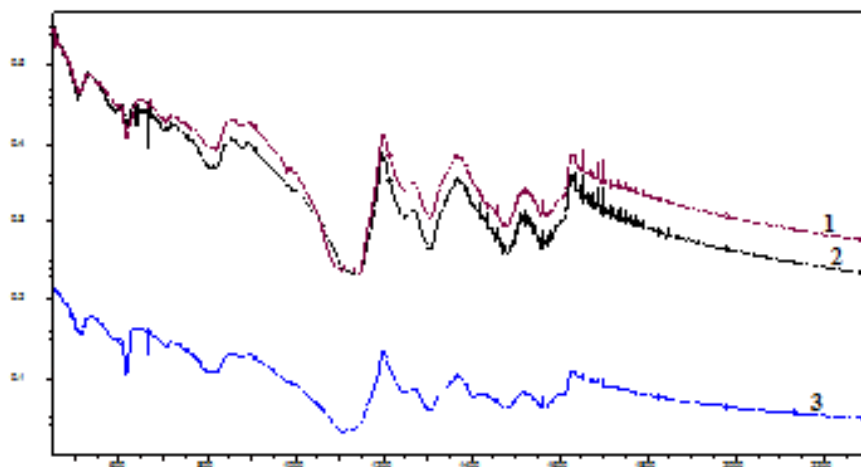


Рисунок 1 – ИК-спектры композитов ПАни+NiCl₂: 1 – (1:1,5), 2 – (1:1) и 3 – (1:2)

Согласно выполненным РФ-анализам, композиты ПАни+NiCl₂ и ПАни+CoCl₂ до гидрирования (рисунки 3,а и 4,а) содержат в своём составе несколько кристаллических фаз, соответствующих, по-видимому, формирующимся комплексам хлоридов этих металлов с амино- и иминогруппами полианилина. После прохождения процесса гидрирования в композите, помимо полимерной аморфной фазы, идентифицируются кристаллические фазы гидроксидов никеля и кобальта (рисунки 3,б и 4,б), образование которых происходит при взаимодействии хлоридов металлов с гидроксидом натрия, 2%-ый раствор которого (в начальный период гидрирования органического вещества) имеется в ячейке в качестве электролита. В ходе дальнейшего прохождения процесса щелочность католита повышается. В отличие от композитов ПАни, допированных хлоридом меди (II) [20], кристаллические фазы металлического никеля и кобальта в композите после гидрирования отсутствуют, что указывает на то, что электрохимическое восстановление катионов этих металлов из их хлоридов, присутствующих в полимерной матрице полианилина, не происходит.

Кристаллические фазы гидроксидов никеля и кобальта идентифицируются также в составе композитов ПАни с хлоридами этих металлов, восстановленных боргидридом натрия и гидразингидратом, после использования их в процессе электрокаталитического гидрирования кротоновой кислоты.

Рентгеновская дифрактограмма композита ПАни+Ni(0), синтезированного введением микро- и наночастиц никеля, предварительно полученных полиольным методом, в процесс окислительной полимеризации анилина, демонстрирует фазовый состав высокой степени кристалличности, что не характерно для полимерных соединений и даже полимер-металлических (рисунок 5,а). В композите ПАни+Ni(0), как отмечено на рисунке, присутствует металлический никель в двух кристаллических фазах – Ni[111] и Ni[200]. Все остальные фазы соответствуют, по-видимому, никель-полианилиновым комплексам. Здесь же имеются пики с таким же межплоскостным расстоянием *d*, как и для ПАни·HCl, но с более высокой интенсивностью (например, *d*= 4,7 Å).

Композит ПАни+Co(0) (рисунок 5,б) не имеет такой высокой степени кристалличности, как ПАни+Ni(0), но в его фазовом составе обнаруживаются кристаллические фазы гидроксида кобальта (при *d*= 2,38; 4,7; 1,78), а также возможное присутствие β-формы Co. Гидроксид кобальта, по-видимому, образуется при взаимодействии хлорида кобальта с NaOH, так как восстановление катионов кобальта гидразингидратом проводится в щелочной среде. Следует отметить, что оба эти композита – ПАни+Ni(0) и ПАни+Co(0) – проявляют ферромагнитные свойства.

На микроснимках поверхности композитов ПАни+Ni(0) и ПАни+Co(0) (рисунок 6) хорошо прослеживаются их различия – упорядоченное, плотное строение и более крупные размеры гло-

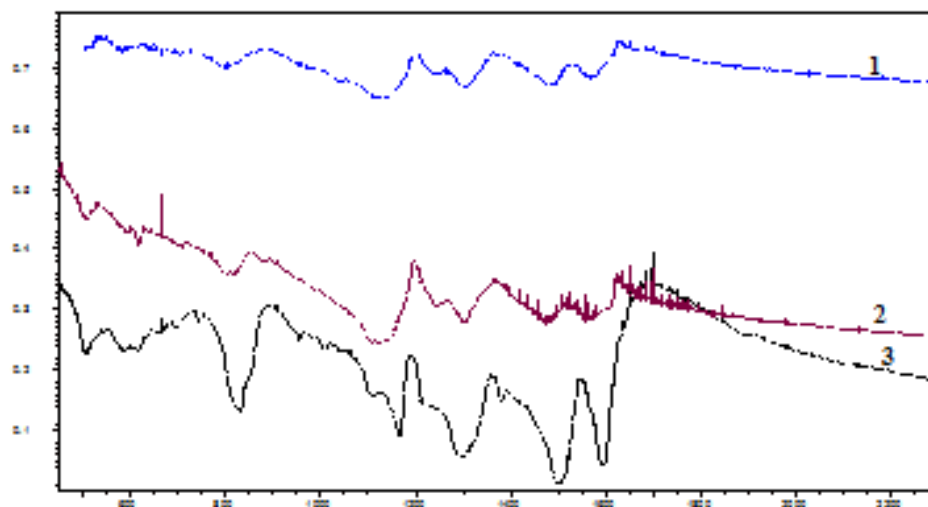


Рисунок 2 – ИК-спектры ПАни·HCl (1) и его Co-содержащих композитов: ПАни+CoCl₂(1:1) (2) и ПАни+CoCl₂(1:1), восстановленный боргидридом натрия (3)

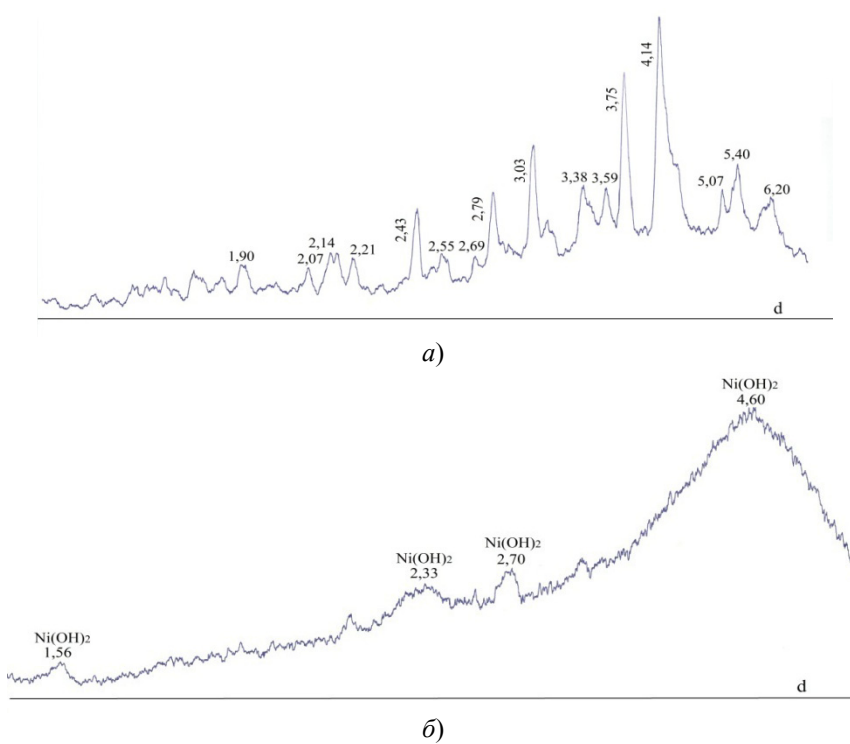


Рисунок 3 – Рентгеновские дифрактограммы композита ПАни+NiCl₂(1:2) до (а) и после (б) процесса гидрирования

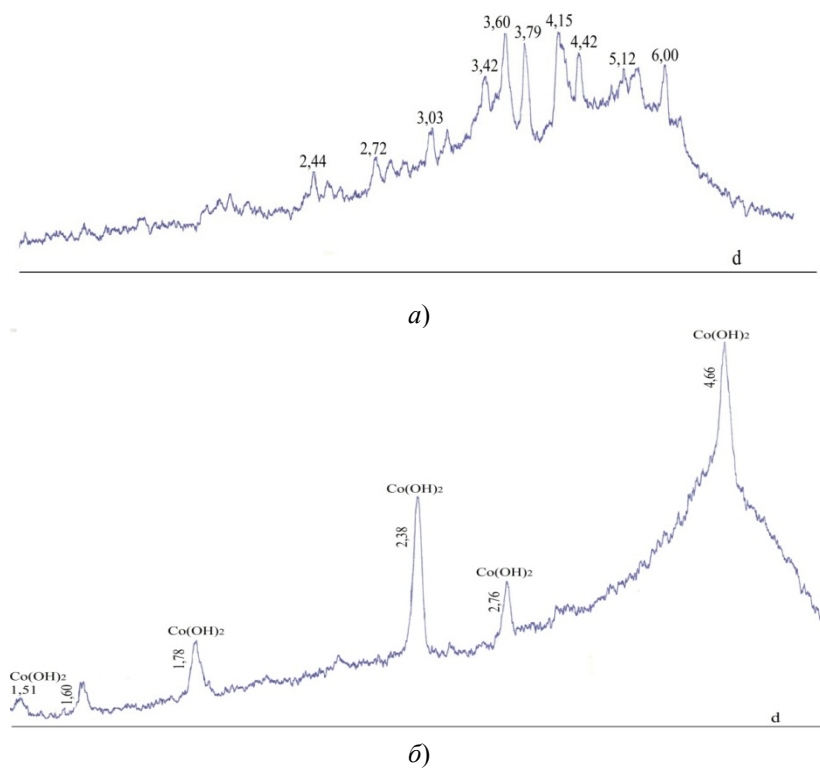


Рисунок 4 – Рентгеновские дифрактограммы композита ПАни+CoCl₂(1:2) до (а) и после (б) гидрирования

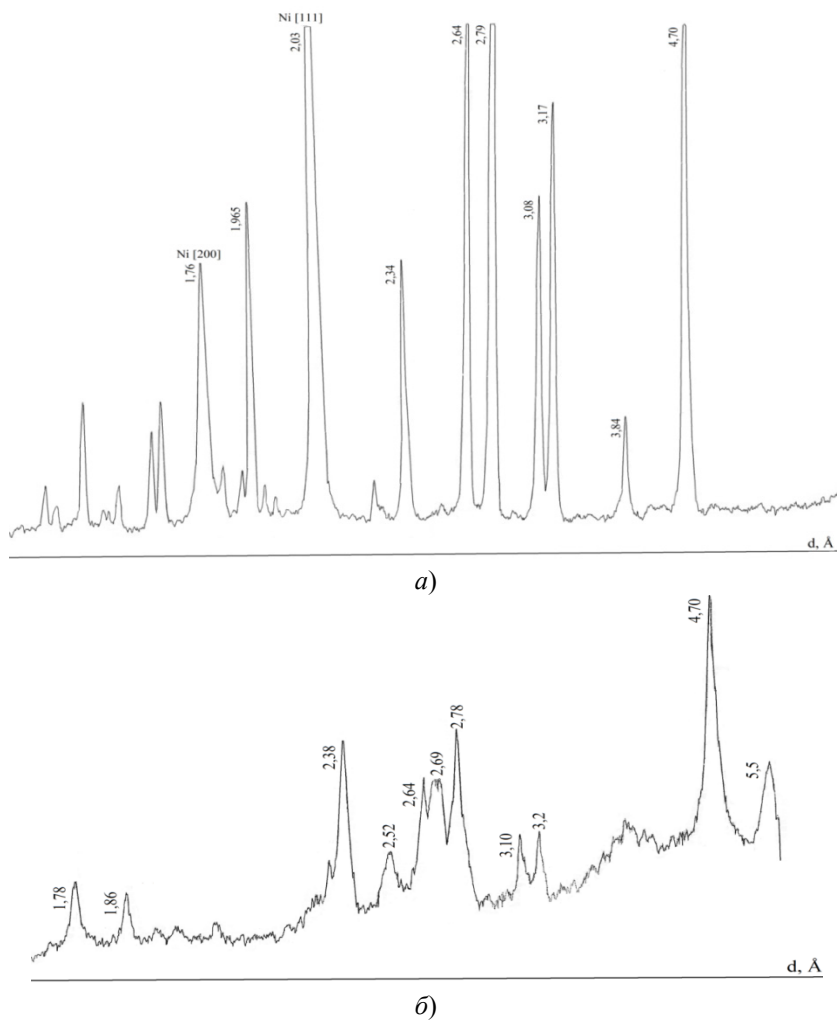


Рисунок 5 – Рентгеновские дифрактограммы композитов ПАни+Ni(0) (а) и ПАни+Co(0) (б)

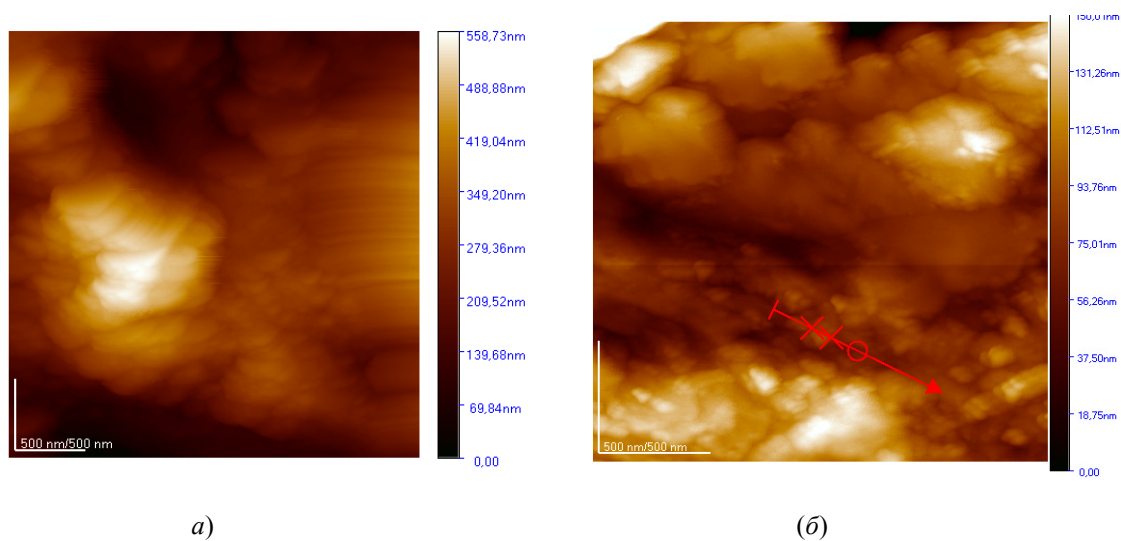


Рисунок 6 – Микрофотографии поверхности композитов ПАни+Ni(0) (а) и ПАни + Co(0) (б)

бул первого композита и более рыхлая структура с меньшими размерами частиц второго композита. Кроме того, на этих снимках хорошо видно, что ПАни-композиты имеют сложное строение и состоят из глобул разного размера. При этом крупные (светлые) глобулы построены из более мелких сферической формы частиц ПАни. Согласно литературным данным [21], их диаметр составляет приблизительно-но 50 нм.

В таблице 1 представлены результаты электрокаталитического гидрирования кротоновой кислоты на композитах ПАни+NiCl₂ с разными

соотношением мономера анилина и хлорида металла без и с химическим восстановлением катионов никеля. В таблице обозначены: W – средняя скорость гидрирования за период превращения гидрируемой кислоты $\alpha = 0,25$ (или 25%), коэффициент использования водорода – η за такой же период процесса и степень превращения исходного вещества (α), определяемая отношением объёма поглощенного водорода к теоретическому, необходимому на полное восстановление взятого количества кротоновой кислоты (СКК=0,149 моль/л).

Таблица 1 – Электрокаталитическое гидрирование кротоновой кислоты на композитах ПАни +NiCl₂ (mkat= 1г, СКК= 0,149 моль/л (V= 200 мл H₂))

Катализатор	Содержание металла в 1 г композита	W, мл H ₂ · мин ⁻¹ ($\alpha = 0,25$)	η , % ($\alpha = 0,25$)	α , %
Си катод (подложка)	-	0,3	6,3	15,5
Скелетный Ni (0,5 г)	-	3,6	55,7	100
ПАни·HCl	-	1,2	17,9	62,5
ПАни+NiCl ₂ (1:0,5)	0,048	1,0	17,2	50,6
ПАни+NiCl ₂ (1:1)	0,059	0,9	17,5	81,4
ПАни+NiCl ₂ (1:1,5)	0,086	1,7	28,4	85,8
ПАни+NiCl ₂ (1:2)	0,151	1,5	24,6	77,0
ПАни+NiCl ₂ (1:1), восст. NaBH ₄	0,152	1,3	19,4	57,2
ПАни+ NiCl ₂ (1:1,5), восст. NaBH ₄	0,228	1,1	5,6	48,4
ПАни+NiCl ₂ (1:2), восст. NaBH ₄	0,151	0,8	6,1	33,7
ПАни+ NiCl ₂ (1:1), восст. N ₂ H ₄ ·H ₂ O	0,140	0,9	5,3	44,0
ПАни+ NiCl ₂ (1:2), восст. N ₂ H ₄ ·H ₂ O	0,218	1,0	18,5	46,7
ПАни+Ni(0)	0,296	1,6	24,4	99,0

Как следует из табличных данных, электрохимическое восстановление кротоновой кислоты на Си катоде проходит с малой степенью её превращения: $\alpha = 15,5\%$. Применение гидрохлорида полианилина приводит к увеличению α до 62,5%. Однако с более высокой скоростью и со 100%-ой конверсией кротоновой кислоты процесс идет на скелетном Ni катализаторе.

Согласно данным таблицы 1, в 1 г композитов ПАни с NiCl₂ (без восстановления) содержание никеля оказалось невысоким, за исключением композита с исходным соотношением анилин/NiCl₂, равным 1:2. Следует отметить, что эта характеристика композитов определяется как катионами никеля, взаимодействующими с функциональными группами ПАни, так и массой образующегося полимерного композита. Однако высокое содержание металла в композите ПАни+NiCl₂(1:2) не привело к его более вы-

сокой каталитической активности по сравнению с другими сольсодержащими композитами. Наблюдаемый каталитический эффект композитов этой группы, как следует из РФ-анализов (рисунков 3,б), обусловлен, по-видимому, формированием кристаллических фаз гидроксида никеля (Ni(OH)₂).

Применение химических восстановителей, под действием которых катионы Ni²⁺ переходят в нульвалентное состояние и образуются частицы металла, также взаимодействующие с полианилиновой матрицей, каталитическую активность полученных композитов ПАни практически не повысило. И это относится к композитам, синтезированным с использованием обоих восстановителей. Довольно высокое содержание никеля в 1 г этих композитов также не оказывает существенного влияния на их каталитические свойства. Можно предположить, что находящиеся в

этих композитах микро- и наночастицы никеля формируются по типу «ядро в оболочке», и это снижает доступность металлической поверхности для адсорбции гидрируемого вещества.

Лучшие результаты по гидрированию кротоновой кислоты были получены при проведении процесса на композите ПАни+Ni(0), синтезированном по разработанной методике – с предварительным восстановлением катионов никеля из этанольного раствора его соли с помощью гидразингидрата и введением полученных частиц никеля в процесс полимеризации анилина. Так как масса синтезированного композита ПАни+Ni(0)

оказалась сравнительно небольшой (6,04 г), в 1 г этого композита содержание никеля довольно высокое. Возможно, поэтому конверсия кротоновой кислоты достигла максимального значения, повысилась и скорость её гидрирования, которая оказалась существенно выше, чем в электрохимическом процессе её восстановления (на Cu катоде), но заметно ниже, чем на скелетном никеле, взятом в количестве 0,5 г.

Результаты электрокаталитического гидрирования кротоновой кислоты с применением для активации катода полианилин-кобальтовых композитов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Электрокаталитическое гидрирование кротоновой кислоты на композитах ПАни +CoCl₂(m_{кат} = 1г, C_{кк} = 0,149 моль/л (V= 200 мл H₂))

№	Катализатор	Содержание металла в 1 г композита	W, мл H ₂ · мин ⁻¹ (α= 0,25)	η, % (α= 0,25)	α, %
1	Сu катод (подложка)	-	0,3	6,3	15,5
2	Скелетный Со (0,5 г)	-	2,6	47,6	85,8
3	ПАни·HCl	-	1,2	17,9	62,5
4	ПАни+CoCl ₂ (1:1)	0,068	1,5	22,5	94,5
5	ПАни+CoCl ₂ (1:1,5)	0,079	2,3	28,4	95,7
6	ПАни+CoCl ₂ (1:2)	0,147	2,8	50,0	100,0
8	ПАни+CoCl ₂ (1:1), восст.NaBH ₄	0,043	2,2	35,7	94,6
9	ПАни+CoCl ₂ (1:1,5), восст.NaBH ₄	0,081	1,8	29,2	95,7
10	ПАни+CoCl ₂ (1:2), восст.NaBH ₄	0,334	1,5	26,2	89,0
11	ПАни+CoCl ₂ (1:1), восст.N ₂ H ₄ ·H ₂ O	0,240	1,8	30,2	94,6
12	ПАни+CoCl ₂ (1:1,5), восст.N ₂ H ₄ ·H ₂ O	0,233	2,2	32,3	90,3
13	ПАни+CoCl ₂ (1:2), восст.N ₂ H ₄ ·H ₂ O	0,216	3,0	46,0	100,0
14	ПАни+Со (0)	0,234	2,5	49,0	87,7

По сравнению с Ni Ренея электрокаталитическое гидрирование кротоновой кислоты на скелетном кобальтовом катализаторе проходит с меньшей скоростью и неполной её конверсией (таблица 1 и 2). Приведённые в таблице 2 результаты гидрирования кротоновой кислоты с использованием композитов ПАни, допированного хлоридом кобальта (без восстановления) в трёх исходных соотношениях анилин/CoCl₂, показывают чёткую их зависимость от содержания металла в композите: чем оно больше, тем выше скорость гидрирования и степень превращения кротоновой кислоты. При этом в случае композита ПАни+CoCl₂(1:2) эти характеристики исследуемого процесса получились лучше, чем при гидрировании кротоновой кислоты на

скелетном Со массой 0,5 г. Однако для композитов ПАни, синтезированных с применением химических восстановителей, наблюдается обратная зависимость: с увеличением содержания кобальта в композитах, их каталитическая активность снижается. По-видимому, как и в случае с Ni-содержащими ПАни-композитами, при химическом восстановлении микро- и наночастицы кобальта формируются по типу «ядро в оболочке», в которых металлическое ядро покрыто оболочкой из полимера и/или побочными продуктами восстановления, что снижает их каталитическую активность. Это отчасти можно сказать и о композите ПАни+Со(0) с сравнительно большим содержанием металла (таблица 2), хотя скорость гидрирования и конверсия кро-

тоновой кислоты оказались практически равными их значениям на скелетном кобальте.

Заключение

В целом можно отметить, что в противоположность скелетным формам Ni и Co катализаторов (таблицы 1,2) каталитическая активность Со-содержащих ПАни-композитов в процессе

электрогидрирования кротоновой кислоты оказалась выше, чем композитов ПАни с NiCl_2 . По сравнению с электрохимическим восстановлением кротоновой кислоты на **Си катоде** промотирующий эффект показал практически все синтезированные композиты ПАни, допированные хлоридами никеля (II) и кобальта (II).

Литература

- 1 Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
- 2 Металлополимерные нанокомпозиты (получение, свойства, применение) / под ред. Ляхова Н.З. – Новосибирск: СО РАН, 2005. – 259 с.
- 3 Бухтияров В.И., Слинько М.Г. Металлические наносистемы в катализе // Успехи химии. – 2001. – Т.70, №2. – С. 167-181.
- 4 Подловченко Б.И., Андреев В.Н. Электрокатализ на модифицированных полимерами электродах // Успехи химии. – 2002. – Т.71, №10. – С.950-966.
- 5 Stejskal J., Gilbert R.G. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer // Pure and Applied Chemistry. – 2002. – Vol.74, Is.5. – P. 857-867.
- 6 Шишов М.А., Мошников В.А., Сапурина И.Ю. Наноструктуры олиго- и полианилина и их свойства // Физика и химия стекла. – 2010. – Т.37, №1. – С. 147-154.
- 7 Yang Ch., Chen Ch. Synthesis, characterization and properties of polyanilines containing transition metal ions // Synthetic Metals. – 2005. – Vol.153. – P. 133-136.
- 8 Uygun A., Aslan A. Comparative study of conducting polyaniline/copper and polyaniline/nickel composites in the presence of surfactants // Polymer International. – 2010. – Vol. 59. – P. 1162-1167.
- 9 Gupta K., Chakraborty G., Jana P.C., Meikap A.K. Direct current conductivity of polyaniline-cobalt chloride nanocomposite prepared by wet chemical route // Journal of Physical Sciences. – 2009. – Vol.13. – P. 251-260.
- 10 Zhou S., Wu T., Kan J. Effect of Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , or Zn^{2+} on properties of poly-aniline nanoparticles // Journal of Applied Polymer Science. – 2007. – Vol. 106. – P. 652-658.
- 11 Dimitriev O.P. Doping of polyaniline by transition metal salts: effect of metal cation on the film morphology // Synthetic Metals. – 2004. – Vol. 142. – P. 299-303.
- 12 Gupta K., Das P.T., Nath T.K., Meikap A.K., Jana P.C. A facile route for synthesis of nanotubular composite of polyaniline with cobalt and its superparamagnetism below blocking temperature // Polymer Composites. – 2014. (In Press)
- 13 Иванова Н.М., Тусупбекова Г.К., Висурханова Я.А., Избастенова Д.С. Применение полианилина и его металлокомпозитов в электрокаталитическом гидрировании органических соединений // Вестник Тамбовского университета. Серия естественных и технических наук. – 2013. – Т.18, №5. – С. 2144-2148.
- 14 Morritz F.L., Lieber E., Bernstein R.B. Kinetics of Raney Nickel catalyzed Hydrogenation of crotonic acid // Journal of American Chemical Society. – 1953. – Vol.75, Is.13. – P. 3116-3121.
- 15 Maxted E.B., Elkins J.S. The role of supports in catalytic hydrogenation. Part III. The energetic of hydrogenation of crotonic acid with platinum catalysts and the titration of their absorbed hydrogen // The Journal of Chemical Society. – 1963. – P. 3630-3635.
- 16 Asymetrische Katalysen. XXX. Enantioselektive hydrierung von crotonsäure derivaten mit rhodium-phosphin-katalysatoren // Journal of Organometallic Chemistry. – 1986. – Vol.308, Is.1. – P. 55-62.
- 17 Коренман И.М. Методы количественного химического анализа. – М.: Химия, 1989. – 128 с.
- 18 Кириллос И.В. Электрокаталитическое гидрирование. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1981. – 135 с.
- 19 Загорный М.Н., Жигочкий А.Г., Лашкарёв Г.В., Лазоренко В.И., Рагуля А.В. Синтез текстурированного полианилина в присутствии органических и неорганических допантов различного химического состава // Наноструктурное материаловедение. – 2008. - №1. – С. 14-19.
- 20 Соболева Е.А., Иванова Н.М., Висурханова Я.А. Электрокаталитическая активность композитов полианилина, допированного хлоридами металлов // Сборник научных трудов III международной научно-технической конференции молодых учёных, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике». – Томск: Томский политехнический университет, 2014. – С. 327-331.
- 21 Спивак Ю.М., Мошников В.А., Сапурина И.Ю., Казанцева Н.Е. Атомно-силовая микроскопия наноструктур полианилина // Биотехносфера. – 2012. – №1(19). – С. 7-12.

References

- 1 Pomogailo AD, Rosenberg AS, Uflyand IE (2000) Metal Nanoparticles in Polymers [Nanochastitsyi Metallov v Polimerah]. Himiya, Moscow, Russia. (In Russian) ISBN: 572451107X

- 2 Lyakhov NZ (2005) Metal-polymer nanocomposites (formation, properties, application) [Metallopolimernyye nanokompozityi (polucheniye, svoystva, primeneniye)]. Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia. (In Russian) ISBN: 5769206691
- 3 Bukhtiyarov VI, Slin'ko MG (2001) Russ Chem Rev 70:147-159.
- 4 Podlovchenko BI, Andreev VN (2002) Russ Chem Rev 71:837-851.
- 5 Stejskal J, Gilbert RG (2002) Pure Appl Chem 74:857-867.
- 6 Shishov MA, Moshnikov VA, Sapurina IY (2011) Glass Phys Chem+ 37:106-110.
- 7 Yang Ch, Chen Ch (2005) Synthetic Met 153:133-136.
- 8 Uygun A, Aslan A (2010) Polym Int 59:1162-1167.
- 9 Gupta K, Chakraborty G, Jana PC, Meikap AK (2009) Journal of Physical Sciences 13:251-260.
- 10 Zhou S, Tao W, Kan J (2007) J Appl Polym Sci 106: 652-658.
- 11 Dimitriev OP (2004) Synthetic Met 142:299-303.
- 12 Gupta K, Das PT, Nath TK, Meikap AK, Jana PC (2014) Polym Composite (In Press).
- 13 Ivanova NM, Tusupbekova GK, Visurkhanova JA, Izbastanova DS (2013) Tambov University Reports. Natural and Technical Sciences [Vestnik Tambovskogo Universiteta. Seriya Estestvennykh i Tehnicheskikh Nauk] 18:2144-2148. (In Russian)
- 14 Morritz FL, Lieber E, Bernstein RB (1953) J Am Chem Soc 75:3116-3121.
- 15 Maxted EB, Elkins JS (1963) J Chem Soc :3630-3635.
- 16 (1986) J Organomet Chem 308:55-62.
- 17 Korenman IM (1989) Methods of quantitative chemical analysis [Metodyi kolichestvennogo himicheskogo analiza]. Himiya, Moscow, Russia. (In Russian) ISBN: 5724502690.
- 18 Kirilyus IV (1981) Electrocatalytic hydrogenation [Elektrokataliticheskoe gidrirovaniye]. Nauka KazSSR, Alma-Ata, Kazakhstan.
- 19 Zagorny MN, Zhigotsky AG, Lashkaryov GV, Lazorenko VI, Ragulya AV (2008) Material Science of Nanostructures [Nanostrukturnoe materialovedeniye] 1:14-19. (In Russian)
- 20 Soboleva EA, Ivanova NM, Visurkhanova YA (2014) Electrocatalytic activity of composites of polyaniline doped with metal chlorides [Elektrokataliticheskaya aktivnost kompozitov polianilina, dopirovannogo hloridami metallov]. Proceedings of III International Scientific and Technical Conference of young scientists and students "High technology in modern science and technics" [Sbornik nauchnykh trudov III mezhdunarodnoy nauchno-tehnicheskoy konferentsii molodykh uchYonyih, aspirantov i studentov «Vvisokie tehnologii v sovremennoy nauke i tehnike»], Tomsk, Russia. P.327-331.
- 21 Spivak JM, Moshnikov VA, Sapurina IY, Kazantsev NE (2012) Biotechnosphere [Biotehnosfera] 1:7-12. (In Russian)



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

DOI 10.15328/chemb_2014

<http://bulletin.chemistry.kz/>



УДК 546.98:66.097.12

¹А.Т. Хабиев*, ²К. Геблер, ²Г. Ланг, ¹Б.С. Селенова

¹Казакский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева, Казахстан, Алматы

²Технический университет Хемнитц, Германия, г. Хемнитц

*E-mail: alibek1324@mail.ru

Изучение кинетики палладиевых катализаторов с 2-метокси-нафтил-диферроценил-, 2-трет-бутил-оксифенил-диферроценил-фосфиновыми и 1, 1'-дифенилфосфин-ферроценовым лигандами в реакции Судзуки-Мияра

В работе представлены результаты исследования кинетики палладиевых катализаторов с 2-метокси-нафтил-диферроценил-, 2-трет-бутил-оксифенил-диферроценил-фосфиновыми и 1,1'-дифенилфосфин-ферроценовым лигандами в Судзуки-Мияра тестовых реакциях. Преимущество Судзуки-Мияра реакций, в отличие от других реакций кросс-сочетания, является применение органоборсоединений, являющихся термостабильными веществами, нечувствительными к воде и кислороду. В качестве борной кислоты была использована фенилборная кислота, а в качестве слабого основания – фосфат калия. Все применяемые катализаторы показали хорошую активность с бром-ариллами и слабую активность с хлор-ариллами.

Ключевые слова: палладиевые катализаторы, реакции С,С-кросс-сочетания, реакция Судзуки-Мияра, гомогенный катализ.

А.Т. Хабиев, К. Геблер, Г. Ланг, Б.С. Селенова

Судзуки-Мияра реакциясында 2-метокси-нафтил-диферроценил-, 2-трет-бутил-оксифенил-диферроценил-фосфинді және 1, 1'-дифенилфосфин-ферроцен метоксифенил-диферроценил-фосфинді лигандалары пайдаланылған палладий катализаторларының кинетикасын зерттеу

Мақалада Судзуки-Мияра реакциясында қолданылған 2-метокси-нафтил-диферроценил-, 2-трет-бутил-оксифенил-диферроценил-фосфинді және 1,1'-дифенилфосфин-ферроценді лигандалары пайдаланылған палладий катализаторларының кинетикасы сынамақ-реакцияларда зерттелген. Судзуки-Мияра реакциялардың басқа кросс-байланыстыру реакциялардан артықшылық айырмашылығы оттекке және суға сезгіш емес термотұрақты органобор-заттарды қолдану. Барлық қолданылған катализаторлар бром-арилдармен жақсы белсенділік, ал хлор-арилдармен әлсіз белсенділік көрсетті.

Түйін сөздер: палладий катализаторлары, С, С-кросс-байланыс реакциялары, Судзуки-Мияра реакциясы, гомогенді катализ.

A.T. Khabiyev, Ch. Gebler, H. Lang, B.S. Selenova

Investigation of the kinetic of palladium catalysts with 2-methoxy-naphtyl-diferrocenyl-, 2-tert-butyl-oxiphenyl-diferrocenyl-phosphin and 1, 1'-diphenyl-phosphin-ferrocen ligands

The article presents results of the study on kinetic of palladium catalyst with 2-methoxy-naphtyl-diferrocenyl-, 2-tert-butyl-oxiphenyl-diferrocenyl-phosphin and 1,1'-diphenyl-phosphin-ferrocen ligands in Suzuki-Miyara test-reactions. The advantage of Suzuki reactions in difference from other cross-coupling reactions is the use of insensitive to water

and oxygen thermostable organoboron compounds. As boronic acid was used phenylboronic acid and as weak base – potassium phosphate. All used catalysts showed good activity with arylbromides and weak activity with arylchlorides.

Key words: palladium catalysts, C,C-cross-coupling reactions, Suzuki-Miyara reaction, homogeneous catalyses.

Введение

Важнейшей задачей органической химии является разработка высокоселективных реакций, в которых происходит образование связи углерод-углерод. Одной из таких реакций является реакция кросс-сочетания, включающая взаимодействие металлоорганических соединений с органическими галогенидами. Биарильные фрагменты часто встречаются в структурах фармацевтических препаратов, в сельскохозяйственной химии. Кроме того, это основа многих функциональных органических веществ – жидких кристаллов, проводящих и люминесцентных полимеров и т. п.

Четверть века основным методом синтеза биариллов оставалась катализируемая палладием (Pd) реакция кросс-сочетания двух предварительно функционализированных бензольных колец. Важность и удивительная общность этого способа была отмечена Нобелевской премией по химии 2010 года, которую получили Ричард Хек (Richard Heck), Эй-ичи Негиши (Ei-ichi Negishi) и Акира Сузуки (Akira Suzuki).

Использование палладия в качестве катализатора позволяет добиться высокого выхода нужного продукта без нежелательных побочных процессов. Реакция Сузуки-Мияра широко используется в тонком органическом синтезе благодаря применению органоборсоединений (в основном борных кислот) ввиду термостабильности и нечувствительности к воде и кислороду, а также возможности применения разнообразных функциональных групп [1].

Общедоказанный механизм реакции Судзуки-Мияра представляет собой каталитический цикл, который состоит из 3-х ступеней: 1) окислительное присоединение галогенароматов к каталитически активным соединениям палладия (0), 2) трансметаллирования и 3) восстановительного элиминирования продуктов реакции с образованием каталитически активных соединений [2, 3]. Каталитический цикл реакции Судзуки-Мияра в общем виде имеет следующий вид (рисунок 1):

Большое многообразие и низкая цена органических хлоридов делает привлекательным их для использования в промышленном масштабе, хотя очень часто органические арилхлориды ввиду стабильности связи углерод-хлор показывают низкую активность и в результате низкой эффективности в реакциях перекрестного соединения не используются [4, 5].

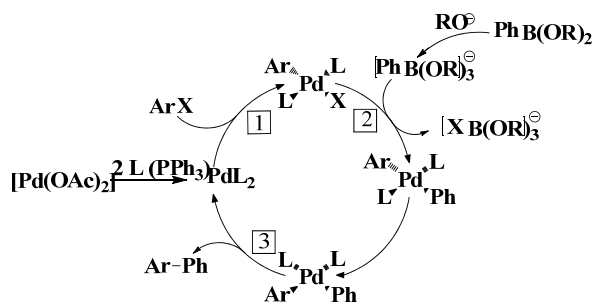
Несмотря на электронные свойства и структуру арилхлоридов в 1998 году были разработаны перспективные катализаторы, способные к работе в сравнительно мягких условиях. Примеры таких катализаторов показаны на рисунке 2.

Недостатком использования реакции Судзуки-Мияра является сложность разделения палладийсодержащего катализатора от продуктов реакции [6-11].

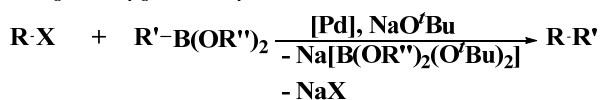
Эксперимент

В рамках зарубежной научной стажировки в лаборатории Технического университета Хемнитц/Германия были синтезированы и ис-

Механизм



Результирующая реакция:



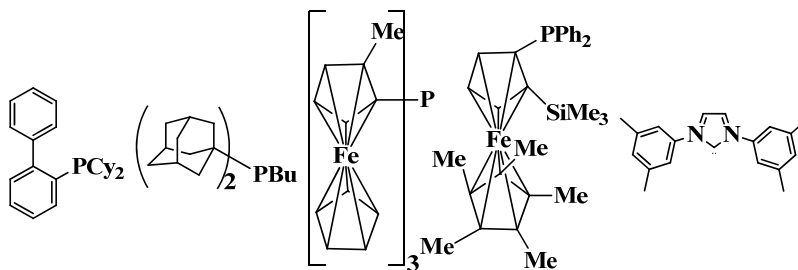
R = R' = Арил, винил

R'' = H, метил, этил

X = Cl, Br, I, OTf (Tf = трифлат, CF₃SO₃⁻, трифторометансульфонат)

[Pd] = [Pd(PPh₃)₄], [PdCl₂], [Pd(OAc)₂]

Рисунок 1 – Общая схема каталитического цикла реакции Судзуки-Мияра



Me = метил CH_3 , Cy = циклогексил C_6H_{11} , Bu = бутил C_4H_9 , Ph = фенил C_6H_5

Рисунок 2 – Эффективные лиганды нового поколения для активации связи углерод – хлор

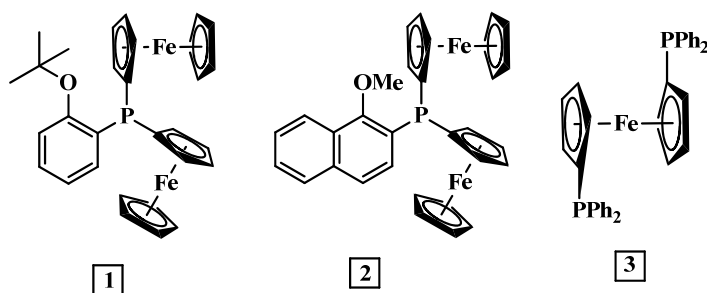


Рисунок 3 – Катализаторы Судзуки-Мияра (1, 2 и 3), синтезированные на базе Технического университета Хемнитц

Таблица 1 – Сигнал Н-ЯМР метильной группы исходного арилхлорида и продукта при реакции с фенилборной кислотой

Исходный арилхлорид					
a	b	c	d	e	f
4-хлор-ацетофенон	2-хлор-толуол	4-хлор-анизол	2-бром-толуол	2-бром-мезитилен	4-бром-анизол
Сигнал метильной группы арилхлорида					
2.48	2.30	3.68	2.30	2.27 (6H), 2.13 (3H)	3.68
Продукт реакции					
4-ацетил-1,1'-бифенил	2-метил-1,1'-бифенил	4-метокси-1,1'-бифенил	2-метил-1,1'-бифенил	2,4,6-триметил-1,1'-бифенил	4-метокси-1,1'-бифенил
Сигнал продукта реакции					
2.53	2.18	3.75	2.18	1.9 (6H), 2.23 (3H)	3.75

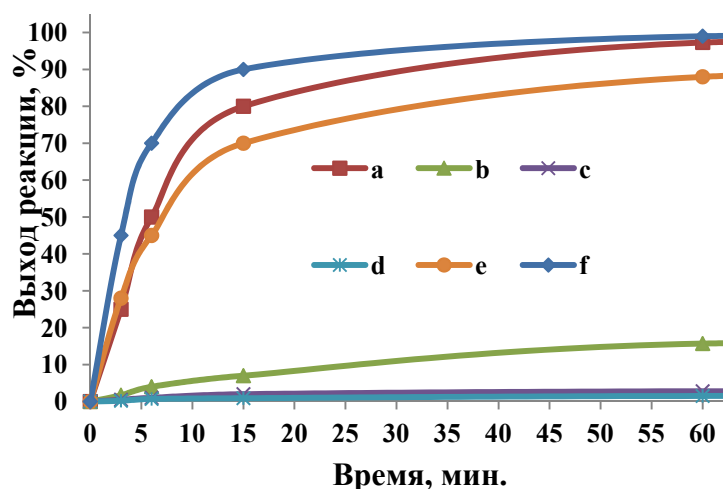


Рисунок 4 – Выход реакции для катализатора 1 при тестировании 4-хлор-ацетофенона (а), 2-хлор-толуола (b), 4-хлор-анизола (с), 2-бром-толуола (d), 2-бром-мезитилена (е) и 4-бром-анизола (f) в Судзуки-Мияра реакции

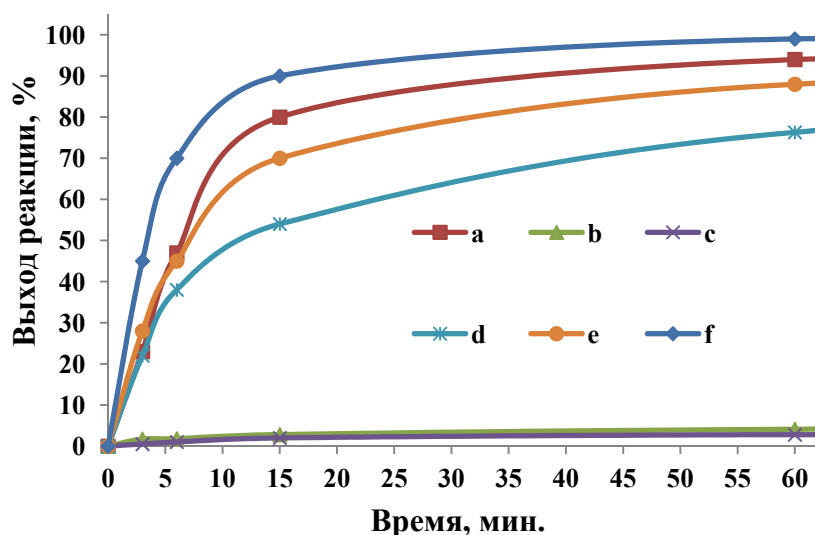


Рисунок 5 – Выход реакции для катализатора 2 при тестировании 4-хлор-ацетофенона (а), 2-хлор-толуола (b), 4-хлор-анизола (с), 2-бром-толуола (d), 2-бром-мезитилена (е) и 4-бром-анизола (f) в Судзуки-Мияра реакции

следованы 3 катализатора Судзуки-Мияра (рисунок 3). Прекурсором для них служил ацетат палладия (1,12 мг), взятый в стехиометрическом количестве с катализатором. В качестве борной кислоты для всех реакций была применена фенолборная кислота (1,3 моль), взятая в небольшом избытке по сравнению с арилгалогенидом (0,2-0,3 мл).

Чтобы усилить каталитические свойства катализаторов и стабильность 18-и электронного палладий-фосфинового комплекса был использован фосфат калия в качестве основания (4 моль).

Для исследования эффективности катализаторов 1, 2 и 3 были использованы хлор- и бром-ароматические тестовые системы (рисунок 7). Общим растворителем в этих системах служил безводный и бескислородный толуол, а также раствор, состоящий из диоксана и воды в пропорции 2:1.

Результаты и обсуждения

На рисунке 4 показана активность катализатора 1 в Судзуки-Мияра реакции с 4-хлор-ацетофеноном (а), 2-хлор-толуолом (b), 4-хлор-анизолом (с), 2-бром-толуолом (d),

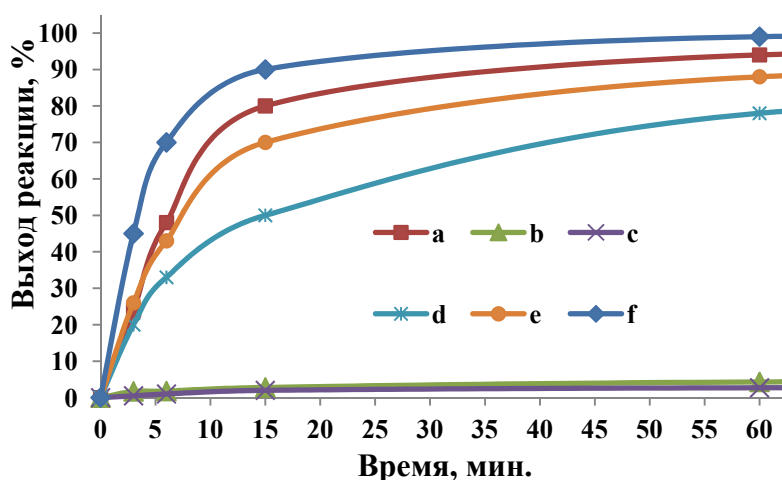


Рисунок 6 – Выход реакции для катализатора 3 при тестировании 4-хлор-ацетофенона (а), 2-хлор-толуола (b), 4-хлор-анизола (с), 2-бром-толуола (d), 2-бром-мезитилена (е) и 4-бром-анизола (f) в Судзуки-Мияра реакции

2-бром-мезитиленом (е) и 4-бром-анизолом (f). Самая лучшая активность из перечисленных веществ наблюдается с 4-бром-анизолом и составляет в течение часа 99%. На основании полученных данных активность веществ в течение часа имеет вид: $f > a > e > b > c > d$, что соответствует ряду выхода реакции: $99 > 97,3 > 88 > 15,7 > 2,8 > 1,5$. Важно отметить, что в течение суток активность веществ а, е повышается до 99%, а веществ b, с и d, соответственно, до 20%, 3,4% и 1,9%.

Как показывает рисунок 5, ряд активности веществ в течение часа имеет следующий вид: $f > a > e > d > b > c$, что соответствует ряду выхода реакции: $99 > 94 > 88 > 76,3 > 4,1 > 2,8$. Выход реакции в течение суток продолжает расти. Для веществ а, е, d он составляет 99%, а для веществ b и с, соответственно, 7,3 и 3,3%. 4-хлорацетофенон, в отличие от 2-хлор-толуола и 4-хлор-анизола, имеет достаточно хорошо активированную связь углерод-хлор, чем и объясняется высокий выход реакции.

Катализатор 3 (рисунок 6) так же, как и катализатор 2 (рисунок 5), имеет одинаковый ряд активности: $f > a > e > d > b > c$, что соответствует ряду выхода реакции в течение часа: $99 > 94 > 88 > 78 > 4,3 > 2,7$. В течение суток наблюдается рост выхода реакции, который для веществ а, е, d составляет 99%, а для веществ b и с, соответственно, 7,6 и 3,5%. Бромарилы, в отличие от хлорариллов, являются более активными, кроме

4-хлорацетофенона, имеющего активированную связь углерод-хлор за счет заместителя в пара-положении.

Заключение

Сравнивая результаты активности катализаторов 1, 2 и 3 в реакциях с веществами а-f, можно сделать вывод, что катализатор 1 является, в общем, более активным катализатором реакции Судзуки-Мияра (кроме системы с 2-хлор-толуолом) с применением фенилборной кислоты и фосфата калия в качестве слабого основания. Общий ряд активности катализатора 2 и 3: $f > a > e > d > b > c$ объясняется группой факторов, среди которых основными являются различие активности хлор- и бром-производных, наличие стерических препятствий и активация за счет заместителей в пара- и орто-положении, оттягивающие электронную плотность на себя и между тем ослабляющие связь галоген-углерод. Ряд активности для катализатора 1 имеет несколько иной вид: $f > a > e > b > c > d$, что объясняется стерическими проблемами образования комплекса вещества d-2-бром-толуола из-за наличия трет-бутил-окси-группы у катализатора 1. В целом, наиболее активным является катализатор 1. Катализатор 2, имеющий нафталиновую группу, менее активен катализатора 1. И наконец, катализатор 3, имеющий в составе две фосфиновые группы при ферроцене, менее активен катализатора 2 и, соответствующим образом, катализатора 1.

References

- 1 Miyaura N., Suzuki A. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds // *A. Chem. Rev.* - 1995. - № 7. - P. 2457 - 2483.
- 2 Diederich F., Stang P. J. Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions. - Weinheim: Wiley - VCH, 1998. - 540 p.
- 3 Elschenbroich Ch., Hensel F., Hopf H. Organometallchemie, 6rd ed. - Stuttgart: B.G. Teubner, 2008.- 759 p.
- 4 Littke A. F., Fu G. C. Palladium-catalyzed coupling reactions of aryl chlorides // *Angew. Chem. Int. Ed*, 2002. - № 41. - P. 4176 - 4211.
- 5 Grushin V. V., Alper H. N-Heterocyclic carbene - palladium(II)-1-methylimidazole complex catalyzed Mizoroki - Heck reaction of aryl chlorides with styrenes // *Chem. Rev.* - 1994. - № 94. - P. 1047 - 1062.
- 6 Cornils B. Multiphase homogeneous catalysis. Weinheim: Wiley - VCH, 2005. - 853 p.
- 7 Wasserscheid P., Welton T. Ionic Liquids in Synthesis, 2nd ed. - Weinheim: Wiley - VCH, 2007. - 721 p.
- 8 Cornils B., Herrmann, W. A., Schlogl R., Wong C.-H, Zanthoff H-W. Catalysis from A to Z, 4th ed. - Weinheim: Wiley-VCH, 2013. - 2516 p.
- 9 Steinborn D. Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse, 2nd ed. - Wiesbaden: Vieweg + B.G.. Teubner Verlag, 2010. - 434 p.
- 10 Hagen J. Industrial Catalysis - A Practical Approach, 2nd ed. - Weinheim: Wiley - VCH, 2006. - 493 p.
- 11 De Vos D. E., Vankelecom I.F.G., Jacobs P.A. Chiral catalyst immobilization and recycling. Weinheim: Wiley - VCH, 2000. - 307 p.



