

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА

Odesa National University Herald

•

**Вестник Одесского
национального университета**

•

ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Серія: Хімія

Науковий журнал
Виходить 4 рази на рік
Серія заснована у липні 2000 р.

Том 19, випуск 3(51) 2014

Одеса
ОНУ
2014

Засновник та видавець:

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Редакційна колегія журналу:

І.М. Коваль (*головний редактор*), О.В. Запорожченко (*заступник головного редактора*), В.О. Іваниця (*заступник головного редактора*), Є.Л. Стрельцов (*заступник головного редактора*), С.М. Андрієвський, Ю.Ф. Ваксман, В.В. Глебов, Л.М. Голубенко, Л.М. Дунаєва, В.В. Заморов, В.Є. Круглов, В.Г. Кушнір, В.В. Менчук, О.В. Сминтина, В.І. Труба, О.В. Тюрін, Є.А. Черкез, Є.М. Черноіваненко

Відповідальний за випуск – Р.Є. Хома

Редакційна колегія серії:

С. А. Андронаті, акад. НАН України, д-р хім. наук; В. Ф. Анікін, д-р хім. наук, професор; І. С. Волошановський, д-р хім. наук, професор; Б. М. Галкін, д-р біол. наук, професор; Г. Л. Камалов, акад. НАН України, д-р хім. наук, професор; Т. Л. Ракитська, д-р хім. наук, професор (*науковий редактор*); В. Ф. Сазонова, д-р хім. наук, професор; І. Й. Сейфулліна, д-р хім. наук, професор (*науковий редактор*); О. О. Стрельцова, д-р хім. наук, професор; Р. Є. Хома, доцент, канд. хім. наук (*відповідальний секретар*)

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу інформації
Серія КВ № 11461 від 7.07.2006 р.

Затверджено до друку вченою радою Одеського національного
університету імені І. І. Мечникова
Протокол № 3 від 25.11.2014 р.

**Відповідно до постанови Президії ВАК України №1-05/3 від 08.07.2009 р.
науковий журнал «Вісник Одеського національного університету. Хімія»
входить до Переліку наукових фахових видань України**

ЗМІСТ

О. Е. Марцинко

2-ГІДРОКСИПРОПІЛЕН-1,3-ДІАМІНТЕТРААЦЕТАТОГЕРМАНАТИ:
СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ, ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ..... 6

А. А. Еннан, Р. М. Длубовський, Н. Н. Абрамова, Р. Є. Хома

ХЕМОСОРБЦІЯ ОКСИДУ СІРКИ (IV) ВОЛОКНИСТИМИ МАТЕРІАЛАМИ,
ІМПРЕГНОВАНИМИ ПОЛІЕТИЛЕНПОЛІАМІНОМ.
2. ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ПЕРЕДАДСОРБЦІЇ ПАРИ ВОДИ НА ХЕМОСОРБЦІЮ SO₂
ВОЛОКНИСТИМИ МАТЕРІАЛАМИ..... 20

О. В. Перлова, В. В. Чернецька

КОЛОЇДНО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СУСПЕНЗІЙ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ
ФОСФІНОКСИДУ РІЗНОРАДИКАЛЬНОГО В ПАРАФІНІ..... 31

А. В. Єгорова, Г. А. Федосенко, К. О. Вітюкова, С. М. Кашуцький, Г. В. Мальцев

ВАЛІДАЦІЯ МЕТОДИКИ ВЕРХ ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛИШКОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ
КЛОФЕЛІНУ ГІДРОХЛОРИДУ З ПОВЕРХОНЬ ФАРМОБЛАДНАННЯ..... 40

О. Ю. Ляпунов

МОЛЕКУЛЯРНІ КЛІПСИ НА ОСНОВІ КРАУН-ЕТЕРІВ: ПОТЕНЦІЙНІ РЕЦЕПТОРИ
ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ КАТІОНІВ Sr²⁺..... 52

А. А. Еннан, І. І. Шихалєєв, Г. М. Шихалєєва, В. В. Адобовський, Г. М. Кірюшкіна

ПРИЧИНИ І НАСЛІДКИ ДЕГРАДАЦІЇ КУЯЛЬНИЦЬКОГО ЛИМАНУ(ПІВНІЧНО-
ЗАХІДНЕ ПРИЧОРНОМОР'Я, УКРАЇНА)..... 60

О. М. Нікіпелова

РЕЗУЛЬТАТИ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ БЕНТОНІТУ ДАШУКОВСЬКОГО
РОДОВИЩА..... 70

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ..... 77

СОДЕРЖАНИЕ

Е. Э. Марцинко 2-ГИДРОКСИПРОПИЛЕН-1,3-ДИАМИНТЕТРААЦЕТАТОГЕРМАНАТЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ.....	6
А. А. Эннан, Р. М. Длубовский, Н. Н. Абрамова, Р. Е. Хома ХЕМОСОРБЦИЯ ОКСИДА СЕРЫ (IV) ВОЛОКНИСТЫМИ МАТЕРИАЛАМИ, ИМПРЕГНИРОВАННЫМИ ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОМ. 2. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕАДСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ НА ХЕМОСОРБЦИЮ SO ₂ ВОЛОКНИСТЫМИ МАТЕРИАЛАМИ.....	20
О. В. Перлова, В. В. Чернецкая КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИЙ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ФОСФИНОКСИДА РАЗНОРАДИКАЛЬНОГО В ПАРАФИНЕ.....	31
А. В. Егорова, А. А. Федосенко, Е. О. Витюкова, С. Н. Кашуцкий, Г. В. Мальцев ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИКИ ВЭЖХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ КЛОФЕЛИНА ГИДРОХЛОРИДА С ПОВЕРХНОСТЕЙ ФАРМОБОРУДОВАНИЯ.....	40
А. Ю. Ляпунов МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КЛИПСЫ НА ОСНОВЕ КРАУН-ЭФИРОВ: ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ РЕЦЕПТОРЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КАТИОНОВ Sr ²⁺	52
А. А. Эннан, Г. Н. Шихалева, И. И. Шихалеев, В. В. Адобовский, А. Н. Кирюшкина ПРИЧИНЫ И ПОСЛЕДСТВИЯ ДЕГРАДАЦИИ КУЯЛЬНИЦКОГО ЛИМАНА (СЕВЕРО-ЗАПАДНОЕ ПРИЧЕРНОМОРЬЕ, УКРАИНА).....	60
Е. М. Никпелова РЕЗУЛЬТАТЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ БЕНТОНИТА ДАШУКОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ	70
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ.....	77

CONTENT

E. E. Martsinko 2-HYDROXYPROPYL-1,3-DIAMINETETRAACETAGERMANATICS: SYNTHESIS, PROPERTIES, STRUCTURAL FEATURES	6
A. A. Ennan, R. M. Dlubovskiy, N. N. Abramova, R. E. Khoma CHEMISORPTION OF SULFUR DIOXIDE BY POLYETHYLENEPOLYAMINE IMPREGNATED FIBROUS MATERIALS. 2. THE STUDY OF WATER VAPOR INFLUENCE ON PREADSORPTION SO ₂ CHEMISORPTION BY FIBROUS MATERIALS	20
O. V. Perlova, V. V. Chernetskaya COLLOIDAL-CHEMICAL PROPERTIES OF THE SUSPENSIONS OF DIFFERENT RADICAL PHOSPHINE OXIDE IN PARAFFIN SOLID SOLUTIONS	31
A. V. Yegorova, G. A. Fedosenko, K. O. Vityukova, S. N. Kashutskyy, G. V. Maltsev VALIDATION HPLC METHOD FOR THE DETERMINATION OF CLONIDINE HYDROCHLORIDE RESIDUES FROM PHARMACEUTICAL MANUFACTURING EQUIPMENT	40
A. Yu. Lyapunov MOLECULAR CLIPS BASED ON THE CROWN ETHERS: PROSPECTIVE RECEPTORS FOR THE Sr ²⁺ CATIONS REMOVAL	52
A. A. Ennan, I. I. Shykhalyeyev, G. N. Shykhalyeyeva, V.V. Adobovsky, A.N. Kiryushkina EFFECTS OF KUYALNIK ESTUARY DEGRADATION (NORTHWEST BLACK SEA REGION, UKRAINE)	60
E. M. Nikipelova THE RESULTS OF PHYSICO-CHEMICAL STUDIES OF BENTONITE OF DASHUKOVSKIY FIELD	70
INFORMATION FOR AUTHORS	77

Цель данной работы – на основании массива экспериментальных данных разработать оптимальные методики синтеза ряда 2-гидроксипропилен-1,3-диамин-N,N,N',N'-тетраацетатогерманатов s-, d-, f-металлов, охарактеризовать их совокупностью физико-химических методов исследования, проследить зависимость типа образующихся гетерометаллических координационных соединений от электронного строения второго металла.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных веществ в работе использованы GeO_2 «ос.ч.», соли металлов марки «х.ч.» – KHCO_3 , NaHCO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; ацетаты лантанидов синтезированы из соответствующих оксидов; а также 2-гидроксипропилен-1,3-диамин-N,N,N',N'-тетраацетатогерманатная кислота ($\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_9\text{N}_2$, $M=322$ г/моль; «Sigma-Aldrich», 99%):

Опираясь на факт существования в системах GeO_2 – комплексон – вода устойчивых комплексных германатных кислот с мольным соотношением Ge: L=1:1 [7], синтез соответствующих координационных соединений германия с H_5Hpdta осуществлен в несколько этапов. На первом получали *рабочий раствор*: к смеси навесок 0.314 г (3 ммоль) диоксида германия и 0.966 г (3 ммоль) H_5Hpdta добавляли 300 мл воды, упаривали на водяной бане при 80-90°C до 60 мл в течение 1,5 ч.

Гетерометаллические соединения синтезировали добавлением к рабочему раствору при комнатной температуре 3 ммоль солей металлов (ацетатов Co^{2+} (1), Ni^{2+} (2), Cu^{2+} (3), Zn^{2+} (4), La^{3+} (5), нитрата Cr^{3+} (6), ацетатов Pr^{3+} (7), Nd^{3+} (8), Sm^{3+} (9), Eu^{3+} (10), Gd^{3+} (11), Tb^{3+} (12), Dy^{3+} (13), Ho^{3+} (14), Er^{3+} (15), Tm^{3+} (16), Yb^{3+} (17), Lu^{3+} (18), карбонатов Mg (19), Ca (20), Sr (21), Ba (22)) либо небольших порций NaHCO_3 (23), KHCO_3 (24) до pH~5. Через 1-3 суток из растворов выпадали осадки соответствующих комплексных соединений (выход 65-75% от теоретического), которые отделяли на фильтре Шотта, промывали холодной водой и сушили при комнатной температуре до постоянной массы.

Синтез комплексной 2-гидроксипропилен-1,3-диаминтетраацетато-германатной (IV) кислоты проводили двумя способами.

Способ 1. К смеси сухих навесок, состоящей из эквимолярного количества (по 2 ммоль) H_5Hpdta и GeO_2 добавляли 200 мл воды и нагревали до кипения. Взвесь кипятили при постоянном перемешивании до полного растворения реагентов и упаривали на водяной бане при $t = 80^\circ\text{C}$ в течение 1,5 часа до 50 мл. Через сутки выпадал белый осадок 25. Выход 70% от теоретического.

Способ 2. К взвеси H_5Hpdta (2 ммоль в 200 мл горячей воды) добавляли эквимолярное количество GeCl_4 (0,24 мл), погружая пипетку в кипящий раствор. Полученный через 10 минут прозрачный раствор упаривали на водяной бане до 50 мл. Через сутки выпадал белый осадок 25. Выход 74%.

Пригодные для рентгеноструктурного анализа кристаллы комплексов 3, 4, 5 и 8 получены из реакционной среды при добавлении к соответствующим водным растворам ацетонитрила (3:1). Кристаллы 12 и 17 получены комбинаторно-химическим методом из серии растворов различной концентрации при постоянной температуре 20 °C.

