

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

ХАБАРЛАРЫ

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

**СЕРИЯ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**

3 (393)

МАЙ–ИЮНЬ 2012 г.

ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1963 ГОДА

ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД

АЛМАТЫ
НАН РК
ҒЫЛЫМ

Б а с р е д а к т о р
ҚР ҰҒА академигі **М.Ж. Жұрынов**

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:
ҚР ҰҒА академигі **Е.Е. Ергожин** (бас редактордың орынбасары)
ҚР ҰҒА-ның академиктері: **С.М. Әдекенов**,
У.Қ. Бішімбаев, **А.М. Ғазалиев**, **Қ.Ж. Піралиев**;
химия ғылымдарының докторы, проф. **Ә.Б. Баешов**,
химия ғылымдарының докторы **Г.Қ. Бішімбаева**,
химия ғылымдарының докторы, проф. **М.М. Бүркітбаев**,
техника ғылымдарының докторы, проф. **У.Ж. Жүсіпбеков**,
химия ғылымдарының докторы, проф. **З.А. Мансуров**,
техника ғылымдарының докторы, проф. **М.Қ. Наурызбаев**,
химия ғылымдарының докторы **А.Т. Масенова** (жауапты хатшы)

Г л а в н ы й р е д а к т о р
академик НАН РК **М.Ж. Журинов**

Р е д а к ц и о н н а я к о л л е г и я:
академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора)
академики НАН РК: **С.М. Адекенов**,
В.К. Бишимбаев, **А.М. Газалиев**, **К.Д. Пралиев**;
доктор химических наук, проф. **А.Б. Баешов**,
доктор химических наук **Г.К. Бишимбаева**,
доктор химических наук, проф. **М.М. Буркитбаев**,
доктор технических наук, проф. **У.Ж. Джусипбеков**,
доктор химических наук, проф. **З.А. Мансуров**,
доктор технических наук, проф. **М.К. Наурызбаев**,
доктор химических наук **А.Т. Масенова** (ответсекретарь)

E d i t o r - i n - c h i e f
academician of the NAS of the RK **M.Zh. Zhurinov**

E d i t o r i a l s t a f f:
academician of the NAS of the RK **E.E. Ergozhin** (deputy editor-in-chief)
academicians of the NAS of the RK: **S.M. Adekenov**,
V.K. Bishimbayev, **A.M. Gazaliev**, **K.D. Praliev**;
doctor of chemical sciences, prof. **A.B. Baeshov**,
doctor of chemical sciences **G.K. Bishimbayeva**,
doctor of chemical sciences, prof. **M.M. Burkitbayev**,
doctor of technical sciences, prof. **U.Zh. Zhusipbekov**,
doctor of chemical sciences, prof. **Z.A. Mansurov**,
doctor of technical sciences, prof. **M.K. Naurizbayev**,
doctor of chemical sciences **A.T. Masenova** (secretary)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии» I ISSN 2224-5286

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)
Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №**10893-Ж**, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г.Алматы, ул.Шевченко, 28, ком.218-220, тел.261-06-33, 272-13-19, 272-13-18

Адрес типографии: ИП «Аруна», г.Алматы, ул.Муратбаева, 75

А д р е с р е д а к ц и и:

*050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,
Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского,
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, E-mail: orgcat@nursat.kz*

Н.А. ЗАКАРИНА, М.М. МАЛИМБАЕВА

ВЛИЯНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНОВ НА КИСЛОТНОСТЬ И ИЗОМЕРИЗУЮЩУЮ АКТИВНОСТЬ Pt- И Pd/ZrNaНММ-КАТАЛИЗАТОРОВ

АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского» г. Алматы

Введение сульфат ионов в Pt и Pd-катализаторы, нанесенные на Zr-пилларированный ММ, приводит к росту селективности по изомерам в интервале температур 350-400⁰С в реакции изомеризации n-гексана благодаря формированию алюмосульфатных структур, содержащих в основном к.ц. средней силы.

Оксиды металлов, промотированные сульфат-ионами, являются эффективными катализаторами многих химических реакций [1]. Наибольшую активность и селективность в реакции изомеризации n-алканов проявляют катализаторы на основе сульфатированного ZrO₂.

Работами ряда исследователей было найдено, что реакция изомеризации n-алканов с использованием SO₄/ZrO₂ отличается высокой активностью при низких температурах и высокой селективностью по изомерам [2]. Во многих случаях выход продуктов изомеризации на катализаторах SO₄/ZrO₂ превосходит этот показатель для процесса на цеолитных катализаторах [3]. Промотирование системы SO₄/ZrO₂ платиной значительно повышает каталитическую активность. Многочисленные исследования катализаторов с использованием SO₄/ZrO₂ позволили перейти к промышленному внедрению технологии изомеризации парафиновых углеводородов на сульфатированных оксидах металлов, имеющих температурный диапазон работы 120-180⁰С [4]. Большой интерес исследователей привлекают металлнанесенные катализаторы с использованием столбчатых глин и дополнительно модифицированные сульфат-ионами [5]. Известно, что активность катализаторов на основе SO₄/ZrO₂ в реакции изомеризации во многом коррелирует с кислотностью системы.

Цель настоящего исследования состоит в синтезе Pt и Pd- катализаторов, нанесенных на сульфатированный пилларированный Zr Таганский монтмориллонит в Na-форме (ZrNaММ) и определение их кислотности и каталитической активности в реакции изомеризации n-гексана.

Экспериментальная часть

В работе использовали пилларированный Zr Таганский монтмориллонит в Na-форме, предварительно активированный раствором H₂SO₄ по известной методике. Введение SO₄ ионов осуществляли путем обработки Zr пилларированной глины раствором H₂SO₄. Pt или Pd (0,35%) наносили на Zr NaНММ методом пропитки.

Для определения количества кислотных центров и их распределения по силе использовался метод термопрограммированной десорбции NH₃

Катализаторы были испытаны при атмосферном давлении водорода, в интервале температур 250-450⁰С, в проточном реакторе на 5 мл катализатора, объемной скорости подачи гексана 0,82-1,87 ч⁻¹ и мольном соотношении H₂: n-C₆H₁₄=3,5.

Результаты и их обсуждение

Проведены испытания сверхкислотных наноразмерных бесцеолитных Pt и Pd- катализаторов, нанесенных на пилларированный Zr активированный NaНММ. Показано, что обработка столбчатого Zr (5.0) NaММ серной кислотой с последующим нанесением Pt и Pd приводит к изменениям в изомеризующей активности и составе продуктов, образующихся в процессе конверсии n-гексана.

Как видно из таблицы 1, с ростом температуры конверсия n-гексана и селективность по C₆-изомерам растут. Выход C₆-изомеров увеличивается с 2,6% при 250⁰ до 13,4% при 400⁰ на Pt-катализаторе. Для этого катализатора характерно образование изогептанов при всех изученных температурах. Продукты гидрокрекинга n-гексана в небольших количествах появляются при температурах 350-400⁰. Необходимо отметить, что с ростом температуры количество моно- и дизамещенных изогексанов увеличивается. Если при 250-300⁰ на Pt/Zr (5.0) NaММ+SO₄²⁻-катализаторе

дизамещенные изогексаны не образуются, то при 400⁰ количество 2,2 и 2,3-диметилбутанов достигает 13,4%.

Таблица 1. Результаты испытаний бесцеолитных сульфатированных Pt – катализаторов

Кат-р	T ⁰ C	α,%	S _{C6}	S _{C4+}	Состав продуктов, масс, %					
					ΣC ₁ -C ₃	Изо-C ₄	Изо-C ₅	ΣnC ₄ -nC ₅	Изо-C ₆	Изо-C ₇
Pt/Zr(5,0) NaMM+SO ₄ ²⁻	250	5,0	70,4	100	-	-	-	-	2,6	2,4
	300	6,7	75,1	100	-	-	-	-	2,8	3,9
	350	15,4	87,7	98,7	0,2	0,05	0,05	-	13,5	1,6
	400	25,7	85,2	92,9	1,7	0,2	8,7	-	13,4	1,6
Pt/Zr(5,0) NaMM	250	19,5	91,3	100	-	-	-	-	17,8	1,7
	300	24,4	93,9	100	-	-	-	-	22,9	1,5
	350	45,4	69,6	91,9	1,8	4,9	3,3	1,9	31,6	1,8
	400	53,9	70,7	91,1	2,3	5,8	3,7	2,5	38,1	1,5

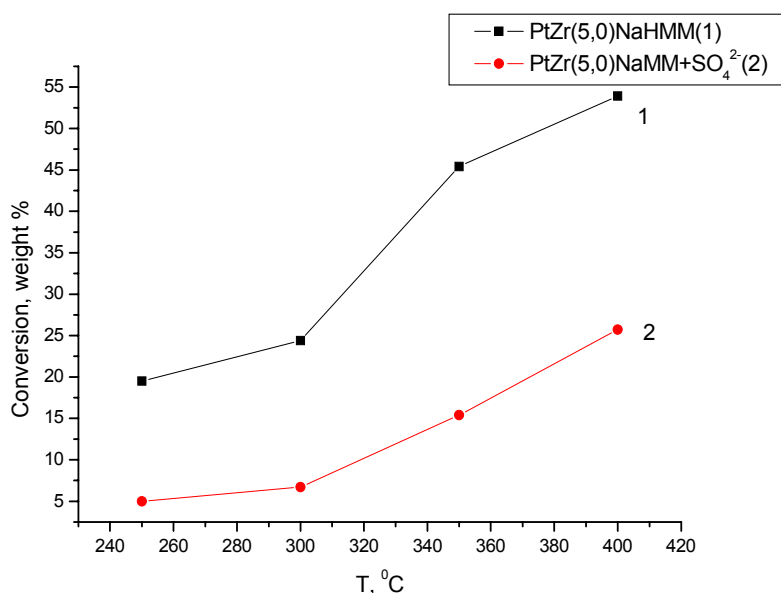


Рис. 1. Зависимость конверсии н-гексана от температуры и состава катализаторов: 1-Pt/Zr(5.0)NaHMM; 2-Pt/Zr(5.0)NaHMM+SO₄²⁻

Представляет интерес проследить, как меняется направление гидроконверсии н-гексана в зависимости от температуры реакции. На Pt-катализаторе при 250-300⁰C в результате реакции образуются только C₆-C₇-изомеры при конверсии 5,0-6,7%. Повышение температуры до 350-400⁰C приводит к резкому росту конверсии н-гексана и селективности по изогексанам при одновременном снижении селективности по всем изомерам, так как в продуктах реакции появляются небольшие количества продуктов гидрокрекинга (C₁-C₃-углеводороды). При температурах 350-400⁰C наряду с изогексанами обнаружены небольшие количества изобутана, изопентанов, изогептанов.

Сопоставление с результатами, полученными на Pt/ZrNaMM, показывает, что на несulfатированном образце конверсия н-гексана в 2-4 раза выше, чем на сульфатированном (рис.1). При 250-300⁰C в продуктах реакции найдены в основном C₆-изомеры с небольшими количествами изогептанов.

На несulfатированном образце при 350-400⁰C при конверсии н-гексана, равной 45,4-53,9%, селективность по C₆-изомерам значительно ниже, чем на сульфатированном образце в связи с появлением в катализате н-бутана и н-пентана (табл. 1).

Количество продуктов гидрокрекинга на Pt/ZrNaHMM также значительно выше, чем на сульфатированном. Такое различие в направлении гидроконверсии н-гексана на сульфатированных и

несульфатированных образцах Pt/ZrNaHMM-катализаторов обусловлено определённым изменением соотношения кислотной и гидрирующей функций катализатора, что ведёт к протеканию реакций гидрокрекинга n-алканов на несульфатированном образце, снижающих выход жидких продуктов изомеризации.

Близкие закономерности по влиянию сульфатирования на конверсию и направление превращения n-гексана наблюдались и на Pd-катализаторе (табл.2). Как и в случае Pt-катализаторов, на сульфатированном и несульфатированном Pd-катализаторах конверсия n-гексана и селективность по изогексанам растут с повышением температуры (рис.2), причем степень превращения n-гексана и селективность по изогексанам при всех температурах на сульфатированном образце ниже, чем на несульфатированном.

Таблица 2. Результаты испытаний бещеолитных сульфатированных Pd катализаторов в изомеризации n-гексана

Кат-р	T ⁰ C	α, %	S _{c6}	S _{c4+}	Состав продуктов, масс, %					
					ΣC ₁₋₃	Изо-C ₄	Изо-C ₅	ΣnC _{4-н} C ₅	Изо-C ₆	Изо-C ₇
Pd/Zr(5,0) NaMM+SO ₄ ²⁻	250	8,4	40,5	100	-	-	3,2	-	3,4	1,8
	300	9,3	47,3	100	-	-	1,2	-	4,4	3,7
	350	12,4	82,3	98,4	0,2	-	-	-	10,2	2,0
	400	14,3	84,8	95,5	0,7	0,2	0,9	-	10,0	2,3
Pd/Zr(5,0) NaMM	250	5,1	70,6	100	-	-	-	-	3,6	1,5
	300	17,3	80,3	100	-	-	-	-	13,9	3,4
	350	34,9	89,9	96,6	0,9	0,3	0,2	0,3	31,4	1,8
	400	45,8	86,9	93,9	2,1	0,5	0,4	0,7	39,8	2,3

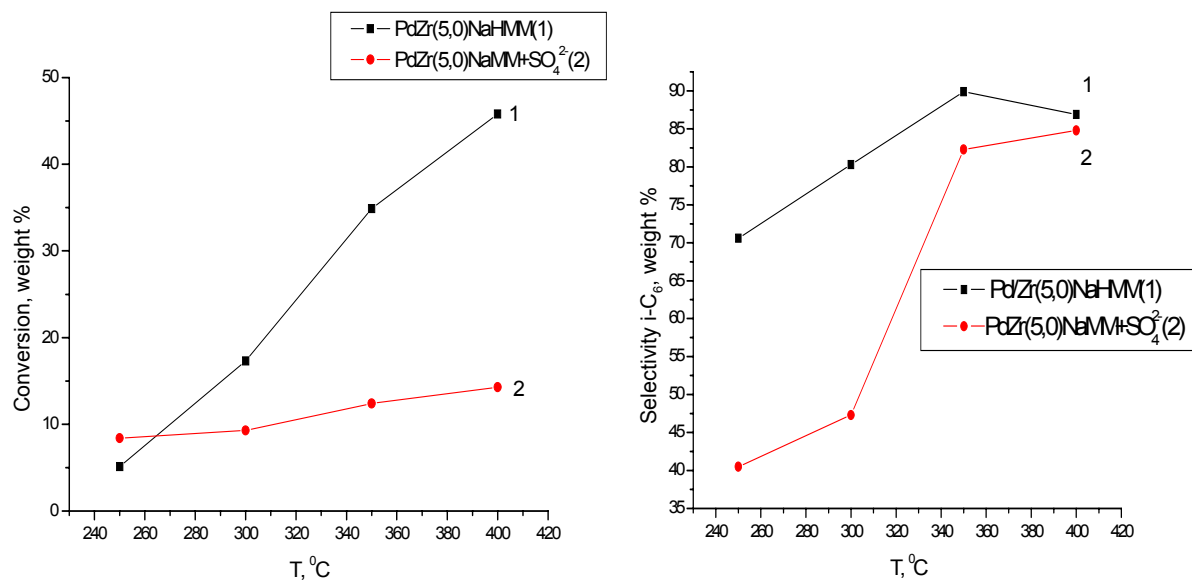


Рис. 2. Зависимость степени конверсии n-гексана и селективности по изогексанам от температуры и состава катализаторов: 1-Pd/Zr(5,0)NaHMM; 2-Pd/Zr(5,0)NaHMM+SO₄²⁻

При температурах 250-300⁰C n-гексан превращается в C₄-C₇-изомеры со 100%-селективностью по всем изомерам. С повышением температуры до 350-400⁰C в продуктах реакции появляются продукты гидрокрекинга: C₁-C₃-углеводороды, а также n-бутан и n-пентан (табл.2). В этих условиях, как видно из рис.3, S_{c4+} резко уменьшается, но селективность сульфатированного образца выше, чем несульфатированного.

Исследование кислотных свойств катализаторов методом термопрограммированной десорбции аммиака показало наличие определенной связи между количеством и характером кислотных цен-

тров (к.ц.) и каталитической активностью (табл.3). Аммиак адсорбируется на Pt-, Pd/ ZrNaHMM-катализаторах в двух формах, о чем свидетельствует наличие двух пиков на кривой ТПД. Низкотемпературный пик в области 123 и 169⁰С с плечом у 108 и 101⁰С для Pt-и Pd-катализаторов соответственно относится к процессу десорбции аммиака с Льюисовских кислотных центров, а среднетемпературный пик при 239 и 279⁰С-Бренстедовские кислотные центры. При модифицировании сульфат ионами слабосвязанная форма к.ц. исчезает, среднетемпературные пики сдвигаются в область более высоких температур, например, для Pt-катализатора на 84⁰ и появляются сильные кислотные центры с температурами десорбции NH₃ 446-500⁰С.

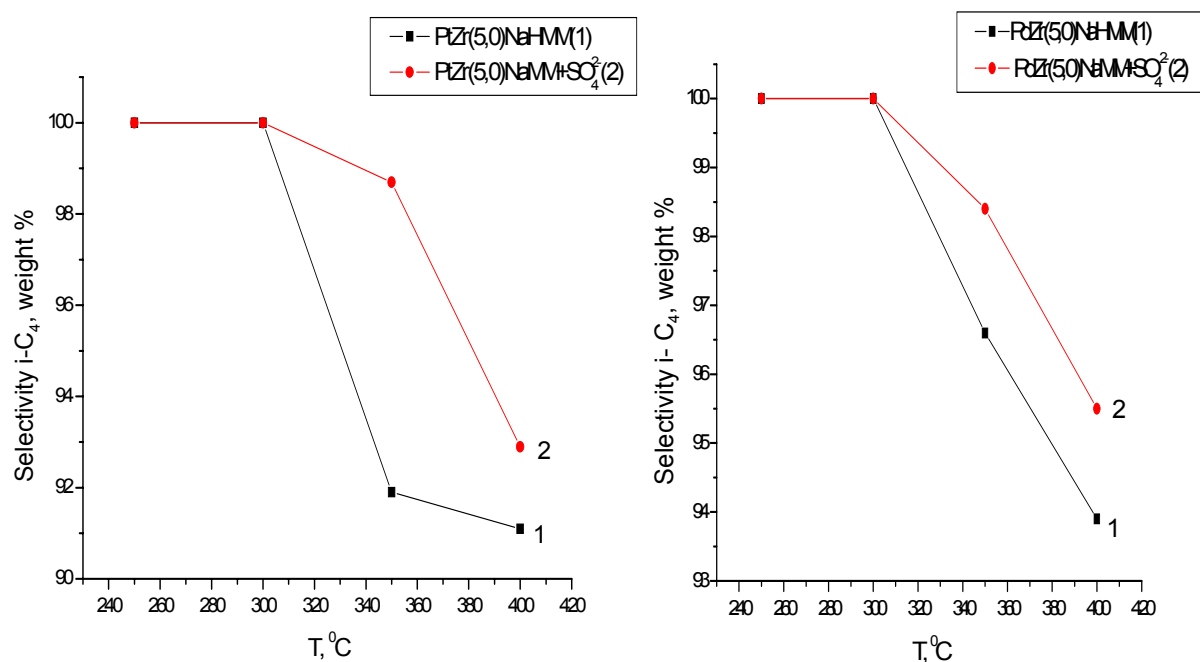


Рис. 3. Зависимость селективности по C₄₊-изомерам в процессе изомеризации н-гексана от температуры и состава катализаторов

Таблица 3. Кислотные свойства Pt и Pd-катализаторов, нанесенных на Zr NaHMM и сульфатированный Zr NaHMM

№ п.п	Образец	T ¹ _{дес.} , °C	T ² _{дес.} , °C	T ³ _{дес.} , °C	Кол-во слабых к.ц. T _{дес.} < 200 ⁰ С		Кол-во средних к.ц. T _{дес.} = 200-300 ⁰ С		Кол-во сильных к.ц. T _{дес.} > 300 ⁰ С		Σ кол-к.ц.
					Мкмол NH ₃ /г. Кт	%	Мкмол NH ₃ /г. Кт	%	Мкмол NH ₃ /г. Кт	%	
1	Pt/Zr(5,0) NaHMM +SO ₄	176	324	500	183,5	49,8	140,4	38,2	44,3	12	368,2
2	Pt/Zr5,0/ NaHMM	108, 123	239	-	51,5	50,4	50,7	49,6	-	-	102,2
3	Pd/Zr(5,0) NaHMM +SO ₄	139	272	446	129,9	40	176,5	54	19,6	6	326
4	Pd/Zr5,0/ NaHMM	101, 169	279	-	74	44,4	92,5	55,5	-	-	166,5

Изучение методом ТПД NH₃ кислотных свойств Pt и Pd-катализаторов нанесенных на сульфатированный и несulfатированный ZrNaHMM, показывает (таблица 3), что сульфатирование приводит к росту общего числа кислотных центров в ~ 2 раза для Pd-катализатора и в ~3,5 раза в случае Pt-катализатора. Максимумы пиков термодесорбции NH₃ на сульфатированных образцах сдвигаются в область более высоких температур на ~30-250⁰С

Сопоставление с результатами превращения н-гексана на Pt и Pd-катализаторах, нанесенных на пирилларированный Zr активированный NaHMM, (таблица 1,2) позволяет выяснить влияние моди-

фицирующих SO_4^{2-} -ионов на изомеризующую активность. Из данных таблицы 1,2 можно видеть, что введение SO_4^{2-} снижает количество $\text{C}_1\text{-C}_3$, C_4 , C_5 n-алканов при 350-400⁰, и увеличивает селективность по изомерам, при этом конверсия n-гексана на сульфатированных образцах значительно ниже, чем на несulfатированных.

Снижение степени превращения n-гексана и увеличение селективности по изомерам в ходе изомеризации может быть связано с изменением природы к.ц. на сульфатированных образцах. Известно, что при наличии Al_2O_3 в каталитической системе введение SO_4^{2-} приводит к образованию сульфатированных Al_2O_3 , причем сульфатированный оксид алюминия имеет более высокую термическую стабильность по сравнению с сульфатированным диоксидом циркония [6,7]. Образовавшиеся алюмосульфатные соединения разрушаются при температурах $\geq 880^\circ\text{C}$, в то время как интенсивное удаление серы в виде оксидов из сульфатированного диоксида циркония начинается с температуры 650-660⁰C. При сульфатировании Zr-пилларированного ММ резко возрастает (до 88%) количество кислотных центров средней силы с температурой десорбции NH_3 от 176- до 324⁰C для платинового катализатора, что вызывает увеличение селективности протекания реакции изомеризации n-гексана. В случае несulfатированного Pt-катализатора относительное количество средних к.ц. с $T_{\text{дес}}=239^\circ\text{C}$ составляет 49,6%. Остальные 50,4% к.ц. относятся к слабым к.ц. $T_{\text{дес}}=108\text{-}123^\circ\text{C}$. Близкая картина наблюдается и в случае сульфатированного Pd-катализатора.

На основании полученных результатов можно заключить, что введение сульфат ионов в Pt и Pd-катализаторы, нанесенные на Zr-пилларированный ММ, приводит к росту селективности по $\text{C}_4\text{-C}_7$ -изомерам в интервале температур 350-400⁰C при изомеризации n-гексана благодаря формированию алюмосульфатных структур, содержащих в основном к.ц. средней силы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов А.В., Кустов Л.М. Твердые суперкислоты на основе оксида циркония: природа активных центров и изомеризация алканов. //Российский химический журнал-2000-Т. ХVIV, №2. -С. 21-52.
2. Агабеков В.Е., Вихман А.Г., Мкртычев А.А. Каталитическая изомеризация легких парафиновых углеводородов. //Катализ в промышленности.- 2006- №5.- С. 31-41.
3. Мириманян А.А., Вихман А.Г., Мкртычев А.А. Промышленный опыт работы установок изомеризации пентан-гексановой фракции. //Нефтепереработка и нефтехимия. -2006.- №4.-С.22-31.
4. Смирнов В.К., Талисман Е.Л., Капустин В.М., Бабаева И.А. Промышленный опыт среднетемпературной изомеризации легкой бензиновой фракции. //Нефтепереработка и нефтехимия. -2005. -№2. -С. 14-17.
5. Ben Chaabene S., Bergaoni L., Lambert J.F. Grange Acidic properties of a clay prepared from the reaction of zirconyl chloride solution containing sulfate ions with montmorillonite //Appl. Catal.A. -2003.- V. 252.- P. 411-419.
6. Казаков М.О., Лавренов А.В., Михайлова М.С., Аллерт Н.А., Гуляева Т.И., Муромцев И.В., Дроздов В.А., Дуплякин В.К. Гидроизомеризация бензолсодержащих бензиновых фракций на катализаторе $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. //Кинетика и катализ. -2010.-Т. 51. №3. - С. 457-462.
7. Казаков М.О., Лавренов А.В., Данилова И.Г., Бельская О.Б., Дуплякин В.К. Гидроизомеризация бензолсодержащих бензиновых фракций на катализаторе $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. //Кинетика и катализа. - 2011.-Т. 52, №4 -С. 583-588.

REFERENCES

1. Ivanov A.V., Kustov L.M. Tverdye superkisloty na osnove oksida cirkonija: priroda aktivnyh centrov i izomerizacija alkanov. //Rossijskij himicheskij zhurnal **2000**, T. ХVIV, №2, 21-52.
2. Agabekov V.E., Vihman A.G., Mkrtychev A.A. Kataliticheskaja izomerizacija legkih parafinovyh uglevodorodov. //Kataliz v promyshlennosti. **2006**, №5, 31-41.
3. Mirimanjan A.A., Vihman A.G., Mkrtychev A.A. Promyshlennyj opyt raboty ustanovok izomerizacii pentan-geksanovoj frakcii. //Neftepererabotka i neftehimija. **2006**, №4, 22-31.
4. Smirnov V.K., Talisman E.L., Kapustin V.M., Babaeva I.A. Promyshlennyj opyt srednetemperaturnoj izomerizacii legkoj benzinovoj frakcii. //Neftepererabotka i neftehimija. **2005**, №2, 14-17.
5. Ben Chaabene S., Bergaoni L., Lambert J.F. Grange Acidic properties of a clay prepared from the reaction of zirconyl chloride solution containing sulfate ions with montmorillonite //Appl. Catal.A. **2003**, V. 252, 411-419.
6. Kazakov M.O., Lavrenov A.V., Mihajlova M.S., Allert N.A., Guljaeva T.I., Muromcev I.V., Drozdov V.A., Dupljakin V.K. Gidroizomerizacija benzolsoderzhawih benzinovyh frakcij na katalizatore $\text{Pt}/\text{SO}_2\text{-4-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. //Kinetika i kataliz. **2010**, T.51, №3, 457-462.
7. Kazakov M.O., Lavrenov A.V., Danilova I.G., Bel'skaja O.B., Dupljakin V.K. Gidroizomerizacija benzolsoderzhawih benzinovyh frakcij na katalizatore $\text{Pt}/\text{SO}_2\text{-4-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. //Kinetika i kataliza.-**2011**, T. 52, №4 583-588.

Zakarina N.A., Malimbaeva M.M.

**Pt ЖӘНЕ Pd/ZrNaHMM-КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНЫҢ ИЗОМЕРЛІК БЕЛСЕНДІЛІГІНЕ
ЖӘНЕ ҚЫШҚЫЛДЫЛЫҒЫНА СУЛЬФАТ-ИОНДАРЫНЫҢ ӘСЕРІ**

SO₄²⁻ иондарын Pt- және Pd/ZrNaHMM-катализаторларын енгізу жалпы қышқылдық орталар санының өсуіне және күш бойынша орналасуының өзгеруіне әкеліп соқтырады. Көбінесе орташа күштің қышқылдық орталығындағы алюмосульфатты құрылымның қалыптастауынан сульфатталған үлгілердің n-гексан конверсиясы төмендейді, C₄-C₇-изомерлер селективтілігі өседі.

Zakarina N.A., Malimbaeva M.M.

**INFLUENCE OF SULFATE-IONS ON THE ACIDITY AND ISOMERIZATION ACTIVITY
OF Pt AND Pd/Zr NaHMM-CATALYSTS**

It was shown that the modification by SO₄²⁻ ions of Pt-, Pd/ZrNaHMM-catalysts leads to increase of total quantity of acid centers and change its distribution. The conversion of n-hexane on sulfated samples is decreasing and the selectivity to C₄-C₇-isomers is increasing because of the formation of alumsulfate structures containing mainly acid centers of middle strength.

УДК 543.42
УДК 621.384.8

Н.М. БЕРДИНОВА, А.Н. БЫЧЕНКО, Н.В. ГУСЕВА, Д.А. ЖЕЛТОВ, Л.Н. КОРЖАВИНА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ ЖИВОТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Институт ядерной физики НЯЦ РК, г. Алматы

Разработана методика выполнения измерений (МВИ) определения массовой доли двадцати химических элементов (металлов) в биологических объектах после предварительного кислотного микроволнового разложения методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Исследованы биообразцы животного (барана): мышечной ткани, внутренних органов, шерсти и крови. Определение массовой доли каждого из двадцати химических элементов выполняется в результате одного цикла измерения образца.

Разработанная МВИ предназначена для использования в аналитических лабораториях Госсанэпиднадзора, научно-исследовательских организациях, медицинских центрах, специализированных экологических учреждений и в других организациях, заинтересованных в проведении медико-биологических и других исследований объектов экологического мониторинга и продовольственного сырья животного происхождения в районах с неблагоприятной экологической обстановкой.

Необходимость разработки методики была обусловлена, в первую очередь, отсутствием таковой в нормативной базе Республики Казахстан. Кроме этого, по сравнению с аналогичными разработками [1, 2] и др., методика предназначена, прежде всего, для исследования биообъектов животного происхождения на территориях с неблагоприятной экологической обстановкой, в т.ч. на бывших испытательных ядерных полигонах. В связи с планами Правительства РК по частичной передаче означенных территорий в сферу хозяйственной деятельности, в перечень определяемых элементов (далее аналитов) включены цезий, стронций и уран, определение которых в биологических образцах необходимо для решения задач комплексных экологических исследований обозначенных регионов.