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

DOI 10.15328/chemb_2014

<http://bulletin.chemistry.kz/>

УДК 543.053

Н.Х. Байматова*, Б.Н. Кенесов, С.Е. Батырбекова

Казахский национальный университет имени аль-Фараби,

Центр физико-химических методов исследования и анализа, Казахстан, г. Алматы

*E-mail: nasya_baimat_77@mail.ru

Скрининг полициклических ароматических углеводородов в образцах воздуха методом газовой хромато-масс-спектрометрии в сочетании с твердофазной микроэкстракцией

Скрининг токсичных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) играет очень значимую роль в экологическом мониторинге и позволяет определить характер и источники поступления данных загрязнителей в окружающую среду. Целью данной работы было разработать методику скрининга ПАУ в воздухе методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) в сочетании с твердофазной микроэкстракцией. Разработка включала оптимизацию параметров детектирования, толщины экстракционного покрытия – полидиметилсилоксана (ПДМС), времени экстракции, апробацию на реальных образцах и сравнение затрат определения ПАУ в воздухе с аналогичными стандартными методиками.

Для достижения максимальной чувствительности и формы пиков ПАУ разработана программа масс-спектрометрического детектирования в режиме мониторинга выбранных ионов (SIM), включающая 6 последовательно детектируемых групп молекулярных ионов аналитов. Наибольший отклик всех ПАУ обеспечивает покрытие ПДМС толщиной 100 мкм, что обусловлено его большими объемом и емкостью. Увеличение времени приводит к увеличению откликов ПАУ, насыщение покрытия происходит начиная от 6 (для более легких ПАУ) до 24 часов. Оптимальным было выбрано время экстракции 24 часа, которое обеспечивает наибольший отклик всех ПАУ и позволяет получать среднесуточный отклик и проводить на его основании ежедневный мониторинг атмосферного воздуха.

Апробация разработанной методики в воздухе города Алматы показала присутствие всех ПАУ в изученных образцах, кроме бензо[ghi]перилена и индено[1,2,3-cd]пирена, которые не были обнаружены в 50% образцов воздуха. Максимальные и минимальные содержания остальных ПАУ в экстракционном покрытии в ходе скрининга различались от 2,9 до 40 раз.

Разработанная методика существенно превосходит стандартные по временным и финансовым затратам на 1 анализ, а также по экологичности. Методика может быть рекомендована для скрининга и мониторинга ПАУ в атмосферном воздухе населенных пунктов, а также для проведения научных исследований.

Ключевые слова: скрининг; воздух; полициклические ароматические углеводороды; твердофазная микроэкстракция; газовая хроматография; масс-спектрометрия.

Н.Х. Байматова, Б.Н. Кенесов, С.Е. Батырбекова

Қатты фазалы микроэкстракциямен бірлескен газды хромато-масс-спектрометрия әдісімен
ауадағы полициклді ароматты көмірсутектер скринингін өткізу

Полициклді ароматты көмірсутектер (ПАК) мутагенді және канцерогенді заттар болып келеді. ПАК скринингі қоршаған ортаға түсетін ластағыштардың сипатын және көздерін анықтауда маңызды рөл атқарады. Осы жұмыстың мақсаты – қатты фазалы микроэкстракциямен бірлескен газды хромато-масс-спектрометрия әдісімен Алматы қаласының ауасында ПАК скринингінің әдістемесін шығару. Әдістемені шығару анықтау параметрлерін оңтайлаудан, оңтайлы экстракциялық жабынды – полидиметилсилоксанның (ПДМС) – қалыңдығын, экстракция уақытын анықтаудан, реалды сынамаларда қолданудан және ұқсас стандартты әдістемелермен салыстырудан тұрады.

Максималды сезімталдықты және ПАК шыңдарының дұрыс формасын алу үшін таңдамалы иондардың мониторингі режимінде масс-спектрометрлік анықтаудың программасы шығарылды. Осы программаға анықталатын заттардың дәйекті түрде анықталатын 6 молекулалық иондар топтары енгізілген. Барлық ПАК максималды сигналының қалыңдығы 100 мкм ПДМС жабындысы қамтамасыз етеді. Бұл осы жабындының үлкен көлемі және сыйымдылығымен түсіндіріледі. Экстракция уақытын жоғарылату ПАК сигналдарының жоғарылануына әкеледі. Ал жабындының қанығуы 6 сағаттан (жеңіл ПАК үшін) 24 сағатқа созылады. Оңтайлы болып 24 сағат алынды, өйткені осы уақытта барлық ПАК максималды сигнал беріп, орташа тәуліктік сигнал алынады, және оның негізінде атмосфералық ауаның күн сайынғы мониторингі өткізіледі.

Шығарылған әдістемені реалды сынамаларда қолдану бензо [ghi] перилен және индено [1,2,3-cd] пиреннен басқа барлық ПАК зерттелінген сынамаларда бар екенін көрсетті. Аталған екі зат ауа сынамаларының 50%-ында анықталды. Басқа ПАК экстракциялық жабындыдағы максималды және минималды мөлшері 2,9-40 есе өзгерді. Бұл қаладағы әртүрлі коиматтық жағдайларына байланысты болуы мүмкін.

Шығарылған әдістеме стандартты әдістемелерден 1 талдауға жұмсалатын уақыт және қаржы шығындары жағынан тиімділігі және экология бойынша асып түседі. Әдістеме елді мекендердегі атмосфералық ауада ПАК скринингі және мониторингі үшін сондай-ақ, ғылыми зерттеулерді өткізу үшін қолдануға ұсынылуы мүмкін.

Түйін сөздер: скрининг, ауа, полициклді ароматты көмірсутектер, қатты фазалы микроэкстракция, газды хроматография, масс-спектрометрия.

N.Kh. Baimatova, B.N. Kenessov, S.Ye. Batyrbekova

Screening of polycyclic aromatic hydrocarbons in air by gas chromatography-mass spectrometry coupled with solid-phase microextraction

Screening of toxic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) plays very important role allowing to determine the nature and sources of pollutants into the environment. The aim of this work was to develop a screening method of PAHs in air of Almaty by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) in combination with solid-phase microextraction (SPME). Method development included optimization of parameters of MS detection, thickness of fiber coating - polydimethylsiloxane (PDMS), extraction time, application for real samples and comparison with analogous standard techniques.

The program of mass spectrometric detection in the selected ion monitoring mode (SIM) was developed; it included 6 groups of PAHs molecular ions. The highest response of all PAHs was obtained by PDMS coating having thickness 100 μm due to its large volume and capacity. Increase of extraction time increases response of PAHs, saturation of coating starts after 6 (for lighter PAHs) to 24 hours. Optimum extraction time was chosen as 24 hours providing greatest response of all PAHs and their average daily concentrations.

Approbation of the developed technique showed the presence of all PAHs in studied air samples, except benzo[ghi]perylene and indeno[1,2,3-cd]pyrene, which were not detected in 50% of the air samples. During screening, maximum and minimum masses of other PAHs on fiber coating varied from 2.9 to 40 times.

Compared to standard methods, the developed technique is environmentally friendly and requires lower time and cost per analysis. The technique can be recommended for screening and monitoring of PAHs in ambient air of cities, as well as for research.

Key words: screening; air; polycyclic aromatic hydrocarbons; solid-phase microextraction; gas chromatography; mass spectrometry.

Введение

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) являются мутагенными и канцерогенными соединениями. В список приоритетных ПАУ включены 16 соединений: нафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз[а]антрацен, хризен, бенз[б]флуорантен, бенз[к]флуорантен, бенз[а]пирен, дибенз[а,б]антрацен, бензо[г,х,и]антрацен, индено [1,2,3-с,д]пирен. Канцерогенность ПАУ зависит от их структуры. Наибольшую токсичность имеют бенз[а]пирен и дибенз[а,х]антрацен [1]. Бенз[а]пирен опасен для человека даже при малой концентрации, поскольку обладает свойством биоаккумуляции.

Даже в очень малой дозе ПАУ вызывают злокачественные опухоли как на местах воздействия, так и в различных органах при поступлении через рот или легкие. Предельно допустимая концентрация (ПДК) основного маркера и наиболее опасного ПАУ – бенз[а]пирена, в атмосферном воздухе населенных пунктов составляет 1 нг/м³ [2]. Будучи химически сравнительно устойчивым, бенз[а]пирен может долго мигрировать из одних объектов в другие.

ПАУ образуются в основном при неполном сгорании органических веществ. Основными источниками загрязнения атмосферного воздуха являются автомобильный транспорт, а также предприятия металлургической, коксохимиче-

ской, нефтеперерабатывающей, алюминиевой промышленности и ТЭЦ.

Для определения ПАУ в воздухе применяют методы на основе газовой и жидкостной хроматографии с различными вариантами детектирования [3]. Для достижения необходимых пределов обнаружения требуются длительные и сложные пробоотбор и пробоподготовка [4]. В существующих методиках определения ПАУ в воздухе используются насосы больших размеров, дорогостоящие фильтры, сорбционные катриджи [5-6]. Также данные методы требуют использования растворителей для извлечения ПАУ из фильтров или сорбентов. Экстракцию ПАУ проводят на аппарате Сокслета неполярными органическими растворителями в течение длительного времени (4 часа и более). Экстракты концентрируют упариванием на концентраторе Кудерна Даниша. Также необходима очистка экстрактов через фильтры, силикагели или оксид алюминия. Для снижения себестоимости и сложности определения ПАУ необходимо использование современных подходов и методов.

Анализ литературных данных [7-10] показал, что твердофазная микроэкстракция (ТФМЭ) для определения ПАУ в воздухе является наиболее эффективным методом. Метод ТФМЭ сочетает сразу два этапа: извлечение и концентрирование. ТФМЭ не требует использования органических растворителей, гарантирует высокую конечную чувствительность и может быть полностью автоматизирована.

С использованием ТФМЭ и газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) авторы работы [11] идентифицировали более 100 химических загрязнителей в воздухе города Алматы, среди которых такие ПАУ, как нафталин, фенантрен, ацетонафталин, флуорен, флуорантен и пирен. Для экстракции были использованы 3 различных экстракционных покрытия – 85 мкм Карбоксен/полидиметилсилоксан (ПДМС) 65 мкм ПДМС/дивинилбензол (ДВБ) и 100 мкм ПДМС.

Количественное определение ПАУ в воздухе методом ТФМЭ затруднительно ввиду сложности калибровки и выделения наименее летучих ПАУ в твердую фазу. Однако метод ТФМЭ может быть легко использован для скрининга ПАУ в воздухе. В современной аналитической практике скрининг загрязнителей является неотъемлемым этапом, позволяющим с минимальными

затратами оценить степень загрязнения объектов окружающей среды.

Целью данной работы было разработать методику скрининга приоритетных полициклических ароматических углеводородов в атмосферном воздухе методом твердофазной микроэкстракции в сочетании с ГХ-МС. Разработка включала оптимизацию параметров детектирования, толщины экстракционного покрытия – полидиметилсилоксана (ПДМС), времени экстракции, апробацию на реальных образцах и сравнение затрат определения ПАУ в воздухе с аналогичными стандартными методиками.

Эксперимент

Реактивы и оборудование. Гелий марки «А» (Оренбург, РФ), виалы объемом 20 мл с магнитными крышками и ультрасиликоновыми прокладками, газовый хроматограф с масс-спектрометрическим детектором Agilent 6890/5973N (Agilent, Santa Clara, USA), оснащенный автосамплером CTC Compi-Pal (CTC Analytics AG, Switzerland) с возможностью проведения твердофазной микроэкстракции и станцией кондиционирования волокон.

Параметры хроматографирования. Разработку методики проводили на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором 6890/5973N (Agilent, США). Хроматографирование проводили с использованием капиллярной колонки DB-35MS длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,25 мкм. Газ-носитель (гелий марки «А») подавали в режиме постоянной скорости, составляющей 1,0 мл/мин. Температуру термостата колонки программировали от 45°C (выдержка 1 мин) до 200°C (выдержка 20 мин) со скоростью нагрева 45°C/мин, до 225 °C со скоростью 2,5°C/мин, до 266°C со скоростью 3°C/мин, до 300°C со скоростью 5°C/мин, до 320°C со скоростью 10°C/мин (выдержка 10 мин). Полное время хроматографирования составляло 67 минут. Температуры интерфейса, квадруполя и источника ионов МСД составляли 320, 150°C и 230°C, соответственно.

Масс-спектрометрическое детектирование проводили в режиме мониторинга выбранных ионов (молекулярные ионы ПАУ: 128, 152, 154, 166, 178, 202, 228, 252, 276 и 278 а.е.м.). Для достижения лучшей формы пиков ПАУ все ионы были разделены на 6 последовательно детекти-

Таблица 1 – Программа масс-спектрометрического детектирования ПАУ в режиме регистрации выбранных ионов

Время удерживания, мин	Соединение	Регистрируемый ион, m/z	Номер группы	Время группы, мин
4,95	Нафталин	128	1	0-10
6,56	Ацетонафтилен	152		
6,62	Ацетонафтен	154		
7,52	Флуорен	166		
11,02	Антрацен	178	2	10-20
11,23	Фенантрен	178		
22,26	Флуорантен	202	3	20-40
26,32	Пирен	202		
42,56	Бензо[b]антрацен	228	4	40-50
43,26	Хризен	228		
52,31	Бензо[b]флуорантен	252	5	50-57
52,47	Бензо[k]флуорантен	252		
54,68	Бензо[a]пирен	252		
60,00	Бензо[ghi]перилен	276	6	57-67
61,32	Индено[1,2,3-cd]пирен	276		
63,77	Дибензо[a,h]антрацен	278		

Таблица 2 – Результаты калибровки масс-спектрометрического детектора

Соединение	Масса аналита, введенная в ГХ-МС, пг	Тангенс угла наклона	R ²
Нафталин	1-500	2553	0,9974
Ацетонафтилен	1-500	389	0,9996
Ацетонафтен	1-500	1134	0,9997
Флуорен	1-500	3199	0,9995
Антрацен	1-500	4641	0,999
Фенантрен	1-500	4674	0,999
Флуорантен	1-500	4852	0,9997
Пирен	1-500	4541	0,9997
Бензо[a]антрацен	1-500	2777	0,9987
Хризен	1-500	2670	0,9991
Бензо[b]флуорантен	1-500	1538	0,9998
Бензо[k]флуорантен	1-500	1573	0,9998
Бензо[a]пирен	1-500	997	0,9993
Бензо[ghi]перилен	1-500	473	0,9972
Индено[1,2,3-cd]пирен	1-500	278	0,9987

руемых групп (таблица 1). Оптимальное время регистрации каждого иона составило 50 мс.

Градуировка отклика газового хроматографа с масс-спектрометрическим детектором в зависимости от концентраций ПАУ. Для построения калибровки использовали стандартный образец ПАУ в ацетонитриле с концентрацией 10 мкг/мл каждого компонента (кат. номер 47940-U, Sigma-Aldrich, США). Для приготовления раствора ПАУ с концентрацией 1 мкг/мл (раствор А) 200 мкл стандартного раствора сме-

шивали с 1800 мкл гексана. Из раствора А было приготовлено 9 растворов с заданными концентрациями объемом 1 мл: 1,00, 3,00, 5,00, 10,00, 30,00 50,00 100,00 300,00 и 500,00 пг/мкл.

Для обеспечения большей точности каждый градуировочный образец анализировали трижды, на основании чего рассчитывали среднюю площадь пика и среднеквадратичное отклонение. Результаты обработки полученных хроматограмм и полученные градуировочные зависимости приведены в таблице 2.

Методика твердофазной микроэкстракции. Образцы воздуха отбирали при температуре окружающей среды, обнажая экстракционное покрытие на 24 ч. Анализируемые вещества десорбировали в испарителе газового хроматографа при температуре 270°C в режиме без деления потока. Перед отбором пробы покрытие кондиционировали в устройстве для ввода проб ГХ при температуре 270°C в течение 20 минут. В качестве экстракционного покрытия был использован полидиметилсилоксан (ПДМС), обладающий наибольшей гидрофобностью и селективностью к ПАУ. Оптимальную толщину покрытия устанавливали экспериментально.

Методика пробоотбора ПАУ на взвешенных частицах. Отбор проб проводили, используя стандартную методику [12], а анализ согласно [13]. Образцы воздуха отбирали аспиратором ПУ-3Э на фильтры Whatman АФА-ХА-20 в течение 30 минут при температуре окружающей среды, фиксируя объем пропущенного воздуха. ПАУ экстрагировали с фильтров на аппарате Сокслета 70 мл гексана в течение 3 часов. Полученный экстракт упаривали до 1 мл для достижения максимальной чувствительности определения ПАУ. Анализируемый образец объемом 1 мкл вводили в газовый хроматограф при темпе-

ратуре 320°C. Определение ПАУ проводили по калибровочной зависимости, полученной в режиме мониторинга выбранных ионов (SIM).

Результаты и обсуждения

Выбор толщины экстракционного покрытия. Как известно из литературных данных, наиболее часто используемыми экстракционными покрытиями для ПАУ являются покрытия на основе полидиметилсилоксана. Для обеспечения наибольшей селективности экстракции ПАУ рекомендуют использовать ПДМС толщиной 7 мкм. Целью данного эксперимента было установить толщину покрытия, обеспечивающую максимальный отклик ПАУ. Эксперимент проводили, анализируя 5 мл раствора ПАУ в метаноле с концентрацией каждого из 16 ПАУ 30 мкг/мкл при комнатной температуре в виале объемом 20 мл при времени экстракции 24 ч.

По данным эксперимента (таблица 3) установлено, что наибольший отклик всех ПАУ обеспечивает покрытие на основе 100 мкм ПДМС. Разница в отклике составляет от 3,5 до 25 раз. Высокая эффективность данного покрытия объясняется его большими толщиной, объемом и емкостью. По-видимому, покрытие толщиной 7 мкм насыщается задолго до окончания времени экстракции (24 ч). Последующие эксперименты

Таблица 3 – Сравнение эффективности различных покрытий при твердофазной микроэкстракции ПАУ из газовой фазы над его раствором

Соединение	CAS number	Масса, пг	
		ПДМС 7 мкм	ПДМС 100 мкм
Нафталин	91-20-3	1,8	22,7
Ацетонафтилен	208-96-8	0,5	12,6
Ацетонафтен	83-32-9	1,3	32,1
Флуорен	86-73-7	1,1	17,9
Антрацен	120-12-7	7,7	58,0
Фенантрен	85-01-8	5,1	31,8
Флуорантен	206-44-0	22,5	78,6
Пирен	129-00-0	24,5	83,8
Бензо[а]антрацен	56-55-3	21,1	71,9
Хризен	218-01-9	21,5	86,5
Бензо[б]флуорантен	205-99-2	8,9	73,5
Бензо[к]флуорантен	207-08-9	10,1	68,2
Бензо[а]пирен	50-32-8	7,1	57,0
Бензо[ghi]перилен	191-24-2	4,5	44,5
Индено[1,2,3-cd]пирен	193-39-5	11,0	58,5
Дибензо[а,h]антрацен	53-70-3	2,7	23,1

проводили с использованием экстракционного покрытия 100 мкм ПДМС.

Определение оптимального времени экстракции. Время экстракции оказывает существенное влияние на процесс твердофазной микроэкстракции органических соединений из газовой фазы над водой. Для оптимизации данного параметра изучены времена экстракции 1, 3, 6, 12 и 24 ч. Экстракцию проводили при ком-

натной температуре из газовой фазы над стандартным раствором ПАУ в метаноле с концентрацией каждого аналита 30 мкг/мкл.

Как показали результаты эксперимента (рисунок 1), увеличение времени экстракции влияет на отклик каждого ПАУ по-разному. Насыщение покрытия происходит начиная от 6 (для более легких ПАУ) до 24 часов. Оптимальным было выбрано время экстракции 24 часа, ко-

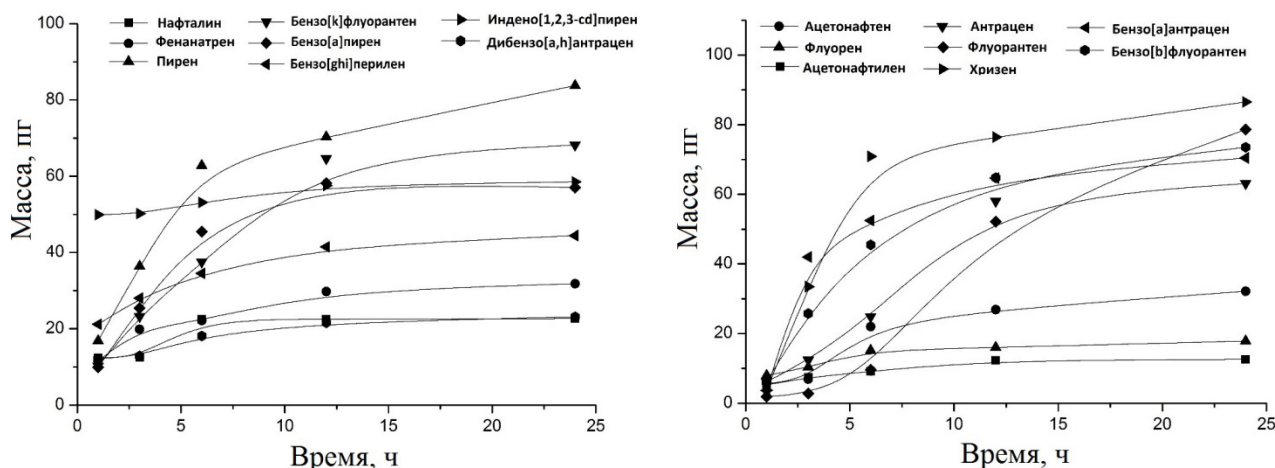
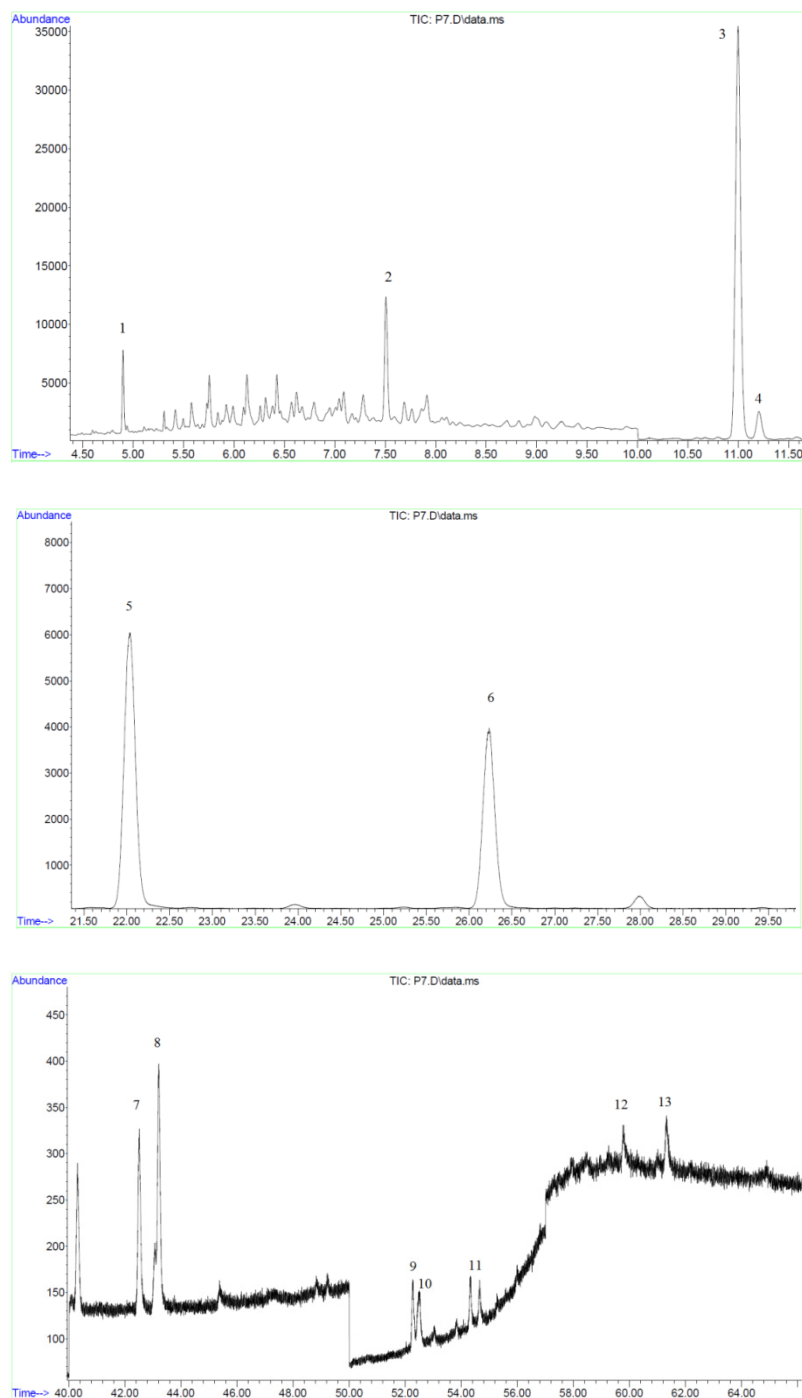


Рисунок 1 – Зависимость отклика детектора от времени экстракции

Таблица 3 – Масса извлеченных ПАУ различными методиками

Соединение	Масса аналитов, зарегистрированная детектором, пг	
	ГОСТ 17.2.4.05-83 и ГОСТ ИСО 12884-2007	ТФМЭ
Нафталин	1,5	98,4
Ацетонафтилен	2,5	44,1
Ацетонафтен	3,3	45,9
Флуорен	2,1	23,4
Антрацен	80,6	148,7
Фенантрен	8,6	7,7
Флуорантен	69,5	54,7
Пирен	52,0	351,2
Бензо[b]антрацен	4,2	27,3
Хризен	6,6	54,0
Бензо[b]флуорантен	2,3	18,6
Бензо[k]флуорантен	2,1	19,1
Бензо[a]пирен	2,4	16,0
Бензо[ghi]перилен	2,2	25,7
Индено[1,2,3-cd]пирен	6,5	75,1
Дибензо[a,h]антрацен	3,3	н/о



1 – нафталин (128); 2 – флуорен (166); 3 – антрацен (178); 4 – фенантрен (178);
5 – флуорантен (202); 6 – пирен (202); 7 – бензо[б]антрацен (228); 8 – хризен (228);
9 – бензо[б]флуорантен (252); 10 – бензо[к]флуорантен (252); 11 – бензо[а]пирен (252);
12 – бензо[ghi]перилен (276); 13 – дибензо[а,h]антрацен (278)

Рисунок 2 – Хроматограмма идентифицированных ПАУ в воздухе города Алматы

торое обеспечивает наибольший отклик всех ПАУ. Другим преимуществом данного времени экстракции является возможность получать среднесуточный отклик ПАУ и проводить на его основании ежедневный мониторинг атмосферного воздуха.

Апробация разработанной методики. Разработанная методика была успешно апробирована для анализа атмосферного воздуха в г. Алматы (рисунок 2), в котором были обнаружены 15 из 16 приоритетных ПАУ. Пики матрицы на полученных хроматограммах не перекрывали пики ПАУ и не препятствовали их обнаружению, что обусловлено селективностью сильногидрофобного покрытия и метода детектирования (SIM).

По результатам сравнительного анализа воздуха, разработанная методика обладает большей чувствительностью по сравнению со стандартной методикой определения ПАУ на взвешенных частицах (ГОСТ 17.2.4.05-83 и ГОСТ ИСО 12884-2007) (таблица 3), обладающей чувствительностью на уровне 1 нг/м³.

Разработанная методика на основе ТФМЭ превосходит стандартную методику по временным и финансовым затратам на 1 анализ (таблица 4). Кроме того, методика не требует применения органических растворителей, что делает ее экологически безопасной.

Мониторинг ПАУ в атмосферном воздухе. В апреле 2013 г. на пересечении улиц Масанчи и Богенбай батыра в течение 23 дней проводили скрининг ПАУ с использованием разработанной методики. Результаты скрининга приведены на рисунках 3.

Все ПАУ, кроме бензо[ghi]перилена и индено[1,2,3-cd]пирена, были обнаружены во всех изученных образцах воздуха. Бензо[ghi]перилен и индено[1,2,3-cd]пирен не были обнаружены в 50% образцов воздуха. Согласно полученным данным, максимальные и минимальные содержания остальных ПАУ в экстракционном покрытии в ходе скрининга различались от 2,9 (хризен) до 40 (бензо[b]антрацен) раз. Такая разница откликов может быть вызвана различными климатическими условиями в городе (ветер, температура воздуха, влажность и др.).

Отдельное влияние может оказывать температура экстракции (варьировалась в указанный период от -10°C до 20°C), так как с уменьшением температуры экстракции эффективность экстракционного покрытия возрастает. Также при снижении температуры давление паров ПАУ снижается, что может приводить к выделению наименее летучих ПАУ в твердую фазу и резкому снижению эффективности их твердофазной микроэкстракции.

Заключение

На основании проведенных исследований сделаны следующие выводы:

Наибольший отклик ПАУ обеспечивает экстракционное покрытие на основе полидиметилсилоксана толщиной 100 мкм.

Время экстракции – Скрининг ПАУ в атмосферном воздухе в апреле 2013 г. на пересечении улиц Масанчи и Богенбай батыра в течение 23 дней с использованием разработанной методики показал присутствие всех ПАУ, кроме бензо[ghi]перилена и индено[1,2,3-cd]пирена, во

Таблица 4 – Сравнение затрат при сравнении методик определения ПАУ в воздухе

Метод	Пробоотбор и пробоподготовка	Характеристики			
		Затраты за 1 анализ		Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу	Себестоимость 1 анализа, тг
		органических растворителей	временные трудозатраты		
Метод определения ПАУ на взвешенных частицах	Пробоотбор пылеуловителем. Экстракция гексаном в аппарате Сосклета. Концентрирование с заменой растворителя на гексадекан	Гексан – 70 мл Гексадекан – 20 мкл	5 ч	среднее	4000
ТФМЭ	Размещение экстракционного покрытия на месте отбора	-	1 ч	-	1000

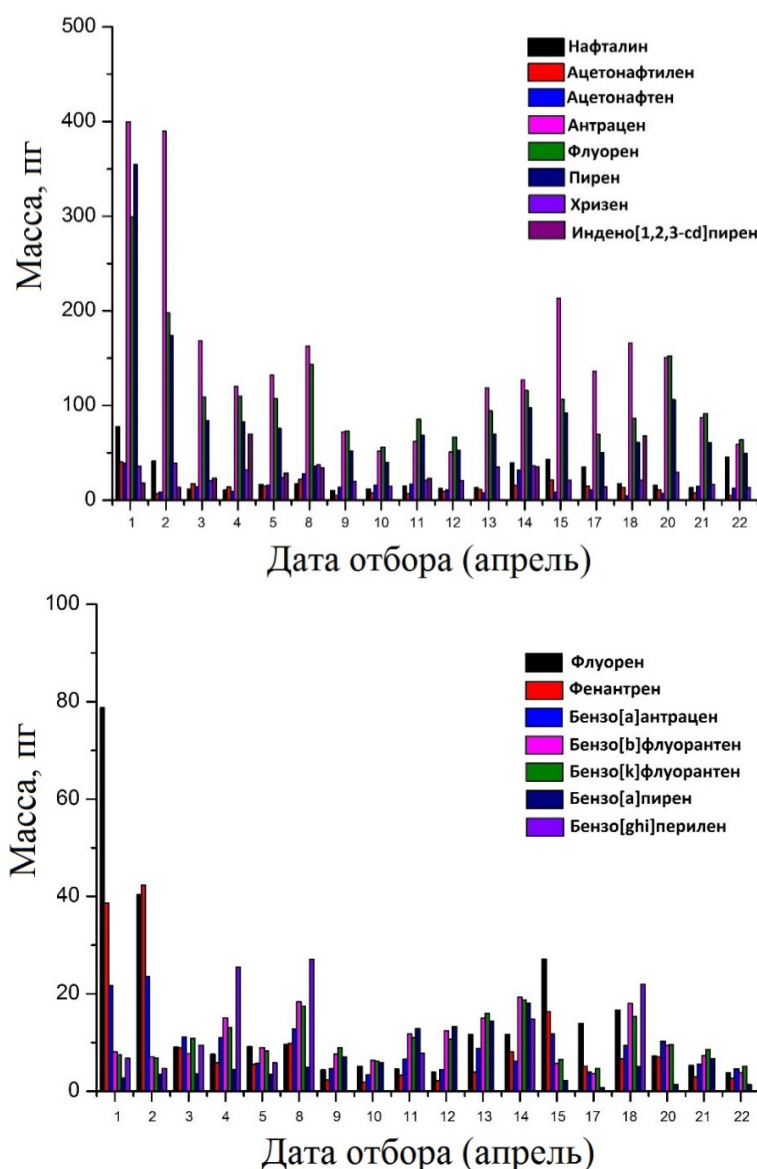


Рисунок 3 – Диаграмма скрининга ПАУ в воздухе г. Алматы

всех изученных образцах воздуха. Бензо[ghi]периллен и индено[1,2,3-сd]пирен не были обнаружены в 50% образцов воздуха. Согласно полученным данным, максимальные и минимальные содержания остальных ПАУ в экстракционном покрытии в ходе скрининга различались от 2,9 (хризен) до 40 (бензо[б]антрацен) раз. Такая разница откликов может быть вызвана различными климатическими условиями в городе (ветер, температура воздуха, влажность и др.).

Метод ТФМЭ превосходит стандартную методику по временным и финансовым затратам на 1 анализ. Кроме того, методика не требует применения органических растворителей, что

делает ее экологически безопасной. Сочетание метода ТФМЭ с ГХ/МС обеспечивает высокую степень разделения ПАУ.

Разработанная методика может быть рекомендована для скрининга и мониторинга ПАУ в атмосферном воздухе населенных пунктов, а также для проведения научных исследований.

Благодарности

Работа выполнена в рамках проекта «Разработка методических основ контроля органических экотоксикантов в Республике Казахстан с применением методов зеленой аналитической химии» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан.

Литература

- 1 Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксиантов. – М.: Химия, 1996. – 319 с.
- 2 Другов Ю.С., Родин А.А. Экологическая аналитическая химия. – СПб: Анатолия, 2002. – 755 с.
- 3 Harvath P.V. Quantitative analysis of multiple polycyclic aromatic hydrocarbons in the coal conversion atmosphere // *American Industrial Hygiene Association Journal*. – 1983. – Vol.44. – P.739-745.
- 4 Karlesky D.L., Ramelow G., Ueno Y. Survey of polynuclear aromatic compounds in oil refining areas // *Environmental Pollution*. – 1987. – Vol.43. – P.195-207.
- 5 NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th ed.; National Institute for Occupational Safety and Health; U.S. Department of Health and Human Services: Cincinnati, OH, 1994.
- 6 Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, 2nd ed. Environmental Protection Agency; Center for Environmental Research Information: Cincinnati, OH, 1996.
- 7 Koziel J., Odziemkowski M., Pawliszyn J. Sampling and Analysis of Airborne Particulate Matter and Aerosols Using In-Needle Trap and SPME Fiber Devices // *Analytical Chemistry*. – 2001. – Vol.73. – P.47-54.
- 8 Li-bin L., Yan L., Jin-Ming L., Ning T., Kazuichi H., Tsuneaki M. Development of analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particulates: A review // *Journal of Environmental Sciences*. – 2007. – Vol.19. – P.1-11.
- 9 Menezes H.C., Cardeal Z. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons from ambient air particulate matter using a cold fiber phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry method // *Journal of Chromatography A*. – 2011. – Vol.1218. – P.3300-3305.
- 10 Kolar K., Ciganek M., Malecha J. Air/polymer distribution coefficients for polycyclic aromatic hydrocarbons by solid-phase microextraction sampling // *Journal of Chromatography A*. – 2004. – Vol.1029. – P.263-266.
- 11 Baimatova N., Carlsen L., Kenessov B., Kenessova O. Assessment of the Air Quality of Almaty Focussing on the Traffic Component // *International Journal of Biology and Chemistry*. – 2013. – Is.1(5). – P.49-69.
- 12 ГОСТ 17.2.4.05-83 Охрана природы. Атмосфера. Гравиметрический метод определения взвешенных частиц пыли. – Введ. 1983-20-12. – М.: Изд-во стандартов, 1983. – 4 с.
- 13 ГОСТ ИСО 12884-2007 Определение общего содержания полициклических ароматических углеводородов (в газообразном состоянии и в виде твердых взвешенных частиц). Отбор проб на фильтр и сорбент с последующим анализом методом хромато-масс-спектрометрии. – Введ. 2007-27-12. – М.: Изд-во стандартов, 2007. – 4-10 с.

References

- 1 Maystrenko VN, Khamitov RZ, Budnikov GK (1996) Ecological and analytical monitoring super toxicants [Ekologo-analiticheskiy monitoring supertoksikantov]. - Moscow, Russia. ISBN 5724511002
- 2 Drugov YS, Rodin AA (2002) Environmental analytical chemistry [Ekologicheskaya analiticheskaya himiya]. Saint Petersburg, Russia. ISBN: 5888510343
- 3 Harvath PV (1983) *Am Ind Hyg Assoc J* 44:739-745.
- 4 Karlesky DL, Ramelow G, Ueno Y (1987) *Environmental Pollution* 43:195-207.
- 5 NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th ed.; National Institute for Occupational Safety and Health; U.S. Department of Health and Human Services: Cincinnati, OH, 1994.
- 6 Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, 2nd ed. Environmental Protection Agency; Center for Environmental Research Information: Cincinnati, OH, 1996.
- 7 Koziel J, Odziemkowski M, Pawliszyn J (2001) *Anal Chem* 73:47-54.
- 8 Li-bin L, Yan L, Jin-Ming L, Ning T, Kazuichi H, Tsuneaki M (2007) *J Environ Sci* 19:1-11.
- 9 Menezes HC, Cardeal Z (2011) *J Chromatogr A* 1218:3300-3305.
- 10 Kolar K, Ciganek M, Malecha J (2004) *J Chromatogr A* 1029:263-266.
- 11 Baimatova N, Carlsen L, Kenessov B, Kenessova O (2013) *International Journal of Biology and Chemistry* 1:49-69.
- 12 GOST 17.2.4.05-83 Nature protection. Atmosphere. The gravimetric method for the determination of suspended dust particles [Ohrana prirody. Atmosfera. Gravimetricheskii metod opredeleniya vzveshennykh chastits pyili]. Gosudarstvennyi komitet po standartam, Moscow, Russia, 1983. P.4.
- 13 GOST ISO 12884-2007 Determination of total content of polycyclic aromatic hydrocarbons (from gaseous and particulate matter form). Sampling on a filter and the sorbent followed by analysis by gas chromatography-mass spectrometry [Vozdukh atmosferynyy. Opredelenie obshchego soderzhaniya politsiklicheskih aromaticeskikh uglevodorodov (v gazoobraznom sostoyanii i v vide tverdykh vzveshennykh chastits). Otbor prob na filtr i sorbent s posleduyuschim analizom metodom hromato-mass-spektrometrii]. Standartinform Press, Moscow, Russia, 2007. P.4-10.



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

DOI 10.15328/chemb_2014

<http://bulletin.chemistry.kz/>

УДК 542.61:546.63:546.650

Ж.А. Нурпеисова*, Е.В. Злобина

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

*E-mail: zhake_89@bk.ru

Экстракционное разделение скандия и редкоземельных металлов-примесей раствором триоктилфосфиноксида в керосине

В работе исследованы возможности экстракционного разделения скандия и сопутствующих ему редкоземельных металлов-примесей раствором триоктилфосфиноксида в керосине. Изучена экстракция скандия раствором триоктилфосфиноксид-керосин в зависимости от концентрации минеральных кислот. Извлечение скандия из растворов HCl протекает количественно в интервале 0,5–7 М; повышение концентрации HNO_3 приводит к уменьшению извлечения скандия. На основании полученной изотермы экстракции определена ёмкость 0,001М раствора триоктилфосфиноксида в керосине по скандию, которая составляет 7,7 мг/л, рассчитано число теоретических ступеней экстракции. Определены условия экстракционного разделения скандия и редкоземельных металлов-примесей раствором триоктилфосфиноксид-керосин. При концентрации азотной кислоты 0,5 М возможно селективное выделение скандия, при концентрации HNO_3 5 М редкоземельные металлы-примеси переходят в органическую фазу.

Ключевые слова: экстракция, извлечение, разделение, триоктилфосфиноксид, скандий, примеси, редкоземельные металлы.

Ж.А. Нурпеисова, Е.В. Злобина

Скандийді және ілеспелі сирек-жер металлдар қосылыстарын үшоктилфосфиноксид-керосин қоспасымен экстракциялық бөлу

Жұмыста скандийдің және оған ілеспелі СЖМ қосылыстарының үшоктилфосфиноксид-керосин қоспасымен экстракциялық әдіспен бөліну мүмкіндігі зерттелді. Скандийдің үшоктилфосфиноксид-керосин қоспасымен экстракциялау әдісіне минералды қышқыл концентрациясының әсері зерттелді. Скандийдің HCl ерітінділерінен бөлінуі 0,5–7 М минералды қышқылдың концентрациясы аралығында сандық жүреді; HNO_3 қышқылының концентрациясының жоғарылауы скандийдің бөлінуін төмендетеді. Скандийдің экстракциялық изотермасы арқылы 0,001М үшоктилфосфиноксид-керосин қоспасының бойынша сыйымдылығы табылды, оның мәні 7,7 мг/л, экстракциялық процестің теориялық саты саны өлшенді. Скандийдің және оған ілеспелі СЖМ қосылыстарының үшоктилфосфиноксид-керосин қоспасымен экстракциялық түрде бөліну шарттары зерттелді. Азот қышқылының 0,5 М концентрациясында скандийдің селективті бөлінуі мүмкін, ал оған ілеспелі СЖМ қосылыстары HNO_3 5 М концентрациясында органикалық фазаға өтеді.

Түйін сөздер: экстракция, бөліну, бөлу, үшоктилфосфиноксид, скандий, қалдық қоспалар (қосылыстар), сирек жер металлдары.

Zh.A. Nurpeissova, E.V. Zlobina

Extraction separation of scandium and rare earth metals-impurities by trioctylphosphineoxide solution in kerosene

In this work, the possibility of extraction separation of scandium and accompanying rare earth metals-impurities by trioctylphosphineoxide solution in kerosene was investigated. Extraction of scandium by trioctylphosphineoxide - kerosene solution depending on the concentration of mineral acids was studied. Extraction of scandium from HCl

solution proceeds quantitatively in the range of concentrations 0.5-7 M; increase of HNO_3 concentration leads to decrease of extraction efficiency. Based on the obtained extraction isotherm, capacity of 0.001M trioctylphosphineoxide in kerosene solution by scandium was determined being 7.7 mg/L. The number of theoretical extraction stages was calculated.

The conditions for extraction separation of scandium and rare earth metals-impurities by trioctylphosphineoxide - kerosene solution were determined. When the concentration of nitric acid is 0.5 M, selective extraction of scandium is possible, when the concentration of HNO_3 is 5 M, earth metals-impurities are transferred into the organic phase.

Key words: extraction, separation, trioctylphosphine oxide, scandium, impurities, rare earth metals.

Введение

Развитие инновационных технологий с применением редкоземельных элементов является необходимым условием создания новых высокотехнологичных материалов, обладающих уникальными характеристиками. Значение скандия и его соединений непрерывно возрастает. Наиболее востребован скандий при получении сплавов с алюминием для аэрокосмической промышленности, а также в качестве легирующей добавки при получении сверхтвёрдых материалов. Композиции скандия с бериллием обладают уникальными характеристиками по прочности и жаростойкости. Используется скандий в производстве материалов для ЭВМ нового поколения. На основе оксида скандия получают высокотемпературную керамику. В атомной промышленности применяется гидрид скандия – замедлитель нейтронов в нейтронных генераторах; из скандия изготавливают фильтры для получения квазимонохроматического пучка нейтронов, скандиево-тритиевые мишени для нейтронных трубок и генераторов. Скандий применяется для получения лазерных кристаллов, высококачественного оптического стекла, низкотемпературных сверхпроводников. Магниево-скандиевый сплав – перспективный материал для водородной энергетики [1, 2].

Эффективность применения металлического скандия и его оксида во многом зависит от их примесного состава, который влияет на структуру и свойства получаемых материалов. Получение чистого оксида скандия и отделение примесей редкоземельных элементов, обладающих сходными физико-химическими свойствами, является сложной задачей. Одним из эффективных способов решения данной задачи в промышленных масштабах остаётся экстракционная технология. В настоящее время применяется несколько экстракционных реагентов, среди которых наиболее эффективными оказались нейтральные и кислые фосфоорганические соединения – трибутилфосфат, ди-2-этилгексилфосфорная кислота [3].

Существует два варианта экстракционной очистки природного и промышленного сырья: экстракционное отделение элемента-основы от сопутствующих примесей и извлечение металлов-примесей из раствора матричного элемента. Необходимым условием для двух этих случаев является применение селективных экстрагентов. Однако для отделения матричного элемента необходимо применение больших объемов реагентов, а также проведение реэкстракции металла из органической фазы. Экстракционное извлечение металлов-примесей не требует проведения реэкстракции. Поэтому применение селективных экстрагентов и оптимальных условий экстракционного отделения примесей является предпочтительным.

Экстрагенты, которые эффективно бы отделяли примеси из скандия, в литературе не описаны. В работе [4] приведены условия экстракционного и экстракционно-хроматографического отделения Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W и Te от макроколичеств РЗМ с использованием в качестве экстрагента раствора триоктилфосфиноксида (ТОФО) в дихлорэтано.

ТОФО обладает хорошими комплексообразующими свойствами и, в зависимости от природы извлекаемых элементов, экстрагирует металлы в виде сольватированных нейтральных соединений или комплексных анионов [5]. Керосин широко применяется в промышленности в качестве разбавителей экстрагентов.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности экстракционного разделения скандия и сопутствующих металлов-примесей раствором триоктилфосфиноксида в керосине.

Экспериментальная часть

В работе использовали стандартный раствор скандия, который готовили растворением в HNO_3 предварительно прокаленного при $t = 750^\circ\text{C}$ в течение 30 минут оксида Sc_2O_3 согласно методике [6]. Стандартные растворы редкоземельных металлов готовили по методикам, приведённым в [7].

В качестве экстракционного реагента был использован триоктилфосфиноксид ($C_8H_{17}_3PO$ ($M=386$ г/моль), в качестве разбавителя применяли керосин.

Техника эксперимента заключалась в следующем: в делительную воронку помещали точный объем раствора скандия, содержащего примеси РЗЭ, имеющий определенное значение концентрации кислоты, добавляли аликвотную часть экстрагента и проводили экстракцию, встряхивая делительные воронки вручную в течение 3 минут. Предварительными опытами было установлено, что этого времени достаточно для установления равновесия в системе. Все эксперименты проводили при комнатной температуре и соотношении органической и водной фаз 1:10. Далее фазы разделяли, содержание скандия и РЗЭ контролировали по водной фазе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП МС) на масс-спектрометре ICP-MS Agilent 7500a (США). Для калибровки прибора и получения градуировочных характеристик применяли стандартные растворы Agilent Technologies для ИСП МС.

Результаты и обсуждения

1. Исследование влияния концентрации минеральной кислоты на экстракцию скандия раствором ТОФО-керосин.

Концентрация минеральной кислоты оказывает значительное влияние на степень извлечения и коэффициенты распределения металлов нейтральными экстрагентами. Поскольку основ-

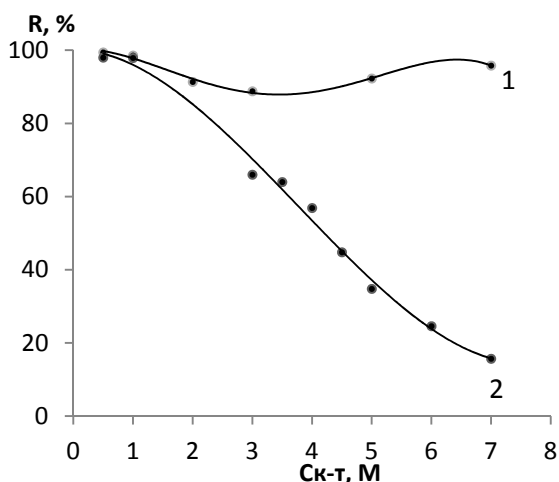
ным способом разложения скандийсодержащих образцов является их растворение в минеральных кислотах, было исследовано влияние концентрации HCl и HNO_3 на извлечение скандия раствором ТОФО-керосин. Полученные результаты представлены на рисунке 1.

Как следует из приведённых данных, извлечение скандия из солянокислых растворов протекает эффективнее, чем из азотнокислых растворов в диапазоне концентраций кислоты 2–7 М. Повышение концентрации HNO_3 приводит к уменьшению извлечения скандия.

2. Исследование экстракции скандия раствором ТОФО-керосин в зависимости от концентрации металла в водной фазе.

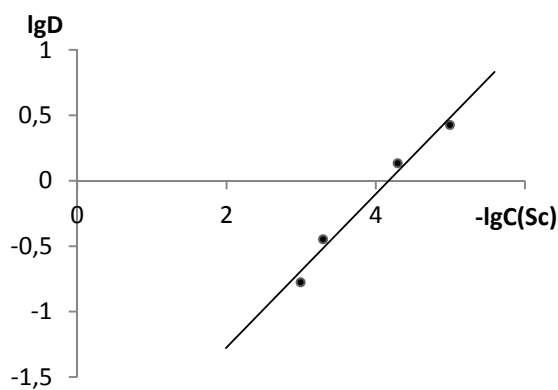
Как правило, форма существования металла в водной и органической фазах различна, поэтому коэффициенты распределения металла зависят от исходной концентрации элемента в водной фазе. Была исследована экстракция скандия раствором ТОФО-керосин в зависимости от концентрации металла в водной фазе. Концентрацию скандия в водной фазе варьировали в интервале $5 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-6}$ М. Постоянными оставались концентрация ТОФО в керосине, равная 0,001 М и концентрация азотной кислоты 0,5 М. На рисунке 2 приведена логарифмическая зависимость {коэффициенты распределения скандия – концентрация металла в водной фазе}.

Как следует из приведенных данных, коэффициенты распределения скандия увеличиваются с уменьшением концентрации металла, что



1 – HCl ; 2 – HNO_3 ; $C_{Sc} = 1 \cdot 10^{-4}$ М,
 $T = 298$ К, $O:B = 1:10$; $\tau = 3$ мин.

Рисунок 1 – Извлечение скандия раствором 0,01М ТОФО-керосин в зависимости от концентрации минеральной кислоты



$C(\text{HNO}_3) = 0,5 \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$, $\tau = 10 \text{ мин}$, $\text{O:B} = 1:1$

Рисунок 2 – Логарифмическая зависимость коэффициентов распределения скандия от концентрации металла в водной фазе

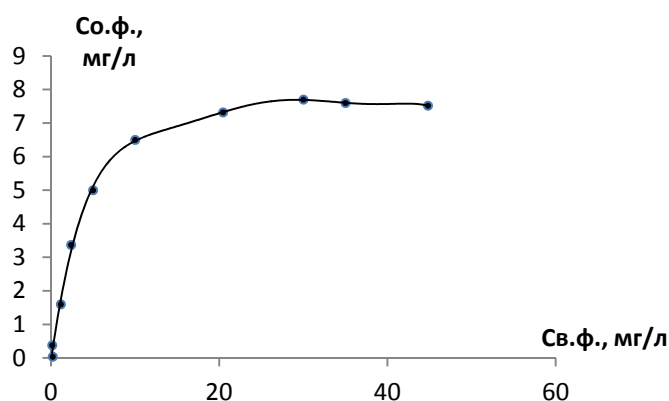
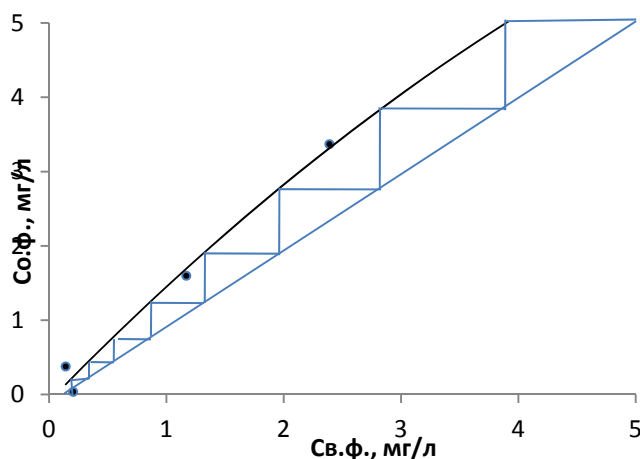


Рисунок 3 – Изотерма экстракции скандия раствором ТОФО-керосин



$C(\text{HNO}_3) = 0,5 \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$,
 $\tau = 10 \text{ мин}$, $\text{O:B} = 1:1$.