Результаты и их обсуждение

На основании элементного анализа продуктов синтеза 2-гидроксипропилен-1,3-диаминтетраацетатогерманатов **1-18** [8] установлено, что во всех случаях образуются соединения состава Ge : M : N = 1 : 1 : 2 (M=Co, Ni, Cu, Zn, La, Cr, Pr, Nd, Sm-Lu). Следовательно, в указанных комплексах H_3Npdta проявляет себя как дитопный лиганд, связывая координационные сферы германия и второго металла.

Термическое разложение комплексов с d-металлами начинается с эндотермического эффекта, при котором происходит удаление определенного числа молекул воды (табл. 1). Термораспад комплекса с медью отличается от остальных наличием двух эндоэффектов в интервале 80-230°C и 230-280°C, температуры максимумов которых свидетельствуют об удалении сначала кристаллизационной, а затем координированной воды. Продукты глубокого термического распада (1000 °C) в соответствии с их массой представляют собой смесь оксидов германия (IV) и d-металла.

Таблица 1

Результаты исследования термической устойчивости 2-гидроксипропилендиаминтетраацетатов германия и d-металлов

Второй металл	Характер и температурные интервалы протекающих процессов						
	n H ₂ O			Термодеструкция		Остаток	
	t _{max} (ДТА), °C	Δm ТГ, %	Δm P*, %	t _{max} (ДТА), °C	Δm ТГ, %	m ТГ, %	m P, %
Co	80-230 (120↓)	21.25 n=8	21.30	360-460 (410↑) 530-740 (580↑) 740-900 (870↑)	48.50	30.00	30.36 GeO ₂ =17.68 CoO=12.68
Ni	70-230 (130↓)	21.20 n=8	21.30	400-520 (430↑) 540-700 (590↑)	39.00	30.50	30.36 GeO ₂ =17.68 NiO=12.68
Cu	80-230 (130↓) 230-280 (260↓)	9.70 n=3 6.40 n=2	9.63 6.42	400-500 (440↑)	34.00	33.00	32.92 GeO ₂ =18.65 CuO=14.27
Zn	80-230 (130↓)	21.00 n=8	21.08	380-480 (450↑)	29.00	31.00	31.05 GeO ₂ =17.50 ZnO=13.55
Cr	100-280 (220↓)	7.00 n=2	7.04	480-570 (500↑)	30.00	35.00	35.30 GeO ₂ =20.45 $\frac{1}{2}$ Cr ₂ O ₃ =14.85
La	100-250 (220↓)	14.00 n=5	13.80	280-420 (400↑) 420-540 (430↑) 540-700 (650↑)	36.00	41.00	41.01 GeO ₂ =16.03 $\frac{1}{2}$ La ₂ O ₃ =24.8

*P – рассчитанное значение

В ИК-спектрах исследуемых соединений наблюдается одна полоса $\nu(\text{CH})$, смещенная по сравнению со спектром лиганда с 3000 до $\sim 2990 \text{ см}^{-1}$, следовательно, в их молекулах оба атома азота координированы. Это находит подтверждение и в появлении в ИК-спектрах полосы $\nu(\text{Ge-N}) \sim 640 \text{ см}^{-1}$.

Присутствие в ИК-спектрах комплексов по две полосы в области $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ ($1682\text{-}1667$ и $1615\text{-}1600 \text{ см}^{-1}$) и $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ ($1398\text{-}1340$ и $1358\text{-}1300 \text{ см}^{-1}$) было отнесено за счет карбоксилатных групп, связанных с германием и d-металлом [7-9]. Комплексы не содержат свободной группы COOH , на что указывает отсутствие полосы $\nu(\text{C=O})$, имеющейся в ИК-спектре комплексона (1700 см^{-1}). В отличие от соединений с Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , в ИК-спектрах комплексов с La^{3+} и Cr^{3+} отмечена полоса деформационных колебаний мостиковой OH -группы 1000 см^{-1} .

Структурные единицы кристалла комплекса с медью **3** – биядерные гетерометаллические комплексные молекулы $[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ge}(\mu\text{-Hpdt})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]$ (рис. 1) и три молекулы кристаллизационной воды [10].

Атомы германия и меди связаны атомом кислорода *изо*-пропанольной группы полностью депротонированного лиганда Hpdt^{5-} . В координационную сферу атомов Ge и Cu входят по одному атому азота и по два карбоксильных атома кислорода четырех ацетатных ветвей гептадентатного лиганда Hpdt^{5-} . Координационный полиэдр атома Ge дополняется до искаженного октаэдра атомами кислорода концевых гидроксогрупп и молекулы воды.

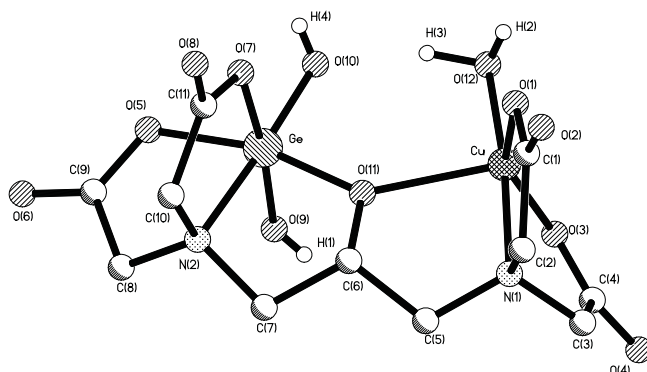


Рис. 1. Кристаллическая структура комплексной молекулы $[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ge}(\text{Hpdt})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]$

Координационный полиэдр атома Cu достраивается до вытянутой тетрагональной пирамиды (ТП) (4+1) атомом кислорода молекулы воды в экваториальной плоскости; в апикальной вершине – мостиковый атом кислорода.

В кристалле молекулы объединены водородными связями непосредственно и через молекулы воды с образованием трехмерного каркаса.

Аналогичный рассмотренному биядерный фрагмент (рис. 2) сохраняется и в тетрамерном комплексе $[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-Hpdt})_2\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \times 12\text{H}_2\text{O}$ (**4**), который формируется за счет мостиковой карбоксильной группы [11]. Искаженный октаэдр каждого атома Zn достраивается атомами кислорода двух молекул воды на существенно различающихся расстояниях. Структурные элементы объединены водородными связями с образованием каркаса.

Тетрамёрный комплекс укреплен в кристалле **4** двумя внутримолекулярными ВС, образованными атомами водорода концевых гидроксильных групп и кислорода молекул воды, связанных соответственно с атомами Ge и Zn.

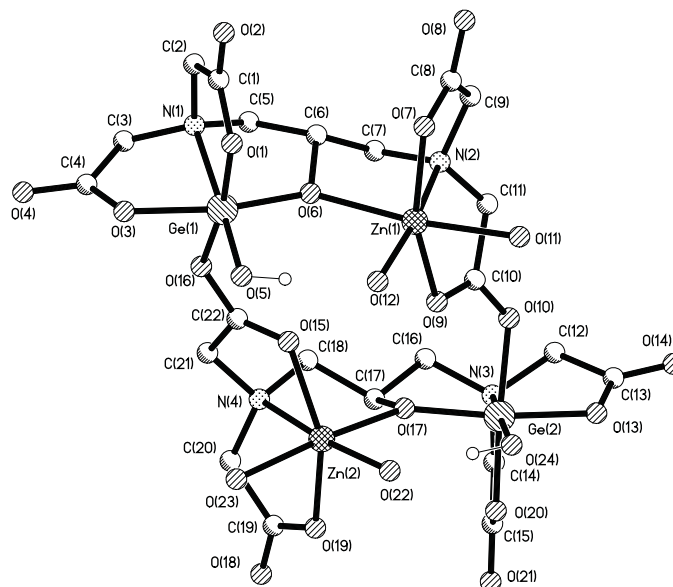


Рис. 2. Кристаллическая структура тетрамера $[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-Npda})_2\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$

Таким образом, два переходных металла (Cu в **3** и Zn в **4**) образуют, соответственно, би- и тетраядерные молекулы различного строения, в которых лиганд выполняет мостиковую функцию, но проявляет при этом различную дентатность.

Практически одинаковые частоты ν_{as} и ν_{s} , ответственные за колебания карбоксилатных групп в ИК-спектрах 2-гидроксипропилен-1,3-диамин-тетраацетатогерманатов Co(II), Ni(II), Zn(II) позволяют предположить, что по структуре они наиболее близки. Это находится в соответствии с характером их термического разложения, а также с данными СДО комплексов германия с кобальтом и никелем. В спектрах диффузного отражения для первого наблюдаются две полосы, соответствующие переходам ${}^4\text{T}_{1\text{g}}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2\text{g}}(7900 \text{ см}^{-1})$ и ${}^4\text{T}_{1\text{g}}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1\text{g}}(\text{P})(18630 \text{ см}^{-1})$, а для второго – три $8740 \text{ см}^{-1}({}^3\text{A}_{2\text{g}} \rightarrow {}^3\text{T}_{2\text{g}})$, $15150 \text{ см}^{-1}({}^3\text{A}_{2\text{g}} \rightarrow {}^3\text{T}_{1\text{g}})$ и $23910 \text{ см}^{-1}({}^3\text{A}_{2\text{g}} \rightarrow {}^3\text{T}_{1\text{g}}(\text{P}))$ [12], что свидетельствует об октаэдрической геометрии координационных полиэдров кобальта и никеля.

Отличия в структурах **3** и **4**, по-видимому, связаны с особенностями их электронного строения как комплексообразователей: геометрическая лабильность координационного окружения Cu^{2+} , склонность к искажению полиэдра, обусловленная эффектом Яна-Теллера и стабильная d^{10} конфигурация Zn^{2+} .

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что координационные соединения **1**, **2** и **4** имеют однотипное строение – им соответствует молекулярная формула $[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-Npda})_2\text{M}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \times 12\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$.

При расшифровке структуры гетероядерного комплекса с лантаном **5** установлено, что данное соединение построено из комплексных биядерных молекул $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-Hpdta})(\mu\text{-OH})\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**5**) (рис. 3) и молекул кристаллизационной воды [13]. Атомы германия и лантана связаны мостиковым атомом кислорода гидролиганда и депротонированным атомом кислорода *изо*-пропанольной группы полностью депротонированного лиганда Hpdta^{5-} . В координационную сферу атома Ge и La входят по одному атому азота и по два карбоксильных атома кислорода четырех ацетатных ветвей гептадентатного лиганда Hpdta^{5-} . Координационный полиэдр атома Ge дополняется до искаженного октаэдра атомом кислорода концевой гидроксигруппы, атома La – до девятивершинника атомами кислорода четырех молекул воды.

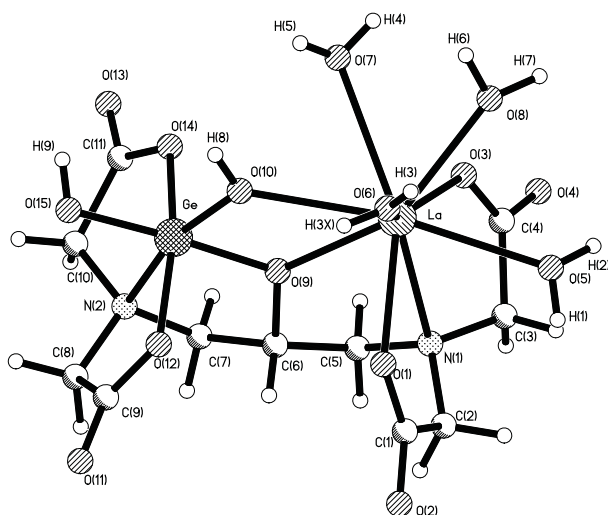
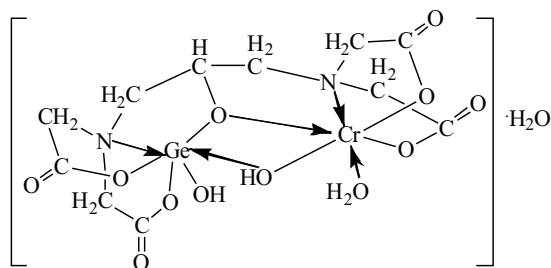


Рис. 3. Кристаллическая структура комплексной молекулы $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-Hpdta})(\mu\text{-OH})\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4]$

В соответствии с данными ИК-спектроскопии и термогравиметрии пространственная организация и набор донорных атомов в координационной сфере германия в гетероядерном комплексе с хромом сохраняются такими же, как и с лантаном $[(\text{OH})\text{Ge}(\mu\text{-Hpdta})(\mu\text{-OH})\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})] \times \text{H}_2\text{O}$ (**6**). Учитывая валентное состояние хрома равное трем и возможное для него координационное число – шесть, можно предположить, что его полиэдр формируется за счет трех валентных связей с кислородами двух карбоксильных групп лиганда и мостиковой гидроксигруппы, а также трех координационных связей с атомом азота и кислородами мостиковой депротонированной гидроксигруппы лиганда и молекулы воды (см. схему ниже).