Таблица 1. Выбранные аналиты, диапазон содержаний по МВИ и уравнения межэлементной коррекции

Аналит	Изотоп для измерения	Диапазон массовой доли аналита по МВИ, мкг/г	Уравнение межэлементной коррекции
алюминий	²⁷ Al	2,00-100	
мышьяк	⁷⁵ As	0,02-5,00	-3,13*(mass77-0,847*(mass82-mass83))
барий	¹³⁸ Ba	0,05-50,0	- 0,00093*mass139 - 0,00284*mass140
бериллий	⁹ Be	0,02-2,00	-
кадмий	¹¹⁴ Cd	0,02-2,00	-0,0272*mass118
кобальт	⁵⁹ Co	0,05-5,00	-
хром	⁵³ Cr	0,10-10,0	-
цезий	¹³⁷ Cs	0,02-10,0	-
медь	⁶⁵ Cu	0,40-50,0	-
марганец	⁵⁵ Mn	0,05-50,0	-
молибден	⁹⁸ Mo	0,05-5,00	-
никель	⁶⁰ Ni	0,05-5,00	-
свинец	²⁰⁶ Pb, ²⁰⁷ Pb, ²⁰⁸ Pb	0,05-5,00	mass206 + mass207 + mass208
сурьма	¹²¹ Sb	0,02-5,00	-
селен	⁸² Se	0,10-5,00	-1,00783*mass83
стронций	⁸⁸ Sr	0,05-50,0	-
таллий	²⁰⁵ Tl	0,02-2,00	-
уран	²³⁵ U, ²³⁸ U	0,02-10,0	mass235+mass238
ванадий	⁵¹ V	1,00-10,0	-3,087*(mass53 - 0,113*mass52)
цинк	⁶⁸ Zn	0,50-300	-

Выбранный перечень элементов охватывает все практические аспекты анализа элементного состава биообъектов, включая санитарно-экологические задачи, и сделан с учётом элементного состава биообъектов [3], а также степени токсичности элементов. По функциональной роли биогенные элементы, необходимые организму для построения и жизнедеятельности клеток и органов, классифицируются как органогены (С, Н, О, N, P, S – около 97 % массы организма), элементы электролитного фона (Na, K, Ca, Mg, Cl – 99% общего содержания металлов в организме) и микроэлементы (биологически активные атомы центров ферментов, гормонов и т.п.), к которым относятся, в основном, переходные металлы [3]. Органогены, элементы электролитного фона, а также железо, относятся к макроэлементам, содержание которых превышает 0,01% от массы организма. Содержание микроэлементов в организме составляет от 10^{-2} % до 10^{-5} %; ультрамикроэлементы имеют содержание ниже 10^{-5} %. Таким образом, учитывая элементный состав биообъектов, ограничения метода и назначение методики, в выбранный перечень аналитов вошли микро- и ультрамикроэлементы – переходные и амфотерные металлы, в том числе тяжелые и токсичные элементы. В табл. 1 представлены: перечень аналитов, интервалы их содержаний, изотопы для масс-спектрометрического измерения, а также уравнения межэлементной коррекции.

Метод ИСП-МС комбинирует использование индуктивно-связанной плазмы в качестве эффективного источника однозарядных ионов с квадрупольным масс-спектрометром, выступающим в роли масс-анализатора, и дискретно-диодным детектором для регистрации отдельных ионов и их потоков. Сфокусированные ионно-оптической системой ионы образца разделяются по отношению массы к заряду (m/z) масс-анализатором и регистрируются детектором. Число соударений ионов за единицу времени пропорционально количеству атомов аналита в исходном образце. Линейный диапазон зависимости интенсивности сигнала от концентрации на современных приборах превышает 6–8 десятичных порядков, позволяя в одном цикле сканирования масс-спектра регистрировать и единичные ионы, и ионные токи. Таким образом, современные приборы ИСП-МС позволяют одновременно количественно определять в пробах содержание десятков элементов на уровне от сотых долей микрограммов до сотен миллиграммов на литр в течение 1–3 минут (без учета времени пробоподготовки).

Для выполнения работ по разработке методики авторами использовался квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой ELAN 9000 производства PerkinElmer SCIEX (рис. 1) с диапазоном измеряемых масс от 2 а.е.м. до 270 а.е.м. Выполнены экспериментальные работы по выбору оптимальных инструментальных параметров масс-спектрометра. Критериями выбора являлись, прежде всего, максимальные чувствительность и экспрессность измерений, минимальные изобарные и полиатомные помехи, максимальный динамический диапазон системы детектирования. В результате были выбраны следующие параметры:

- мощность, подводимая к плазме: 1300 Вт;
- режим детектирования: DUAL (автоматическое использование аналогового и импульсного сегментов детектора);
- режим сканирования: прыжки по пикам (1 точка);
- общее время измерения: 60 с;
- поток газа распылителя: от 0,85 л/мин до 0,95 л/мин;

Ввиду специфичности аргоновой плазмы как источника ионов, для аналитов выбраны изотопы (см. Таблицу 1), позволяющие проводить измерения с высокой чувствительностью и минимальными полиатомными помехами от газовых компонентов аргоновой плазмы. Коррекция спектральных наложений выполняется программным обеспечением масс-спектрометра автоматически после ввода уравнений (Таблица 1) в программу аналитического метода.



Рис. 1. Квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой ELAN 9000

Подготовка биообразцов к анализу была осуществлена методом автоклавного кислотного разложения (мокрого «озоления»). Метод основан на кислотной минерализации пробы смесью азотной кислоты и пероксида водорода в герметично замкнутом объеме аналитического автоклава при воздействии повышенной температуры и давления. Нагрев реакционной смеси осуществляется микроволновым излучением с применением системы Speed Wave Four (Berghof, Германия) с выходной мощностью магнетрона 1450 Вт в автоклавах DAP-30+ (рис. 2) вместимостью 30 мл при температуре 210°C и давлении не более 8 МПа. Данные автоклавы обеспечивают высокую безопасность и «чистоту» процесса кислотного разложения проб биообразцов.

Для подбора оптимальных условий автоклавного разложения были использованы биообразцы животного (барана): шерсть, биоптаты мягких тканей (печень, мышцы) и кровь. При подготовке к автоклавированию и взятию навески, а также для усреднения пробы применены способы подготовки проб, рекомендованные в [2]. Для проб печени, мышц и шерсти навеска составила $(0,5000 \pm 0,0001)$ г, для проб крови – $(1,06 \pm 0,01)$ г.

Условия проведения микроволновой кислотной минерализации биообъектов выбраны с учетом документа [2], режим проведения процесса подобран экспериментально. Степень разбавления выщелатов выбрана методом добавок аналитов в выщелаты на основании критерия минимума матричного влияния на аналиты.

Для автоклавирования пробу помещали в автоклав (рис. 1), вносили постепенно 5 мл концентрированной азотной кислоты (марка ос.ч.) и 1,5 мл перекиси водорода (30%), затем выдерживали в течение 2 часов при комнатной температуре, после этого автоклав герметизировали и загружали в микроволновую печь. Микроволновое разложение проб осуществляли при 210 °С в течение получаса в соответствии с эксплуатационной документацией к микроволновой печи. По окончании процедуры разложения автоклавы извлекали и охлаждали до комнатной температуры. Качественно разложенная проба (выщелат) представляет собой бесцветный или желтоватый прозрачный раствор. Полученный выщелат количественно переносили в мерную пробирку вместимостью 15 см³, трехкратно промывая вкладыш 1-2 миллилитрами бидистиллированной воды, и доводили до 15 мл, закрывали и перемешивали. Приготовленные таким образом пробы могут храниться в полипропиленовых пробирках с завинчивающейся крышкой вместимостью 30 мл, при температуре от 0 °С до 5 °С не более 72 часов. Для измерений отбирали аликвоту выщелата и разбавляли в 5 раз.

Для градуировки масс-спектрометра использован мультиэлементный СО состава химических элементов PerkinElmer PurePlus с относительной погрешностью аттестации не более 1 % (P=0,95). Программное обеспечение масс-спектрометра автоматически аппроксимирует и выполняет построение линейной градуировочной характеристики в координатах: значение интенсивности сигнала (в имп/с) – значение массовой доли аналита (в мкг/см³).

Расчет массовой доли химических элементов осуществляется программным обеспечением автоматически в методе количественного анализа (Quantitative Analysis) по введенным входным данным (масса навески, коэффициент разбавления).

В ходе разработки МВИ, в соответствии с алгоритмом, описанным в [5, 9.3], методом добавок показано отсутствие значимого влияния биоматрицы на результаты анализа биообразцов по всем аналитам.



Рис. 2. Автоклав DAP-30+ (Berghof).

- 1 – реакционный сосуд.
2 – внутренняя крышка с предохранительным диском.
3 – резьбовая крышка.

Выполнена расчетно-экспериментальная оценка показателей качества методики (прецизионности, правильности и точности) с помощью набора образцов для оценивания в виде аттестованных смесей (АС) водных растворов химических элементов в соответствии с рекомендациями [5, 6]. АС представляют собой растворы, которые приготовлены путем разбавления раствором 1 моль/дм³ азотной кислоты государственных стандартных образцов (ГСО) состава растворов ионов аналитов и аттестованы в соответствии с [6].

Выполнены экспериментальные работы по набору статистических данных (результатов измерений в регламентированных условиях) для оценки показателей качества. В результате статистической обработки полученных данных оценочного эксперимента установлены показатели качества методики (повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности) в виде линейных функций вида:

$$Y = a \cdot X + b, \quad (1)$$

где: Y – значение соответствующего показателя качества, мкг/г; X – измеренное значение массовой доли аналита в биообразце, мкг/г; a и b – эмпирические коэффициенты, найденные экспериментальным путем.

Для нижней границы содержаний аналитов (см. Таблицу 1) приписанные характеристики погрешности (при $P=0,95$) измерений составили:

- показателя повторяемости – не более 15%;
- показателя воспроизводимости – не более 30%;
- показателя точности – не более 50%.

Также на основе полученных в результате метрологического исследования данных разработан алгоритм расчета суммарной стандартной и расширенной неопределенности (с коэффициентом охвата, равным 2) результата измерений в соответствии с положениями [7, 8], и, при необходимости, результат измерений массой доли аналита может быть представлен с расширенной неопределенностью.

В соответствии [9] разработана система оперативного контроля качества (прецизионности и точности) результатов анализа с использованием регламентируемых методикой аттестованных смесей химических элементов. Способ приготовления АС подробно описан в документе на МВИ.

Разработанная МВИ аттестована в соответствии с метрологическими правилами и нормами РК (свидетельство о метрологической аттестации № 12 от 26.03.2012, выдано АО АФ «НацЭкС») и может использоваться всеми заинтересованными пользователями масс-спектрометров с индуктивно-связанной плазмой типа Е1ап 9000 для решения широкого круга экологических и практических задач по анализу элементного состава биообъектов животного происхождения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методические указания МУК 4.1.1483-03 Методы контроля. Химические факторы. Определение содержания химических элементов в диагностируемых биосубстратах, препаратах и биологически активных добавках методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной аргоновой плазмой. РФ, 2003 г. С 4-6.
2. Методические указания МУК 4.1.985-00. Зарегистрирован в РК ЮФ РГП. «КазИнСт» №022/10532 от 14.04.2006 г. С 6-11
3. Иванов В.В. [Текст] Экологическая геохимия элементов, Справочник в 6-ти кн., под ред. Э.К. Буренков, М: Недра, 1994 г.
4. Седых Э.М. и др. Микроволновое разложение биологических объектов для последующего атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного (с индуктивной плазмой) анализа. Журнал Аналитической Химии, том 46, вып.2, изд-во: Наука, 1991 г. С 292-299.
5. РМГ 61–2003 ГСОЕИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Приняты Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол N 23 от 22 мая 2003 г.). С13-23, 33-38.
6. СТ РК 2.10-2009 Смесей аттестованные. Порядок разработки, аттестации и применения. С 1-12.
7. РМГ 43–2001 Применение «Руководства по выражению неопределенности измерений». Приняты Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 20 от 2 ноября 2001 г.) С 1-18.
8. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК, Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. 2-е издание, 2000. Пер. с англ. – С.-Петербург: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002 С 149 .
9. РМГ 76-2004 ГСОЕИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. Приняты Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 20 от 2 ноября 2001 г.) С 1-18.

Бердинова Н.М., Быченко А.Н., Гусева Н.В., Желтов Д.А., Коржавина Л.Н.

ИНДУКТИВТІ БАЙЛАНЫСҚАН ПЛАЗМАЛЫ МАСС-СПЕКТРМЕТРИЯ ӘДІСІМЕН
ЖАНУАР ТЕКТЕСТЕРДІҢ БИОЛОГИЯЛЫҚ ҮЛГІЛЕРІНДЕГІ ХИМИЯЛЫҚ ЭЛЕМЕНТТЕРДІҢ МАССА-
ЛЫҚ ҮЛЕСІН АНЫҚТАУ

ҚР ҰЯО Ядролық физика институты, Алматы қ.

Индуктивті байланысқан плазмалы масс-спектрметрия (ИБП МС) әдісімен алдын ала қышқыл микро-толқынды жіктеуінен кейін жасалған биологиялық нысандардағы жиырма химиялық элементтердің (металдардың) массалық үлесін анықтауды өлшеуді орындаудың әдістемесі (ӨӨӨ) әзірленді. Малдың (қойдың) биоүлгілері зерттелді: бұлшықет тіндері, ішкі ағзалары, жүндері мен қандары. Жиырма химиялық элементтердің әрбірінің массалық үлесін анықтау үлгіні өлшеудің бір кезеңі нәтижесінде орындалады.

Әзірленген ӨӨӨ экологиялық жағдайлары қолайсыз аудандарда экологиялық мониторинг нысандарына және жануар тектестердің азық-түлік шикізатына медициналық-биологиялық және тағы да басқа зерттеулер өткізуге мүдделі Мемсанэпидқадағалаудың аналитикалық зертханаларында, ғылыми-зерттеу ұйымдарында, медициналық орталықтарда, мамандандырылған экологиялық мекемелерде және де басқа ұйымдарда қолдануға арналған.

Berdinova N.M., Bychenko A.N., Guseva N.V., Zheltov D.A., Korzhavina L.N.

DETERMINATION OF CHEMICAL ELEMENTS MASS CONCENTRATION IN ANIMAL-ORIGIN
BIOLOGICAL SAMPLES BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-MASS SPECTROMETRY

Institute of Nuclear Physics NNC RK, Almaty

The method of measurements (MM) was developed for determination of mass concentration of twenty chemical elements (metals) in biological items by inductively coupled plasma-mass spectrometry method (ICP MS) following the preliminary acid microwave digestion. The biological samples of animal (sheep) were investigated: muscle tissue, internal organs, hair and blood. Determination of mass concentration of each of the twenty chemical elements is performed by a single cycle of sample measurement.

The developed MM is intended for application in analytical laboratories of “Gossanepidnadzor” authority, research organizations, medical centers, special environmental agencies and other organizations interested in conducting biomedical and other research of facilities being under environment monitoring and animal-origin foodstuff in areas with unfavorable environment.

Н.В. АГАЕВА, Н.М. БЕРДИНОВА, А.Н. БЫЧЕНКО, Н.В. ГУСЕВА,
С.В. ЕЖОВА, Д.А. ЖЕЛТОВ, Л.А. РЯЗАНОВА, М.А. ЭДОМСКАЯ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОБЩЕГО УРАНА В МОЧЕ ЧЕЛОВЕКА МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Институт ядерной физики НЯЦ РК, г. Алматы

Разработана методика выполнения измерений (МВИ) содержания общего урана (обедненного или естественного) в моче человека методом прямого масс-спектрометрического измерения с предварительным разбавлением исследуемых проб с использованием масс-спектрометра ELAN-9000 (Perkin Elmer SCIEX). МВИ позволяет экспрессно определять содержание общего урана в моче от предела определения (при воспроизводимости 0,3 отн. ед.) равном 0,15 мкг/дм³ до 50 мкг/дм³.

Проведены экспериментальные исследования, в результате которых разработана функциональная схема МВИ, использующая для коррекции влияния органической матрицы мочи метод внутренней стандартизации по торию-232.

Выполнено метрологическое исследование МВИ, установлены показатели качества методики (прецизионности, правильности и точности).

Разработанная МВИ после ее аттестации в соответствии с метрологическими правилами и нормами РК может быть рекомендована для использования в биофизических лабораториях Госсанэпиднадзора или предприятий по добыче и/или переработке сырья, содержащего природный или обедненный уран и может служить элементом объектно-ориентированных программ проведения дозиметрического контроля внутреннего облучения персонала при работах, связанных с ингаляционным поступлением соединений урана в организм. МВИ также может использоваться для решения различных экологических задач.

Мониторинг содержания урана в моче человека является основной составляющей системы дозиметрического контроля (ДК) профессионального внутреннего облучения персонала, подвергающегося воздействию открытых радионуклидных источников на основе естественного и обедненного урана в контролируемых условиях техногенного облучения. В Казахстане существует развитый комплекс по добыче и переработке сырья, содержащего природный уран, поэтому разработка и внедрение методик выполнения измерений (МВИ) содержания урана в человеческой моче для дозиметрического контроля профессионального внутреннего облучения является актуальной задачей. Кроме того, необходимость разработки методики была обусловлена, в первую очередь, отсутствием таковой в нормативной базе Республики Казахстан.

Для измерения содержания урана применяются электрохимический [1], радиометрический [2], лазерно-люминесцентный [3] методы. Однако для решения данной задачи по совокупности таких показателей как экспрессность, точность, предел обнаружения, избирательность наиболее эффективным является метод масс-спек-



Рис. 1. Квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой ELAN 9000

трометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС ИСП) [4]. Для МС ИСП измерения изотопов урана в моче имеется стандартный метод испытаний [5], который требует специфическую подготовку проб (ионообменное отделение урана от матрицы пробы) и дорогостоящие изотопные стандартные образцы, выпускаемые за рубежом. Цель настоящей работы – разработка простой и эффективной методики с использованием прямого МС ИСП измерения в пробе, позволяющая быстро и точно измерить содержание урана в моче человека.

Для выполнения работ по разработке методики авторами использован квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой ELAN 9000 производства PerkinElmer SCIEX (Рисунок 1) с диапазоном измеряемых масс от 2 а.е.м. до 270 а.е.м. Выполнены экспериментальные работы по выбору оптимальных инструментальных параметров масс-спектрометра. Критериями выбора являлись максимальные чувствительность и экспрессность измерений, минимальное влияние биоматрицы пробы. В результате были выбраны следующие параметры:

- мощность, подводимая к плазме: 1300 Вт;
- режим сканирования: сканирование (12-14 точек);
- общее время измерения: не более 15 с;
- поток газа распылителя: от 0,87 л/мин до 0,98 л/мин.

Настройка масс-спектрометра (оптимизация параметров) выполняется по изотопу уран-238.

Для выбора условий пробоотбора и хранения проб мочи и пробоподготовки учитывались рекомендации [6, 7].

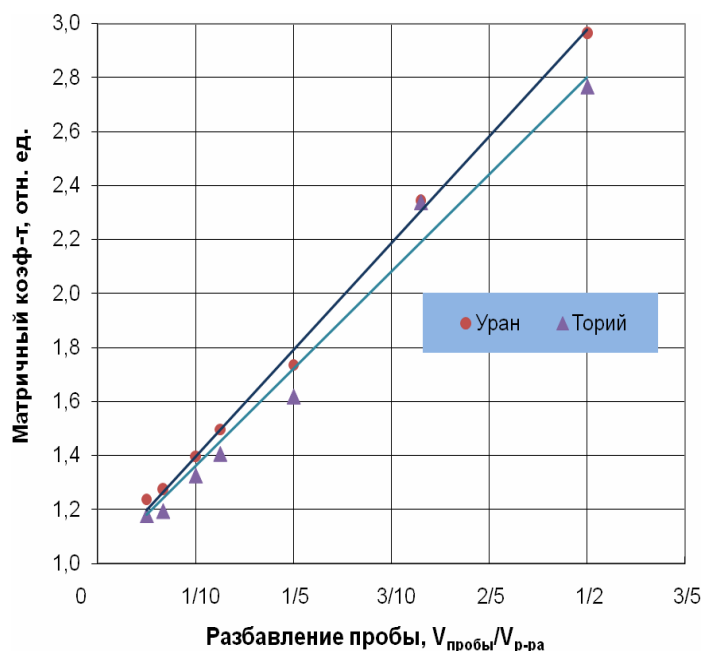


Рис. 2. Зависимость матричного коэффициента для урана от степени разбавления мочи

Моча человека отличается сложным составом и значительной вариабельностью матрицы [8]. Как правило, в МС ИСП для области тяжелых масс матричное влияние заключается в значительном занижении аналитического сигнала, на рисунке 2 показана экспериментальная зависимость матричного коэффициента k для урана от степени разбавления мочи. Значение матричного коэффициента k вычислено по формуле (в отн. ед.):

$$k = \frac{I_s}{I_x}, \quad (1)$$

где I_s – измеренная интенсивность ионного сигнала урана в растворе разбавителя (5 %-ная азотная кислота), имп./с; I_x – измеренная интенсивность ионного сигнала урана в разбавленном растворе мочи, имп./с.

Рисунок 2 показывает линейный характер изменения матричного коэффициента в зависимости от степени разбавления пробы. Методом добавок урана в мочу разных доноров (40 доноров, степень разбавления 1/5), показано, что матричный коэффициент варьируется незначительно, в пределах $\pm 15\%$, что примерно соответствует колебаниям матричного состава $\pm 30\%$, т.е. для оценки метрологических характеристик погрешности (прецизионности и правильности) можно использовать образцы для оценки с синтетической матрицей мочи, соответствующей химическому составу среднесуточной мочи [8]. Кроме того, указанные образцы стабильны в отличие от мочи, которая подвержена быстрой биodeградации.

Для уменьшения влияния матрицы на анализ ее необходимо разрушать, либо отделять от определяемого компонента или корректировать тем или иным методом. В настоящей работе для коррекции матричного занижения аналитического сигнала урана использован широко распространенный в спектрометрической практике метод внутренней стандартизации. Применительно к масс-спектрометрии для этого выбирают изотоп элемента, претерпевающего сходное с определяемым элементом матричное влияние и отсутствующий в объектах анализа. В данной работе использован торий-232 (моноизотоп), являющийся оптимальным внутренним стандартом при измерении урана ввиду близости атомной массы тория и значения 1-го потенциала ионизации к тем же характеристикам у урана. Внутренний стандарт вводят в разбавленную пробу для измерения и в раствор разбавителя. Экспериментально показано (рисунок 2), что метод матричной коррекции по торию-232 содержит систематическую составляющую погрешности измерений, обусловленную разницей матричного влияния на торий и уран. Методом добавок в пробы мочи найдено значение систематической составляющей погрешности. Эта погрешность учтена путем введения поправочного коэффициента в формулу для расчета массовой концентрации урана в пробе мочи.

Для градуировки масс-спектрометра использован стандартный образец (СО) состава урана PerkinElmer PurePlus (США) с относительной погрешностью аттестованного значения содержания урана не более 1% ($P=0,95$). Программное обеспечение масс-спектрометра автоматически аппроксимирует и выполняет построение линейной градуировочной характеристики в координатах: значение интенсивности сигнала (в имп./с) – значение массовой концентрации урана (в мкг/дм³).

Расчет не скорректированной массовой концентрации урана осуществляется программным обеспечением автоматически в методе количественного анализа (Quantitative Analysis) по введенным входным данным (коэффициент разбавления).

На рис. 3 показана функциональная схема МВИ содержания урана в пробах мочи, предварительно разбавленных 5 %-ной азотной кислотой.

В соответствии с рекомендациями [9] выполнена расчетно-экспериментальная оценка показателей качества методики (прецизионности, правильности и точности) с помощью набора образцов для оценивания в виде аттестованных смесей (АС) водных растворов урана. АС представляют собой растворы с аттестованными по [10] значениями содержания урана, и приготовлены путем разбавления СО состава урана раствором-имитатором синтетической биоматрицы, соответствующей по составу среднесуточной моче человека. Макрокомпонентный состав раствора-имитатора синтетической биоматрицы мочи (табл.1) выбран с учетом данных [8] по химическому составу мочи взрослого здорового человека.

Таблица 1. Макрокомпонентный состав раствора-имитатора биоматрицы мочи

Содержание компонента, г/л							
NH ₄ ⁺	сумма Mg ²⁺ и Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	мочевина	S (общ.)	P (неорг.)
0,7	0,2	2,1	2,4	3,6	19	1,7	0,5

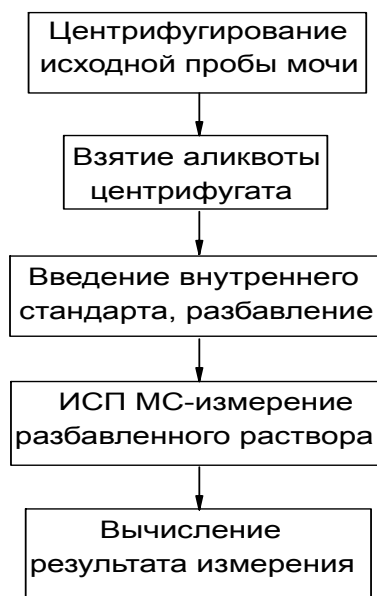


Рис. 3. Функциональная схема МВИ содержания урана в моче человека

Выполнены экспериментальные работы по набору статистических данных (результатов измерений содержания урана в образцах для оценки, полученных в регламентированных условиях) для оценки показателей качества. В результате статистической обработки полученных данных оценочного эксперимента установлены показатели качества методики [9] (повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности) в виде линейных функций вида:

$$Y = a \cdot X + b, \quad (2)$$

где Y – значение соответствующего показателя качества, мкг/дм³; X – измеренное значение массовой концентрации урана в пробе мочи, мкг/дм³; a и b – эмпирические коэффициенты, найденные экспериментальным путем.

Для нижней границы содержания урана, найденной экспериментально-расчетным путем с учетом рекомендаций [11] приписанные характеристики погрешности (при $P=0,95$) МВИ составили:

- показателя повторяемости – не более 30%;
- показателя воспроизводимости – не более 30%;
- показателя точности – не более 50%.

Также на основе данных, полученных в результате метрологического исследования, разработан алгоритм расчета суммарной стандартной и расширенной неопределенности (с коэффициентом охвата, равным 2) результата измерений в соответствии с положениями [12, 13], и, при необходимости, результат измерений массовой концентрации урана в пробе может быть представлен с расширенной неопределенностью.

В соответствии [14] разработана система оперативного контроля показателей качества МВИ (прецизионности и точности) с использованием аттестованных смесей урана с синтетической биоматрицей, которые были использованы для метрологического исследования МВИ. Методика приготовления АС приведена в документе на МВИ.

Подготовлен комплект документов для подачи разработанной МВИ на аттестацию в соответствии с действующими метрологическими нормами и правилами.

Разработанная МВИ содержания урана в моче была апробирована в Центре комплексных экологических исследований Института ядерной физики для оценочного мониторинга профессионального риска здоровью персонала, работающего на совместных предприятиях НАК «Казатомпром».

Разработанная МВИ, после ее метрологической аттестации может быть использована для получения сертификационных данных по содержанию урана в человеческой моче и может использоваться заинтересованными пользователями масс-спектрометров с индуктивно-связанной плазмой типа Elan 9000 для решения задач, связанных с областью применения разработанной МВИ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Слепченко Г.Б., Пикула Н.П., Захарова Э.А. и др. Определение токсичных и жизненно-важных элементов в пробах мочи электрохимическими методами. // Заводская лаборатория. № 7, 2010, том 76, С. 13.
2. Методические указания. Уран. Радиометрия. Экстракционно-хроматографический метод определения активности в моче. Методика выполнения измерений. Свидетельство МА МВИ №93/16-98 и №95/16-98, Кононыкина Н.Н., Попов В.И. и др. МУК 2.6.1. 01.99 Федеральное управление «Медбиоэкстрем». М.: ГНЦ РФ-ИБФ, 1998.
3. Методические указания. Естественный уран. Лазерно-люминесцентный метод определения в моче. Методика выполнения измерений. Свидетельство МА МВИ №42/16-92 и МА МВИ №98/16-00. Попов В.И., Кононыкина Н.Н. и др., М.: ГНЦ РФ-ИБФ. Федеральное управление «Медбиоэкстрем» Минздрава РФ, 1992/2000.
4. СТ РК ИСО 17294-1-2008 Качество воды. Применение масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Часть 1. Общее руководство.
5. ASTM C1379-10 Standard Test Method for Analysis of Urine for Uranium 235 and Uranium-238 Isotopes by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. Approved Jan. 1, 2010. Published February 2010. С. 1-5.
6. Методические указания МУК 4.1.1483-03 Методы контроля. Химические факторы. Определение содержания химических элементов в диагностируемых биосубстратах, препаратах и биологически активных добавках методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной аргоновой плазмой. РФ. 2003 г. С. 4-6.
7. Регламент 2.6.1.05-2003. Дозиметрический контроль внутреннего облучения персонала предприятий ОАО «ТВЭЛ». Министерство Российской Федерации по атомной энергии. Федеральное управление медико-биологических и экстремальных проблем при министерстве здравоохранения Российской Федерации.
8. Малая медицинская энциклопедия: в 6-ти томах. // Гл. ред. Покровский В.И. Т. 3. 1992, -608 с.
9. РМГ 61–2003 ГСОЕИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Приняты Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол N 23 от 22 мая 2003 г.). С13-23, 33-38.

10. СТ РК 2.10-2009 Смеси аттестованные. Порядок разработки, аттестации и применения. С. 1-12.

11. Экспериандова Л.П., Беликов К.Н., Химченко С.В., Бланк Т.А. Еще раз о пределах обнаружения и определения.// ЖАХ, 2010. т. 65. № 3. С. 229-234.

12. РМГ 43–2001 Применение «Руководства по выражению неопределенности измерений». Приняты Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 20 от 2 ноября 2001 г.) С 1-18.

13. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. 2-е издание, 2000. Пер. с англ. – С.-Петербург: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002 – 149 с.

14. РМГ 76-2004 ГСОЕИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. Приняты Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 20 от 2 ноября 2001 г.) С 1-18.