Рисунок 4 – Участок изотермы экстракции скандия раствором ТОФО-керосин

позволяет сделать вывод о возможности процессов полимеризации металла в водной фазе.

Зависимость изменения концентрации скандия в экстрагенте в зависимости от его концентрации в исходном растворе при равновесных условиях – изотерма экстракции приведена на рисунке 3.

Изотерма экстракции позволяет установить предельную концентрацию скандия в экстрагенте. Как следует из рисунка 3, при концентрации Sc в водной фазе больше 12 мг/л линия изотермы становится параллельной оси абсцисс, что свидетельствует о насыщении экстрагента скандием. Емкость 0,001М раствора ТОФО в керосине по скандию составляет приблизительно 7,7 мг/л.

С помощью изотермы экстракции можно графически определить число теоретических ступеней экстракции скандия раствором ТОФО в керосине. Для этого необходимо выбрать, во-первых, концентрацию скандия в исходном водном растворе $x_n = 5 \text{ мг/л}$, во-вторых, конечную концентрацию скандия в рафинате $x_k = 0,2 \text{ мг/л}$. Отношение $V_{исх}/V_o = \text{tg} \alpha = 1$.

Для удобства работы использован участок изотермы экстракции скандия ТОФО, приведённой на рисунке 3. Проведя рабочую линию из точки x_k под углом с $\text{tg} \alpha = 1$ до пересечения с вертикалью из точки x_n , построением горизонталей и вертикалей, определяем теоретические ступени экстракции (рисунок 4).

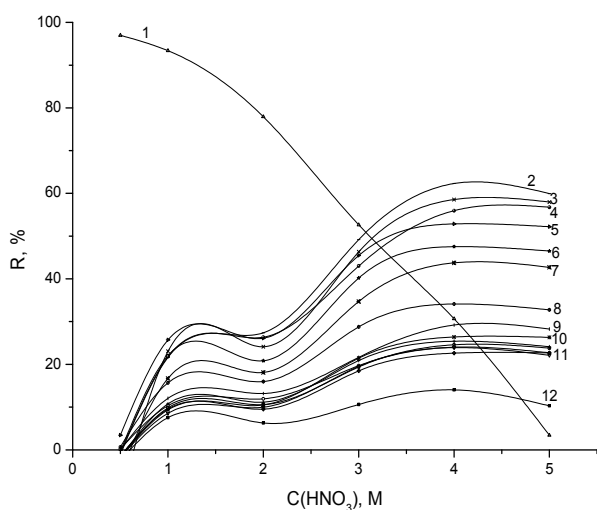


Рисунок 5 – Извлечения скандия и РЗМ раствором 0,01М ТОФО-керосин в зависимости от концентрации HNO_3

1 – Sc; 2 – Yb; 3 – Er; 4 – Dy; 5 – Sm;
6 – Gd; 7 – Nd; 8 – Eu; 9 – Lu; 10 – Tm; 11 –
Ho, Tb, Pr, Ce, La; 12 – Y;
 $C_{\text{Sc}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$; $C_{\text{Me}} = 40 \text{ мкг/л}$,
 $C_{\text{Sc}} = 450 \text{ мкг/л}$, $T = 291 \text{ К}$, $\tau = 3 \text{ мин}$, $\text{O:B} = 1:10$.

Из построения рабочей линии и равновесных ступеней следует, что для извлечения скандия до конечной концентрации 0,2 мг/л необходимо 8 теоретических ступеней.

3. Экстракция скандия и РЗМ при их совместном присутствии раствором ТОФО-керосин.

Степень извлечения скандия раствором ТОФО-керосин при $C(\text{HNO}_3) = 7 \text{ М}$ не превышает 15%, это позволяет предположить, что при высоких значениях концентрации HNO_3 можно разделять скандий и сопутствующие металлы. Потому исследовано экстракционное извлечение металлов из модельного раствора экстрагентом ТОФО-керосин при варьировании концентрации азотной кислоты в интервале 0,5-5 М. Модельный раствор содержал, кроме скандия, редкоземельные металлы: Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, а также Y и La, причём концентрация РЗЭ составляла 40 мкг/л, концентрация скандия – 450 мкг/л. Полученные результаты представлены на рисунке 5.

Как следует из приведённых данных, с увеличением концентрации азотной кислоты степень извлечения скандия уменьшается, не превышая 5% при $C(\text{HNO}_3) = 5 \text{ М}$, в то же время извлечение редкоземельных металлов увеличивается. Таким образом, при концентрации азотной кислоты 0,5 М возможно отделение скандия раствором ТОФО-керосин от редкоземельных примесей, которые в данных условиях останутся в водной фазе. Однако при концентрации азотной кислоты 5 М редкоземельные метал-

лы-примеси, в отличие от скандия, переходят в органическую фазу. Количественного извлечения РЗЭ в этих условиях можно достичь путем проведения многократной экстракции раствором ТОФО-керосин. В данном случае в производстве появляется возможность обходиться без стадии реэкстракции скандия из органической фазы в водную. Это, кроме сокращения числа операций, уменьшило бы количество применяемых реактивов.

Заключение

В работе исследована экстракция скандия раствором триоктилфосфиноксид-керосин в зависимости от концентрации кислот. Установлено, что природа минеральной кислоты влияет на извлечение скандия. В широком интервале концентрации HCl 0,5–7 М скандий количественно извлекается в органическую фазу. При повышении концентрации HNO_3 извлечение скандия уменьшается, не превышая 15% при $C(\text{HNO}_3) = 7 \text{ М}$.

Исследована экстракция скандия раствором ТОФО-керосин при варьировании концентрации металла в водной фазе в интервале $5 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-6} \text{ М}$. Установлено, что коэффициенты распределения скандия увеличиваются с уменьшением его концентрации, что свидетельствует о протекании процессов полимеризации металла в водной фазе.

На основании полученной изотермы экстракции определены: ёмкость 0,001М раствора ТОФО в керосине по скандию (7,7 мг/л) и рассчитано число теоретических ступеней экстрак-

ции. Показано, что для достижения концентрации скандия в равновесной водной фазе 0,2 мг/л необходимо 8 теоретических ступеней.

Определены условия экстракционного разделения скандия и редкоземельных металлов-

примесей раствором ТОФО-керосин. При концентрации азотной кислоты 0,5 М возможно селективное выделение скандия, при концентрации HNO_3 5 М редкоземельные металлы-примеси переходят в органическую фазу.

Литература

- 1 Наумов А.В. Обзор мирового рынка редкоземельных металлов // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2008. – №1. – С.22-31.
- 2 Яценко С., Диев В., Овсяников Б. Новые горизонты скандия // Металлы Евразии. - 2004. – №4. – С. 60-62.
- 3 Фаворская Л.В. Химическая технология скандия. – Алма-Ата: КазИМС, 1969. – 143 с.
- 4 Жерноклеева К.В., Барановская В.Б. Анализ чистых скандия, иттрия и их оксидов методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. – Т.76, №11. – С. 20-26.
- 5 Карандашев В.К., Жерноклеева К.В., Барановская В.Б., Туранов А.Н., Карпов Ю.А. Определение примесей тугоплавких металлов в редкоземельных металлах и их соединениях // Журнал аналитической химии. – 2012. – Т. 67, №4. – С. 383-392.
- 6 Лазарев А.И., Харламов И.П., Яковлев П.Я., Яковлева Е.Ф. Справочник химика-аналитика. – М.: Металлургия, 1976. – С. 118-128.
- 7 Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. – М.: Химия, 1978 – 432 с.

References

- 1 Naumov AV (2008) Russ J Non-Ferr Met+ 59:14-22. [http://dx.doi.org/ 10.1007/s11981-008-1004-6](http://dx.doi.org/10.1007/s11981-008-1004-6)
- 2 Yatsenko S, Diev V, Ovsyanikov B (2004) Eurasian Metals 4:60-62. (in Russian).
- 3 Favorskaya LV (1969) Chemical Technology of Scandium. KazIMS, Alma-Ata.
- 4 Zhernokleeva KV, Baranovskaya VB (2010) Plant Laboratory. Diagnostics of Materials [Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov] 11:20-26. (in Russian).
- 5 Karandashev VK, Zhernokleeva KV, Baranovska VB, Turanov AN, Karpov YA (2012) Journal of Analytical Chemistry 67:340-348.
- 6 Lazarev AI, Kharlamov IP, Yakovlev PY, Yakovleva EF (1976) Handbook of Analytical Chemist [Spravochnik himika-analitika]. Metallurgiya, Moscow, Russia. (In Russian)
- 7 Busev AI, Tiptsova VG, Ivanov VM (1978) Manual on Analytical Chemistry of Rare Elements. Himiya, Moscow, Russia. (In Russian)



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

DOI 10.15328/chemb_2014

<http://bulletin.chemistry.kz/>

УДК 543.054.2/9:544.33

Е. Сайлауханулы*, Ф.Б. Амутова,
Б.Н. Кенесов, М.А. Нурсеитова

Центр физико-химических методов исследования и анализа,
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

*E-mail: s.erbolat@mail.ru

Оптимизация стадии пробоподготовки для чувствительного определения метаболитов ДДТ в продуктах питания методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии

В связи со сложностью обнаружения следовых количеств хлорорганических пестицидов (ХОП) в продуктах питания (на уровне нг/кг), существует острая необходимость в разработке высокочувствительных и недорогих методов анализа. Данная работа посвящена разработке недорогой методики пробоподготовки для высокочувствительного определения ХОП методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Оптимизированная пробоподготовка включает экстракцию органическим растворителем, очистку пропусканием через многослойную колонку на основе модифицированного силикагеля и концентрирование до малого объема. Установлено, что объем н-гексана 100 мл является оптимальным для полного извлечения метаболитов ДДТ из колонки. На стадии очистки потери анализов не превышают 20%, а при концентрировании – 30%. В ходе оптимизации пределы обнаружения ХОП снижены до 12 нг/кг. Пределы воспроизводимости определения ДДЭ и ДДД не превышают 25 и 27%, соответственно. Проведено обследование продуктов питания животного и растительного происхождения с г. Алматы с помощью оптимизированной методики пробоподготовки, по результатам которого ДДЭ и ДДД обнаружены в 55 из 70 отобранных образцов. Наибольшие концентрации ХОП обнаружены в образце коровьего молока (ДДЭ – 1,07 нг/г, ДДД – 2,46 нг/г) и рыбы (ДДД – 88,6 нг/кг).

Ключевые слова: оптимизация; пробоподготовка; хлорорганические пестициды; газовая хроматография; масс-спектрометрия.

Е. Сайлауханулы, Ф.Б. Амутова, Б.Н. Кенесов, М.А. Нурсеитова

Азық-түлік өнімдерінде ДДТ метаболиттерін газ хроматография – масс-спектрометрия әдісімен сезімталдығын анықтау үшін үлгіні дайындау сатысын оңтайландыру

Хлорорганикалық пестицидтердің (ХОП) азық-түлік өнімдерінде іздік мөлшерлерін (нг/кг деңгейінде) анықтаудың күрделілігіне қарай жоғары сезімтал және арзан талдау әдістерін әзірлеу қажеттілігі туындап отыр. Берілген жұмыс газды хроматография және масс-спектрометриялық детектірлеудің көмегімен ХОП жоғары сезімтал анықтауға арзан сынама дайындау әдістемесін әзірлеуге арналған. Оңтайландырылған сынама дайындау сатысы органикалық еріткішпен экстракциялаудан, модификацияланған силикагель негізінде көп сатылы колонканың көмегімен тазалаудан және аз көлемге дейін концентрлеуден тұрады. ДДТ метаболиттерін колонкадан максималды бөліп алу үшін элюенттің оңтайлы көлемі 100 мл н-гексан екені анықталды. Тазалау сатысында аналиттердің шығыны 20 %, ал концентрлеу кезінде 30 % аспайды. Оңтайландыру барысында ХОП анықтау шегі 12 нг/кг төмендетілді. ДДЭ мен ДДД анықтаудың қайталау шегі үшін 25 және 27%-дан аспайды. Оңтайландырылған сынама дайындау әдістемесінің көмегімен Алматы қаласында жануар және өсімдік текті азық-түлік өнімдерінің талдауы жүргізілді. Талдаудың нәтижесінде ДДЭ мен ДДД алынған 70 өнімнің 55-інде анықталды. ХОП ең көп концентрациясы сиыр сүтінде (ДДЭ 1,07 нг/г, ДДД 2,46 нг/г) және балықта анықталды (ДДД 88,6 нг/кг).

Түйін сөздер: оптимизация, сынама дайындау, хлорорганикалық пестицидтер, газды хроматография, масс-спектрометрия.

Y. Sailaukhanuly, F. Amutova, B. Kenessov, M. Nurseitova

Optimization of sample preparation for sensitive determination of ddt metabolites in food by gas chromatography – mass spectrometry

Detection of trace amounts of organochlorine pesticides in food (ng/kg) is very complex and expensive. Therefore, development of highly sensitive and inexpensive methods is of a high importance. The current study is devoted to the development of inexpensive method for sample preparation and highly sensitive determination of organochlorine pesticides using gas chromatography with mass spectrometric detection. Optimized sample preparation includes extraction of analytes from samples by organic solvent, clean-up by extract passing through a multilayer column based on modified silica and concentration to a small volume. It was established that 100 mL was optimal volume of n-hexane for complete elution of analytes from the column. Analytes losses during clean up stage were 20%, during concentration step - 30%. Optimization of the method allowed to decrease limit of detection of organochlorine pesticides up to 12 ng/kg. Limits of reproducibility of DDE and DDD did not exceed 25 and 27%, respectively. Screening of food samples having animal and plant origin taken in Almaty, Kazakhstan was conducted using optimized sample preparation method. Results showed that 55 out of 70 samples were contaminated by DDE and DDD. The highest concentrations were found in samples of milk (DDE 1.07 ng/g, DDD 2.46 ng/g) and fish (DDD 88.6 ng/kg).

Key words: optimization; sample preparation; organochlorine pesticides; gas chromatography; mass-spectrometry.

Введение

Благодаря стойкости пестициды, в частности ДДТ, стали одними из первых глобальных загрязнителей. Пестициды обладают высокой биологической активностью, способностью к миграции по биологическим цепям и представляют высокую опасность для здоровья населения и среды обитания. Попадая в организм человека, пестициды меняют ход биологических процессов в организме, что в отдельных случаях приводит к нарушению его физиолого-биохимических функций. Непосредственный контакт с пестицидными препаратами или потребление продукции с высоким их содержанием могут стать причиной острых отравлений и даже гибели людей [1-2].

Эффективный способ снижения риска попадания в организм человека хлорорганических пестицидов (ХОП) – это регулярный контроль и мониторинг их содержания в продуктах питания и объектах окружающей среды. Благодаря стойкости и липофильности ХОП показывают значительную стабильность в окружающей среде с тенденцией к биоаккумуляции, ведущей к их наличию в продуктах питания, особенно с высоким содержанием жира [3-4].

Сложность обнаружения ХОП заключается в том, что они могут находиться в продуктах в очень низких концентрациях, на уровне нг/кг. Данные о концентрациях токсических веществ в продуктах питания, производимых и реализуемых в Казахстане, весьма немногочисленны, что обусловлено сложностью анализа, требующего применения хроматографических методов анализа и проведения интенсивной и дорогостоящей пробоподготовки [5-6]. Как правило, про-

боподготовка включает такие стадии, как экстракция, очистка и концентрирование.

Для изучения распределения, миграции и накопления хлорорганических пестицидов в пищевых продуктах необходимы экспресс-методики, позволяющие определять токсичные вещества на уровне следовых количеств. Кроме высокой чувствительности, приоритетными характеристиками являются экологичность и экономичность анализа.

В Государственный Реестр Республики Казахстан и стран СНГ внесены различные ГОСТ методики и МУК по определению ХОП в образцах продуктов питания методом газожидкостной хроматографии с электрозахватным детектированием. Основные стандартные методики представлены в таблице 1.

Методики включают экстракцию пестицидов органическим растворителем, очистку экстрактов с помощью колоночной хроматографии на основе силикагеля или Флоризила, концентрирование (упариванием) экстракта с последующим анализом методом газовой хроматографии. Методы, представленные в таблице предназначены в основном для анализа остаточных количеств пестицидов ДДТ и его метаболитов, изомеров ГХЦГ (альфа-, бета-, гамма-ГХЦГ), кельтана, альдрина и гептахлора. Имеющиеся методики являются трудоемкими и время затратными, используют большое количество дорогостоящих растворителей и материалов, что затрудняет их применение на практике, особенно для массового анализа проб.

В западных странах для определения ХОП в продуктах питания применяют стандартные методики US EPA (Агентство по охране окружающей среды США), EN и ISO [11-19], также

Таблица 1 – Стандартные методы подготовки образцов продуктов питания для определения ХОП

Характеристики	ГОСТ 30349-96	ГОСТ 23452-79	МУК 3151-84	МУК2142-80	МУ 1222-75
Источники	[7]	[8]	[9]	[10]	[11]
Аналиты	ДДТ и его метаболиты ДДЭ и ДДД, а,β,γ-ГХЦГ (линдан), гептахлор, кельтан, альдрин	ДДТ и его метаболиты ДДД и ДДЭ, а,β,γ-ГХЦГ (линдан), гептахлор	ДДТ и его метаболиты ДДЭ и ДДД, а,β,γ-ГХЦГ (линдан)	ДДТ и его метаболиты ДДД и ДДЭ, гептахлор, кельтан, альдрин, гексахлоран, метоксиклор, дактал, тедион, эфирсульфонат	ДДТ и его метаболиты ДДЭ и ДДД, а,β,γ-ГХЦГ (линдан)
Этапы пробоподготовки	ТЖ/ЖЖ экстракция; очистка на колонке с силикагелем АСК; упаривание досуха, растворение сухого остатка в нгексане	ЖЖ экстракция; очистка на колонке с силикагелем АСК; концентрирование упариванием до 0,1-0,2 мл	ЖЖ экстракция, очистка на колонке с флоризилом, концентрирование	ТЖ/ЖЖ экстракция; очистка на колонке с силикагелем АСК; концентрирование упариванием до 1 мл	ТЖ экстракция; первичная очистка «вымораживанием», окончательная очистка колоночной хроматографией на силикагеле АСК
Предел обнаружения, мг/кг	0,007	0,005	0,1-50	0,04-0,05	0,02-0,08
Степень извлечения, %	65-85	н/д	69-99	81-87	н/д
Метод анализа	ГХ-ЭЗД	ГХ-ЭЗД	ГХ-ЭЗД	ТХ	ТХ
Преимущества	Малозатратность, селективность	Селективность	Простота, избирательность	Селективность	Селективность
Недостатки	Потери аналитов при очистке и концентрировании; относительно низкая чувствительность	Расход реактивов; потери аналитов при очистке и концентрировании; низкая чувствительность	Трудоемкость; низкая чувствительность	Трудоемкость; большой расход реактивов	Высокая вероятность потери аналитов

основанные на газовой хроматографии с масс-спектрометрическим или электронозахватным детектированием. Для данных методик также характерна трудоемкая и затратная пробоподготовка, включающая экстракцию, концентрирование и очистку. Для очистки экстрактов от матрицы применяют различные сорбенты, включая силикагель и Флоризил.

Как показано выше, классические методики позволяют определять ДДТ в продуктах питания на уровне до 100 нг/кг. Однако для изучения распределения, миграции и накопления метаболитов ДДТ в пищевых продуктах необходимы методики, позволяющие определять данные аналиты в концентрациях на 1-2 порядка ниже (1-10 нг/кг).

Повышение чувствительности и снижение предела обнаружения методики определения возможны следующими способами:

1) использование более чувствительного детектора (масс-спектрометр высокого разрешения либо тройной квадрупольный масс-спектрометрический детектор);

2) повышение степени концентрирования в ходе пробоподготовки.

Первый способ требует применение весьма дорогостоящего (стоимость более 300 тыс. долларов США) и сложного оборудования, что значительно повышает стоимость исследований. Кроме того, данное оборудование доступно лишь в ограниченном числе лабораторий Казахстана, что потенциально снижает вероятность

конечного использования разработанной методики.

Второй способ является менее затратным, однако требует экспериментальной оптимизации для решения технических проблем. Высокая степень концентрирования может быть достигнута только упариванием растворителя до ультрамалых объемов (20-50 мкл). Однако для этого необходимо эффективно очистить экстракт от жира и других малолетучих соединений, содержащихся в продуктах питания. При недостаточной эффективности очистки упарить экстракт до малого объема невозможно. Кроме того, остатки жира могут привести к загрязнению устройства для ввода проб газового хроматографа и капиллярной колонки.

Наиболее эффективным методом очистки образцов от мешающих соединений является колоночная хроматография. Для очистки образец пропускают через колонку, заполненную выбранным адсорбентом и элюируют подобранным растворителем.

Целью данной работы была оптимизация стадий очистки и концентрирования для чувствительного определения хлорорганических пестицидов в продуктах питания методом газовой хромато-масс-спектрометрии с минимальными затратами на пробоподготовку. Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- 1) разработка недорогой и эффективной колонки для очистки экстрактов от тяжелой матрицы;
- 2) установление оптимальных параметров элюирования метаболитов ДДТ;
- 3) установление степени извлечения и потерь аналитов в ходе очистки;
- 4) совершенствование методики концентрирования;
- 5) установление степени извлечения и потерь аналитов в ходе концентрирования.

Эксперимент

Разработку методики проводили на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором 6890/5973N (Agilent, США), оснащенном автосамплером Combi-PAL (CTC Analytics AG, Швейцария). Образец объемом 1,0 мкл при помощи автосамплера вводили в устройство для ввода пробы, нагретое до 250°C в режиме без деления потока. Режим продувки испарителя ГХ со скоростью потока 50 мл/мин активировали через 1 мин после ввода образца. Для

разделения использовали капиллярную колонку DB-35MS (Agilent, США) длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,25 мкм. Газ-носитель (гелий марки «А») подавали в режиме постоянной скорости потока, составляющей 1,0 мл/мин (средняя линейная скорость потока 36 см/с). Температуру термостата колонки программировали от 40°C (выдержка 1 мин) до 160°C (выдержка 3 мин) со скоростью нагрева 20°C/мин с последующим нагревом до 300°C (выдержка 15 мин) со скоростью 3°C/мин. Температуры интерфейса, квадруполь и источника ионов масс-спектрометрического детектора составляли 300, 150 и 230°C, соответственно. Напряжение на электронном умножителе и другие параметры тонкой настройки МСД оптимизировали с использованием функции автонастройки, реализованной в программном обеспечении MSD ChemStation версии E.02.02 SP1 (Agilent, США). Задержка растворителя для минимизации нагрузки на филамент и электронный умножитель детектора составляла 12 мин, что достаточно для элюирования н-декана из колонки. Для наиболее чувствительного детектирования использовали режим мониторинга выбранных ионов (SIM) с m/z 235 (ДДТ, ДДД), 246 (ДДЭ). Последний метод позволяет существенно увеличить селективность метода, а выигрыш в чувствительности достигает 100 раз. Время анализа 1 пробы составило 48,33 мин. Для подтверждения отсутствия аналитов и мешающих соединений в ГХ перед анализом экспериментальных образцов анализировали холостой образец (гексан).

Оценка повторяемости и воспроизводимости

Оценка повторяемости и воспроизводимости измерений метаболитов ДДТ в образцах картофеля для всего диапазона концентраций выполнены в соответствии с РМГ 61-2003 путем статистической обработки результатов анализа образцов [19].

Диапазон исследуемых концентраций от 5 до 500 мкг/л был поделен на три поддиапазона: от 5 до 50; от 50 до 100 и от 100 до 500 мкг/л. Образцы для оценивания (ОО) представляли собой экстракты картофеля (100 мл), в которые вносили определенное количество ХОП, отвечающее каждому поддиапазону, соответственно, ОО⁻¹; ОО⁻² и ОО⁻³, где: 1) ОО⁻¹ концентрация 5 мкг/л; 2) ОО⁻² концентрация 50 мкг/л; 3) ОО⁻³ концентрация 500 мкг/л; Определение метрологиче-

ских характеристик, в первую очередь, основано на определении концентрации ДДЭ и ДДД в образцах овощей. Концентрация аналитов была рассчитана с использованием градуировочных зависимостей площадей пиков ДДЭ и ДДД от их концентрации. Тангенсы углов наклона калибровочных зависимостей для ДДД и ДДЭ составляют 0,3823 ($R^2=0,9991$) и 0,9658 ($R^2=0,9992$), соответственно.

В связи с невозможностью организации эксперимента в разных лабораториях экспериментальные данные были получены в одной лаборатории в условиях внутрिलाбораторной прецизионности (серии результатов единичного анализа получали в разное время, разными операторами, используя разные партии реактивов одного типа, разные наборы мерной посуды и т.д.). Результаты единичного анализа внутри каждой серии получены в условиях повторяемости.

Определение предела обнаружения метода

Предел обнаружения метода был рассчитан согласно EPA 40CFR136 protocol. Десять стандартных растворов ДДЭ и ДДД с концентрациями равными 5 мкг/л анализировали разработанной методикой, после чего рассчитанные значения стандартных отклонений умножали на коэффициент Стьюдента для 99% вероятности (2,896).

Результаты и обсуждения

Разработка недорогой и эффективной колонки для очистки экстрактов от тяжелой матрицы

При подборе состава колонки использовали принципы нормально-фазовой хроматографии, которая основана на полярной стационарной и неполярной подвижной фазах. Данный метод позволит гидрофобным неполярным аналитам, к которым относятся ДДТ и его метаболиты, беспрепятственно проходить через колонку. Менее гидрофобные полярные соединения должны адсорбироваться в колонке полярной стационарной фазой.

В качестве полярных адсорбентов в аналитической практике наиболее широко применяются оксид алюминия, силикагель и Флоризил. Флоризил является наиболее эффективным, но дорогим адсорбентом. Оксид алюминия – наиболее доступный, однако наименее эффективный адсорбент. Силикагель имеет наилучшее соотношение эффективность: стоимость, поэтому он был выбран в качестве основного адсорбента для колонки.

Также неоспоримым преимуществом силикагеля является его высокая инертность и возможность модификации химическими реагентами. Для эффективной очистки от наиболее гидрофобных жирных кислот силикагель модифицируют серной кислотой.

Кроме малолетучих соединений, необходимо также очищать образец от воды, которая препятствует концентрированию, а ее высокое содержание может привести к постепенному разрушению стационарной фазы капиллярной газохроматографической колонки и повреждению масс-спектрометрического детектора. Очистку органических растворителей и экстрактов проводят предварительно осушенными гигроскопичными соединениями: хлорид кальция, сульфат натрия и др. Для очистки экстрактов от воды было принято решение добавить тонкий слой сульфата натрия в колонку [20].

Колонка для очистки была заполнена в следующем порядке (рисунок 1):

- 1) стекловолокно (для удержания адсорбентов в колонке);
- 2) 1 г активированного силикагеля;
- 3) 2 г силикагеля с 44% содержанием серной кислоты;
- 4) 1 г силикагеля с 22% содержанием серной кислоты;
- 5) 1 г активированного силикагеля;
- 6) 2 г безводного Na_2SO_4 .

Внутренний диаметр колонки выбирается в зависимости от желаемой эффективности разделения, скорости элюирования и массы адсорбента. В ходе предварительных экспериментов было установлено, что оптимальной является длина активной части колонки 5-10 см, что позволяет добиться оптимальной скорости элюирования в 4-6 мл/мин.

Определение оптимальных условий элюирования аналитов

Согласно теории нормально-фазовой хроматографии, для наиболее эффективного удерживания слабополярных аналитов необходимо элюирование наиболее гидрофобным растворителем (гексан, пентан, гептан). По сравнению с другими сильно гидрофобными растворителями, н-гексан имеет наименьшую стоимость, что положительно сказывается на общей стоимости анализа. Основное требование к растворителям, используемым для высокочувствительных анализов, – отсутствие даже незна-

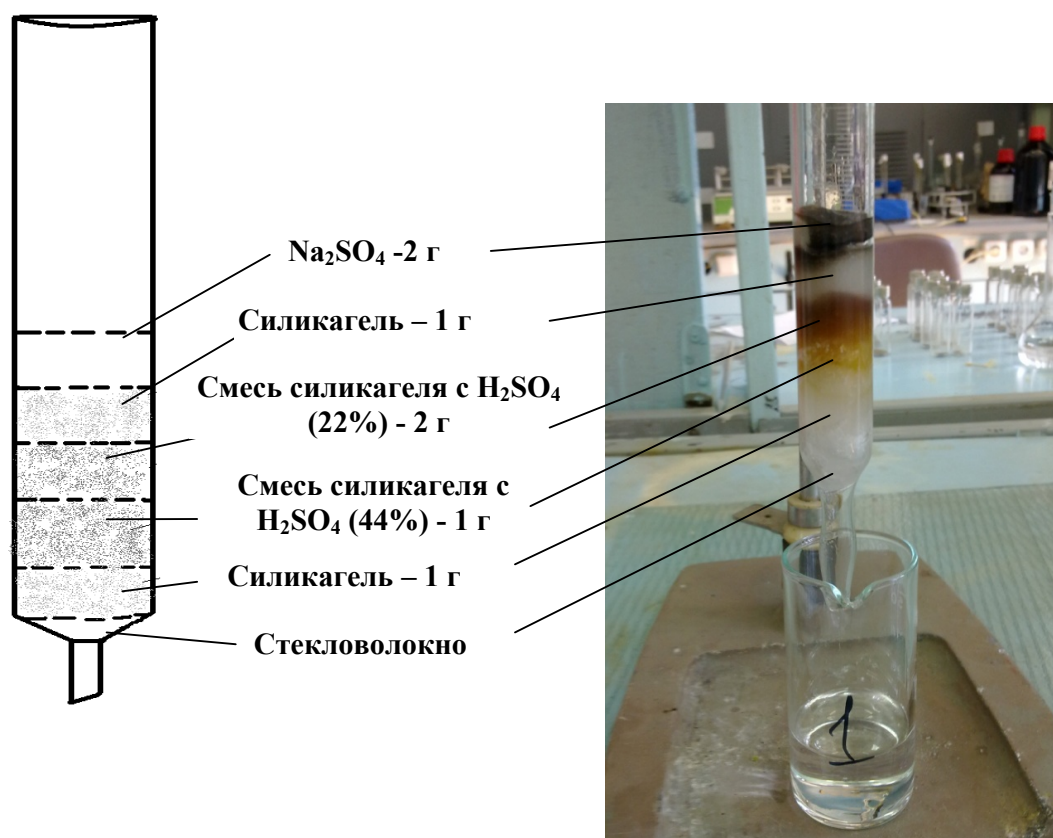


Рисунок 1 – Колонка для очистки экстрактов от жира

чительных следов определяемых соединений. Для элюирования ДДТ и его метаболитов был выбран н-гексан, сертифицированный для анализа пестицидов (Sigma-Aldrich). Объем экстракта из продуктов питания составляет 40-50 мл. При пропускании данного объема экстракта через колонку часть анализов остается в колонке, что обусловлено мертвым объемом колонки, который соответствует объему пространства между частицами адсорбента и может достигать 50% от объема самого адсорбента.

Целью эксперимента было установить объем н-гексана, необходимый для полного элюирования ХОП из колонки для очистки.

Колонку активировали пропусканием 20 мл гексана, после чего в нее вносили рабочий раствор ДДД и ДДЭ объемом 50 мл с концентрацией 100 мкг/л. На выходе из колонки последовательно собирали фракции объемом по 10 мл каждая. Для полного элюирования анализов через колонку дополнительно пропускали 100 мл н-гексана. В результате было собрано 15 фракций по 10 мл (рисунок 3).

Из каждой фракции отбирали по 1 мл, переносили в вials объемом 2 мл и анализировали методом ГХ-МС. Интегрирование хроматограмм проводили по ионам с m/z 246 (ДДЭ) и 235 (ДДД), далее по площадям пиков рассчитывали концентрации анализов в каждой фракции. По результатам хроматографирования строили график концентраций ДДЭ и ДДД в зависимости от объема элюата с момента ввода образца (рисунок 2).

Согласно полученной зависимости, первым элюируется ДДЭ, полностью вымываясь из колонки при объеме гексана 80 мл. По мере снижения концентрации ДДЭ в элюате, растет концентрация ДДД в нем, который полностью выходит из колонки при объеме гексана 100 мл. Задержка ДДД в колонке можно объяснить меньшей гидрофобностью ДДД ($\log K_{ow} = 6,02$) по сравнению с ДДЭ ($\log K_{ow} = 6,51$) и большим сродством первого к силикагелю.

Зная концентрации анализов во всех фракциях, была рассчитана степень извлечения и потери анализов в ходе всей пробоподготовки.

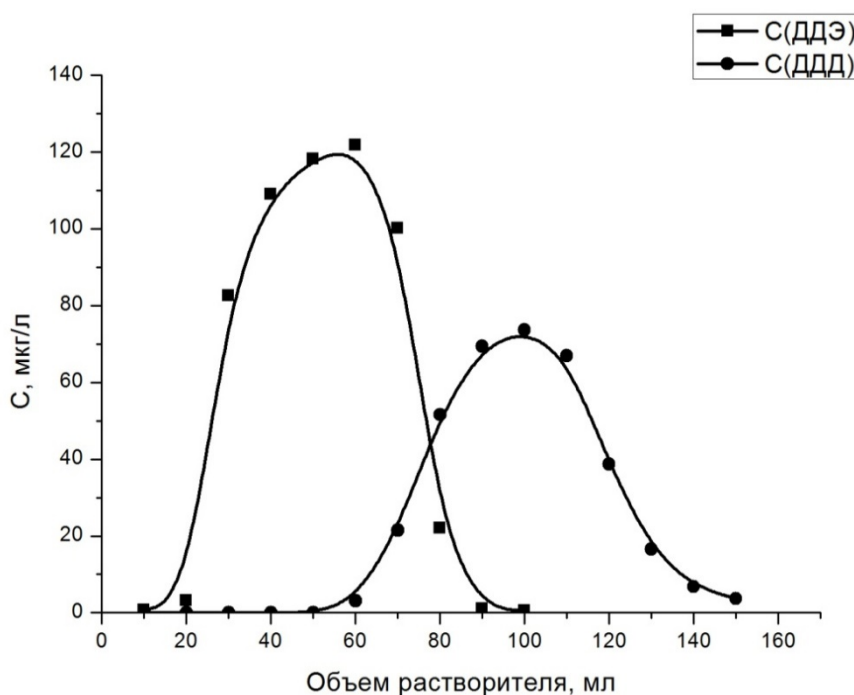


Рисунок 2 - Элюирование ДДЭ и ДДД через колонку для очистки

Степень извлечения ДДЭ из колонки составила 86,9%, а ДДД – 54,9%. Большие потери ДДД можно объяснить накопленной систематической погрешностью хроматографического анализа 10 образцов, на основании которых рассчитывали суммарную степень извлечения.

Целью следующего эксперимента было установить реальные значения потерь ДДД и ДДЭ в ходе очистки. Для проведения эксперимента готовили растворы, содержащие: 1) ДДЭ; 2) ДДД; 3) ДДЭ + ДДД.

Концентрация каждого ХОП в данных растворах составляла 100 мкг/л, объем каждого раствора – 50 мл. Для приготовления рабочих растворов в мерную колбу объемом 50 мл при помощи микрошприца вносили по 50 мкл соответствующего ХОП и доводили н-гексаном до метки. Для проверки воспроизводимости эксперимента каждый раствор готовили в двух параллелях. В результате было получено 6 растворов.

Перед пропуском растворов через колонку для очистки из них отбирали по 1 мл на ГХ анализ для определения истинных концентраций ДДЭ и ДДД.

Приготовленные растворы пропускали через предварительно кондиционированную колонку для очистки и собирали в колбу объемом 250

мл. Далее в колонку для очистки дополнительно вносили 100 мл н-гексана для полного элюирования аналитов. Полученные растворы также анализировали методом ГХ-МС.

В таблице 2 представлены усредненные значения концентраций и степеней извлечения. Концентрации ХОП рассчитывали путем метода внешней калибровки. Также были определены абсолютные количества ХОП в растворах, и представлены в таблице 2 в виде масс ДДЭ и ДДД. Степени извлечения определяли согласно формуле 1:

$$\frac{X_1}{X_2} \times 100\% , \quad (1)$$

где X_1 – площадь пика или концентрация аналитов в растворе перед внесением в колонку;

X_2 – площадь пика или концентрация аналитов в растворе после очистки.

Степени извлечения ДДЭ в отдельно приготовленном растворе и в смеси с ДДД составляет около $84 \pm 0,2$ и $81 \pm 5\%$, соответственно. Для ДДД в отдельно приготовленном растворе степень извлечения составляет 87 ± 2 ; а в смеси – $74 \pm 7\%$.

Из полученных результатов видно, что потери ДДЭ и ДДД в ходе очистки составляют 15% в отдельно приготовленных растворах и 20% –

Таблица 2 - Степени извлечения ДДЭ и ДДД

Аналиты	V _{исх} , мл	V _{кон} , мл	m _{исх} , мкг	m _{кон} , мкг	Степень извлечения, %
ДДЭ	50	140	5,67	4,78	84,2
ДДД	50	140	3,98	3,48	87,2
ДДЭ (смесь ДДЭ и ДДД)	50	140	5,55	4,49	80,8
ДДД (смесь ДДЭ и ДДД)	50	140	4,45	3,06	73,9

в смеси. Предположительно, потери аналитов могут быть вызваны процессами их химической трансформации и испарения в процессе очистки, а также накопленной систематической ошибкой хроматографического анализа экспериментальных образцов.

Разработка методики концентрирования

Как было отмечено выше, наиболее эффективное и простое концентрирование аналогичных образцов основано на упаривании растворителя до ультрамалых объемов, для чего необходимо очистить образец от нелетучих соединений матрицы.

Разработанная методика пробоподготовки обеспечивает необходимую степень очистки. Единственной проблемой является контроль конечного объема после концентрирования. Для решения данной проблемы существует несколько способов:

- 1) упаривание досуха и добавление желаемого объема растворителя;
- 2) внесение внутреннего стандарта.

Недостаток первого метода – возможные потери аналитов. Внесение внутреннего стандарта избавляет от необходимости контроля объема и позволяет увеличить точность определения. Однако это приводит к усложнению как самого метода анализа, так и калибровки, а также всех расчетов.

Был предложен третий способ – добавление желаемого объема малолетучего растворителя непосредственно перед концентрированием. Данный растворитель не будет испаряться в

ходе концентрирования, и конечный объем будет строго постоянным.

Технически этап концентрирования было предложено разбить на 2 этапа:

- 1) концентрирование с 50 до 1 мл в стакане на плитке;
- 2) концентрирование с 1 мл до 40 мкл в токе воздуха.

Как показала апробация, данная схема позволяет быстро и эффективно проводить концентрирование очищенных экстрактов, содержащих ДДТ и его метаболиты.

Определение потерь в ходе концентрирования

Неотъемлемой частью этапа концентрирования являются потери аналитов. Их весьма тяжело избежать даже при небольшой разнице температур кипения аналитов и растворителя. Для наиболее летучего аналита, ДДТ, данная разница составляет (более 200°C). Целью данного этапа работы было установить потери ДДЭ и ДДД в ходе этапа концентрирования.

Рабочие растворы, содержащие ДДЭ и ДДД в концентрациях 5 и 1 мкг/л, объемами 50 мл и 1 мл концентрировали упариванием до 1 мл и 40 мкл, соответственно. Образцы анализировали до и после концентрирования. Начальная концентрация (5 мкг/л) была выбрана таким образом, чтобы площади пиков ХОП раствора после концентрирования попали в линейный диапазон градуировочной зависимости.

Как видно из результатов, приведенных в таблице 3, при упаривании элюата с 50 до 1 мл,

Таблица 3 - Потери ДДД и ДДЭ в ходе концентрирования упариванием

Пестициды	V _{исх} , мл	V _{кон} , мл	m _{исх} , нг	m _{кон} , нг	Потери, %
ДДЭ	50	1	140	120	22,7
ДДД	50	1	250	230	10,6
ДДЭ	1	0,04	30	20	28,2
ДДД	1	0,04	70	50	25,8

потери составляют 10-22%, тогда как при концентрировании образца с 1 мл до 40 мкл, потери составляют 25-28%.

Определение предела обнаружения и метрологических характеристик методики выполнения измерений концентрации метаболитов ДДТ в овощах методом ГХ/МС

Пределы обнаружения ДДЭ и ДДД составили 12 и 22 нг/кг, соответственно.

Рассчитанные значения ошибки величин повторяемости для ДДЭ и ДДД не превышают 9,3 и 9,8%, ошибки величин воспроизводимости – 25 и 27%, соответственно в каждой пробе картофеля (таблицы 4-5) [21].

Апробация оптимизированной методики

Семьдесят образцов продуктов питания (овощи, молоко, рыба), отобранные в точках розничной торговли в городе Алматы, были проанализированы на содержание ХОП с использованием оптимизированной пробоподготовки и ГХ-МС. Результаты анализа продуктов питания показали наличие в 55 образцах остаточных количеств ДДТ, ДДЭ и ДДД. Наибольшие концентрации ХОП были обнаружены в образце рыбы, приобретенной в точках розничной торговли и домашнего коровьего молока. Максимальная концентрация ДДЭ (4,43 нг/г) обнаружена в образце рыбы. Максимальная концентрация ДДЭ в

образце молока составила 1,07 нг/г, а ДДД – 2,46 нг/г. Наибольшие концентрации ДДД были зарегистрированы в образцах огурцов (5,2 нг/кг) и рыбы (88,6 нг/кг). Всего, 55 из 70 образцов были загрязнены ХОП. Согласно полученным хроматограммам (рисунки 3-4), эффективность отделения пиков аналитов от матрицы находится на высоком уровне.

Закключение

Таким образом, оптимизирована методика пробоподготовки для определения ДДЭ и ДДД в продуктах питания. Установлено, что 100 мл н-гексана является оптимальным объемом элюента для максимального извлечения метаболитов ДДТ из образцов пищевых продуктов; установлены степени извлечения и потери аналитов в ходе стадии очистки и концентрирования. Степени извлечения в ходе стадии очистки для ДДЭ в отдельно приготовленном растворе и в смеси с ДДД составляет около $84 \pm 0,2$ и $81 \pm 5\%$, соответственно, а для ДДД в отдельном приготовленном растворе степень извлечения составляет 87 ± 2 ; а в смеси – $74 \pm 7\%$. На стадии очистки потери аналитов составляют 15% при концентрировании экстрактов до 40 мкл - 25%. Пределы воспроизводимости определения ДДЭ и ДДД не превышают 25 и 27%, соответственно. Пределы обнаружения ДДЭ и ДДД снижены до

Таблица 4 - Значения величин повторяемости, воспроизводимости и их пределов для методики определения ДДЭ в образцах картофеля

№ п/п	Среднее Содержание ХОП в пробе, X_m , нг/кг	СКО, показатель повторяемости, S_m	Предел повторяемости, r_{nm}		СКО, $S_{R_{nm}}$	Показатель воспроизводимости, σ_{Rm}	Предел воспроизводимости, R_m	
			нг/кг	%			нг/кг	%
1	49,5	1,6	4,3	8,7	12	4,4	12	25
2	404	13,2	33	8,1	83	11,1	83	21
3	2470	100	278	9,3	515	190	520	17

Таблица 5 - Значения величин повторяемости, воспроизводимости и их пределов для методики определения ДДД в образцах картофеля

№ п/п	Среднее содержание ХОП в пробе, X_m , нг/кг	СКО, показатель повторяемости, S_m	Предел повторяемости, r_{nm}		СКО, $S_{R_{nm}}$	Показатель воспроизводимости, σ_{Rm}	Предел воспроизводимости, R_m	
			нг/кг	%			нг/кг	%
1	82,3	2,5	6,7	8,2	23	8	23	27
2	384	14	38	9,8	102	36,5	102	26
3	5624	174	482	8,6	1237	446	1237	22

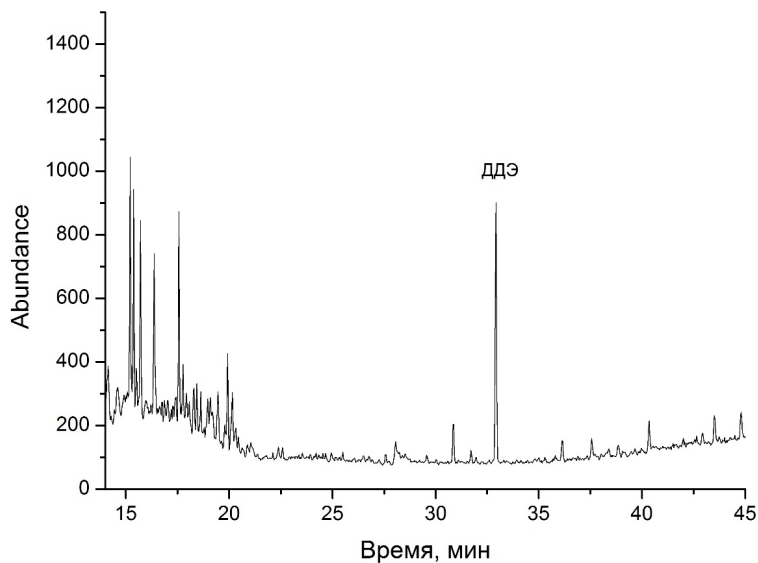


Рисунок 3 – Хроматограмма экстракта из образца рыбы (вобла, Балхаш) по 246 (ДДЭ) иону

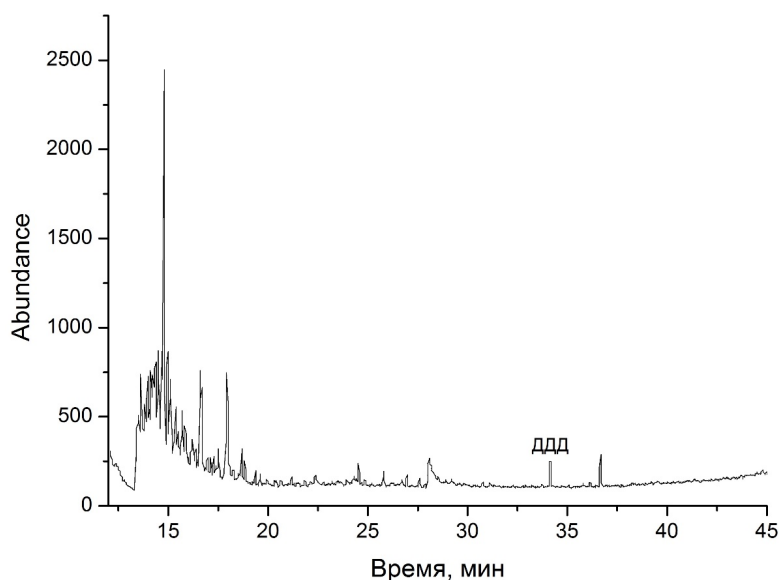


Рисунок 4 – Хроматограмма экстракта из образца рыбы (вобла, Балхаш) по 235 (ДДД) иону

12 и 22 нг/кг, соответственно. Проведено обследование продуктов питания животного и растительного происхождения с г. Алматы с помощью оптимизированной методики пробоподготовки. Наибольшие концентрации ХОП обнаружены в

образце коровьего молока и рыбы. Определены величины повторяемости, воспроизводимости и их пределов для методики выполнения измерений концентраций ДДЭ и ДДД в продуктах питания.

Благодарности

Работа выполнена в рамках проекта «Разработка базы методических подходов к решению вопросов продовольственной безопасности на основе физико-химических и биологических исследований» (Министерство образования и науки Республики Казахстан).

Литература

- 1 Fedorov L, Yablokov A. Pesticides. The Chemicals Weapon that Kills Life. – Sofia-Moscow: Pensoft, 2004. - 137 p. ISBN 954-642-205-3.
- 2 Котелевцев С.В. Мутагенные и канцерогенные соединения в окружающей среде: возможность контроля и потенциальные опасности // Жизнь без опасностей. Здоровье. Профилактика. Долголетие. – 2009. – № 4-1. – С.62-71
- 3 Сайлауханулы Е., Кенесов Б., Батырбекова С., Хамитова К., Дзекунов В., Карлсен Л., Наурызбаев М. Решение вопросов по стойким органическим загрязнителям // Промышленность Казахстана. – 2012. – Т.2, №71. – С. 46-51.
- 4 Официальный сайт FAO. - www.fao.org.
- 5 Апсеметова М.А., Кужукеева М.Б., Бердичева М.В. Оценка безопасности пищевых продуктов в Республике Казахстан и рекомендации по усовершенствованию контроля // Здоровье и болезнь. – 2010. – №6 (91). – С. 20-22.
- 6 Нажметдинова А.Ш. Загрязненность продуктов питания остаточными количествами пестицидов и нитратов // Здоровье и болезнь. – 2009. – № 4. – С. 138-139.
- 7 ГОСТ 30349-96. Плоды, овощи и продукты их переработки. Методы определения остаточных количеств хлорорганических пестицидов. – Введ.1996-10-04. - М.: Изд-во стандартов, 2003. – 8 с.
- 8 ГОСТ 23452-79. Молоко и молочные продукты. Методы определения остаточных количеств хлорорганических пестицидов. – Введ.1991-12-29. – М.: Изд-во стандартов, 1991.
- 9 МУК 3151-84. Методические указания по избирательному газохроматографическому определению хлорорганических пестицидов биологических средах (моче, крови, жировой ткани и грудном женском молоке). – М.: Изд-во стандартов, 1984.
- 10 МУК 2142-80. Методические указания по определению хлорорганических пестицидов в воде, продуктах питания, кормах и табачных изделиях методом хроматографии в тонком слое. – М.: Изд-во стандартов, 1984.
- 11 МУ 1222-75. Определение хлорорганических пестицидов в мясе, мясопродуктах и животных жирах хроматографией в тонком слое. – М.: Изд-во стандартов, 1984.
- 12 EN 15741:2009. Animal feeding stuffs – Determination of OC-pesticides and PCB's by GC/MS. April, 2009
- 13 EPA 8082A Method. Polychlorinated biphenyls by gas chromatography. November, 2000. – 46 p.
- 14 EPA 8080A Method. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls by gas chromatography. September, 1994. - 46 p.
- 15 EN 1528: 1996-1. Determination of pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) – Part 1: General. November, 1996.
- 16 EN 1528: 1996-2. Determination of pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) – Part 2: Extraction of fat, pesticides, PCBs, and determination of fat content. November, 1996.
- 17 EN 1528-3: 1996. Determination of pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) – Part 3: Clean-up methods. November, 1996.
- 18 EN 1528-4: 1996. Determination of pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) – Part 4: Determination, confirmatory tests, miscellaneous.
- 19 ISO 8260:2008. Milk and milk products. Determination of organochlorine pesticides and polychlorobiphenyls. Method using capillary gas-liquid chromatography with electron- capture detection. – ISO. – 2009. – 24 p.
- 20 Beyer A., Biziuk M. Applications of sample preparation techniques in the analysis of pesticides and PCBs in food // Food Chemistry. – 2008. – Vol. 108. – P.669–680. DOI: 10.1016/j.foodchem.2007.11.024
- 21 ПМГ 61-2003. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. Введен 01.01.2005. – М., 2004. – 125 с.