При сравнении термогравиграмм двенадцати полученных разнометалльных 2-гидроксипропилен-1,3-диаминтетраацетатогерманатов лантанидов **7-18** (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+}) установлено, что все комплексы являются кристаллогидратами.



При термическом разложении комплексонов празеодима, неодима и самария в интервале 80-130°C наблюдается эндотермический эффект, при котором происходит удаление одной молекулы кристаллизационной воды, в то время как для других комплексов этот процесс протекает при более высокой температуре (90-170°C) с удалением двух молекул H₂O. Далее, на термограммах всех соединений наблюдается эндоэффект с убылью массы, соответствующей отделению еще трех молекул воды в несколько различающемся интервале температур: 130-250°C для комплексов Pr, Nd, Sm и 170-260°C для Eu-Lu. В среднем температура этого процесса свидетельствует о внутрисферном характере удаляемой воды. Дальнейшее термическое разложение двенадцати комплексов сопровождается рядом экзоэффектов с окислительной термодеструкцией комплексов. Продукты их глубокого термического распада при 1000°C в соответствии с их массой представляют собой смесь оксидов германия(IV) и лантанида.

Одинаковый состав и обнаруженные лишь незначительные различия в характере термического разложения гетероядерных комплексов германия с лантанидами начала (Pr, Nd, Sm), а также середины и конца ряда (Eu-Lu), косвенно указывают на образование соединений сходного строения. В основном это подтверждается и сравнительным анализом их ИК-спектров. Так, в спектрах всех соединений наблюдаются полосы $\nu(\text{CH})$, смещенные по сравнению со спектром H₅Hpdta с 3008 до ~2990 см⁻¹, $\nu(\text{Ge-N}) \sim 640$ см⁻¹ и $\nu(\text{Ln-N}) \sim 530$ см⁻¹, свидетельствующие о координации двух атомов азота лиганда [2, 141]. Комплексы не содержат свободных карбоксильных групп, на что указывает отсутствие полосы $\nu(\text{C=O})$, имеющейся в ИК-спектре H₅Hpdta (1700 см⁻¹) и наличие полос карбоксилатных ионов, связанных с германием и лантанидом в области 1640 и 1580 см⁻¹ ($\nu_{\text{as}} \text{COO}$), 1405 и 1365 см⁻¹ ($\nu_{\text{s}} \text{COO}$).

Однако, кроме присутствующих в ИК-спектрах всех комплексов полос $\nu(\text{OH})$ в области 3500-3300 см⁻¹ и деформационных колебаний мостиковой OH-группы при 1000 см⁻¹, в спектрах соединений с празеодимом, неодимом, и самарием наблюдается узкая полоса валентных колебаний $\nu(\text{OH}) = 3550$ см⁻¹. Следовательно, при общем подобии строения всех комплексов, в структуре групп комплексов Pr, Nd, Sm и Eu-Lu имеются различия, выявленные в результате PCA соединений с неодимом, тербием и иттербием.

Разнометалльный комплекс [Ge(OH)(μ-Hpdta)(μ-OH)Nd(OH)(H₂O)₃] (**8**) построен из комплексных биядерных молекул, аналогичных молекулам соединения **5** (рис. 3) [14], с той разницей, что координационное число атома Nd дополняется до 9 атомами кислорода концевой гидроксогруппы и трех молекул воды.

Строение биядерного гетерометаллического комплекса $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-Hnpdta})(\mu\text{-OH})\text{Nd}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3] \times \text{H}_2\text{O}$ (**8**) в общих чертах сходно со структурой соединений $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-Hnpdta})(\mu\text{-OH})\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$ (**12**), Yb (**17**)). Это относится и к координационной сфере октаэдра GeNO_5 , и к функции лиганда-комплексона. Основное различие заключается в том, что в структурах **12** и **17** лиганд Hnpdta^{5-} полностью депротонирован. Это компенсируется отсутствием концевых гидроксолигандов при атомах тербия и иттербия, присутствующего в комплексе с неодимом. Кроме того, в этих соединениях присутствуют две кристаллизационные молекулы воды (а не одна, как в комплексе неодима), что влияет на упаковку структурных единиц в кристаллах. В координационных полиэдрах атомов Ln трех соединений при переходе от начала (Nd) к середине (Tb) и концу (Yb) ряда лантанидов в результате «лантанидного сжатия» уменьшаются соответствующие расстояния: Ln-N 2.807(3) (Nd), 2.670(3) (Tb) и 2.628(3) Å (Yb); Ln-O 2.362(2)-2.723(2), 2.302(3)-2.445(3) и 2.255(2)-2.405(2) Å соответственно.

Присутствие дополнительной кристаллизационной молекулы воды в данных комплексах по сравнению с комплексом неодима приводит к принципиальному различию в упаковке структурных единиц в кристаллах этих соединений: структура с Nd имеет слоистое строение, с Tb и Yb – каркасное.

На основании совокупности результатов исследования двенадцати гетерометаллических 2-гидроксипропилен-1,3-диаминтетраацетатов германия (IV) и лантанидов (Pr , Nd , Sm-Lu) различными физико-химическими методами можно сделать вывод, что все они относятся к биядерным комплексам, в которых мостиковую функцию выполняют комплексон и OH -группа, реализуется гидролизованная форма $\text{Ge}(\text{OH})_2^{2+}$. При этом с лантанидами начала ряда (Pr , Nd , Sm) выделяются в твердом виде гидроксокомплексы с комплексообразователем LnOH^{2+} , $\text{KЧ}_{\text{Ln}}=9$ и формой лиганда Hnpdta^4 , а в комплексах середины и конца ряда Eu-Lu лиганд Hnpdta^{5-} полностью депротонирован, $\text{KЧ}_{\text{Ln}}=8$, комплексообразователь – Ln^{3+} .

Полученные данные согласуются с зафиксированными особенностями гомоядерных комплексонатов лантанидов: в одинаковых условиях с лантанидами цериевой группы легко осаждаются именно гидроксокомплексы, в то время как с иттриевой преимущественно образуются более растворимые средние комплексонаты [16], что широко используется в аналитической химии.

По результатам рентгенофазового анализа 2-гидроксипропилен-1,3-диаминтетраацетатогерманаты s-металлов Mg , Ca , Sr , Ba в отличие от исходных кристаллических веществ являются рентгеноаморфными, что делает невозможным определение их структуры методом РСА. Термическое разложение этих четырех комплексов носит аналогичный характер: начинается с ряда эндотермических эффектов в интервале температур $\sim 70\text{-}280^\circ\text{C}$ (табл. 2).

В интервале $70\text{-}120^\circ\text{C}$ наблюдается убыль в массе соответствующая удалению определенного числа молекул кристаллизационной воды. Далее при $120\text{-}220^\circ\text{C}$ удаляется еще 6 молекул воды, которые более прочно связаны в комплексах. Достаточно широкий интервал данного процесса вплоть до высокой температуры может объясняться как особым способом упаковки молекул кристаллизационной воды за счет образования сильных внутри- и межмолекулярных водородных связей, так и тем, что часть из этих молекул воды может быть координирована, что отмечалось и ранее для комплексонатов металлов [9]. Затем в интервале $\sim 220\text{-}280^\circ\text{C}$ удаляется еще одна молекула воды, которая, судя по температуре удаления, координирована к германию.

Таблица 2

Результаты исследования термической устойчивости
2-гидроксипропилен-1,3-диаминтетраацетатогерманатов 19-22

Второй металл	Характер и температурные интервалы протекающих процессов						
	n H ₂ O			Термодеструкция		Остаток	
	t _{max} (ДТА), °C	Δm ТГ, %	Δm P*, %	t _{max} (ДТА), °C	Δm ТГ, %	m ТГ, %	m P, %
Mg	70-120 (100↓) 120-220 (200↓) 220-280 (260↓)	8.84, n=3 17.69, n=6 2.94, n=1	8.75 17.60 3.10	350-450 (390↑) 620-750 (650↑) 770-850 (820↑)	43.50	23.60	23.68 GeO ₂ + MgO
Ca	70-110 (100↓) 110-200 (150↓) 200-250 (230↓)	3.05, n=1 18.29, n=6 3.05, n=1	3.00 18.30 3.00	350-430 (390↑) 630-750 (680↑) 750-820 (770↑)	39.00	27.00	27.19 GeO ₂ + CaO
Sr	60-110 (100↓) 110-210 (140↓) 210-260 (230↓)	2.81, n=1 16.91, n=6 2.81, n=1	2.80 16.90 2.80	300-440 (410↑) 680-750 (720↑) 780-820 (800↑)	34.00	33.00	32.66 GeO ₂ + SrO
Ba	70-120 (100↓) 120-220 (140↓) 220-280 (250↓)	5.10, n=2 15.31, n=6 2.55, n=1	5.10 15.30 2.50	320-420 (380↑) 440-560 (470↑) 640-740 (710↑)	29.00	36.50	36.51 GeO ₂ + BaO

*P – рассчитанное значение

На наличие прочных внутри- и межмолекулярных водородных связей в данных комплексах указывает интенсивная широкая полоса в ИК-спектрах в области 3400 см⁻¹, ответственная за валентные колебания групп OH молекул воды (рис. 4).

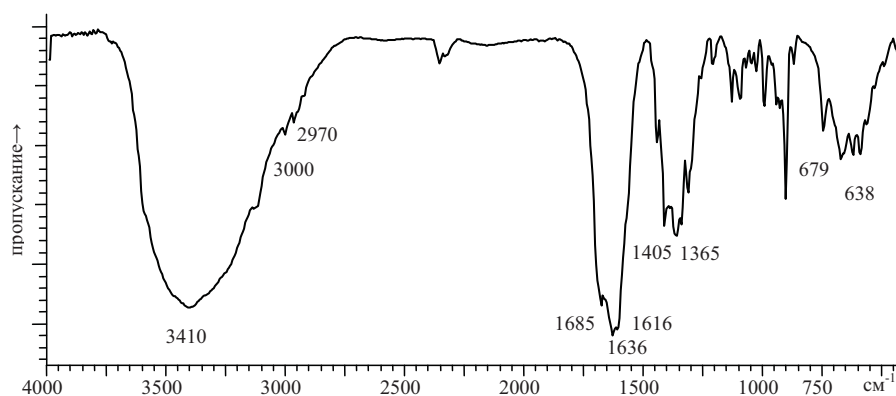
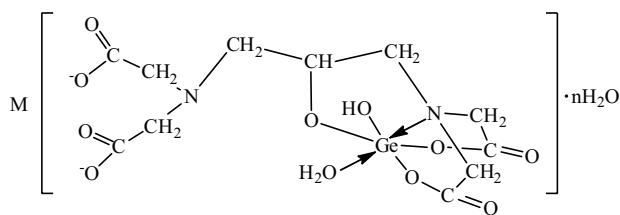


Рис. 4. ИК-спектр поглощения
2-гидроксипропилендиаминтетраацетатогерманата бария

В ИК-спектрах разнометалльных комплексов по сравнению со спектром исходной кислоты H_5Hpdta изменения претерпевают полосы поглощения карбоксильных групп: исчезает полоса валентных колебаний $C=O$ свободной карбоксильной группы 1700 см^{-1} и появляются, характерные для карбоксилатных ионов $\nu_{as}(COO)$ ($1685-1679$ и $1615-1600\text{ см}^{-1}$) и $\nu_s(COO)$ ($1405-1390$ и $1365-1350\text{ см}^{-1}$).