*Н.В. Агаева, Н.М. Бердинова, А.Н. Быченко, Н.В. Гусева, С.В. Ежова,
Д.А. Желтов, Л.А. Рязанова, М.А. Эдомская*

ИНДУКТИВТІ БАЙЛАНЫСҚАН ПЛАЗМАЛЫ МАСС-СПЕКТРМЕТРИЯ ӘДІСІМЕН АДАМ НЕСЕБІНДЕГІ ЖАЛПЫ УРАННЫҢ МӨЛШЕРІН АНЫҚТАУ

ELAN-9000 (Perkin Elmer SCIEX) масс-спектрметрін қолдана отырып алдын ала зерттелетін сынамаларды сұйылтумен тікелей масс-спектрметриялық өлшеу әдісімен адам несепіндегі жалпы уран (кедейленген немесе табиғи) мөлшерін өлшеуді орындаудың әдістемесі (ӨӨӨ) әзірленді. ӨӨӨ 0,15 мкг/дм³ бастап 50 мкг/дм³ тең анықтау (қайталанымдығы 0,3 салыстырмалы бірлік) шегінен несептегі жалпы уранның мөлшерін жедел анықтауға мүмкіндік береді.

Эксперименттік зерттеулер өткізілді, торий-232 бойынша ішкі стандарттау әдісін несептің органикалық матрицасының ықпалын түзету үшін қолданылатын, олардың нәтижесінде ӨӨӨ функционалдық сұлбесі әзірленді.

ӨӨӨ метрологиялық зерттеу орындалды, әдістеменің сапа көрсеткіштері (нәзік дәлдік, дұрыстық және дәлдік) анықталды.

Әзірленген ӨӨӨ, оны ҚР метрологиялық ережелері мен нормаларына сәйкестігін аттестаттаудан кейін, құрамында табиғи немесе кедейленген ураны бар шикізатты шығарушы және/немесе өндіруші Мемсан-эпидқадағалаудың биофизикалық зертханаларында немесе кәсіпорындарда қолдануға ұсынылуы мүмкін және уран қосындысының организмге тыныс арқылы түсуімен байланысты жұмыстарда персоналдың ішкі сәулеленуін дозиметрлік бақылаудан өткізуде объективті-бағытталған бағдарламалардың элементі ретінде қызмет атқарады. Сонымен қатар ӨӨӨ әртүрлі экологиялық мәселелерді шешу үшін де қолдануға болады.

*Agaveva N.V., Bychenko A.N., Berdinova N.M., Guseva N.V.,
Ezhova S.V., Zheltov D.A., Ryzanova L.A., Edomskaia M.A.*

DETERMINATION OF TOTAL URANIUM CONTENT IN HUMAN URINE BY THE METHOD OF INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY

The method of measurements (MM) was developed for determination of total uranium (depleted or natural) in human urine by the method of direct mass-spectrometric measurement with preliminary dilution of samples using ELAN-9000 (Perkin Elmer SCIEX) mass spectrometer. MM can expressly determine total uranium in urine by the detection limit (for 0.3 rel. units. reproducibility) that is 0.15 mkg/dm³ – 50 mkg/dm³.

Experimental research activities resulted in development of MM functional diagram where the method of thorium-232 internal standardization is used for correction of urine organic matrix effect.

MM metrological research was completed; the quality factors of the procedure (precision, correctness and accuracy) were identified.

The developed MM, after its certification in accordance with RK metrological rules and regulations, can be recommended for use in Gossanepidnadzor biophysical laboratories or in the plants engaged in mining and/or processing raw materials containing natural or depleted uranium and can serve as the element of facility-oriented programs for personnel internal radiation dosimetry during works involving inhalation of uranium compounds. MM can also be used to solve various ecological tasks.

ЖУБАНОВ Б.А., УМЕРЗАКОВА М.Б.,
КРАВЦОВА В.Д., ИСКАКОВ Р.М., САРИЕВА Р.Б.

КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ МАТРИЦЫ ИЗ АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО ПОЛИИМИДА С ДОБАВКАМИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»

В работе рассмотрен литературный обзор, посвященный научным основам получения композиционных материалов, с использованием которого показана принципиальная возможность создания новых композиционных пленок из алициклического полиимида и полиэтиленгликоля с улучшенными физико-механическими свойствами.

Конструкционные термопластичные полимеры широко применяются в различных отраслях народного хозяйства, т.к. изготовление деталей из них осуществляется доступными технологическими способами – экструзией, литьем под давлением. Быстрота изготовления деталей в сочетании с минимальными отходами привлекают к этим материалам возрастающее внимание производителей [1,2].

Последними тенденциями, при получении новых конструкционных полимерных материалов для машиностроения, сельского хозяйства, пищевой промышленности, приборостроения, электротехники, электроники и других отраслей, являются разработка и применение смесевых композиций на основе термопластов: полиамидов (ПА), поликарбоната (ПК), полибутилен – и полиэтилентерефталатов (ПБТ и ПЭТФ соответственно), полиацеталей, полисульфонов (ПСФ), полиэфирсульфонов (ПЭС) [3,4].

Использование смесей и сплавов позволяет улучшать многие свойства конструкционных термопластов: например, ударную вязкость и теплостойкость, химостойкость и стабильность размеров, технологичность и др. [5].

Композиционные материалы независимо от их происхождения являются результатом объемного сочетания разнородных компонентов, один из которых образует матрицу (связующее), а другой (наполнитель) обладает высокой прочностью и/или определенными функциональными свойствами; при этом, композиционные материалы имеют свойства, которыми не обладают их отдельные компоненты [6].

Наука о композиционных материалах (раздел материаловедения) зародилась относительно недавно, на рубеже 60-х годов, и разрабатывалась главным образом, для решения проблемы улучшения механических характеристик и жаростойкости органических полимерных материалов. В этом случае наполнитель выполняет роль армирующего элемента. Удельные механические характеристики подобных композитов (нормированные на плотность) заметно выше, чем у исходных компонентов. Именно благодаря усиливающему эффекту композиты отличаются от наполненных полимерных систем, в которых роль наполнителя сводится к удешевлению цены конечного продукта, но при этом заметно снижаются механические свойства материала [7].

В настоящее время полимерные смеси уже не рассматривают как направление в модификации высокомолекулярных соединений для расширения ассортимента марок уже существующих гомополимеров и областей их применения. Полимер-полимерные композиции являются новыми полимерами, которые образуют собственный класс [8] и широкий марочный ассортимент материалов с разнообразными свойствами, обеспечивающие их широкое применение в различных областях.

Получение смесей и сплавов конструкционных термопластов связано с использованием дорогостоящего оборудования, но организация производства композиционных материалов более рентабельно, чем поиск способов новых полимеров и их производство.

Основное направление при разработке и изготовлении композиционных конструкционных материалов на основе смесей термопластов – это синтез и /или получение ударопрочных, тепло-

морозостойких, хим. – и погодостойких полимерных материалов с хорошей способностью к переработке изделий и благоприятным соотношением стоимости и свойств.

Для получения новых конструкционных полимерных материалов с разносторонним комплексом свойств наиболее перспективными являются смеси на основе аморфных и кристаллизующихся полимеров. Кристаллизующиеся термопласты, такие как ПА-6 и 66, термопластичные полиэфиры ПБТ, ПЭТФ и ПК характеризуются относительно высокими температурами плавления, стойкостью к органическим растворителям, высокой механической прочностью, хорошими технологическими свойствами. Недостатком указанных материалов является большая технологическая усадка при литье под давлением. В то же время эти термопласты имеют относительно низкую теплостойкость и ударную вязкость, ПА свойственно высокое водопоглощение. Полиэфиры менее гидrolитически устойчивы [9].

Аморфные термопласты, к которым относится ПСФ, имеют высокую теплостойкость и малую усадку при литье под давлением при высоких температурах, но характеризуются недостаточной химической стойкостью и растворяются в хлорорганических растворителях [10].

При смешении аморфного термопласта с кристаллизующимся возможно получение полимерного материала, в котором реализуются положительные свойства того или иного компонента, так и нивелируются их отрицательные свойства.

Важной проблемой при смешении полимеров является возможное протекание химических реакций между компонентами, которые могут в значительной степени изменить структуру смесей. Такая реакция является достаточно распространенной для полимеров с концевыми реакционноспособными группами как, например, ПА или карбоксилированные полимеры [11].

Главной научной задачей при получении смесей из конструкционных термопластов является достижение «совместимости» [8], при отсутствии которой, на границе раздела фаз используют совместители, так называемые компатибилизаторы [12]. Поиск взаимосовместимости полимерных смесей является основой при разработке получения полимерных смесей конструкционного назначения. При достижении необходимой совместимости основываются на:

- 1) термодинамической теории взаиморастворения полимеров; т.е. термодинамической совместимости;
- 2) коллоидно-химических закономерностях процесса диспергирования [13].

Как правило, смеси полимеров многофазны и поэтому с точки зрения термодинамики не являются равновесными системами. В процессе эксплуатации смесей может происходить переход системы к равновесию, т. е. разделению фаз. Однако многофазные смеси полимеров, как правило, при получении их механическим смешением, существуют долгое время не только в результате термодинамической устойчивости, а также благодаря кинетической. По современным представлениям кинетическая устойчивость смесей полимеров обусловлена высокой вязкостью компонентов, большим размером макромолекул и надмолекулярных образований, низким поверхностным натяжением на границе раздела фаз, а также наличием переходных слоев [14].

Для смесей полимеров важным аспектом является их совместимость. Совместимость обеспечивает возможность качественного формирования и отсутствие расслаивания при охлаждении гомогенного или гетерогенного расплава в промышленных условиях.

Для более детального изучения совместимости компонентов смеси её определяют в виде диаграммы фазового состояния или описывают системой термодинамических уравнений.

Для практического использования полимерных смесей и оценки совместимости компонентов смеси применяют дифференциальную сканирующую калориметрию, а так же термогравиметрический метод анализа для определения температур стеклования и плавления композитов соответственно [15].

Основными методами для характеристики микроструктуры смесей является микроскопия, спектроскопия и дифракция [15].

Ранее в лаборатории синтеза и физикохимии полимеров АО Института химических наук им. А.Б. Бектурова были проведены систематические научно-исследовательские работы, по получению композиционных материалов из полимерной матрицы алициклического полиимида с различными пластифицирующими добавками и наполнителями природного происхождения, такими как ПЭТФ, ПК, полиуретан и монтмориллонит соответственно [16-19].

В настоящей работе на основании анализа вышеприведенных литературных и собственных данных показана принципиальная возможность получения полимерных композиций из алициклического полиимида (ПИ) и полиэтиленгликоля (ПЭГ).

Экспериментальная часть

Композиционные пленки на основе полимерной смеси ПИ+ПЭГ отливали из раствора полимеров, полученного механическим смешением при различных исходных соотношениях полимеров [20].

Алициклический полиимид (ПИ) получали одностадийной поликонденсацией из диангида трицикло-(4,2,2,0^{2,5}) дец 7 ен- 3,4,9,10 – тетракарбоновой кислоты (аддукт бензола и малеинового ангида АБ) и 4,4-диаминодифениловым эфиром в среде метилпирролидона (40%), при постепенном подъеме температуры от 80-90° до 140°С в течение 5 часов. В качестве катализатора использовали пиридин.

Полиэтиленгликоль (ПЭГ) фирмы Aldrich (США) марки «хч» с ММ= 8000 и 2000, использовали без дополнительной очистки.

Термогравиметрические и дифференциальные диаграммы, а также определение изменения зависимости теплоемкости композиционных пленок от температуры определяли методом термогравиметрии (ТГА) и калориметрии (ДСК) соответственно на приборе NETZCH 409 PC/PG (Германия) с использованием программы Proteus program Version 48.5 при скорости нагрева 4 °/мин.

Выбор ПЭГ в качестве модифицирующей добавки к полиимидной матрице связан с тем, что полиэтиленгликоли относятся к неионогенным поверхностно-активным веществам, в которых полиоксиэтиленовые блоки, а также концевые гидроксильные группы могут образовывать Н-комплексы с фрагментами остатков амидокислотных групп в алициклическом полиимиде и посредством полимер-полимерного взаимодействия [21,22] образовать композиционный материал [23]. С другой стороны ПЭГ поддается любым способам переработки – литью, экструзии, каландрованию, прессованию. Он образует нити и пленки, обладающие высокой прочностью и эластичностью. Термоокислительная деструкция ПЭГ лежит в пределах 320-370°С, что неплохо для совмещения с термостойкими полиимидами.

Однако надо учитывать, что важной проблемой при смешении полимеров, как было сказано выше, является возможное протекание химических реакций между компонентами, которые могут в значительной степени изменить структуру смесей. Поэтому при смешении алициклического ПИ с ПЭГ необходимо было учитывать, что последний имеет концевые гидроксильные группы, а также, что в процессе поликонденсации ПИ на I стадии образуется полиамидокислота. Для избежания сшивки полимеров при их реакционным смешении, ПЭГ вводили, когда реакция поликонденсации ПИ уже завершена и в данном случае содержание амидокислотных групп в полиимиде не превышает 10% [24].

Предварительные исследования по получению композиций на основе ПИ и ПЭГ показали, что механическим смешением в алициклический полиимид возможно введение ПЭГ с молекулярной массой 2000 при содержании его в композиционном материале 0,5 мас.%. Полученные пленки визуально были ровные, прозрачные с гладкой поверхностью. Увеличение молекулярной массы ПЭГ до 8000 не приводит к получению прозрачных пленок, при введении ПЭГ 8000 аналогичной концентрации в ПИ вызывает помутнение пленки в целом.

Для создания композиционной пленки в ПИ (25-30% раствор в МП), полученный при оптимальных условиях добавляли ПЭГ в растворе МП (2%) в количестве 0,5 мас.% при температуре смешения 80-90°С и перемешивали в течение 1 ч. Затем смесь выливали на стеклянную подложку и выкатывали пленку, сушили при 90°С, для удаления остатков имидизованной воды. Для полученной композиционной пленки были определены прочность на разрыв и относительное удлинение соответственно $\delta_{рз} = 145$ МПа и $I = 20$ %. Методом ТГА определены температура плавления $T_m = 395$ °С и температура начала разложения $T_{н.р.} = 402$ ° (рис.).

Полученные положительные результаты свидетельствуют о перспективности и продолжения исследований по получению композиционных пленок на основе алициклического полиимида и ПЭГ, добавки которого повышают его прочность и эластичность вдвое, а термические свойства повышают на 22°С.

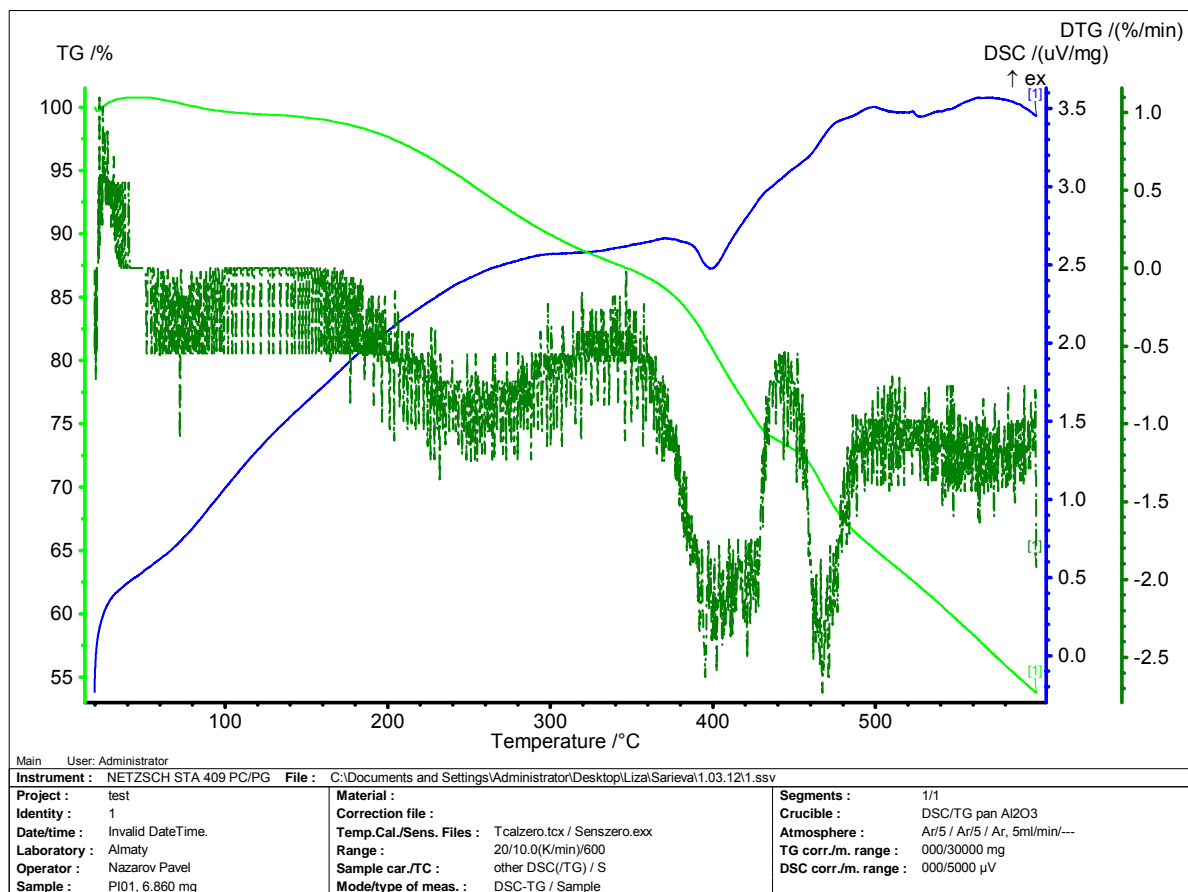


Рис. Термогравиметрический анализ (I – потеря массы %, T- температура °C), зависимость теплоемкости DSC ($\mu\text{V}=\text{Дж}\cdot 10^3/\text{мг}$) от температуры T (°C), где $e=dQ/dt$ и дифференциальная диаграмма термического анализа композиционной пленки ПИ+ПЭГ с содержанием ПЭГ 0,5 мас.%

ЛИТЕРАТУРА

1. Торнер Р.В., Акутин М.С. Оборудование заводов по переработке пластмасс. М., 1986. 400 с.
2. Федорова О.Я., Козырева Н.М. Теоретические основы переработки полимеров и пластических масс. М., 1977. 152 с.
3. Богданов В.В., Торнер Р.В. Смешение полимеров. М.: Химия, 1990. 200 с
4. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1985. 264 с.
5. Баранов А.О., Котова А.В., Зеленецкий А.Н., Прут Э.В. Влияние характера химической реакции на структуру и свойства смесей при реакционном смешении полимеров // Усп. Химии.1997. Вып. 66. №10. С. 972-984.
6. Браутман Л., Крок Р. М. Современные композиционные материалы. 1970. Мир. 672 с.
7. Баталин Б.С., Москалец Н.Б. Характеристики процесса горячего прессования стеклокомпозитов // Строит. Материалы. 1995. №. 2. С. 212-214.
8. Пол Д., Ньюмен С.М. Полимерные смеси. М.: Мир. 1981. Т.1,2. 549, 453 с.
9. Новоселова М.В., Цветкова Л.Е. Физико-химические синтеза и переработки полимеров. М.: Химия. 1994. 222с.
10. Привалко В.А. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л.: Химия, 1998. 314 с.
11. Стрехинев А.А., Деревицкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. М: Химия, 1975. 431 с.
12. Литманович А.Д., Платэ Н.А. Макромолекулярные реакции. М.: Химия. 2000.230 с.
13. Папков С.П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1972. 364 с.
14. Папков С.П. Равновесие фаз в системе «полимер-растворитель». М.: Химия,1970. 200 с
15. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М: Мир, 1983. Т 1,2. 381 с., 479 с.
16. Патент № 19284. Казахстан. Полимерная композиция для получения пленки на основе полиимида./ Жубанов Б.А., Исаков Р.М., Сариева Р.Б., Абилова М.Б., Ким. М.Д.; Оpubл. 09.03.2007.
17. Патент № 17759. Казахстан. Полимерная композиция для получения пленочного материала./ Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Исаков Р.М., Сариева Р.Б., Абилова М.Б.; Оpubл. 08.12.2005.
18. Патент № 20325 Казахстан. Полимерная композиция на основе алициклического полиимида и монтмориллонита для получения пленки. / Жубанов Б.А., Исаков Р.М., Сариева Р.Б., Абилова М.Б.; от 17.11.2008.

19. Патент № 69778 Казахстан. Способ получения металлизированной полиимидной пленки./Кравцова В.Д., Исаков Р.М., Сариева Р.Б., Матнищан А.А.; от 18. 11. 2009.
20. Заявка 2012/ 0010.1 от 5.01.2012 г. на инновационный патент РК Полимерная композиция для получения пленки на основе алициклического полиимида и полиэтиленгликоля /Жубанов Б.А., Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Исаков Р.М., Батырбеков Е.О., Сариева Р.Б.
21. Паписов И.М. Полимер-полимерные взаимодействия и его роль при образовании макромолекул. // Материалы симпозиума «Кинетика и механизм макромолекулярных реакций». Москва. 1971. С. 19.
22. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата. Наука КазССР. 1977. С. 265.
23. Баева Д.А., Баев А.А., Кумыков Р.М., Микитаев А.К. Полигидроксиэфиры-перспективные полимерные материалы. //Всероссийская конф. «Конденсационные полимеры: синтез, структура, свойства», посвящ. 90-летию акад. Коршака В.В. Москва. 1999г. С.35.
24. Жубанов Б.А., Исаков Р.М., Сариева Р.Б., Abadie M.J. Новые композиционные пленочные материалы на основе алициклического полиимида. //Журн. прикл. химии. 2007. Т80. Вып.5. С. 856-861.

Жубанов Б.А., Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Исаков Р.М., Сариева Р.Б.

ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ ҚОСПАСЫ БАР АЛИЦИКЛДІ ПОЛИИМИДТІ МАТРИЦА НЕГІЗІНДЕГІ КОМПОЗИЦИЯЛЫҚ МАТЕРИАЛДАР

Жұмыста композициялық материалдар алудың ғылыми негізіне бағытталған әдеби шолу қарастырылған. Олардың негізінде физика-механикалық қасиеттері жақсартылған жаңа композициялық жарғақтарды алициклды полиимид пен полиэтиленгликоль негізінде жасау мүмкіндігі көрсетілген.

Zhubanov B., Umyerzakova M., Kravtsova V., Iskakov R., Sariyeva R.

COMPOSED MATERIAL BASED ON MATRIX FROM ALICYCLIC POLYAMIDE WITH POLYETHYLENGLIKOL.

In work the literature review devoted to scientific bases of receiving composite materials which use shown principal possibility of new composite films from alicyclic polyimide and polyethylenglycole with high physical-mechanical properties is considered.

К.С. КУЛАЖАНОВ¹, Т.О. ОМАРКУЛОВ¹,
М.Ш. СУЛЕЙМЕНОВА¹, Г.Н. ШАРИФКАНОВА¹, А.С. ЖУМАКАНОВА²

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА МОДИФИЦИРОВАНИЯ 0,5% Pd/ZnO-КАТАЛИЗАТОРА АЦЕТАТОМ МЕДИ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ГИДРИРОВАНИЯ ПАК-С₆ В СООТВЕТСТВУЮЩИЙ ДИЕНОВЫЙ СПИРТ

Алматинский технологический университет МОН РК¹,
Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского²

Изучено влияние метода модифицирования 0,5% Pd/ZnO-катализатора ацетатом меди при гидрировании ПАК-С₆ в соответствующий диеновый спирт. В результате этих исследований разработана эффективная технология модифицирования 0,5% Pd/ZnO-катализатора ацетатом меди и подобраны рациональные условия ведения процесса (Pn₂, T и т.д.), при которых выход целевого продукта составляет 99,9%.

Реакция жидкофазной гидрогенизации ацетиленовых карбинолов является одной из самых распространенных в различных отраслях химической, нефтехимической и пищевой промышленности [1,2]. Благодаря этой реакции синтезируются и вырабатываются большое количество продуктов и полупродуктов, имеющих важное народно-хозяйственное значение. Например, олефиновые и диеновые спирты получаемые селективным гидрированием ацетиленов карбинолов С₆ (ТАК – С₆; 3 – метилпентен – 4 – ин – 1 – ол-3; ПАК – С₆; 3 – метилпентен – 2 – ин – 4 – ол – 1) нашли широкое применение в промышленном синтезе витамина «А» и в создании новых лекарственных препаратов и биологический активных веществ [2-4]. Следует отметить, что эти карбинолы являются хорошими модельными соединениями для изучения избирательности и механизма каталитических реакций [1]. В связи с этим изучение кинетики и избирательности гидрирования ацетиленовых карбинолов С₆ и создание новых эффективных каталитических систем для их селективного гидрирования представляет не только теоретический интерес, но и имеет большое практическое значение.

Целью настоящего исследования является установление основных закономерностей влияния природы металла-катализатора, носителя, растворителя, модифицирующих добавок, способа модифицирования и основных параметров введении процессе (Pn₂, T и т.д.) на селективность гидрирования ПАК-С₆ в соответствующий диеновый спирт и разработка эффективного катализатора, обеспечивающий практически 100% выход целевого продукта.

Ранее нами было изучено, что в ряду металлов платиновой группы Pd-чернь обладает большей селективностью при гидрировании ТАК- и ПАК-С₆, чем Pt, Rh, Ru-черни [3, 4]. Поэтому в данной работе предлагаются результаты исследования активности и избирательности нанесенных палладиевых катализаторов в реакции гидрирования ПАК- и ТАК-С₆ в соответствующие диеновые спирты.

В качестве носителей были выбраны широко применяемые для приготовления промышленных катализаторов оксиды алюминия, цинка, магния и карбонат кальция. Нанесенные палладиевые катализаторы готовили различными способами: методами пропитки и соосаждения, цитратным способом и т.д.

Для осуществления экспериментов использовался хроматографически чистый ПАК-С₆ очищенный вакуумной рефракцией. Физико-химические константы соответствуют справочным данным. Более подробно преимущество и недостатки методики эксперимента, способы получения катализаторов и хроматографический анализ продуктов реакции описаны в [3,4].

Применение носителя во всех случаях на 2-3 порядка увеличивало удельную активность катализатора по сравнению с Pd-чернью (табл.1).

По селективности (табл.1) изученные катализаторы можно расположить в следующий ряд:

Pd/ZnO > Pd/CaCO₃ > Pd/MgO > Pd/Al₂O₃

(по выходу третичного диенового карбинола С₆, ТДЕК);

Pd/CaCO₃ > Pd/ ZnO > Pd/Al₂O₃

(по выходу первичного диенового карбинола С₆; ПДЕК).

Таблица 1. Свойства палладиевых катализаторов в реакции гидрирования ТАК и ПАК-С₆ в этаноле

№	Характеристика	Носители			
		CaCO ₃	Al ₂ O ₃	MgO	ZnO
ТАК-С ₆					
1	Активность, ммоль H ₂ /сек·г Pd	380	220	314	250
2	Удельная поверхность, м ² /г	5,1	111,2	138,2	7,6
3	Удельная активность, ммоль H ₂ /сек·м ²	0,150	0,004	0,005	0,066
4	Селективность, %	70,4	65,9	70,3	76,4
5	Порядок реакции по субстрату	0	0	0	0
6	Порядок реакции по H ₂	1	1	1	1
7	Кажущаяся E _A , кДж/моль	73,0	90,0	77,8	87,8
ПАК-С ₆					
1	Активность, ммоль H ₂ /сек·г Pd	820	100	-	170
2	Удельная активность, ммоль /сек·м ²	0,322	0,018	-	0,045
3	Селективность, %	72,3	64,5	-	68,3
4	Порядок реакции по субстрату	0	0	-	0
5	Порядок реакции по H ₂	1	1	-	1
6	Кажущаяся E _A , кДж/моль	62,0	98,0	-	104,0

Таким образом, катализаторы на носителях основного характера (CaCO₃, MgO, ZnO) проявляют большую избирательность, чем в случае кислого носителя (Al₂O₃), что, вероятно, связано с образованием новых активных центров типа Pd_nZn_m и укреплением энергии связи Me-H. Поскольку носители с основными свойствами способствуют селективному гидрированию ТАК и ПАК-С₆ в соответствующие диеновые спирты, нами было изучено действие палладиевых катализаторов, нанесенных на окислы редкоземельных элементов (РЗЭ), которые проявляют исключительно основные свойства.

При гидрировании ТАК-С₆ активность 1,0% Pd/X (где: X-оксид РЗЭ) несколько превышало таковую для Pd/ZnO, MgO и CaCO₃. Это связано, видимо, со свойствами РЗЭ, которые в присутствии металлов VIII-группы могут поглощать значительные количества водорода, что приводит к образованию гидридов.

По селективности катализаторы можно расположить в следующий ряд: Pd/Lu₂O₃ (78,5%) ≈ Pd/Eu₂O₃ (78,5%) > Pd/Tm₂O₃ (74,2%) > Pd/Pr₂O₃ (70,0%).

Следовательно, по избирательности действия эти катализаторы превышают Pd/Al₂O₃ (носитель кислого характера).

Отметим, что при гидрировании ТАК и ПАК-С₆ на нанесенных никелевых катализаторах заводского производства Ni-Cr₂O₃ и Ni/Al₂O₃ активность и селективность их не превышала характерную для палладиевых контактов.

На основании этих исследований в качестве селективных катализаторов для гидрирования ТАК-и ПАК-С₆ в диеновые спирты были выбраны 0,5% Pd/ ZnO и CaCO₃.

В дальнейшем нами были проведены исследования по изучению влияния природы растворителя и модифицирующих добавок на избирательность гидрирования ТАК и ПАК-С₆ в соответствующие диеновые спирты в присутствии указанных катализаторов.

Из наших данных следует, что по избирательности гидрирования ТАК и ПАК-С₆ в соответствующие диеновые спирты на нанесенных палладиевых катализаторах (0,5% Pd/ZnO и CaCO₃) изученные растворители могут быть расположены в следующей последовательности:

вода, гексан (80-85%) > спирты C₂-C₈ (72-80%) >
ДМФА, диоксан, метанол (62-72%)

Между свойствами растворителей, активностью и селективностью процесса гидрирования изученных ацетиленовых карбинолов С₆ определенной корреляции не найдено. При этом установлено, что максимальная селективность достигается в воде. Вероятно, прочность адсорбции воды выше, чем образующихся диеновых и виниловых спиртов (за счет неподеленной пары электронов кислорода), что способствует повышению селективности процесса.

Следовательно, варьируя влияние растворителя, можно увеличить селективность процесса на 13-15%. Изучение влияние растворителя показало, что этанол может быть заменен другим низшим спиртом, например, изопропанолом.