References

- 1 Fedorov L, Yablokov A (2004) Pesticides. The Chemicals Weapon that Kills Life. – Pensoft, Sofia-Moscow. – ISBN 954-642-205-3.
- 2 Cotelevcev SV (2009) Life without danger. Health. Prevention. Longevity [Zhizn bez opasnostey. Zdorove. Profilaktika. Dolgoletie] 4-1:62-71. (in Russian).
- 3 Sailaukhanuly E, Kenessov B, Batyrbekova S, Khamitova K, Dzekunov V, Carlsen L, Nauryzbayev M (2012) Kazakhstan Industry [Promyshlennost Kazakhstana] 2:46-51
- 4 FAO official website. - www.fao.org
- 5 Apsemetova M, Kuzhukееva M, Berdichev M (2010) Health and Disease [Zdorov'e i bolezni] 6:20-22. (in Russian).
- 6 Nazhmetdinova A (2009) Health and Disease [Zdorov'e i bolezni] 4:138-139. (in Russian).
- 7 GOST 30349-96. Fruits, vegetables and derived products. Methods for the determination of residues of organochlorine pesticides. Izdatelstvo Standartov, Moscow, Russia, 2003. (in Russian)
- 8 GOST 23452-79. Milk and milk products. Methods for the determination of residues of organochlorine pesticides. Izdatelstvo Standartov, Moscow, Russia, 1991. (in Russian)
- 9 MUK 3151-84. Methodological guidelines for electrol gas chromatographic determination of organochlorine pesticides biological fluids (urine, blood, adipose tissue and breast milk). Izdatelstvo Standartov, Moscow, Russia, 1984. (in Russian)
- 10 MUK 2142-80. Methodological guidance for determining organochlorine pesticides in water, food, feed and tobacco products by thin-layer chromatography. Izdatelstvo Standartov, Moscow, Russia, 1984. (in Russian)

- 11 MU 1222-75. Determination of organochlorine pesticides in meat, meat products and animal fats in a thin layer chromatography. Izdatelstvo Standartov, Moscow, Russia, 1984 (in Russian).
- 12 EN 15741:2009. Animal feeding stuffs – Determination of OC-pesticides and PCB's by GC/MS. April, 2009
- 13 EPA 8082A Method. Polychlorinated biphenyls by gas chromatography. November, 2000. –P.46.
- 14 EPA 8080A Method. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls by gas chromatography. September, 1994. - P.46
- 15 EN 1528: 1996-1. Determination of pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) – Part 1: General. November, 1996.
- 16 EN 1528: 1996-2. Determination of pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) – Part 2: Extraction of fat, pesticides, PCBs, and determination of fat content. November, 1996.
- 17 EN 1528-3: 1996. Determination of pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) – Part 3: Clean-up methods. November, 1996.
- 18 EN 1528-4: 1996. Determination of pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) – Part 4: Determination, confirmatory tests, miscellaneous.
- 19 ISO 8260:2008. Milk and milk products. Determination of organochlorine pesticides and polychlorobiphenyls. Method using capillary gas-liquid chromatography with electron- capture detection.
- 20 Beyer A, Biziuk M (2008) Food Chem 108:669–680. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.11.024>
- 21 RMG 61-2003. Measures of accuracy, correctness, precision methods of quantitative chemical analysis. Methods of Evaluation. Izdatelstvo Standartov, Moscow, Russia, 2004.



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

DOI 10.15328/chemb_2014

<http://bulletin.chemistry.kz/>



УДК 541.13

Г.А. Сейлханова*, Е.Ж. Усипбекова, А. Березовский, А.П. Курбатов

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

*E-mail: g_seilkhanova@mail.ru

Электрохимическое поведение таллия в различных электролитах

Изучено электрохимическое поведение таллия на стеклоуглеродном электроде в сульфатных, нитратных и ацетатных растворах. Методом циклической вольтамперометрии исследована кинетика процессов разряда-ионизации таллия, установлена природа лимитирующей стадии катодного восстановления металла. Анализ зависимости величин токов от скорости перемешивания и от скорости развертки потенциала показал квазиобратимость исследуемых электродных реакций. На основе поляризационных кривых для исследуемых систем рассчитаны условные выходы по току для различных скоростей развертки. Максимальный выход таллия по току характерен для сульфатного электролита. Установлено, что в сульфатных, нитратных, ацетатных электролитах параллельно с осаждением таллия происходит выделение водорода.

Ключевые слова: таллий, стеклоуглерод, разряд-ионизация, электродный процесс, выход по току.

Г.А. Сейлханова, Е.Ж. Усипбекова, А. Березовский, А.П. Курбатов

Таллийдің әртүрлі электролиттердегі электрохимиялық қасиеті

Таллийдің шыныкөміртек электродында сульфат, нитрат және ацетатты ерітінділерінде электрохимиялық қасиеті зерттелінді. Циклді вольтамперметрия әдісі арқылы таллийдің зарядталу-иондану үрдісінің кинетикасы зерттелініп, металдың катодтық тотықсыздануының лимиттеуші сатысының табиғаты анықталынды. Ток шыңының айналу жылдамдығы және айналдыру жылдамдығы шамасына тәуелділігі негізінде зерттелінген электродтық реакциялар қайтымды екені анықталынды. Таллийдің максималды ток шығымы сульфатты электролитке тән.

Түйін сөздер: таллий, шыныкөміртек, зарядталу-иондану, электродты үрдіс, ток бойынша шығым.

G.A. Seilkhanova, E.Zh. Ussipbekova, A. Berezovsky, A.P. Kurbatov

Electrochemical behavior of thallium in various electrolytes

The electrochemical behavior of thallium on glassy carbon electrode in sulfate, nitrate and acetate solutions was studied. The sweep rate and mixing on the process of thallium discharge-ionization was investigated by method of cyclic voltammetry. Also, the nature of the limiting step of the cathodic reduction of metal was defined. Analysis of depending on the rate of the mixing and rate of the potential sweep showed the quasiinvertibility of electrode reactions. On the basis of the polarization curves for the systems studied were calculated conditional outputs current for different scan speed. The highest output of thallium by current is typical for sulfate electrolyte. Hydrogen evolution was found out to take place in sulphate, nitrate, acetate electrolytes parallel to precipitate the thallium.

Key words: thallium, glassy carbon, discharge ionization, electrode process, output by the current.

Введение

С развитием новейших отраслей науки и техники резко возросла потребность в редких и

редкоземельных металлах, используемых в различных отраслях производства и обеспечивающих экономическую и оборонную безопасность

любого государства. Сегодня трудно назвать область техники, которая не применяла бы редкие металлы, их сплавы и разнообразные соединения. В частности, металлический таллий используют для получения подшипниковых и легкоплавких сплавов, в полупроводниках, в качестве источника β -излучений (в радиоизотопных приборах). Известно, что сплавы, содержащие таллий, обладают повышенной износостойкостью, инертностью по отношению к кислотам, легкоплавкостью [1, 2]. Следует отметить, что высокая токсичность и летучесть соединений таллия не являются принципиальными препятствиями для использования композиций на его основе в технике [3-5].

Рассеянные редкие металлы, к которым относятся Ga, In, Tl, в основном находятся в форме изоморфной примеси в минералах других элементов и извлекаются попутно из отходов металлургического и химического производства. Поэтому особую актуальность представляют исследования, направленные на разработку экологически безопасных технологий получения чистого таллия, а также его соединений. Наиболее перспективными являются электрохимические методы. Так, в работе [6] анодные поляризационные кривые на вращающемся гладком поликристаллическом таллиевом электроде исследованы в щелочных, сульфатных и ацетатных растворах с различными значениями ионной силы (0,01 – 1,2) и pH (0,5 – 13,8), содержащих добавки 0,1 – 10 мМ Tl_2SO_4 , в области перенапряжений до 0,15 В. Авторами работы [7] проведены исследования электрохимического поведения таллия в растворе 0,25 М HCl на галлиевом и ртутном электродах. Однако обобщенно-критический анализ литературы указывает на недостаточное количество публикаций, посвященных электрохимическому поведению и рафинированию таллия, что обусловлено, вероятно, высокой токсичностью ионов таллия, а также сложностями технологического осуществления его очистки. В связи с этим особую актуальность представляют исследования в области электрохимических методов получения таллия высокой чистоты.

С целью разработки оптимального технологического режима проведения процессов электрорафинирования таллия на первом этапе необходимо исследование его электрохимического поведения в различных электролитах, установление влияния природы электролитов,

условий электролиза на катодные и анодные процессы [8]. В настоящей работе представлены результаты исследования электрохимического поведения таллия в сернокислых, нитратных и ацетатных растворах на стеклоуглеродном электроде, которые могут быть использованы для оптимизации технологии рафинирования черного таллия.

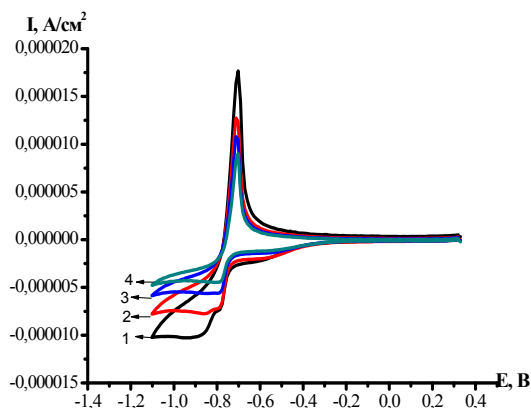
Экспериментальная часть

Измерения проведены на потенциостате – гальваностате AUTOLAB-30 с компьютерной станцией управления. В качестве рабочего электрода был использован стеклоуглеродный электрод (СУ, площадь электрода составляла 1 см²), в качестве вспомогательного электрода (сравнения) – хлорсеребряный электрод. Стандартные растворы таллия (I) готовили из $TlNO_3$, Tl_2SO_4 , CH_3COOTl согласно методикам, описанным в работе [9]. Циклические поляризационные кривые получены при различных скоростях развертки (концентрация солей таллия составляет 10⁻⁴ моль/л). В качестве фоновых электролитов использованы нитрат, сульфат, ацетат натрия. Для установления лимитирующей стадии электрохимического процесса эксперименты были проведены при различных скоростях перемешивания раствора. Исследуемые растворы перемешивались с помощью магнитной мешалки с определенной скоростью перемешивания.

Результаты и их обсуждение

С целью установления закономерностей катодного осаждения и анодного растворения таллия были сняты поляризационные кривые при различных скоростях развертки (концентрация солей таллия 10⁻³ моль/л), которые представлены на рисунках 1-3. Как видно из представленных рисунков, на поляризационных кривых в катодной области наблюдается волна при потенциале -0,80- (-0,85)В, соответствующая процессу восстановления таллия ($Tl^+ + 1e \rightarrow Tl^0$), а дальше происходит выделение водорода. На обратном ходе поляризационной кривой наблюдается анодный пик при потенциале -0,70В, который соответствует растворению осажденного таллия. Уменьшение скорости развертки потенциала приводит к некоторому уменьшению плотности тока как катодного, так анодного процессов, что может свидетельствовать о диффузионном контроле.

Обладая различными поверхностно-активными и гидратирующими характеристиками,



1 – 50, 2 – 20, 3 – 10, 4 – 5 мВ/с

Рисунок 1 - Циклические поляризационные кривые Ti_2SO_4 на стеклоуглеродном электроде при разных скоростях развертки, $c=10^{-4}$ моль/л

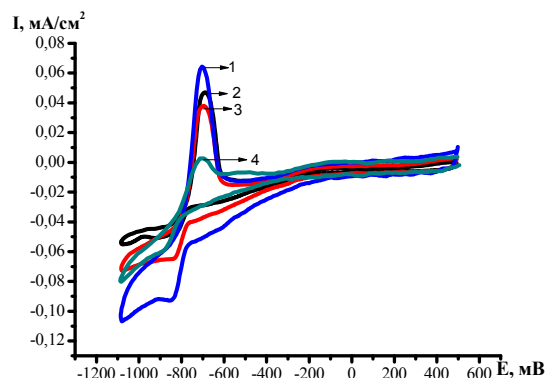
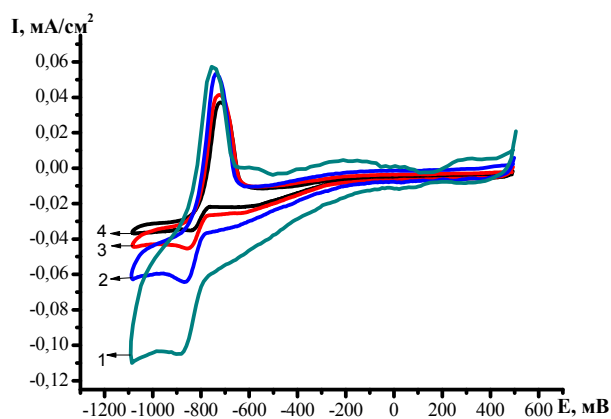


Рисунок 2 - Циклические поляризационные кривые TiNO_3 на стеклоуглеродном электроде, электроде, при разных скоростях развертки, $c=10^{-4}$ моль/л



1 – 50, 2 – 20, 3 – 10, 4 – 5 мВ/с

Рисунок 3 - Циклические поляризационные кривые TiAc на стеклоуглеродном электроде, при разных скоростях развертки, $c=10^{-4}$ моль/л

нитрат-, ацетат-, сульфат-анионы оказывают специфическое влияние на электрохимическое поведение ионов таллия (I) [10]. Как известно, органические соединения с полярными группами, в частности ацетат-анион, проявляют поверхностно-активные свойства, в отличие от неорганических анионов. Адсорбируясь на поверхности катода, ацетат-анионы внедряются между обкладками двойного электрического слоя и вытесняют из него катионы, увеличивая его толщину.

На основе полученных поляризационных кривых были рассчитаны условные выходы по току, которые рассчитали по отношению количества электричества, затраченного на процесс окисления таллия к количеству электричества, затраченного на процесс восстановления таллия, для исследуемых систем с фоновыми электролитами, которые представлены в таблице 1. Как видно из представленной таблицы, с ростом скорости развертки потенциала в системе с участием ацетат-анионов выход по

току уменьшается, что, вероятно, обусловлено его поверхностно-активными свойствами. На стеклоуглероде в сульфатных электролитах величина выхода металла по току больше, чем в других системах, потому что в сульфатных электролитах протекает меньше побочных реакций. В случае нитратных растворов малая величина выхода по току, вероятно, обусловлена процессами восстановления нитрат ионов

($\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$), для ацетатных электролитов причина связана с возможностью органического аниона, вследствие его поверхностной активности, встраиваться в двойной электрический слой, в результате чего изменяется его строение. Установлено, что в сульфатных, нитратных, ацетатных электролитах параллельно с осаждением таллия происходит выделение водорода.

Таблица 1 – Условные выходы по току таллия, рассчитанные на стеклоуглероде в сульфатных, нитратных и ацетатных электролитах (с фоновыми электролитами)

Электрод	Скорость поляризации, мВ/с	Условный выход по току таллия из ацетатного электролита, %	Условный выход по току таллия из нитратного электролита, %	Условный выход по току таллия из сульфатного электролита, %
Стеклоуглерод –СУ, ($C_{\text{электролитов}} = 10^{-3}$ моль/л)	50	14	32	60
	20	22	42	73
	10	24	31	53
	5	31	25	51

Исходя из полученных результатов, для дальнейших исследований выбран сульфатный электролит с использованием фонового электролита (Na_2SO_4) на стеклоуглероде.

Для установления природы лимитирующей стадии процессов осаждения ($\text{Tl}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Tl}^0$) и растворения ($\text{Tl}^0 \rightarrow \text{Tl}^+ + 1\text{e}^-$) таллия проведен анализ зависимости величины тока пика таллия от скорости развертки потенциала.

Как видно из рисунка 7, с повышением величины скорости развертки наблюдается рост тока пиков. Это может указывать на диффузионный режим протекания электродных процессов, так как при увеличении скорости развертки наблюдается линейная зависимость плотности тока в анодных и катодных процессах от корня квадратного из скорости развертки.

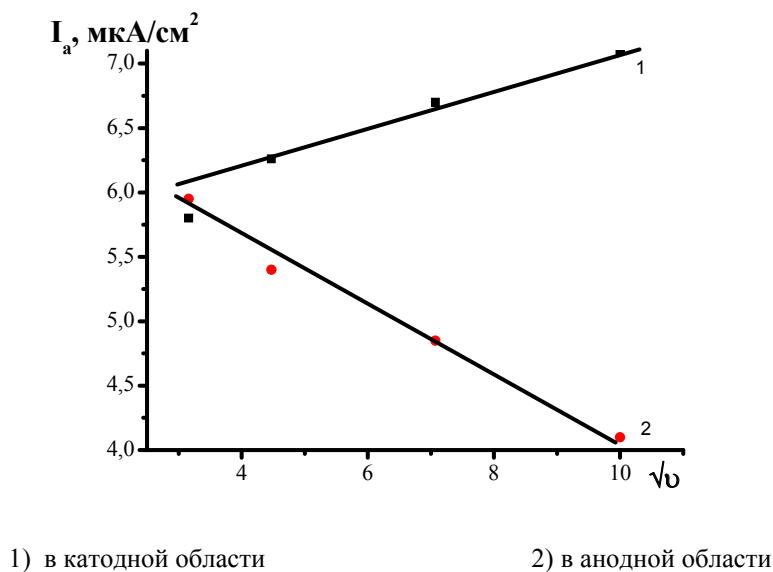


Рисунок 7 – Зависимость величин токов пиков от корня квадратного из скорости развертки (Tl_2SO_4 , $c = 10^{-4}$ моль/л)

С целью подтверждения природы лимитирующей стадии электродного процесса проведены исследования по влиянию скорости перемешивания раствора на ход поляризационных зависимостей (рисунок 8). Как видно из полученных поляризационных кривых, с увеличением скорости перемешивания электролита наблюдается рост токов восстановления таллия. При этом наблюдается линейная зависимость плотности тока в анодных и катодных процессах от корня квадратного из скорости перемешивания, что также подтверждает диффузионную природу катодного процесса. В анодных процессах пики прописываются как результат растворения осажденного таллия, которые имеют острый вид (рис. 8), что указывает на кинетическую природу исследуемого процесса. В случае диффузионного режима, как известно, анодные пики имеют более пологий вид. Разница между потенциа-

ми катодного и анодного процессов (100 мВ) свидетельствует, вероятно, о квазиобратимости.

Заключение

Изучено электрохимическое поведение таллия на стеклоуглеродном электроде в сульфатных, нитратных и ацетатных растворах. Установлена линейная зависимость плотности тока в анодных и катодных процессах от корня квадратного из скорости развертки и скорости перемешивания раствора, что указывает на то, что электрохимический процесс восстановления таллия протекает в диффузионном режиме, а анодный процесс по характеру пиков имеет, вероятно, кинетическую природу. Максимальный условный выход по току таллия характерен для сульфатного раствора, что обусловлено меньшим вкладом побочных реакций. Полученные результаты исследования электрохимического поведения таллия могут быть полезны при разработке технологии его рафинирования.

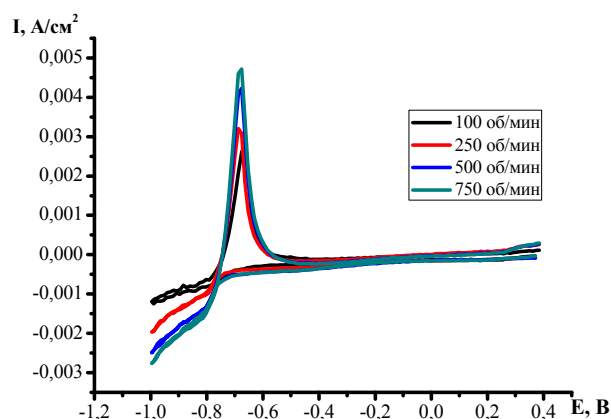


Рисунок 8 - Циклические поляризационные кривые Tl_2SO_4 на стеклоуглеродном электроде при разных скоростях перемешивания раствора, $v = 20$ мВ/с, $c = 10^{-3}$ моль/л

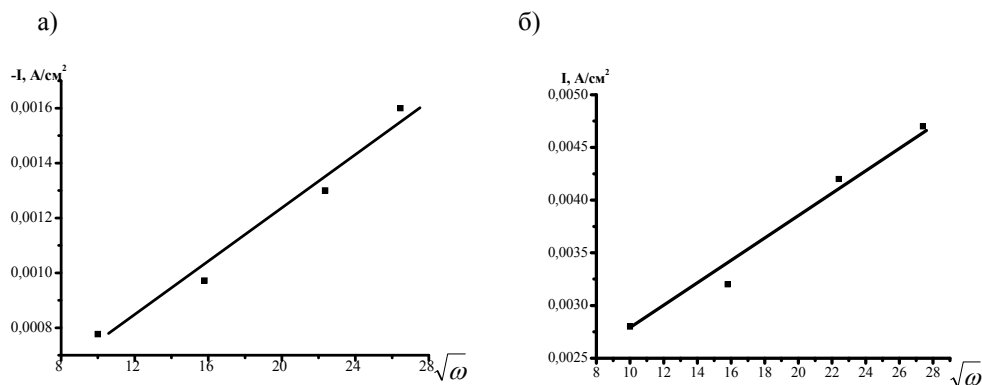


Рисунок 9 – Зависимость плотности тока катодных (а) и анодных (б) пиков от $\sqrt{\omega}$, где ω – скорость перемешивания (Tl_2SO_4 , $c = 10^{-4}$ моль/л)

Авторы выражают благодарность к.х.н., доценту кафедры аналитической, коллоидной химии и технологии редких элементов КазНУ им. аль-Фараби Серикбаеву Б.А. за помощь при постановке и планировании эксперимента.

Работа выполнена в рамках проекта «Разработка электрохимического рафинирования индия и таллия из полиметаллического сырья Казахстана».

Литература

- 1 Харитонов С.В., Зарембо В.И. Ионселективный электрод для определения таллия (III) в форме комплексоната // Журнал аналитической химии. – 2005. – Т.60, №11. – С.1187-1192.
- 2 Cheraghi S., Taher M.A., Fazelirad H. Voltammetric sensing of thallium at a carbon paste electrode modified with a crown ether // Microchimica Acta. – 2013. – Vol.180. - P.1157–1163.
- 3 De Leenheer A., Nelis H., Lambert W. Fat-soluble vitamins // Encyclopedia of Analytical Science, Edited by Townshend A. – London: Academic Press, 1995. – Vol. 9.
- 4 Moeschlin S. Thallium poisoning // Clinical Toxicology. – 1980. – Vol.17. - P.133–146
- 5 Limon-Petersen J.G., Streeter I., Rees N.V., Compton R.G. Voltammetry in Weakly Supported Media: The Stripping of Thallium from a Hemispherical Amalgam Drop. Theory and Experiment // Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – Vol.112. - P.17175–17182
- 6 Козина С.А. Инверсионная вольтамперметрия таллия на ртутном пленочном электроде // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т 58, №10. – С.1067-1071.
- 7 Васильев С.Ю., Цирлина Г.А., Петрий О.А.. Влияние состава раствора на кинетику активного растворения таллия // Электрохимия. -Левицкая С.А., Алдамжарова С.Х., Зебрева А.И. Электрохимическое поведение таллия на ртутном и галлиевом электродах // Известия АН КазССР. Серия химическая. -Калинкин И.П. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. – СПб.: АНО НПО «Мир и Семья», 2002. – Ч. I. - 964 с.
- 8 Батенков В.А. Электрохимия полупроводников: учебное пособие. -Haritonov SV, Zarembo VI (2005) Journal of Analytical Chemistry 60:1056-1061.
- 9 Cheraghi S, Taher MA, Fazelirad H (2013) Microchimica Acta 180:1157–1163.
- 10 De Leenheer A, Nelis H, Lambert W (1995) Fat-soluble vitamins. Encyclopedia of Analytical Science, Vol.9, Ed. A. Townshend, Academic Press, London-San Diego. P.5382-5392. ISBN: 0122267001.
- 11 Moeschlin S (1980) Clinical Toxicology 17:133–146.
- 12 Limon-Petersen JG, Streeter I, Rees NV, Compton RG (2008) J Phys Chem C 112:17175–17182.
- 13 Kozina SA (2003) J Anal Chem 58:1067-1071.
- 14 Vassiliev SY, Tsirlina GA, Petrii OA (1995) Electrochemistry [Elektrokhimiya] 31:163-168. (In Russian)
- 15 Levitskaya S.A., Aldamjarova S.H., Zebreva A.I. (1983) News of the Academy of Sciences of Kazakh SSR. Chemical series [Izvestiya Akademii Nauk Kazakhskoi SSR] 36:26-287 (In Russian).
- 16 Kalinkin IP (2002) The new handbook chemist and technologist. Analytical chemistry [Novyyi spravochnik himika i tehnologa. Analiticheskaya himiya], Part I. ANO NPO “Mir i semya”, St. Petersburg, Russia. (In Russian) ISBN: 5943650466
- 17 Batenkov VA (2002) Electrochemistry of semiconductors: Textbook [Elektrokhimiya poluprovodnikov: Uchebnoe posobie], 2nd edition. Publishing house of Altay State University, Barnaul, Russia. (In Russian)



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

DOI 10.15328/chemb_2014

<http://bulletin.chemistry.kz/>



УДК 546.13:546.571:546.05+53.091

¹Ф.Х. Уракаев, ²М.М. Буркитбаев, ²Б.Б. Татыкаев,
²Б.М. Уралбеков*

¹Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева СО РАН, Россия, г. Новосибирск

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

*E-mail: bulat.ural@gmail.com

Получение наночастиц хлорида серебра механической обработкой системы $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{AgNO}_3-\text{NH}_4\text{NO}_3$

Реализацией обменной механохимической реакции $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{AgNO}_3 + z \text{NH}_4\text{NO}_3 = (z+1) \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{AgCl}$ при $z = z_1 = 7.22$ и $z = z_2 = 3.64$ получены наночастицы хлорида серебра в матрице нитрата аммония – разбавителя и одного из конечных продуктов реакции. Показано образование двойной соли $\text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ – промежуточного продукта механической активации. Рассмотрены возможности получения свободных наночастиц AgCl , обусловленные высокой термической стабильностью хлорида серебра по сравнению с другими компонентами системы и установлено достаточно широкое распределение наночастиц по размерам. Рассчитаны фазовый состав продукта механической активации и размеры блоков когерентного рассеяния L для наночастиц AgCl : $L(z_2) = 132 \text{ nm}$; $L(z_1) = 151 \text{ nm}$.

Ключевые слова: механохимия, метод разбавления конечным продуктом, нитраты аммония и серебра, хлорид аммония, хлорид серебра, наночастицы.

Ф.Х. Уракаев, М.М. Буркитбаев, Б.Б. Татыкаев, Б.М. Уралбеков

$\text{NH}_4\text{Cl}-\text{AgNO}_3-\text{NH}_4\text{NO}_3$

жүйесін механикалық өңдеу арқылы күміс хлориді нанобөлшектерін алу

$z=z_1=7.22$ және $z=z_2=3.64$ жағдайында $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{AgNO}_3 + z \text{NH}_4\text{NO}_3 = (z+1) \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{AgCl}$ алмасу механохимиялық реакциясын жүзеге асыру нәтижесінде сұйылтқыш және реакцияның соңғы өнімдерінің бірі болып табылатын аммоний нитраты матрицасында күміс хлориді нанобөлшектері синтезделді. Механикалық активтеудің аралық өнімі – $\text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ қостұзының түзілуі көрсетілді. Күміс хлоридінің жүйедегі басқа компоненттерге қарағанда жоғары термиялық тұрақтылығына негізделі отырып бос AgCl нанобөлшектерін синтездеу мүмкіндіктері қарастырылды.

Түйін сөздер: механохимия, соңғы өніммен араластыру әдісі, аммоний және күміс нитраттары, аммоний хлориді, күміс хлориді, нанобөлшектер.

F.Kh. Urakaev, B.B. Tatykaev, M.M. Burkitbayev, B.M. Uralbekov*

Preparation of silver chloride nanoparticles by a mechanical treatment of the system

$\text{NH}_4\text{Cl}-\text{AgNO}_3-\text{NH}_4\text{NO}_3$

Silver chloride nanoparticles dispersed within ammonium nitrate matrix have been prepared through exchange mechanochemical reaction $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{AgNO}_3 + z \text{NH}_4\text{NO}_3 = (z+1) \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{AgCl}$ at various z coefficients $z_1 = 7.22$ and $z_2 = 3.64$. The intermediate compound of $\text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ were recorded after mechanochemical processing of studied system. By using simultaneous TG and DSC measurements possibilities to prepare silver chloride in its free form have been discussed by using thermal treatment. Also, broad distribution of nanoparticle on the sizes was shown. Phase composition of the product of mechanical activation and block sizes of coherent scattering L for AgCl nanoparticles: $L(z_2) = 132 \text{ nm}$; $L(z_1) = 151 \text{ nm}$ were calculated.

Key words: mechanochemistry, dilution method with end product, ammonium and silver nitrate, ammonium chloride, silver chloride, nanoparticles.

Введение

Известны всего два метода получения наночастиц галогенидов серебра, в которых используются методы механохимии. В первом [1, 2] наночастицы иодида серебра были получены длительной механической активацией (МА) в планетарной мельнице AgI , полученного из водного раствора. Во втором [3] наноразмерные кристаллиты $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{I}$ были получены растиранием порошковой смеси йода, меди и серебра.

В представленной статье для механохимического синтеза наночастиц хлорида серебра впервые предлагается использовать метод МакКормика [4, 5], имеющий коммерческое

значение [6] и основанный на разбавлении растворимых в воде исходных реагентов также водно-растворимым нецелевым продуктом реакции [7-12].

Эксперимент

Для получения наночастиц хлорида серебра реакцией $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{AgNO}_3 + z \text{NH}_4\text{NO}_3 = (z+1) \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{AgCl}$ были использованы следующие методы МА исходной шихты: растирание в ступке, см. например [3]; обработка в лабораторной вращающейся мельнице, ее кинематика и динамика мелющих тел представлена в [13].

Значения параметра разбавления z рассчитывались по известным формулам [10, 14]:

$$z_1 = \rho_3 [\rho_2 M_1 - 0.0937 \rho_1 M_2] / 0.0937 \rho_1 \rho_2 M_3 = 7.22; \quad (1)$$

$$z_2 = 2.28 \rho_3 (\rho_2 M_1 + \rho_1 M_2) / \rho_1 \rho_2 M_3 = 3.64, \quad (2)$$

где M_i и ρ_i – молекулярные веса и плотности реагентов ($i=1$, NH_4Cl , $M_1 = 53.49$, $\rho_1 = 1.53$ г/см³; $i=2$, AgNO_3 , 169.87, 4.35) и разбавителя ($i=3$, NH_4NO_3 , 80.04, 1.72). Укажем, что формулы (1) и (2) были выведены на основе сопоставления значений твердости (h) реагентов, $h(\text{NH}_4\text{Cl})$ и $h(\text{AgNO}_3)$, и разбавителя, $h(\text{NH}_4\text{NO}_3)$. Если материал разбавителя самый твердый или не самый пластичный, допустим, например, что соотношение твердости компонентов смеси такое: $h(\text{NH}_4\text{NO}_3) \approx h(\text{AgNO}_3) > h(\text{NH}_4\text{Cl})$, тогда нужно использовать значение z по (1). При равных значениях твердости компонентов рекомендуется также применять значение $z = z_1$. Если же материал разбавителя имеет наименьшую твердость, например, $h(\text{NH}_4\text{Cl}) \approx h(\text{AgNO}_3) > h(\text{NH}_4\text{NO}_3)$, тогда допустимо использование значения z по (2). К сожалению, в литературе нам не удалось найти значение твердости AgNO_3 , поэтому в опытах применялись оба значения z .

Растирание в агатовой ступке

Опыт проводился при $z = z_2$. Массы исходных компонентов были: $m_1 = 70.2$ мг; $m_2 = 224.6$ мг; $m_3 = 381$ мг. Навеска шихты составляла $m = m_1 + m_2 + m_3 = 832.2$ мг. Суммарное время растирания было 30 минут.

Обработка в лабораторной вращающейся мельнице

Опыт проводился при $z = z_1$. Применялся цилиндрический (внешний диаметр 8.54 см, объем 300 см³) фарфоровый барабан. В качестве подвижных мелющих тел были использованы керамические цельпесбы (цилиндры с закругленными торцами, диаметром 1.25 см, высотой 1.32 см, средней массой 7.62 г и числом 46, общий вес загрузки составлял 350.49 г). Навески исходных компонентов были $m_1 = 467$ мг, $m_2 = 1484$ мг, $m_3 = 5049$ мг, шихты $m = 7000$ мг. МА проводилась 4 часа при числе оборотов барабана в минуту, равном 120 (меньше критического значения [13]).

Термический анализ (термогравиметрия, ТГ, и дифференциальный сканирующий анализ, ДСК) осуществлялся прибором NETZSCH 449F3A-0372-M в диапазоне температур 20–1000°C при скорости нагрева 10°K/мин в атмосфере азота. Другие характеристики: прободержатель – DSC/TGStdS/S; тигель – DSC/TG pan Al_2O_3 ; пределы корр. / диап. измер. – ТГ, 000/35000 мг, ДСК – 000/5000 мкВ. В качестве примера на рисунке 1 показаны результаты анализа продуктов МА исследуемой системы.

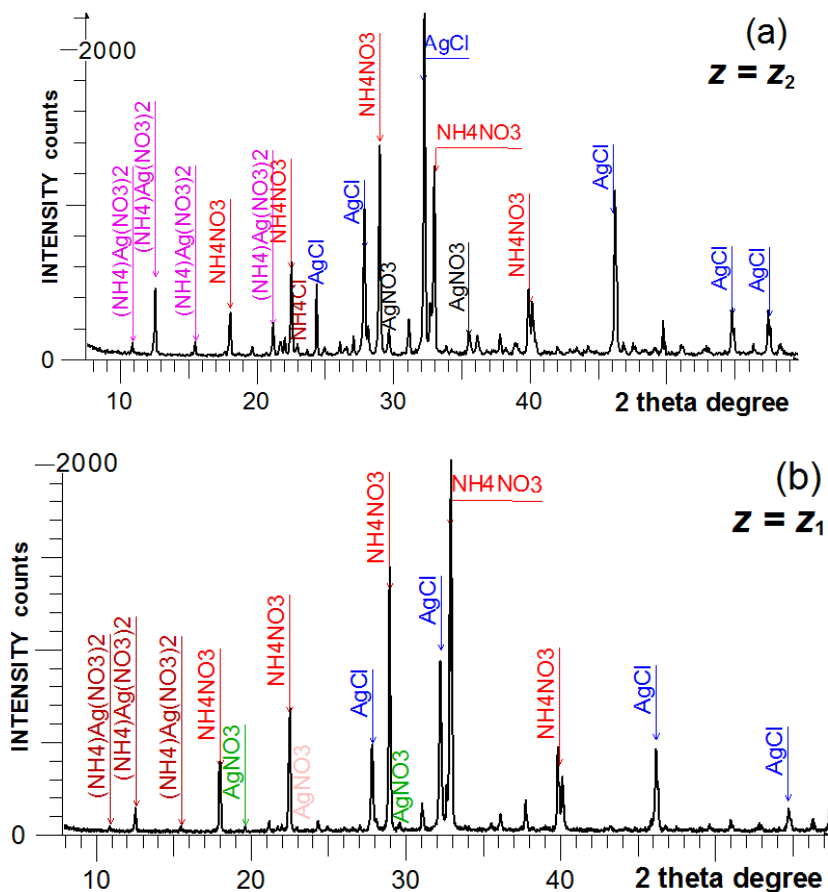


Рисунок 1 – Результаты рентгенофазового анализа в диапазоне углов $2\theta = 4\div 96^\circ$ для МА образцов после: (а) - растирания; (б) - обработки во вращающейся мельнице

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов был получен на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker AXS) с использованием медного излучения с монохроматором на дифрагированном пучке. Режим съемки образца: напряжение на рентгеновской трубке 40 кВ при токе 40 мА. Шаг сканирования $2\theta = 0.02^\circ$, время информации в точке при этом шаге 1 секунда. Во время съемки осуществлялось вращение образца в своей плоскости со скоростью 60 об/мин. Предварительная обработка данных РФА для определения углового положения, интенсивностей рефлексов и фазового состава проводилась программой EVA.exe. Также при проведении фазового анализа использовалась программа PCPDFWIN с базой данных PDF-2. Полуколичественный анализ фазового состава образца проводился безстандартным методом ссылочных интенсивностей (Reference Intensity Ratio, RIR).

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) образцов производилась прибором

SEM Quanta 3D 200i (FEI company) в условиях высокого вольтажа и вакуума.

Результаты и обсуждение

Проведенные эксперименты и анализ полученных результатов свидетельствуют, что в исследуемой системе достаточно легко и быстро инициируется механически стимулированная реакция синтеза хлорида серебра. В этом смысле интерес представляет тщательное изучение данных рисунка 2, поскольку продукты МА могут содержать как исходные, так и конечные компоненты реакции, некоторые из которых, в частности частицы AgCl, ожидаются в наноструктурированном состоянии. Поэтому сопоставление результатов термического анализа продуктов МА с таковыми для исходных компонентов системы могут дать исключительно ценную информацию.

Отметим некоторые важные свойства компонентов изучаемой системы на рисунке 2:

- *хлорид аммония* (рисунок 2а) – наряду с ориентационным фазовым переходом [15,16], см. первый пик, имеет место общеизвестная и полная сублимация (возгонка) при $\sim 340^\circ\text{C}$;

- *нитрат серебра* испытывает ряд фазовых переходов [16], плавится при $\sim 210^\circ\text{C}$, а выше 300°C разлагается преимущественно по реакции $\text{AgNO}_3 = \text{Ag} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$, что подтверждается эндотермическим эффектом плавления серебра $\sim 960^\circ\text{C}$ (рисунок 2б);

- *нитрат аммония*, наряду с хлоридом аммония (рисунок 2а), является термически нестабильным компонентом [17] и разлагается без остатка при $\sim 320^\circ\text{C}$ (рисунок 2с);

- *хлорид серебра* светочувствителен, но термически устойчив [18], плавится при $\sim 455^\circ\text{C}$ и находится в жидком состоянии (рисунок 2д) вплоть до кипения при $\sim 1550^\circ\text{C}$.

Поразительное отличие свойств водно-нерастворимого целевого продукта (AgCl) от остальных компонентов системы дает нам возможность получать его в свободном виде, в том числе и наночастицы, как методом промывки продуктов МА водой [7-12], так и термическим отжигом [19]. Ниже будут рассмотрены термические свойства, фазовый состав и морфология продуктов МА, полученных вышеописанными методами.

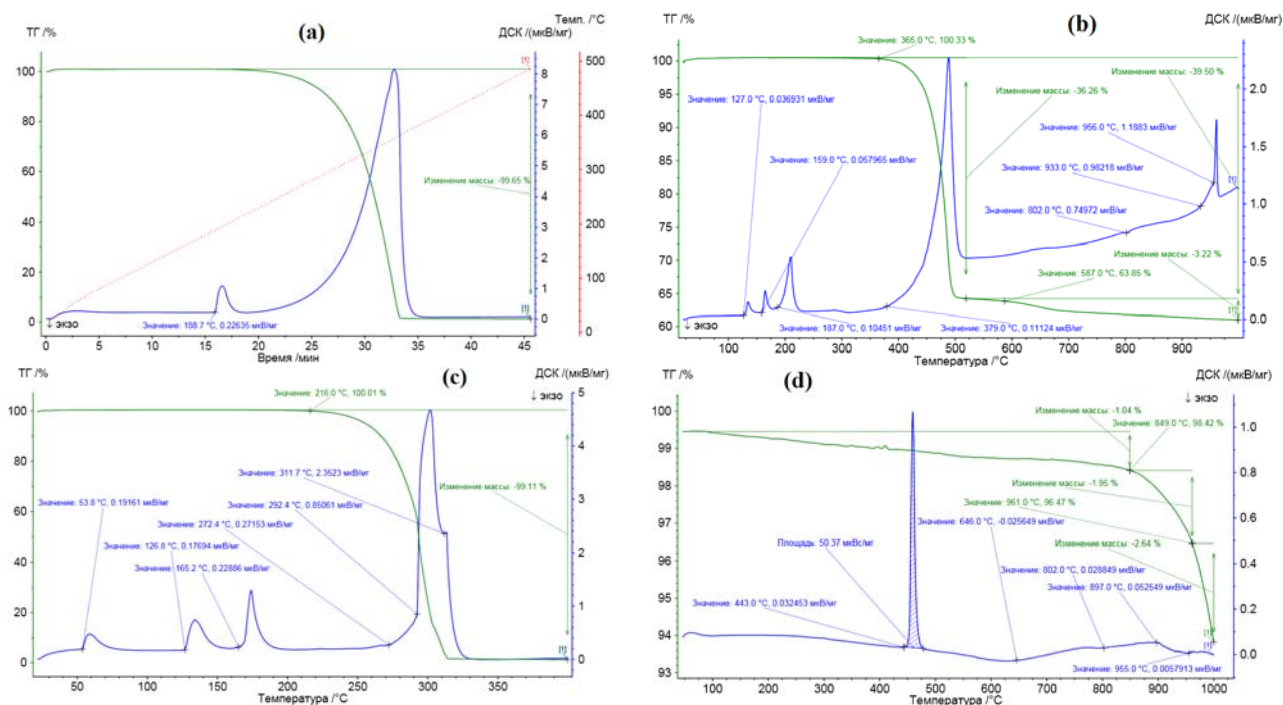


Рисунок 2 – Данные термического анализа исходных и конечных компонентов исследуемой системы: (а) - NH_4Cl ; (б) - AgNO_3 ; (с) - NH_4NO_3 ; (д) - AgCl (порошок, полученный нами стандартным методом осаждения из водного раствора)

Растирание в ступке

На рисунке 1 показаны линии РФА продуктов МА. При обработке данных рисунка 1а были получены следующие результаты полуколичественного расчета фазового состава: NH_4NO_3 – 74.9%; AgCl – 12.6%; $(\text{NH}_4)\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ – 6.6%; AgNO_3 – 3.0%; NH_4Cl – 2.9%. Видно, во-первых, что реакция не прошла до конца, а во-вторых, обнаруживается образование про-

межуточного продукта МА – двойной соли $(\text{NH}_4)\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ [20].

Что касается морфологии целевого продукта AgCl , то приведем другие результаты обработки данных рисунка 1а, в частности, размеры кристаллитов L и микродеформации кристаллической решетки ε для AgCl составили: $L = 132$ нм; $\varepsilon = 0.2\%$. Таким образом, можно констатировать образование наночастиц AgCl даже

при использовании практически важного для различных применений метода растирания порошков [21].

Термический анализ продуктов МА показан на рисунке 3. Для продукта растирания (рисунок 3а) видно, что данные ТГ и ДСК представляют собой некую суперпозицию таковых для компонентов изучаемой системы, см. рисунок 2. Для продукта растирания отличия обусловлены двумя обстоятельствами:

наличием двойной соли $(\text{NH}_4)\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$; различием в количественном соотношении компонентов системы. Сопоставляя данные рисунков 2b и 2с с рисунком 3а, можно отметить, что термические свойства двойной соли подобны таковым свойствам исходных реактивов – AgNO_3 и NH_4NO_3 , поскольку температурный интервал после разложения и двойной соли до температуры плавления AgCl существенно не изменился.

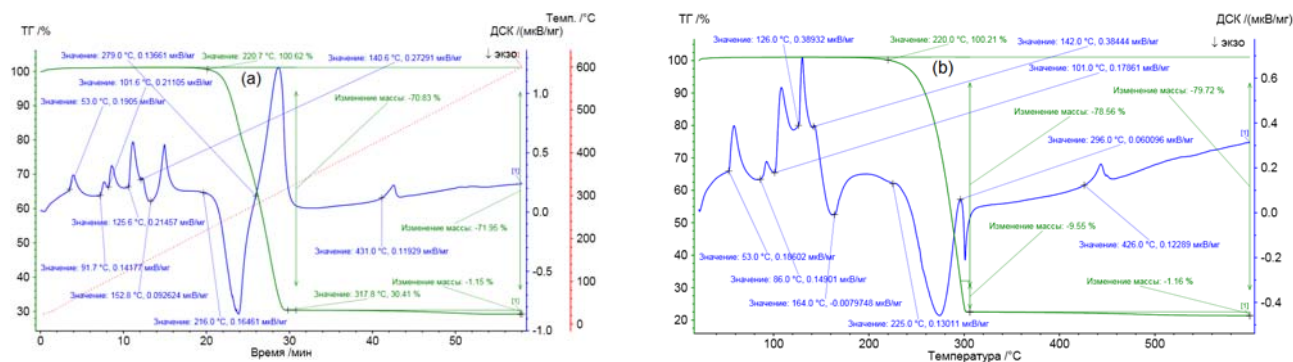


Рисунок 3 – Результаты термического анализа механически активированных образцов после: (а) - растирания; (b) - обработки во вращающейся мельнице

Лабораторная вращающаяся мельница

Судя по соответствующим сравнительным характеристикам рисунков 1а и 3а с рисунками 2b и 3b, различия в исследуемых свойствах продуктов растирания ($z = z_2$) и обработки в лабораторной вращающейся мельнице ($z = z_1$) незначительны. Отличия обусловлены только существенно отличающимися расчетными значениями z , повлекшими за собой подобные изменения и в количественном соотношении компонентов системы.

Обработка данных рисунка 1b дает следующие значения полуколичественного расчета фазового состава для МА образца: NH_4NO_3 – 88.8%; AgCl – 6.9%; $(\text{NH}_4)\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ – 2.2%; AgNO_3 – 1.1%; NH_4Cl – 1.0%. Видно, что реакция также не прошла до конца. Размеры блоков когерентного рассеяния L и микро-искажений ϵ для наночастиц AgCl составили: $L = 151$ нм; $\epsilon = 0.18\%$.

При обсуждении полученных результатов, как при растирании, так и обработке во

вращающейся мельнице, сделаем акцент на снимки СЭМ и кривые ТГ. Анализ изображений СЭМ (рисунок 4) численно подтверждает измеренные размеры наночастиц AgCl таковым, рассчитанным методом РФА из данных рисунка 1а и рисунка 1b. Снимки СЭМ имеют одинаковый размер, но морфология продуктов МА должна определяться параметром разбавления z : рисунок 4а, $z = z_2 = 3.64$; рисунок 4b, $z = z_1 = 7.22$. Поэтому кажущаяся одинаковая плотность наночастиц, показанных на этих фотографиях иллюзорна, поскольку масштабные метки отличаются по размерам примерно так же, как отношение z_1 / z_2 (при увеличении масштабной метки на рисунке 4b плотность наночастиц уменьшится). На снимках также видно, см. численные метки, что имеется достаточно широкий интервал распределения частиц по размерам: от десятков до сотен нм.

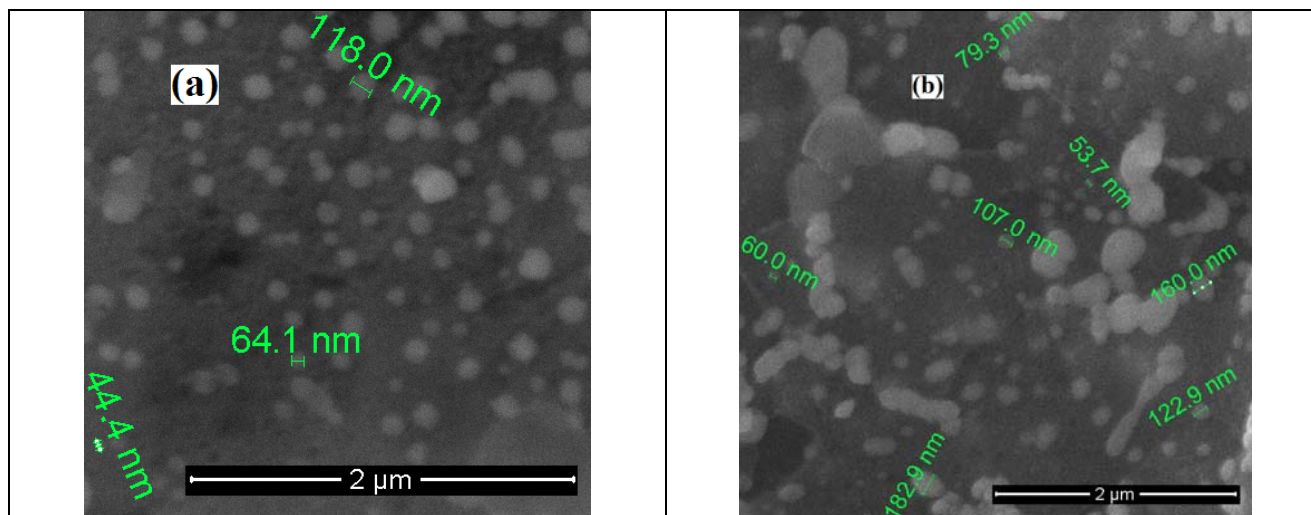


Рисунок 4 – Изображения МА образцов, снятые сканирующей электронной микроскопией: (а) - растирание; (б) - обработка во вращающейся мельнице

При сопоставлении рисунка 3а (потеря веса образца до температуры плавления AgCl равна 70.83%, после плавления – 71.95%) и рисунка 3б (78.56% и 79.72%, соответственно) видно, что отличие в потерях весов обусловлено только разными значениями параметра разбавления z . Остаточный продукт, скажем, после достижения температуры 400°C будет представлять не только наночастицы AgCl , но и серебро (рисунок 2б), поскольку в продуктах МА имеется хоть и небольшое, но достаточное количество (в %) двойной соли, $(\text{NH}_4)\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ – 6.6 / 2.2, и нитрата серебра, AgNO_3 – 3.0 / 1.1%, обусловленное не полнотой механохимического синтеза. Поэтому для получения наночастиц AgCl в свободном виде методом отжига продукта МА необходимо добиваться полного протекания исследуемой реакции. Это было достигнуто механической активацией в планетарной мельнице, эффективность механического воздействия в которой на 1-2 порядка величин превышает таковые при растирании и во вращающейся мельнице. Результаты этих исследований составят предмет следующего сообщения.

Заключение

Растиранием порошков ($z = z_2 = 3.64$) и обработкой в лабораторной вращающейся мельнице ($z = z_1 = 7.22$) осуществлен синтез наночастиц хлорида серебра по реакции $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{AgNO}_3 + z \text{NH}_4\text{NO}_3 = (z+1) \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{AgCl}$ методом разбавления конечным продуктом. По данным рентгенофазового анализа рассчитаны фазовый состав продукта механической активации и размеры блоков когерентного рассеяния L для наночастиц AgCl : $L(z_2) = 132$ нм; $L(z_1) = 151$ нм. Полученные значения подтверждены данными электронной сканирующей микроскопии, и установлено достаточно широкое распределение наночастиц по размерам. По результатам термического анализа компонентов системы и продуктов механической активации определен температурный интервал для получения наночастиц AgCl в свободном виде.

Благодарности

Авторы выражают искреннюю признательность В.И. Антонюку и Н.Р. Гусейнову за помощь и содействие в проведении аналитических работ.

Литература

- 1 Hawari N.L., Johan M.R. Synthesis and characterizations of AgI nanoparticles via mechanochemical reaction // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol.509, Is.5. – P.2001-2006.
- 2 Johan M.R., Leng T.S. Hawari N.L., Suan S. Phase transition and complex impedance studies of mechano-chemically synthesized AgI-CuI solid solutions // International Journal of Electrochemical Science. – 2011. – Vol.6, Is.12. – P.6235-6243.
- 3 Mohan D.B., Sunandana C.S. Nanophases in mechanochemically synthesized AgI-CuI system: Structure, phase stability and phase transitions // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2004. – Vol.65, Is.10. – P.1669-1677.