В отличие от ранее рассмотренных соединений с d- и f-металлами в ИК-спектрах комплексов с s-элементами наблюдается не смещение, а расщепление полосы $\nu(CN)$ (3000 и 2970 см^{-1}), что говорит о координации только одного из атомов азота лиганда. Кроме того, в спектрах присутствует четкая полоса деформационных колебаний молекул координированной воды $\delta(H_2O) \sim 1640\text{ см}^{-1}$.

По результатам совокупности физико-химических методов исследования можно сделать вывод, что 2-гидроксипропилендиаминтетраацетатогерманаты s-металлов представляют собой комплексы **19-22** катион-анионного типа: $M[Ge(OH)(Hpdta)(H_2O)] \cdot nH_2O$, $M = Mg$ (**19**), $n=9$; Ca , $n=7$ (**20**); Sr , $n=7$ (**21**); Ba , $n=8$ (**22**). Для данных соединений с учетом полученных результатов РСА по расшифровке структур комплексов германия и d- и f-металлов с H_5Hpdta можно предложить следующую схему строения:



$M = Mg, Ca, Sr, Ba$

На основании элементного анализа продуктов синтеза соединений **23-25** [8] установлено, что с натрием и калием образуются соединения состава $Ge : Na(K) : N = 1 : 2 : 2$, а для комплекса германия **25** реализуется мольное соотношение $Ge : N = 1 : 2$.

По результатам рентгенофазового анализа комплексы **23, 24** рентгеноаморфны, а **25** – кристаллический.

Термическое разложение **25** начинается с двух следующих друг за другом эндотермических эффектов в интервале температур $80-100^\circ C$ и $100-180^\circ C$, при каждом из которых в соответствии с расчетами по термогравиметрической кривой происходит удаление одной молекулы воды (табл. 3.5). Судя по температуре удаления, одна молекула воды является кристаллизационной, а другая носит внутрисферный характер. Комплексы **23, 24** также являются кристаллогидратами.

Продуктами глубокого термического распада комплексов ($1000^\circ C$) в соответствии с рассчитанной по кривой ТГ массой остатков, а также данным их рентгенофазового и элементного анализом, являются диоксид германия (**25**) либо смесь мета- и ортогерманатов натрия (**23**) и калия (**24**).

Существование в молекуле **25** неравноценных карбоксильных и карбоксилатных групп однозначно определяется присутствием полос, $\nu(C=O) = 1700\text{ см}^{-1}$, а также $\nu_{as}(COO) = 1686\text{ см}^{-1}$ и $\nu_s(COO) = 1393\text{ см}^{-1}$ и $\nu(C-O)$ алколятного типа 1050 см^{-1} при отсутствии деформационных колебаний $C-OH$. Вывод о связывании депрото-

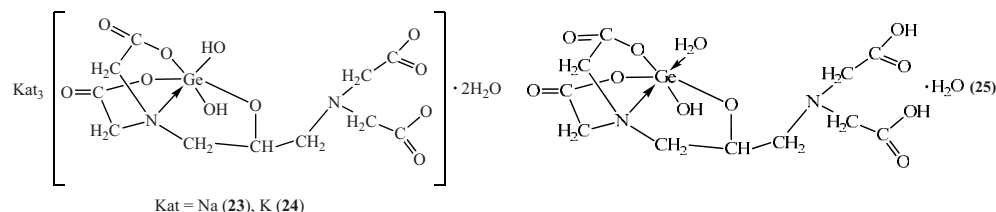
нированной гидроксильной и карбоксилатных групп лиганда с германием был сделан на основании появления в ИК-спектре **25** новой полосы валентных колебаний связи Ge-O при 663 см⁻¹.

В ИК-спектре комплекса была обнаружена еще одна полоса 880 см⁻¹, отнесенная к деформационным колебаниям группы Ge-O-H [7, 9], свидетельствующая о том, что германий входит в состав комплекса в гидролизованной форме. Кроме того, в спектре **25** присутствует четкая полоса координированной воды $\delta(\text{H}_2\text{O}) = 1636 \text{ см}^{-1}$ и узкая полоса валентных колебаний $\nu(\text{OH}) = 3460 \text{ см}^{-1}$.

ИК-спектры комплексов **23**, **24** в области колебаний $\nu(\text{C-H})$, $\nu(\text{Ge-N})$, $\nu(\text{C-O})$ алкоолятного типа, $\nu(\text{Ge-O})$, $\nu(\text{OH})$ и $\delta(\text{GeOH})$ подобны спектру соединения **25**. Существенным отличием является присутствие в спектрах **23**, **24** только полос $\nu_{\text{ас}}(\text{COO})=1647 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{с}}(\text{COO})=1362 \text{ см}^{-1}$, характерных для карбоксилатных групп, связанных с ионами натрия и калия.

С учетом данных элементного анализа, термогравиметрии и ИК-спектроскопии, можно сделать вывод, что в отличие от комплекса **25**, выделенного из кислой среды, во внутренней сфере комплексов **23**, **24** (рН=5) произошло замещение координированной молекулы воды на гидроксогруппу. Это было доказано методом РСА для комплекса германия с нитрилтриуксусной кислотой H₃Nta: неэлектролит [Ge(OH)(Nta)(H₂O)] при повышении рН превращался в двухионный электролит K[Ge(OH)₂(Nta)] с комплексообразователем Ge(OH)₂²⁺ [17].

Предложены молекулярные формулы комплексной 2-гидроксипропилен-1,3-диаминтетраацетатогерманатной (IV) кислоты H₂[Ge(Hpdta)(OH)(H₂O)]·H₂O (**25**), ее соединений с неорганическими катионами Kat₃[Ge(OH)₂(Hpdta)]·2H₂O, Kat = Na (**23**), K (**24**) и схемы строения синтезированных комплексов:



Таким образом, при комплексообразовании германия(IV) с H₃Hpdta образуется 2-гидроксипропилен-1,3-диаминтетраацетатогерманатная кислота, на основе комплексного аниона которой в зависимости от электронного строения второго металла образуются различные типы координационных супрамолекулярных соединений: катион-анионные, гетеробиядерные и тетраядерные (рис. 5).

Из рассмотренного выше следует, что строение гетероядерных 2-гидроксипропилен-1,3-диаминотетраацетатов германия(IV) меняется в зависимости от природы второго металла (s-, d- или f-блок):

- строение внутренней сферы координационных соединений катион-анионного типа с s-металлами зависит от рН раствора при их синтезе: в разнометалльных комплексах с элементами второй группы (рН 4-4.5) строение аниона сохраняется таким же, как в комплексной кислоте [Ge(H₂O)(OH)(Hpdta)]²⁻, а со щелочными металлами в близкой к нейтральной среде происходит изменение состава аниона [Ge(OH)₂(Hpdta)]³⁻, в нем реализуется форма комплексообразователя Ge(OH)₂²⁺;

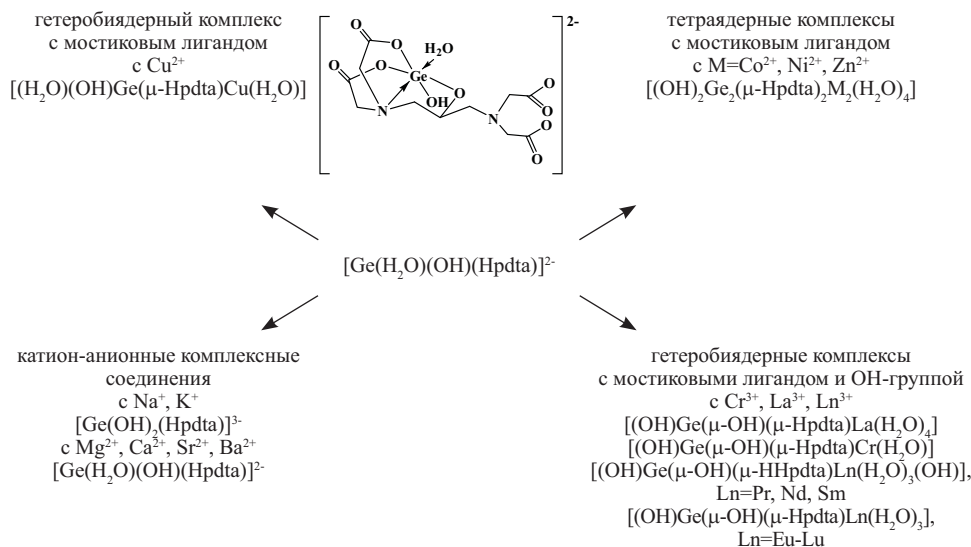


Рис. 5. Типы координационных супрамолекулярных соединений на основе аниона $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{Hpdt})]^{2-}$

- с двухвалентными переходными элементами образуются гетероядерные комплексы с мостиковым лигандом, однако в ряду соединений d-металлов наблюдаются некоторые различия в структуре, обусловленные как валентностью и координационным числом металла, так и спецификой электронной конфигурации (в частности, иона меди d^9);
- с Cr^{3+} , La^{3+} и ионами лантанидов (III) образуются гетеробиядерные комплексы с мостиковым лигандом и мостиковой OH-группой, что объясняется их более высокой степенью окисления.
- биядерный Ge-Ge комплекс с H_2Hpdt в кислой среде не образуются: с учетом формы комплексообразователя $\text{Ge}(\text{OH})^{3+}$ и полной диссоциации лиганда Hpdt^{5-} компенсация зарядов невозможна.

Литература

1. Гридчин С.Н., Кочергина Л.А., Пырзу Д.Ф. Термодинамика комплексообразования с 2-оксипропилен-1,3-диамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислотой // Журн. неорганической химии. – 2004. – Т. 49, № 2. – С. 345-348.
2. Гридчин С.Н., Кочергина Л.А., Васильев В.П., Пырзу Д.Ф. Комплексообразование ионов магния и кальция с 2-гидроксипропилен-1,3-диамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислотой // Журн. общей химии. – 2005. – Т. 75, № 3. – С. 375-378.
3. Гридчин С.Н., Кочергина Л.А. Комплексообразование цинка, кадмия, и марганца(II) с 2-гидроксипропилен-1,3-диамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислотой // Журн. общей химии. – 2006. – Т. 76, № 4. – С. 600-603.
4. Robles J., Matsuzaka Y., Inomata S. et al. Syntheses and Structure of Vanadium (III) Complexes Containing 1,3-Diaminopropane-N,N,N',N'-tetraacetate ($[\text{V}(\text{trdta})]^-$) and 1,3-Diamino-2-propanol-N,N,N',N'-tetraacetate ($[\text{V}_2(\text{dpot})_2]^{2-}$) // Inorg. Chem. – 1993. – Vol. 32, № 1. – P. 13-18.