С целью повышения выхода целевого продукта нами было изучено влияние модифицирующих добавок: ацетатов железа, свинца, марганца, меди, сульфатов цинка, кадмия, иодидов калия, лития, цинка, меди и действия хинолина. Все эти добавки увеличивали селективность катализатора (0,5% Pd/ZnO), но при этом резко снижали скорость реакции (таблица 2). Максимальный эффект был достигнут при добавлении ацетата меди в количестве 0,15% от веса катализатора при гидрировании в воде и 0,4% при гидрировании в этаноле (добавление ацетата меди в гидрируемый раствор ПАК-С₆). Выход целевого продукта при этом составляет 98,2-98,5%. Эти же количества добавки сохраняются в случае применения 0,5% Pd/CaCO₃.

Таблица 2. Состав катализатора при гидрировании ТАК и ПАК-С₆ на 0,5% Pd/ZnO (0,1г), модифицированном различными добавками при 2,0 МПа и 303 К

Добавки	% от веса катализатора	Время реакции, час	Состав катализатора, %				Растворитель
			ТАК	ТДЕК	ТВК	ТК	
1	2	3	4	5	6	7	8
Без добавки	-	0,5	следы	59,6	32,6	7,7	этанол
Fe(oAc) ₂	0,7	5-6	1,6	66,5	26,2	5,4	этанол
Pb(oAc) ₂	1,4	7	следы	68,5	22,2	9,3	этанол
Mn(oAc) ₂	0,4	2	следы	66,0	28,9	5,1	этанол
Cu(oAc)	0,4	8-9	следы	97,2	2,0	-	этанол
Cu(oAc)	0,15	8	следы	96,5	3,5	-	вода
CdSO ₄	0,3	5,5	2,0	67,0	22,9	8,1	этанол
ZnSO ₄	1,0	8,0	следы	90,4	9,6	-	вода
ZnI ₂	0,7	6,0	следы	84,0	16,0	-	вода
CuI	0,15	7	следы	80,9	19,1	-	вода
LiI	0,5	7	следы	77,8	22,2	следы	вода
KI	0,5	7,5	0,6	76,0	23,4	следы	вода
Cu(oAc) ₂ + хинол (10%)	0,15	9,5	следы	97,7	2,3	-	вода
1	2	3	ПАК	ПДЕК	ПВК	ПК	8
ZnSO ₄	1,0	8,5	следы	91,0	9,0	-	вода
CuI	0,15	7,5	следы	78,5	21,5	-	вода
Cu(oAc) ₂	0,4	9	следы	98,2	1,8	-	этанол
Cu(oAc) ₂	0,15	8,5	следы	98,5	1,5	-	вода
Cu(oAc), введен в катализатор при приготовлении.	0,25	9,0	-	99,9	0,1		этанол

На основании изложенного можно заключить, что для селективного гидрирования ТАК-и ПАК-С₆ в соответствующие диеновые спирты необходимо использовать 0,5% Pd/ZnO, CaCO₃-катализаторы, модифицированные ацетатом меди, которые обеспечивают 98,2-98,5% выхода целевых продуктов.

При этом нами было показано, что модифицирование 0,5% Pd/ZnO-катализатора введением ацетата меди в гидрируемый раствор ПАК-С₆ не обеспечивает количественного выхода целевого продукта и выход диенового спирта С₆ составляет 98,2-98,5%. Поэтому для устранения указанного недостатка нами были проведены исследования по изучению влияния метода модифицирования 0,5% Pd/ZnO-катализатора ацетатом меди при гидрировании ПАК-С₆ в соответствующий диеновый спирт.

Модифицирование 0,5% Pd/ZnO-катализатора ацетатом меди проводили тремя способами:

1. Модифицирующую добавку вводили в реакционную систему (в гидрируемый раствор) перед началом опыта;
2. Катализатор обрабатывали раствором модифицирующей добавки (определенной концентрации) в атмосфере водорода в течение нескольких часов;
3. Модифицирование катализатора осуществляли в процессе его приготовления, т.е. пропитывали (или осаждали) носитель модифицирующей добавкой совместно с активной фазой.

Из полученных данных (таблица 2) следует, что модифицирование 0,5% Pd/ZnO – катализатора ацетатом меди в процессе его приготовления обеспечивает почти количественный выход целевого продукта (99,9%).

Таким образом, нами впервые разработана эффективная технология модифицирования 0,5% Pd/ZnO – катализатора ацетатом меди и подобраны рациональные условия ведения процесса (P_{H_2} , T и т.д.), при которых выход целевого продукта составляет 99,9%.

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что селективность нанесенных палладиевых катализаторов (0,5% Pd/ ZnO, $CaCO_3$) при гидрировании ТАК-и ПАК- C_6 в соответствующие диеновые спирты на 10-15% больше, чем у Pd-черни.

2. Показано, что носители проявляющие основные свойства (0,5% Pd/ ZnO, $CaCO_3$ РЗЭ) повышают избирательность процесса (по выходу диенового спирта C_6) на 5-8% по сравнению с носителями кислого характера (Al_2O_3).

3. Найдено, что варьированием природы растворителя можно на 13-15% повысить выход целевого продукта; наибольшая селективность процесса достигается при гидрировании в воде, этаноле и изопропанол.

4. Впервые показано, что катионы Cu (II) являются высокоэффективной модифицирующей добавкой для селективного гидрирования ТАК- и ПАК- C_6 в диеновые спирты (с выходом 98-99%).

5. Разработана эффективная технология модифицирования 0,5% Pd/ZnO-катализатора ацетатом меди и подобраны рациональные условия ведения процесса (P_{H_2} , T и т.д.), при которых выход целевого продукта составляет 99,9%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. – Алма-Ата: Наука, 1979. – 364 с.
2. Шнайман Л.О. Производство витаминов. – М: Пищевая промышленность, 1973. – 438 с.
3. Кулажанов К.С., Омаркулов Т.О., Сейтжанов А.Ф., Нурахметова А.Р. Кинетическая модель гидрирования ТАК- и ПАК- C_6 на металлах платиновой группы // Вестник КазНПУ им. Абая. – Алматы, 2011. № 3 (29). – сер. ест.-географ. – С.23-28.
4. Омаркулов Т.О., Шоқыбаев Ж.А. Избирательность нанесенных палладиевых катализаторов в селективном гидрировании ацетиленовых карбинолов C_6 // Вестник КазНПУ им.Абая. Алматы, 2009. №3 (21). сер.ест.-географ. С.32-35.

Кулажанов К.С., Омарқұлов Т.О., Сүлейменова М.Ш., Шарифқанова Г.Н., Жұмақанова А.С.

0,5% Pd/ZnO-КАТАЛИЗАТОРЫН МЫС АЦЕТАТЫМЕН ТҮРЛЕНДІРУ ӘДІСІНІҢ C_6 -БАК-ТІ ДИЕНДІ СПИРТКЕ ДЕЙІН СУТЕКТЕНДІРУ ТАЛҒАМДЫЛЫҒЫНА ТИГІЗЕТІН ӘСЕРІ

0,5% Pd/ZnO-катализаторын мыс ацетатымен түрлендіру әдісінің C_6 -БАК-ті диенді спиртке дейін сутектендіру талғамдылығына тигізетін әсері зерттелген. Зерттеу нәтижесінде шығымы 99,0-100,0% қажетті өнім беретін 0,5% Pd/ZnO-катализаторын мыс ацетатымен түрлендіру технологиясы жасалған және реакцияны тиімді өткізу жағдайлары (P_{H_2} , T және т.б.) анықталған.

Kulazhanov K., Omarkulov T., Suleymenova M., Sharifkanova G., Zhumakanova A.

THE INFLUENCE OF MODIFICATION METHOD OF 0,5 % OF THE Pd/ZnO-CATALYST WITH COPPER ACETATE AT HYDROGENATION OF FAC- C_6 TO RELEVANT DIENE ALCOHOL

The influence of modification method of 0,5 % of the Pd/ZnO-catalyst with copper acetate at hydrogenation of FAC- C_6 to relevant diene alcohol is studied. As a result of these research the effective technology of 0,5 % Pd/ZnO-catalyst modification with copper acetate is developed; and efficient conditions of conducting the process (P_{H_2} , T etc.) at which the output of a target product counts 99,9 % are picked up.

Б.К. КАСЕНОВ, С.Ж. ДАВРЕНБЕКОВ, Ш.Б. КАСЕНОВА,
Ж.И. САГИНТАЕВА, А.Ж. АБИЛЬДАЕВА, Ж.С. БЕКТУРГАНОВ

СИНТЕЗ, РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАНГАНИТО-ФЕРРИТА NdKMnFeO_5

Приведены результаты синтеза и исследования рентгенографических характеристик, термодинамических и электрофизических свойств манганито-феррита NdKMnFeO_5 . В результате калориметрических исследований теплоемкости в интервале 298,15-673 К у соединения на кривой зависимости $C_p \sim f(T)$ обнаружен фазовый переход II-рода при температуре 423 К, с учетом которого выведены уравнения теплоемкости. Рассчитаны термодинамические функции $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$ и $\Phi^{xx}(T)$ исследуемого манганито-феррита.

Редкоземельные элементы (РЗЭ) образуют с другими элементами большое число самых разнообразных соединений. Часть из них по своим электрическим свойствам относятся к магнитным полупроводникам, так как наличие в них ионов РЗЭ с незаполненными $4f$ -оболочками приводит к тому, что спиновые и орбитальные моменты у них не скомпенсированы и при определенной температуре наступает упорядочение [1]. Но главным достоинством их является то, что за счет наличия в них сильного $f-d$ обменного взаимодействия носителей тока с магнитной подсистемой удается управлять электрическими свойствами материала с помощью магнитного поля и, наоборот, влиять на магнитную систему магнитного кристалла изменением концентрации носителей тока. Это открывает принципиально новые возможности для практического применения редкоземельных полупроводников в современной электронике [2].

Целью данной работы является синтез и исследование рентгенографических, термодинамических и электрофизических характеристик манганито-феррита NdKMnFeO_5 .

Синтез манганито-феррита проводили по стандартной керамической технологии в муфельной печи марки «SNOL» в интервале температур 800-1200 °С в течение 20 часов с периодическим перетирированием и перемешиванием смесей исходных веществ: Nd_2O_3 , K_2CO_3 , Mn_2O_3 и Fe_2O_3 . Для получения устойчивых при низкой температуре равновесных фаз проводили отжиг при 400 °С в течение 20 часов. Образование равновесного состава синтезируемого соединения контролировалось методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-2.0. Индицирование рентгенограммы проводили методом гомологии. В качестве гомолога был выбран структурный тип перовскита. Корректность результатов индицирования синтезированного соединения подтверждалась удовлетворительным совпадением экспериментальных и расчетных значений обратных квадратов межплоскостных расстояний ($10^4/d^2$), согласованностью значений рентгеновских и пикнометрических плотностей, опытных и расчетных значений $V_{\text{эл.яч.}}^0$ манганитов. Пикнометрическая плотность фаз определялась в стеклянном пикнометре объемом 1 мл. Индифферентной жидкостью служил толуол. Результаты индицирования представлены в таблице 1.

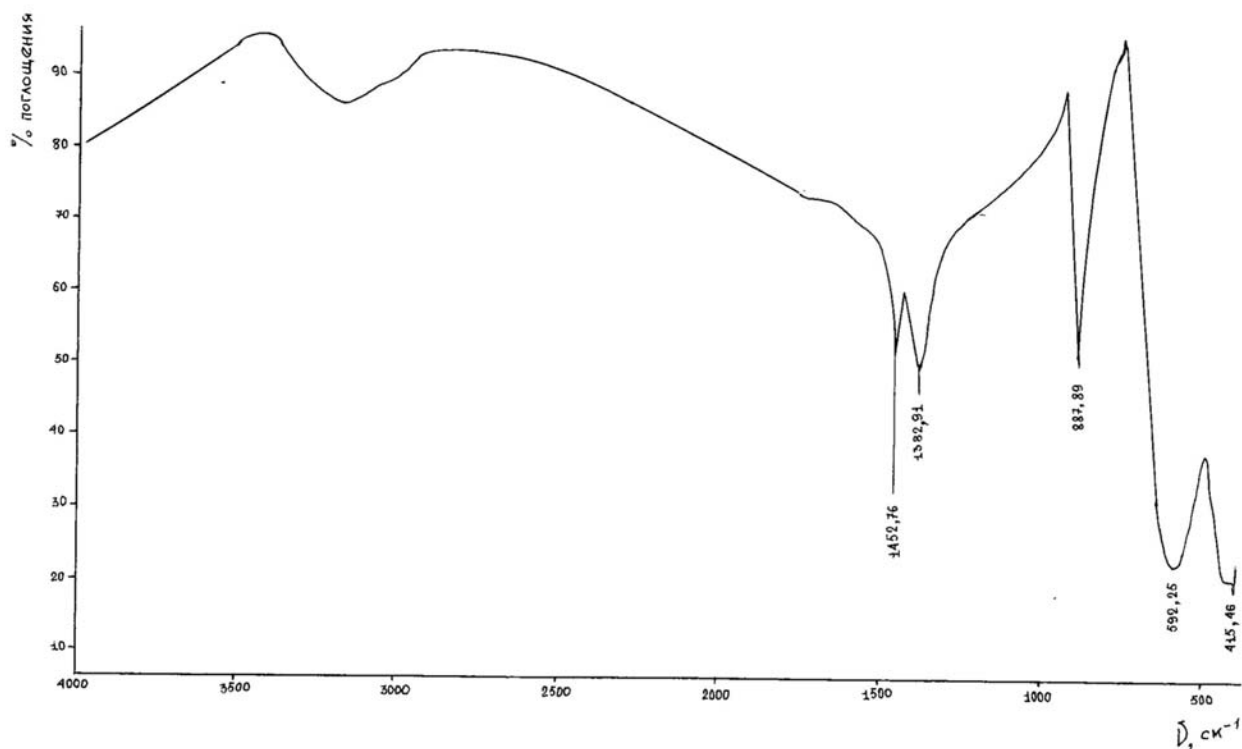
Установлено, что соединение состава NdKMnFeO_5 кристаллизуется в тетрагональной сингонии со следующими параметрами решетки: $a=10,92$; $c=14,89$ Å; $V^0=1775,57$ Å³; $Z=16$; $V_{\text{эл.яч.}}^0=110,97$ Å³; $\rho_{\text{рент.}}=5,60$; $\rho_{\text{пикн.}}=5,52 \pm 0,07$ г/см³.

Кроме того, корректность результатов индицирования подтверждается удовлетворительным согласием опытных и расчетных значений объемов элементарных ячеек полученного манганито-феррита.

На ИК-спектрометре «AVATAR – 360» были сняты инфракрасные спектры для NdKMnFeO_5 . Полосы поглощения при 887,89 см⁻¹ можно отнести $W_c(\text{FeO})$ и $W_s(\text{MnO})$, а 592,25 см⁻¹ к колебаниям $\nu(\text{MnO}_6)$, а при 415,46 см⁻¹ к $\delta(\text{Fe-O})$, $\delta(\text{Nd-O})$, $\nu(\text{K-O})$. Наблюдается четкие полосы поглощения при 1452,76 и 1382,91 см⁻¹, связанные, вероятно, с изменением симметрии групп FeO_3 и MnO_3 . Ниже на рисунке 1 приведены спектроскопические линии исследуемого соединения.

Таблица 1. Индексирование рентгенограммы порошка NdKMnFeO₅

I/I_0	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{эксп.}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{выч.}}$
14	3,8428	677,180	220	670,8
7	2,9603	11410	005, 214	1128, 1141
100	2,7215	1350	400	1342
9	2,5636	1522	402	1522
8	2,5419	1548	331	1554
7	2,0943	2280	502	2277
33	1,9286	2688	440	2684
6	1,8753	2844	530	2850
6	1,6285	3771	630	3773
8	1,4885	4513	0.0.10	4513
6	1,4324	4874	730	4863
16	1,3654	5364	800	5366
15	1,2210	6708	840	6708

Рис. 1. ИК-спектры манганито-феррита NdKMnFeO₅

На дериватографе типа «Паулик-Паулик-Ердей» были исследованы в пределах 25-700 °С характер термических превращений NdKMnFeO₅. На кривой ДТА, приведенный на рисунке 2, эндоэффект при 130 °С у NdKMnFeO₅ (рис. 2) связан с удалением адсорбционной влаги.

Изобарные теплоемкости NdKMnFeO₅ исследовали методом динамической калориметрии на серийном приборе ИТ-С-400. Погрешность измерения на приборе, согласно паспортным данным, равна ±10 %. По техническим характеристикам измерения проводились через 25 °С. Градуировку прибора проводили по медному образцу [3, 4]. При каждой температуре проводились по пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись и обрабатывались методами математической статистики [5].

Работу прибора проверяли путем определения стандартной теплоемкости α -Al₂O₃. Полученное для Al₂O₃ при температуре 298,15 К значение $C_p^0 = 76,0$ Дж/(моль·К) удовлетворительно согласуется с его рекомендованной в [6] величиной 79,0 Дж/(моль·К) в пределах погрешности прибора.

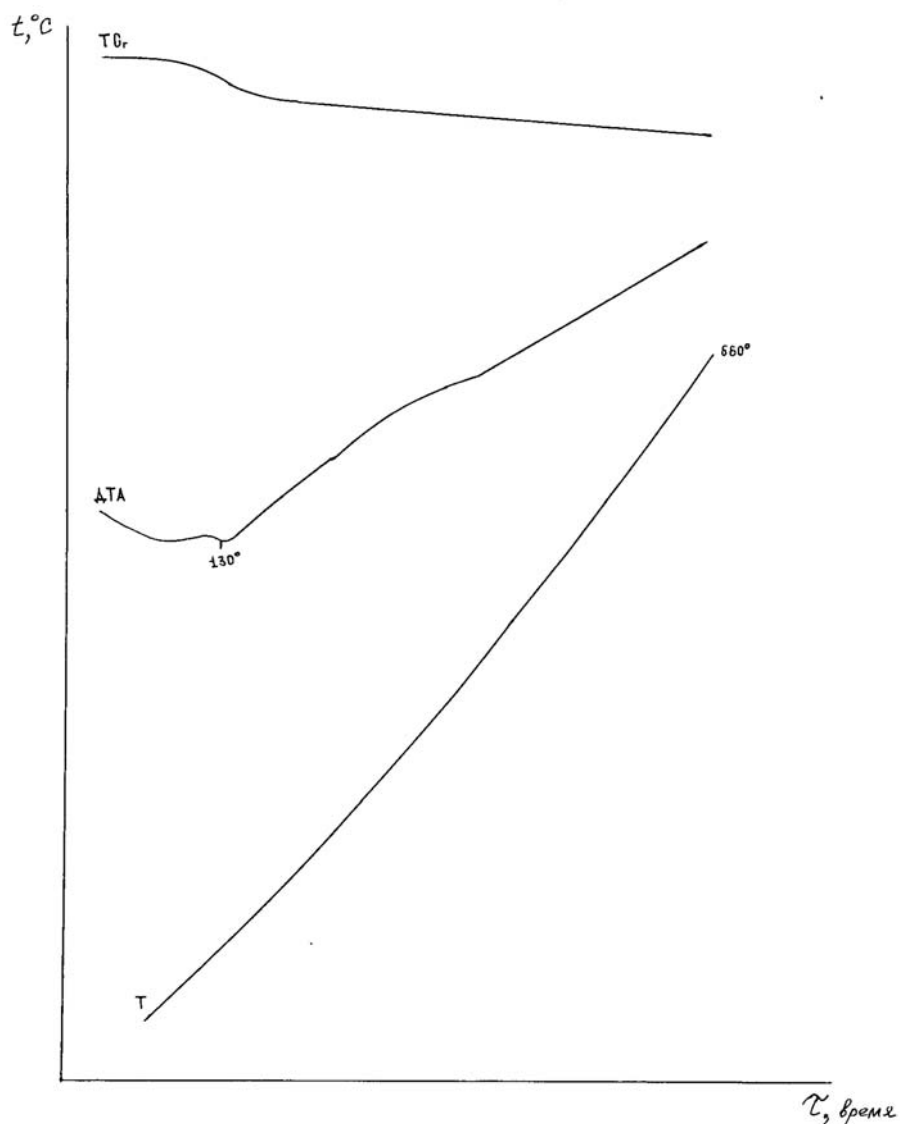


Рис. 2. Дериватограмма манганито-феррита NdKMnFeO_5

Экспериментальные значения теплоемкости манганито-феррита приведены в таблице 2.

На основе экспериментальных данных рассчитаны уравнения, описывающие зависимости теплоемкости соединения от температуры. В связи с наличием у манганито-феррита фазового перехода при 423 К, зависимость $C_p^0 \sim f(T)$ NdKMnFeO_5 описывали тремя уравнениями, коэффициенты которых приведены ниже.

Таблица 2. Экспериментальные значения теплоемкости NdKMnFeO_5 [$C_p \pm \bar{\delta}$ Дж/г·К; $C_p^0 \pm \Delta$, Дж/(моль·К)]

T, К	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^0 \pm \Delta$	T, К	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^0 \pm \Delta$
298,15	0,5270±0,0162	197±17	498	0,4033±0,0112	151±12
323	0,6038±0,0171	226±18	523	0,4756±0,0111	178±11
348	0,7357±0,0128	275±13	548	0,6417±0,1860	240±19
373	0,8247±0,0256	308±27	573	0,6736±0,0180	252±19
398	0,8827±0,0189	330±20	598	0,7565±0,0127	283±13
423	0,9753±0,0195	365±20	623	0,8235±0,0141	308±15
448	0,8738±0,0161	327±17	648	0,8788±0,0145	329±15
473	0,6452±0,0231	241±24	673	0,9068±0,0146	339±15

Для определения погрешностей коэффициентов в уравнениях температурной зависимости теплоемкости NdKMnFeO_5 использовали среднюю случайную составляющую погрешности для всех рассматриваемых интервалов температур, Дж/(моль·К):

$$C_p^0 = (195,10 \pm 12,76) + (613,49 \pm 40,12) \cdot 10^{-3} T - (160,53 \pm 10,50) \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (1)$$

$$C_p^0 = (1571,85 \pm 102,80) - (2853,33 \pm 186,61) \cdot 10^{-3} T, \quad (2)$$

$$C_p^0 = (312,78 \pm 20,46) + (287,53 \pm 18,80) \cdot 10^{-3} T - (756,61 \pm 49,48) \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (3)$$

Так как технические характеристики калориметра ИТ-С-400 не позволяют вычислить значение стандартной энтропии $S^0(298,15)$ изучаемых фаз непосредственно из опытных данных, ее оценили расчетным методом [7].

На основании опытных данных $C_p^0(T)$ и расчетного значения $S^0(298,15)$ вычислили температурные зависимости термодинамических функций NdKMnFeO_5 $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$, $\Phi^{xx}(T)$. (таблица 3).

Погрешности температурной зависимости термодинамических функций определяли с учетом средней случайной погрешности теплоемкости и точности расчета стандартной энтропии (~3 %).

С целью выявления ценных физических свойств синтезированного манганито-феррита были исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости и электросопротивления.

Исследования зависимости электрофизических свойств NdKMnFeO_5 от температуры в диапазоне от 303 К до 493 К применяли двухэлектродную систему с контактами на всей рабочей поверхности, полученную вжиганием серебряной пасты.

Таблица 3. Температурные зависимости термодинамических функций NdKMnFeO_5 в интервале 298,15-675 К

T, К	$C_p^0(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	$S^0(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	$H^0(T) - H^0(298,15) \pm \Delta$, Дж/моль	$\Phi^{xx}(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)
298,15	197±13	216±6	-	216±6
300	201±13	217±21	400±30	216±21
325	242±16	235±22	5950±390	216±21
350	279±18	254±24	12480±820	218±21
375	311±20	274±26	19860±1300	221±21
400	340±22	295±28	28000±1830	225±21
425	367±24	317±30	36850±2410	230±22
450	288±19	335±32	44930±2940	235±22
475	216±14	349±33	51240±3350	241±23
500	145±9	358±34	55760±3650	247±24
525	189±12	367±35	60060±3930	252±24
550	221±14	376±36	65190±4263	258±25
575	249±16	387±37	71070±4650	263±25
600	275±18	398±38	77630±5080	268±26
625	299±19	409±39	84810±5550	274±26
650	321±21	422±40	92560±6050	279±27
675	341±22	434±41	100830±6590	285±27

Образец для исследований представлял собой прессованный плоскопараллельный диск диаметром 10 мм, который далее обжигали в печи при 800 °С в течение 6 ч. Скорость изменения температуры в печи составляла ~ 5 град/мин., температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой. Применяли мостовую схему на рабочей частоте 1кГц. Диэлектрическую проницаемость определяли из электроемкости образца при известных значениях толщины образца и площади поверхности электродов. Для получения зависимости между электрической индукцией (D) и напряженностью электрического поля (E) использовали схему Сойера-Тауэра. Экспериментальные данные для

неполяризованного керамического образца приведены в таблице 4 (прямой ход температуры-нагревание).

Анализ данных таблицы 4 показывает, что диэлектрическая проницаемость имеет достаточно высокие значения и существенно зависит от температуры. Как и в зависимости $R \sim f(T)$, отмечается синхронное изменение ϵ : увеличение до максимума при 443 К и резкое уменьшение при температуре 453 К с последующим ростом.

Нами установлено, что режим окончательного отжига, проводимый в воздушной среде, также может существенно изменять электрофизические характеристики соединения.

Таблица 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и электросопротивления NdKMnFeO_5 в интервале 303-493 К

T, К	G, mS	C, μF	ϵ	$\lg \epsilon$	R, Ом	$\lg R$
303	0,68	0,042	25599	4,41	1471	3,17
313	0,72	0,044	27865	4,45	1389	3,14
323	0,76	0,046	29132	4,46	1316	3,12
333	0,78	0,047	29765	4,47	1282	3,11
343	0,8	0,048	30398	4,48	1250	3,10
353	0,82	0,051	32298	4,51	1220	3,09
363	0,88	0,054	34198	4,53	1136	3,06
373	0,94	0,062	39265	4,59	1064	3,03
383	0,98	0,064	40531	4,61	1020	3,01
393	1,08	0,072	45598	4,66	926	2,97
403	1,24	0,078	49397	4,69	806	2,91
413	1,42	0,092	58264	4,77	704	2,85
423	1,66	0,098	62063	4,79	602	2,78
433	1,94	0,114	72196	4,86	515	2,71
443	2,22	0,138	87395	4,94	450	2,65
453	0,12	0,01	6333	3,80	8333	3,92
463	2,81	0,172	108928	5,04	356	2,55
473	3,66	0,216	136793	5,14	273	2,44
483	4,32	0,248	157058	5,20	231	2,36
493	5,11	0,294	186190	5,27	196	2,29

Тем не менее, положительный температурный коэффициент сопротивления при 453 К позволяет предположить наличие фазового перехода. На возможность наличия фазового перехода II-рода указывает и максимум ϵ при ~ 443 К.

Таким образом, впервые методом керамической технологии из оксидов Nd, Fe(III), Mn (III), карбоната калия синтезирован новый манганито-ферриты состава NdKMnFeO_5 . Определены тип сингонии, параметры элементарных ячеек, рентгеновские, пикнометрические плотности: NdKMnFeO_5 – тетрагональная сингония, $a=10,92$; $c=14,89$ Å; $V^0=1775,57$ Å³; $Z=16$; $V^0_{\text{эл.яч.}}=110,97$ Å³; $\rho_{\text{рент.}}=5,60$; $\rho_{\text{пикн.}}=5,52 \pm 0,07$ г/см³. Методом ИК-спектроскопии изучены валентные и деформационные колебания связей и групп. Проведен термический анализ при $\Delta T=25-700$ °С манганито-феррита. Выявлен характер фазовых превращений у исследуемого соединения. Калориметрическим методом при $\Delta T=298,15-673$ К исследована температурная зависимость теплоемкости NdKMnFeO_5 , стандартная теплоемкость равна 197 ± 17 Дж/(моль·К). На кривой зависимости $C_p \sim f(T)$ был обнаружен λ -образный фазовый переход II-рода при 423К, который указывает на наличие особых свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жузе В.П. Оптические свойства редкоземельных полупроводников //Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. Химия. – 1981. – Т. 36, № 6. – С. 2-11.
2. Смирнов И.А. Редкоземельные полупроводники – перспективы развития и применения //Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. Химия. – 1981. – Т. 36, № 6. – С. 95-102.
3. Платунов Е.С. Теплофизические измерения в режиме. М.: Энергия, 1973. – С. 223.
4. Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. Актюбинск: Актюбинский завод «Эталон», 1986. – 48 с.

5. Спиридонов В.П., Лопаткин Л.В. Математическая обработка экспериментальных данных.-М.: Изд-во МГУ, 1970. – С. 221.

6. Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 and (105 Paskals) Pressure and at Higher Temperatures. – Washington, 1978. – P. 456.

7. Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик//В сб.: Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. – С.108-123.

*Қасенов Б.Қ., Дәуренбеков С.Ж., Қасенова Ш.Б.,
Сағынтаева Ж.И., Әбілдаева Ә.Ж., Бектұрғанов Ж.С.*

NDKMnFeO₅ МАНГАНИТ-ФЕРРИТИНІҢ СИНТЕЗІ, РЕНТГЕНОГРАФИЯЛЫҚ, ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ЖӘНЕ ЭЛЕКТРОФИЗИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

NdKMnFeO₅ манганит-ферритінің синтезі және оның рентгенографиялық көрсеткіштері, термодинамикалық және электрофизикалық қасиеттерін зерттеу нәтижелері келтірілген.

Жылу сыйымдылықтарын калориметрлік зерттеулер нәтижесінде 298,15-673 К аралықтағы $C_p \sim f(T)$ тәуелділікте 423 К температурада II –текті фазалық ауытқу байқалды. Фазалық ауытқулар ескеріле отырып, тәуелділікті өрнектейтін теңдеулер қорытылып шығарылды. Манганит-ферриттің $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T)$ - $H^0(298,15)$ және $\Phi^{xx}(T)$ термодинамикалық функциялары есептелді.