- 4 McCormick P.G., Tsuzuki T., Robinson J.S., Ding J. Nanopowders synthesized by mechanochemical processing // *Advanced Materials*. – 2001. – Vol.13, Is.12-13. – P.1008-1010.
- 5 McCormick P.G., Tsuzuki T. Recent developments in mechanochemical nanoparticle synthesis // *Materials Science Forum*. – 2002. – Vol.386-388. – P. 377-386.
- 6 Tsuzuki T. Commercial scale production of inorganic nanoparticles // *International Journal of Nanotechnology*. – 2009. – Vol.6, Is.5-6. – P.567-578.
- 7 Dodd A.C., McCormick P.G. Factors affecting the particle size of powders synthesised by mechanochemical processing // *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*. – 2003. – Vol.15-16. – P.545-552.
- 8 Tsuzuki T., McCormick P.G. Mechanochemical synthesis of nanoparticles // *Journal of Materials Science*. – 2004. – Vol.39, Is.16-17. – P.5143-5146.
- 9 Tsuzuki T., Schäffel F., Muroi M., McCormick P.G. α -Fe₂O₃ nano-platelets prepared by mechanochemical/thermal processing // *Powder Technology*. – 2011. – Vol.210, Is.3. – P.198-202.
- 10 Urakaev F.Kh. Scientific principles for preparation nanoscale particles by the exchange mechanochemical reactions (overview) // *International Journal of Computational Materials Science and Surface Engineering*. – 2011. – Vol.4, Is.4. – P.347-373.
- 11 Achimovičová M., Godočíková E., Baláž P., Kováč J., Šatka A. Influence of soluble salt matrix on mechanochemical preparation of PbS nanoparticles // *Reviews on Advanced Materials Science*. – 2008. – Vol.18, Is.3. – P.216-220.
- 12 Sompech S., Nuntiya A. Influence of soluble salt matrix on mechanochemical synthesis of lanthanum cobaltate nanoparticles // *Oriental Journal of Chemistry*. – 2012. – Vol.28, Is.1. – P.319-325.
- 13 Уракаев Ф.Х., Шевченко В.С., Катранова З.А., Кетегенов Т.А. Моделирование влияния формы мелющих тел на процессы механической активации веществ // *Материаловедение*. – 2007. – № 3. – С. 13-17.
- 14 Urakaev F.Kh. Mechanochemical synthesis of nanoparticles by a dilution method: optimization of the composition of a powder mixture // *Mendelev Communications*. – 2011. – Vol. 21, Is.5. – P.266-269.
- 15 Балагуров А.М., Козленко Д.П., Савенко Б.Н., Глазков В.П., Соменков В.А. Нейтронографическое исследование структурных изменений в галогенидах аммония ND₄Br и ND₄Cl при высоких давлениях // *Физика твердого тела*. – 1998. – Т.40, №1. – С.142-146.
- 16 Olszak-Humienik M. On the thermal stability of some ammonium salts // *Thermochimica Acta*. – 2001. – Vol.378, Is.1-2. – P.107-112.
- 17 Zamali H., Rogez J., Bergman C., Mathieu J.C. Heat capacities and enthalpies of transition of AgNO₃ // *Thermochimica Acta*. – 1998. – Vol.311, Is.1-2. – P.37-41.
- 18 Tiwari J.P., Rao C.R.K. Template synthesized high conducting silver chloride nanoplates // *Solid State Ionics*. – 2008. – Vol.179, Is.9-10. – P.299-304.
- 19 Billik P., Čaplovičová M. Synthesis of nanocrystalline SnO₂ powder from SnCl₄ by mechanochemical processing // *Powder Technology*. – 2009. – Vol.191, Is.3. – P.235-239.
- 20 Zobetz E. Die Kristallstruktur der isotypen Verbindungen KAg(NO₃)₂, NH₄Ag(NO₃)₂ und RbAg(NO₃)₂ // *Monatshefte für Chemie*. – 1980. – Vol.111, Is.6. – P.1253-1263.
- 21 Исаков П.М. Качественный химический анализ руд и минералов методом растирания порошков. – М.: Госгеолог-техиздат, 1955. – 183 с.

References

- 1 Hawari NL, Johan MR (2011) *J Alloy Compd* 509:2001-2006.
- 2 Johan MR, Leng TS, Hawari NL, Suan S (2011) *Int J Electrochem Sc* 6:6235-6243.
- 3 Mohan DB, Sunandana CS (2004) *J Phys Chem Solids* 65:1669-1677.
- 4 McCormick PG, Tsuzuki T, Robinson JS, Ding J (2001) *Adv Mater* 13:1008-1010.
- 5 McCormick PG, Tsuzuki T (2002) *Mater Sci Forum* 386-388:377-386.
- 6 Tsuzuki T (2009) *Int J Nanotechnol* 6:567-578.
- 7 Dodd AC, McCormick PG (2003) *J Metastab Nanocryst* 15-16:545-552.
- 8 Tsuzuki T, McCormick PG (2004) *J Mater Sci* 39:5143-5146.
- 9 Tsuzuki T, Schäffel F, Muroi M, McCormick PG (2011) *Powder Technol* 210:198-202.
- 10 Urakaev FKh (2011) *International Journal of Computational Materials Science and Surface Engineering* 4:347-373.
- 11 Achimovičová M, Godočíková E, Baláž P, Kováč J, Šatka A (2008) *Rev Adv Mater Sci* 18:216-220.
- 12 Sompech S, Nuntiya A (2012) *Oriental Journal of Chemistry* 28:319-325.
- 13 Urakaev FKh, Shevchenko VS, Katranova ZA, Ketegenov TA (2007) *Materials Science [Materialovedenie]* 3:13-17.
- 14 Urakaev FKh (2011) *Mendelev Commun* 21:266-269.
- 15 Balagurov AM, Kozlenko DP, Savenko BN, Glazkov VP, Somenkov VA (1998) *Phys Solid State* 40:127-131. <http://dx.doi.org/10.1134/1.1130251>
- 16 Olszak-Humienik M (2001) *Thermochim Acta* 378:107-112.
- 17 Zamali H, Rogez J, Bergman C, Mathieu JC (1998) *Thermochim Acta* 311:37-41.
- 18 Tiwari JP, Rao CRK (2008) *Solid State Ionics* 179:299-304.
- 19 Billik P, Čaplovičová M (2009) *Powder Technol* 191:235-239.
- 20 Zobetz E (1980) *Monatsh Chem* 111:1253-1263.
- 21 Isakov PM (1955) Qualitative chemical analysis of ores and minerals by powder strituring [Kachestvennyiy himicheskiy analiz rud i mineralov metodom rastiraniya poroshkov]. Gosgeologtekhizdat, Moscow, Russia. ISBN: 200000045678



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

DOI 10.15328/chemb_2014

<http://bulletin.chemistry.kz/>



УДК.541.124

Х.К. Оспанов

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы
E-mail: Habibulla.Ospanov@kaznu.kz

Роль кислорода в гидрохимическом процессе растворения минералов (сульфидов и оксидов металлов)

В статье рассмотрены различные взгляды ученых о роли кислорода в условиях растворения минералов (сульфидов, оксидов металлов) в гидрохимическом процессе, также автором представлено собственное видение этого процесса. Показана возможность сравнения реакционной способности минералов на основе сравнения величин средней атомной энергии образования твердых веществ (минералов) по отношению к данному реагенту в присутствии кислорода. Показано и подтверждено экспериментально, что в зависимости от сродства данного металла или минерала к кислороду наблюдается определенная последовательность изменения скорости окисления сульфидов кислородом.

Ключевые слова: растворение минералов, гидрохимический процесс, реакционная способность минералов, средняя атомная энергия образования минералов.

Х.К. Оспанов

Минералдарды (метал сульфидтері мен тотықтары) еріту гидрохимиялық үдерістеріндегі оттегінің рөлі

Келтірілген қысқаша шолуда минералдарды (сульфидтер, тотықтар, металлдар) еріту гидрохимиялық үдерістеріндегі оттегінің әсері және сол туралы ғалымдардың және автордың көзқарастары қарастырылған. Оттегінің қатысуымен қатты заттардың (минералдардың) берілген реагент бойынша орташа түзілу атомдық энергиялары негізінде минералдардың реакциялық қабілеттерін салыстыру мүмкіндігі көрсетілген. Минералдың немесе металдың оттегіге ұқсастығына байланысты сульфидтердің оттегімен тотығу жылдамдығының белгілі бір өзгерісі табылған және тәжірибе ретінде расталған.

Түйін сөздер: минералдардың еруі, гидрохимиялық үдерістер, минералдардың реакциялық қабілеті, орташа түзілу атомдық энергиялары.

Kh.K. Ospanov

Role of oxygen in hydrochemical processes during dissolution of minerals (sulphides, oxides and metals)

The paper represents a brief review about oxygen influence on hydrochemical dissolution of mineral (metal sulfides and oxides) and outlooks of authors and scientists about these processes. The possibility of comparison of mineral reactivity based on average atomic energy of mineral formation with respect to the reagent in the presence of oxygen was shown. The certain sequence of the rate of sulfide oxidation with oxygen was found out and confirmed experimentally to be in depending on affinity of this metal or mineral to oxygen.

Key words: mineral dissolution, hydrochemical process, mineral reactivity, average atomic energy of mineral formation.

Основные объекты исследования, рассматриваемые в данной статье, – сульфиды, оксиды низшей степени окисления, самородные металлы и окисленные минералы, являющиеся составной частью минерального сырья.

Сульфиды – один из важнейших классов неорганических соединений. Сульфидные руды являются ценным сырьем цветной металлургии, поскольку в них содержится большая часть мировых запасов черных, цветных, редких и благородных металлов. Сульфиды широко используются в технике полупроводников и люминофоров, аналитической химии, химической технологии, гидротехнике, машиностроении, в легкой промышленности и в медицине. Перспективны также физические и физико-технические свойства сульфидов: термоэлектрические, магнитные, смазочные, каталитическая активность и др. [1-11]. Поэтому систематическое исследование поведения, как отдельных сульфидов, так и их смесей в различных комплексообразующих реагентах в отсутствие и в присутствии кислорода представляет значительный практический и теоретический интерес. Так, в гидрометаллургическом процессе кислород необходим для увеличения извлечения и является одним из факторов повышения скорости окисления сульфидов. Это, в свою очередь, приводит к повышению степени извлечения металлов из сульфидов, особенно при автоклавном выщелачивании меди, цинка, кобальта и других металлов.

В то же время наличие кислорода в условиях химического обогащения, т.е. селективного последовательного растворения одного минерала или группы минералов в присутствии других (особенно когда сульфиды обладают весьма близкими химическими свойствами) нежелательно, так как при этом нарушается избирательность процесса растворения при одновременном присутствии сульфидов, оксидов и металлических фаз.

В условиях геохимического процесса роль кислорода огромна, особенно при формировании новых окисленных минералов того или иного металла. При этом утверждают, например, что образование малахита и азурита происходит за счет окисления сульфидов, растворенных кислородом в водной среде в присутствии углекислого газа. Но такое утверждение носит дискуссионный характер, так как кислород является весьма слабым окислителем. Так, для разрыва молекул кислорода $O - O$ требуется значи-

тельное количество энергии. Энергия разрыва связи (D_0) для $O - O$ составляет 493,7 кДж/моль. По нашему мнению, при контакте двух сульфидов во влажной среде возникает гальваническая пара, в которой более электроположительный минерал (сульфид) играет роль катода, а более отрицательный – анода. Возникающие разности потенциалов вызывают растворение менее положительных сульфидов. Например, в системе пирит – сульфиды меди во влажной среде растворение последних объясняется возникновением разных потенциалов. Вследствие более положительного электродного потенциала, пирит играет роль окислителя по отношению к сульфидам меди. Авторы предполагают, высокий анодный потенциал пирита определяется его способностью интенсивно хемосорбировать активировать молекулярный кислород [12, 15].

Таким образом, из всего сказанного следует, что из совокупности процессов гальванического эффекта между сульфидами образуется малахит и азурит, и аналогично – другие окисленные соединения, и более быстро, нежели вышеприведенный химический процесс окисления сульфидов растворенным кислородом. Возможно наличие двух процессов при формировании новых окисленных минералов. Для последовательного растворения минералов (соединений) в качестве селективных растворителей используются водные растворы неорганических и органических веществ. В этих растворах содержится определенное количество растворенного кислорода (10^{-4} моль/л), являющегося окислителем. Поэтому сульфиды, некоторые оксиды и металлы в присутствии кислорода, хотя медленно, но подвергаются окислению [12, 15].

В условиях же флотации сульфидных руд показана связь природной флотуемости сульфидов с их способностью сорбировать кислород, стадийностью самого процесса сорбции кислорода и ее кинетическими особенностями [3].

Механизм окисления сульфидных минералов объясняется в работах многих авторов процессами, происходящими на поверхности минералов. Так, при воздействии растворенного кислорода на поверхности сульфидных минералов образуются промежуточные продукты окисления «полисульфиды-полисульфаты» тяжелых металлов, которые обуславливают их реакционную способность.

И.П. Плаксин [3] указывает, что большое значение в условиях флотации при окислении имеет сорбция кислорода на поверхности при перемешивании на границе раздела твердое тело – жидкость. При действии кислорода наблюдается гидрофобизация поверхности сульфидов. Поверхность сульфидов тяжелых металлов в момент ее образования (при добавлении или измельчении) не гидрофобна. Сорбция кислорода, происходящая быстро, может превратить поверхность сульфида в той или иной степени в гидрофобную. Максимум гидрофобизации зависит от химической активности данного вещества по отношению к кислороду.

Воздействие кислорода на разные сульфиды различно. Это зависит от различия реакционной способности сульфидов. Вслед за сорбцией начинается химическое взаимодействие кисло-

рода с поверхностью сульфида (хемосорбция), окисление поверхности с образованием оксид-



Происходит гидролиз поверхности сульфидов, в дальнейшем сероводород окисляется кислородом до сульфата.

В работах ряда авторов делались попытки установить механизм окисления сульфидных минералов путем изучения продуктов реакций с

ной пленки. Взаимодействие определяется как составом – отношение числа атомов металла к числу атомов серы, так и структурой кристаллической решетки. По мере возрастания содержания серы (увеличения отношения S/M) и усложнения кристаллической структуры сульфидов происходит переход от электронной проводимости к полупроводниковой. Присутствие участков с электронной и дырочной проводимостью создает неэквипотенциальность электрического действия кислорода на поверхности сульфидных минералов в результате гидратации [12].

В работе [3] сделан вывод, что при соприкосновении сульфидов с водой, содержащей растворенные газы, окисление сульфидов начинается с взаимодействия с водой, а не с кислородом. Это взаимодействие описывается реакцией:

растворами различных реагентов в присутствии или в отсутствие растворенного кислорода [4-8].

Разложение сульфидов без окислительно-восстановительных процессов может осуществляться по схеме [5]:



При участии кислоты или при участии едких щелочей:

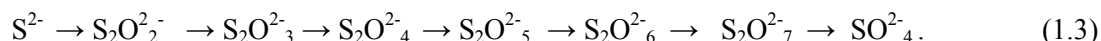


Конечными продуктами растворения и окисления сульфидов в воде в присутствии кислорода являются сульфаты. Освобождающиеся в этих условиях из твердой фазы ионы металла переходят в раствор. Однако имеется предположение, что обнаруживаемые формы ионов металла не соответствуют первичным формам, образующимся в момент перехода катиона в раствор. При этом механизм процесса усложняется, если содержащийся в составе сульфида металл может и окисляться.

Существует мнение, что основным процессом при окислении сульфидов является окисление серы, которое обычно протекает сложно.

Сера может существовать не только в различных степенях окисления от -2 до +6, но и в различных полиморфных модификациях. В результате окисления сульфида могут образоваться полисульфиды, свободная сера, тиосульфаты, полиитионаты, сульфит- и сульфат-ионы и т.д., причем в растворе обычно присутствуют одновременно несколько форм соединений серы. Предполагают, что окисление сульфидных минералов до сульфата происходит не сразу, а через последовательные стадии. Это предположение подтверждено в работах А.Н. Зеликмана [9]. Реакции окисления серы в нейтральных и щелочных средах протекают ступенчато с образо-

ванием промежуточных веществ по схеме:



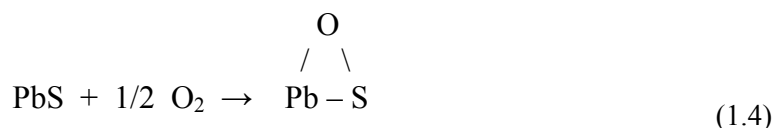
В кислой среде окисление S^{2-} идет только до элементарной серы.

Основными параметрами, определяющими образование той или иной промежуточной формы, являются температура и pH раствора.

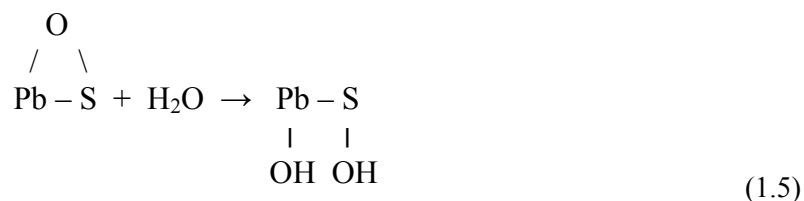
Процессы окисления сульфидов в водных растворах в присутствии кислорода очень сложны. В настоящее время в основном рассматриваются

два механизма этих процессов. Согласно адсорбционному механизму предполагается, что вначале происходит адсорбция молекул кислорода на поверхности сульфида, затем образование активного комплекса и его распад с образованием конечных продуктов. По утверждению И.Е. Андерсена, окисление сульфидов в растворе щелочи протекает через следующие стадии [5]:

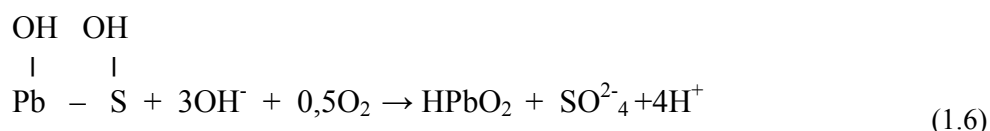
1. Адсорбция и диссоциация кислорода на поверхности сульфидов:



Гидратация атомарного кислорода, адсорбированного на поверхности сульфида, с образованием активированного комплекса:

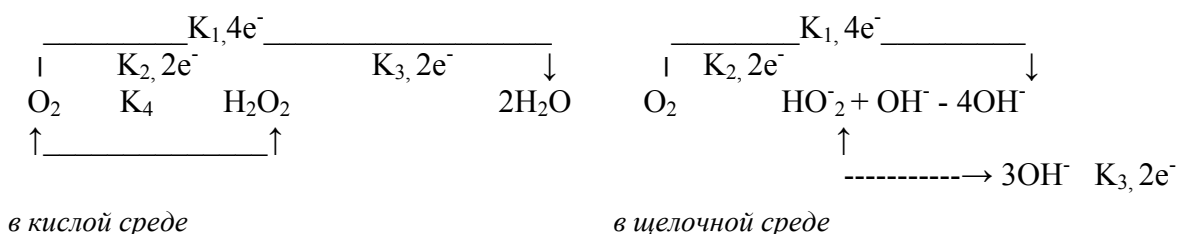


2. Образование конечных продуктов реакции:

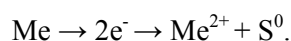


Основой другого механизма окисления сульфидов является представление обэлектро-

химической природе процесса, т.е. о катодном восстановлении кислорода по схеме:



и анодном растворении сульфидов:



Электрохимическое растворение минералов происходит за счет образования гальванических пар: чем больше различие в величинах электродного потенциала, тем интенсивнее процессы электрохимического растворения, особенно для материалов с заметной электронной (дырочной) проводимостью

Из двух предложенных механизмов предпочтительным для объяснения процессов, протекающих в условиях гидрохимического растворения, является адсорбционный; многие экспериментальные данные по окислению сульфидов объясняются наличием растворенного кислорода. Электрохимическое восстановление также предполагает стадию адсорбции и десорбции. Одно может не отрицать другого.

Согласно гипотезе о роли радикалов в процессе окисления, предложенной Н.Н. Семеновым, [10] активность кислорода в окислительных процессах объясняется не активностью самой молекулы, а свойствами радикально-цепных реакций, т.е. свойствами атома О и радикала $R-O-O^{\cdot}$.

Экспериментально установлено, что в условиях флотации при наличии основного флотореагента ксантогенат не адсорбируется сульфидными минералами в отсутствие кислорода. Активные центры для адсорбции ксантогената создаются кислородом, который мгновенно хемосорбируется и диссоциирует на атомы вследствие неоднородности (электронная, дырочная) сульфидных минералов. [3]

Другим примером в пользу подтверждения адсорбционного оксидного механизма являются результаты исследования автором различных сульфидов [12, 15].

Характер взаимодействия сульфидов рения с раствором гидроксида натрия в присутствии растворенного кислорода, особенно пероксида водорода, дает возможность предполагать, что

эта реакция протекает по сложному механизму в несколько стадий.

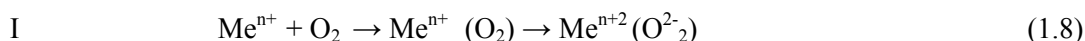
Большая глубина и скорость реакции сульфидов рения (особенно гептасульфида) с пероксидом водорода в щелочной среде в сравнении с реакцией в гидроксиде натрия в присутствии растворенного кислорода могут объясняться различием окислительных свойств атомарного и молекулярного кислорода. Легкость окисления сульфидов зависит, с одной стороны, от их химической активности и, с другой стороны, от того, каким кислородом, молекулярным или атомарным, производится окисление. На первый взгляд кажется, что в щелочных растворах в качестве активного окислителя может выступать молекулярный кислород. Однако молекулярный кислород, несмотря на высокий окислительный потенциал, является пассивным окислителем. Прямое воздействие молекулярного кислорода на сульфиды переходных элементов затруднено из-за большой прочности связей в молекулах кислорода O_2 ($D_0=493,7$ кДж/моль) и в молекулах сульфидов. Кажущаяся легкость вступления кислорода в реакции с сульфидами объясняется активностью не самой молекулы, а свойствами атомарного кислорода или пероксидных групп. Молекула кислорода парамагнитна. Парамагнетизм обусловлен двумя неспаренными электронами. Присоединение электронов к молекулярному кислороду приводит к образованию анионов $O_2^{\cdot-}$, O_2^{2-} , которые входят в состав надпероксидов и пероксидов и могут диссоциировать на $O^{\cdot-}$ и O или O и O^{2-} .

Объяснение этого факта в литературе дается по-разному. А. Берка, Я. Зыка [3] считают, что образование атомарного кислорода в щелочной среде при наличии растворенного кислорода осуществляется за счет разряда гидроксид-иона:



Работами И.Н. Плаксина показано, что молекулярный кислород активируется в присутствии сульфидов переходных элементов, поскольку последние обладают полупроводниковыми свойствами. При этом активация мо-

лекулярного кислорода происходит в момент сорбции на активных участках поверхности сульфидов переходных элементов с образованием атомарного кислорода или пероксидных групп [3]:



На стадии I образуются обратимые кислородоносители, на стадии II – необратимые пероксосоединения, где металл переходит в более высокое состояние окисления. Последний механизм применим для объяснения гидрохимических процессов, протекающих на границе раздела фаз сульфид – раствор в присутствии растворенного кислорода. По нашему мнению,

активация молекулярного кислорода до атомарного, возможно, связана также и с каталитическим действием поверхности сульфидов. Так, в работе [12] А.В. Курочкиной и С.И. Митрофанова приведена зависимость удельной каталитической активности сульфидов металлов ($\lg K_{\text{кат}} - D_{\text{H}_2}$) от прочности связи «металл – сера» (рисунок 1).

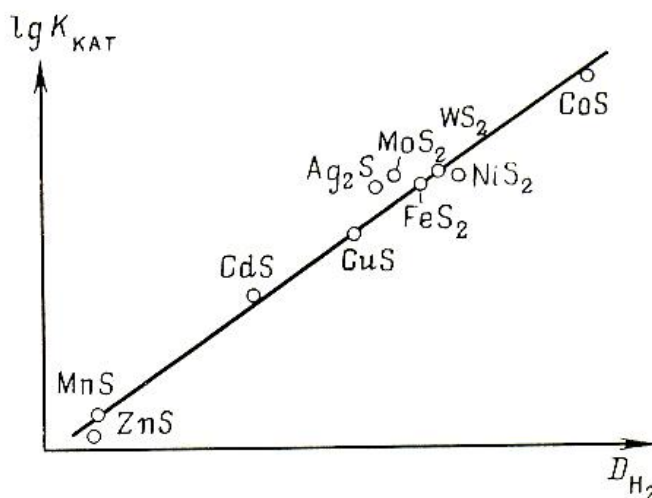
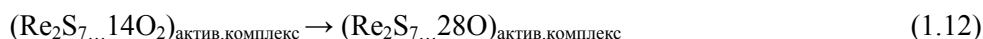


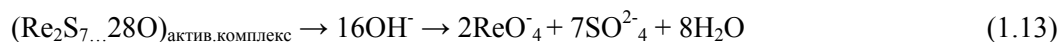
Рисунок 1 - Зависимость удельной каталитической активности сульфидов металлов ($\lg K_{\text{кат}}$) от прочности связи «металл – сера» (D_{H_2})

При этом отмечена высокая каталитическая активность молибденита и пирита (соответственно $E_{\text{кат}} = 83,7$ кДж/моль; $E_{\text{кат}} = 67,0$ кДж/моль). Близость химических свойств дисульфида рения и молибденита и одинаковая кристаллическая структура указывают на однотипность этих сульфидов. Следовательно, сульфиды рения должны обладать такими же каталитическими свойствами. Высокая каталитическая активность сульфидов переходных элементов должна играть определенную роль в

активации молекулярного кислорода до атомарного.

Многообразие вышеприведенных реакций позволяет предположить наличие ряда промежуточных стадий, протекающих с различной скоростью. Для сульфидов рения в растворах щелочи в присутствии кислорода, вероятно, вначале происходит адсорбция молекул растворенного кислорода на реагирующей поверхности, затем образование активного комплекса и его распад с образованием конечных продуктов по схеме:

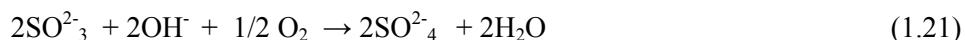
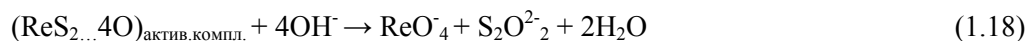
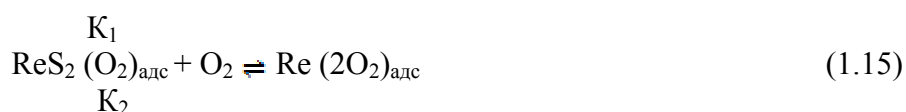




Отличием гептасульфида рения от дисульфида рения и молибденита является то, что в присутствии окислителей (кислорода, пероксида водорода) окисляется только сера, содержащаяся в составе этого сульфида, а рений, сохраняя степень окисления Re (VII), переходит из катионной формы в анионную – перренат ReO_4^- . В дисульфиде рения (ReS_2) и молибдени-

те (MoS_2) изменяется степень окисления не только серы, но и степень окисления Re и Mo, соответственно, до перрената и молибдата.

Предполагаемая нами схема образования промежуточных продуктов для случая окисления дисульфида рения выглядит следующим образом:



Эти уравнения содержат стадию активации, в которой кислород, вступая в реакцию с OH^- , подвергается структурному изменению.

В представленных схемах суммарная скорость процесса должна определяться скоростями реакций образования адсорбционного активного комплекса оксид рения – кислород и растворения адсорбированного активного комплекса гидроксид-ионами.

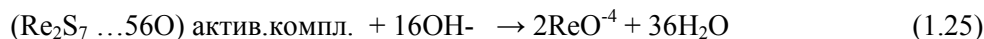
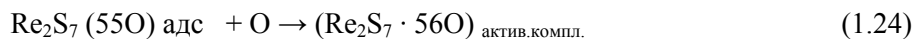
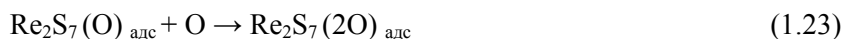
Как показано нами, лимитирующей стадией является реакция растворения адсорбированного активного комплекса гидроксид-ионами. Она должна зависеть от концентрации гидроксид-ионов, что фактически наблюдается в случае эксперимента. Это, по-видимому, объясняется тем, что предельная концентрация растворенного кислорода $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л мала

для поддержания достаточной скорости реакции окисления поверхности термодинамически более устойчивых сульфидов рения. В этих условиях концентрация OH^- довольно высокая, вследствие чего возрастает приток OH^- для поверхностной реакции гидроксида натрия. Следует также учесть, что с увеличением концентрации гидроксида натрия уменьшается растворимость кислорода.

Гидроксид-ионы играют роль активатора, а кислород, растворенный в гидроксиде натрия, – окислителя. Это приводит к переходу соединений рения в перренат.

Подробную схему взаимодействия сульфидов рения с пероксидом водорода с участием гидроксид-ионов по стадиям можно представить следующим образом:



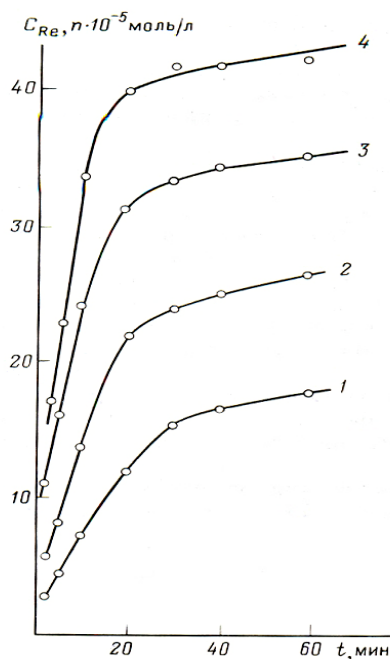


Кроме приведенных выше стадий, имеющих различную скорость, может протекать еще ряд промежуточных реакций: возможно образование $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, но все они являются промежуточными неустойчивыми частицами, реагирующими весьма быстро с атомарным кислородом. Кроме того, возможно образование гидропероксидного HO_2 , гидроксильного $\text{HO}^\cdot$ и пероксидного HO_2^- ионов, изучение механизма окисления неорганических веществ пероксидом водорода с помощью изотопной метки ^{18}O показало, что окисление происходит с разрывом пероксидной связи без разрыва связей в молекулах O_2 [12].

Однако для описаний закономерностей взаимодействия сульфидов с пероксидом водорода в щелочной среде в первом приближении

достаточен такой сокращенный вариант. Вышеуказанные соображения о химизме взаимодействия сульфидов рения с гидроксидом натрия в присутствии окислителей (кислорода и пероксида водорода) справедливы лишь для условий, при которых концентрация веществ, реагирующих на поверхности, постоянна.

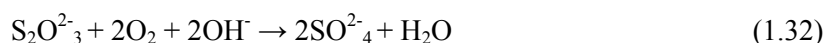
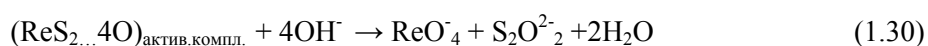
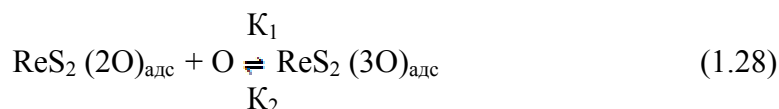
Если проанализировать ход кинетических кривых (рисунок 2) взаимодействия сульфидов рения в щелочной среде как с пероксидом водорода, так и с растворенным кислородом, то на начальном участке кривые имеют почти линейный характер; следовательно, поверхность сульфидов рения еще остается свободной от продуктов реакции, а концентрация активных участков на ней сохраняется почти постоянной.



Растворы пероксида водорода различной концентрации (в моль/л):
1-0,0016; 2-0,032; 3-0,08; 4-0,16

Рисунок 2 - Кинетические кривые взаимодействия гептасульфида рения с растворами пероксида водорода в 0,1 М растворе гидроксида натрия

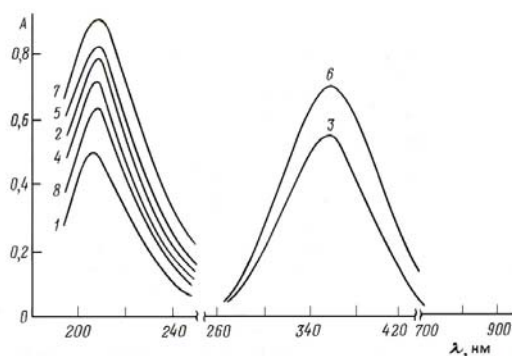
По аналогии можно рассмотреть схемы взаимодействия дисульфида рения с пероксидом водорода в щелочной среде:



При наличии растворенного кислорода растворение гептасульфида в гидроксиде натрия осуществляется в условиях недостатка кислорода. Это должно отразиться на характере реакций, протекающих на границе «твердое – жидкое», и, в частности, на формировании оксидных пленок и механизма реакции.

Важным обстоятельством является тот факт, что окисление сульфидов рения в растворе гидроксида натрия протекает полнее при действии пероксида водорода, нежели в присутствии растворенного кислорода.

Обобщая вышеприведенные данные, можно отметить, что реакции окисления сульфидов рения растворенным кислородом и пероксидом натрия протекают по сходному механизму с образованием активированного комплекса близкого состава и строения. Подтверждением этому являются также УФ-спектры поглощения щелочных растворов сульфидов рения в присутствии и в отсутствии пероксида водорода (рисунок 3)



- 1 – $\text{ReS}_2\text{--NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$;
 2 – $\text{Re}_2\text{S}_7\text{--NaOH} + \text{O}_2$;
 3 – $\text{ReS}_2\text{--KClO}_3 + \text{HCl}$ –исходные растворы;
 4, 5 – $\text{ReS}_2 + \text{KClO}_3 + \text{HCl}$;
 6 – $\text{Re}_2\text{S}_7 \cdot \text{KClO}_3 + \text{HCl}$ –исходные растворы;
 7, 8 – $\text{Re}_2\text{S}_7\text{--KClO}_3 + \text{HCl}$ –после кипячения;

Рисунок 3 – Электронные спектры поглощения растворов в различных системах

Идентичность спектров поглощения с максимумом при $\lambda=206$ нм свидетельствует об об-

разовании одних и тех же продуктов окисления – перренат-ионов. Процесс окисления сульфи-

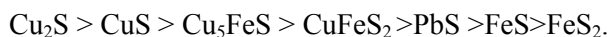
дов рения в присутствии растворенного кислорода протекает с участием трех фаз – газ, жидкость и поверхность сульфида, т.е. происходит перенос кислорода из газовой фазы в раствор и окисление поверхности сульфида растворенным кислородом. Скорость переноса кислорода из газовой фазы в раствор осуществляется диффузией кислорода в пограничном слое газ – жидкость, которая зависит от гидродинамики системы. Наиболее медленная стадия второго процесса – диссоциация молекул кислорода на поверхности сульфида с образованием активного комплекса сульфида с атомарным кислородом.

Все приведенные факты указывают на предпочтительность адсорбционного механизма с непосредственным окислением поверхности сульфида адсорбированными окислителями. Такие эксперименты проводились с сульфидами меди, цинка, свинца, висмута, сурьмы, а также золотом, которые подтвердили вышеуказанные адсорбционного механизма. Но нельзя полностью отказываться от представлений, учитывающих предварительное диспропорционирование сульфидов. В связи с многообразием

путей взаимодействия сульфидов с окислителями (за счет влияния различных факторов – pH среды, температуры, наличие ингибиторов и др.) может иметь место одновременная реализация двух механизмов либо преобладание одного из них. Для окончательного решения необходимы исследования с различными классами соединений.

Ряд исследователей изучали растворение природных сульфидов в чистой воде и некоторых электролитах, содержащих кислород воздуха, с целью установления закономерностей в последовательности их окисления [11]. Но результаты этих работ по окислению сульфидов кислородом воздуха в водной среде позволяют приблизительно расположить сульфиды в ряд по убыванию реакционной способности.

К числу первых работ по кинетике автоклавного окисления сульфидов относится исследование Мажима и Питерса [11]. Ими показано, что по степени увеличения скорости окисления при выщелачивании в аммиачно-сульфатных растворах ($P_{O_2} = 750$ кПа (7,5 атм), $pH \sim 10,9$) сульфиды можно расположить в следующий ряд:



Противоречивость данных обусловлена сложностью протекающих процессов окисления и, возможно, нестрогим соблюдением одинаковых условий при изучении влияния различных факторов на окисление сульфидов (температура, размера частиц и др.). Таким образом, вышеуказанный ряд реакционной способности не может точно характеризовать последовательность перехода минералов в раствор.

Различия в реакционной способности минералов и неорганических материалов по отношению к конкретному реагенту-растворителю можно проанализировать с учетом физико-химических свойств как самих минералов, так и реагентов-растворителей.

Так, для оценки различия реакционной способности минералов можно использовать предложенную автором среднюю атомную энергию образования $\Delta_f \overline{G}^0$ [12].

Введение новой термодинамической величины – средней атомной энергии образования

($\Delta_f \overline{G}^0$), выраженной в кДж/(моль-атом), – позволило обнаружить отчетливую закономерность: скорость растворения минералов в комплексобразующих растворах и окислителях возрастает с уменьшением их средней атомной энергии образования твердых веществ (минералов) в пределах однотипных реакций. Здесь, по нашему мнению, проявляется фундаментальная закономерность для физико-химических явлений, состоящая в том, что между кинетическими (W, K) и термодинамическими характеристиками должна существовать детерминированная связь [12, 15].

Показано и подтверждено, что можно осуществить количественный прогноз различия реакционной способности минералов на основе сопоставления нетрадиционной термодинамической функции средней атомной энергии их образования ($\Delta_f \overline{G}^0$) без проведения эксперимента в пределах однотипных соединений или сходных веществ [12].

Таблица 1 - Сравнительные значения средней атомной энергии образования сульфидов меди $\Delta_f \overline{G}^0$ и удельных скоростей их окисления окислителями (крупность частиц – 150+200 меш, число опытов – 6, $\alpha = 6$, температура – $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$, продолжительность опыта – 120-240 с)

Сульфиды	$-\Delta_f \overline{G}^0$ кДж моль*атом	Окислители				
		HCl+O ₂	NH ₄ OH+ O ₂	FeCl ₃	NaNO ₂	Ca (OCl) ₂
		W моль/м ² ·с	W моль/м ² ·с	W моль/м ² ·с	W моль/м ² ·с	W моль/м ² ·с
Cu ₂ S	26,4	$1.2 \cdot 10^{-12}$	$5.5 \cdot 10^{-12}$	$8.5 \cdot 10^{-10}$	$1.42 \cdot 10^{-9}$	$25.3 \cdot 10^{-4}$
Cu ₅ FeS ₄	32,2	$3.2 \cdot 10^{-14}$	$2.8 \cdot 10^{-13}$	$5.4 \cdot 10^{-11}$	$0.57 \cdot 10^{-10}$	$15.2 \cdot 10^{-4}$
Cu ₃ FeS ₃	37,7	$2.6 \cdot 10^{-14}$	$2.1 \cdot 10^{-13}$	$5.0 \cdot 10^{-11}$	$0.42 \cdot 10^{-10}$	$13.5 \cdot 10^{-4}$
CuS	38,6	$0.4 \cdot 10^{-15}$	$4.0 \cdot 10^{-15}$	$4.7 \cdot 10^{-12}$	$0.19 \cdot 10^{-11}$	$10.1 \cdot 10^{-4}$
CuFeS ₂	44,7	$1.6 \cdot 10^{-16}$	$1.4 \cdot 10^{-15}$	$3.3 \cdot 10^{-13}$	$0.09 \cdot 10^{-12}$	$7.90 \cdot 10^{-4}$

Например, сравнительный анализ данных, приведенных в таблице 1, показывает, что с увеличением удельной скорости окисления сульфидов меди окислителями ряда HCl + O₂, NH₄OH + O₂, FeCl₃, NaNO₂, Ca(OCl)₂ закономерно увеличивается реакционная способность (силы окислителей) эффективно действующих окислителей. Следовательно, интенсивность окисления сульфидов меди сильно возрастает при переходе от HCl + O₂ к гипохлориту кальция.

Как видно из данных (таблица 1), удельная скорость окисления сульфидных минералов меди кислородом как в кислой, так и в щелочной средах почти в сто раз меньше, чем даже в растворе хлорида железа, а в растворах нитрита натрия и гипохлорита кальция – более, чем в 10 000 раз меньше. Это указывает на то, что окислительная способность молекулярного кислорода весьма слаба по сравнению с окислителями, указанными в таблице 1, так как для разрушения молекулы кислорода требуется значительное количество энергии 493,7 кДж/моль.

Очень интересно то, что составленное на основе сопоставления в вертикальном положении удельной скорости последовательность окисления халькозина, борнита (I), борнита (II), ковеллина, халькопирита, вышеуказанных окислителях согласуется с ходом изменения величины средней атомной энергии образования сульфидов меди. Таким образом, в системе окислитель Ca(OCl)₂ > NaNO₂ > FeCl₃ > HCl + O₂ > NH₄OH + O₂, – сульфид меди – вода при сравнении удельных скоростей показано, что реакционная способность исследованных сульфидов уменьшается в ряду: Cu₂S > Cu₅FeS₄ > Cu₃FeS₃ > CuS > CuFeS₂. Таких примеров много.

С другой стороны, высокое отрицательное значение предполагает уменьшение реакционной способности минералов и уменьшение скорости прохождения конкурирующих реакций, протекающих на границе раздела твердое тело – жидкость.

Из вышесказанного следует заключить, что средняя атомная энергия образования минералов всегда будет иметь ту же последовательность, что и скорость процесса, иначе говоря, последовательность изменения реакционной способности $\Delta_f \overline{G}^0$ будет совпадать с последовательностью изменения скорости процесса. Тем более из эмпирического соотношения $\ln \frac{W_2}{W_1} = a(\Delta_f \overline{G}_2^0 - \Delta_f \overline{G}_1^0)$ видно, что различия в скоростях растворения двух выбранных минералов определяются разностью их среднее атомных энергии образования $\Delta_f \overline{G}^0$ [12].

Однако, присутствие растворенного кислорода не позволяет выбрать условия селективного последовательного растворения соединений меди, серебра (рения и др.) в рудах и продуктах обогащения при использовании таких реагентов, как KCN, ЭДТА (NH₄OH и т.д.), из-за одновременного растворения соединений этих элементов, в частности халькозина, борнита, аргентита, дисульфида рения, молибденита, хризоколлы, куприта и др.

В таких случаях для устранения влияния растворенного кислорода в условиях гидрохимического процесса наиболее эффективные избирательно действующие реагенты следует искать среди серосодержащих соединений (тиолов). Именно тиолы обладают не только комплексообразующей способностью, но и свойст-

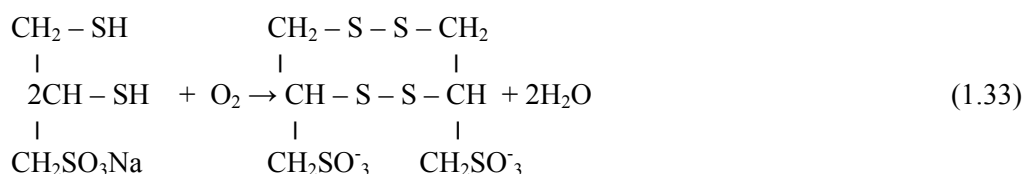
вами сильных восстановителей, что позволяет устранить влияние кислорода и других окислителей. С этой точки зрения тиолы можно считать ингибиторами-дезактиваторами.

Так, при исследовании электрохимических и химических свойств одного из тиолов – унитиола, нами обнаружено, что взаимодействие растворенного кислорода с унитиолом происходит настолько эффективно, что полное удаление растворенного кислорода в кислых, нейтральных и щелочных средах достигается даже при использовании разбавленных растворов (0,05 М) унитиола.

Унитиол (2,3-димеркаптопропансульфонат натрия) $\text{CH}_2(\text{SH}) - \text{CH}(\text{SH})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, синтезированный впервые Е.М. Петрунькиным [16], образует прочные комплексы с ионами цветных, редких, благородных металлов. Прочность комплексов, образуемых с элементами подгруппы меди, намного больше, чем с элементами подгруппы железа. Константа нестойкости унитиолатного комплекса одновалентной меди, найденная нами, равна в нейтральной среде $1,4 \cdot 10^{-20}$, а константа нестойкости унитиолатного ком-

плекса железа (II) – $3,5 \cdot 10^{-8}$. Это позволяет предположить, что при растворении минералов меди унитиол должен дать лучшие результаты, чем для железосодержащих минералов.

Сравнение степени растворения медь- и железосодержащих минералов, дисульфида рения и молибденита в водном растворе унитиола без удаления растворенного кислорода показало, что медь из малахита, атакамита, паратакамита, элита, куприта практически полностью переходит в раствор. В то же время такие относительно термодинамически малоустойчивые сульфиды, как халькозин, борнит, ковеллин, не говоря уже о таких термодинамически устойчивых сульфидах, как халькопирит, дисульфид рения, молибденит, а также самородная медь, не подвергаются окислению растворенным кислородом в присутствии унитиола, и, соответственно, медь из указанных соединений не переходит в раствор. Основной причиной этого является действие унитиола как восстановителя по отношению к кислороду, который мгновенно вступает в реакцию с растворенным кислородом по схеме:



Тем самым затормаживается процесс окисления сульфидов и самородной меди растворенным кислородом. Также сказывается действие унитиола как поверхностно-активного вещества, адсорбирующегося на минерале с вытеснением растворенного кислорода. Таким же свойством, хотя и в меньшей степени, обладает тиомочевина. Эти два реагента, растворы которых в сочетании с различными окислителями впервые применены нами в качестве селективных растворителей, позволили успешно решить вопрос селективного последовательного растворения различных соединений меди, серебра, рения, содержащихся в рудах и продуктах обогащения.

В случае использования других реагентов для селективного растворения, в особенности различных оксидов в присутствии металлических фаз, для устранения кислорода и других окислителей можно воспользоваться ингибито-

рами, которые резко отличаются от тиолов (унитиола и тиомочевины) – восстановителей.

На основе сведений о свойствах извлекаемого из минерала элемента и лиганда, о различии реакционной способности минералов с учетом их средней атомной энергии образования (в пределах однотипных соединений), и о величинах нового химического сродства [15], можно предвидеть возможность использования того или другого реагента для избирательного перевода данного минерала или группы минералов в раствор.

Если минералы резко отличаются друг от друга по скорости растворения, избирательное растворение более реакционноспособного соединения в присутствии менее реакционноспособного, как показано выше, не вызывает особых затруднений: можно подобрать реагент и добиться высокой селективности растворения. Однако в гидрохимическом процессе в присут-

ствии кислорода затруднения возникают тогда, когда растворимые минералы близки по химическим свойствам, например, халькозин, борнит, ковеллин, самородная медь, тенорит, куприт и др. В этом случае наряду с изменением концентрации растворяющего реагента и продолжительности перемешивания необходимо регулирование pH среды и температуры раствора, а также выбор ингибитора для замедления растворения одного или группы минералов, не мешающего полноте растворения другого. Таким образом, важный момент в гидрохимическом процессе – создание специфических условий в присутствии растворенного кислорода избирательного растворения с учетом многообразия характера протекающих реакций.

Обсуждение реакционной способности тех или иных веществ без учета природы минералов и растворителя и условий протекания процессов даже в присутствии кислорода подчас невозможно.

Из вышеуказанного следует, что создание специфических условий избирательного рас-

творения минералов в соответствующих реагентах в присутствии кислорода требует учета комплекса физико-химических свойств как минерала, так и реагента; особенно, следует учитывать многообразие характера протекающих реакций в зависимости от условий [12, 15].

Таким образом, мы можем сравнивать реакционную способность минералов на основе сравнения величин средней атомной энергии образования твердых веществ (минералов) по отношению к данному реагенту даже в присутствии кислорода. Показано и подтверждено нами экспериментально, что в зависимости от сродства данного металла или минерала к кислороду, наблюдаем определенную последовательность изменения скорости окисления сульфидов кислородом (таблица 1). Однако необходимо, чтобы все сравниваемые минералы взаимодействовали с различными реагентами при одинаковых условиях (температура, степень дисперсности, концентрация реагента, относительная частота изучаемых минералов).

Литература

- 1 Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов: пер. с англ. / под ред. И.Я. Некрасова. – М.: Мир, 1984. – 573 с.
- 2 Огородников Ю.И., Пономарева Е.И. Электровыщелачивание халькогенидных материалов. – Алма-Ата: Наука, 1983. – 176 с.
- 3 Плаксин И.П., Анфимова Е.А. Изучение взаимодействия ксантогенатов с поверхностью сульфидных минералов // Труды ИГД АН СССР. – 1954. – №1. – С. 225.
- 4 Полак Л.С., Михайлов А.С. Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах. – М.: Наука, 1983. – 283 с.
- 5 Anderson I.E., Halpern I., Samis C.S Kinetics of oxidation of Galena in Sodium Hydroxide solutions under Oxygen Pressure // AIME Transactions. – 1953. – Vol. 197. – P. 554.
- 6 Nishihara G.S. The rate of reduction of acidity of descending waters by certain ore and gangue minerals and its bearing upon secondary sulphide enrichment // Economic Geology. – 1914. – Vol. 9. – P. 643-757.
- 7 Noddak W., Wrabet K., Herbst W. // Electrochemie. – 1955. – Vol. 59. – Is. 7-8. – P. 752-755.
- 8 Sato M. Oxidation of sulfide ore bodies; II, Oxidation mechanisms of sulfide minerals at 25 degrees C // Economic Geology. – 1960. – Vol. 55. – P. 1202-1231.
- 9 Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Белявская М.В. Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Metallurgy, 1975.
- 10 Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. – М.: Изд-во АН СССР, 1958. – 686 с.
- 11 Majima H., Peters E. AIME Transactions. – 1966. – Vol.3236, Is.10. – P.1403-1413.
- 12 Оспанов Х.К. Физико-химические основы избирательного растворения минералов. – М.: Недра, 1993. – 175 с.
- 13 Ospanov Kh.K. Physical and Chemical foundations for selective dissolution of minerals. – London: Flint River, 2004. – 175 p.
- 14 Ospanov Kh.K. Theory of controlling. A physico-chemical process taking place at the interface solid-liquid. –London: Flint River, 2004. – 130 p.
- 15 Оспанов Х.К. Общие принципы прогнозирования различия реакционной способности минералов и «растворителей» в условиях переработки минерального сырья (по материалам трех международных научных открытий): учебное пособие. – Алматы, 2012. – 367 с.
- 16 Петрунькин Е.М. Синтез и комплексообразующие свойства дитиолов // Труды совещаний по комплексонам. – Свердловск, Россия, 1958. – С.20-24.
- 17 Оспанов Х.К., Оспанова А.К. Электрохимические и термодинамические свойства унитиола и унитиолатных комплексов. – Алматы: Қазақ университеті, 2002. – С. 326.

- 18 Кремер В.А. Физическая химия растворов флотационных реагентов. – М.: Недра, 1981. – С. 91.