5. *Tircso G., Benyei A., Brucher E. et al.* Equilibria and Structure of the Lanthanide(III)-2-hydroxy-1,3-diaminopropane-N,N,N',N'-tetraacetate Complex: Formation of Alkoxo-Bridged Dimers in Solid State and Solution // *Inorg. Chem.* –2006. – Vol. 45, № 13. – P. 4951-4956.
6. *Wullens H., Bodart N., Devillers M. Declercq J.-P.* A new dodecannuclear bismuth poliaminocarboxylate complex with 2-hydroxy-1,3-diaminopropanetetraacetic acid // *Inorgan. Chimica Acta.* – 2003. – Vol. 343. – P. 335-342.
7. *Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э.* Гомо- и гетерометаллические комплексоны германия (IV) // Одеса: Фенікс, 2011. – 168 с.
8. *Марцинко Е.Э.* Координационная и супрамолекулярная химия комплексных анионов германия (IV), олова (IV) с комплексонами и гидроксикарбоновыми кислотами: дис. ... доктора хим. наук : 02.00.01. – Киев, 2014. – 396 с.
9. *Марцинко Е.Э.* Однородно- и разнометалльные комплексоны германия (IV): дис. ... кандидата хим. наук : 02.00.01. – Одесса, 2005. – 155 с.
10. *Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х., Сергиенко В.С., Чебаненко Е.А., Сейфуллина И.И.* Новый биядерный комплекс германия(IV) и меди(II) с 1,3-диамино-2-пропанолтетрауксусной кислотой. Кристаллическая и молекулярная структура $[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ge}(\mu\text{-Hpdta})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. неорган. химии.* – 2010. – Т. 55, № 12. – С. 1987–1994.
11. *Сейфуллина И.И., Миначева Л.Х., Марцинко Е.Э., Сергиенко В.С. и др.* Тетрамерные комплексы германия(IV) и двухвалентных кобальта, никеля, цинка с 1,3-диамино-2-пропанолтетрауксусной кислотой. Кристаллическая и молекулярная структура $[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-Hpdta})_2\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. неорган. химии.* – 2012. – Т. 57, № 12. – С. 1644-1651.
12. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. – Москва: Мир, 1987. – Т. 2. – 443 с.
13. *Сейфуллина И.И., Миначева Л.Х., Сергиенко В.С., Марцинко Е.Э.* Получение и характеристика гетероядерных комплексов германия(IV) и лантана (хрома (III)) с 1,3-диамино-2-пропанолтетрауксусной кислотой. кристаллическая и молекулярная структура $[(\text{OH})\text{Ge}(\mu\text{-Hpdta})(\mu\text{-OH})\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4] \times \text{H}_2\text{O}$ // *Журн. неорган. химии.* – 2012. – Т. 57, № 5. – С. 1097–1106.
14. *Марцинко Е.Э., Смола С.С., Миначева Л.Х., Сейфуллина И.И. и др.* Синтез, кристаллическая и молекулярная структура гидрата триакватригидрокси(1,3-диамино-2-пропанол-тетраацетато) германия(IV) неодима(III) $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-Hpdta})(\mu\text{-OH})\text{Nd}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3] \times \text{H}_2\text{O}$ // *Журн. неорган. химии.* – 2009. – Т. 54, № 7. – С. 1103-1109.
15. *Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х., Смола С.С., Сейфуллина И.И. и др.* Синтез и характеристика ряда гетероядерных 1,3-диамино-2-пропанолтетраацетатов германия(IV) и лантанидов. кристаллическая и молекулярная структура комплексов $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-Hpdta})(\mu\text{-OH})\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3] \times 2\text{H}_2\text{O}$, Ln= Tb, Yb // *Журн. неорган. химии.* – 2011. – Т. 56, № 7. – С. 1097–1106.
16. *Координационная химия редкоземельных элементов / Под ред. В.И. Спицина, Л.И. Мартыненко.* – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. – 254 с.
17. *Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Миначева Л.Х., Сывак Т.А. и др.* Синтез, свойства, молекулярная и кристаллическая структура гидрата калий нитрилтриацетатодигидроксиогерманата (IV) $\text{K}[\text{Ge}(\text{Nta})(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ // *Журн. неорган. химии.* – 2009. – Т. 54, № 9. – С. 1428-1434.

Стаття надійшла до редакції 12.05.14

О. Е. Марцинко

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра загальної хімії та полімерів, вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082, Україна

2-ГІДРОКСИПРОПЛЕН-1,3- ДІАМІНТЕТРААЦЕТАТОГЕРМАНАТИ: СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ, ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ

Резюме

Узагальнено експериментальні дані та запропоновано оптимальні методики синтезу та способи вирощування кристалів 25 гомо- та гетероядерних комплексів германію(IV) і ряду s-, d-, f-металів з 2-гідроксипропілен-1,3-діамін-N,N,N',N'-тетраацетатом кис-

лотою (H_3Hpdta). Визначено їх спектральні властивості і термічна стійкість, розглянуто особливості будови. Проведена порівняльна характеристика синтезованих 2-гідроксипропілен-1,3-діамін- N,N,N',N' -тетраацетатогерманатів залежно від електронної будови другого металу. Простежено закономірності утворення на основі комплексного аніону $[Ge(H_2O)(OH)(Hpdta)]^{2-}$ різних типів супрамолекулярних сполук: катіон-аніонних, гетеробіядерних і тетраядерних.

Ключові слова: діоксид германію, комплекси, гетероядерні комплексонати, координаційні сполуки.

E. E. Martsinko

Odessa Mechnikov National University, Department of General Chemistry and Polymers, Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

2-HYDROXYPROPYL-1,3-DIAMINETETRAACETAGERMANATICS: SYNTHESIS, PROPERTIES, STRUCTURAL FEATURES

Summary

We generalized the experimental data and proposed optimal synthesis techniques and methods for growing crystals 25 homo- and heteronuclear complex of germanium (IV) and a series of s-, d-, f-metals with 2-hydroxypropylene-1,3-diamine- N,N,N',N' -tetraacetic acid (H_3Hpdta). Determined their spectral properties and thermal stability are described features of the structure. We compared characteristics of the synthesized 2-hydroxypropylene-1,3-diamine- N,N,N',N' -tetraacetagermanatics depending on the electronic structure of the second metal. Have been discovered laws of formation on the basis of the complex anion $[Ge(H_2O)(OH)(Hpdta)]^{2-}$ different types of supramolecular compounds: cation-anion, heterobinuclear and tetranuclear.

Keywords: germanium dioxide, complexones, heteronuclear complex, coordination compounds.

УДК 541.183:544.353.21

А. А. Эннан¹, Р. М. Длубовский¹, Н. Н. Абрамова¹, Р. Е. Хома^{1,2}¹Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека МОН и НАН Украины, ул. Преображенская 3, Одесса, 65082, Украина; e-mail: eskvar@ukr.net²Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082; email: rek@onu.edu.ua**ХЕМОСОРБЦИЯ ОКСИДА СЕРЫ (IV) ВОЛОКНИСТЫМИ МАТЕРИАЛАМИ, ИМПРЕГНИРОВАННЫМИ ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОМ.****2. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕДАДСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ НА ХЕМОСОРБЦИЮ SO₂ ВОЛОКНИСТЫМИ МАТЕРИАЛАМИ**

В статических и динамических условиях исследована сорбция оксида серы (IV) искусственными и синтетическими волокнами, а также импрегнированными полиэтиленполиамином (ПЭПА) неткаными иглопробивными волокнистыми материалами (ИВХС-ПЭПА). Установлено, что процесс хемосорбции SO₂ ИВХС-ПЭПА происходит только при наличии «свободной» воды. Показано, что импортозаменяющий ИВХС-ПЭПА на основе лавсанового волокна не уступает по защитным характеристикам лучшим зарубежным волокнистым хемосорбентам марки ВИОН. Дано теоретическое обоснование возможности априорного определения резерва динамической поглотительной емкости и времени защитного действия респиратора, находившегося в эксплуатации.

Ключевые слова: волокнистые материалы, SO₂, изотерма, вода, ПЭПА.

В большей части статей, посвященных исследованиям хемосорбции газов ионитами, авторы обращали внимание читателя на зависимость хемосорбционной активности ионитов от содержания воды; существование некоторого уровня «критического» влагосодержания, ниже которого сорбционная активность ионитов резко уменьшается. Обнаруженное явление, однако, объяснялось лишь на качественном уровне: увеличением набухаемости и доступности ионогенных групп [1-8].

Первая попытка количественной оценки роли воды при хемосорбции кислотных газов ионообменными волокнистыми материалами, в частности тетрафторида кремния, была осуществлена авторами [9]. На основании исследования гидратации модельного ряда целлюлозоанионитов, отличающихся числом ионогенных групп, основностью и гидрофильностью, установлено:

- существование взаимосвязи эффективности хемосорбции кислотных газообразных соединений, гидрофильности и природы ионогенных групп ионита;
- сорбированная при разных относительных давлениях водяного пара вода подразделяется на «связанную» и обычную – «свободную»;
- «критическое влагосодержание» ионита – состояние системы ионит-вода, когда сформированы монослой и ближайшие прочносвязанные с активными центрами адсорбционные слои молекул, но еще отсутствует «свободная» вода;
- процесс хемосорбции кислотных газов ионитами возможен только при наличии «свободной» воды.

Исходя из общетеоретических представлений, последний вывод в полной мере относится к процессам хемосорбции основных газов ионитами. Как показано [10], он правомерен и в случае хемосорбции кислых газов ИВХС.

В статье авторов [11] приведены сведения о гидратации ИВХС-ПЭПА и, для сравнения, волокнистых носителей из волокон различной химической природы (ВН), изготавливаемых промышленностью. В рамках теории полимолекулярной адсорбции Брунауэра-Эммета-Теллера проанализированы изотермы сорбции паров воды, определены величины емкости монослоя и значения энергетических констант взаимодействия молекул воды, образующих монослой с активными центрами адсорбентов.

В настоящей работе представлены результаты исследования хемосорбции оксида серы (IV) ИВХС-ПЭПА и влияния преадсорбции паров воды на этот процесс.

Материалы и методики исследования

Для исследований использовали:

- в качестве ВН образцы нетканых иглопробивных волокнистых материалов ВВ-6-55 (В), ВКЛ-1-15 (КЛ), ВПП-180 (ПП), Нитрон (Н), «Филтра-550» (Л), ВИОН КН-1 (КН) и ВИОН АН-3 (АН)¹;
- ПЭПА (ТУ 2413-357-00203447-99);
- ИВХС (ВН, импрегнированные водными растворами ПЭПА, как описано [10]);
- оксид серы (IV), очищенный в соответствии с рекомендациями [12];
- «сухие» образцы ВН и ИВХС (вакуумированные до постоянной массы при $T = 297$ К, остаточном давлении $1,33 \cdot 10^{-3}$ кПа);
- образцы ВН и ИВХС, увлажненные при $p/p_s = 0,92$.

Опыты проводили при $T = 297$ К в статических и динамических условиях. В первом случае использовали вакуумную сорбционную установку с кварцевыми пружинными весами Мак-Бена-Бакра [13], во втором – установку, принципиальная схема которой приведена на рис. 1.

Кондиционирование образцов – увлажнение до соответствующего условиям эксперимента влагосодержания – производили непосредственно в вакуумной установке до достижения состояния сорбционного равновесия при различных значениях относительного давления паров воды. Для опытов, проводимых в динамических условиях, использовали образцы, кондиционированные над растворами серной кислоты различной концентрации [14].

Концентрацию SO_2 в газоздушном смеси (ГВС) определяли с помощью электрохимического газоанализатора марки 667ЭХ10 (изготовитель – «Украналит» г. Киев).

Для исследования хемосорбции SO_2 в условиях, приближенных к реальной эксплуатации средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД) использовали установку, принципиальная схема которой представлена на рис. 1. В условиях эксперимента концентрация SO_2 в ГВС равнялась 150 мг/м³ (15 ПДК), $T = 297$ К, относительная влажность ГВС $\varphi = 95$ % (линейная скорость потока ГВС – $2,0$ см/с, объемная – $0,001$ м³/мин). О защитной эффективности материалов ВН и ИВХС судили по времени их защитного действия (τ , мин) и динамической

¹ В скобках указаны наименования волокон: В – вискозное, КЛ – смесь полиамидных и лавсановых, ПП – полипропиленовое, Н – полиакрилонитрильное, Л – лавсановое, КН и АН – слабокислотный катионит и слабоосновной анионит на основе полиакрилонитрильного волокна, соответственно.

активности (ДА). Время защитного действия и ДА фиксировали в момент, когда концентрация SO_2 за слоем исследуемого материала составляла 1-3 мг/м³. ДА (мг SO_2 /г) определяли по формуле:

$$\text{ДА} = \frac{C \cdot V \cdot \tau}{m}, \quad (1)$$

где C – концентрация SO_2 , мг/м³; V – объемная скорость ГВС, м³/мин; m – масса исследуемого материала, г.