*Kasenov B.K., Davrenbekov S. ZH., Kasenova SH.B.,
Sagintaeva J.I., Abil'daeva A.J., Bekturganov ZH.S.*

THE SYNTHESIS, X-RAY, THERMODYNAMIC AND ELECTRO PHYSICAL CHARACTERISTICS OF MANGANITO-FERRIT NdKMnFeO₅

The article discusses results of synthesis, X-ray, thermodynamic and electrophysical characteristics of manganito-ferrite NdKMnFeO₅. As a result of the heat in the range of 298,15 – 673 K was used to measure thermal capacities $C_p \sim f(T)$ detected phase transition II-order at 423 K, equations are derived which describe this dependence. Calculated thermodynamic function $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T)$ - $H^0(298,15)$ and $\Phi^{xx}(T)$ manganito-ferrite.

ҮШ ФАЗАЛЫ АЙНЫМАЛЫ ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН ТИТАН ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ АЗОТ ҚЫШҚЫЛЫ ЕРІТІНДІСІНДЕ ЕРУІ

Д.В.Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан

Титан электродтарының азот қышқылы ерітіндісі кезіндегі зерттеу жұмыстарының нәтижесі қарастырылған. Алғаш рет азот қышқылы ерітіндісінде титан электродтарын өндірістік үш фазалы айнымалы токпен поляризациялағанда оның қарқынды түрде еріп, титан (III) нитратының жоғары ток бойынша шығыммен түзілетіні анықталған. Титан электродтарының электрохимиялық еруінің ток бойынша шығымының бірқатар электрохимиялық параметрлердегі әсері зерттелді.

Титан және оның қосылыстары әр түрлі техника салаларында, көптеген өндірістерде кеңінен қолданылатындықтан, сулы ерітінділерде титанның қатысуымен жүретін электродтық реакцияларды зерттеудің маңызы зор. Қиын балкитын металдардың қасиеттерінің бір ерекшелігі – осы металдың ерімей, пассивтеліп қалуы.

Бұл жұмыста алғаш рет титан электродтарының азот қышқылы ерітіндісінде жиілігі 50 Гц өндірістік синусоидалы айнымалы үш фазалы ток кезіндегі электрохимиялық ерітіндігі көрсетілді. Бұл кезде ол қарқынды түрде еріп, титан (III) нитраты түзілетіні анықталды. Электролиз нәтижелері басқа қышқыл орталарда жүргізілген зерттеу жұмыстарының нәтижелерімен салыстырылды.

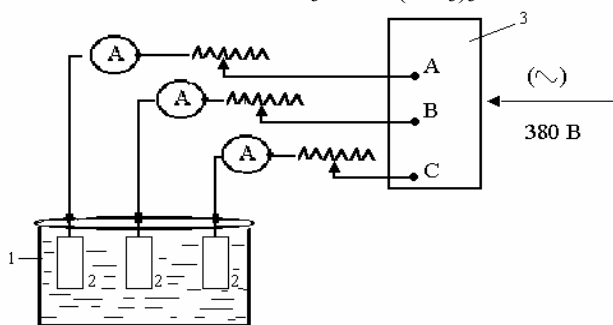
Титан электродтарының үш фазалы айнымалы ток кезіндегі электрохимиялық еруі бірқатар электрохимиялық параметрлерге (айнымалы ток тығыздығы, электролит концентрациясы, электролиз ұзақтығы, электролит температурасы) әсері зерттелді. Тәжірибелер сыйымдылығы 300-400 мл электролизерде, ерітіндіні араластырусыз жүргізілді. Электролит ретінде азот қышқылының ерітіндісі қолданылды. Электродтар – 99,68% титан пластиналарынан дайындалды. Үш фазалы ток күші арнаулы ток көзінен алынды. Титан электродтарының салмақтарының өзгеруіне және ерітіндідегі титан иондары концентрациясының мөлшеріне қарап, Ti(III) иондарының ток бойынша шығымы есептелді.

Титан электродтарының азот қышқылының сулы ерітіндісінде үш фазалы айнымалы токпен поляризациялағанда титан (III) нитратының Ti(NO₃)₃ түзілгенін, ерітінді түсінің күлгін түске боялуынан да байқауға болады.

Айнымалы токпен поляризациялағанда титан әрбір фазаның анод жартылай периодында тотығып, ерітіндіге үш валентті ион түрінде өтеді:



Түзілген титан (III) иондары ерітіндідегі нитрат-иондарымен әрекеттесіп, біртіндеп Ti(NO₃)₃ түрінде тұнбаға түседі.

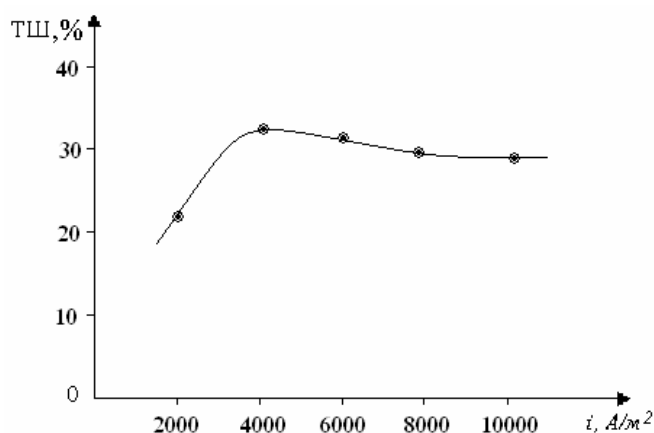


1-сурет. Үш фазалы айнымалы токпен поляризациялау арқылы титан электродтарын ерітуге арналған қондырғының сызбасы
1 – электролизер; 2 – титан электродтары; 3 – КЭХ-3 үш фазалы айнымалы ток көзі

Азот қышқылы ерітіндісінде титан электродтарын үш фазалы айнымалы токпен поляризациялағанда, титан (III) ионының ток бойынша шығымы, әрбір фазаның анод жартылай периодына есептелді. Ток бойынша шығымға ток тығыздығының әсері 2000–10000 А/м² аралығында қарастырылды (2-сурет). Титан (III) иондарының ток бойынша шығымының максимум мәні 4000-5000 А/м² кезінде 30-35% құрайды. Ток тығыздығы өскен сайын электрод бетінде тотықтық қабаттардың түзілу мүмкіншілігі баяулайды да титанның еру үдерісінің жылдамдығы артады. Ал ток тығыздығын 10000 А/м² дейін жоғарылатқан кезде титанның еруінің ток бойынша шығымы 26,4 %-ға төмендейді. Аса жоғары ток тығыздығында катодтық жартылай периодта электрод бетіндегі тотықтық қабат толық тотықсызданып үлгермейді, сол себептен титан (III) ионының анод жартылай периодында түзілуінің ток бойынша шығымы төмендейді. Катод жартылай периодында титан бетінде сутегі иондарының тотықсыздануы да орын алады:



Айта кету керек, тұрақты токпен анодты поляризациялағанда титан ерімейді. Электрод бетінде вентильді титан тотығы (Ti_xO_y) түзіліп, электрохимиялық тізбектен ток өтпей қалады.



2-сурет. Титан (III) ионының түзілуінің ток бойынша шығымына фазалардағы ток тығыздығының әсері: (CHNO₃ = 1,0 н., τ=30 мин, t=20°C)

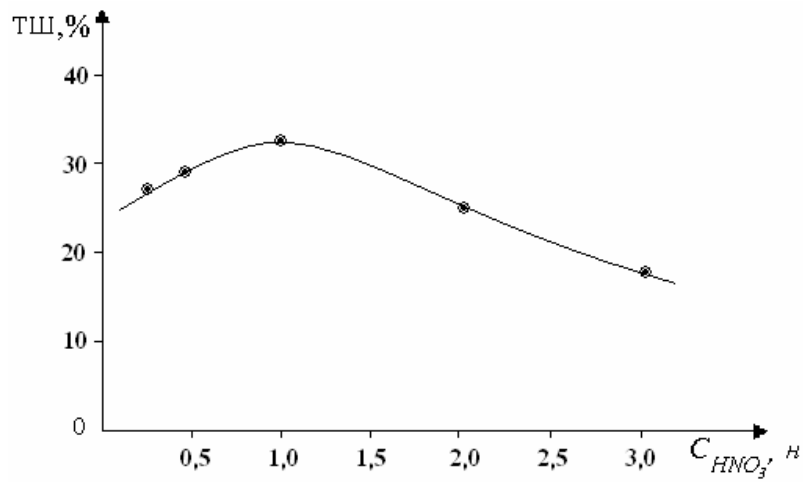
Күкірт қышқылы мен тұз қышқылының сулы ерітіндісінде бұрынғы, бір фазалы айнымалы токпен поляризациялау арқылы жүргізілген зерттеу жұмыстары [1-2], титан (III) ионының ток бойынша түзілу шығымдарының азот қышқылы ерітіндісіне қарағанда біршама жоғары болуымен ерекшеленеді.

Титан (III) иондарының ток бойынша шығымына азот қышқылы ерітіндісінің концентрациясының әсері 3-суретте көрсетілген. Электролит концентрациясы 0,25-3,0 н аралығында қарастырылды. Айнымалы токпен поляризациялау кезінде титан (III) нитратының түзілуіне азот қышқылының бастапқы концентрациясы айтарлықтай әсерін тигізеді. Қышқыл концентрациясы 0,5-1,0 н аралығында ток бойынша шығым максимум мәннен өтетіні байқалады.

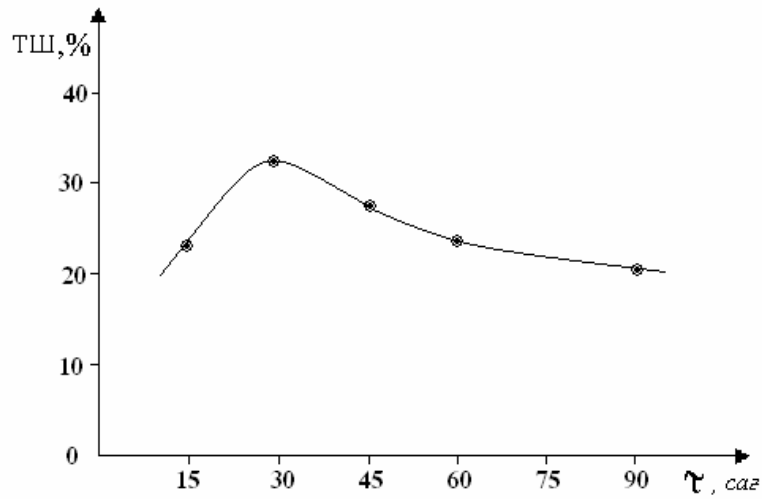
Ал азот қышқылы қышқыл концентрациясының артуы титан электродтары бетінде тотықтық пленкалардың түзілуіне мүмкіншілік туғызады да ток бойынша шығымды 18% дейін төмендетеді. HNO₃ концентрациясының мәнін арттыру электрод бетінде тығыз тотықтық қабаттың қалыңдығын арттырады.

Дәл осыған ұқсас жағдайды күкірт қышқылында жүргізілген тәжірибелерден көруге болады. Күкірт қышқылы концентрациясының өсуімен титанның еруінің ток бойынша шығымы 78 % -тен 45,2%-ке дейін төмендейтіндігі бұрын көрсетілген болатын [1]. Ал тұз қышқылы концентрациясының артуымен Ti (III) иондарының ток бойынша шығымы артады, мысалы, 150 г/л кезінде 71,03% құрайды. Бұл құбылысты қышқыл анионының құрамында оттегінің болмауымен түсіндіруге болады.

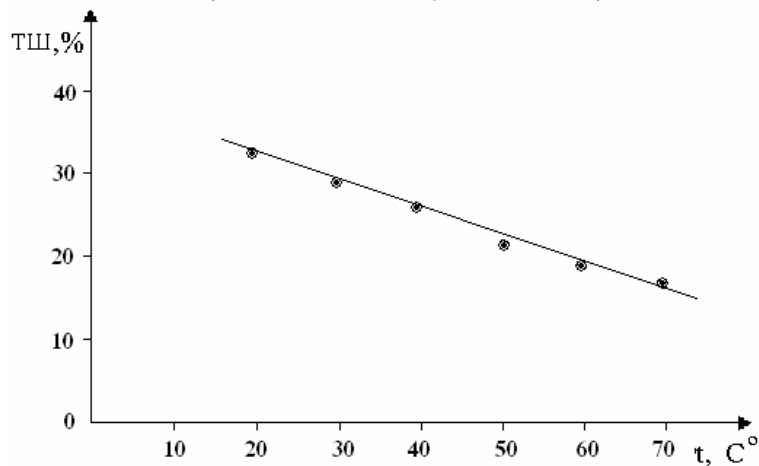
Электролиз уақытының титан еруінің ток бойынша шығымына әсері 4-суретте көрсетілген. Суреттен көрініп тұрғандай, электролиз уақыты артқан сайын, титан еруінің ток бойынша шығымы да бірте-бірте төмендеп, соңында аз мәнге жетеді. Өйткені электролиз уақытының артуымен анод жартылай периодта электрод бетінде тотықтық қабаттың түзілу реакциясының үлесі артады да титан электродының ион түзе еруі тежеледі.



3-сурет. Титан (III) иондары түзілуінің ток бойынша шығымына азот қышқылы концентрациясының әсері: ($i = 4000 \text{ A/m}^2$, $\tau = 30 \text{ мин}$, $t = 20^\circ\text{C}$)



4-сурет. Үш фазалы айнымалы ток поляризациясы кезіндегі титан еруінің ток бойынша шығымына электролиз уақытының әсері: ($i = 4000 \text{ A/m}^2$, $C_{HNO_3} = 1,0 \text{ н}$, $t = 20^\circ\text{C}$)



5-сурет. Үш фазалы айнымалы токпен титан электродтарын азот қышқылы ерітіндісінде поляризациялаған кезде титан еруінің ток бойынша шығымына электролит температурасының әсері: ($i = 4000 \text{ A/m}^2$, $C_{HNO_3} = 1,0 \text{ н}$, $\tau = 0,5 \text{ сағат}$)

Айта кету керек, күкірт қышқылында бастапқыда титан еруінің 0,5 сағат кезіндегі ток бойынша шығымы 63%, 2,5 сағат кезінде 86,5 % құрайды [1, 2]. Ал тұз қышқылында электролиз ұзақтығын 2,0-3,0 сағат аралығында жүргізгенде электролизер түбінде титан (III) хлоридінің күлгін кристалдарының түзілгені байқалады.

Титан электродтарына 4000 A/m^2 ток тығыздығын бере отырып, үш фазалы айнымалы токпен поляризациялау кезінде азот қышқылы ерітіндісінің температурасын жоғарылатқанда титан еруінің ток бойынша шығымы түзу сызықты заңдылықпен төмендейді. Демек электролит температурасының өсуімен электрод бетіндегі тотықтық қабаттың еру жылдамдығына қарағанда, түзілуі қарқынды жүреді. Нәтижесінде тотық қабатының қалыңдығы артып, титанның электрохимиялық еруін тежейді.

Электролит температурасы 20°C кезінде ток бойынша шығым 32,5%, ал $t=70^\circ\text{C}$ кезінде 15-16,2% құрады.

Күкірт қышқылында керісінше, электролит температурасы өскен сайын титан еруінің ток бойынша шығымы түзу сызықты заңдылықпен өседі [1]. Электролит температурасының өсуімен электрод бетіндегі тотықтық қабаттың түзілу жылдамдығына қарағанда еруі қарқынды жүреді. Электролит температурасы 20°C кезінде ток бойынша шығым 63%, ал $t=80^\circ\text{C}$ кезінде 87,21% құрайды.

Титанды үш фазалы айнымалы токпен бейорганикалық минералды қышқылдар ерітіндісінде поляризациялау кезінде жүргізілген эксперимент нәтижелерін сараптау, электролиз үдерістерін реттеуге және титанның әртүрлі қосылыстарын осы әдіспен синтездеуге болатынын көрсетеді. Біздің жүргізген жұмыстарымызда, алғаш рет азот қышқылы ерітіндісінде өндірістік жиіліктегі үш фазалы айнымалы токпен поляризацияланған титанның электрохимиялық еруі зерттелді. Электролиздің стационарлы емес режимінде, титан электрохимиялық белсенділік көрсетіп, $\text{Ti}(\text{NO}_3)_3$ қосылысын түзе еритіндігі анықталды.

ӘДЕБИЕТ

1. Сарбаева Г.Т. Күкірт қышқылында “қиын еритін” Al, Pb, Ti электродтарының айнымалы токпен поляризацияланған кездегі электрохимиялық қасиеттері және олардың қосылыстарын синтездеу...Кандит. дисс. Шымкент, 1997. 154 б.
2. Баешов А. Электрохимические процессы при поляризации промышленным переменным током /Материалы Международной научно-практической конференции «Современное состояние и перспективы развития науки, образования в Центральном Казахстане». Караганда, 2008. С. 209-214.

REFERENCES

1. Sarbaeva G.T. Kandid.diss. Shimkent, 1997, 154 p
2. Bayeshov A. Mejdunarodni nauchno-prakticheskaya konferensiya. Karaganda, 2008. P 209-214.

Sarbaeva G.T., Bayeshov A.B., Sarbaeva M.T., Sarbaeva K.T.

РАСТВОРЕНИЕ ТИТАНОВОГО ЭЛЕКТРОДА В АЗОТНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПЕРЕМЕННЫМ ТРЕХФАЗНЫМ ТОКОМ

В статье рассматриваются результаты исследования электрохимического поведения титана при поляризации промышленным трехфазным переменным током. Впервые показано, что при поляризации титановых электродов промышленным трехфазным переменным током в азотнокислых растворах, металл растворяется с образованием нитрата титана (III) с высокими выходами по току. Исследовано влияние различных параметров на выход по току образования нитрата титана.

Sarbayeva G.T., Bayeshov A.B., Sarbayeva M.T., Sarbayeva K.T.

DISSOLUTION OF A TITANIC ELECTRODE IN NITRATE SOLUTION AT POLARIZATION BY AN ALTERNATING THREE-PHASE CURRENT

In this article is considered the results of research of electrochemical properties of titanium in polarization by industrial three-phase current. For the first time it is shown that at polarization of titanium electrodes by an industrial three-phase alternating current in muriatic nitrats metal is dissolved with formation of titanium nitrats (III) with high current efficiency. Influence of parameters on current efficiency of formation of titanium nitrats is investigated.

КУЛАЖАНОВ К.С., ОМАРКУЛОВ Т.О., КОЗЫБАЕВ А.К., ТЮСЮПОВА Б.Б.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ПОЛУПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ВИТАМИНОВ «А» И «Е»

Алматинский технологический университет

Изучены физико-химические характеристики модифицированных палладиевых и никелевых катализаторов селективного гидрирования ацетиленовых карбинолов C_5 , C_6 , C_{15} , C_{20} , β – иона.

Показано, что модифицирование указанных катализаторов иодидами калия и ацетатом меди ведет к повышению селективности процесса как за счет изменения донорных свойств металла, так и за счет деактивации наиболее активных центров катализатора.

Реакции каталитической гидрогенизации ацетиленовых карбинолов и диенов является одной из самых распространенных в промышленном синтезе полупродуктов витаминов «А» и «Е» [1]

Одним из решающих факторов интенсификации отрасли витаминного производства является разработка и внедрение новых активных и селективных катализаторов для процессов гидрогенизации. Такие разработки дают возможность при минимальных дополнительных затратах резко увеличить производительность имеющегося оборудования, снизить энергоемкость и материалоемкость производства, улучшить экологию и повысить качество выпускаемой продукции.

Ранее нами было показано, что модифицирование нанесенных палладиевых и никелевых катализаторов йодистым калием и ацетатом свинца обеспечивает почти абсолютную селективность гидрирование ацетиленовых спиртов C_5 (ДИЭК), C_{15} (3,7,11-триметилундекаген-1-оя-3), C_{20} (3,7,11,15-тетраметилгексадец-ин-1-оя-3) в соответствующие винелкарбинолы (0,5% Pd/ZnO CaCO₃+Cu) третичного (ТАК- C_6 ; 3-метилпентен-4-ин-1-ола-3) и первичного (ПАК- C_6 ; 3-метилпентен-2-ин-4-ола-1) ацетиленовых карбинолов C_6 в соответствующие диеновые спирты (0,52 Pd/ZnO, CaCO₃) + ацетат Cu) и β -иона в дигидро- β -ион (Ni(Cr₂O₃, Al₂O₃+KJ) [2-4].

Однако в этих исследованиях оставались не выясненными вопросы влияния модифицирующих добавок на поверхностный химический состав и структуру изученных катализаторов, этого пробела в настоящем сообщении приводятся и обсуждаются результаты новых и ранее полученных экспериментальных данных по изучению физико-химических характеристик указанных модифицированных катализаторов. Эти исследования проводились в АТУ МОН РК и ИКиЭ НАН РК.

Для характеристики катализаторов использованы результаты физико-химических и электрохимических методов: РФЭС, ЯМР, ПМР, ИК – спектроскопии, микрокалориметрии, термодесорбции, БЭТ и т.д. Основные результаты этих исследований приведены в табл.1, а некоторые из них будут кратко описаны.

Из приведенных данных следует, что модифицирование нанесенных палладиевых контактов анионами йода и ацетатом меди приводит к снижению удельной поверхности этих катализаторов (в 1,5-2,0 раза) и перераспределению пор (в сторону увеличения их радиуса). Аналогичные закономерности были установлены и в случае Ni-CN₂O₃- катализатора. Сорбционные характеристики Pd-черни и 0,5% Pd/ZnO, CaCO₃-катализаторов определялись методами потенциометрического титрования хиноном и снятием кривых зарядов (в 0,1 Н Na₂V₄O₇ на потенциостате П – 5848, электрод сравнения – водородный в том же растворителе).

Из полученных данных следует, что модифицирование нанесенных палладиевых (0,5 % Pd/CaCO₃ ZnO) и никелевых (Ni-Cr₂O₃, Ni/Al₂O₃) катализаторов иодистым калием приводит к увеличению количества сорбированного водорода (Pd носитель) и уменьшению теплоты его адсорбции (Pd, Ni/носитель), а в случае меди имеет место обратная зависимость, т.е. значительно меняются как их сорбционные, так и энергия связи Me-H.

Микрокалориметрическое исследование показало, что модифицирование нанесенного никелевого ($\text{Ni-Cr}_2\text{O}_3$) и палладиевого ($0,5\% \text{ Pd/CaCO}_3$) катализаторов йодистым калием значительно снижает теплоту адсорбции водорода. Характерно, что введение меди в Pd/ZnO_2 повышает величины теплот адсорбции в области средних заполнений $25,4 \text{ кДж/моль}$ по сравнению с чистым – Pd/ZnO . Следовательно, влияние природных добавок (К-7 и ацетата Cu) на адсорбционные свойства указанных катализаторов различно.

Таблица 1. Физико-химические характеристики исследованных катализаторов

№ п/п	Катализатор	Хим. состав %вес	Удельн. пов-ть $\text{м}^2/\text{г}$		Размеры, А^0		Дисперсность, А^0		Теплота адсорбции водорода, кДж/моль
			Общ. по ПЭГ	Металл	Частиц	Пор	Адсорбц.	Электр. микроскоп	
1.	Pt-чернь	46(53) [□]	46 (53)		200	22-30	50-60	200-1500	99,1-50,4
2.	Ph-чернь	95(92)	95 (92)		150-200	20	90-100	200-1500	155,1-4,1
3.	Ru-чернь	58	58		80-100	16-20	70		248,0-48,5
4.	Os-чернь	34	34		200	30			
5.	Jr-чернь	48	48		300	25			151,2-12,6
6.	Pd-чернь	18	18		70-80	17-20	60-100		39,8-24,3
7.	$0,5\% \text{ Pd/ZnO}$ ^{□□}	4,0	4,6 (6,0)		52	20-50	50-60	3000	103,4-11,9
8.	$0,5\% \text{ Pd/CaCO}_3$		4,4		50	25-60		1500-2000	106,0-11,0
9.	$0,5\% \text{ Pd/Al}_2\text{O}_3$		32 (36)		46	18-35			115,0-8,4
10.	Ni-чернь		13,2		300	20-85	150	2300	138,0-33,4
11.	$\text{Ni-Cr}_2\text{O}_3$	50	177 (140)	35-40	100-150	19-38	100-150	1035	135,0-39,0
12.	$\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$	50	165 (100)		400-500	18-90	800	500-1000	134,0-58,5
13.	Ni/SiO_2	30	120			20-50	1170	500-1000	125,0-47,2
14.	Nir	75	94 (76)	56		40-100			158,0-38,4

□ – в скобках указаны значения удельной поверхности катализаторов по адсорбции водорода, которые взяты из литературных данных.

□□ – приведены только не нанесенные катализаторы, которые модифицировались с целью повышения селективности их действия.

Установлено также, что модифицирование палладиевых и никелевых катализаторов указанными добавками повышает однородность поверхности этих контактов по водороду за счет изменения соотношения различных форм адсорбированного водорода [2,4].

Из данных РФЭС и ИК – спектроскопии следует, что модифицирование нанесенных палладиевых ($0,5\% \text{ Pd/CaCO}_3 \text{ ZnO}$) катализаторов йодистым калием и ацетатом меди влияет на состояние активного металла и его способность π – и σ взаимодействием [3]. В образцах Pd – чернил, Pd/ZnO и Pd/CaCO₃ модифицированных йодидом калия, состояние активной фазы ближе к металлическому. Следует отметить, что на Pd/CaCO₃ в присутствии иода палладий находится и с состоянием Pd⁺ и Pd²⁺. Во всех случаях (Pd и Ni – носитель) добавка йодистого калия и ацетата меди оказывает, по-видимому, стабилизирующее влияние на состояние активной фазы. Также показано, что носитель ($0,5\% \text{ Pd/CaCO}_3$) представляет собой смесь кальцита и аргонита состава $\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ [4].

Добавка йодистого калия, по-видимому, разрушает поверхностный слой карбоната кальция с возможным образованием СаО и замещением части гидроксидов йодом, а также изменяет соотношение протонных и апротонных центров носителя в пользу последнего.

Из наших экспериментальных данных следует, что анионы йода показывают наилучшую селективность (98-99%) только в том случае, если связанные с ним катионы специфически не адсорбируются [1,4].

Это обусловлено тем, что при специфической адсорбции катионов, вероятно. Появляются новые активные центры с другими (энергетическими и адсорбционными) характеристиками, что может заметно снизить избирательность процесса (от 99% до 94%). Из физико-химических исследований следует, что ослабление донорных свойств палладия (МК-спектроскопическое изучение 0,5% Pd /CaCO₃ с добавки КJ с использованием СО в качестве молекулярного зонда [4] и перераспределение протонных центров в пользу апротонных (РФЭ спектроскопическое исследование 0,5% (CaCO₃ + КJ) способствуют избирательному насыщению тройной связи в молекуле ацетиленовых спиртов. Следовательно, введение аниона йода в катализатор уменьшает кислотные центры носителя. Это свидетельствует о том, что подавление кислотных центров носителя является одним из необходимых условий для поборе, и приготовления селективных катализаторов в реакции гидрирования ацетиленовых спиртов в винилкарбинолы.

Селективное гидрирование ТАК – и ПАК – С₆ в диеновые спирты имеет свои особенности, что обусловлено наличием дополнительной двойной связи в молекуле этих веществ. Поэтому для их селективного гидрирования был использован нанесенный палладиевый катализатор модифицированный ацетатом меди.

Из данных физико-химических исследований следует, что значительно повышение теплот адсорбции водорода на модифицированном ацетатом 0,5% Pd/ZnO – катализаторе должно приводить к повышению селективности гидрирования тройной связи, что и наблюдается в эксперименте.

Согласно данным РФЭС содержание палладия по поверхности 0,5% Pd/ZnO в присутствии ацетата меди снижается. Это связано, по видимому, со снижением дисперсности активной фазы или её перераспределением в пользу «скрытой» (поры носителя) поверхности. В результате происходит возрастание конкуренции за активный центр между двойной и тройной связью, что приводит к росту избирательности по выходу диеновых соединений.

На основании изложенного можно заключить, что модифицирование нанесённых палладиевых катализаторов анионами йода ведет к повышению селективности процесса как за счет изменения донорных свойств палладия, так и за счет дезактивации наиболее активных центров катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кулажанов К.С., Омаркулов Т.О., «Эффективные катализаторы и активные закономерности селективного гидрирования непредельных связей ν -и β -иона на суспендированные и стационарных катализаторах» Вестник КазНУ им. аль-Фараби МОН РК, Алматы, 2010, №2(58), с. 45-50.
2. Кулажанов К.С., Омаркулов Т.О., Сулейменова М.Ш., «Новые катализаторы и технологии селективного гидрирования полупродуктов синтеза витаминов и душистых вещей» //Ж. Поиск, МОН РК, Алматы, 2002, № 4, с. 28-29.
3. Кулажанов К.С., Омаркулов Т.О., Шарифканова Г.Н., «Селективное гидрирование полупродуктов синтеза витаминов «А» в периодическом режиме и протоке» // Химический журнал Казахстан, ИХН МОН РК, Алматы, 2007, № 16 (11), с. 208-211.
4. Омаркулов Т.О., Кулажанов К.С., Сулейменова М.Ш., «Эффективные катализаторы селективного гидрирование β -карбинолов С до диеновых спиртов» // Вестник КазНУ им. аль-Фараби МОН РК, Алматы, 2010, №2, (18), с. 92-94.

REFERENCES

1. Kulaganov K.S., Omarkulov T.O., Vestnik KazNU im. al-Farabi Almaty, 2010, №2(58), p. 45-50.
2. Kulaganov K.S., Omarkulov T.O., Suleimenova M.Sh. //Poisk, Almaty, 2002, № 4, p. 28-29.
3. Kulaganov K.S., Omarkulov T.O., Sharivkanova G.N., // Chemishiskii shurnal Kazakhstan, Almaty, 2007, № 16 (11), p. 208-211.
4. Kulaganov K.S., Omarkulov T.O., Suleimenova M.Sh. Vestnik KazNU im. al-Farabi Almaty, 2010, №2, (18), p. 92-94.(in Russ)

Құлажанов Қ. С., Омарқұлов Т. О., Қозыбаев А. Қ., Түсіпова Б.Б.

«А» ЖӘНЕ «Е» ДӘРУМЕНДЕРІН СИНТЕЗДЕУДІҢ ӨТКІНШІ ӨНІМДЕРІН ТАЛҒАМДЫ СУТЕКТЕНДІРУ
КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНЫҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫ

β -иононда және C_5 , C_6 , C_{15} , C_{20} , ацетилендік карбиналдарды талғамды сутектендірудегі түрлендірілген палладин және никель катализаторларының физика-химиялық сипаттамалары зерттелген.