References

- 1 Vaughan DJ, Craig JR (1978) Mineral chemistry of metal sulfides. – Cambridge University Press. ISBN: 0521214890
- 2 Ogorodnikov YuI, Ponomareva EI (1983) Electro digestion of chalcogenide materials [Elektrovyischelachivanie halkogenitnyih materialov]. Nauka, Alma-Ata, Kazakhstan. (In Russian)
- 3 Plaksin IP, Anfimova EA (1954) Transactions of the Institute of Mining of the Academy of Sciences of USSR [Trudy IGD AN SSSR] 1:225. (In Russian)
- 4 Polak LS, Mihailov AS (1983) Self-organization of non-equilibrium physical chemical systems [Samoorganizatsiya v neravnovesnyih fiziko-himicheskikh sistemah]. Nauka, Moscow, Russia. (In Russian)
- 5 Anderson IE, Halpern I, Samis CS (1953) AIME Transactions 197:554.
- 6 Nishihara GS (1914) Economic Geology 9:743-757.
- 7 Noddak W, Wraet K, Herbst W (1955) Electrochemie 59:752-755
- 8 Sato M (1960) Economic Geology 55:1202-1231.
- 9 Zelikman AN, Vol'dman GM, Belyavskaya MV (1975) Theory of hydrometallurgic processes [Teoriya gidrometallurgicheskikh protsessov]. Metallurgiya, Moscow, Russia. (In Russian)
- 10 Semenov NN (1958) About some problems of chemical physics and reactivity [O nekotoryih problemah himicheskoy kinetiki i reaktsionnoy sposobnosti]. Publishing house of the Academy of Sciences of USSR, Moscow, Russia. (In Russian)
- 11 Majima H, Peters E (1966) AIME Transactions 3236:1403-1413.
- 12 Ospanov KhK (1993) Physical chemical foundations of selective dissolution of minerals [Fiziko-himicheskie osnovyi izbiratel'nogo rastvoreniya mineralov]. Nedra, Moscow, Russia. (In Russian)
- 13 Ospanov KhK (2004) Physical and chemical foundations for selective dissolution of minerals. Flint River, London, UK.
- 14 Ospanov KhK (2004) Theory of controlling. A physico-chemical process taking place at the interface solid-liquid. Flint River, London, UK.
- 15 Ospanov KhK (2012) General principles of prediction of differences of minerals and “solvents” reactivity in the processes of mineral raw materials processing (On materials of 3 international scientific discoveries), Student's book [Obschie printsipy prognozirovaniya razlichiya reaktsionnoy sposobnosti mineralov i «rastvoriteley» v usloviyah pererabotki mineralnogo syr'ya. (Po materialam treh mezhdunarodnyih nauchnyih otkrytiy), Uchebnoe posobie]. Almaty, Kazakhstan. (In Russian)
- 16 Petrun'kin EM (1958) Proceedings of meetings on complex compounds [Trudy soveschaniy po kompleksonam]. Sverdlovsk, Russia. P.20-24. (In Russian)
- 17 Ospanov KhK, Ospanova AK (2002) Electrochemical and thermodynamic properties of unitiol and its complex compounds [Elektrohimicheskie i termodinamicheskie svoystva unitiola i unitiolatnykh kompleksov]. - Kazakh University, Almaty, Kazakhstan. P.326. (In Russian)
- 18 Kremer VA (1981) Physical chemistry of solutions of flotation reagents [Fizicheskaya himiya rastvorov flotatsionnykh reagentov]. Nedra, Moscow. P.91. (In Russian)



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

DOI 10.15328/chemb_2014

<http://bulletin.chemistry.kz/>



УДК 622.276; 622.279

¹Т.К. Ахмеджанов, ¹Б.М. Нуранбаева,
²Е.К. Онгарбаев*, ¹Б.Ж. Жаппасбаев

¹Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева, Казахстан, г. Алматы

²Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

*E-mail: Erdos.Ongarbaev@kaznu.kz

Новый способ утилизации тепла радиоактивных отходов для добычи высоковязкой нефти, битумов и газогидратов

В статье предлагается инновационный способ увеличения нефтебитумо- и газоотдачи путем обеспечения постоянного прогрева пласта углеводородов высоковязкой нефти, битумов и газогидратов, на большой площади с помощью тепловых источников длительного действия, например, отходов атомной промышленности, захораниваемых под пластом углеводородов. Представлено аналитическое обоснование предлагаемого теплового способа на основе модельного представления подземного захоронения отходов в форме контейнера. Рассчитана структура температурного поля при различных режимных параметрах в различные моменты времени. Показана принципиальная возможность использования распределения изотерм для определения влияния соседнего источника и оценки его оптимального положения. Дано теоретическое обоснование распределения тепла от точечных источников тепла, мощность которых зависит от радиационной активности отходов и изменяется со временем.

Ключевые слова: высоковязкая нефть, битум, газогидрат, добыча тепла, радиоактивные отходы, скважина.

Т.К. Ахмеджанов, Б.М. Нуранбаева, Е.К. Онгарбаев, Б.Ж. Жаппасбаев
**Тұтқырлығы жоғары мұнай, битум, газогидраттарды өндіру үшін
радиоактивті қалдықтардағы жылуды пайдаланудың жаңа әдісі**

Бұл мақалада өнімді қабаттың табанына кемілетін радиоактивті қалдықтардың жылу бөлуін қолдану арқылы табиғи битум, тұтқырлығы жоғары мұнай және газгидрат кен орындарын игерудің инновациялық әдісі ұсынылады.

Уақытпен өзгертін және қалдықтардың радиациялық активтілігі қуатты, нүктелік жылу көздерінен тарайтын жылуға теориялық негіздемесі келтірілген.

Түйін сөздер: тұтқырлығы жоғары мұнай, битум, газгидрат, өндіру, жылу, радиоактивті қалдық, ұңғыма.

T.K. Akhmedzhanov, B.M. Nuranbaeva, E.K. Ongarbaev, B.Zh. Zhappasbayev
**New method for recycling heat of radioactive waste
for production of high-viscosity oil, bitumen and gas hydrates**

The paper considers an innovative way of development of heavy (viscous) oil, natural bitumen and gas hydrates using the heat from radioactive wastes by burying them in the bottom layer. An analytical study of the proposed method based on the thermal model of the underground disposal of waste in the containers. The structure of temperature field under various operating parameters at different time points was calculated. The main principles of using of the distribution isotherms to determine the influence of the neighboring source and its optimal position were shown. Theoretical foundation was given for heat distribution from point sources of heat capacity of which depends on the radioactivity of the waste and varies over time.

Key words: high-viscosity oil, bitumen, gas hydrate, production, heat, radio-active wastes, well.

Введение

Известен способ повышения нефтеотдачи месторождения, в котором предлагается термодовое воздействие на пласт посредством последовательного закачивания в пласт кислородосодержащего газа и воды, отличающийся тем, что при его использовании на месторождениях с пластовой температурой 90-200°C после закачивания кислородосодержащего газа и перед закачиванием воды закачивают в пласт раствор бикарбоната щелочного металла с концентрацией 20-80 г/л, а в качестве бикарбоната щелочного металла используют бикарбонат натрия или калия или их смеси [1]. Недостатком этого способа является ограниченность температурного интервала его применения (90-200°C), а также уменьшение температуры в процессе добычи, и зависимость эффективности процесса от проницаемости пласта. Кроме того, тепловое воздействие этим способом ограничено во времени, что не дает требуемого эффекта.

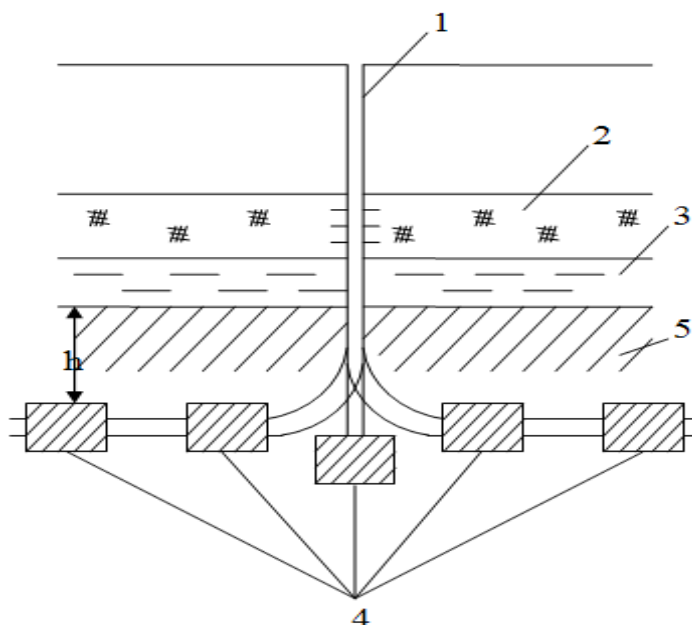
Наиболее близким по технической сущности является способ добычи высоковязкой нефти, при котором закачиваемая в пласт вода и добываемая нефть подогревается в стволе скважины в результате распада радиоактивных элементов. При этом в скважину на насосно-

компрессорных трубах спускаются несколько небольших реакторов, которые имеют вид цилиндров с внутренним диаметром, обеспечивающим необходимый расход жидкости, а подогрев жидкости регулируется путем введения кадмиевого сердечника на штангах, который обеспечивает замедление быстрых нейтронов [2]. Недостатком данного способа являются большие затраты на радиоактивные элементы и кадмиевый сердечник, а также невозможность его использования при разработке нефтебитуминозных пород и газогидратов.

Основная часть

Целью данной работы является увеличения нефте-битумов и газоотдачи путем обеспечение постоянного прогрева пласта углеводородов высоковязкой нефти, битумов и газогидратов, на большой площади с помощью тепловых источников длительного действия, например, отходов атомной промышленности, захораниваемых под пластом углеводородов.

Решение задачи достигается тем, что под нефтяной пласт проводятся горизонтальные скважины, с размещением в них контейнеров с отходами атомной промышленности (выделяющих тепло), которые помещены в неразрушающиеся контейнеры (рисунок 1).



1 – скважина; 2 – углеводородов пласт; 3 – подошвенная вода;
4 – длительно-действующие радиоактивные источники тепла; 5 – породы подошвы пласта.

Рисунок 1 – Схема размещения радиоактивных источников тепла для подогрева пласта углеводородов

По достижении температуры в пласте до требуемого значения разработку пласта осуществляют обычным способом с применением вертикальных или горизонтальных скважин.

Предлагаемый способ разработки месторождений позволяет воздействовать на пласты длительно действующим источником тепла и одновременно способствует утилизации и захоронению отходов атомной промышленности [3].

В качестве примера рассмотрим месторождение углеводородов (высоковязкой нефти, битумов и газогидратов), расположенное на глубине более 500 м. Извлечение углеводородов из этого месторождения затруднено вследствие высокой вязкости нефти, наличия битумов и газогидратов. Для уменьшения вязкости нефти и битума, а также перевода газогидратов в газовое состояние требуется тепловая обработка пластов длительно действующим источником тепла. В качестве такого источника тепла предлагается использовать радиоактивные отходы атомной промышленности. Для этого под пластом углеводородов (высоковязкой нефти, битумов и газогидратов) проводят горизонтальную скважину. В этой скважине разме-

щают радиоактивные отходы. Горизонтальную скважину с размещенными в ней радиоактивными отходами закупоривают цементным раствором.

Для аналитического обоснования предлагаемого теплового способа рассмотрим подземное захоронение отходов в форме контейнера, находящегося в горной породе. Контейнеры располагают в горизонтальных скважинах на определенном расстоянии друг от друга и ниже подошвы пласта.

Требуется определить тепловое воздействие в предположении, что вначале температура пласта равна T_0 , а с момента $t=0$ начинается разогрев пласта через границы источника, находящегося в области $(-h \leq x \leq h, -h \leq y \leq h)$. Причем тепловой поток на всей границе контейнера считается переменным и задается от времени по логарифмическому закону. Ввиду симметричности процесса решение задачи ищется в первом квадранте декартовой системы координат.

При вышеуказанном предположении задача сводится к решению уравнения нестационарной теплопроводности:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(a \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(a \frac{\partial T}{\partial y} \right) \quad (h \leq x \leq L); (h \leq y \leq H) \quad (1)$$

На границах контейнера ставятся условия:

$$-\left(\lambda_0 \frac{\partial T}{\partial y} \right)_{y=h} = q_0 \ln(1+t), \quad -\left(\lambda_0 \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=h} = q_0 \ln(1+t), \quad (2)$$

На плоскостях симметрии имеют место:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0: x=0; h \leq y \leq H, \quad x=L; 0 \leq y \leq H \quad (3)$$

$$\frac{\partial T}{\partial y} = 0: y=0; h \leq x \leq L, \quad y=H; 0 \leq x \leq L \quad (4)$$

Для удобства решения систему уравнений (1) - (4) следует переписать в безразмерных

переменных. Безразмерные переменные вводятся следующим образом:

$$\bar{x} = \frac{x}{h}, \bar{y} = \frac{y}{h}, \bar{t} = \frac{t}{t_0}, \theta = \frac{T - T_0}{T_0}, \alpha = \frac{a}{a_0}, q(t) = \frac{q_0 h}{\lambda_0 T_0} \ln(1 + t_0 * t), \quad \bar{L} = \frac{L}{h}, \bar{H} = \frac{H}{h}, \quad (5)$$

где L – длина пласта, a_0 – характерный коэффициент теплопроводности, $t_0 = h^2 / a_0$ – характерное время, T_0 – характерная температура, h – размер контейнера, H – высота пласта. Опустив черточки над безразмерными величинами, систему уравнений (1) - (4) можно привести к виду:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\alpha \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\alpha \frac{\partial \theta}{\partial y} \right) \quad (1 \leq x \leq L), (1 \leq y \leq H) \quad (6)$$

Граничные условия примут вид:

$$-\left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)_{y=1} = q(t), \quad -\left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_{x=1} = q(t) \quad (7)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = 0 : x = 0; 1 \leq y \leq H ; x = L, 0 \leq y \leq H \quad (8)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = 0 : y = 0; 1 \leq x \leq L ; y = H, 0 \leq x \leq L \quad (9)$$

Решения уравнений (6) – (9) находятся методом покоординатного расщепления, конечно-разностная аппроксимация получена

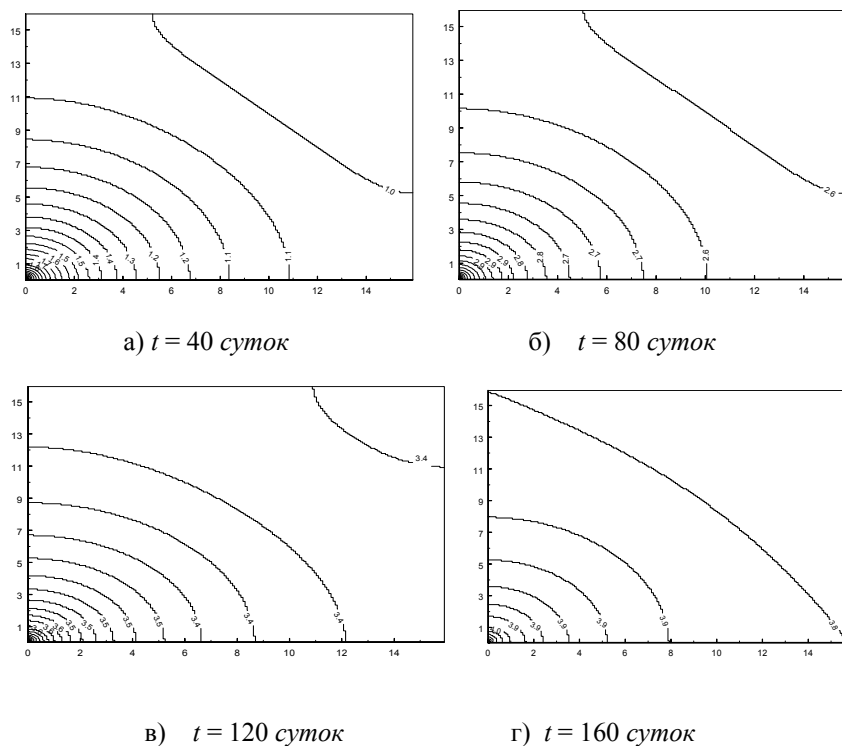
схемой Кранка-Никольсона в контрольном объеме разностной сетки.

Решение задачи зависит от величины теплового потока источника

$$q = \frac{q_0 h}{\lambda_0 T_0} \ln(1 + t_0 * t) .$$

Расчеты по времени соответствуют продолжительности разогрева для получения определенного поля, характеризующего картину переноса тепла. На рисунке 2 (а, б, в, г) показана структура температурного поля при

режимных параметрах $q_0 = 5000 \text{ вт/м}^3$, $\lambda_0 = 1,6 \text{ вт/(м*К)}$, $h = 1,0 \text{ м}$ в различные моменты времени. Источник находится в нефтяном пласте, и размеры области разогрева равны $L = 16 \text{ м}$, $H = 16 \text{ м}$.



$$q_0 = 5000 \text{ Вт/м}^3, \lambda_0 = 1,6 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}, L = 16 \text{ м}, H = 16 \text{ м}, h = 1,0 \text{ м}$$

Рисунок 2 – Распределение изотермы

Заключение

Использование предлагаемого способа показывает, что поток тепла от источника начинает нагревать нефтяной пласт, и изотермы иллюстрируют, каким образом происходит перенос тепла в зависимости от режимных параметров для моментов времени $t = 40$, $t = 80$, $t = 120$ и $t = 160$ суток от начала процесса. Вблизи источника изотермы представляют замкнутые кривые. Они гуще расположены возле источника и показывают высокий градиент температуры в этой области. С ростом расстояния от источника изотермы разрежены, градиент температуры уменьшается. На изотермах показана безразмерная температура. Для перехода к размерной температуре надо безразмерную температуру умножить на характерную температуру $T_0 = 300 \text{ К}$. Из рисунка видно, что температура

не стабилизируется, а наоборот – растет. А это, в свою очередь, увеличивает коэффициент нефтеотдачи пласта в связи с уменьшением вязкости нефти.

Для увеличения охвата пласта тепловым воздействием предлагается горизонтальные скважины располагать в подошве пласта в виде лежащей синусоиды, а контейнеры с радиоактивными отходами размещать в точках перегиба синусоиды.

Расчетные данные дают возможность в дальнейшем определить, по распределению изотермы, влияние соседнего источника и оценить оптимальное значение расстояния между ними.

При разработке газогидратных месторождений требуется увеличение температуры в пласте до значений, при которых гидраты переходят в газообразное состояние.

Литература

- 1 Патент на изобретение №2277632 от 04.03.2005г. Россия. Способ повышения нефтеотдачи месторождений / Хлебников В.Н. и др.
- 2 Оганов К.А. Основы теплового воздействия на нефтяной пласт. – М., 1967. – С. 19.
- 3 Инновационный патент РК на изобретение №24391 от 15.08.2011г. Бюл. инф. №8. Способ разработки высоковязкой нефти, битумов и газогидратов / Ахмеджанов Т.К., Нуранбаева Б.М. и др.

References

- 1 Khlebnikov VN (2005) A method to increase oil recovery [Sposob povyisheniya nefteotdachi mestorozhdeniy] / Patent for invention No. 2277632 of 04.03.2005. Russia. (In Russian)
- 2 Oganov KA (1967) Fundamentals of Thermal Effects on the Oil Reservoir [Osnovyi teplovogo vozdeystviya na neftyanoy plast]. Nedra, Moscow, Russia. P.19. (In Russian)
- 3 Akhmedzhanov TK, Nuranbayeva BM (2011) Method for development of high-viscosity oil, bitumen and gas hydrates [Sposob razrabotki vyisokovязkoy nefti, bitumov i gazogidratov] / Innovation patent of Kazakhstan for invention No. 24391 of 15.08.2011. Published in information bulletin No. 8. (In Russian)



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

DOI 10.15328/chemb_2014

<http://bulletin.chemistry.kz/>



УДК 541.136

Р.М. Турганалы*, И.А. Трусов, А.П. Курбатов

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

*E-mail: turganally.rm@mail.ru

Разработка катодного материала для литий-ионных аккумуляторов

Разработана методика ускоренного тестирования электродного материала на основе LiFePO_4 в водном растворе гальваностатическим методом. Рассмотрены различные способы формирования углеродного покрытия. Из ряда веществ, коксующихся в результате пиролиза на поверхности подложки электрода, наиболее оптимальные результаты показал продукт среднетемпературной переработки нефти. Разработана методика приготовления электродов, активная масса которых состоит из литированного фосфата железа с углеродным покрытием, и исследованы их электрохимические характеристики. Проведен сравнительный электрохимический анализ катодного материала с углеродным покрытием и без покрытия. Показано, что электроды на основе литированного фосфата железа с углеродным слоем дают более четкие зарядно-разрядные площадки, что говорит о существенном влиянии углеродного покрытия на разрядную ёмкость литий-железофосфата.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, катодный материал, масло промышленное, продукт пиролиза целлюлозы, продукт среднетемпературной переработки нефти.

Р.М. Турганалы, И.А. Трусов, А.П. Курбатов

Литий-ионды аккумуляторлар үшін катодтық материалды шығару

Көміртекті қабатпен қапталған катодтық материалдың электрохимиялық сипаттамасы зерттелді. Көміртек қаптамасының қалыптастырудың әртүрлі әдістері қарастырылған. Көміртекті қабатпен қапталған және қапталмаған катодтық материалдардың салыстырмалылық электрохимиялық талдау жүргізілген.

Түйін сөздер: литий-ионды аккумулятор, катодтық материал, өндірістік май, целлюлозаның пиролизының продукт, мұнайдың орташа температурасының өңдеуінің продукт.

R.M. Turganally, I.A. Trussov, A.P. Kurbatov

Development of cathode material for lithium-ion batteries

The technique of accelerated testing of the electrode material based on LiFePO_4 in an aqueous solution by galvanostatic method. Various carbon coating methods has been investigated. The product of medium-temperature oil refining showed the best results among the substances coking on the substrate electrode surface as a result of pyrolysis. The technique of preparation of electrodes consisting of lithiated iron phosphate with a carbon coating was developed and their electrochemical characteristics were investigated. Comparative electrochemical analysis of the coated and uncoated with carbon cathode material was carried out. Electrodes on the basis of the lithiated iron phosphate with a carbon layer give more precise charge-discharge areas indicating significant influence of the carbon coating on the discharge capacity of the lithium-iron phosphate.

Key words: lithium-ion battery, cathode material, industrial oil, cellulose pyrolysis product, medium temperature oil refining product.

Введение

В настоящее время большинство исследований катодного материала для литий-ионных аккумуляторов сосредоточено на дешевом и безопасном соединении – литий-фосфат железа (LiFePO_4), ввиду его следующих достоинств [1, 2]:

- высокая степень стабильности LiFePO_4 , позволяющая выдерживать большое число зарядно-разрядных циклов без значительного изменения удельных характеристик;
- возможность работы в экстремальных условиях, в частности при высоких температурах;
- возможность достижения ёмкости, близкой к теоретической величине – 170 мАч/г [3].

Уже доказанные возможности достижения эксплуатационных показателей, значительно превышающих существующие, стимулируют интерес к интенсивному развитию новых методов синтеза железофосфата. Однако наряду с перечисленными выше достоинствами для LiFePO_4 характерны некоторые недостатки, как низкая электронная проводимость и низкий коэффициент диффузии лития, что существенно ограничивает глубину проработки частиц LiFePO_4 . Одним из основных способов улучшения проводимости является создание электропроводящего покрытия на поверхности частиц LiFePO_4 [4-7]. Интересный подход к созданию углеродного покрытия разработан Доминко с соавторами [8]. Он основан на фиксации малых частиц углерода на поверхности кристаллов литий-фосфата железа, обработанных желатином, что позволяет достичь высоких значений ёмкости. Выяснилось также, что повышением электронной проводимости влияние углерода не ограничивается: внесенный в материалы-предшественники, он также препятствует образованию трехвалентного железа и предотвращает агломерацию частиц активного вещества [9].

При создании углеродного покрытия на поверхности частиц необходимо учитывать его толщину [10, 11]. Так, при нанесении толстого покрытия электрохимические свойства материала ухудшаются, поскольку затрудняется проникновение ионов лития сквозь эту оболочку к активному веществу. Таким образом, особый интерес сегодня представляет создание такого углеродного покрытия на готовых частицах электродного материала, которое могло бы значительно улучшить электрохимические показатели готовых порошков.

Эксперимент

Подготовка электродов к испытаниям

Для ускоренного тестирования электродного материала на основе LiFePO_4 , испытания проводились в 1М водном растворе LiClO_4 гальваностатическим методом в трехэлектродной ячейке с хлор-серебряным электродом сравнения. Использование водного электролита позволило избежать применения бокса с инертной атмосферой и дорогостоящего электролита на основе LiPF_6 и органических растворителей.

Предварительно было проведено исследование поведения материала подложки в водном растворе LiClO_4 при интеркаляции. Оптимальным вариантом является использование в качестве токопроводящей основы фольги металлов. Материал токоотвода должен быть коррозионно устойчив по отношению к активной массе и электрохимически инертен в рабочей области потенциалов, характерной для данного материала электрода. В качестве таких подложек были выбраны алюминий, медь, сталь и никель.

Площадь поверхности подложки выбирали в пределах 1-2 см² и снабжали токоотводом в виде флажка. Для активации поверхности и очистки металла была использована смесь азотной, соляной кислот и воды в соотношении 1:1:1. Протравленная и очищенная поверхность была обработана спиртом и высушена в сушильном шкафу. Такой вид обработки подложки показал наилучшую адгезию к частицам активной массы – она наносилась равномерно и обладала хорошим запасом прочности к механическим воздействиям (излом, скрутка).

Нанесение углеродного покрытия

Как известно, для повышения электрической проводимости литированного фосфата железа его гранулы необходимо покрывать углеродной пленкой. При этом возникла проблема создания равномерного покрытия частиц углеродным слоем. Было решено путем пиролиза органического соединения в инертной атмосфере получить углеродное покрытие с хорошей адгезией и проводимостью.

В связи с тем, что рабочая соль (литий-железофосфат) темного цвета, и это, соответственно, затрудняет визуальную оценку нанесенного покрытия, а определение количества углерода гравиметрическим методом путем его сжигания неприемлемо из-за окисления соли кислородом при высокой температуре, было принято реше-

ние провести отработку процесса на модельном, нейтральном термостойком соединении. Наиболее подходящим инертным материалом является окись алюминия. Будучи нейтральной и термостойкой, она, кроме того, имеет белый цвет, что позволяет производить первичную оценку качества покрытия визуально.

В качестве источников покрывающего частицы углерода были выбраны:

- 1) раствор полистирола в толуоле;
- 2) масло индустриальное;
- 3) продукт пиролиза целлюлозы;
- 4) продукт среднетемпературной переработки нефти.

Смесь для отжига готовилась в два этапа – смачивание и высушивание.

Изготовление электродов

Активную массу готовили в двух вариантах: 85% активного вещества, покрытого углеродной пленкой + 10% ацетиленовой сажи + 5% поливинилиденфторида в растворе N-метилпирролидона и 85% активного вещества без покрытия углеродной пленкой + 10% ацетиленовой сажи + 5% поливинилиденфторида в растворе N-метилпирролидона.

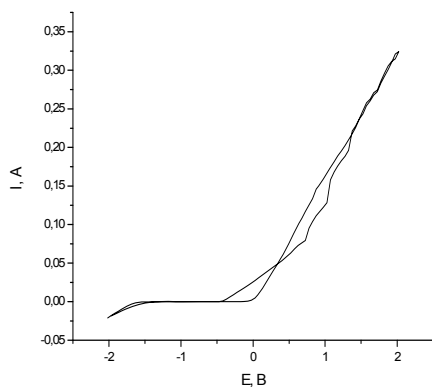


Рисунок 1 – Поляризационные кривые алюминиевой подложки при 50 мВ/с в водном растворе LiClO_4

При исследовании стальной подложки (Сталь-10) (рисунок 3) видно, что область инертности не соответствует рабочей области потенциалов для циклирования литий-железофосфатных материалов и лежит в пределах от -1,2 В до -0,4 В.

Никелевая подложка (рисунок 4) показала довольно неплохую устойчивость при поля-

ризации. Электроды готовились по традиционной “намазанной” технологии. Заготовки электродов загружали в вакуумный сушильный шкаф и оставляли при температуре 120°C в течение 8 часов для полного избавления от следов растворителя. После сушки электроды подвергались электрохимическим испытаниям гальваностатическим методом в трехэлектродной ячейке. Исследования проводились на приборе AUTOLAB-30.

Результаты и обсуждение

Исследования подложек

Рабочая область потенциалов для нормального циклирования исследуемых литий-железофосфатных катодов составляет от -1 В до 1,2 В относительно хлор-серебряного электрода.

Из рисунка 1 видно, что устойчивая область потенциалов алюминиевой фольги не соответствует рабочей области потенциалов для исследования катодного материала, и он начинает активно растворяться уже при потенциалах от 0 В и выше, что сразу делает её непригодной.

Окисление медной основы начинается позже, но также достаточно активно при потенциалах от 0,1 В и выше, что также исключает возможность ее использования (рисунок 2).

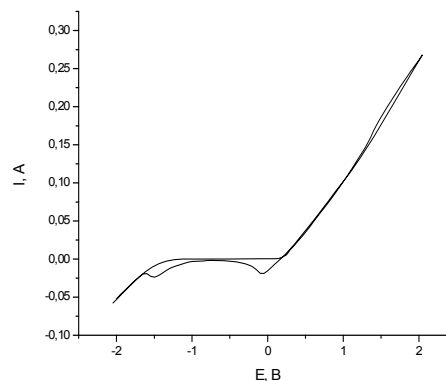


Рисунок 2 – Поляризационные кривые медной подложки при 50 мВ/с в водном растворе LiClO_4

ризации в рабочей области потенциалов, необходимой для нормального циклирования изготавливаемых электродов, что удовлетворяет возможности дальнейшего использования ее в качестве подложки для электрода на основе литий-феррофосфата.

Таким образом, самой подходящей подложкой в водной среде является никелевая подложка.

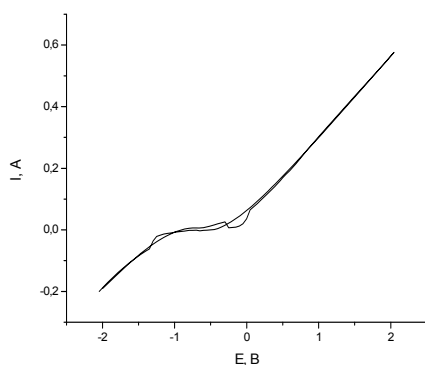


Рисунок 3 – Поляризационные кривые стальной подложки при 50 мВ/с в водном растворе LiClO_4

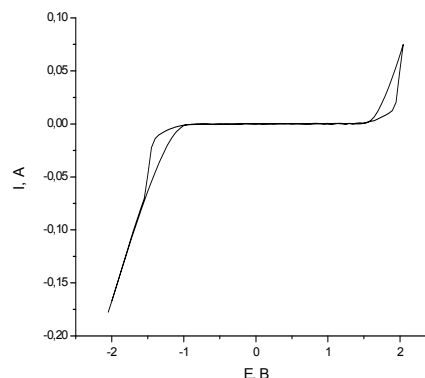


Рисунок 4 – Поляризационные кривые никелевой подложки 50 мВ/с в водном растворе LiClO_4

Создание углеродной пленки на поверхности частиц литий-железофосфата

Результаты проведенных экспериментов показали, что полистирол при пиролизе успевает в значительной степени разложиться до летучих компонентов (преимущественно стирола) и испариться еще до момента коксования на поверхности окиси алюминия, в связи с чем покрытие получается неоднородным по глубине слоев со значительным количеством сажи, образовавшейся в газовой фазе.

Лучший результат был получен при использовании индустриального масла. Полученный в результате отжига порошок окиси алюминия имел светло-серый цвет с неоднородностью в отдельных зонах. Увеличить толщину слоя (однородность окраски) оказалось сложным из-за невозможности получения консистенции «сухого песка», необходимой для образования равномерного углеродного покрытия при увеличении количества масла на единицу окиси алюминия. А отжиг с избытком масла приводит к увеличению неоднородности покрытия как в вертикальной, так и в горизонтальной плоскости образца.

В связи с этим было принято решение использовать более «термостойкие» источники углерода с меньшей летучестью.

В качестве материалов, которые предположительно будут коксоваться на поверхности зерен, были выбраны: первичный продукт пиролиза целлюлозы и продукт среднетемпературной переработки нефти. Для пробных экспериментов использовался первичный продукт пиролиза целлюлозы и раствор продукта сред-

нетемпературной переработки нефти в гексане (200 г/л). Смесь для отжига готовилась, как и в предыдущих случаях, в два этапа – смачивание и высушивание.

В результате отжига смеси окиси алюминия первичным продуктом пиролиза целлюлозы был получен матовый порошок черного цвета, незначительно спекшийся.

Для варьирования толщины покрытия приготовлена смесь окиси алюминия с 50 %-ным раствором первичного продукта пиролиза целлюлозы в этиловом спирте. Порошок перед обжигом был светло-бежевого цвета, сыпучий, с заметным количеством неокрашенных частиц. После отжига порошок не спекся, был черного цвета, с некоторым количеством неокрашенных частиц.

В процессе отжига и в первом, и во втором случаях, при нагреве смеси выше 200°C , наблюдалось появление большого количества бесцветного конденсата на холодных частях пробирки. В связи с этим в качестве сырья был взят раствор менее летучего продукта среднетемпературной переработки нефти в гексане, что могло облегчить учет коксующейся части.

После отжига смеси окиси алюминия с раствором продукта среднетемпературной переработки нефти (200 г/л) был получен спекшийся матовый порошок черного цвета. Агломератные частицы порошка легко разрушались простым надавливанием на них стеклянной палочкой. При этом на стенке чашки оставалось некоторое количество черной «пыли», что могло означать излишнее количество кокса в полученном образце.

Исходя из этого, были приготовлены растворы продукта среднетемпературной переработки нефти с более низкими концентрациями (150, 100 и 50 г/л).

Отжиг смесей с вышеуказанными концентрациями растворов продукта среднетемпературной переработки нефти показал, что полученные образцы визуально однозначны (матовый черный порошок) и отличаются только степенью спекания.

Прочность покрытий испытывалась встряхиванием образцов в воде, спирте и ацетоне. Покрытия не разрушались.

Основываясь на полученных результатах, было принято решение использовать продукт среднетемпературной переработки нефти в качестве сырья для получения углеродного покрытия литий-железофосфата.

Для оценки толщины покрытия образец, полученный после отжига смеси окиси алюминия с раствором продукта среднетемпературной переработки нефти (200 г/л), был отожжен в муфеле на воздухе. Коксовое покрытие сгорело полностью. Полученный порошок белого цвета соответствовал исходному состоянию окиси алюминия. По разнице веса до и после отжига и средним размерам частиц окиси алюминия (40 мкм) толщина покрытия приблизительно составила около 100 нм. Приблизительность обусловлена неоднородностью частиц и тем, что для расчетов были взяты табличные значения удельных весов окиси алюминия и кокса, а форма частиц принята кубической.

Учитывая то, что зерна литий-железофосфата значительно меньше частиц окиси алюминия, взятой в качестве модели (соответственно

10 мкм и 40 мкм), следовало учесть и разницу в интегральной площади поверхности на единицу веса. Поэтому начальной концентрацией продукта среднетемпературной переработки нефти в гексана для работы с литий-железофосфатом была взята 200 г/л.

Для наглядного анализа проведенных экспериментов, была разработана система оценок по различным параметрам со шкалой измерения от 1 до 10. Как видно из таблицы, самым подходящим сырьем для получения покрытия LiFePO_4 углеродом является продукт среднетемпературной переработки нефти.

Получение углеродного покрытия на LiFePO_4 состояло из двух этапов: нанесение на поверхность тонкого слоя продукта среднетемпературной переработки нефти и последующего обжига при температуре до 790°C.

Покрытие получилось путем смешивания порошка с раствором продукта среднетемпературной переработки нефти в гексане (200 г/л). Раствор брался с небольшим избытком в расчете 4 мл гудрона на 1 г LiFePO_4 . Смесь высушивалась при постоянном перемешивании. Готовая смесь обжигалась в кварцевой пробирке, помещенной в трубчатую печь. Температура повышалась от 25 до 790°C в течение 2 часов. После достижения вышеуказанной температуры пробирка извлекалась из печи и остывала при комнатной температуре.

В процессе обжига пробирка непрерывно продувалась аргоном.

Из полученных образцов были изготовлены катоды, которые подвергали циклированию.

Сравнительные результаты гальваностатического циклирования представлены на рисунках 5-6.

Таблица 1 – Условная оценка качества покрытия

Источники углерода	Цвет 1 – белый 10 – черный	Стойкость к истиранию 1 - нестойкий 10 - самый стойкий	Количество остаточного углерода 1 - большое количество 10-отсутствует	Итого средние значения
Раствор полистирола в толуоле	2	2	1	1,7
Масло индустриальное	4	4	3	3,7
Продукт пиролиза целлюлозы	8	6	6	6,7
Продукт среднетемпературной переработки нефти	10	10	9	9,6

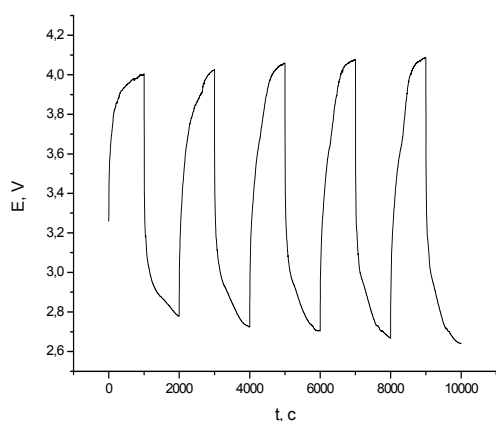


Рисунок 5 – Циклические гальваностатические кривые при плотности тока 2 мА/см^2 (активная масса без углеродного покрытия)

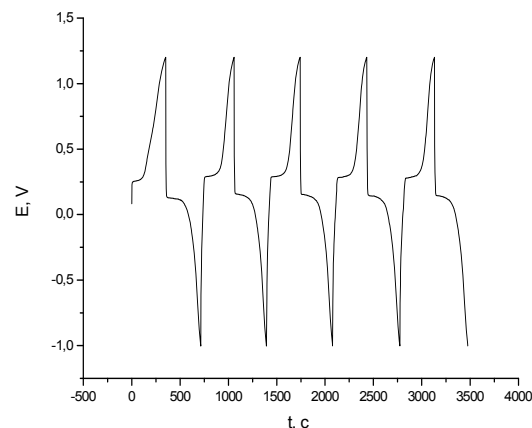


Рисунок 6 – Циклические гальваностатические кривые при плотности тока 2 мА/см^2 (активная масса с углеродным покрытием) [11]

При циклировании образцов электродов, активная масса которых состояла из литированного фосфата железа с углеродным покрытием и без него, показано, что электроды, содержащие активную массу с углеродным покрытием, дают более четкие зарядно-разрядные площадки, что говорит о существенном влиянии углеродного покрытия на разрядную ёмкость литий-феррофосфата. Средняя разрядная ёмкость порошка без покрытия (рисунок 5) составляет 35 мАч/г , ёмкость покрытого углеродной плёнкой порошка (рисунок 6), соответственно, – 60 мАч/г .

Заключение

Отработаны методы нанесения покрытий из углерода на литий-железофосфате с применением различных компонентов, подвергающихся термолитизу.

На основе проведенных исследований выявлено, что углеродное покрытие на основе продукта среднетемпературной переработки нефти существенно влияет на разрядную ёмкость катодного материала, это говорит о возможной модификации материала.

Литература

- 1 Whittingham M.S. Lithium batteries and cathode materials // Chemical Reviews. – 2004. – Vol.104. – P. 4271-4301.
- 2 Jeffrey W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries // Journal of Power Sources. – 2010. – Vol. 195. – P. 939-954.
- 3 Бурмистрова Н.А., Сычева В.О., Чуриков А.В., Иванищева И.А. Фосфат лития-железа LiFePO_4 как катодный материал для литий-ионного аккумулятора // Электрохимическая энергетика. – 2009. – Т.9, №4. – С. 188-189.
- 4 Jiantie X., Shixue D., Huakun L., Liming D. Cathode materials for next generation lithium ion batteries // Nano Energy. – 2013. – Vol. 2. – P. 439-442.
- 5 Sebastian L., Gopalakrishnan J. Lithium ion mobility in metal oxides: a materials chemistry perspective // Journal of Materials Chemistry. – 2003. – Vol. 13. – P. 433-441.
- 6 Yamada A., Chung S.C., Hinokuma K. Optimized LiFePO_4 for lithium battery cathodes // Journal of Electrochemical Society. – 2001. – Vol.148. – P. A224-A229.
- 7 Arnold G., Garche J., Hemmer R., Ströbele S., Volgar C., Wohlfahrt-Meherens M. Fine-particle lithium iron phosphate LiFePO_4 synthesized by a new low-cost aqueous precipitation technique // Journal of Power Sources. – 2003. – Vol.119-121. – P. 247-251.
- 8 Dominko R., Gaberscek M., Drogenik J., Bele M., Pejovnik S. A novel coating technology for preparation of cathodes in lithium ion batteries // Electrochemical and Solid State Letters. – 2001. – Vol. 4. – P. 187-190.
- 9 Yamada A., Hosoya M., Chung S.-C., Kudo Y., Hinokuma K., Liu K.-Y., Nishi Y. Olivine-type cathodes: achievements and problems // Journal of Power Sources. – 2003. – Vol.119-121. – P. 232-238.
- 10 Gaberscek M., Dominko R., Bele M., Remskar M., Hanzel D., Jamnik J. Porous, carbon-decorated LiFePO_4 prepared by sol-gel method based on citric acid // Solid State Ionics. – 2005. – Vol.176. – P.1801-1805.

11 Xu J., Chen G., Li X. Change in the electronic work function under different loading conditions // Materials Chemistry and Physics. – 2009. – Vol.118. – P.9-11.

References

- 1 Whittingham MS (2004) Chem Rev 104:4271-4301.
- 2 Jeffrey W (2010) J Power Sources 195:939-954.
- 3 Burmistrova NA, Sycheva VO, Tchurikov AV, Ivanisheva IA (2009) Electrochemical Energetics [Elektrokhimicheskaya energetika] 9:188-189.
- 4 Jiantie X, Shixue D, Huakun L, Liming D (2013) Nano Energy 2:439-442.
- 5 Sebastian L., Gopalakrishnan J (2003) J Mater Chem 13:433-441.
- 6 Yamada A, Chung SC, Hinokuma K (2001) J Electrochem Soc 148:A224-A229.
- 7 Arnold G, Garche J, Hemmer R, Ströbele S, Volgar C, Wohlfahrt-Meherens M (2003) J Power Sources 119-121:247-251.
- 8 Dominko R, Gaberscek M, Drofenik J, Bele M, Pejovnik S (2001) Electrochem Solid St 4:187-190.
- 9 Yamada A, Hosoya M, Chung SC, Kudo Y, Hinokuma K, Liu KY, Nishi Y (2003) J Power Sources 119-121:232-238.
- 10 Gaberscek M, Dominko R, Bele M, Remskar M, Hanzel D, Jamnik J (2005) Solid State Ionics 176:1801-1805.
- 11 Xu J, Chen G, Li X (2009) Mater Chem Phys 118:9-11.



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

DOI 10.15328/chemb_2014

<http://bulletin.chemistry.kz/>



УДК 546.3

Н.Т. Шайкиева

Кыргызско-Турецкий университет «Манас», Кыргызстан, г. Бишкек

E-mail: nurshay@mail.ru

Исследование фазовых равновесий в тройной системе «формиат меди – формамид – вода» при 25 градусах цельсия

Изотермическим методом исследована растворимость в системе $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C. В системе установлен концентрационный интервал кристаллизации нового конгруэнтно растворимого соединения состава $2\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Индивидуальность нового соединения подтверждена методами рентгенофазового, термического и ИК-спектроскопического анализа. В комплексном соединении координация формамида осуществляется через атом кислорода карбонильной группы. Показано, что термоллиз комплексного соединения является сложным многостадийным процессом, включающим стадии дегидратации, разложения комплекса и образования оксида металла. Рассчитаны параметры элементарной ячейки a , b , c , hkl , величины межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей.

Ключевые слова: формамид, формиат меди, водная система, растворимость, ИК-спектр, термический анализ.

Шайкиева Н.Т.

Фазалық тепе-теңдіктердің үш мәртелі $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ сулы-тұздық жүйесінде зерттеу

Изотермиялық әдіспен 25°C $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ жүйесінің ерігіштігі зерттелді. Жүйеде жаңа конгруэнтті ерігіштік құралымының $2\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ кристалдануының концентрациялық интервалы анықталды. Жаңа қосылыстың даралығы рентгенфазалық, термиялық және ИК-спектроскопиялық сараптамалары бойынша дәлелденді. Комплексік қосылыста формамидтың координациясы карбонил топтың оттегі арқылы жүзеге асады. Комплексік қосылыстың термолізі күрделі көп сатылы дегидратация, оксид металдың түзілуін және комплекстің ыдырауын қосатын үрдіс болып табылды. Элементарлық ұяшықтың a , b , c , hkl параметрлері есептелді, жазықтық аралығының көлемі және салыстырмалы үнемділігі анықталды.

Түйін сөздер: формамид, мыс формиаты, сулы жүйе, ерігіштік, ИК-спектр, термиялық анализ.

Shaykieva N.T.

Study of phase equilibria in the ternary “copper formate – formamide –water” system at 25 degrees celsius

The solubility in $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system at 25°C was studied by isothermal method. In this system concentration range of crystallization of new congruently soluble compound of $2\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was found. The presence of the new compound was determined using X-ray analysis, thermal analysis and IR spectroscopic method. Coordination of formamide occurs through oxygen atom of a carbonyl group in complex compound. Thermolysis of complex compounds was shown to be multistage process involving the dehydration step, decomposition of the complex, metal oxide formation. The unit cell parameters a , b , c , hkl , values of interplanar spacings and relative intensities have been calculated.

Key words: formamide; copper formate; aqueous system; solubility; IR spectrum; thermal analysis.

Введение

В современной химии получение биологически активных комплексных веществ является актуальной задачей. Такие комплексные твердые смеси используются в качестве удобрений и симуляторов роста растений [1].

Формамид является физиологически активным органическим лигандом, за счет атомов амидного азота и кислорода карбоксильной группы образует большое число комплексных соединений. Медь входит в число биологически значимых элементов. Микроэлементы с биоактивными лигандами являются наиболее приближенными к их состоянию в живом организме.

Формамид и его производные образуют различные комплексы с солями переходных металлов, так, например, получены и исследованы свойства комплексов формамида с нитратами, формиатами и галогенидами многих металлов [2-4]. За последнее время биологически активные комплексные соединения активно используются в сельском хозяйстве. Авторами работ [5, 6] проведены полевые испытания, полученные формамидные комплексные соединения были рекомендованы как стимулятор роста растений для повышения урожайности корнеплодов.

Данные о взаимодействии формиата меди с формамидом в водной среде в литературе отсутствуют. Ранее нами было синтезировано комплексное соединение $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, выращены его кристаллы и изучены его свойства физико-химическими методами [7].

Цель настоящей работы – исследование фазовых равновесий в системе $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C и установление области кристаллизации нового комплексного соединения на основе формамида, формиата меди и воды, изучение их свойств методами физико-химического анализа и изыскание областей применения в сельском хозяйстве и животноводстве.

Эксперимент

Исследование растворимости в системе $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ проводили при 25°C методом изотермической растворимости. Равновесие в системе при непрерывном перемешивании смесей устанавливалось в течение 7-8 ч. В качестве исходных веществ использовали формамид марки «х.ч», $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ синтезировали из нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и муравьиной кислоты марки «ч.д.а». Жидкие и твердые фазы анализировали на содержание амидного

азота по методу Кельдаля, а ион меди – трилонометрически в аммиачном растворе в присутствии мурексида в качестве индикатора [8].

Установление состава твердых фаз, кристаллизующихся в системах, проводили методом “остатков” Скрейнемакерса [9].

ИК-спектры соединений в области 4000–400 cm^{-1} снимали на спектрофотометре FT-IR Model-400, Nicollet в образцах, таблетированных с KBr.

Дифрактограммы снимали на приборе ДРОН-3, на кобальтовом излучении при напряжении 30 кВ и анодном токе 30 А. Скорость сканирования составляла 1 град/мин. Термогравиметрический анализ проводили на дериватографе STA 449 F3, системы Паулик-Паулик-Эрдей. Скорость нагрева – 10 К/мин.

Результаты и обсуждения

Изотерма растворимости системы $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (рисунок 1) характеризуется двумя ветвями кристаллизации: дигидрата формиата меди и нового соединения $2\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Данное соединение кристаллизуется в концентрационных интервалах по формиату меди 9,58-18,59 масс. % и по формамиду 6,3 – 3,65 масс. %. Установленное соединение в воде растворяется конгруэнтно, так как линия, соединяющая полюсы соединения и воды, пересекает линию насыщения комплекса. Формамид как жидкое вещество не имеет ветви кристаллизации.

В системе $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 - \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 250C [10] установлено образование инконгруэнтнорастворимого соединения с соотношением компонентов $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 : \text{NH}(\text{CONH}_2)_2$, равным 1:2. Соединение кристаллизуется из насыщенных равновесных растворов системы при меньшем содержании как формиата меди, так и амида кислоты. В системе с участием формамида не наблюдается дегидратации исходной соли меди, как и в системе с формиатом цинка [7].

ИК-спектроскопическое исследование проводили с целью определения характера координации молекул формамида с металлом – комплексообразователем (рисунок 2).

При сравнении ИК-спектров соединения $2\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и свободного формамида наблюдаются следующие различия: полоса поглощения валентного колебания карбонильной группы $\nu(\text{C}=\text{O})$ смещена в низкочастотную область – от 1695 до 1657 cm^{-1} , и полосы

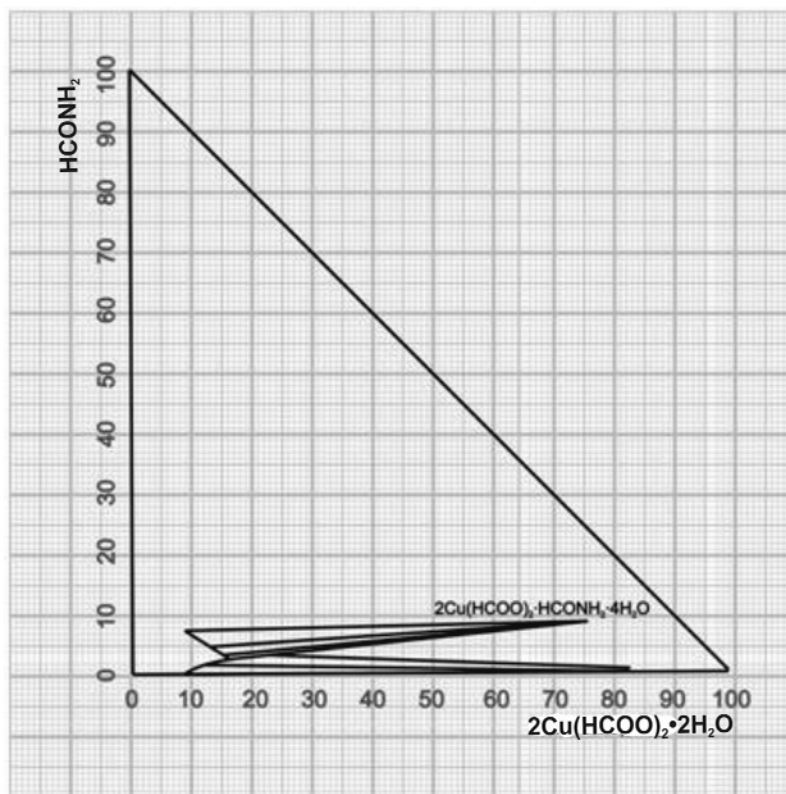


Рисунок 1 – Диаграмма растворимости системы $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ - HCONH_2 - H_2O при 25°C

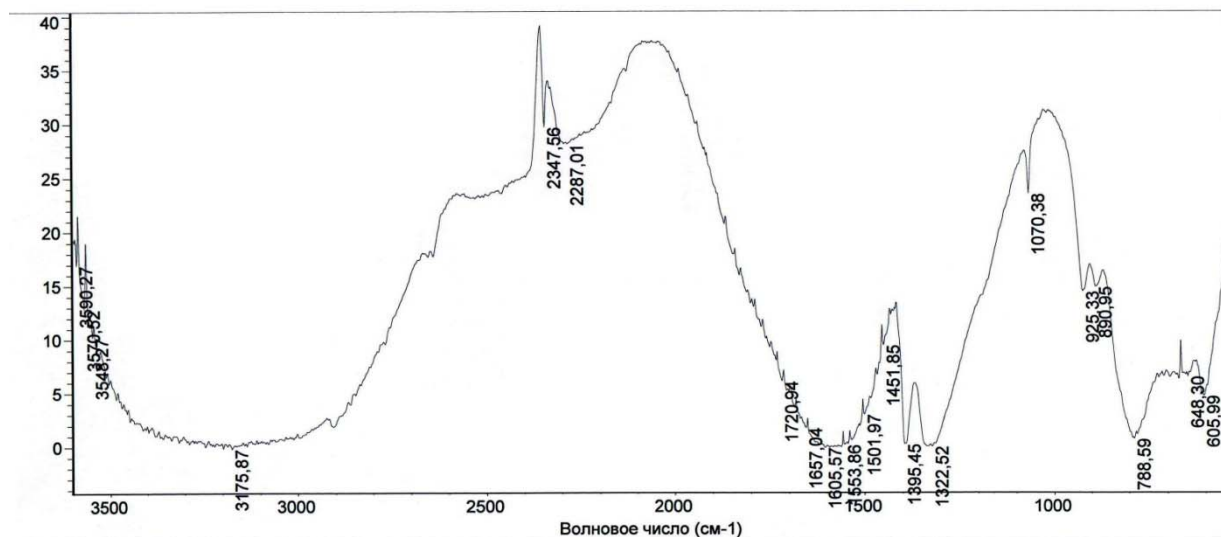


Рисунок 2 – ИК-спектры поглощения соединения $2\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

валентных колебаний $\nu(\text{CN})$ смещены в высокочастотную область от 1309 до 1322 см^{-1} . Такие изменения в спектре соединения указывают на ослабление $\text{C}=\text{O}$ связи и упрочнение $\text{C}-\text{N}$ связи. Это говорит о том, что координация формамида осу-

ществляется через кислород. В спектре деформационного колебания $\delta(\text{OCN})$ амида наблюдается высокочастотное смещение полосы от 600 до 648 см^{-1} , по-видимому, происходит образование координационной связи с металлом [11].