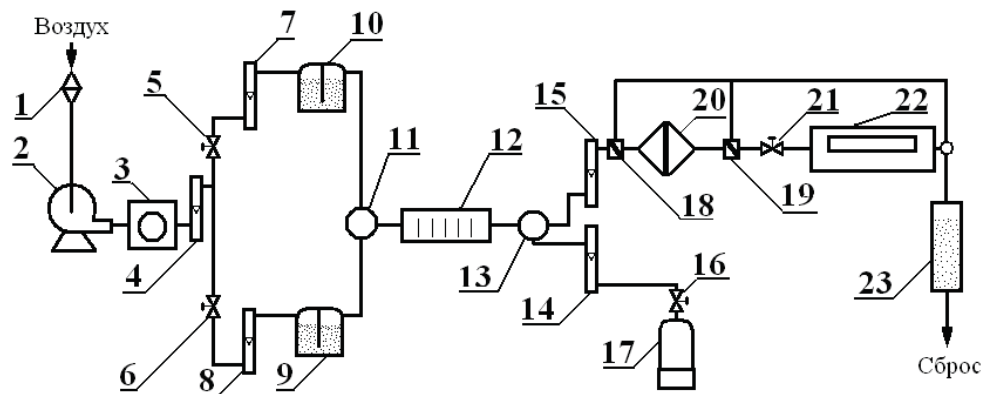


Рис.1. Принципиальная схема динамической установки.

1 – фильтр тонкой очистки воздуха от аэродисперсных частиц; 2 – воздухоудувка; 3 – стабилизатор потока воздуха; 4, 7, 8, 14 и 15 – ротаметры; 5, 6, 16 и 21 – вентили; 9 – осушитель воздуха; 10 – увлажнитель воздуха; 11 и 13 – смесители; 12 – гигрометр; 17 – баллон с SO_2 ; 18 и 19 – электромагнитные клапаны; 20 – аллонж, снаряженный фильтром из испытуемого материала; 22 – электрохимический газоанализатор; 23 – блок санитарной очистки ГВС.

Результаты эксперимента и их обсуждение

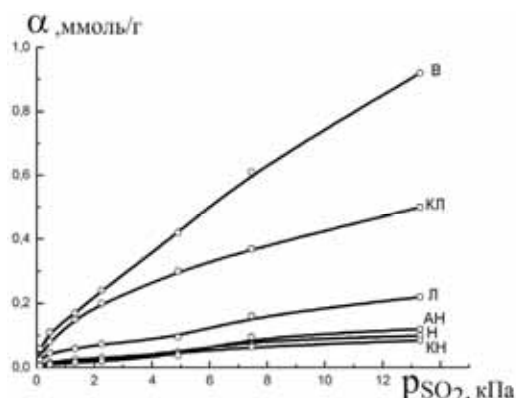


Рис. 2. Изотермы сорбции оксида серы (IV) «сухими» образцами ВН.

Результаты исследования сорбции оксида серы (IV) в статических условиях «сухими» – образцами ВН при $p_{\text{SO}_2} = 0 \div 13,3$ кПа представлены на рис. 2.

Представленные на рисунке зависимости $\alpha = f(p_{\text{SO}_2})$ относятся в соответствии с классификацией Брунауэра к изотермам II типа, характерным для физической сорбции газов и паров непористыми адсорбентами [15, 16]. Подтверждение физического механизма сорбции SO_2 «сухими» ВН – полная его десорбция при последующем вакуумировании образцов.

Сорбционная способность ВН зависит от химической природы волокон и убывает в такой последовательности: В > КЛ > Л > АН > Н > КН («сухое» полипропиленовое волокно SO₂ не сорбирует).

Зависимости поглотительной способности образцов ВН от их влагосодержания при $p/p_s = 0,92$, $p_{SO_2} = 13,3$ кПа представлены на рис. 3.

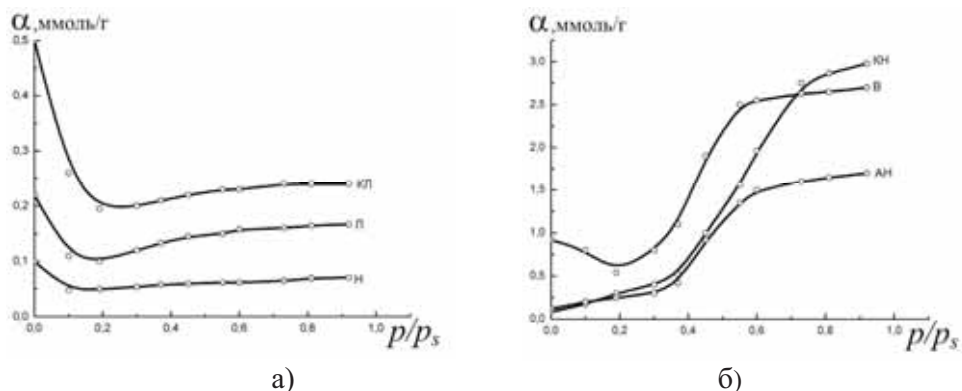


Рис. 3. Зависимость поглотительной способности образцов ВН от их влагосодержания при $p/p_s = 0,92$; $p_{SO_2} = 13,3$ кПа.

Судя по приведенным на рис. 3а данным, увлажненные образцы Н, Л и КЛ поглощают SO₂ в меньшем количестве, чем «сухие», во всем диапазоне значений p/p_s (рис. 2). Кажущееся противоречие вполне объяснимо: по мере увеличения p/p_s полярные молекулы воды в результате образования водородных связей последовательно блокируют активные центры на поверхности волокон, так что в условиях конкурентной сорбции с участием молекул H₂O и SO₂ поглотительная способность ВН уменьшается пропорционально степени заполнения монослоя молекулами воды. Завершается формирование монослоя воды в диапазоне значений $p/p_s = 0,15 \div 0,2$ [11]. Последующее незначительное возрастание поглотительной способности ВН (при увеличении p/p_s) вероятно происходит вследствие образования «свободной» воды и дальнейшего растворения SO₂.

По иному ведут себя увлажненные материалы КН и АН (рис. 3б): резкое увеличение хемосорбции оксида серы (IV) наблюдается когда p/p_s достигает $0,3 \div 0,35$. Скорее всего, при этом, как и в описанном нами случае [9], после завершения формирования монослоя молекул воды образуются менее прочно связанные с поверхностью волокон слои молекул воды, а затем (при $p/p_s > 0,4$) и появляется «свободная» вода, участвующая в процессах ионного обмена в соответствии с уравнением (2) (катионит ВИОН КН-1) и кислотно-основного взаимодействия (анионит ВИОН АН-3) в соответствии с уравнениями (3) и (4):



где: R – полимерная акрилонитрильная матрица; Am – первичная ($-\text{NH}_2$) и/либо вторичная ($=\text{NH}$) аминогруппа.

Свидетельство превалирования хемосорбционного механизма поглощения SO_2 ионитами – незначительная его десорбция при вакуумировании образцов.

В случае вискозного волокна имеет место только физическая сорбция SO_2 : на участке формирования монослоя ($p/p_s \cong 0,2$) она вначале уменьшается, а в дальнейшем, когда происходит формирование менее прочно связанных слоев молекул воды, возрастает по мере увеличения количества «свободной» воды. Последнее подтверждается полной десорбцией SO_2 при вакуумировании испытываемого образца.

Как следует из рис. 4, все образцы ВН, импрегнированные ПЭПА (содержание хемосорбента – см. таблицу), в «сухом» состоянии SO_2 не поглощают; сорбция происходит по мере возрастания p/p_s . Причем, в случае образцов ПП, Н, Л и КЛ (рис. 4а) кривые имеют идентичную форму, обусловленную лишь хемосорбцией SO_2 нанесенным ПЭПА: влияние химической природы ВН не прослеживается. Можно полагать, что механизм «связывания» SO_2 при взаимодействии с аминогруппами (различной основности) ПЭПА аналогичен приведенному выше (см. реакции 2 и 3). При использовании ИВХС-ПЭПА на основе ионитов КН и АН (рис. 4б) в хемосорбции SO_2 участвуют также функциональные группы носителя согласно реакций (2)–(4), а в случае ИВХС-ПЭПА на основе вискозного волокна хемосорбция SO_2 сочетается с физической сорбцией SO_2 на носителе. Подтверждение последнего – частичная десорбция SO_2 при вакуумировании образцов.

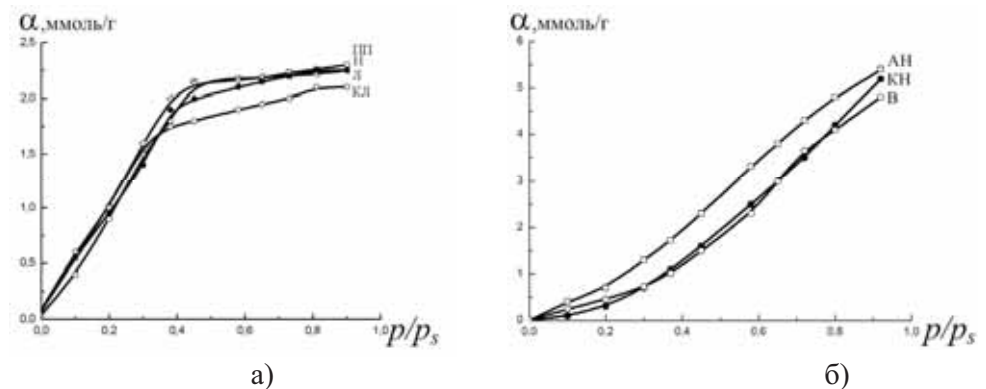


Рис. 4. Зависимость поглотительной способности ИВХС-ПЭПА от влагосодержания ($p_{\text{SO}_2} = 13,3$ кПа).

Результаты исследования ВН и ИВХС-ПЭПА на их основе в статических и динамических условиях приведены в таблице.

Судя по приведенным в таблице данным, лучшими защитными показателями (τ и ДА) обладают ИВХС-ПЭПА на основе волокнистых ионообменников – катионита ($\tau = 302$ мин, ДА = 82 мг/г) и анионита ($\tau = 293$ мин, ДА = 79,8 мг/г) – дорогостоящих импортных материалов. Динамическая активность ИВХС-ПЭПА на

основе остальных носителей, примерно, одинакова и достаточно велика: составляет 61,7 ÷ 70,0 мг/г.

С учетом последнего, а также доступности, в качестве носителя для изготовления образцов ИВХС-ПЭПА, используемых для дальнейших исследований хемосорбции SO₂ в динамических условиях, был применен нетканый материал «Фильтра-550» толщиной 3 мм (плотность упаковки волокон 530 г/м²) из лавсанового волокна (изготовитель – Ровненская фабрика нетканых материалов), соответствующий по физико-механическим характеристикам требованиям, предъявляемым к материалам респираторного назначения. Зависимости ДА полученных образцов ИВХС-ПЭПА от содержания ПЭПА (Q, мг/г) и влагосодержания ГВС представлены на рис. 5 и 6.

Таблица 1

Результаты исследований ВН и ИВХС-ПЭПА на их основе в статических и динамических условиях

№ п/п	Материал носителя	Содержание ПЭПА, масс. %	$\alpha_n(\text{H}_2\text{O})^*$, ммоль/г	$\alpha_n(\text{SO}_2)^{**}$		τ , мин	ДА, мг/г	η^{***} , %
				ммоль/г	мг/г			
1	ПП	0	0,2	0	0	0	0	–
2		13,7	9,0	2,30	147,2	220	61,7	41,9
3	Н	0	2,0	0,07	4,5	0	0	–
4		12,8	11,0	2,25	144,0	238	66,2	47,4
5	В	0	12,2	2,70	172,8	5	1,4	–
6		13,9	16,2	4,60	294,4	263	70,0	57,6
7	Л	0	0,6	0,17	10,9	0	0	–
8		13,2	9,6	2,25	144,0	256	68,5	51,5
9	КЛ	0	4,1	0,24	15,4	0	0	–
10		13,4	9,9	2,10	134,4	249	67,6	56,8
11	КН	0	32,3	2,90	185,6	81	22,0	–
12		12,2	33,7	5,20	332,8	302	82,0	55,7
13	АН	0	15,4	1,70	108,8	71	19,1	–
14		13,1	21,1	5,00	320,0	293	79,8	37,8

* $\alpha_n(\text{H}_2\text{O})$ – предельная величина сорбции H₂O в статических условиях [10]

** $\alpha_n(\text{SO}_2)$ – предельная величина хемосорбции SO₂ в статических условиях ($p/p_s = 0,92$; $p_{\text{SO}_2} = 13,3$ кПа)

*** η – степень «срабатывания» ПЭПА, нанесенного на ВН. $\eta = \frac{\text{ДА}}{a_n''(\text{SO}_2) - a_n'(\text{SO}_2)} \cdot 100 \%$,

где $a_n''(\text{SO}_2)$ и $a_n'(\text{SO}_2)$ – предельные величины хемосорбции SO₂ ИВХС-ПЭПА и ВН, соответственно.