Мыс ацетаты және кали йодидімен түрлендірілген көрсетілген катализаторлардың үдеріс талғамдылығын арттыруы ондағы металдың донорлық қасиетінің өзгеруімен және катализатордың белсенділік орындарының дезактивацияларымен байланысты екендігі көрсетілген.

Kulazhanov K.S., Omarkulov T. O. , Kozybaev A.K., Tyusyupova B.B.

PHYSICAL-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF MODIFIED CATALYSTS FOR SELECTIVE
HYDROGENATION OF INTER-PRODUCTS SYNTHESIS OF VITAMINS A AND E

Physico-chemical characteristics of modified palladium and nickel catalysts for selective hydrogenation of acetylene carbinol C_5 , C_6 , C_{15} , C_{20} , β -ionone. It is shown that the modification of the catalysts of potassium iodide and copper acetate leads to an increase in the selectivity of the process as due to changes in the donor properties of the metal, and due to deactivation of the most active centers of the catalyst.

А.К. КОЗЫБАЕВ, Б.Б. ТЮСЮПОВА

РАЗРЯД ИОНОВ ОЛОВА (II) НА ОДНОИМЕННОМ ТВЕРДОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕРНОГО ПАВ

Алматинский технологический университет

В настоящем сообщении представлены материалы по изучению процесса электровосстановления ионов олова (II) на одноименном твердом электроде в растворе 4,0М NaOH в присутствии полиакриламида. Экспериментальные данные и рассчитанные параметры показывают, что поликриламид оказывает ингибирующее действие на процесс разряда-ионизации олова(II) в изученном электролите.

Введение в электролит органических поверхностно-активных веществ (ПАВ) является одним из эффективных способов управления кинетикой электродных процессов, так как совершенствование технологических процессов электроосаждения металлов и их сплавов невозможно без широкого использования известных и поиска новых ПАВ.

Добавки ПАВ в электролиты для катодного выделения металлов приводят, как правило, к увеличению поляризации и улучшению физико-химических свойств покрытия. В связи с этим выяснение действия ПАВ на скорость электрохимических процессов является одной из актуальных задач современной теоретической и прикладной электрохимии.

Изучению электровосстановления ионов олова (II) на одноименном электроде посвящен ряд работ [1-4]. Авторами обнаружено, что в интервале pH 6-12,9 константа скорости процесса линейно уменьшается с ростом температуры. Однако при pH12,9 (конц. NaOH) наблюдается некоторое увеличение K°/K° . Выяснено, что спад тока восстановления олова обусловлен усиливающейся пассивацией поверхности оловянного электрода с ростом температуры.

В данном сообщении представлены результаты по изучению процесса электровосстановления ионов олова (II) на одноименном твердом электроде в растворе 4,0М NaOH в присутствии водорастворимого полимерного ПАВ-полиакриламида (ПАА) ($M.M=1,5 \cdot 10^5$). Концентрация олова (II) - $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Электровосстановление ионов олова (II) изучалось потенциодинамическим методом на потенциостате П-5827 в трехэлектродной ячейке с отдельными катодными и анодными пространствами. Скорость перемешивания $w=600$ об/мин. Рабочая поверхность электрода представляла собой окружность с эффективной площадью $0,69$ см². Потенциалы приведены от н.н.в.э. Термостатирование осуществлялось с помощью термостата U-2 ($\Delta t = \pm 0,1^\circ C$) Представленные на рис.1 поляризационные кривые разряды ионов олова и (II) $T=298K$ в растворе 4,0М NaOH и в присутствии ПАА показывают, что увеличение $C_{ПАА}$ в растворе приводит к ингибированию разряда ионов олова (II) в щелочном электролите, что выражается в подавлении катодного тока. Соответствующие этим поляризационным кривым тафелевские зависимости представлены на рис 2.

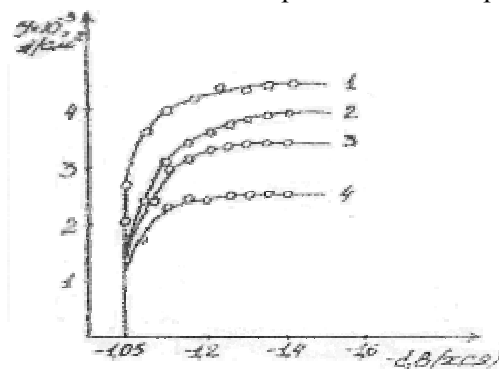


Рис. 1. Поляризационные кривые электровосстановления ионов с олова (II) на одноименном электроде в присутствии ПАА. $T=298K$. $C_{ПАА} 10^2$, %: 1-0,0; 2-1,3; 3-3,3; 4-4,6. Состав электролита $2 \cdot 10^{-3} M Sn^{2+} + 4,0 M NaOH$

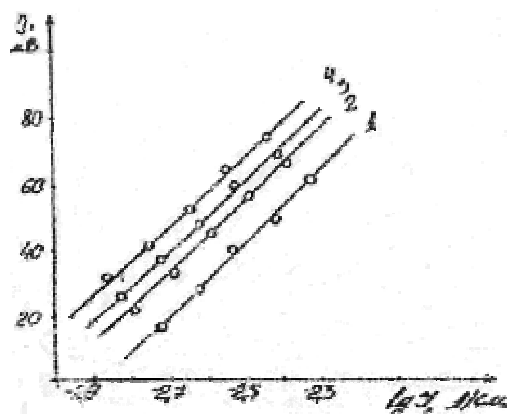


Рис. 2. Тафельские зависимости электровосстановления ионов олова (II) в отсутствие и присутствии ПАА. $T=298\text{K}$.
 $C_{\text{ПАА}}10^2, \%$. 1-0,0; 2-1,3; 3-3,3; 4-4,6. Состав электролита $2 \cdot 10^{-3} \text{ M Sn}^{2+} + 4,0 \text{ M NaOH}$

Из рисунка видно, что эти зависимости прямолинейны, с постоянным углом наклона, что говорит о неизменности величины коэффициента переноса (α) и о постоянстве механизма разряда ионов олова (II) в данных условиях. Из тафельских зависимостей были рассчитаны значения j_0 (табл.1).

Таблица 1. Токи обмена разряда ионов олова(II) на одноименном твердом электроде в присутствии ПАА, при $T=298$

$C_{\text{ПАА}}10^2, \%$	0	0,6	1,3	3,3	4,6
j_0 $10^3, \text{A/cm}^2$	1,8	1,5	1,0	0,93	0,91

Данные таблицы показывают, что значения токов обмена с повышением $C_{\text{ПАА}}$ уменьшаются, что свидетельствует о приближении степени заполнения к максимальной. Величина α процесса разряда ионов Sn (II) в растворе 4,0 M NaOH равна $0,25 \pm 0,02$ и не изменяется в присутствии ПАА.

Электровосстановления ионов олова (II) на оловянном электроде процесс изучался при $T=298-328\text{K}$, в интервале концентрации ПАА $0-4,6 \cdot 10^{-2} \%$.

Исследования показывают, что в отсутствие ПАВ повышение температуры приводит к возрастанию j_0 (табл.2.). При добавлении ПАВ в раствор во всем интервале температур ингибирующее действия ПАА сохраняются, т.е. наблюдается существенное уменьшение скорости процесса восстановления ионов олова (II).

Таблица 2. Токи обмена разряда ионов олова (II) на одноименном твердом электроде при различной температуре

$C_{\text{ПАА}}10^2, \%$	0	0,6	1,3	3,3	4,6
T, K					
298	1,8	1,5	1,0	0,93	0,91
308	2,5	1,7	1,3	1,2	1,0
318	2,6	1,8	1,5	1,3	1,3
328	2,9	2,5	2,3	1,6	1,4

Таблица 3. Значения эффективной энергии активации (Аэф) при различной концентрации ПАВ

$C_{\text{ПАА}}10^2, \%$	0	0,6	1,3	3,3	4,6
Аэфф, кДж/моль	8,6	9,2	10,9	14,3	14,7

Рассчитанные в этих условиях значения эффективной энергии активации ($\Delta\epsilon$) увеличиваются пропорционально концентрации ПАВ, что указывает на активационный характер изучаемого процесса (таблица 3).

Исходя из температурно-кинетических исследований, рассчитаны значения эффективной эн- тальпии активации ($\Delta H_{\pm\epsilon}$), эффективной энтропии активации ($\Delta S_{\pm\epsilon}$) и энергии Гиббса ($\Delta G_{\pm\epsilon}$). Процесс разряда и ионов олова(II) на оловянном электроде в растворе 4,0М NaOH в отсутствии и присутствии ПАА при $T=298\text{K}$. В отсутствии ПАА значения равны: $\Delta H_{\pm\epsilon}=6,1$ кДж/моль, $\Delta S_{\pm\epsilon}=-0,275$ кДж/моль, $\Delta G_{\pm\epsilon}=88,1$ кДж/моль. Добавление полимерного ПАВ приводит к увеличению значения $\Delta H_{\pm\epsilon}$ до 12,2 кДж/моль, уменьшению значения $\Delta S_{\pm\epsilon}$ до 0,261кДж/моль и увеличению значения $\Delta G_{\pm\epsilon}$ до 90,1 кДж/моль.

Изменение энтропии активации в более положительную сторону может быть вызвано увели- чением подвижности переходного комплекса из-за потери последней гидратной оболочки, т.к. мо- лекулы воды вытеснены адсорбатом с поверхности электрода [5].

Исходя из экспериментальных данных, можно сделать заключение, что выбранный нами в ка- честве ПАВ-полимерного соединения полиакриламид оказывает существенное ингибирующее дей- ствие на процесс электровосстановления ионов (II) в щелочном электролите на одноименном твердом электроде, может быть рекомендован как ингибитор электродных процессов и в качестве добавки в электролиты лужения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гальдикене О.К., Алиев С.А. Процесс электролиза Sn в щелочных растворах. Природа потенциала неполяризо- ванного Sn электрода // Тр.АН Лит. ССР.Сер.Б.-1980-т.б. (121). -С.3-9-ИССН 0044-1856.
2. Гальдикене О.А., Алиев С.А. Процесс электролиза Sn в щелочных растворах. Влияние состава раствора на катод- ную поляризацию // Тр.АНССР.Сер .Б.-1983.-т.з (136). -С.19-27-ИССН 004-1856.
3. Гальдикене О.А., АлиевС.А. Некоторые свойства осадков олова, полученных из разных электролитов // Исследо- вания в области электроосаждения металлов XIX республиканской конференции электрохимиков Литовской ССР.- Вильнюс,1983. -С.132-137.
4. Гальдикене О.А., Алиев С.А. Процесс электролиза Sn в щелочных растворах.4.Влияние температуры на катодную поляризацию // Тр.АН Лит.ССР.-1986. т.б.(157). -С. 3-13.-ИССН 0044-1856.
5. Лошкарев М.А., Данилов Ф.И., Волошин В.Ф. Влияние адсорбции капроновой кислоты на кинетику заря- да Cd^{+2} . III/Элехимия 1971-т.7. -С.868-872.

REFERENCES

1. Galdikene O.K., Aliev S.A. // Tr. AN Lit. SSR.Ser.B.-1980.- (121). -P.3-9-ISSN 0044-1856.
2. Galdikene O.K., Aliev S.A. // Tr. AN Lit. SSR.Ser.B.-1983.-т.з (136). -С.19-27-ISSN 004-1856.
3. Galdikene O.K., Aliev S.A. // Исследования в области электроосаждения металлов XIX республиканской конфе- ренции электрохимиков Литовской ССР.-Вильнюс,1983. -С.132-137.
4. Galdikene O.K., Aliev S.A. // Tr. AN Lit. SSR.-1986. т.б.(157). -С. 3-13.-ИССН 0044-1856.
5. Loshkarev M.A., Danilov F.I., Boloshin V.F. /Элехимия 1971-т.7. -P.868-872.

Қозыбаев А.Қ., Түсінова Б.Б.

ПОЛИМЕРЛІ БАЗ-ДЫҢ ҚАТЫСУЫМЕН АТТАС ҚАТТЫ ЭЛЕКТРОДТАҒЫ ҚАЛАЙЫ (II) ИОНДАРЫНЫҢ ТОБЫ

Осы хабарламада біртекті қатты электродта қалайының (II) тотығу-тотықсыздану үрдісінің 4,6 М NaOH ерітіндісінде полиакриламидтің қатысындағы өзгерістері көрсетілген. Тәжірибелер нәтижелерімен есептел- ген параметрлер полиакриламидтің қатысуымен тотығу-тотықсыздану үрдісінен тежелуін көрсетеді.

Kozybaev A.K., Tyusyupova B.B.

DIGIT OFIONSOFTIN (II) ON AN OF THE SAME NAME HARD ELECTRODE IN PRESENCE POLIRMENOGO POVERKHNOSTNO-AKTIVNYE MATTERS

The electrochemical behavior of ionsoftin (II) on a tin electrode in solution NaOH at presence polyacrylamide is studie. It is shown that polyacrylamide inhiberes the process of elektro winning of tin (II). Thermodynamic parameters, characterizine the given process in the conditions PAV are calculated.

*А.М. САРШЕШЕВА, А.А. ДОСАНОВА, М.М. БЕЙСЕБЕКОВ,
Г.Ж. ҚАЙРАЛАПОВА, Ш.Н. ЖҰМАҒАЛИЕВА, М.Қ. БЕЙСЕБЕКОВ, Ж.Ә. ӘБЛОВ*

АҒЫН СУЛАРДЫ АУЫР МЕТАЛЛ ИОНДАРЫНАН ТАЗАРТУҒА АРНАЛҒАН СОРБЕНТТЕР

(Өл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қаласы)

Өндірістік қалдық суларды тазартудың әртүрлі әдістерінің жалпы сипаттамалары, ерекшеліктері, артықшылықтары мен кемшіліктері көрсетілген. Ағын суларды ауыр металл иондарынан тазарту мақсатында соңғы кездері қолданылып жүрген және жаңа қарқын алып жатқан сорбенттер туралы мәліметтер берілген. Сорбенттердің селективтілігі және оларға сыртқы орта факторларының әсері сипатталады.

Табиғи ресурстарды үнемдеу және антропогенді жағдайлар нәтижелері мен қоршаған орта арасындағы тепе-теңдікті сақтаудың экологиялық мәселелері күннен-күнге өршіп келеді. Өндірістің дамуы қоршаған ортаға да әсерін күшейтіп отыр. Су қоры бойынша Қазақстан ТМД елдерінің ішінде ең соңғы орын алады [1]. Жыл сайын 3 мыңнан аса ластау көздерінің әсерінен 200 миллион метр куб ластаған ағын сулар су қоймаларына жіберілуде. Көптеген өндіріс орындары мен энергетикалық кешендердегі ескірген технологиялар қалдықтардың мөлшерін арттырады. 90-шы жылдардың басында шамамен 6 млн тонна ластағыш заттар (50 % – жылу энергиясы, 20 % – кара металлургия, 13 % – түсті металлургия, 4 % – химия және мұнай химиясы) жыл сайын ауаға шығарылды. Елімізде ағын сулардың бор (98 шекті жол берілген концентрация (ШЖК)), фенол (70 ШЖК), мыс (20 ШЖК), мырыш (25,7 ШЖК) металдарымен ластануы байқалады [1].

Өнеркәсіптің ағын суларының құрамындағы ауыр металдар көбіне улы ион түрінде кездеседі. Үлкен экологиялық қауіптілікті көп мөлшердегі қалдық тудырады, себебі оларда қысқа мерзімде ауыр металдар концентрациясы 10-нан 100 есеге дейін көтеріледі [2]. Өкінішке орай, еліміздегі қазіргі заманғы сапа бақылау жүйесі ағын сулардағы ауыр металдар мөлшерін анықтаудың тиімді әдістері болса да, осындай қалдықтарды бақылай алмайды (мысалы, интегралды-сорбциялық әдіс- "экологиялық қарауыл") [2].

Аз мөлшердегі металл рудаларын өңдеуден өте көп мөлшерде қатты және сұйық түрдегі қалдықтар шығады. Сонымен қатар шаңды және газ тәрізді қалдықтар металдарды балқыту және рафинирлеу нәтижелерінен де түзіледі. Осындай қалдықтар жер және су экожүйелеріне кері әсерін тигізеді. Тау-кен металлургиялық өндіріс орындарынан шыққан Zn, Pb, Ni, Cd, Mn және Cu металдары қалдықтарымен жердің топырақ қабатына қарағанда су ресурстарының ластануы әлдеқайда жоғары көрсеткіш көрсетіп отыр [3]. Ағынды сулардың миграциялық тізбегі – ең күрделі қоршаған ортаны ластаушы көздердің бірі. Сондықтан аталған металдар иондары су құрамында өте аз мөлшерде болғанының өзінде, қоршаған ортадағы фауна мен флораға үлкен зиянды әсерін тигізеді.

Өндірістік қалдықтардың сапасы мен құрамын бақылау және ауыр металдардан тазарту үшін флотация, седиментация, ион алмасу, кері осмос, микрофилтрлеу, белсендірілген көмірге адсорбциялау және т.б. физика-химиялық әдістерді қолдануға болады. Бірақ бұл әдістердің қымбаттығы мен төмен пәрменділігі – ағын сулардан ауыр металл иондарын толықтай тазарту үшін жаңа, экономикалық жағынан тиімді және қарапайым процедуралар іздестіруге жол ашты. Осындай тиімді әдістердің бірі – өндірістік ағын сулардың фиторемедиациясы [3]. Ауыр металдарды су және жер өсімдіктерін қолданып, адсорбциялау және тұндыру, сонымен қатар лас биомассаны арнайы аймақтарда көму немесе залалсыздандыру. Тау-кен металлургиялық өндіріс орындарынан ағын сулармен қатар өзен, көлдерге де орасан зор қауіп төніп тұр. Алтын өндіру орындарында сынап көп қолданылады. Зерттеулер барысында Бразилия өзендерінің бірінде металл сынаптың мөлшері шекті концентрациясынан төрт есе артық екені анықталған [3].

[5] жұмыста бақылаудың және су сапасын қалыптастыру үдерісін реттеудің принциптік гидробиологиялық әдісі – биоэстимацияға негізделген әдіс ұсынылды. Биоэстимацияның жаңалығы – органикалық заттардың трансформациясын бақылау. Биоиндикацияның әртүрлі әдістері сулы ны-

сандардың географиялық жағдайына, тұздылығына және т.б. сипаттамаларына қарай жасалынады. Кең таралған биоиндикация әдістерінің бірі – су сапасы класын фитопланктон, зоопланктон, перефитон, зообентос бойынша анықтау [6]. Аталып отырған биоиндикация және биоэстимацияның басты айырмашылығы – зерттеу нысанында. Биоиндикация және биоэстимация – екі гидробиологиялық әдісті бірге қолдану, экологиялық мониторингін тиімді етуге және су ресурстарының сапасын қайта қалпына келтіруге мүмкіндік береді.

Химия өндірісінің дамуы су шығынының ұлғаюына және ағын сулары құрамының күрделіленуіне алып келеді. Тоқыма өндірісінің қосымша заттары, бояғыштар және жеке препараттар негізінен тазарту үдерісі кезінде ыдырауға бейімділігі шектеулі, тұрақты биохимиялық қосылыстар болып табылады. Қалдығы аз технологияларды жасау үшін ағын суларының көп бөлігін тазартып, кейін өндіріс циклына қайтару тиімді болып келеді. Ағын суларын тазарту әдістерінің ішінде коагулянттарды, құрамында алюминий тұздары болатын шикізатты қолдана отырып жүзеге асырылатын физика-химиялық әдістерге үлкен назар аударылады. Ягубов А.И., Биннатова Л.А. зерттеулері бойынша [7] модельді ағын суларын катиоактивті бояғыштар G родаминінен, метилен көгінен, тиониннен және фуксиннен сорбциялық-коагуляциялық тазартуды бентонит сорбенттерді және «Гянджа» флококоагулянттын қолдана отырып жүргізу мүмкіндігі көрсетілген.

Ағын суларды улы металл иондарынан тазартуға байланысты бүкіл әлемде әртүрлі зерттеулер, жұмыстар жүргізіліп жатыр. Осындай жұмыстардың бірі Волгоград мемлекеттік техникалық университетінде жүргізілуде. Бұл жұмыстың [8] тиімділігі сорбент ретінде, техногенді қалдықтардың бірі – резинаны түрлендіріп қолдану. Резинаның бетіне мыс, кадмий, сынап, темір, никель және хром металдарының иондарымен кешен түзе алатын фосфор-, азот-, күкірт-, оттекті функционалды топтар енгізілген.

Ағынды су құрамындағы бірге кездесетін ауыр металл иондарын қиын еритін қосылыстарға өткізіп, олардан арылу әдістері белгілі. Тұнбаға түсіруші қосылыстар ретінде тотықтар, гидротықтар, сілтілік және сілтілік жер металдардың тұздары, сульфид- және фосфатты қосылыстар қолданылады [9].

Ағын судағы ауыр металл иондарын электрокоагуляция әдісімен тазарту белгілі әдістердің біріне жатады [10]. Металды бөліп алу дәрежесі 98-99 % құрайды. Электрокоагуляция әдісінің басты кемшілігі көп мөлшерде металл ұнтақтарын және электр энергиясын қажет етеді. Сонымен қатар, практикада электродты жүйелерді темір тотығымен шламдауға және қысқа тұйықталулар тудыру мақсатында 50-70 %-дан аспайтын металл электродтарын пайдаланады. Ағынды суларды металдардан тазартатын реагентсіз деп есептелетін үрдістердің көбі – электрохимиялық әдістер. Бірақ суды жай электрод бетінде тазаласа, токтың мыңнан бір бөлігі ғана пайдалы жұмысқа кетіп, қалғаны шығындалады. Сол себептен бұл әдістер тиімсіз деп саналып келген. Ал түйіршікті электродтарды қолдану – бұл кемшіліктерді жоюға мүмкіндік береді, себебі түйіршікті электродтың реакцияласу беттік ауданы кең, үрдіс бүкіл көлемде жүреді, ерітіндідегі аз мөлшердегі металл иондарының тотықсыздануы ток бойынша 80-90 % шығыммен жүреді [11].

[12] жұмыста құрамында қорғасын бар қолданылған ерітінділерден, ағын сулардан қорғасын ионын электролиз тәсілімен түйіршікті электродтарда бөліп алу ерекшеліктері зерттелген. Өндірістен шыққан ағын судың моделі ретінде, құрамында 200 мг/л Pb (II) иондары бар ерітінді қолданылады. Ерітіндінің қорғасын иондарынан тазалану дәрежесіне электрод материалының әсері зерттелген. Түйіршікті қорғасын электродында қорғасынды бөліп алу дәрежесінің жоғары мәні 92 % болса, түйіршікті графит электродында – 99,2 %-ға жеткен. Ал түйіршікті электрод салмай, тек ток бергіш пластинада электролиз жүргізгенде, қорғасынды бөліп алу дәрежесі 14 % ғана болады. Нәтижесінде ағын суды тазарту және қатты қалдықтарды залалсыздандыру мәселесі электрохимиялық тәсілдерді қолдану арқылы тиімді шешімін табатындығы және оны өнеркәсіптердің бірқатар экологиялық проблемаларын шешуде қолдануға болатындығы көрсетілген.

Құрамында металл иондары бар ерітінділерден металл иондарын бөліп алудың тағы бір әдісі – сорбциялау. Бұл бағытта көптеген сорбенттер қолданылады. Ауыр металдардың полимерлерде сорбциясында үш түрлі байланыстыру механизмі болуы мүмкін: иондық алмасу, адсорбция және кешен түзілу. Иондық күйде металдар үшін негізгі механизм – иондық алмасу және кешен түзу [4]. [13] жұмыста бидай сабаны мен глицидилметакрилат негізіндегі фосфор қышқылды катиониттердің ерітінділерден металл иондарын сорбциялау қабілеті зерттелген. Сынап және қорғасын басқа ауыр металдармен салыстырғанда өте улы қасиет көрсетеді. Сонымен тәжірибе нәтижелері

бойынша фосфор қышқылды катиониттер, 0,5-1,0 г/л қорғасын және 1 г/л сынаптың екі компонентті нитратты ерітінділерінен, сорбциялау кезінде сынап иондарына талғампаздық көрсетеді.

[14] жұмыста карбоксиметилцеллюлозамен түрлендірілген, Шығыс Қазақстандық шунгит сорбенті ауыр металл иондарын 90 %-ға дейін сорбциялау қабілетін көрсететіндігі анықталды. Электронды сканерлеуші микроскоппен түсірілген микросуреттерден шунгиттің өлшемдері 0,1-200 нм аралығындағы кеуекті құрылым түзетіндігі және сорбенттердің жоғары сорбциялау қабілеттілігі көрсетілді.

Ион алмасу әдісінің минералды шикізатты кешенді қолдануда және экология үшін маңызы зор. Селективті сорбенттер алудың тиімді бағыттарының біріне күкірт және фосфорлы иониттер алу жатады. [15] жұмыста сульфирленген немесе фосфорланған мақта талшығы (Т) және глицидилметакрилатпен (ГМА) түрлендірілген күкірт- (КҚ-ГМА-Т) және фосфор қышқылды (ФҚ-ГМА-Т) катионалмастырғыштар синтезделген. Электронды микросуреттер бойынша кеуекті құрылым түзетіні анықталды. КҚ-ГМА-Т және ФҚ-ГМА-Т катиониттерінің ауыр металл иондарын сорбциялау қабілетін зерттегенде, сәйкесінше Cu^{2+} , Ni^{2+} және Zn^{2+} иондары бойынша (мг/г): 175,1 және 287,6; 105,6 және 287,6; 176,4 және 183,2 мәндерін құрайтындығы анықталды. Жоғары кешен түзгіш қасиетіне байланысты фосфор қышқылды катионалмастырғыштың сорбциялық қасиеті осы металл иондары бойынша өндірістік иониттерден басым болуы түсіндіріледі.

Ағын суларды тазалау мақсатында наносорбенттер кең қолданыс табуда [16]. Синтезделген көміртек минералды наноқұрылымды сорбенттер бетінде нанотүтіктер және фуллеренге ұқсас қосылыстар есебінен жоғары кеуектілік беретіндігі анықталды және сорбциялық белсенділігін бағалау үшін металдарды сорбциялау үрдісіне математикалық үлгілеу жүргізілген.

Соңғы кездері полимерлердің физикасы мен химиясында жаңа нанокөмір композициялық материалдарды синтездеуге қызығушылық артып отыр. Металл иондарымен полимерлі гидрогельдердің кешені ғылымдағы жаңа әрі тиімді бағыттардың бірі болып табылады. Полимерметалды кешендерге қызығушылық ең алдымен металл иондарының көптеген биологиялық үрдістердегі алатын маңызы орнына негізделген [17]. Полимерметалды кешендерді зерттеудің практикалық маңызы да бар. Лигандты топтар мен сыртқы орта қасиеттеріне тәуелді полимерлі гидрогельдер металл иондарын катиондық, аниондық және молекулалық формада сорбциялауға қабілетті. Синтетикалық полимер акриламид – акрил қышқылы негізіндегі поли-2-метил-5-винилпиридин, белсендірілген көмір бөлшектері және магнетит қатысындағы сорбенттер синтезделген. Алынған сорбенттер сирек және сирек жер металдарын, темірді сорбциялауда жоғары талғампаздық көрсетеді [17].

Көміртекті сорбенттердің рөлі ауыз су және ағын суларды ауыр металл иондарынан, органикалық қосылыстардан тазалаудың мәселесін шешуде артып отыр. Көміртекті сорбенттерді органикалық шикізаттардың барлық түрінен пиролиздеу арқылы алуға болады. Солардың бірі өсімдік шикізаттары және олардың қалдықтары болып келеді. Шикізат ретінде әртүрлі жеміс дәнектерін, жаңғақ қабықтарын, ағаш түрлерін және басқа да ауыл шаруашылық өсімдіктерін өңдеуден кейінгі қалдықтарын, күріш ұнтағы мен қауызы, бидай қалдықтарын және т.с.с. алуға болады [18].

Сорбциялық концентрлеу және элементтерді бөлу бойынша жүргізілген қазіргі заманғы зерттеулер жағдайын талдау – тотықгидратты сорбенттерге сорбциялау механизмінің сипаттамасы біркелкі оңтайлы болмайтынын көрсетеді. Осының нәтижесінде ерітіндідегі сорбцияланған металл иондарының жағдайы, физика-химиялық сипаттамалары, сондай-ақ сорбенттің функционалды тобының қышқылдық-негіздік қасиеті, табиғатына байланысты адсорбцияның нәтижесі және шарттарын болжауда сұйық фаза молекулаларының сорбция үрдісіне қатысуы қиындайды. [19] жұмыста ацетонмен гидрофильденген, металл иондарының қатынасы бойынша рН 6-8 болғанда гидролизденетін (Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} – (I топ)), сонымен қатар қышқыл облыстарда жеңіл гидролизденетін рН 0-2 (Sb^{3+} , Bi^{3+} , Ti^{4+} – (II топ)) және рН 3-6 (Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} – (III топ)), гидрофобты диметилхлорсиланаэросил органокремнеземінің адсорбциялық қабілетін зерттеген. Ацетон молекуласының гидрофобты бекітілген қабаты органокремнеземді сорбент – гидрофильдегіштің органикалық қабаты – сорбаттың сулы ерітіндісі жүйесіндегі экстракция-сорбциялық үрдіске белсенді қатысатындығы анықталған. Заттың су фазасынан гидрофильдегіштің сольватты қабатына және одан ары диметилхлорсиланаэросил бетіне өту механизмі, органокремнеземнің қалдықты силанолды топтарының қатысуымен металл иондарының бейтарап нейтралды гидрокешендері молекулалық хемосорбция үлесінің артықшылығымен сипатталатыны көрсетілген.