В работах [7, 10] показано, что в формамидных и аллофанамидных комплексах формиатов металлов меди, цинка координация осуществляется через кислород карбоксильной группы соответствующего амида.

На дериватограмме комплексного соединения $2\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ имеются несколько термических эффектов (рисунок 3). Первый эндотермический эффект начинается при 70-120°C, это объясняется началом плавления комплекса и удаления адсорбированной влаги, убыль массы при этом составляет 17,66%. При

температурах 210 – 250°C происходит экзотермический эффект, здесь формамид полностью разлагается на аммиак и углекислый газ, также начинается разложение формиата меди, убыль массы – 45,14%. Далее с повышением температуры происходит разложение на карбонат и оксид меди, убыль массы – 4,44%.

В таблице 1 приведены данные рентгенофазового анализа комплекса формамида с формиатом меди, которые подтверждают образование нового комплекса, характеризующегося собственным набором межплоскостных расстояний.

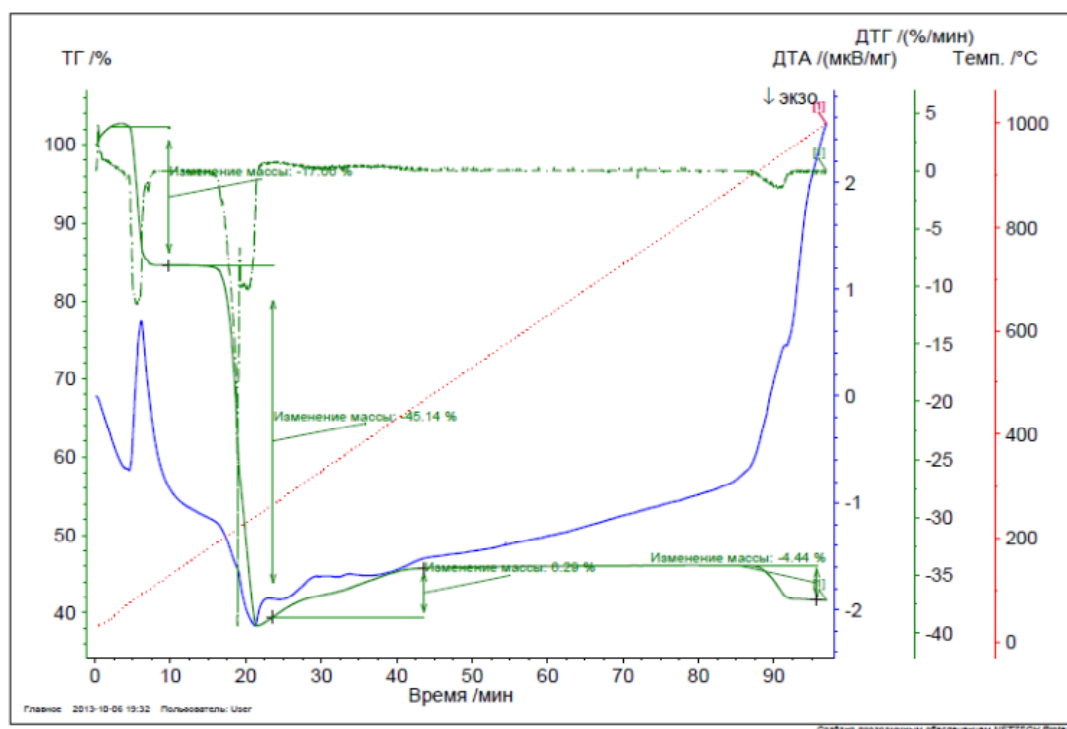


Рисунок 3 – Дериватограмма соединения $2\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Заключение

Исследования по изучению фазовых равновесий в системе с участием формиата меди, формамида и воды установили образование конгруэнтно растворимого нового соединения $2\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Кристаллизация данного соединения соответствует концентрациям по формиату меди 9,58-18,59 масс. % и по формамиду 6,3 – 3,65 масс. %. В комплексе металл – комплексообразователь с лигандом соединяется через атом кислорода, так как наблю-

дается понижение частот валентных колебаний $\nu\text{C}=\text{O}$ (на 38 см^{-1}) и повышение частот валентных колебаний $\nu\text{C}-\text{N}$ (на 13 см^{-1}). Рентгенограмма нового соединения содержит линии, которые ни по интенсивности, ни по значениям межплоскостных расстояний не совпадают с набором линий для лиганда, и по результатам рентгенофазового анализа установлено, что новое комплексное соединение имеет ромбическую сингонию, параметры ячейки которой равны $c = 11,6624 \text{ \AA}$; $b = 9,7798 \text{ \AA}$; $a = 9,3874 \text{ \AA}$.

Таблица 1 – Данные рентгенофазового анализа комплексного соединения $2\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

$2\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$				
d, Å		Δd , Å	I/I ₀ , %	hkl
5,8312	5,8321	-0,0009	6,55	002
4,8899	4,8911	-0,0012	100	020
4,6937	4,6984	-0,0047	59,01	200
4,5691	4,5129	0,0562	84,83	021
4,2341	4,2371	-0,003	34,42	210
3,6430	3,6588	-0,0158	9,83	202
3,5046	3,5944	-0,0898	26,22	103
3,4295	3,4279	0,0016	69,67	212
3,3380	3,3748	-0,0368	12,29	113
3,0659	3,0816	-0,0157	16,43	130
2,8402	2,8467	-0,0065	6,55	032
2,6237	2,6117	0,012	35,24	231
2,3395	2,3325	0,007	1,22	005
2,2052	2,2064	-0,0012	2,86	233
2,1301	2,1334	-0,0033	1,22	304
1,8039	1,8065	-0,0026	26,22	026
1,7571	1,7405	0,0166	1,22	244
Ромбическая сингония				
c = 11,6624 Å				
b = 9,7798 Å				
a = 9,3874 Å				

Литература

- 1 Набиев М.Н., Беглов Б.М., Тухтаев С. Формамид и удобрения на его основе. – Ташкент: ФАН, 1986. – 106 с.
- 2 Палкина К.К., Орлова В.Т., Смоленцев А.Ю., Фролова Е.А. Координационные соединения нитратов переходных металлов с формамидом $\text{M}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2(\text{HCONH}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Cu}, \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$) // Журнал неорганической химии. – 2004. – Т.49, №2. – С.197-201.
- 3 Кадыркулова С.О., Ахматова Ж.Т., Сулайманкулов К.С. Исследование взаимодействия формиата иттрия с формамидом // Химический журнал Казахстана. – Алматы. – 2004. – №1(2). – С.133-138.
- 4 Сапалова С.А. Взаимодействие сульфата меди с амидами // Вестник Иссык-Кульского университета. – 2010. – I часть. – С. 212-217.
- 5 Фролова Е.А., Орлова В.Т., Данилов В.П. Взаимодействие в системе $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\text{-HCONH}_2\text{-H}_2\text{O}$ // Журнал неорганической химии. – 2008. – Т.53, №6. – С.1017-1019.
- 6 Фролова Е.А., Данилов В.П. Изотерма растворимости системы $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-HCONH}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C // Журнал неорганической химии. – 2009. – Т.54, №11. – С.1907-1909.
- 7 Шайкиева Н.Т., Ахматова Ж.Т. 25 °C да $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ системасындагы фазалык тең салмактуулук // Республиканская научно-практическая конференция: «Химия. Химическая технология. Проблемы и перспективы». – Кыргызстан. Бишкек. – 2013 (в печати).
- 8 Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 251 с.
- 9 Михеева В.И. Метод физико-химического анализа в неорганическом синтезе. – М.: Наука, 1975. – 100 с.
- 10 Турсуналиева К.С., Ахматова Ж.Т., Сулайманкулов К.С. Равновесие в системе формиат меди – биурет – вода при 25°C // Сборник научных трудов Биолого-почвенного института НАН КР «Исследование живой природы Кыргызстана». – Бишкек, 2000. – С.160-164.
- 11 Иманакунов Б.И., Ким Т.П., Байдинов Т. Реакции формамида и диметилформамида с неорганическими солями. – Фрунзе: Илим, 1986. – 178 с.

References

- 1 Nabiev MN, Beglov BM, Tukhtaev C (1986) Formamide and fertilizers based on it [Formamid i udobreniya na ego osnove]. FAN, Tashkent, Uzbekistan. (In Russian)
- 2 Palkina KK, Orlova BT, Smolentsev AY, Frolova EA (2004) Russian Journal of Inorganic Chemistry 49:157-161.
- 3 Kadyrkulova SO, Ahmatova ZhT, Sulaymankulov KS (2004) Chemical Journal of Kazakhstan 1(2):133-138. (in Russian)
- 4 Sapalova SA (2010) Bulletin of Issyk-Kul University [Vestnik Issyk-kul'skogo universiteta] 1:212-217. (In Russian)
- 5 Frolova EA, Orlova VT, Danilov VP (2008) Russian Journal of Inorganic Chemistry 53: 943-945.
- 6 Frolova EA, Danilov VP (2009) Russian Journal of Inorganic Chemistry 54:1907-1909.
- 7 Shaykieva NT, Akhmatova JT (2013) Phase equilibria in the $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system at 25°C [25°C da $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ sistemasyindagyi fazalyik te], Abstracts of the Republic Scientific and Practical Conference “Chemistry. Chemical technology. Problems and Prospects” [Respublikanskaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya: «Himiya. Himicheskaya tehnologiya. Problemy i perspektivy»], Bishkek, Kyrgyzstan, In Press (in Russian).
- 8 Shvartsenbakh G, Flashka G (1970) Complexometric titrations [Kompleksonometricheskoe titrovaniye]. Himiya, Moscow, Russia. (In Russian)
- 9 Miheeva VI (1975) Method of physical chemical analysis in inorganic synthesis [Metod fiziko-himicheskogo analiza v neorganicheskom sinteze]. Nauka, Moscow, Russia. (In Russian)
- 10 Tursunaliyeva KS, Akhmatova ZhT, Sulaymankulov KS (2000) Collection of articles of Biology-Soil Institute of the National Academy of Sciences of Kyrgyz Republic. Study of Kyrgyzstan's wildlife [Sbornik nauchnykh trudov Biologo-pochvennogo instituta NAN KR. Issledovanie zhivoy prirody Kyrgyzstana], Bishkek. P.160-164 (in Russian).
- 11 Imanakunov BI, Kim TP, Baydinov T (1986) Reactions of formamide and dimethylformamide with inorganic salts [Reaktsii formamida i dimetilformamida s neorganicheskimi solyami]. Ilim, Frunze, Kyrgyzstan. P.178. (In Russian)



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

DOI 10.15328/chemb_2014

<http://bulletin.chemistry.kz/>

ӨОЖ 541.183; 543.54; 541.124; 541.126

^{1,2}М. Нажи́пқызы*, ^{1,2}Б.Т. Лесбаев,
^{1,2}Г.Т. Смагулова, ^{1,2}А. Баккара, ^{1,2}З.А. Мансұров, ²Н.Г. Приходько,
¹Т.С. Темиргалиева

¹Өл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы қ.²Жану проблемалары институты, Қазақстан, Алматы қ.

*E-mail: Meruert.Nazhipkyzy@kaznu.kz

Название статьи

Жалында күйе түзілу үдерістерін зерттеу әлі күнге дейін өзінің өзектілігін жоғалтқан жоқ. Сонымен қатар, *тұрмыстық қалдықтарды өңдеу мен кәдеге жарату* қазіргі таңдағы әлемдік деңгейдегі мәселелерінің бірі болып табылады. Ұсынылып отырған жұмыс полиэтилен қалдықтарының жануы барысында аса гидрофобты күйені синтездеуге және оның толық жануы үшін жану режимін анықтауға негізделген.

Полиэтилен қалдықтарын жағу арқылы аса гидрофобты күйе алу кезінде канцерогенді, ластағыш қосылыстар бөлінуін төмендету үшін әртүрлі катализаторлармен тәжірибе жүргізілді. Катализаторлардың талғампаздығын, эффективтілігін арттыру үшін активтеу (өңдеу) жүргізіліп, тиімді катализатор таңдалынды. Алынған күйе әртүрлі физика-химиялық әдістермен зерттелініп, күйе бөлшектерінің өлшемі, пішіндері туралы толық мәлімет алынды. Аса гидрофобты күйенің химиялық құрамы ИҚ-спектроскопия, электрондық микроскопия, комбинациялық шашырату әдістері арқылы зерттелінді.

Түйін сөздер: аса гидрофобты күйе, полиэтиленді қалдықтар, жалын, жану режимі, катализатор.

М. Нажи́пқызы, Б.Т. Лесбаев, Г.Т. Смагулова, А. Баккара,
З.А. Мансұров, Н.Г. Приходько, Т.С. Темиргалиева

Определение режима полного сгорания полиэтиленовых отходов

На сегодняшний день исследование процесса сажеобразования в пламени не теряет свою актуальность. Кроме того, в настоящее время обработка и использование бытовых остатков является одним из актуальных задач в мировом уровне. Предлагаемая работа посвящена синтезу супергидрофобной сажи при сжигании полиэтиленовых отходов и определению режима горения для ее полного сгорания.

В процессе получения сажи, обладающей супергидрофобными свойствами при сжигании полиэтиленовых отходов, проводились эксперименты с уменьшением канцерогенных, загрязняющих веществ, и с разными катализаторами. Для обеспечения селективности и увеличения эффективности катализатора предварительно были проведены процесс активации (травления). Для установления полной информации о структуре и химическом составе получаемой сажи она была исследована физико-химическими методами: сканирующая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, Рамановская спектроскопия.

Ключевые слова: супергидрофобная сажа, полиэтиленовые отходы, пламя, режим горения, катализатор.

M. Nazhipkyzy, B.T. Lesbayev, G.T. Smagulova, A. Bakkara,
Z.A. Mansurov, N.G. Prihodko, T.S. Temirgalieva

Determination of complete polyethylene waste combustion mode

Nowadays the investigation of soot formation process into flame does not lose its importance. Moreover in the present time processing and use of household residues is one of the most important problems on the world level. This paper is

devoted to the synthesis of superhydrophobic soot by burning polyethylene waste and determine of combustion mode for its complete combustion.

In the process of producing soot having superhydrophobic properties by burning of polyethylene wastes the experiments were performed with a reduction of carcinogenic, pollutants, and with different catalysts. For provide the selectivity and rise effectiveness of the catalyst were conducted the activation process (etching). To obtain complete information about the structure and chemical composition the soot was investigated by physicochemical methods: SEM, IR-spectroscopy, Raman spectroscopy.

Key words: superhydrophobic soot, polyethylene waste, flame, combustion mode, catalysts.

Кіріспе

Қазіргі таңда жалында күйе түзілу үдерістерін зерттеу өзінің өзектілігін жоғалтқан жоқ. Оның себептері мынандай: біріншіден, күйе үлкен көлемде өндіріліп, резеңке толтырғышы ретінде және баспа бояуларында кеңінен пайдаланылады. Екіншіден, энергетикалық қондырғыларда көмірсутекті жанармайды өртеу кезінде қоршаған ортаны канцерогенді ластаушы болып табылады. Жану барысында күйе түзілумен қатар наноқұрылымды материалдар түзіледі. Олардың түзілу механизмі күйе түзілу механизмімен байланысты.

Күйенің қасиеттерінің бірі – гидрофобтылық. Сондықтан жалында гидрофобты көміртекті бетті тиімді шарттарда синтездеу қажеттілік танытуда. Қазіргі кезде әртүрлі материалдарға суға, ылғалға төзімділік беру үшін гидрофобты өнімдерді алу өзекті мәселелердің бірі болып табылады. Бірқатар жағдайларда заттардың сенімді қызмет етуі үшін оның үстіңгі қабатының жоғарғы дәрежелі су сіңірмеушілік қасиеттерін қамтамасыз ету қажет. Бұған мысал ретінде автокөлік әйнектері, ұшақ пен кеме әйнектері, қорғаныс костюмдері, сұйықтықтарды құятын түтікшелердің ішкі қабаты және т.б. заттар жа-тады.

Sayangdev Naha көміртекті қабаттың жылдам шөгу әдісін ұсынды. Бұл синтездеу әдісі 20 дан 50 нм-ге дейінгі немесе одан да үлкен ірі жеке бөлшектерден (наномоншақтар) тұратын үлкен агрегаттарды алуға мүмкіндік береді. Бұл әдісте катализатор ретінде никель және ацетиленді жалынның (700°C) жануы пайдаланылып, астына көміртекті қабатты түзу үшін 450 нм кремний табақшасы қойылды. Кремний табақшасы уақыттың әртүрлі экспозициясында жанарғыдан 10 мм биіктікке орналастырылды. [1] жұмыстың авторлары, жалында бетті өңдеу тәсілдерінен тәуелсіз, бетте синтезделген көміртекті наноқұрылымдар бірдей болады деген тұжырымға келген.

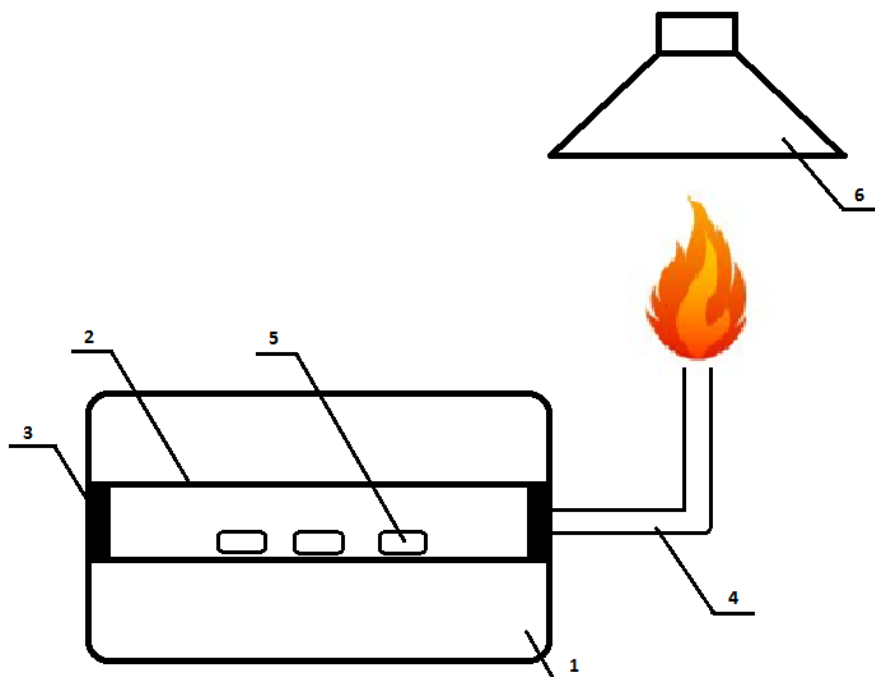
[2, 3] жұмыстың авторлары, наномоншақтар деп атап кеткен көміртекті нанобөлшектердің түзілу аумағының құрамы мен көлемі (2,5; 5; 7,5 мин) экспозиция уақытына байланысты болып келетіндігін көрсеткен. Табақшаның ортасына жақын жерде үлкен көміртектік тізбекті құрылымдар – наномоншақтар жеңіл түзілетіндігі анықталған.

Жыл өткен сайын Жер тұрғындарының өмір деңгейінің артуына байланысты тұрмыстық қалдықтардың көлемі артуда. Қазіргі таңда жылына 65 миллион тонна полиэтилен мен 60 миллион тонна полипропилен өндіріледі. Осыдан, тұрмыстық қалдықтың 40%-тен жоғары мөлшерін синтетикалық полимерлерден жасалған қарапайым жағдайда ыдырамайтын қалдықтар құрайды. Тұрмыстық қалдықтарды кәдеге жарату өте төмен деңгейде болғандықтан, лақтырылып тасталған полиэтилен қалдықтары дамушы елдердің экологиясына айрықша зиян келтіреді. Тасталған полиэтилен қалдықтардың тек 3%-ы ғана қайта өңделіп, қалған бөлігі қоқыс тастайтын жерлерге тасталады. Сондықтан полиэтилен қалдықтарын кәдеге жарату экологиялық өзекті мәселелердің бірі. Полиэтилен – полиолефин класының, этиленді полимерлеу арқылы алынатын полярсыз синтетикалық полимері болып табылады. Ашық жалын берген кезде бұндай материалдар көміртек оксидін, қанықпаған көмірсутектерді, органикалық қышқылдарды және альдегидтерді бөле отырып, ыстаушы жалынмен жанады.

Ұсынылып отырған жұмыстың мақсаты – полиэтилен қалдықтарының аса гидрофобты күйе түзе отырып, толық жануы үшін арнайы режимін анықтау болып табылады.

Тәжірибелік бөлім

Полиэтилен қалдықтарын жағу арқылы аса гидрофобты күйе алу саласында бұрын жасалған жұмыстарды талдай отырып, үдерісті дәлірек басқаруға, мақсатты өнімнің шығымын арттыруға мүмкіндік беретін жаңа қондырғы



1 – электр энергиясын полиэтилен үлгіні қыздыратын жылу энергиясына айналдыратын, айнымалы ток көзіне қосылған трансформатор; 2 – үлгінің іргесін қалайтын кварц түтік; 3 – қақпақша; 4 – полиэтилен ыдыраған кезде бөлінетін жанғыш газдардың металл түтігі; 5 – полиэтилен үлгілері; 6 – жоғарғы бөлігі тартумен (тяга) жабдықталған күйені толық жинақтауға және жану үдерісін күшейтуге арналған күйе жинағыш.

1-сурет – Полиэтилен қалдықтарын жағу арқылы аса гидрофобты күйе алуға арналған жанарғының сызбанұсқасы

құрастырылды. Жану қондырғысының сызбанұсқасы 1-суретте көрсетілген.

Шикізат ретінде алдын-ала біріншілік тазалаудан өткен тұрмыстық полиэтилен қалдықтары қолданылды. Тазалаудан бұрын ұсату рәсімі жүргізілді. Тазалау беттік активті заттар қоса отырып, ұсатылған үлгіні ыстық сумен жуу арқылы жүзеге асырылды. Жұмыс бастапқы заттың аздаған мөлшерімен жүргізілгендіктен ұсату және жуу үдерістері қолдан жүргізілді. Жуылғаннан кейін үлгілер қалыпты жағдайда кептірілді. Кептіру үдерісі аяқталғаннан кейін, реакторға салуға ыңғайлы үлгі алу үшін ұсатылған үлгілер химиялық деструкциясыз электр плиткасында фарфор қайықшада балқытылды. Реактор 220 В айнымалы ток көзіне қосылған қыздырғыш элементінен тұрды, оған полиэтилен үлгілері салынған кварц түтік орнатылды. Тәжірибе барысында полиэтиленнің қарқынды ыдырауы 400-410°C температурада басталатыны анықталды. Бұл үдеріс сары түсті ақ түтіннің бөлінуімен жүреді. Бөлінген газ тәрізді ыдырау өнімдері қарқынды, ыстаушы жалынмен жанады. Полиэтиленнің

жануы барысында, мақсатты өнім – күйенің алынуымен қатар, көптеген мөлшерде ластағыш және канцерогенді қосылыстар: бензопирен, көміртек монооксиді, альдегидтер және т.б. атмосфераға зиянды әсер тигізетін қосылыстар бөлінеді. Үдерістің “экологиялылығын” арттыру үшін термиялық деструкция үдерісінде катализаторлар қолданылған тәжірибелердің бірнеше қатары жүргізілді. Катализатор ретінде, келесі құрамдас компоненттерден тұратын құрылыста қолданылатын саз пайдаланылды: құрамында кремний, алюминий, сонымен қатар, калий және натрий бар қосылыстар. Катализатор бөлшектерінің өлшемі – орта есеппен 5 мкм құрады. Катализатордың талғампаздығын қамтамасыз етіп, эффективтілігін арттыру үшін алдын ала активтеу (улау) үдерісі жүргізілді. Улау балқытқыш қышқыл (фторсутекті) және тұз қышқылымен жүргізілді. Айта кететін жағдай, улау үдерісінде катализатордың кеуекті құрылымы елеулі түрде өзгереді. Фторсутекті қышқыл негізіндегі реагентпен улаған кезде, бөлшек бетінен әйнек кристалды наноөлшемді қабықша алынып тасталынды және газды жіберу

нәтижесінде (катализатордың шартты белгісі – МКПК-1) ашық кеуекті құрылым түзіліп, улау өнімдерінің меншікті ауданы төмендеді ($0,6 \text{ м}^2/\text{г}$ -ға дейін).

Өндеуге тұз қышқылын қолданған кезде, бастапқы сазды материал қомақты өзгеріске ұшыраған: үлгі құрамына кіретін кальциттің бұзылуы жүзеге асып, аморфты және кристалдық алюмосиликаттардың – монтмориллонит, глауконит, клиноптилонит құрамынан алмасуға қабілетті катиондар жойылып, меншікті беттік ауданның ($22 \text{ м}^2/\text{г}$ -ға дейін) жоғары мәнін қамтамасыз ететін, $3,5 \text{ нм}$ аймақтағы кеуектің өлшемі бойынша максимал таралуымен мезокеуекті құрылымның түзілуіне әкелген (катализатордың шартты белгісі – МЗПК-1). Сонымен қатар, сазды қышқылдармен өндеу, қышқылдық орталықтардың пайда болуына алып келген, pK_a мәні $2,1-6,4$.

Зерттеу нәтижелері және оларды талдау

Қондырғыны жүктеу үшін реакциялық қоспа келесі түрдегідей дайындалды: қыздыру барысында полиэтилен м-ксиллда қыздырылды, қыздырылған ерітіндіге ұнтақ болып үгітілген

катализатордың нақты мөлшері енгізіліп (үгіту шарлы диірменде жүргізілді), араластырылды және еріткіштің буланып кетуіне дейін қалдырылды. Реакциялық қоспа қатты қабықша күйінде алынды. Полиэтилен: катализатордың массалық қатынасы $3:1$ құрады. $2-3 \text{ мм}$ -ге дейін ұсатылған қабықша каталитикалық реакторға салынды. Тәжірибелер МЗПК-1 катализаторының тиімді екендігін көрсетті.

Осы катализаторды қолданған кезде мақсатты өнімнің шығымы елеулі түрде артып, зиянды заттардың бөлінуі минимумға жақындады. Бұдан басқа, МЗПК-1 катализаторын қолданған кездегі күйенің сапасы, катализатор қолданбаған немесе МКПК-1 катализаторын қолданған кездегі күйенің сапасынан әлдеқайда артық болды.

Осыдан, күйенің қасиетіне кері әсер ететін полициклді ароматты қосылыстардың мөлшері елеулі түрде төмендеді. 2-суретте МЗПК-1 катализаторын қолданып алынған күйенің қабатымен қапталған әйнек кварц табақшаның бетіндегі су тамшыларының күйін көрсететін сурет ұсынылған.



2-сурет – Шыны кварцты табақша бетіне күйе қабатын отырғызғандағы су тамшыларының тәртібі

МЗПК-1 катализаторының тиімділігі бетінің құрылысына байланысты болады сәйкесінше, катализатордың сыртқы бетінде жүретін деструкция үдерісіне байланысты болады. Себебі, дәл осы катализатордың кеуегінің ішінде циклдену, ароматтану, диспропорциялану реакциялары жүреді. Осыдан, өнім құрамының түзілуінде катализатордың кеуектілігі маңызды рөл атқаратындығы байқалды. МЗПК-1 катализаторын қолданғанда жану кезінде зиянды заттардың аз мөлшері бөлінетін, алкандармен олефиндер қоспасы деструкция өнімі болып табылған, ал түзілген күйенің сапасы, катализатор қолданбай немесе МКПК-1 катализаторын қолдана отырып полиэтиленді

жағу нәтижесінде алынған күйелермен салыстырғанда әлдеқайда жоғары болған. Алайда, алюмосиликатты катализатордың активтілігі мен талғампаздығына, олардың қышқылдығы да әсер етеді.

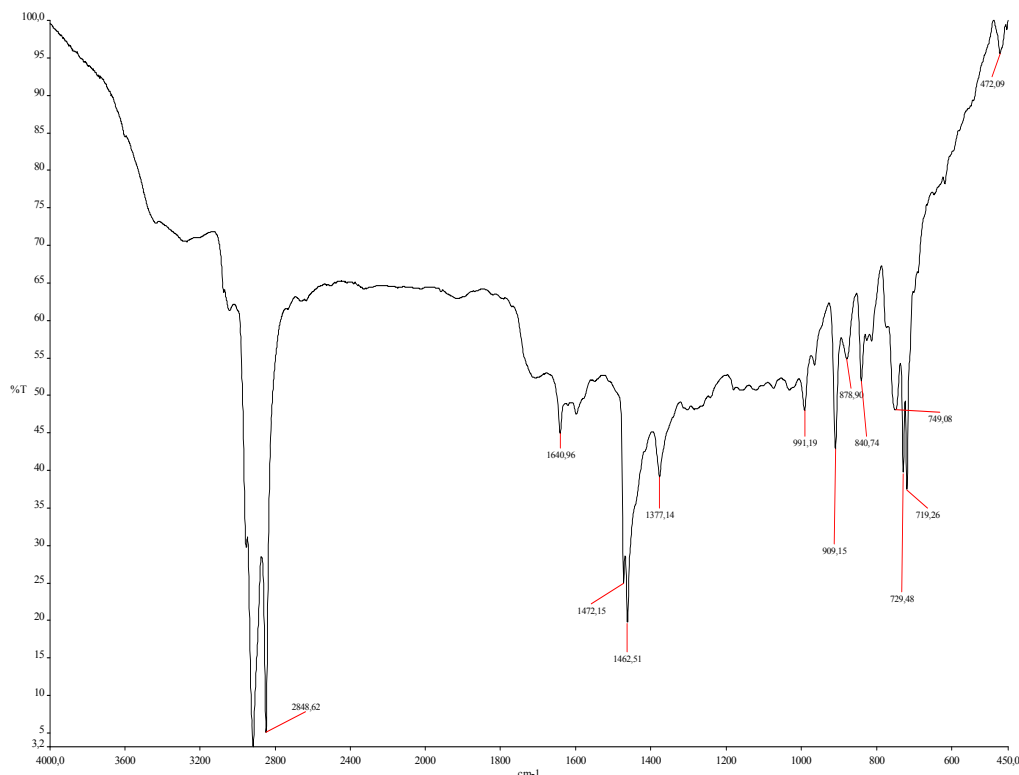
Сөйтіп, алдыңғы жану үдерісіне бастапқы саты ретінде полиэтиленнің термиялық деструкциясына катализатор ретінде табиғи алюмосиликатты қолдану, бұл үдерістің “экологиялылығы” мен күйе сапасын жақсартып отырып оңтайлануына мүмкіндік береді. Нәтижесінде алынған күйені гидрофобты композициялық материалдар алу үшін табиғи кварц материалдарын модификациялау мақсатында қолдануға болады.

Полиэтилен қалдықтарын жағу нәтижесінде алынған күйе әртүрлі физика-химиялық әдістермен зерттелінді.

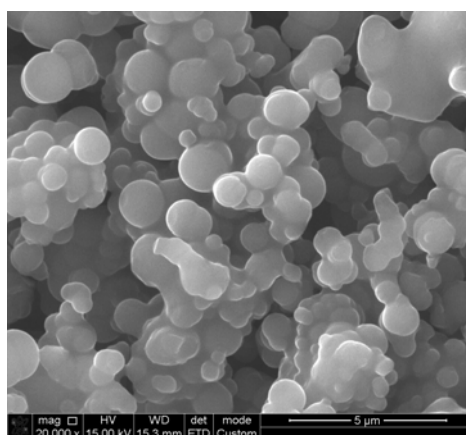
Жоғары бөлгіш электронды микроскоп, комбинациялық шашырату спектроскопия, ИҚ-спектроскопия сияқты және т.б. заманауи әдістерді қолдана отырып, зерттелініп отырған үлгінің өлшемі, құрылымы, күйе бөлшектерінің физика-химиялық қасиеттері туралы жеткілікті толық мәлімет алуға болады.

Полиэтилен қалдықтарын жағу арқылы алынған күйе үлгілерінің ИҚ-спектроскопия әдісімен зерттелуі төменде келтірілген (3-сурет).

Полиэтилен қалдықтарын жағу арқылы алынған күйе үлгілерінің ерігіш бөлігінің ИҚ-спектрлері келесі жиіліктегі жұтылу жолақтарына ие: 2925 см^{-1} , 2849 см^{-1} , 1641 см^{-1} , 1472 см^{-1} , 1462 см^{-1} , 1377 см^{-1} , 991 см^{-1} , 909 см^{-1} , 879 см^{-1} , 841 см^{-1} , 749 см^{-1} , 729 см^{-1} , 719 см^{-1} . Ең интенсивті 2925 см^{-1} , 2849 см^{-1} және 1462 см^{-1}



3-сурет – Алынған полиэтиленді күйенің ерігіш бөлігінің ИҚ-спектрі



4-сурет – Полиэтилен қалдықтарының жануы барысында алынған күйенің электронды-микроскоптық көрінісі

cm^{-1} толқын ұзындықты жұтылу жолақтары сәйкесінше, С–Н (алифатты) байланысының тербелісіне негізделген. Бұл алкандардың, алкендердің, алкиндердің қоспасының бар екендігін дәлелдейді. $900 - 675 \text{ cm}^{-1}$ аймағында жатқан жұтылу жолақтары С–Н (ароматты) байланысының тербелісіне негізделген, ол полиароматтылардың бар екендігін растайды. $700 - 750 \text{ cm}^{-1}$ толқын ұзындығының аумағында жатқан жұтылу жолақтары галоген туындылы органикалық қосылыстардың бар екендігін дәлелдейді.

Осылайша, жүргізілген тәжірибелердің нәтижелері, ауаның шектеулі берілуі кезінде термиялық өңдеу барысында түзілетін ыдырау өнімдерін жағу арқылы полиэтилен жалынында, аса гидрофобты қасиеті бар күйе өнімдерінің алыну мүмкіндігінің бар екендігін көрсетті. Алынған күйе үлгілерінің ИҚ-спектрлік зерттеулері ұсынылып отырған шарттарда полиэтиленнің жануы кезінде канцерогенді өнімнің минимал мөлшері ғана түзілетіндігін көрсетті.

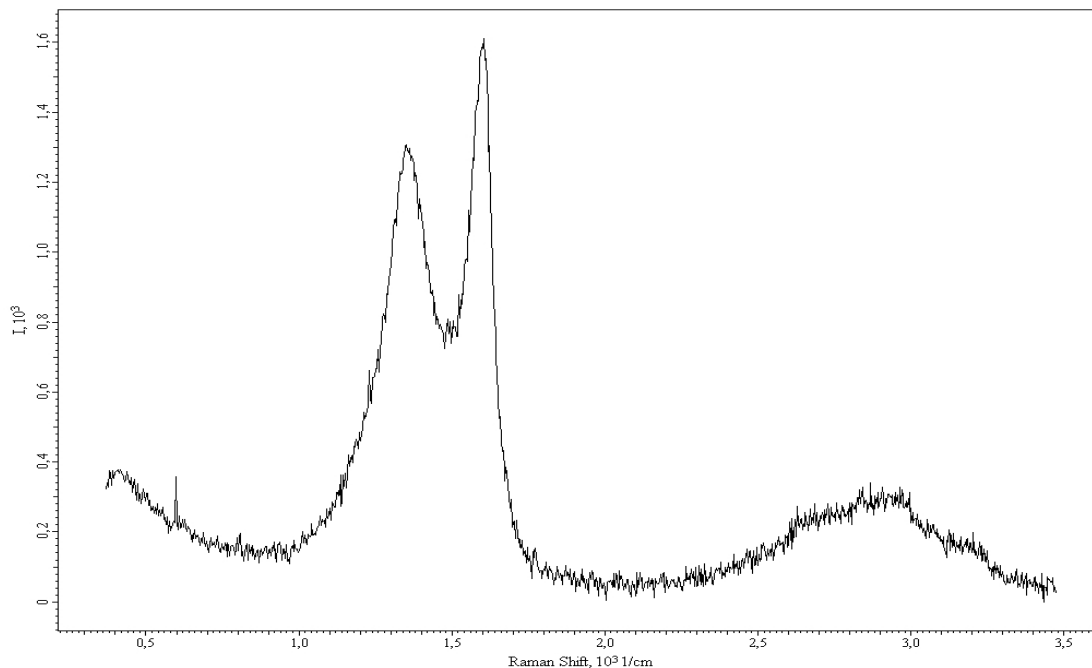
Сонымен қатар, полиэтилен қалдықтарының жануы нәтижесінде алынған күйенің құрамы электронды микроскоп арқылы зерттелінді (4-сурет).

Электрондық микроскоп арқылы алынған микрокөріністердің талдауы күйе бөлшектері пішінінің сфералық күйге жақын екенін, бірақ құрамында дұрыс емес пішінді ірі бөлшектердің де бар екендігін көрсетті. Бөлшектердің өлшемі наноөлшемнен микро өлшемге дейін өзгеруі байқалған.

Электрондық микроскоп нәтижелері бойынша күйеге аса гидрофобты қасиетті 20-50 нм өлшемдегі сфералық құрылымдардың беретіні анықталды.

Үлгінің комбинациялық шашырату спектрлері 5-суретте келтірілген. Комбинациялық шашырату спектрлерінен көрініп тұрғандай, алынған көміртектің екі модификациясы байқалған. Олар аморфты көміртек 1350 cm^{-1} (D - аморфты) және графитті 1590 cm^{-1} графитті (G - графит). Сонымен қатар, 1470 cm^{-1} шамасындағы комбинациялық шашырату шыңдары наносфералық құрылым (наномоншақтар) шыңына сәйкес келетіндігі анықталды.

Алынған күйе үлгілерін гидрофобтылыққа зерттеу мақсатында күйеден 70% спирт ерітіндісінде эмульсия дайындалды. Түзілген эмульсия таза кремний табақшасының бетіне жағылып, бөлме температурасында кептірілді.



5-сурет – Полиэтилен қалдықтарының жануы барысында алынған күйенің комбинациялық шашырату спектрлері

Одан кейін алынған бетке «тамшыларды отырғызу» әдісі арқылы су тамшысын тамыза отырып, жұғу бұрышы өлшенді. Зерттеулер жұғу бұрышының 155° , яғни алынған күйенің аса гидрофобты екендігін көрсетті.

Қорытынды

Полиэтилен қалдықтарын жағу кезінде аса гидрофобты қасиетке ие болатын күйені синтездеуге арналған зертханалық құрылғы

жинақталып, синтезделген күйенің құрамы мен құрылысы физика-химиялық зерттеулер арқылы зерттелінді. Күйеге аса гидрофобты қасиетті 20-50 нм өлшемдегі сфералық пішіндегі күйе бөлшектерінен тұратын «наномоншақтар» тәрізді құрылымдардың беретіндігі анықталды. Сонымен қатар, полиэтилен қалдықтарының жану үдерісіне МЗПК-1 катализаторын қолдану тиімді екені анықталды.

Әдебиеттер

- 1 Sayangdev N., Swarnendu S., Ishwar K.P. Flame synthesis of superhydrophobic amorphous carbon surfaces // Carbon. – 2007. – Vol.45. – P.1696–1716.
- 2 Levesque A., Binh V.T., Semet V., Guillot D., Fillit R.Y., Brookes M.D., Nguyen T.P. Mono disperse carbon nanopearls in a foam-like arrangement: a new carbon nano-compound for cold cathodes // Thin Solid Films. – 2004. – Vol.464–465. – P.308–314.
- 3 Sen S, Puri IK. Flame synthesis of carbon nanofibers and nanofiber composites containing encapsulated metal particles // Nanotechnology. – 2004. – Vol.15. – P.264–268.
- 4 Mansurov Z.A., Nazhipkyzy M., Lesbayev B.T., Prikhodko N.G., Chernoglazova T.V., Chenchik D.I., Smagulova G.T. Synthesis at Superhydrophobic Soot Flames and its Applied Aspects // World (International) Conference on Carbon. – Krakow, Poland, 2012. – ID 768.

References

- 1 Sayangdev N, Swarnendu S, Ishwar KP (2007) Carbon 45:1696–1716.
- 2 Levesque A, Binh VT, Semet V, Guillot D, Fillit RY, Brookes MD, Nguyen TP (2004) Thin Solid Films 464–465:308–314.
- 3 Sen S, Puri IK (2004) Nanotechnology 15:264–268.
- 4 Mansurov ZA, Nazhipkyzy M, Lesbayev BT, Prikhodko NG, Chernoglazova TV, Chenchik DI, Smagulova GT (2012) Synthesis at Superhydrophobic Soot Flames and its Applied Aspects. Abstracts of World (International) Conference on Carbon. Krakow, Poland. ID 768.



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

DOI 10.15328/chemb_2014

<http://bulletin.chemistry.kz/>



УДК.546(075.8)

¹N.S. Dalabayeva*, ²J. Fieldsend

¹Al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan, Almaty

²University of Reading, Institute of Education, UK, Reading

*E-mail: nursain@mail.ru,

Some key approaches that could improve learning chemistry in higher education

This article considers some key approaches, which could improve learning in chemistry. Some important factors, which aid learning in higher education, are feedback, active learning techniques, developing critical thinking skills and avoiding plagiarism. Students often have to act on feedback and employ critical thinking skills in the laboratories, lectures and seminars in order to develop skills and progress in their discipline. The University of Reading has studied techniques to aid learning throughout the educational process. Roles of an educator and a student are emphasized. Active learning approaches have shown increase in student knowledge and understanding as well as enhanced critical thinking and communication skills. Active learning approaches include solving problems in pairs and small groups, self-study techniques including writing essays, revision and consolidation work, preparing and giving presentations, report writing and carrying out mini projects or investigations. Also, some measures of assessment used in higher education are given in the paper.

Key words: higher education; educator; knowledge; active learning; feedback; critical thinking skills; plagiarism.

Н.С. Далабаева, Дж. Филдсенд

Некоторые основные подходы, которые способствуют улучшению обучения химии

В данной статье рассмотрены некоторые основные подходы, которые способствуют улучшению обучения химии. Обсуждены такие важные факторы обучения химии в ВУЗе, как обратная связь, интерактивное обучение, развитие критического мышления и плагиат. Студенты должны часто применять метод обратной связи в лабораториях, на лекциях и семинарах, для того чтобы формировать умения и навыки в образовательном процессе. Кроме того, показаны некоторые подходы развития коммуникативной компетентности студентов при выполнении некоторых видов самостоятельных работ студентов, таких, как написание эссе, проведение рубежного контроля, подготовка презентаций, докладов и защита дипломных работ, применяя методы активного обучения. Также приведены и раскрыты сущности шкалы оценки высшего образования.

Ключевые слова: высшее образование; педагог; знание; активное обучение; обратная связь; критическое мышление; плагиат.

Н.С. Далабаева, Дж. Филдсенд

Химияны оқытудың кейбір маңызды ыңғайлары

Бұл мақалада химияны белсенді оқытудың кейбір маңызды ыңғайлары қарастырылған. Мақалада ЖОО-да химияны оқытудағы мынадай маңызды дәйектер талданған. Олар: кері байланыс, белсенді оқыту, сыни ойлауды дамыту және плагиаттылықты жою. Студенттер білім беру үдерісінде, яғни, пәндік зертханада эксперименттік жұмыстарды орындауда, дәрістерді тыңдауда және семинар сабақтарында тақырыпты талқылауда білік пен дағдыны қалыптастыруда кері байланысты жиі қолдану қажет екендігі жазылған. Сонымен қатар, Реддинг университетіндегі оқыту үдерісіне белсенді оқытуды енгізудің жолдары зерттеліп жатқандығы айтылған. Белсенді оқыту арқылы студенттердің өздік жұмыстарды орындауында яғни, эссе жазу, аралық бақылау жазуларында, презентациялар арқылы баяндамалар дайындаулары мен оны көпшіліктің алдында баяндаулары және

бітіру жұмысарын қорғау барысында қалыптасатын коммуникативтік құзіреттілікті дамытуға болатындығы келтірілген. Мақала соңында жоғары оқу орнында білімді бағалауда қолданылатын бағалау шкаласының мәні ашылып келтірілген.

Түйін сөздер: жоғары оқу орны, педагог, білім, белсенді оқыту, кері байланыс, сыни ойлау, плагиат.

Introduction

Today, studying chemistry is an essential feature of our lives. Learning chemistry enables us to develop skills in both practical work and in problem solving. Such skills help individuals compete in the workplace and help economies to become and remain competitive. These skills are developed throughout primary and secondary school and in Higher Education. Learners in Higher Education are increasingly demanding that their education be at the cutting edge of their subject. Teachers in primary and secondary school lay the foundations of fundamental knowledge and are responsible for establishing motivation in their young learners. The interaction between the teachers and learners is an extremely important part of any education system. The teachers signpost learning for students or pupils through the use of learning objectives and learning outcomes. Teachers also use active learning methods to motivate their students and to generate interest in their subject. Active learning used in secondary and Higher Education often involves students working in pairs or small groups discussing and solving problems. The teacher directs and gives fundamental knowledge, essentially acting as a facilitator of their students learning. The overall aim of a teacher is to develop students who take responsibility for their own learning, and ultimately become independent learners. This process starts from the first day of a student's education [1].

In our opinion, the learning objectives and learning outcomes are important in outlining the learning that is to take place (objectives) and the end product or result (outcome) of the knowledge, skills or experience that has taken place. Students in Higher Education together with active learning techniques, work independently and in-groups, to aid learning using their preferred learning style and at their own pace. Active learning methods also develop essential skills in communication. The achievement of the student is apparent when students give oral presentations, write reports and essays, and present the results of projects in different areas of the curriculum. Developing critical thinking in Higher Education often using Why? When? Where? What? Who? questions also help develop skills in

communication, which are essential for a student's future career.

Feedback is an essential part of the teaching and learning process. For example feedback aids learning and can be both oral and written, and can be given by both the teacher and peers. It is essential that students act on the feedback received. Feedback is important for teachers as well as students. Feedback can help teachers create their teaching in response to learners' needs. It helps to improve quality in different areas of knowledge and helps to develop independent learners and critical thinking skills among students. Oral and written feedback, are both used extensively at Universities.

In today's world the most important issue in front of all teachers is improving the quality of their educational system. Plagiarism by students is not permitted at any level in the educational system. With the increased use of technology both personal and within education settings the incidence of plagiarism has expanded among students. Now students would find it easy to use ready-made materials taken from the Internet in their essays, reports, course work, project work and dissertations. Students, who are studying at universities, have to know the requirements of their writing and oral presentations and have to be to be critically evaluative of their own and others work. In order to deal with the increasing amount of plagiarism in student work, essays, assignments and coursework are submitted through plagiarism software that gives a percentage score for the works overall plagiarism nature, indicating the possible presence of copied text [2].

The University of Reading can support international students whose first language is not English. A course covers both speaking and writing and is free for students who are studying at the University. Teachers on this course are very helpful and friendly. They outline to students the necessary requirements and rules for formal writing, speaking, reading and listening which students need in order to participate in seminars, webinars and different conferences that aim to improve skills. The writing course is divided into two sections, academic writing and research writing. The academic writing is useful

for beginners to upper-intermediate levels. The main idea of the academic writing is using the general words carefully and correctly. The research writing is essential for students who are studying for a year because learners have to write research papers and a dissertation using academic writing and definitely avoiding plagiarism. A key skill is to conduct and write a literature review of world research avoiding any plagiarism. After a face to face course there is opportunity for further self-study. Much of this involves active learning and critical thinking. Every teacher at every level in the educational system has to know the criteria for plagiarism. Accordingly it is important to check work for plagiarism and evaluate it objectively [3, 4].

Discussion

At the current time many potential applicants hope to obtain knowledge and understanding at the top universities in the world in order to be competitive in their future careers. Student's who study at universities, receive in-depth theoretical knowledge and practical skills from their lecturers in order to meet the assessment requirements of the university course. Many parents and students aspire to teaching in educational establishments especially universities. So every student has to distinguish and act upon differences in feedback, be actively involved in their own learning and avoid plagiarism from the 1st year at university. For instance, if we could consider one of the foundations of chemistry, the topic of «Chemical bonds» on the course «Theoretical basics of inorganic chemistry», A Lecturer, first introduces the idea of forming of chemical bonds and then explains this by quantum chemical calculation methods, outlined by the work of Heitler – London. They then explain the important properties of chemical bonds such as saturation, and the direction, the polarity and characteristics of chemical bonds such as length, energy, and angle. After lectures, the students have to practice doing exercises and to solve problems that aim to improve their knowledge by self-study. The students are now actively involved in their learning and can receive feedback on their work. The students could discuss in pairs or small groups how they are to act on the feedback given. This should enable students to extend their knowledge and understanding. At the end of the module learners could know and explain differences between valence bonds and molecular orbital and also the shapes of the molecules in space.

Feedback is an important factor in the assessment of students' skills and differs widely in how it is given. The opinion of the students about solving problems is considered and teachers could try to use more effective feedback methods in order to improve learning at university. Educators who are teaching at University could prepare students in advance in order to improve the quality of experiments in the laboratory, by asking questions, practicing calculations and having discussions about experimental work, during tutor time. Individual and group tutor time can be given to students but the important outcome is that each student receives feedback in order to develop knowledge and understanding of chemistry. Students' participation in tutor time is a pre-requisite for attendance and involvement in experimental laboratory classes. This process of linking tutor time activity to laboratory classes needs to occur throughout a student's time at university from the 1st year to the final year.

For instance, during tutor time, students could discuss and explain about the shapes of molecules and ions and differences of the electron pair repulsions (tetrahedral), lone pairs count too (NH_3 , H_2O), other shapes (linear molecules- BeCl_2 , planar molecules- BF_3 , bi-pyramidal molecules- PCl_5 , octahedral molecules- SF_6), the shapes of ions such as NH_4^+ , NH_2^- . Students could also construct simple 3-dimensional models of molecules and ions explaining their thinking about the shape and explaining about the limitations of their model. Further examples include; drawing and explaining, dative covalent bonds, the 3 dimensional bond arrangement, electronegativity and metallic bonding. These can all be self-study tasks. Students also need to practice chemistry techniques. Examples include drawing diagrams to show the bonds and lone pairs of electrons in each of the following molecules (NH_2OH , COCl_2), drawing dot-cross diagrams for molecules such as NF_3 and ions NH_2^- , NH_2^+ and predicting the bond angles in each of them.