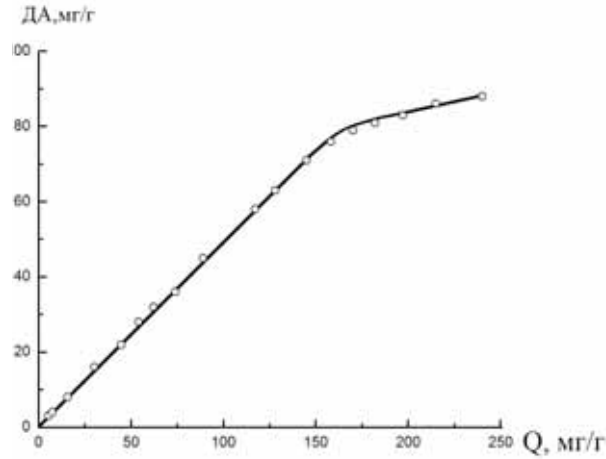


Рис. 5. Зависимость ДА ИВХС-ПЭПА от Q ($\varphi=95\%$).

Согласно данным, представленным на рис. 5, динамическая активность ИВХС-ПЭПА возрастает с увеличением содержания ПЭПА пропорционально вплоть до $Q = 150$ мг/г:

$$ДА = 0,6076 \cdot Q. \quad (5)$$

После чего градиент ДА существенно уменьшается, очевидно, вследствие того, что при этом возрастает роль диффузионных процессов. Кроме того, при $Q > 150$ мг/г ухудшаются физико-механические характеристики ИВХС-ПЭПА.

Из таблицы и рис. 5 также следует, что даже при относительно небольшом содержании ПЭПА (50 мг/г) динамическая активность ИВХС-ПЭПА больше, чем волокнистых хемосорбентов ВИОН КН-1 и ВИОН АН-3 (см. № п/п 11 и 13). Степень «срабатывания» ПЭПА, нанесенного на ВН, в лучшем случае (вискозное волокно) не превышает 57,6 %. Последнее существенно, поскольку дает основание как для дальнейшего совершенствования ИВХС, так и технологии эксплуатации респираторов на их основе с целью увеличения времени защитного действия СФЭ.

Судя по приведенным на рис. 6 данным, приемлемые, с точки зрения эффективной эксплуатации сорбционно-фильтрующих элементов (СФЭ) респираторов, оптимум динамической активности и «срабатывание» динамической поглотительной емкости ($ДПЕ = ДА \cdot m = C \cdot V \cdot \tau$) ИВХС-ПЭПА достигаются, когда относительная влажность ГВС составляет $> 60\%$, а влагосодержание ИВХС-ПЭПА составляет, как и в случае [11] не менее $5,5 \div 6,5\%$. Кстати, при эксплуатации респираторов последнее обеспечивается за счет влаги, содержащейся в выдыхаемом воздухе.

Установлено, что в условиях эксперимента ($T = 297$ К, $\varphi > 60\%$, $Q = 150$ мг/г, $V = 2,0$ см/с) динамическая активность ИВХС-ПЭПА при изменении концентрации SO_2 в ГВС вплоть до 1000 мг/м³ – величина постоянная ($ДА \approx 70$ мг/г), а время защитного действия образца зависит от концентрации SO_2 в ГВС обратно пропорционально (рис. 7).

2. Изучение влияния преадиорбции паров воды на хемосорбцию SO_2 волокнистыми материалами

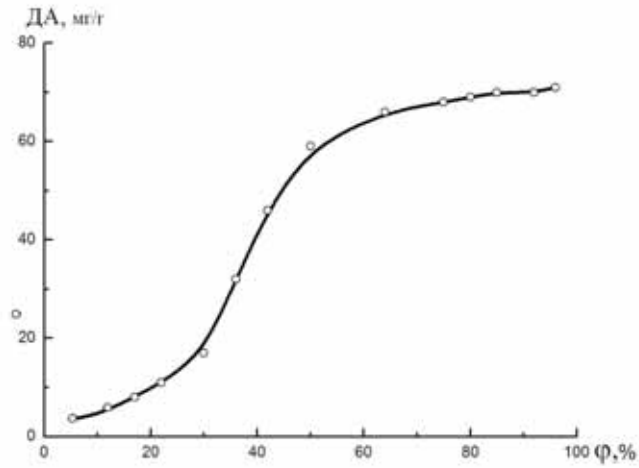


Рис. 6. Зависимость динамической активности ИВХС-ПЭПА от влагосодержания ГВС ($Q = 150$ мг/г).

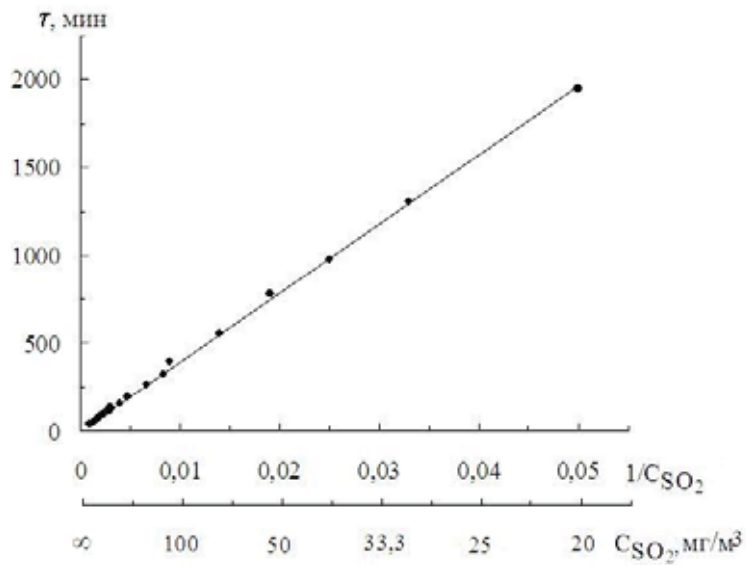


Рис. 7. Зависимость времени защитного действия ИВХС-ПЭПА от концентрации SO_2 в ГВС ($Q = 150$ мг/г, $\phi = 95\%$).

С учетом изложенного выше, очевидно, в условиях эксперимента справедливо соотношение (6)

$$\tau_1 \cdot C_1 = \tau_2 \cdot C_2 = \tau_3 \cdot C_3 = \dots \quad (6)$$

то есть, когда на предприятии используются известные марки респираторов, снаряженные одними и теми же СФЭ ($m = \text{const}$) при выполнении работ одной и той же тяжести ($V = \text{const}$) и при известных C_1 и τ_1 , возможно прогнозирование времени защитного действия респиратора (τ_2, τ_3, \dots) при соответствующей концентрации SO_2 в воздухе рабочей зоны C_2, C_3, \dots :

$$\tau_2 = \frac{C_1}{C_2} \cdot \tau_1. \quad (7)$$

Продолжительность эксплуатации респиратора в производственных условиях составляет, как правило, до 5 смен (предел устанавливается санитарными с учетом степени загрязнения внутренней поверхности СФЭ), так что

$$\text{ДПЕ} = \text{ДПЕ}_1 + \dots + \text{ДПЕ}_5 = (C_1 \cdot V_1 \cdot \tau'_1 + \dots + C_5 \cdot V_5 \cdot \tau'_5), \quad (8)$$

где $\text{ДПЕ}_1 \div \text{ДПЕ}_5$ – «сработанная» динамическая поглотительная емкость СФЭ в течении 1-ой \div 5-ой смен соответственно; $V_1 \div V_5$ – объемная скорость воздуха при выполнении работы различной тяжести.

При использовании респиратора, когда $V = \text{const}$, на протяжении нескольких ($n-1$) смен, а концентрация SO_2 в воздухе рабочей зоны при этом составляет C_1, C_2, \dots, C_5 , резерв динамической емкости ($\Delta\text{ДПЕ}$) и времени защитного действия (τ_p) можно определить по формулам (9) и (10):

$$\Delta\text{ДПЕ} = \text{ДПЕ} - \sum_{i=1}^{n-1} \tau'_i \cdot V_i \cdot C_i = \text{ДПЕ} - V \cdot \sum_{i=1}^{n-1} \tau'_i \cdot C_i, \quad (9)$$

$$\tau_p = \frac{\Delta\text{ДПЕ}}{C_n \cdot V}. \quad (10)$$

Выводы

1. Разработан импортозамещающий волокнистый хемосорбент респираторного назначения нового поколения – ИВХС-ПЭПА с лучшими технико-экономическими показателями, чем у хемосорбентов ВИОН (РФ).
2. Установлено, что эффективность хемосорбции оксида серы (IV) ИВХС-ПЭПА обусловлена величиной вклада в его влагосодержание «свободной» воды, когда $\varphi > 60\%$.
3. Теоретически обоснована возможность априорного определения резерва динамической поглотительной емкости и времени защитного действия респиратора, находившегося в эксплуатации.

Литература

1. Вулих А.И., Николаев А.В., Загорская М.К. Поглощение аммиака и хлора ионообменными материалами в динамических условиях // Докл. АН СССР.-1965. – Т. 160, №5. – С1072– 1074.
2. Эннан А.А.-А., Кац Б.М., Гудимович Т.Ф., Ермоленко И.Н., Червяков В.М., Блиндер В.Э., Михайловина С.К. А. с. 310473 СССР, МКИ В 01 d 53/14, С 01 b 7/22. Способ извлечения четырёхфтористого кремния из абгазов. – № 1413300; заявл. 14.03.70; не публикуется.
3. Некряч Е.Ф., Курilenko О.Д., Эннан А.А., Самченко З.А., Атаманенко И.Д., Блиндер В.И. Гидрофильность ионообменных волокнистых материалов на основе целлюлозы // Укр. хим. журн. – 1976. – Т. 42, вып. 7. – С. 702–708.
4. Ермоленко И.Н., Любшиер И.П. Сорбция аммиака волокнистыми катионообменниками в динамических условиях // Журн. прикл. химии.-1972.-№4.- С.748-751.
5. Курilenko О.Д., Эннан А.А. Некряч Е.Ф., Байденко В.И. Ионообменные волокнистые материалы на основе целлюлозы в газоочистке // Вестник АН УССР.-1975.-№7.-С.37-45.
6. Soldatov V.S., Shumkevich A.A., Sergeev G.I. Synthesis, structure and properties of new fibrous ion exchangers // Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents. – 1988. – Vol. 7, No 2–3. – P. 159–172. DOI: 10.1016/0167-6989(88)90136-5.
7. Kosandrovich E.G., Soldatov V.S. Fibrous Ion Exchangers // Ion Exchange Technology I. Theory and Materials. Springer – 2012. – Vol. XXII. – P. 299-371. DOI: 10.1007/978-94-007-1700-8_9
8. Байденко В.И., Эннан А.А. Сорбция тетрафторида кремния анионитом на основе целлюлозы в динамических условиях // Журн. прикл. химии.-1988.-№4.-С.536-540.
9. Эннан А.А., Байденко В.И. К механизму сорбции тетрафторида кремния анионитами. Сообщ. 1. Роль воды // Вопросы химии и хим. технологии. – 2005. – № 6. – С. 64-68.
10. Эннан А.А., Байденко В.И., Захаренко Ю.С. Импрегнированные волокнистые хемосорбенты // Энергологии и ресурсосбережение. – 2011. – № 1. – С. 50-56.
11. Эннан А.А., Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н. Хемосорбция оксида серы (IV) волокнистыми материалами импрегнированными полиэтиленполиамином. 1. О гидрофильности волокнистых материалов, импрегнированных полиэтиленполиамином // Вестник ОНУ. Химия. – 2014. – Т. 19, № 1.
12. Гордон А., Форд Р. Спутник химика: Пер. с англ. – М.: Мир. 1976. – С. 438.
13. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – Киев: Наукова думка, 1975. – 350 с.
14. Справочник химика. Т. 1. Под ред. Никольского Б. П.: Л.: Химия, 1966.
15. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. – М.: Мир.: ИЛ, 1948, – С 781.
16. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 306 с.