[20] жұмыста күріш қауызы және сары өрік дәнегінің сүйегі негізіндегі карбонильденген сорбенттердің сорбциялық қасиеттері және беттік құрылымы мен морфологиясы электрондық микроскопия әдісімен зерттелді. Суреттерден 650 °С температурада карбонильденген үлгілерде әртүрлі майда бөлшектердің түрлері және перделі түзілулердің үлкен мөлшері бақыланды. 600 °С температурада бұл жұқа үлдірлер қалыңдығы 10 нм, диаметрі 400-500 нм, ұзындығы 1400 нм болатын бір қабырғалы көміртекті талшықтарға айнала бастайды. Суды ауыр металл иондарынан тазартуда әртүрлі температурада карбонильденген сорбенттер қолданылады. Мыс пен кадмий, қорғасын иондарын сорбциялау дәрежесінің сорбциялану уақытына және карбонильдеу температурасына тәуелділігі статикалық жағдайда зерттелді. Мыс иондарының сорбциясы 600 °С-де және одан жоғары температурада карбондалған үлгі үшін бастапқы 5 минуттың өзінде 96-99 % құрайды. Қорғасын ионының сорбциясы 97 %, ал фосфорланған күріш қауызында қорғасын иондарының сорбциясы 78-88 % болуы сорбция дәрежесінің жоғары екендігін көрсетеді. Бұның себебі карбонильденген үлгілердің меншікті беттік ауданының жоғарылығымен, кеуектілігімен және беттік қабатындағы функционалды топтардың болуымен түсіндіріледі.

Органикалық және минералды құрылым түзгіш полимерлер негізінде криогендеу әдісін қолданып нанокөмпазициялық сорбенттер алу мүмкіндігі зерттелген. Көмпазиция көмпазенттері ретінде Маңырақ жерінен алынған бентонит сазы мен тағамдық желатин алынған [21]. Сорбциялық қабілетін бағалауға мыс ионының 5, 10, 20 мкг/мл көнцентрациялы ерітінділері және 10, 13, 15 %дық желатин-бентонит сазы негізіндегі көмпазициялар алынған. Саздың көмпазициядағы мөлшері өскен сайын сорбция мөлшерінің жоғарылауы байқалған. Бұның себебі саздың сорбциялық қабілетінің жоғарылығымен байланысты. Ол көмпазициядағы саздың теріс зарядтары мен металл иондарының электростатикалық байланыстары арқылы саздың сорбциялаудағы рөлі басымдығын айқындайды. Көмпазицияның көнцентрациясы жоғарылаған сайын мыс иондарының сорбциясы артатындығы байқалады. Бұл әрекеттесуші массалар заңымен түсіндірілген. Сонымен зерттеу нәтижелері алынған нанокөмпазициялық криогельдер суды мыс катиондарынан тазалауға пайдаланылатын сорбент ретінде қолдануға тиімді материал екендігін көрсетті.

Органикалық және бейорганикалық қоспалары бар өндірістік ағын суларды тазартуда белсендірілген көмір қолдану тиімді әдістердің бірі болып табылады [22]. Механикалық, физика-химиялық, биологиялық және адсорбциялық тазарту әдістерін біріктіретін бұл әдіс ағын суларды кешенді және терең тазалау үшін қолданылады. Бұл әдістің тағы бір артықшылығы – заттарды көпкөмпазентті қоспалардан сорбциялау қабілеттілігі. Көмір сорбенттер гидрофильді және олардың негізінде алынған адсорбенттер ағын суларды зиянды қоспалардан тазарту кезінде біртіндеп бұзылады. Сондықтан ағын сулардағы көмірдің ірі және ұсақ дисперсті бөлшектерін тұндыру қажет.

Өзен суларында әдетте көптеген минералды бөлшектер кездеседі. Бұл бөлшектер басқа да коллоидты бөлшектер сияқты электр зарядына ие. Өзен суларының құрамында электролиттердің көп мөлшері бар көл немесе теңіз суларымен араласуы нәтижесінде бөлшектер беріктігін жоғалтады, бір-біріне жабысып агрегат түрінде тұнады. Олар ионалмасу немесе сорбциялық үрдістерге қабілетті болады. Жоғары дисперсті саздар мен топырақ коллоидтық жүйелердің күрделі түрлерінің бірі, сонымен қатар әртүрлі иондарды, соның ішінде ауыр металдарды сіңіруге қабілетті. Су құрамынан еріген затты бөліп алудың негізгі үрдістері тұндыру, сорбция, коагуляция болып табылады.

Ағын сулардың су қоймаларында гидрологиялық және гидрохимиялық режимдер сілтілік ортаның пайда болуына алып келеді, ал оттеппен жақсырақ араластыру және қанықтыру судың тотықтыру қасиеттерін көтереді. Осы жағдайда жыл бойына марганец гидролизденген қиын еритін пішінде және тотықты күйде болады [23]. рН=8,0 болғанда сорбциялау үрдістерінің рөлі артады, бұл еріген марганецтің минералды сорбенттерге жұтылуына мүмкіндік жасайды. Марганецтің сіңірілуі ең алдымен рН мәніне тәуелді. [24] жұмыста сорбентпен стандартты марганец сульфаты мен хлоридінің жанасуынан кейін марганец ионының құрамы төмендейтіні анықталған. Сорбент әртүрлі дәрежеде және жылдамдықта сорбат иондарын сіңіреді. Оның мөлшері сорбент табиғатына, ерітіндідегі катиондар мен аниондар көнцентрациясына, марганец иондарының бастапқы көнцентрациясына тәуелді болады. Зерттелген сорбенттер, химиялық таза заттар, табиғи минералдар цеолиттер және силикагельдер 50-ден 500 мкг/л көнцентрацияға дейін Mn^{2+} иондарын сіңіруге қабілетті. Сорбция және ионалмасу үрдістерінің жүруінен су қоймаларында Mn^{2+} иондарынан

өздігінен тазаруы жүреді. Mn^{2+} -тің 50-500 мкг/л концентрациясында кальций және магний карбонаттарының, кальций сульфаты және алюминий гидрототығы әсерімен сульфатты типтегі су массалары ШЖҚ-сы [25] 50–95 %-ға дейін бір ай ішінде тазарады. Ал темір гидрототығы есебінен тазару 12–98 %-ға бір айдан кейін жетеді. Магний силикаты, силикагель және кальций ортофосфаты есебінен 48–100 %, 28–100 %, және 48-88 %-ды 15 тәуліктен кейін көрсетеді. Сонымен аталған сорбенттер статикалық жағдайда құрамында ауыр металдары бар (4,20 мкг/кг Cu, 1,30 мкг/кг Zn, 85 мкг/кг Cd) ағын сулардан бір айдың ішінде орта шамамен 90 % Cd, 86 % Zn және 78 % Cu металдарының иондарын сіңіреді [24].

Өндірістік кәсіпорындардың ағын суларын тазартудың мембраналық үрдістері ағын суларын тазартудың дәстүрлі әдістерімен салыстырғанда бірқатар артықшылықтарға ие. Бұл үрдістерге орай бір уақытта суды дайындау және тұйықталған су айналымы болатын технологиялық үрдістерді жасау және бағалы компоненттерді бөліп алу мәселелері шешіледі. Кері осмостық мембраналардың сорбциялық қабілеттілігінің есептік тәуелділіктері және тәжірибелік мәліметтері темір, мырыш және натрий сульфаттарының сулы ерітінділерінде алынған және талданған [26].

Химия өндірісінің өнімдерін контейнерлермен тасымалдаудың жылдам дамуы салдарынан қолданылған ыдыстарда қалып қоятын химиялық қосылыстардың қалдықтарынан тазарту қажеттілігі туындап отыр. Тасымалдаудың халықаралық ережелеріне сәйкес, ластанған ыдыстарды тазартып, кептіріп және иіссіздендіруден кейін ғана қайта қолдануға болады. Ыдыстарды шаюдан кейін пайда болатын ағын суларының құрамында өте улы және қиын жойылатын органикалық ластағыштар болады. Химиялық қолданылған оттектің мөлшері 5000- нан 10000 мг·л⁻¹ дейін құрайды. Егер бұл ағын суларын тазартпайтын болсақ, қоршаған ортаның ластануы ықтимал. [27] жұмыста катализдік ылғал тотығу әдісі әртүрлі улы қосылыстармен ластанған химиялық ыдыстарды шаюдан кейін алынған ағын суларын тазарту үшін қолданылған. Құрамында белсенді компоненттің орнына белсендірілген көмірге Cu^{2+} иондары енгізілген гетерогенді катализатор ұсынылған. Құрамында мысы бар катализатордың тиімділігіне Cu^{2+} концентрациясының, температураның және қыздыру ұзақтығының әсері зерттелген. Құрамына сіңіру әдісімен 6 % Cu^{2+} енгізілген, 573 К температурада 3 сағат бойы қыздырылған катализатор үшін оңтайлы нәтижелер алынған. Мыс катализаторын церий көмегімен промотирлеуді зерттеу – промотирдің оңтайлы мөлшері 6 % болатындығын көрсетті. Мыс және мыс-церийлі катализаторлар термиялық талдау, сканерлеуші электронды микроскопия және ұнтақты рентгенография әдістерімен сипатталған және церийдің шайылуға тұрақтылығы зерттелген. Церийді енгізу белсенділікті және катализатордың жұмыс жасау тұрақтылығын арттырады, сонымен қатар оның бетінен шайылған Cu^{2+} иондарының концентрациясын 15 мг·л⁻¹ дейін төмендетеді. Бұл кезде химиялық пайдаланылған оттек мөлшерімен бағаланатын тазарту көрсеткіші 89,7-ден 94,8 % дейін өскен [27].

Қолданыстың қазіргі технологиялық жүйесінің негізгі мәселесі – экологиялық қауіпсіз технологияның зерттемесін барынша тұйық топтама мен қалдықтардың ең төмен мөлшерін қолдану болып табылады. Осы бағытта табиғи және синтетикалық сорбенттерді қолдану тиімді. [28] жұмыста гальваникалық ферриттелген шламның сорбциялық сипаттамалары статикалық және үдемелі әдістермен анықталды. Ауыр металдардың иондарын сорбциялауға қолданылатын гальваношламдары бар қалдықтарды қолдану тиімділігі көрсетілді. Жасалған зерттеу жұмыстарының нәтижелері бойынша гальваникалық шлам Zn (II) 98,0-98,5 %, Ni (II) 95,0-97,5 %, Cu (II) 62,5-82,8 % адсорбциялайды. Ферриттелген гальваникалық шлам жоғары адсорбциялық қабілетке ие және мырыш, никель, мыс иондарына қатысты жою дәрежесі үлкен, оны гальваникалық ауыз суларды тазарту алдында пайдалануға болады. Ферриттелген гальваникалық шлам табиғи ортада тұрақты және қауіпсіз. Бастапқы шлам үшін 50 % ауыр металдардың жуылуы жүреді.

Жоғары селективті сорбенттерде сорбция жылдамдығын анықтайтын басты факторлардың бірі бөлшектердің көлемі болып табылады. Олардың көлемінің нанодипазонға дейін кішіреюі сорбция жылдамдығын едәуір үлкейтеді. Дегенмен бөлшектердің мұндай көлемі жоғары селективті сорбенттерді практикада қолдануға мүмкіндік бермейді. [29] жұмыста толықтырғыш функциясын атқаратын, ионалмасу матрицасына енгізілген кешен түзуші құраушысы бар композициялық сорбент алу қарастырылған. Cu^{2+} және Ni^{2+} катиондары мен Cr (VI) аниондарына талғампаздылық көрсететін фосфорнитрилхлорид пен цирконий кешені және гидратталған цирконий қостотығы негізіндегі нанокөмбіциялы материалдар алынған. Комбинацияланған ерітінділерден 3d-металл иондарын таңдамалы бөлу нәтижелері қарастырылған. Сорбент синтезінің кинетикалық параметр-

лері және селективті сипаттамаларының оңтайлы үйлесу шарттары анықталды. Кинетикалық мәліметтерді ескере отырып, нанокөміртегі цирконийдің фосфорнитрилхлоридпен кешенінің массалық құрамы 10 және 40 % болуы Cu^{2+} және Ni^{2+} катиондарын таңдамалы бөлу үшін оңтайлы болатындығы көрсетілген. Осыған байланысты синергизм байқалады: матрицаға тән кинетикалық параметрлерді сақтаған оның құраушысына қарағанда, нанокөміртегі үлкен таңдамалылықпен сипатталады. Нанокөміртегінің сорбциялық қасиетінің, яғни сыйымдылығының артуы – беті жоғары дамыған үлгілерді алу әдістемесін қайта жасау, сонымен қатар әлсіз қышқылдық ортада катионалмасу мүмкіндігін сипаттайтын матрицаны қолданумен байланысты. Бұл материалдарды *d*-металдардың сол немесе басқа иондарына таңдамалы мембрана алу мақсатында, түрлендіру үшін тиімді қолдануға болады [27].

Жоғары сорбциялық қасиеттері бар көміртекті наноматериалдарды (КНМ) ағын суларды тазартуда қолдануға болады. КНМ-дың басқа сорбенттерден артықшылығы кинетикасы жылдам және рН-тың кең диапазонында жұмыс істеуге мүмкіндік береді. Қазіргі уақытта аталған материалдарды қолданып суды полициклды хош иісті көмірсутектерден және нафталиннен тазарту мүмкіндігі зерттелген. КНМ-ды функционализациялау нақты микроластағыштарды жоюға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, бейорганикалық қосылыстарды және ауыр металл иондарын (кадмий, қорғасын) тиімді сорбциялауға қол жеткізуге болады. КНМ гибриді керамикалық сүзгілерде суды тазарту үшін қолданылады [30].

Сулы ортадан ауыр металл иондарын бөлу үшін қолданылатын тиімді биосорбенттер: өсімдік және жануар текті, сонымен қатар агроөндіріс кешені арзан және қол жетімді болып келеді. Соңғы кездері әртүрлі өсімдік текті биополимерлі материалдарға, мысалы, қыша, зығыр, соялы қалдық және кератин жүніне аса қызығушылық туындап отыр [31].

Сулы ортадан табиғи материалдар ауыр металл иондарын әртүрлі дәрежеде (50-90 %) сорбциялайды. Ол сулы фаза мен сорбциялаушы материалдардың қасиеттеріне (химиялық құрамы, функционалды топтардың саны, дисперстену дәрежесі, меншікті бет пен кеуектігі) тәуелді. Сулы ерітінділерден ауыр металл иондарын биополимерлі сорбенттермен сорбциялау заңдылықтарын зерттеу үшін және үрдіс механизмін анықтау үшін міндетті түрде сорбент пен сулы ортаның физика-химиялық қасиеттерін, металл табиғатын, ортаның рН-ы мен құрамын, температурасын білу керек. [32] жұмыста ақуызды сорбенттің Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} иондарына қатысты тепе-теңдік-кинетикалық қасиеттері зерттелген. Металдың сорбциялануына олардың құрамы мен орта рН-ы әсер ететіні анықталды. Металл сульфаттарының сулы ерітіндісі – ақуызды сорбент жүйесіндегі Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} иондарының сорбциясының кинетикасын зерттеу кезінде тепе-теңдікке жету уақыты (4 сағ.) анықталды. Ол сутектік байланыстардың қатысуымен берік полипептидтік тізбектің және ковалентті дисульфидті көпірлердің -S-S- әсерінен кератин жүні құрылымының тұрақтануы нәтижесінде болатын ісінуге байланысты.

[33] жұмыстағы алынған композицияда поликарбон қышқылдары мен (ПКК) бентонит сазы бір-бірімен сутектік байланыстар және гидрофобты әрекеттесулер тәрізді бейкулондық күштер арқылы өзара үйлесімді, біртекті және теріс зарядты композиция түзетіні анықталды. Композициялық гель мен беттік активті зат (БАЗ), металл катиондары арасындағы әрекеттесу бірінші кезекте электростатикалық байланыстар арқылы жүзеге асуы тиіс. БАЗ (цетилпиридиний бромиді (ЦПБ)) және металл (Ni^{2+} және Pb^{2+}) тұздары ерітіндісінің концентрациясы артқан сайын композиттің ісіну қасиеті төмендейтіні байқалды. ЦПБ ерітіндісінде гельдердің ісіну көрсеткіші 117,7 г/г, никель тұзының ерітіндісінде 93 г/г және қорғасын тұзының ерітіндісінде 118 г/г тең болған. БС және ПКК негізіндегі композициялық гельдерді катиондық БАЗ-дан, металдардан ағын суларды тазартуда сорбент ретінде қолдану мүмкіндіктері көрсетілді. Бентонит сазы мен полимер негізіндегі композициялық гельдердің тағы бір артықшылығы – температура мен орта рН-на тұрақтылығы [34]. Айталық, температураның артуы молекулалардың диффузиялық коэффициентінің жоғарылауы нәтижесінде композициялық гельдердің металл тұздарының ерітіндісінде ісіну дәрежесін арттырады, ал рН жоғарылаған сайын композициялық гельдердің металл тұздарының ерітіндісінде ісініпшіктің жоғарылауына полиқышқылдардың басым үлес қосатынын көрсетеді.

Дүние жүзінде жүргізіліп жатқан зерттеу жұмыстары бүгінгі таңда табиғи және синтетикалық сорбенттер, олардың жоғары сорбциялық сыйымдылығын, таңдамалылығын, катионалмастырғыш қасиеттеріне ие болуы мен іс жүзінде ауыр металдар иондарынан толық тазарту мүмкіншілігін те-

рең зерттеу – химия ғылымдарының ең бір өзекті мәселелерінің бірі екенінің дәлелі. Жоғарыда аталған әдістер өндірістік ағын суларды тазартуда жаңа мүмкіндіктерді ашады деп ойлаймыз.

ӘДЕБИЕТ

1. Соколов В.И. Определение границ для сбора воды бассейнов местных и смешанного типа поверхностных водных ресурсов в бассейне Аральского моря и количественные оценки // Сборник научных трудов НИЦ МКВК, Ташкент, вып. 2. – 2000. –С. 35-53.
2. Веницианов Е.В., Соколова О.В. Сорбция ионных форм металлов на взвешях при залповых сбросах сточных вод в русловый поток // Водные ресурсы. – 2009. –Т.36. -№1. –С. 117-122.
3. Galiulin R.V., Bashkin V.N., Galiulina R.R., Birch P. A critical review: protection from pollution by heavy metals – phytoremediation of industrial wastewater // Land Contamination and Reclamation, 9 (4) 2001. –P. 349-357.
4. Веницианов Е.В., Рубинштейн Р.Н. Динамика сорбции из жидких сред. М.: Наука, 1983. 240с.
5. Никитина О.Г., Максимова В.Н., Булгакова Н.Г., Никитин Н.Е. Биоэстимация – новый метод контроля процесса очищения воды и его сравнение с биоиндикацией // Водные ресурсы. – 2009. –Т.36. -№4. –С. 475-480.
6. Руководство по гидробиологическому мониторингу пресноводных экосистем / Под. ред. Абакумова В.А. СПб.: Гидрометеиздат, 1992. 316 с.
7. Ягубов А.И., Биннагова Л.А., Мурадова Н.М., Нуриев А.Н. Очистка сточных вод от красителей с использованием монокатионзамещенных форм бентонита и флокоагулянта // Журн. прикл. химии. -2010. -Т. -83. -Вып. 3. -С. 421-414.
8. Тужиков О.О., Хохлова Т.В., Броховецкий Д.Б., Сычев Н.В., Тужиков О.И., Желтобрюхов В.Ф. Сорбенты для извлечения ионов металлов из техногенных стоков // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 4 т. Т. 2: тез.докл.- Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011.- 619с.
9. Kostura J.D. Recovery and treatment of plating and anodizing waster // Plating and Surface Finish. 1980. 67 N8, p. 52-54.
10. Bochan P.J., Bussett W., Calver V.A. Электролитическое регенерирование кадмия в промышленных условиях // Plat. and Surface Finish. – 1986, 73, N 4, p. 68-70
11. Нурдиллаева Р.Н., Бешов А.Б., Жылысбаева А.Н. Очистка сточных вод и отработанных растворов от ионов тяжелых металлов / Тр. Межд. конф. «Актуальные проблемы экологии». Караганда, 2003. –С. 167-169.
12. Нурдиллаева Р.Н., Сунатуллаева Л.А., Жылысбаева А.Н., Бешова К.А. Ағынды суларды тазартудың электрохимиялық әдістері // Инновационное развитие и востребованность науки в современном Казахстане. – Сб. статей Межд. науч. конф. – Алматы, 2010. –С. 199-203.
13. Калиева Б.К., Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Никитина А.И. Изучение селективности сорбции ионов Hg^{2+} , Pb^{2+} фосфорсодержащими катионитами на основе пшеничной соломы и глицидилметакрилата // Известия НАН РК. Сер. хим. – №5. – 2008. –С. 31-33.
14. Хамитова К.К., Наурызбаев М.К., Могильный В.В. Сорбционные извлечение ионов тяжелых металлов модифицированными нанокремнеземными сорбентами // Тезисы докладов Международной конференции «Коллоиды и нанотехнологии в индустрии» Алматы: КазНТУ, 2010. –25с.
15. Бектенов Н.А., Дюсембаева Г.Т., Ергожин Е.Е., Пралиев К.Ж., Кабулова Г.К. Новые сорбенты на основе глицидилметакрилата и хлопкового волокна // Тезисы докладов Международной конференции «Коллоиды и нанотехнологии в индустрии» Алматы: КазНТУ, 2010. –107с.
16. Азат Сейтхан, Мансуров З.А. Очистка сточных вод с помощью зауглероженных наносорбентов // Вестник КазНУ. Сер. хим. – №1(61). – 2011. –С. 166-169.
17. Мамытбеков Г.К., Сарсенбаева А.С., Кожамбетов С.К., Бектуров Е.А. Синтез и сорбционные свойства композиционных полимерных гидрогелей для селективного извлечения ионов урана, редких и редкоземельных металлов // Вестник КазНУ. Сер. хим. – №3(59). – 2010. –С. 199-201.
18. Кузнецов Б.Н. Некоторые актуальные направления исследований в области химической переработки древесной биомассы и бурых углей // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. №9. С. 443-459.
19. Чеботарев А.Н., Рахлицкая Е.М. Адсорбционные свойства диметилхлорсиланэросила, модифицированного диполярным растворителем // Укр. Хим. Журн. -2010. -Т. 76. № 9. – С. 31-33.
20. Түсіпбекова А.А., Мансуров З.А. Әртүрлі нанокөміртекті материалдардың ағынды суларды тазалаудағы сорбциялық қасиеттерін салыстыру // Вестник КазНУ. Сер. хим. – №3(59). – 2010. –С. 240-242.
21. Исабекова А.С., Құдайбергенова Б.М., Жұмақынбай Н., Жұмағалиева Ш.Н. Желатин-бентонит негізіндегі нанокөмір алу және олардың қасиеттерін зерттеу // Вестник КазНУ. Сер. хим. – №3(59). – 2010. –С. 254-256.
22. Очилгов Г.М., Зокирова Ж.Д., Гумаров Р.Х., Агзамходжаев А.А. Факторы, влияющие на осветление сточных вод, обработанных угольными адсорбентами // Вестник КазНУ. Сер. хим. – №3(59). – 2010. –С. 376-378.
23. Мун А.И., Бектуров А.Б. Распределение микроэлементов в водоемах Казахстана. Алма-Ата: Наука, 1971. -290с.
24. Романова С.М. Кинетика поглощения ионов тяжелых металлов неорганическими сорбентами // Вестник КазНУ. Сер. хим. – №3(59). – 2010. –С. 398-403.
25. Нормативные данные по предельно-допустимым уровням загрязнения вредными веществами объектов окружающей среды // Справочный материал. – СПб.: «Крисмас+», 1997. – 143с.
26. Ковалев С.В., Лазарев С.И., Чепеняк П.А. Исследование сорбционной способности обратноосмотических мембран в водных растворах сульфатов железа, цинка и натрия // Журн. прикл. химии. -2010. -Т. -83. -Вып. 1. -С. 47-51.
27. Ли Гуи-ю, Лей Ганг-ксинг, Женг Йинг, Жу Ли-ксианг. Каталитическая очистка химических водных стоков // Известия Академии наук. Серия химическая. 2010. -№ 8. -С. 1489-1492.
28. Подольская З.В., Бузаева М.В., Климов Е.С. Адсорбция ионов тяжелых металлов на гальванических шламах и захоронение шламов в почву // Журн. прикл. химии. -2011. -Т. 84. -Вып. 1. -С. 39-43.

29. Руденко А.С., Дзязько Ю.С., Пальчик А.В. Наноконпозиционные неорганические сорбенты для извлечения из растворов ионов 3d-металлов // Укр. Хим. Журн. -2010. -Т. 76. -№ 9. -С. 25-31.
30. Алексеева О., Елицкий А.В. Использование углеродных нанотрубок для очистки сточных вод // Перст. -2007. – Т. 14. –Вып. 12/13. –6с.
31. Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Родионова М.В. Химия раст. сырья. -2008. -№ 4. -С. 41-46.
32. Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Родионова М.В. Особенности сорбции ионов тяжелых металлов белковым сорбентом из водных сред // Журнал прикладной химии. -2010. -Т. 83. -Вып. 7. -С. 1073-1078.
33. Бейсебеков М.Қ. Дәрілік және биологиялық заттардың полимерлік туындылары: канд.дис.хим.наук. -Алматы, 2004.-224б.
34. Тансыкбаева К.К., Саршешева А.М. Бентонит сазы – поликарбон қышқылы негізіндегі композициялық геледердің цетилпиридиний бромидімен, металл тұздарының ерітіндісімен әрекеттесу заңдылықтары // Тезисы докладов Международной конференции «Мир науки» Алматы: КазНУ, 2011. –124с.

REFERENCES

1. Sokolov V.I. *Sbornik nauchnyh trudov NIC MKVK*, **2000**, 2, 35-53 (in Rus.).
2. Venicianov E.V., Sokolova O.V. *Vodnye resursy*, **2009**, 36, 117-122 (in Rus.).
3. Galiulin R.V., Bashkin V.N., Galiulina R.R., Birch P. *Land Contamination and Reclamation*, **2001**, 9 (4), 349-357 (in Eng.).
4. Venicianov E.V., Rubinshtejn R.N. *M.: Nauka*, **1983**, 240 (in Rus.).
5. Nikitina O.G., Maksimova V.N., Bulgakova N.G., Nikitin N.E. *Vodnye resursy*, **2009**, 36, №4, 475-480 (in Rus.).
6. Rukovodstvo po gidrobiologicheskomu monitoringu presnovodnyh jekosistem Pod. Red. Abakumova V.A. *SPb.: Gidrometeoizdat*, **1992**, 316 (in Rus.).
7. Jagubov A.I., Binnatova L.A., Muradova N.M., Nuriev A.N. *Zhurn. prikl. Himii*, **2010**, 83, 3, 421-414 (in Rus.).
8. Tuzhikov O.O., Hohlova T.V., Brohoveckij D.B., Sychev N.V., Tuzhikov O.I., Zheltobryuhov V.F. *HIH Mendeleevskijs#ezd po obwey i prikladnoj himii. V 4 t. 2: tez.dokl.- Volgograd: IUNL VolgGTU*, **2011**, 619 (in Rus.).
9. Kostura J.D. *Plating and Surface Finish*, **1980**, 67 N8, 52-54 (in Eng.).
10. Bochan P.J., Bussett W., Calver B.A. *Plat. and Surface Finish*, **1986**, 73, N 4, 68-70(in Rus.).
11. Nurdillaeva R.N., Baeshov A.B., Zhylysaeva A.N. Tr. Mezhd. konf. «Aktual'nye problemy jekologii» Karaganda, **2003**, 167-169 (in Rus.).
12. Nurdillaeva.R.N., Sunatullaeva L.A., Zhylysaeva A.N., Baeshova K.A. *Innovacionnoe razvitie i vostrebovanost' nauki v sovremennom Kazahstane. – Sb. statej Mezhd. nauch. konf. – Almaty*, **2010**, 199-203 (in Rus.).
13. Kalieva B.K., Ergozhin E.E., Bektenov N.A., Nikitina A.I. *Izvestija NAN RK, ser. him.*, **2008**, 31-33 (in Rus.).
14. Hamitova K.K., Nauryzbaev M.K., Mogil'nyj V.V. *Tezisy dokladov Mezhdunarodnoj konferencii «Kolloidy i nanotehnologii v industrii» Almaty: KazNTU*, **2010**, 25 (in Rus.).
15. Bektenov N.A., Djusembaeva G.T., Ergozhin E.E., Praliev K.Zh., Kabulova G.K. *Tezisy dokladov Mezhdunarodnoj konferencii «Kolloidy i nanotehnologii v industrii» Almaty: KazNTU*, **2010**, 107 (in Rus.).
16. Azat Sejtjan, Mansurov Z.A. *Vestnik KazNU, ser. him. №1(61)*, **2011**, 166-169 (in Rus.).
17. Mamytbekov G.K., Sarsenbaeva A.S., Kozhahmetov S.K., Bekturov E.A. *Vestnik KazNU, ser. him. – №3(59)*, **2010**, 199-201 (in Rus.).
18. Kuznecov B.N. *Himija v interesah ustojchivogo razvitija*, **2001**, №9, 443-459 (in Rus.).
19. Chebotarev A.N., Rahlickaja E.M. *Ukr. Him. Zhurn.*, **2010**, 76, № 9, 31-33 (in Rus.).
20. Tysipbekova A.A., Mansyrov Z.A. *Vestnik KazNU, ser. him. – №3(59)*, **2010**, 240-242 (in Kaz.).
21. Isabekova A.S., Qydajbergenova B.M., Zhyrnaynbaev N., Zhyrnaynbaeva Sh.N. *Vestnik KazNU, ser. him. – №3(59)*, **2010**, 254-256 (in Kaz.).
22. Ochilov G.M., Zokirova Zh.D., Gumarov R.H., Agzamhodzaev A.A. *Vestnik KazNU, ser. him. – №3(59)*, **2010**, 376-378 (in Rus.).
23. Mun A.I., Bekturov A.B. *Alma-Ata: Nauka, KazSSR*, **1971**, 290 (in Rus.).
24. Romanova S.M. *Vestnik KazNU, ser. him. №3(59)*, **2010**, 398-403 (in Rus.).
25. Normativnye dannye po predel'no-dopustimym urovnjam zagryaznenija vrednymi vewestvami ob#ektov okruzhajuwej sredy. *Spravochnyj material. – SPb.: «Krismas+»*, **1997**, 143 (in Rus.).
26. Kovalev S.V., Lazarev S.I., Chepenjak P.A. *Zhurn. prikl. Himii*, **2010**, 83, 1, 47-51 (in Rus.).
27. Li Gui-ju, Lej Gang-ksing, Zheng Jing, Zhu Li-ksiang. *Izvestija Akademii nauk. Serija himicheskaja*, **2010**, 8, 1489-1492 (in Rus.).
28. Podol'skaja Z.V., Buzaeva M.V., Klimov E.S. *Zhurn. prikl. Himii*, **2011**, 84, 1, 39-43 (in Rus.).
29. Rudenko A.S., Djaz'ko Ju.S., Pal'chik A.V. *Ukr. Him. Zhurn.*, **2010**, 76, № 9, 25-31 (in Rus.).
30. Alekseeva O., Elickij A.V. *Perst.*, **2007**, 14, 12/13, 6 (in Rus.).
31. Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Rodionova M.V. *Himija rast. syr'ja*, **2008**, № 4, 41-46 (in Rus.).
32. Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Rodionova M.V. *Zhurnal prikladnoj himii*, **2010**, 83, 7, 1073-1078 (in Rus.).
33. Bejsebekov M.Қ. *kand.dis.him.nauk. Almaty*, **2004**, 224 (in Kaz.).
34. Tansykbaeva K.K., Sarshesheva A.M. *Tezisy dokladov Mezhdunarodnoj konferencii «Mir nauki» Almaty: KazNU*, **2011**, 124 (in Kaz.).