Students in the 1st year have to explain and ask questions of each other using the theoretical knowledge passed on by the teacher during lectures. Teachers listen to the explanations and provide feedback to students in order to move the students on in their learning. Teachers also use the student explanations to reflect on the student's knowledge and explanations from their lecture. This will

inform future planning of other lectures. In this way students learn knowledge and understanding about the shapes of molecules and ions and the teachers learn how to teach this topic in a more effective way.

Every student who is studying chemistry is given a project to complete during the final year of the course. Projects are important when studying chemistry. The objective of the chemistry project is to develop knowledge, understanding and skills in an area of chemistry. Assessment criteria are shared with students before the work starts so students are clear about the project objectives and outcomes. During the project they should consider some typical areas such as writing a literature review, planning chemical experiments, considering health and safety implications, predicting the outcome, conducting the experiments, using advanced experimental techniques, time management, writing scientific papers, presenting final results in front of an audience and evaluating their results and project.. At the end of the course teachers assess the work of the students on a grid indicating all the assessment criteria and outcomes.

An example of an assessment grid indicating the level of knowledge achieved by a student in higher education is shown below (Table 1). The table shows an index of an assessment scale by letters, (countable equivalent,) percentage and meaning of assessment. There is an explanation of the meaning of each level of assessment. The student who wants to achieve a particular result must know the criteria for each scale in order to work towards that assessment grade. With effective feedback from the teacher and active engagement of the student it should be possible for all students to obtain the grade they set out to achieve.

Conclusion

To sum up, the main approaches which could improve learning in chemistry in Higher Education are feedback, active learning, avoiding plagiarism and developing critical thinking in students. This is because, assessment of knowledge is a major part of any education system and it is important that the head of department should control the assessment systems in Universities. Also, every teacher, who works at a learning establishment, must be able

Table 1 – The scale of assessment

By letters	Countable equivalent	Percentage	Meaning of assessment
A	4.0	95-100	Excellent. Work shows evidence of a wide variety of reading, beyond the reading list. And will show a thorough understanding and appreciation of the necessary material. Evidence will be original and critical. All written work has a clear structure. and shows talent, maturity and self-confidence.
A-	3.67	90-94	
B+	3.33	85-89	Good, Work shows evidence of a wide variety of reading from the reading list and should show a clear understanding of the issues raised by their reading. All, important material on the topic that students have to know at University should be covered in the work, the work should be well structured, clearly written and well presented. The work should contain no significant errors or mis-understanding. All writing should be clear, coherent and fluent.
B	3.0	80-84	
B-	2.67	75-79	
C+	2.33	70-74	Satisfactory, Work shows evidence of basic reading and understanding of the material for the topic. There may be some signs of weakness, such as a mild confusion about a complicated issue or argument, or a not-too-serious misinterpretation of some evidence, provided the overall grasp of the material is evident.
C	2.0	65-69	
C-	1.67	60-64	
D+	1.33	55-59	Work shows only basic reading of necessary materials, which might be drawn from particular evidence. The exercise or an essay or writing work that students will complete is at a very basic level of understanding of the material.
D-	1.0	50-54	
F	0	0-49	Unsatisfactory, Students show little evidence of reading on the topic. There may be no clear argument; work that is completed and is marked below 30% will show no understanding of the course material at University.
I (Incomplete)	-	-	Not complete

to use methods that aid learning for individual students, this also means that they must be skilled in giving and using feedback.

Universities must control their approaches to assessment, including emphasizing the importance of assessment for learning. Assessment provides a basis for sharing educational targets with students and for measuring and supporting their progress. It can also generate feedback information that can be used by students to enhance learning and achievement. This feedback information could also help teachers create their teaching in response to learners' needs. Such assessment should be an integral part of teaching and learning in Higher Education. At the University of Reading, feedback is very well developed between teachers and students and it is very helpful in order for students to extend their knowledge and understanding. Teachers always try to understand what students need. This also means that, students know how to

ask for feedback in order to improve their learning and organization, such as time management, in future years. This is very important if people are to obtain quality education and to be successful in their learning.

The students must be informed, active and knowledgeable in order to achieve goals from secondary school before entering Higher Education. In such cases, teachers could help and develop the knowledge and skills of students at University that will make them compete and succeed in their future working life.

Acknowledgement

We acknowledge the support received from the International Bolashak Programme of the government of Kazakhstan. We are grateful for Professor Andy Goodwyn who is director of the Institute of Education at the University of Reading in the United Kingdom that successfully organized the Programme.

References

- 1 BAEd professional and curriculum studies. Part 1,2. Summer and autumn terms 2012. University of Reading. Institute of Education, 2012. 100 p.
- 2 Nazhipkyzy M, Dalabayeva NS (2013) University of Reading, Institute of Education, London Road papers. International Edition 1:3-9.
- 3 Bolashak scholars. Improving university leadership, management, teaching and learning. Handbook by preparing teachers of Institute of Education at University of Reading, 2013. P.30.
- 4 Understanding assessment: its role in safeguarding academic standards and quality in higher education. A guide for early career staff, September. 2012. Second edition. P. 34.



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

DOI 10.15328/chemb_2014

<http://bulletin.chemistry.kz/>



УДК 54:372.8

М.К. Курманалиев

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

E-mail: mkk@mail.ru

О внедрении курса «Супрамолекулярная химия»

В статье показаны возможные перспективы внедрения дисциплины «супрамолекулярная химия» в учебный процесс по подготовке магистров и докторов PhD по специальностям «Химия» и «Химическая технология». Курс «Супрамолекулярная химия» знакомит слушателей с основами супрамолекулярной химии, способами связывания молекул и ионов, самособирающимися и самоорганизующимися химическими системами. Супрамолекулярная химия является междисциплинарной областью науки, включающей химические, физические и биологические аспекты рассмотрения сложных химических систем, связанных в единое целое посредством межмолекулярных нековалентных взаимодействий. Интенсивное изучение супрамолекулярных комплексов связано с тем, что такие соединения зачастую обладают перспективными свойствами: сверхпроводимостью, каталитической и ионообменной активностью, ярко выраженной анизотропией электрических, магнитных и оптических свойств. Учитывая огромный интерес к данной проблематике ученых всего мира, целесообразно ввести дисциплину «супрамолекулярную химию» для обучения магистров и докторов PhD в университетах нашей республики.

Ключевые слова: учебный процесс, курс, супрамолекулярная химия, субстрат, супрамолекула, самосборка.

М.Қ. Құрманалиев

«Супрамолекулалық химия» пәнін енгізу туралы

Мақалада химия және химиялық технология мамандықтарының магистрлері мен PhD докторанттарын дайындауда оқу үдерісіне «супрамолекулалық химия» пәнін енгізу мүмкіндіктері көрсетілген. Курс тыңдаушыларды супрамолекулалық химия негіздерімен, молекула мен иондардың байланысу тәсілдерімен, өзінен-өзі жиналатын және өзінен-өзі бірігетін химиялық жүйелермен таныстырады. Супрамолекулалық химия – молекулааралық ковалентті емес байланыстар арқылы біртұтас байланысқан күрделі химиялық жүйелерді қамтитын және химиялық, физикалық және биологиялық аспектілерді біріктіретін пәнаралық ғылым болып табылады. Супрамолекулалық комплекстерді интенсивті зерттеу – мұндай қосылыстарда перспективті қасиеттерінің болуымен яғни, аса өткізгіштік, каталитикалық және ионалмастырғыш активтілік, ерекше анизотропты электрлік, магниттік және оптикалық қасиеттерінің болуымен бірден-бір байланысты. Әлемдік деңгейде туындаған ғалымдар қызығушылығын ескере отырып, «супрамолекулалық химия» пәнін еліміздің университеттеріне магистрлер мен PhD докторларды оқыту үшін енгізу дұрыс шешім болар еді.

Түйін сөздер: рецептор, субстрат, супрамолекула, өздігінен жинақталу.

M.K. Kurmanaliev

On the implementation of the course "Supramolecular Chemistry"

The paper shows the possible perspectives of introduction of the discipline "Supramolecular chemistry" into the learning process for masters and PhD students of "chemistry" and "chemical technology" specialty. The course "Supramolecular chemistry" introduces students to the basics of supramolecular chemistry, ways of binding molecules and ions, self-assembling and self-organizing chemical systems. Supramolecular chemistry is an interdisciplinary field of science, including chemical, physical and biological aspects of complex chemical systems connected in a single whole by

intermolecular non-covalent interactions. Intensive study of supramolecular complexes occurs due to the fact that these compounds often have promising properties: superconductivity, catalytic and ion-exchange activity, a pronounced anisotropy of the electrical, magnetic and optical properties. Taking account the huge interest in the subject of scientists around the world, it is advisable to introduce the discipline of "supramolecular chemistry" for the training of masters and PhD degree in the universities of our country.

Key words: learning process, course, supramolecular chemistry, receptor, substrate, supramolecules, self-assembly.

Впервые термин «супрамолекулярная химия» был введен в 1987 г. Лауреатом Нобелевской премии Жаном-Мари Леном и определен как «...химия за пределами молекулы, описывающая сложные образования, которые являются результатом ассоциации двух (или более) химических частиц, связанных вместе межмолекулярными силами» [1]. Последующие годы были отмечены взрывообразным развитием этой молодой междисциплинарной науки. За прошедший период издано более 50 монографий, 11-томная энциклопедия «Comprehensive Supramolecular Chemistry», появились серии книг «Advances in Supramolecular Chemistry» и «Perspective of Supramolecular Chemistry», журнал «Supramolecular Chemistry», часто проводятся международные семинары, лекции, школы и конгрессы, посвящаемые данной области [2].

Супрамолекулярная химия является междисциплинарной областью науки, включающей химические, физические и биологические аспекты рассмотрения сложных химических систем, связанных в единое целое посредством межмолекулярных нековалентных взаимодействий. Интенсивное изучение супрамолекулярных комплексов связано с тем, что такие соединения зачастую обладают перспективными свойствами: сверхпроводимостью, каталитической и ионообменной активностью, ярко выраженной анизотропией электрических, магнитных и оптических свойств.

Супрамолекулярная химия рассматривает образование и поведение ансамблей органических и неорганических молекул, исследует процессы высокоспецифического распознавания, реагирования, транспорта, анализирует устойчивость супрамолекулярных ансамблей, динамику взаимодействия и взаимопревращения компонентов. Супрамолекулярная химия использует законы органической химии для получения компонентов супрамолекулярных ансамблей, координационную химию комплексов, физическую химию для изучения взаимодействий компонентов, химию высокомолекуляр-

ных соединений для создания супрамолекулярных полимеров, а также понятия и законы биохимии для рассмотрения функционирования супрамолекулярных ансамблей. Со времени своего возникновения супрамолекулярная химия выделилась как самостоятельный предмет со своими объектами, понятиями, постоянно расширяющимся кругом задач. К настоящему времени выработан специфический язык, описывающий понятия супрамолекулярной химии.

Супрамолекулярная химия носит исключительно важный характер, в этой связи многие ведущие университеты внедрили в учебный процесс по подготовке бакалавров, магистров и PhD докторов дисциплину «Супрамолекулярная химия». Данная дисциплина читается не только для студентов химических специальностей, а также и для студентов других специальностей, например физика, биотехнология, нанотехнология, информационная технология, материаловедение и др.

В университетах нашей республики дисциплина «Супрамолекулярная химия» не изучается. Однако, ученые ведут научно-исследовательскую работу по синтезу макромолекул-рецепторов, способных к селективному связыванию органических и неорганических субстратов [3]. Учитывая огромный интерес к данной проблематике ученых всего мира, целесообразно ввести дисциплину «супрамолекулярную химию» для обучения магистров и докторов PhD.

Нами разработана примерная учебная программа курса в соответствии с требованиями государственного стандарта высшего профессионального образования для химических специальностей. Дисциплина требует основательного знания органической, неорганической и физической химии. Курс «Супрамолекулярная химия» предназначен для студентов химического факультета и знакомит с основами супрамолекулярной химии, способами связывания молекул и ионов, самособирающимися и самоорганизующимися химическими системами. Значительное

внимание уделяется таким важным областям, как супрамолекулярная биохимия и супрамолекулярный синтез.

Основной целью дисциплины является формирование у студентов представления о супрамолекулярных и самоорганизующихся системах.

Программа предполагает самостоятельное изучение отдельных тем, анализ научной литературы. Выполнение лабораторного практикума обеспечивает лучшее усвоение и закрепление изучаемого материала.

Содержание учебной дисциплины

Введение. Понятие супрамолекулярной химии. Основные этапы развития супрамолекулярной химии. Классификация супрамолекулярных соединений.

Природа супрамолекулярных взаимодействий.

Направленные и ненаправленные, селективные и неселективные взаимодействия. Водородные связи различных типов, Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия, другие нековалентные взаимодействия. Геометрические и энергетические характеристики. Принципы молекулярного распознавания. Предорганизация и комплементарность.

Рецепторы, связывающие катионы.

Общие закономерности катионного комплексообразования. Селективность. Макроциклический и темплатный эффекты. Краун-эфиры: строение, номенклатура и свойства. Комплексы с ионами щелочных металлов. Соответствие размеров полости и иона и устойчивость комплексов включения. Классификация комплексов по типам. Конформационные состояния краун-эфиров. Получение краун-эфиров: методы синтеза, темплатный эффект. Применение краун-эфиров: экстракция и разделение катионов. Удаление радионуклидов. Конструирование ионофора. Переработка ядерных отходов.

Криптанты как трехмерные аналоги краун-эфиров. Строение. Синтез криптантов. Сферанды. Особенности строения. Поданды – общая характеристика. Хромоионофоры. Особенности комплексообразования подандами.

Каликсарены. Строение, получение, свойства и комплексы каликсаренов. Стереохимия каликсаренов. Применение каликсаренов. Кукурбитурилы. Строение, получение, свойства и комплексы кукурбитурила. Высокоупорядочен-

ные органические-неорганические гибридные материалы с большими каналами, размеры и форму которых можно контролировать. Использование кукурбитурилов для выделения стронция.

Ротаксаны и катенаны. Номенклатура. Катенаны в природе. Принципиальные схемы синтеза катенанов. Статистические и темплатные методы. Катенаны, формируемые с помощью стэкинг взаимодействий. Геликаты. Спиральные координационные комплексы. Геликаты: синтетические аспекты.

Связывание анионов.

Общие закономерности анионного комплексообразования. Концепция рецептора для анионов. Сходящие и расходящие центры связывания. Координационное число и геометрия связанного аниона. Биологические рецепторы анионов. Протонные хелатообразующие реагенты. Катапинанды. Антикрауны.

Связывание нейтральных молекул.

Строение и свойства клатратов. Определение и классификация клатратов. Органические и неорганические клатратные соединения. Молекулярные клатраты.

Цеолиты. Внутриполостные комплексы нейтральных молекул: связывания в растворе и в твердом состоянии. Внутренняя кривизна хозяев: связывание гостей кавитандами. Координационное число и геометрия связанного аниона.

Циклодекстрины. Строение и свойства циклодекстринов. Типы циклодекстринов. Форма молекул циклодекстринов. Соединения включения циклодекстринов. Свойства внутренней полости. Константа равновесия гостя. Типы комплексов включения – каналные, клеточные и слоистые структуры. Циклодекстрины: промышленное применение. Применение в пищевой и фармацевтической промышленности. Использование циклодекстринов в хроматографии. Циклофаны. Номенклатура. Синтез циклофанов. Кристофаны. Ковалентные полости: карцеранды и полукарцеранды.

Супрамолекулярная химия фуллеренов.

Самосборка в супрамолекулярные ансамбли.

Запрограммированные системы. Кинетический и термодинамический аспекты самосборки. Самосборка координационных соединений. Самосборка неорганических и органических структур. Биохимическая самосборка. Само-

сборка закрытых комплексов с помощью водородных связей. Супрамолекулярный синтез.

Супрамолекулярная химия полимеров.

Принципы создания супрамолекулярных полимеров. Классификация супрамолекулярных полимеров. Супрамолекулярные полимеры с ковалентными связями. Супрамолекулярные полимеры с межмолекулярными взаимодействиями.

Дендримеры. Классификация: дендримеры, арборолы и силванолы. Структура дендримеров. Методы получения. Нелинейная полимеризация. Дивергентный синтез. Конвергентный синтез. Функционализация дендримеров. Аналитическая техника изучения дендримеров. Применение и перспективы химии дендримеров.

Супрамолекулярная биохимия.

Порфириновые и тетрапиррольные макроциклы. Биохимическая самосборка. Супрамолекулярные особенности фотосинтеза. Структура биополимеров (нуклеиновых кислот и белков). Специфические взаимодействия нуклеиновых кислот. Супрамолекулярные системы на основе нуклеиновых кислот. Супрамолекулярные системы на основе белков. Взаимосвязь «структура-функция». Ферментативные процессы.

Супрамолекулярное взаимодействие и катализ. Супрамолекулярный металлокатализ.

Супрамолекулярный катализ. Супрамолекулярное взаимодействие и катализ. Катализ активными рецепторами катионов. Взаимодействие молекул-рецепторов с анионами. Катализ рецепторами типа циклофанов. Супрамолекулярный металлокатализ. Сокатализ: катализ синтетических реакций. Биомолекулярный и супрамолекулярный катализ.

Молекулярные машины и устройства.

Определение термина «молекулярные машины». Молекулярные распознавания, информация, сигналы. Молекулярные переключатели и молекулярные моторы. Биологические (природные) молекулярные машины. Синтетические молекулярные машины. Химические управляемые молекулярные челноки и нанолифты. Молекулярные челноки на солнечной энергии. Молекулярные пропеллеры. Молекулярные пинцеты. Молекулярные роботы.

Физико-химические методы исследования супрамолекулярных комплексов.

Рентгеноструктурный анализ. Спектроскопические методы. Сканирующая микроскопия. Эллипсометрия. Электрохимические методы исследования.

Перспективы развития супрамолекулярной химии.

Новейшие достижения в создании молекулярных машин и в конструировании супрамолекулярных ансамблей. Супрамолекулярная химия и нанотехнология.

Приобретаемые компетенции

По окончании изучения дисциплины магистрант (PhD-докторант) должен знать:

- основы молекулярных составляющих супрамолекулярных систем, особенности их структурной организации;
- физико-химические основы устойчивости взаимодействий «рецептор-субстрат», включая механизмы хирального распознавания;
- основные принципы самоорганизации супрамолекулярных структур;
- теоретические основы методов конструирования молекулярных машин;
- методы исследования супрамолекулярных комплексов, уметь:
- оценивать возможность образования комплексов «гость-хозяин» для выбранной пары соединений по параметрам химических структур и по набору и по геометрии расположения функциональных групп;
- оценивать потенциальные возможности (предорганизацию) молекулярных систем;
- выбрать метод исследования супрамолекулярных комплексов заданного типа, должен владеть:
- навыками планирования исследований по разработке определенного типа синтетических рецепторов ("хозяев", супрамолекулярных рецепторов, переносчиков, катализаторов) в соответствии с требуемыми характеристиками разрабатываемых супрамолекулярных систем;
- умением применять полученные знания на практике.

Супрамолекулярная химия, которая стала в последние годы одной из наиболее интенсивно развивающихся областей химии, признается в качестве приоритетного направления и входит в лекционные курсы ведущих зарубежных вузов. Поэтому внедрение данного курса в вузах республики является актуальным.

Литературы

- 1 Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. – Новосибирск: Наука, 1998. – 334 с.
- 2 Стив Дж.В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия. – М.: Академкнига, 2007. – Т.1-2. – 480 с.
- 3 Ергожин Е.Е., Курманалиев М.К. Полимеры на основе краун-соединений. – Алматы: Ғылым, 1994. – 267 с.

References

- 1 Len ZhM (1998) Supramolecular chemistry [Supramolekulyarnya himiya]. Nauka, Novosibirsk, Russia. ISBN: 5-02-031603-2
- 2 Steed JW, Atwood JL (2000) Supramolecular chemistry. Wiley. ISBN: 0471987913
- 3 Ergozhin EE, Kurmanaliev MK (1994) Polymers based on crown compounds. [Polimery na osnove kraun-soedineniy]. Gylym, Almaty, Kazakhstan.



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

DOI 10.15328/chemb_2014

<http://bulletin.chemistry.kz/>



ӘОЖ 54(07)

А.И. Ниязбаева*, Г.Ә. Парен, Н.С. Далабаева

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы қ.

*E-mail: almaguln63@mail.ru

Жоғары оқу орындарында химия пәні мұғалімін кәсіби дайындауда химиялық эксперименттің дидактикалық функцияларын жүзеге асырудың маңызы

Мақалада жоғары оқу орындарында химия пәнінің оқытушыларын кәсіби дайындауда химиялық эксперименттің атқаратын рөлі және оның дидактикалық функцияларының маңызы туралы айтылған. Барлық қарастырылған дидактикалық функциялар (ақпараттық функция, эвристикалық функция, өлшемдік функция, түзетуші функция, зерттеуші функция, жалпылаушы функция, дүниетанымдық функция) оқу үдерісіндегі химиялық экспериментте бір-бірімен тығыз байланысты және өзара үйлесетіні көрсетілген. Мүмкіндігіне қарай орындалған бұл функциялар химиялық экспериментті қолдана отырып білім беруде жақсы нәтижеге жетуге кепілдік береді. Химиялық эксперимент игерілетін тақырыпты толық түсініп қана қоймай, білім алушыға химияны игеруге қызығушылықты оятады. Гипотезаны қалыптастыру барысында білім алушы ойлау қабілетін жоғарылатады, игерілген білімдерін қолдана отырып жаңа білімге қол жеткізеді. Химия пәнінің мұғалімі жоғарыда аталған дидактикалық функцияларды толық игерсе және оларды өз қызметінде тиімді қолдана білсе өз ісінің шебері болады деп айтылған.

Түйін сөздер: химиялық эксперимент; дидактикалық функция; кәсіби даярлау; білім; білік; дағды.

А.И. Ниязбаева, Г.Ә. Парен, Н.С. Далабаева

Значение дидактических функций химического эксперимента при профессиональной подготовке преподавателей химии в высших учебных заведениях

В статье рассматривается роль химического эксперимента и его дидактические функции при профессиональной подготовке преподавателей химии в высших учебных заведениях. Показано, что все рассмотренные в статье дидактические функции (информационная, эвристическая, измерительная, корректирующая, исследовательская, обобщающая, познавательная) при проведении химического эксперимента в учебном процессе тесно взаимосвязаны между собой. Применение по возможности этих дидактических функций во время химического эксперимента гарантирует хорошие результаты при обучении. Рассмотренные функции обеспечивают не только понимание эксперимента, но и способствуют пробуждению интереса у обучающегося к химии. Выдвижение им гипотез повышает мыслительные способности и умение применять знания для получения новых знаний. Усвоение и применение данных дидактических функций преподавателем химии повышает его профессиональный уровень.

Ключевые слова: химический эксперимент; дидактическая функция; профессиональная подготовка; знание; умение; навыки.

A.I. Nyiazbayeva, G.A. Paren, N.S. Dalabayeva

Significance of didactic functions of chemical experiment during professional training of chemistry teachers in higher education institutions

The paper describes the role of the chemical experiment and its didactical functions during professional training of chemistry teachers in high education institutions. All didactic functions considered in the paper (information func-

tion, heuristic function, measuring function, correcting function, research function, summarizing function, cognitive function) is shown to be in close connections with each other. Application of these didactic functions during chemical experiment ensures good results in training students. Functions considered provide not only an understanding of an experiment, but also contribute to the awakening interest in learning chemistry. Formulation of hypotheses by students improves cognitive abilities and the ability to apply knowledge. Application of these didactic functions by chemistry teacher improves his or her skill level.

Key words: chemical experiment; didactical function; professional training; knowledge; skills.

«Қазақстан Республикасында білім беруді дамытудың 2012-2017 жылдарға арналған мемлекеттік бағдарламасының» басым бағыттарының негізгі мақсаты – халықтың барлық жіктерінің сапалы білімге қол жеткізуін қамтамасыз ету болып табылады. Бұл мақсатқа жету жолдары әлемдік стандарттар деңгейінде білім беріп қана қоймай, бәсекеге барынша қабілетті, білімді мамандар дайындауды көздейді.

Соған сәйкес химия пәнінің оқытушысын химиялық тәжірибенің жүйе түзуші рөлін пайдалана отырып педагогикалық жоғары оқу орындарында оқытудың бастапқы сатысында кәсіби дайындау, сонымен қатар оқытушыларды химия пәні бойынша зертханалық және практикалық сабақтарға дайындалу барысында химиялық тәжірибенің дидактикалық функциясын жүзеге асыру болып табылады. Оқытушыны оқытудың бастапқы сатысында кәсіби дайындауда жасалған әдістемелік жүйенің дидактикалық функциясы шеңберінде жүзеге асыру химиялық дайындықтың сапасын жоғарылату факторы, студенттердің оқуға деген құлшынысы мен тәжірибелік – педагогикалық біліктіліктің деңгейін қалыптастыру [1]. Ол үшін:

- химия пәнінің мұғалімін қазіргі заманғы сатыда кәсіби дайындауда химиялық тәжірибе мәнін негіздеу, бұдан химиялық тәжірибе рөлі мен ерекшелігін оқу танымының әдістемесі ретінде орнықтыру, дидактикалық функциясын айқындау, оларды жүзеге асырудың әдістерін ұсыну қажет;

- химия пәнінің оқытушысын кәсіби дайындауда дидактикалық функцияларды жүзеге асырудың әдістемелік жүйесін зертханалық химиялық практикум тапсырмаларын сәйкестендіріп жасау қажет;

- химия білім беру мамандығының студенттерге арналған және пәндік дайындықты педагогикаландыруды қамтамасыз ететін жаңа мазмұндағы және құрылымдағы әдістемелік нұсқауларды, оқу құралдарды енгізу қажеттілігі туындады.

Қазіргі оқытуда саналылық, белсенділік, көрнекілік, жүйелілік, бірізділік, беріктік, түсініктілік, ғылымилық, теория мен тәжірибе бірлігі сияқты принциптер кең қолданылады. Принциптердің талаптары мұғалімнің түрлі ережелерді қолдануы арқылы орындалады.

Химиялық эксперимент зерттеу әдісі мен жаңа сабақты игеру ғана емес, сонымен қатар білім алушыға жол ашар үлкен зерттеулердің бастамасы болып табылады. Яғни, химиялық эксперимент оқу орындарында тек қана зерттеу әдісімен ғана шектелмейді, сонымен қатар ол жаңа білімді игеру болып табылады. Химиялық эксперимент маңызды қызметтерді жүзеге асырады: білім беру, тәрбиелеу және дамытушылық [2].

Сонымен қатар, химиялық эксперимент маңызды дидактикалық функцияларды жүзеге асырады: ақпараттық, эвристикалық, өлшемдік, түзетушілік, зерттеушілік, жалпылаушы және дүниетанымдылық [1,3].

Ақпараттық функция – химиялық экспериментте пәннің және химиялық құбылыстың бастапқы таным көзі ретінде қызмет атқарады. Эксперименттің көмегімен білім алушылар заттың қасиеттері мен айналулары туралы ақпарат алады. Бұндай жағдайларда химиялық құбылыс қалай байқалды сондай күйде қарастырылады. Білім алушы белсенді танымдық іс-әрекет жасай отырып химиялық эксперименттің мәнін түсініп, оны эмпирикалық деңгейде меңгеріп, жинаған материалды болашақта танымдық мәліметтер ретінде қолданады.

Эвристикалық функция дегеніміз: жаңа фактілерді орнату, химиялық түсініктерді қалыптастыру, заңдылықтар мен тәуелділіктерді анықтау және т.б. Эвристикалық функция кезінде фактілерді анықтауды қамтамасыз етіп қана қоймайды, сонымен қатар химияның тәуелділіктері мен заңдылықтарына қарамастан эмпирикалық ұғымдар мен қорытынды қалыптастырудың белсенділігі қалыптасады. Мысалы, «Химиялық кинетика» тарауын оқып-меңгеруде сабақты химиялық ре-

акция жылдамдығына байланысты реакция жылдамдығының әрекеттесетін заттардың концентрациясына тәуелділігін білім алушылардың өздері бақылап, қорытынды шығара алатындай етіп ұйымдасдыруға болады. Осы мақсатпен білім алушыларға калий йодиді ерітіндісінің крахмал қатысында сутек пероксиді ерітіндісімен әрекеттесуін қарастыруды ұсынамыз.

Үш сынауыққа бірдей мөлшерде калий йодиді ерітіндісін құяды, үшеуіне де тамшылатып крахмал қосады, одан кейін бірінші сынауыққа 3%-ды, екінші сынауыққа екі есе сұйытылған, үшінші сынауыққа төрт есе сұйытылған сутек пероксиді ерітіндісін қосады. Сағаттың көмегімен реакция екінші сынауықта біріншісіне қарағанда екі есе баяу, ал үшіншісінде төрт есе баяу жүретінін бақылап, жазып алады. Тәжірибе нәтижелері бойынша білім алушылар реакция жылдамдығы әрекеттесетін заттардың концентрациясына тура пропорционал деген қорытынды шығарады. Қорытындыны графикалық түрде «уақыт-концентрация» координаталарында өрнектеуге болады. Бұндай эксперименттен графикке, графиктен реакция теңдеуіне деген жол эвристикалық қорытынды шығарудың ең жақсы мысалы болып табылады. Мұндай эксперимент түрлерін творчестволық белсенділігі жоғары және өз бетінше жұмыс жасап, жұмыс нәтижелерінен қорытынды шығара білетін оқушылар ғана жүзеге асырады.

Өлшемдік функция теориялық болжамдар, гипотезалар эксперименттік тәжірибе нәтижелерімен дәлелденген кезде байқалады, яғни «ақиқат өлшемінің практикасы» болып табылады. Бұл болжамды пікірлердің, қорытындылардың дұрыстығын немесе қателігін практика жүзінде дәлелдеудің, сонымен қатар танымал бірнеше қағидаларды нақтылаудың құралы болып табылады.

Химиялық эксперимент сезім арқылы пайда болған сыртқы дүниенің субъективті бейнесін пайымдауды салыстыру құралы болып табылады. Сондықтан, оны адамзаттың сыртқы дүние туралы білімін тексеру құралы ретінде де қабылдауға болады. Химия білімі мен ғылымын меңгеруде әрбір теориялық пайымдаудың «шынайылығын» эксперимент көмегімен тексерген дұрыс.

Мысалы, оқушылар судың молекуласы сутек және оттегі атомдарынан тұратынын білгеннен кейін, оларға судың құрамды бөліктері тек оттегі

пен сутек екенін түсіндіру керек. Бұл жағдайда оттегі пен сутектен су алатын тәжірибе көрсеткен дұрыс, тәжірибе нәтижелері сутек осы элементтерден тұратынының дәлелі болады. Дегенмен, оқушылар эксперимент шынайылықты тексерудің абсолютті құралы деп түсінбеуі керек. Оттегі пен сутектен су алу тәжірибесі судың сапалық құрамын көрсетеді, бірақ ол оның сандық құрамы туралы мәлімет бере алмайды. Ол үшін қосымша күрделі тәжірибелер жасау қажет.

Эксперимент кейде гипотезаны теріске шығарушы немесе растаушы құрал болып келеді. Мысалы, бензолмен таныстыру кезінде оның молекулалық формуласын қарастыра отырып, оқушылар бензолды қанықпаған көмірсутектерге жатқызады. Оқытушы оқушылардың болжамын тексеру үшін, яғни қанықпаған көмірсутектерге тән қасиеттерді бензол да көрсете алады ма деген оймен, бензолдың бром суымен әрекеттесуіне арналған тәжірибе жасайды. Тәжірибе нәтижелері оқушылардың болжамын теріске шығарады: бензол қанықпаған көмірсутектердің бром суын түссіздендіретін сапалық реакциясын көрсетпейді.

Түзетуші функция дегеніміз – теориялық білімді нақтылауда туындаған қиындықтардың шешімін табу, білім алушылардың қателерін жөндеу, эксперименттік білік пен дағдыны меңгеру үдерісін түзету.

Түзетуші функция теориялық білімді игеру кезеңінде қиындықтарды жеңумен сипатталады: эксперименттік икемдері мен дағдыларын игерілген білімдерімен дәлелдеу, қателіктерін түзету, білім алушының игерілген білімдері бойынша бақылау алу.

Зерттеуші функция дегеніміз – затты синтездеуі мен талдауы бойынша білім алушылардың зерттеушілік білігі мен дағдысын дамыту, құрастыра алу біліктерін қалыптастыру, ғылыми-зерттеу жұмыстардың әдістерін зерттеу және т.б.

Зерттеуші функция білім алушының практикалық дағды мен икемдерін заттарды синтездеп анализ жасау барысында, зерттелетін заттардың қасиеттері туралы қосымша білім көздерін іздеу барысында, құрылғыларды құрастыру т.б. әдістерді игеру барысындағы дамуымен сипатталады.

Практикалық жұмыстарда заттардың сапалық анализі көп таралған және қолайлы

зерттеу әдісі болып табылады. Эксперименттік зерттеу жұмыстарында білім алушының өзі зерттелетін заттың құрылғыларын дайындай алады. Ондай жұмыстарды жүргізу барысында заттарды зерттеп қана қоймады, сонымен қатар химияда қолдану барысында көптеген эксперименттік әдіс – тәсілдерді игереді.

Жалпылаушы функция дегеніміз – әртүрлі эмпирикалық жалпылаулардың түрлерін құрастыру үшін алғышарттарды өндіру, жалпы эксперименттік біліктерді қалыптастыру. Жалпылаушы функция кезінде жасалған эксперимент толықтырулыр мен бекітулер теориялық білімге сүйенеді.

Мысалы, қышқылдар, негіздер мен тұздардың сулы ерітінділерінің электр өткізгіштіктері бойынша жүргізілген тәжірибелерді бақылау оқушыларда бұл заттардың табиғатының әртүрлілігіне қарамастан, олардың ерітінділері бірдей қасиет көрсетеді – олардың барлығы электр тоғын өткізеді деген пікір туғызады. Эксперимент нәтижесінде алынған жеке деректер жалпы қорытындыны өзінше түсіндіре алады, оның негізінде «электролит» түсінігіне анықтама беріледі.

Химияны оқып меңгеруде эксперимент нәтижесінде жасалған қорытынды теорияның көмегімен толықтырылатын және анықталынатын жағдайлар жиі туындайды.

«Орынбасу реакциясы» туралы жалпы түсінікті қалыптастыруда эмпирикалық базаны құру үшін кем дегенде үш тәжірибе жүргізу керек: мыс(II) хлориді ерітіндісінің мырышпен, мыс(II) сульфаты ерітіндісінің темірмен, күміс нитраты ерітіндісінің мыспен әрекеттесуі. Егер берілген металдарды ұнтақ түрінде алсақ, онда оқушылар тәжірибелерді бақылай отырып жалпы қорытынды жасай алады: бұл тәжірибелерде екі бастапқы зат (жай және күрделі) алынды және екі жаңа зат (жай және күрделі) түзілді. Бірақ бұл эмпирикалық қорытынды орын басу реакциясын жалпы қорытындылау үшін жеткіліксіз болады. Атом-молекулалық теория туралы білімді қолдана отырып оқытушы бұл реакциялардың механизмін түсіндіреді және келесі анықтаманы береді: «Атомдары жай затты құрайтын зат күрделі заттың элементтерінен біреуінің орнын басатын жай және күрделі заттар арасындағы химиялық реакцияларды орынбасу реакциясы деп атайды».

Эксперимент нәтижелерін қорытындылауда нақты білім жинағын берумен қатар лабораторияда жұмыс жасаудың жалпы ережелерін қалыптастыруға да болады.

Мемлекеттік білім беру бағдарламасында әрбір бітіруші түлек химиялық эксперименттің ережелері мен білік пен дағдысын игеру керек делінген. Бұл жалпы білік пен дағды мыналарды қамтиды: кез-келген лабораториялық құрал-жабдықтармен жұмыс жасауды, қатты заттардың ерітінділерін дайындауды, заттарды сүзе алуды, қышқылдар мен сілтілірмен жұмыс жасауды, құрал – жабдықтарды жинап, олармен дұрыс жұмыс жасауды, заттардың сапалық реакциясына сәйкес олардың қандай зат екенін анықтай алуды, белгілі бір концентрацияда ерітінді дайындауды және т.б. игерулері керек. Сонымен қатар әрбір жұмысты жасау барысында техника қауіпсіздік ережелерін ескертіп отыруы керек.

Дүниетанымдық функция ғылыми химиялық танымда оқу химиялық эксперименттің дидактикалық рөлімен анықталады. Эксперимент оқушылардың нақты болмысты танудағы диалектикалық үрдіс тізбегінің құрамды бөлігі болып табылады. Дұрыс қойылған химиялық эксперимент нәтижесінде қалыптасқан маңызды дүниетаным білім алушының химия ғылымының негіздерін меңгеруде көп үлесін тигізеді және химия пәніне деген қызығушылығын арттырады.

Химиялық әрбір теориялық түсінікті, тұжырымды эксперименттік мәліметтермен дәлелдеп, нақтылап отыру және экспериментті жүйелі қолдану құбылыстарды бақылай білуді дамытады, оларды белгілі теориялар мен заңдылықтар тұрғысынан түсіндіруге көмектеседі, эксперименттік білік пен дағдыны қалыптастырады және дамытады, өзінің жұмысын жоспарлау және өз-өзін бақылау дағдысын қалыптасырады, ұқыптылыққа, жинақылыққа және еңбек сүйгіштікке тәрбиелейді, адамның жан-жақты дамуына үлкен септігін тигізеді.

Ал химия пәнінің мұғалімі жоғарыда аталған дидактикалық функцияларды толық игерсе және оларды өз қызметінде тиімді қолдана білсе өз ісінің шебері болады деп ойлаймыз.

Барлық қарастырылған дидактикалық функциялар оқу үдерісіндегі химиялық экспериментте бір-бірімен тығыз байланысты және өзара үйлеседі. Мүмкіндігіне қарай орындалған бұл функциялар химиялық экспериментті

қолдана отырып білім беруде жақсы нәтижеге жетуге кепілдік береді. Химиялық эксперимент игерілетін тақырыпты толық түсініп қана қоймай, білім алушыға химияны иге-

руге қызығушылықты оятады. Гипотезаны қалыптастыру барысында білім алушы ойлау қабілетін жоғарлатады, игерілген білімдерін қолдана отырып жаңа білімге қол жеткізеді.

Әдебиеттер

- 1 Пак М.С. Дидактика химии. – М.: Владос, 2004. – 315 б.
- 2 Злотников Э.Г. Химический эксперимент в условиях развивающего обучения // Химия в школе. – 2001. – №1. – Б.60-64.
- 3 Нұғыманұлы И., Шоқыбаев Ж.Ә., Онербаева З.О. Химияны оқыту әдістемесі – Алматы: Print-S, 2005. – 353 б.

References

- 1 Pak MS (2004) Didactics of Chemistry [Didaktika khimii]. Vlados, Moscow, Russia (In Russian)
- 2 Zlotnikov EG (2001) Chemistry in School [Khimiya v shkole] 1:60-64 (In Russian)
- 3 Nugymanuly I, Shokabaev ZhE, Onerbaeva ZO (2005) Methodology of Teaching Chemistry [Khimiya Okytu Adistemesi]. Print-S, Almaty, Kazakhstan (In Kazakh)



**ЕВГЕНИЯ СТЕПАНОВНА
АМАНЖОЛОВА
(1914-1990 ГГ.)**

В этом году исполнилось 100 лет со дня рождения ветерана факультета химии и химической технологии КазНУ имени аль-Фараби, прекрасного педагога и ученого, доцента Е.С. Аманжоловой.

Аманжолова (Кузелева) Евгения Степановна родилась 7 января 1914 г. в деревне Приречное Зайсанского уезда Семипалатинской губернии. Окончила школу-семилетку в г. Усть-Каменогорске и поступила в педагогический техникум, которой закончила в 1930 году. В 1932 г. по комсомольской путевке поступила на химический факультет Томского государственного университета. После окончания первого курса, в

1933 г. вышла замуж за преподавателя Казахского педагогического института С.А. Аманжолова, в связи с этим переехала в Алма-Ату и продолжила учебу на химическом отделении КазПИ. В 1936 году окончила институт с дипломом I-ой степени (с отличием) и начала работать лаборантом на кафедре физической химии в КазГУ. В 1938 г. поступила в аспирантуру, в это же время в качестве ассистента проводила занятия по физической химии и коллоидной химии.

В 1943 году Е.С. Аманжолова защитила кандидатскую диссертацию на тему «Электрохимический метод исследования адсорбционной способности и каталитической активности

платины» под руководством А.А. Шлыгина. В годы Великой Отечественной войны коллектив химического факультета выполнял ответственные исследования для фронта. Е.С. Аманжолова принимала непосредственное участие в разработке составов зажигательных смесей, технологии подготовки пищевых продуктов для фронта и т.д.

В 1942-1943 гг. кафедрой физической химии заведовал один из основателей коллоидной химии в России и СССР, старейший русский коллоидник профессор А.В. Думанский. Под его руководством Евгения Степановна стала специализироваться в преподавании коллоидной химии студентам химического факультета КазГУ. С 1943 г. до ухода на пенсию в 1978 г. Е.С. Аманжолова читала курс коллоидной химии на дневном и вечернем отделениях химфака. В течение многих лет она читала курс «Избранные главы коллоидной химии» для преподавателей – слушателей факультета повышения квалификации КазГУ и курс «Физической и коллоидной химии» для студентов биологического факультета КазГУ.

В послевоенные годы заведующий кафедрой физической химии и электрохимии, ученый с мировым именем, профессор М.И. Усанович предложил Е.С. Аманжоловой работать по теории растворов по теме «Свинцово-амальгамный электрод в потенциометрии». Свинцово-амальгамный электрод, предложенный М.И. Усановичем в качестве индикаторного в потенциометрии, оказался весьма перспективным. Евгением Степановной были найдены оптимальные условия титрования свинца и карбонат-, сульфат-, иодат-, иодид-, оксалат-, хромат-, бихромат-, вольфрамат-, молибдат-, фосфат-, пирофосфат- и полифосфат-ионов.

В 1972 году декан химического факультета, член-корреспондент АН КазССР, профессор Б.А. Беремжанов при поддержке ректора университета, академика У.А. Джолдасбекова на базе кафедры физической химии и электрохимии создает кафедру коллоидной химии, заведует кафедрой доцент К.Б. Мусабеков. Е.С. Аманжолова продолжает свою научную и педагогическую работу на этой кафедре, изучает обменную адсорбцию между низкомолекулярными электролитами и дифильными полиэлектролитами в зависимости от их гидрофобности. В работах Евгении Степановны показана воз-

можность установления механизма реакций при помощи электрохимического метода, разработаны способы количественного определения ряда ионов потенциометрическим методом, в частности, для анализа руд и удобрений. Ее работы и сейчас востребованы научными работниками, работниками заводских лабораторий, преподавателями и студентами. Результаты исследования водно-барьерной суспензии используются в медицине при радиологических обследованиях больных.

Е.С. Аманжолова была прекрасным педагогом, замечательным лектором. Выпускники химфака КазГУ вспоминают ее как одного из лучших педагогов факультета того времени. Лекции Е.С. Аманжоловой постоянно пополнялись сведениями о новейших достижениях коллоидной химии и их практическом использовании в медицине, биологии, пищевой промышленности, сельском хозяйстве, металлургии, строительстве, физико-химии атмосферы, для очистки воды и тушения пожаров и т.д.

За успехи в научной и педагогической работе Е.С. Аманжоловой неоднократно объявлялись благодарности университета. В 1945 г. она была награждена Грамотой Верховного Совета КазССР за отличную работу по подготовке кадров. В том же году ей вручена медаль «За доблестный труд в Великой Отечественной войне 1941-1945 гг.», в 1974 г. – почетная грамота Министерства высшего и среднего специального образования КазССР и почетная грамота Алма-Атинского КазСовПрофа, в 1976 г. – медаль «Тридцать лет Победы в Великой Отечественной войне 1941-1945 гг.». В 1978 г. Евгения Степановна награждена медалью «Ветеран Труда», в 1985 г. – медалью «Сорок лет Победы в Великой Отечественной войне 1941-1945 гг.».

Муж Евгении Степановны – Сарсен Аманжолович Аманжолов (1903-1958 гг.) – выдающийся казахский ученый-лингвист, общественный деятель, профессор, доктор филологических наук, член-корреспондент Академии наук КазССР, участник Великой Отечественной войны. В 2003 году в честь 100-летия со дня рождения С.А. Аманжолова Восточно-Казахстанскому государственному университету и улице г. Алматы присвоено его имя. Евгения Степановна и Сарсен Аманжолович воспитали четверых детей – Алтай, Урал, Алтын и Алия. Алтай – филолог, доктор филологических наук, профессор, из-

вестный тюрколог, преподавал в КазНУ им. аль-Фараби; Урал – доцент, математик, преподает в КазНТУ им. К.И. Сатпаева; Алтын – биолог, директор туристического агентства; Алия – химик, кандидат химических наук, доцент, работает в Академии МВД РК.

Е.С. Аманжолова оставила после себя большое наследие. Это сборники Коллоидного журнала с 1959 по 1979 годы, а также методические руководства к лабораторным занятиям по коллоидной химии, которые периодически переизда-

ются и используются в практикуме по коллоидной химии. Преподаватели кафедры до сих пор показывают ее демонстрационные опыты, которые вызывают большой интерес у студентов. Но самое главное ее наследие – это добрая память о ней в сердцах учеников и коллег. На факультете химии и химической технологии КазНУ им. аль-Фараби открыта аудитория имени доцента Е.С. Аманжоловой. В честь 100-летнего юбилея Евгении Степановны организован конкурс студенческих работ по коллоидной химии.

МАЗМҰНЫ - СОДЕРЖАНИЕ

Иванова Н.М., Избастенова Д.С., Висурханова Я.А., Кириллос И.В.

Строение и электрокаталитическая активность композитов полианилина, допированного хлоридами никеля (II) и кобальта (II)3

Хабиев А.Т., Геблер К., Ланг Г., Селенова Б.С.

Изучение кинетики палладиевых катализаторов с 2-метокси-нафтил-диферроценил-, 2-трет-бутил-оксифенил-диферроценил-фосфиновыми и 1, 1'-дифенилфосфин-ферроценовым лигандами в реакции Судзуки-Мияра13

Байматова Н.Х., Кенесов Б.Н., Батырбекова С.Е.

Скрининг полициклических ароматических углеводов в образцах воздуха методом газовой хромато-масс-спектрометрии в сочетании с твердофазной микроэкстракцией19

Нурпеисова Ж.А., Злобина Е.В.

Экстракционное разделение скандия и редкоземельных металлов-примесей раствором триоктилфосфиноксида в керосине29

Сайлауханұлы Е., Амутова Ф.Б., Кенесов Б.Н., Нурсеитова М.А.

Оптимизация стадии пробоподготовки для чувствительного определения метаболитов ДДТ в продуктах питания методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии35

Сейлханова Г.А., Усипбекова Е.Ж., Березовский А., Курбатов А.П.

Электрохимическое поведение таллия в различных электролитах47

Уракаев Ф.Х., Буркитбаев М.М., Татыкаев Б.Б., Уралбеков Б.М.

Получение наночастиц хлорида серебра механической обработкой системы $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{AgNO}_3-\text{NH}_4\text{NO}_3$ 53

Оспанов Х.К.

Роль кислорода в гидрохимическом процессе растворения минералов (сульфидов и оксидов металлов)60

Ахмеджанов Т.К., Нуранбаева Б.М., Онгарбаев Е.К., Жаппасбаев Б.Ж.

Новый способ утилизации тепла радиоактивных отходов для добычи высоковязкой нефти, битумов и газогидратов74

Турганалы Р.М., Трусов И.А., Курбатов А.П.

Разработка катодного материала для литий-ионных аккумуляторов80

Шайкиева Н.Т.

Исследование фазовых равновесий в тройной системе «формиат меди – формамид – вода» при 25 градусах цельсия87

Нажипқызы М., Лесбаев Б.Т., Смагулова Г.Т., Баққара А., Мансұров З.А., Приходько Н.Г., Темірғалиева Т.С.

Название статьи93

Dalabayeva N.S., Fieldsend J.

Some key approaches that could improve learning chemistry in higher education100

Курманалиев М.К.

О внедрении курса «Супрамолекулярная химия»105

Ниязбаева А.И., Парен Г.Ә., Далабаева Н.С.

Жоғары оқу орындарында химия пәні мұғалімін кәсіби дайындауда химиялық эксперименттің дидактикалық функцияларын жүзеге асырудың маңызы110

Евгения Степановна Аманжолова (1914-1990 гг.)115

CONTENTS

<i>Ivanova N.M., Izbastanova D.S., Visurkhanova Ya.A., Kirilyus I.V.</i> Structure and electrocatalytic activity of composites of polyaniline doped with nickel (II) and cobalt (II) chlorides.....	3
<i>Khabyev A.T., Gebler Ch., Lang H., Selenova B.S.</i> Investigation of the kinetic of palladium catalysts with 2-methoxy-naphthyl-diferrocenyl-, 2-tert-butyl-oxiphenyl-diferrocenyl-phosphin and 1, 1'-diphenyl-phosphin-ferrocen ligands	13
<i>Baimatova N.Kh., Kenessov B.N., Batyrbekova S.Ye.</i> Screening of polycyclic aromatic hydrocarbons in air by gas chromatography-mass spectrometry coupled with solid-phase microextraction	19
<i>Nurpeissova Zh.A., Zlobina E.V.</i> Extraction separation of scandium and rare earth metals-impurities by trioctylphosphineoxide solution in kerosene	29
<i>Sailaukhanuly Y., Amutova F., Kenessov B., Nurseitova M.</i> Optimization of sample preparation for sensitive determination of ddt metabolites in food by gas chromatography – mass spectrometry	35
<i>Seilkhanova G.A., Ussipbekova E.Zh., Berezovsky A., Kurbatov A.P.</i> Electrochemical behavior of thallium in various electrolytes.....	47
<i>Urakaev F.Kh., Tatykaev B.B., Burkitbayev M.M., Uralbekov B.M.</i> Preparation of silver chloride nanoparticles by a mechanical treatment of the system $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{AgNO}_3-\text{NH}_4\text{NO}_3$	53
<i>Ospanov Kh.K.</i> Role of oxygen in hydrochemical processes during dissolution of minerals (sulphides, oxides and metals)	60
<i>Akhmedzhanov T.K., Nuranbaeva B.M., Ongarbaev E.K., Zhappasbayev B.Zh.</i> New method for recycling heat of radioactive waste for production of high-viscosity oil, bitumen and gas hydrates.....	74
<i>Turganuly R.M., Trussov I.A., Kurbatov A.P.</i> Development of cathode material for lithium-ion batteries	80
<i>Shaykieva N.T.</i> Study of phase equilibria in the ternary “copper formate – formamide –water” system at 25 degrees celsius	87
<i>Nazhipkyzy M., Lesbayev B.T., Smagulova G.T., Bakkara A., Mansurov Z.A., Prikhodko N.G., Temirgalieva T.S.</i> Determination of complete polyethylene waste combustion mode	93
<i>Dalabayeva N.S., Fieldsend J.</i> Some key approaches that could improve learning chemistry in higher education.....	100
<i>Kurmanaliev M.K.</i> On the implementation of the course "Supramolecular Chemistry"	105
<i>Nyiazbayeva A.I., Paren G.A., Dalabayeva N.S.</i> Significance of didactic functions of chemical experiment during professional training of chemistry teachers in higher education institutions.....	110
Евгения Степановна Аманжолова (1914-1990 гг.)	115