*Саршешева А.М., Досанова А.А., Бейсебеков М.М.,
Кайралапова Г.Ж., Жумагалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К., Абилов Ж.А.*

СОРБЕНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

В статье представлены общие характеристики, особенности, преимущества и недостатки различных способов очистки промышленных сточных вод. Даны сведения о новейших сорбентах, применяющихся в последнее время для очистки сточных вод от тяжелых металлов. Описаны селективность сорбентов и влияние на них факторов внешней среды.

*Sarshesheva A.M., Dosanova A.A., Beisebekov M.M., Kairalapova G.Zh.,
Zhumagalieva Sh.N., Beisebekov M.K., Abilov Zh.A.*

SORBENTS FOR PURIFICATION WASTEWATER FROM IONS OF HEAVY METALS

In article were represented general descriptions, advantages and disadvantages different ways purification of industrial sewage water. Information about new sorbents, which uses last time for purification sewage water from ions of hard metals were given. Selectivity of sorbents and influence for them factors of external environment were described.

В.Н. СТАЦЮК, Л.А. ФОГЕЛЬ, О. АХМЕТ, Ж.Ж. ТИЛЕПБЕРГЕН

ЭЛЕКТРОДНЫЕ РЕАКЦИИ ЛАТУННОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРАХ НТФ И ОЭДФ

АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», г. Алматы

Установлены особенности электродных реакций на латунном электроде в растворах, содержащих комплексоны НТФ и ОЭДФ. Проведен анализ циклических вольтамперных кривых на латунном электроде в исследуемых растворах с разными значениями начального потенциала E_n , конечного потенциала E_k , времени выдерживания и состояния поверхности электрода. Исходя из циклических вольтамперных кривых, сделан вывод о различной реакционной способности исследуемых фосфонатов и продуктов их анодных и катодных реакций на латунном электроде.

Фосфоновые кислоты и их композиции с ионами металлов находят широкое применение в качестве ингибиторов коррозии черных, цветных металлов и их сплавов. Коррозионные процессы на этих металлах имеют электрохимическую природу, основанную на протекании сопряженных катодных и анодных реакций. Известно, что использование фосфонатных ингибиторов осуществляется преимущественно за счет торможения катодных реакций [1,2]. При исследовании коррозионных процессов с участием комплексонов (НТФ и ОЭДФ) и комплексонатов принимается во внимание, как правило, изменение скорости коррозии исследуемых объектов. Однако при этом остается неясной природа наблюдаемых явлений.

Для того чтобы понять особенности влияния на коррозионные процессы НТФ и ОЭДФ, обладающие разной реакционной способностью, наиболее информативными в этом отношении могут быть электрохимические методы, в том числе циклические вольтамперные кривые. Методика проведения эксперимента описана в работе [3].

На рис. 1 (а, б, в, г, д, е) представлены циклические вольтамперные кривые, снятые на латунном электроде в растворе 0,3 М Na_2SO_4 для разных концентраций НТФ и ОЭДФ. Циклические вольтамперные кривые на рис. 1 были получены в интервале потенциалов от $E_n = 0,5$ В до конечного потенциала $E_k = -1,3$ В с последующим изменением направления развертки потенциала на противоположное. Кривая 1 на представленных рисунках получена на обновленной поверхности латунного электрода, а последующие кривые 2-7 – на необновленной поверхности этого электрода. Сопоставляя вольтамперные кривые для одинаковой концентрации ОЭДФ и НТФ ($C = 3,9 \cdot 10^{-4}$ М) в исследуемом растворе (рис. 1 а, б) следует отметить существенное отличие этих кривых. Если на циклических вольтамперных кривых для ОЭДФ (рисунок 1б) наблюдается единственный четкий выраженный максимум (А), величина тока которого увеличивается без изменения потенциала ($E = 0,05$ В) по мере последовательного снятия вольтамперных кривых, то в присутствии НТФ в аналогичных условиях максимум (А) в процессе циклирования существенно трансформируется (рис. 1а).

Вместо единственного максимума (А), полученного на обновленной поверхности латунного электрода (рис. 1а, кривая 1), на последующих кривых (2-7) наблюдаются два максимума. Первый максимум фиксируется при потенциалах более положительных, чем $E \sim 0$ В. Величина тока этого максимума систематически увеличивается по мере роста числа циклов без существенного изменения его потенциала, а другой – более слабо выраженный, с увеличением числа циклов становится более пологим, смещаясь в область более отрицательных потенциалов.

С ростом концентрации исследуемых комплексонов наблюдаемое отличие на циклических вольтамперных кривых заметно усиливается. Кроме раздвоения максимума (А), на вольтамперной кривой (рис. 1в, кривая 1) наблюдается максимум (Б) при $E = -0,65$ В. В процессе циклирования величина тока этого максимума уменьшается, достигая предельного значения. При более отрицательных потенциалах $E \sim -0,8$ В (рис. 1в) наблюдается небольшая волна, величина тока которой увеличивается с ростом концентрации НТФ. В процессе циклирования эта волна практически исчезает (рис. 1в, кривые 2-7), а вместо неё на вольтамперных кривых фиксируется волна с пологим максимумом при более отрицательных потенциалах.

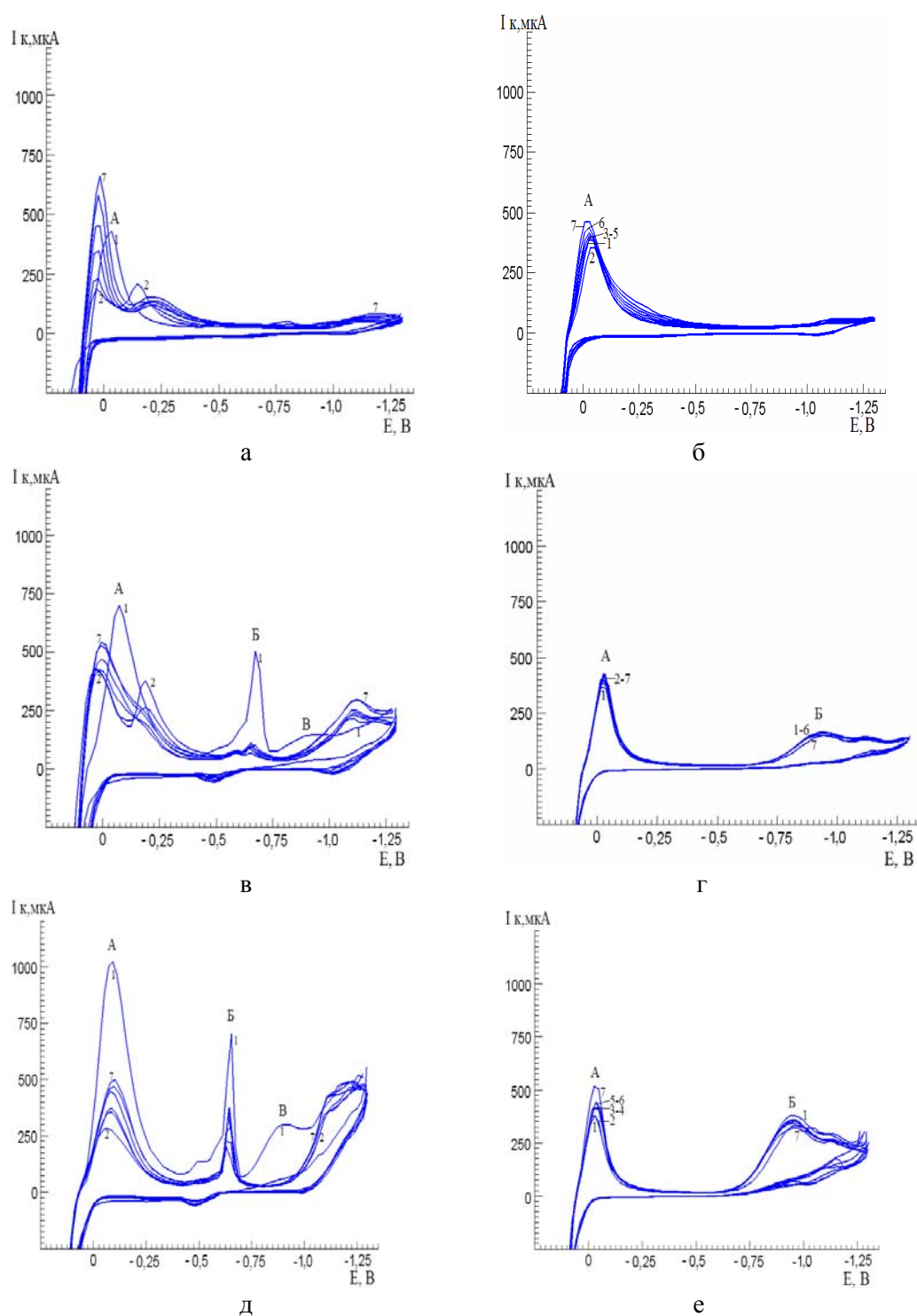


Рис.1. Циклические вольтамперные кривые латунного электрода в растворе 0,3 М Na_2SO_4 при разных концентрациях НТФ (а, в, д) и ОЭДФ (б, г, е) (М): а, б – $3,9 \cdot 10^{-4}$; в, г – $8,5 \cdot 10^{-3}$; д, е – $1,7 \cdot 10^{-2}$

В отличие от циклических вольтамперных кривых, полученных на латунном электроде в электролите $0,3 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ НТФ}$, в электролите $0,3 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ ОЭДФ}$ существенных изменений на вольтамперных кривых не наблюдается (рис.1 г). На полученных вольтамперных кривых имеет место некоторое увеличение тока при $E \sim -0,9 \text{ В}$. В том случае, когда концентрация НТФ равна $\sim 10^{-2} \text{ М}$ (рис.1д), раздвоения максимума (А) не наблюдается, как это имеет место на рис. 1(а, б). С увеличением концентрации НТФ величина тока максимумов (А), (Б) и волны (В), полученных на обновленной поверхности электрода увеличивается. Однако при повторном снятии

вольтамперной кривой на необновленной поверхности электрода величина тока максимума (А) сначала заметно уменьшается, а затем несколько увеличивается (рис.1д (кривые 2-7). В аналогичных условиях в процессе последовательного снятия катодных и анодных вольтамперных кривых в исследуемом интервале потенциалов на вольтамперных кривых, полученных из растворов, содержащих ОЭДФ (рис.1е), наблюдается лишь увеличение тока максимума (А). Пологий максимум (В) при $E = -0,95$ В с ростом концентрации ОЭДФ увеличивается.

Установлено, что изменения, наблюдаемые на катодной части циклических вольтамперных кривых из раствора, содержащего НТФ, зависят от интервала потенциалов, в котором фиксировались кривые. В том случае, если значение начального потенциала E_n смещается в область более отрицательных потенциалов от 0,5 В до -0,2 В появление двух максимумов на вольтамперных кривых $E_1 \sim 0,05$ В и $E_2 \sim 0,3$ В практически не наблюдается. В этом случае на циклических вольтамперных кривых, снятых на латунном электроде, в исследуемом диапазоне концентраций НТФ наблюдается единственный максимум тока (А), подобно максимуму, характерному для ОЭДФ. При небольших концентрациях НТФ и ОЭДФ величина тока максимума (А) на вольтамперных кривых, снятых на обновленной поверхности латунного электрода в интервале потенциалов от 0,2 В до -1,3 В, увеличивается с ростом концентрации НТФ и ОЭДФ, однако при концентрациях, больших, чем $1,3 \cdot 10^{-3}$ М, величина тока максимума (А) уменьшается. Это хорошо видно на рис.2, из зависимости величины тока максимума (А) от концентрации НТФ (кривая 1) и ОЭДФ (кривая 2).

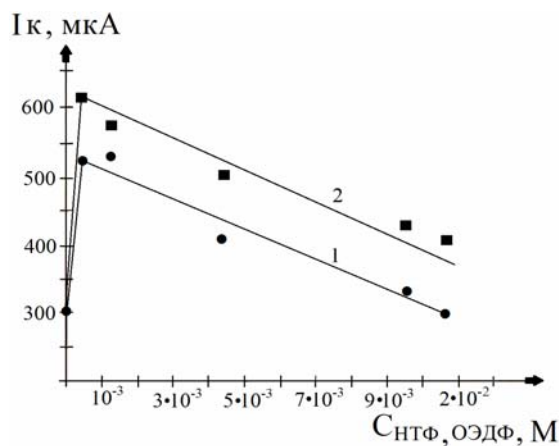
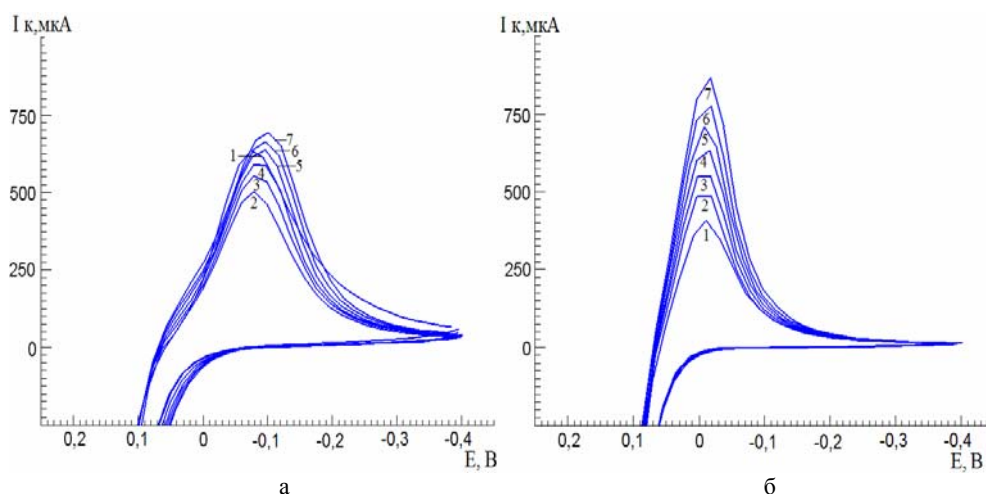


Рис.2. Изменение величины тока максимума (А) от концентрации НТФ (кривая 1) и ОЭДФ (кривая 2)



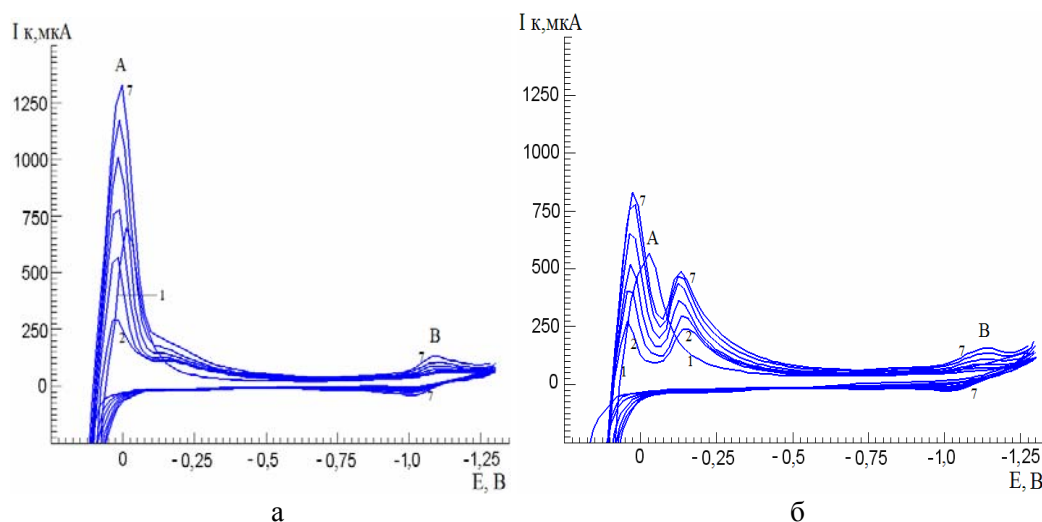
Электролит – 0,3 М Na_2SO_4 + $8,5 \cdot 10^{-3}$ М НТФ (а); 0,3 М Na_2SO_4 + $8,5 \cdot 10^{-3}$ М ОЭДФ (б).

Рис.3. Циклические вольтамперные кривые для латунного электрода в растворах НТФ и ОЭДФ в интервале потенциалов от 0,5 до -0,4 В.

Изменение конечного потенциала при постоянном значении начального потенциала приводит к существенным изменениям на циклических вольтамперных кривых. На рис. 3(а,б) приведены вольтамперные кривые, снятые от начального потенциала $E_n = 0,5$ В до конечного потенциала $E_k = -0,4$ В на латунном электроде в растворе $0,3$ М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3,2 \cdot 10^{-2}$ М НТФ (рис. 3а) и $0,3$ М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3,2 \cdot 10^{-2}$ М ОЭДФ (рис. 3б).

Согласно рис. 3 (кривые 1-7) с увеличением числа циклов величина тока максимума (А) систематически увеличивается без существенных изменений, которые наблюдаются на кривых, полученных при $E_k = -1,3$ В (рис. 1а, б, в, г, д, е). Следует отметить, что потенциал максимума (А) (рис.3а) с увеличением числа циклов имеет тенденцию смещаться в область более отрицательных потенциалов, тогда как для аналогичного максимума (рис.3б) подобного не наблюдается.

Величина тока максимумов и форма катодных кривых на циклических вольтамперных кривых зависит от времени выдерживания латунного электрода в условиях постоянства значений начального потенциала E_n и конечного потенциала E_k в растворе $0,3$ М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 1,3 \cdot 10^{-3}$ М НТФ. Так при выдерживании латунного электрода в исследуемом растворе, содержащем НТФ (рис. 4а) при $E_n = 0,5$ В и $E_k = -1,3$ В в течение 60 с. без обновления поверхности электрода наблюдаются лишь незначительные искажения на катодных циклических вольтамперных кривых в области максимума (А), которые проявляются в виде небольших максимумов при $E = -0,025$ В, $E = 0,025$ В и незначительной последующей волны при более отрицательных потенциалах (рис.4а, кривая 2).



Электролит – $0,3$ М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3,2 \cdot 10^{-3}$ М НТФ.

Рис.4. Циклические вольтамперные кривые для латунного электрода при разном времени выдерживания (с): а – 60; б – 120

Согласно рис. 4а (кривые 2-7) с увеличением числа циклов максимум тока при $E = 0,025$ В систематически увеличивается, тогда как последующая волна изменяется незначительно. При увеличении времени выдерживания до 120 с. (рис. 4б. кривая 1) вместо максимума (А) на катодных вольтамперных кривых вместо обычного максимума наблюдаются два четко выраженных максимума, величина тока которых увеличивается по мере снятия циклических вольтамперных кривых без обновления поверхности электрода.

Величина тока и форма единственного максимума (А), наблюдаемого на латунном электроде в растворе $0,3$ М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 1,3 \cdot 10^{-3}$ М ОЭДФ практически не испытывают существенных изменений от времени выдерживания электрода от 60 до 120 с. Наблюдается лишь увеличение тока максимума (А) в процессе циклирования без обновления поверхности электрода.

Обсуждение результатов.

Ранее было установлено, что электровосстановление фосфонатов НТФ и ОЭДФ на латунном и медном электродах в исследуемых растворах наблюдается при близких потенциалах [3], следовательно, основное отличие на катодной части циклических вольтамперных кривых латунного электрода в растворах, содержащих НТФ и ОЭДФ, очевидно, обусловлено различной электрохимиче-

ской активностью продуктов анодных реакций, способных восстанавливаться на поверхности латунного электрода. Об этом свидетельствует отличие циклических вольтамперных кривых, полученных на обновленной и необновленной поверхности латунного электрода в электролитах НТФ и ОЭДФ. Если значения конечного потенциала E_k оказывают влияние на ход катодных вольтамперных кривых (рис.3 а,б), то электрохимическая активность продуктов катодных реакций будет существенно отличаться. Образовавшиеся продукты этих реакций способны оказывать влияние на протекание анодных реакций на необновленной поверхности латунного электрода. Это обстоятельство, очевидно, является основной причиной появления двух максимумов, вместо одного максимума (А) (рис.1, кривая 1), на последующих вольтамперных (рис.1, кривых 2-7).

При смещении начального потенциала E_n ионизации латунного электрода в области более отрицательных значений от 0,5 до 0,2 В, величина тока восстановления образовавшихся продуктов в виде максимума (А) на циклических вольтамперных кривых понижается, и наряду с этим уменьшается величина тока максимума (В), а при начальном потенциале $E_n = 0,2В$ этот максимум практически отсутствует. Иным словами величина тока максимума (В) зависит от природы продуктов, образующих при потенциалах ионизации латунного электрода в растворе НТФ, а искажения на катодных вольтамперных кривых, полученных на необновленной поверхности латунного электрода вызваны появлением на поверхности электрода продуктов катодной реакции при потенциалах более отрицательных, чем максимум (В). В пользу вышеизложенного может служить тот факт, что при более положительных значениях E_k , чем потенциал максимум (В), искажения на вольтамперных кривых практически не наблюдаются.

В аналогичных условиях при использовании растворов, содержащих разные концентрации ОЭДФ, подобные явления отсутствуют. Это свидетельствует о том, что продукты, образующиеся при ионизации латунного электрода в растворах ОЭДФ и НТФ, обладают разной электрохимической активностью.

Влияние времени выдерживания электрода при E_n обусловлено увеличением степени заполнения латунного электрода продуктами его ионизации в исследуемых растворах (рис.4), подобно тому, как это имеет место при увеличении концентрации НТФ (рис. 1) при постоянном времени выдерживания.

Следует отметить, что в процессе ионизации латунного электрода образуются комплексы меди и цинка с НТФ и ОЭДФ с константами устойчивости $\lg K_{CuHTF}^{4-} = 17,75 \pm 0,2$; $\lg K_{CuHTF}^{4-} = 11,06 \pm 0,2$; $\lg K_{CuOЭДФ}^{2-} = 12,5 \pm 0,2$; $\lg K_{ZnOЭДФ} = 10,75 \pm 0,2$ [1,2].

С увеличением концентрации НТФ в процессе ионизации латунного электрода преимущественно образуются комплексы $CuHTF^{4-}$. Нельзя исключить, что это обстоятельство может быть причиной отсутствия искажений на вольтамперных кривых при концентрации НТФ $10^{-2}М$ в области потенциала максимума (А) при заполнении поверхности исследуемого электрода комплексами меди с НТФ (рис.1д).

Отличие циклических вольтамперных кривых на латунном электроде в растворах НТФ и ОЭДФ, очевидно, связано с разной поверхностной активностью, как исходных компонентов, так и продуктов анодных и катодных реакций. Известно, что НТФ и его комплексные соединения обладают высокой поверхностной активностью к элементной меди.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов Ю.И. Роль комплексообразования в ингибировании коррозии // Защита металлов. 1990. Т. 26, №6. С. 954-964.
2. Кузнецов Ю.И., Раскольников А.Ф. Роль природы лигандов в ингибировании коррозии металлов фосфатами // Защита металлов. 1992. Т. 28. №5. С. 707-724.
3. Стацюк В.Н., Фогель Л.А., Тилепберген Ж.Ж., Ахмет О. Влияние нитрилтриметиленфосфоновой кислоты на электродные реакции на латунном и медном электродах // Известия НАН РК (сер. хим.). 2011. № 1. С.54-58.

REFERENCES

1. Kuznecov Ju.I. *Zawita metallov*, **1990**, 26, 954-964 (in Russ.).
2. Kuznecov Ju.I., Raskol'nikov A.F. *Zawita metallov*, **1992**, 28, 707-724(in Russ.).
3. Statsjuk V.N., Fogel' L.A., Tilepbergen Zh.Zh., Ahmet O. *Izvestija NAN RK (ser. him.)*, **2011**, 391, 54-58 (in Russ).

Стацюк В.Н., Фогель Л.А., Ахмет О., Тілепберген Ж.Ж.

НТФ ЖӘНЕ ОЭДФ ЕРІТІНДІСІНДЕГІ ЛАТУНЬ ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ ЭЛЕКТРОДТЫ РЕАКЦИЯЛАРЫ

Құрамында НТФ және ОЭДФ комплексондары бар ерітінділерде латунь электродындағы электродты реакциялардың ерекшеліктері анықталды. Зерттеліп отырған ерітіндіде бастапқы әлеуеттің E_n және соңғы әлеуеттің E_k , уақыт ұстауына және электрод бетінің жағдайына байланысты латунь электродының циклды вольтамперлі қисықтары жүргізілді. Циклды вольтамперлі қисықтарға қарап, латунь электродындағы әртүрлі реакциялық қабілеттері зерттеліп жатқан фосфонаттардың және өнімдердің, олардың анодты және катодты реакцияларына қорытынды жасалды.

Statsjuk V. N., Fogel L.A., Ahmet O., Tilepbergen G. G.

ELECTRODE REACTIONS OF THE BRASS ELECTRODE IN SOLUTIONS OF NTF AND OEDF

Features of electrode reactions on a brass electrode in the solutions containing of nitriltrimetilenphosphonic acid (NTF) and oxyethylbiphosphonic acid (OEDF) are established. The analysis of cyclic potentiodynamic curves on a brass electrode in investigated solutions with different values of initial potentials and final potentials, time of keeping and the condition of the electrode surface was carried out. On the basis of cyclic potentiodynamic curves, the conclusion on various reactionary ability of investigated phosphonic acids and products of their anode and cathodic reactions on a brass electrode was drawn.

В.Н. СТАЦИОК, Л.А. ФОГЕЛЬ, О. АХМЕТ, Ж.Ж. ТИЛЕПБЕРГЕН

ЭЛЕКТРОДНЫЕ РЕАКЦИИ МЕДНОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРАХ НТФ И ОЭДФ

АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», г. Алматы

Представлены экспериментальные данные по электродным процессам, протекающим на медном электроде в растворе сульфата натрия с различными концентрациями нитрилтриметиленфосфоновой кислоты (НТФ) и оксиэтилдифосфоновой кислоты (ОЭДФ). Установлена электрохимическая активность используемых фосфанатов на медном электроде.

Ранее нами было установлено влияние нитрилтриметиленфосфоновой кислоты (НТФ) на электродные реакции латунного и медного электродов [1,2]. Представляет интерес выяснить влияние оксиэтилдифосфоновой кислоты (ОЭДФ) на электродные реакции медного электрода в аналогичных условиях.

Электрохимическое исследование проводили на потенциостате АСМ GILLAC (Великобритания) в трёхэлектродной электрохимической ячейке при 25⁰С. Рабочим электродом служил медный дисковый электрод с видимой поверхностью 0,25 см². В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод с поверхностью 2 см², а электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод Ag/AgCl, нас. KCl. Фоновым электролитом был раствор 0,3 М Na₂SO₄.

На рис. 1 (а,б) приведены циклические вольтамперные кривые на медном электроде в растворе 0,3 М Na₂SO₄ в присутствии 3,9·10⁻⁴ М и 8,5·10⁻³ М ОЭДФ в интервале потенциалов от 0,2 до -1,3 В с последующим изменением направления развертки потенциала на противоположное с достижением начального потенциала. Кривая 1 на рис. 1а,б была получена на обновленной поверхности медного электрода, а последующие кривые 2-7 – на необновленной поверхности, которая может быть покрыта продуктами анодных и катодных реакций меди и комплексоната.

Согласно рис. 1а (кривые 1-7), с увеличением числа циклов при концентрации ОЭДФ 3,9·10⁻⁴ М максимум тока (А) при E = -50 мВ уменьшается, а при более высоких концентрациях ОЭДФ наблюдается противоположная тенденция, максимум (А) растет при увеличении числа циклов без обновления поверхности электрода. Это хорошо видно на рис. 1б (кривые 1-7).

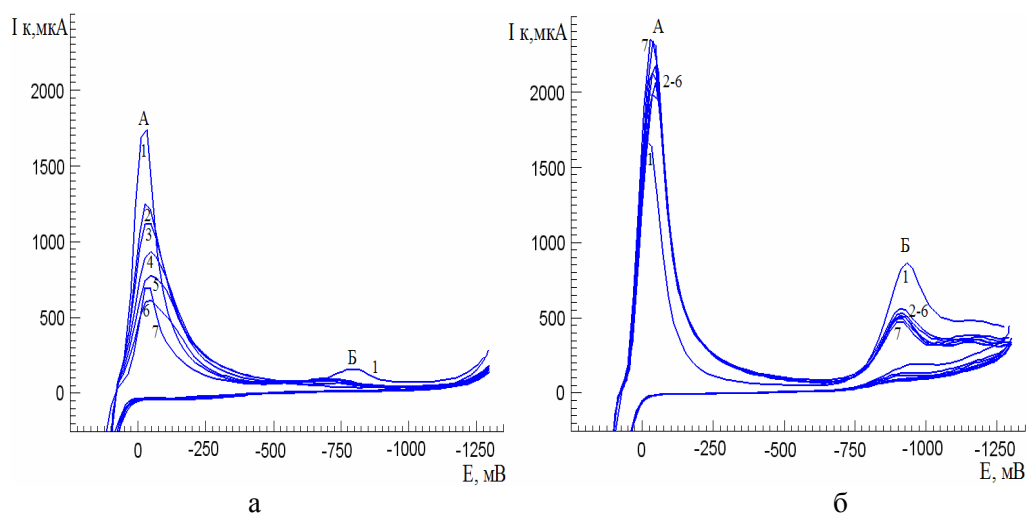


Рис.1. Циклические вольтамперные кривые на медном электроде в растворе 0,3 М Na₂SO₄ при разных концентрациях ОЭДФ (М): а – 3,9·10⁻⁴, б – 8,5·10⁻³