Стаття надійшла до редакції 04.05.14

А. А. Эннан¹, Р. М. Длубовський¹, Н. Н. Абрамова¹, Р. Є. Хома^{1,2}

¹Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини МОН та НАН України, вул. Преображенська 3, Одеса, 65082, Україна; e-mail: eskvar@ukr.net

²Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082; email: rek@onu.edu.ua

ХЕМОСОРБЦІЯ ОКСИДУ СІРКИ (IV) ВОЛОКНИСТИМИ МАТЕРІАЛАМИ, ІМПРЕГНОВАНИМИ ПОЛІЕТИЛЕНПОЛІАМІНОМ.

2. ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ПРЕАДСОРБЦІЇ ПАРИ ВОДИ НА ХЕМОСОРБЦІЮ SO₂ ВОЛОКНИСТИМИ МАТЕРІАЛАМИ

У статичних та динамічних умовах досліджена сорбція оксиду сірки (IV) штучними і синтетичними волокнами, а також імпрегнованим поліетиленполіаміном (ПЕПА) нетканими голкопробивними волокнистими матеріалами (ІВХС-ПЕПА). Встановлено, що процес хемосорбції SO₂ ІВХС-ПЕПА відбувається тільки за наявності «вільної»

води. Показано, що імпортозамінюючий ІВХС-ПЕПА на основі лавсанового волокна не поступається за захисним характеристикам кращим зарубіжним волокнистим хемосорбентам марки ВІОН. Дано теоретичне обґрунтування можливості апріорного визначення резерву динамічної поглинальної ємності і часу захисної дії респіратора, що знаходився в експлуатації.

Ключові слова: волокнисті матеріали, SO₂, ізотерма, вода, поліетиленполіамін.

A. A. Ennan¹, R. M. Dlubovskiy¹, N. N. Abramova¹, R. E. Khoma^{1,2}

¹Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection,
Preobrazhenskaya str., 3, Odessa, 65082, Ukraine; eksvar@ukr.net

²Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya str., 2,
Odessa, 65082, Ukraine; rek@onu.edu.ua

CHEMISORPTION OF SULFUR DIOXIDE BY POLYETHYLENEPOLYAMINE IMPREGNATED FIBROUS MATERIALS.

2. THE STUDY OF WATER VAPOR INFLUENCE ON PREADSORPTION SO₂ CHEMISORPTION BY FIBROUS MATERIALS

Sulfur dioxide sorption by artificial and synthetic fibers as well as needlepunched nonwoven fibrous materials (IVHS-PEPA) impregnated with polyethylene polyamine (PEPA) under static and dynamic conditions has been investigated. It was found that when the vapor H₂O and SO₂ were present together the adsorption on the surface of the initial fiber had the competitive character, wherein the polar water molecules through hydrogen bonds to block the active sites of the fibers resulting in reduced absorption of sulfur dioxide in comparison with dry samples, throughout the range of values of the relative water vapor pressure ($p/p_s = 0 \div 0,92$). It was found that the process of chemisorption of SO₂ IVHS-PEPA occurs only in the presence of «free» water.

It is shown that the import-substituting IVHS-PEPA based lavsan fibers are not inferior to the protective characteristics of the best foreign fibrous chemisorbents brand VION.

Keywords: fibrous materials, SO₂, isotherm, water, polyethylene polyamine.

УДК 544.774.54-165

О. В. Перлова, В. В. ЧернецкаяОдесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
химический факультет, кафедра физической и коллоидной химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина**КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИЙ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ФОСФИНОКСИДА
РАЗНОРАДИКАЛЬНОГО В ПАРАФИНЕ**

Установлено влияние состава твердой и жидкой фаз на некоторые коллоидно-химические свойства (краевой угол смачивания, динамическая вязкость, дисперсность, удельная поверхность) суспензий твердых растворов фосфинооксида разнорадикального (ФОР) в парафине. Определена концентрация твердого раствора ФОР в парафине, оптимальная для использования данного реагента в качестве носителя при флотационном извлечении соединений редких металлов.

Ключевые слова: коллоидная химия, фосфинооксид разнорадикальный, парафин, твердый раствор, суспензия.

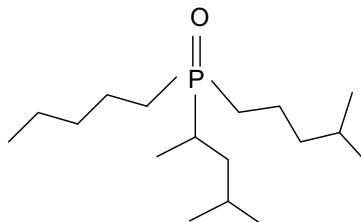
В последние годы остро стоит проблема выделения высокотоксичных компонентов из больших объемов разбавленных растворов, в частности, ионов тяжелых металлов из сточных вод [1]. Для решения этой проблемы целесообразно использовать метод ионной флотации, отличающийся простотой, высокой производительностью и эффективностью [2, 3]. Проблема поиска и подбора флотационных коллекторов, в частности, носителей при реализации сорбционной флотации (флотации с носителем [2, 3]) – одна из наиболее важных в теории и практике ионной флотации. Тонкодиспергированные твердые растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) в парафине, представляющие собой шарики парафина, поверхность которых модифицирована ПАВ, являются эффективными флотационными носителями соединений тяжелых металлов [4-9]. Использование таких носителей, хорошо адсорбирующих ионы металлов [10-14] и обладающих высокой естественной гидрофобностью [15], позволяет не только снизить стоимость процесса очистки за счет уменьшения расхода и возможности регенерации носителя, но и предотвратить вторичное загрязнение очищаемых растворов используемыми ПАВ.

Цель работы – установить влияние состава твердой и жидкой фаз на коллоидно-химические свойства суспензий твердых растворов фосфинооксида разнорадикального в парафине для оптимизации процесса флотационного извлечения соединений редких металлов с помощью данных собирателей (носителей).

Материалы и методы исследования

Объектами исследования служили твердые растворы ФОР в парафине, концентрация которых изменялась от 0,1 до 1,0 моль/кг, а также их 0,5% водные суспензии. Твердые растворы ФОР в парафине готовили путем растворения в нагретом до 60 – 70 °С (жидком) парафине необходимого количества ФОР и последующего охлаждения раствора.

Для приготовления твердых растворов использовали гомогенизированный парафин с температурой плавления $53 \pm 2^\circ\text{C}$ и изготовленный на опытном производстве Института органической химии НАН Украины ФОР следующего строения



Суспензии твердых растворов ФОР в парафине получали с помощью ультразвукового диспергатора УЗГ13 – 01/22 с частотой стриктора 22 кГц в течение 300 с. Перед диспергированием воду и диспергируемое вещество, для плавления последнего, нагревали до $60 - 70^\circ\text{C}$. При диспергировании твердого раствора ФОР в парафине молекулы ФОР ориентировались на поверхности частиц парафина таким образом, что полярными группами они обращались в воду (полярная жидкость). Суспензию получали путем охлаждения полученной эмульсии до комнатной температуры.

Изучение распределения частиц дисперсной фазы суспензий по размерам проводили по микрофотографиям, полученным с помощью микроскопа марки Sigeta MB-508, снабженного камерой Горяева. Для анализа произвольно выбирали три поля зрения, перемещая образец под микроскопом. Для характеристики дисперсности использовали следующие величины [16]: среднечисленный

$$\bar{d}_{\text{сч}} = \sum n_i d_i / \sum n_i, \text{ среднемассовый диаметр } \bar{d}_{\text{см}} = \sum n_i d_i^4 / \sum n_i d_i^3,$$

коэффициент полидисперсности $\Pi = \bar{d}_{\text{сч}} / \bar{d}_{\text{см}}$, относительное содержание частиц $W_i = (n_i / \sum n_i) \cdot 100\%$ (n_i – количество частиц фракции диаметром d_i).

Удельную поверхность частиц дисперсной фазы суспензий рассчитывали по уравнению: $S_{\text{уд}} = 6 / \bar{d}_{\text{сч}} \cdot \rho$ (ρ – плотность твердых растворов ФОР в парафине).

Краевой угол смачивания поверхности парафина и твердых растворов ФОР в парафине дистиллированной водой определяли методом растекающейся капли [17].

Динамическую вязкость суспензий измеряли с помощью капиллярного вискозиметра типа ВПЖ–2 (диаметр капилляра составлял 0,82 мм). Плотность суспензий определяли весовым (пикнометрическим) методом. Толщину гидратной оболочки (δ) частиц дисперсной фазы суспензий находили на основании вискозиметрических исследований с использованием уравнения Эйнштейна [16].

В качестве водной фазы использовали дистиллированную воду и $2 \cdot 10^{-4}$ М растворы солей лантана (III), церия (III), церия (IV) и тория (IV), а именно: $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в присутствии $0,02$ моль/дм³ серной кислоты. Значения pH растворов равнялись 2. Подобные системы характерны для сточных вод предприятий уранодобывающей промышленности [18] и производств по переработке монацитовых руд концентри-

рованной серной кислотой с последующим выщелачиванием водой сульфатов РЗЭ и тория [19].

Носитель вводили в сульфатные растворы солей редких металлов в виде 0,5% водной суспензии в количестве 1 моль ФОР на 1 моль металла. В результате взаимодействия суспензии носителя с соединениями редких металлов происходило образование суспензий сублатов (продуктов взаимодействия носителя с извлекаемыми ионами [2]).

Значения рН растворов изменяли с помощью 1 М растворов КОН и H_2SO_4 и измеряли с помощью универсального иономера ЭВ-74 со стеклянным электродом. В работе использовали электронные аналитические весы OHAUS AR 3130.

Результаты исследований и их анализ

Проведенные исследования показали (рис. 1, табл. 1), что все изученные системы являются микрогетерогенными (диаметры частиц дисперсной фазы суспензий лежали в пределах от 0,5 до 6 мкм, наиболее часто встречались частицы диаметром 1 мкм) и полидисперсными (коэффициент полидисперсности меньше единицы).

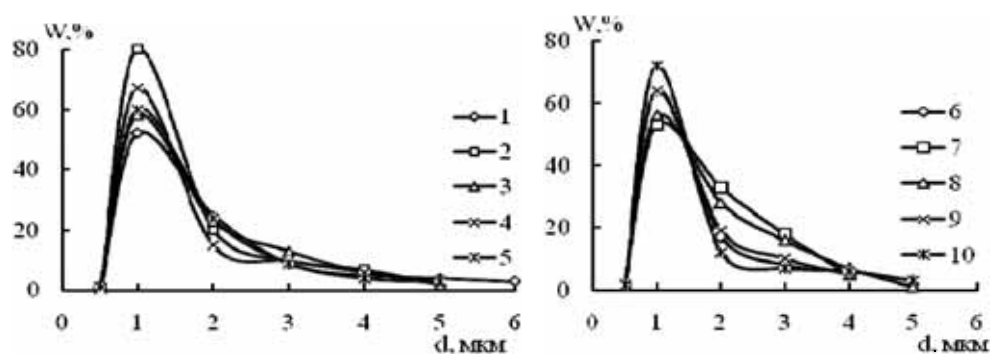


Рис. 1. Относительное содержание (W) частиц различных размеров в исследуемых суспензиях твердых растворов ФОР в парафине.

Концентрация твердого раствора, моль/кг: 0,1 (1), 0,2 (2), 0,3 (3), 0,4 (4), 0,5 (5), 0,6 (6), 0,7 (7), 0,8 (8), 0,9 (9), 1,0 (10).

Среднечисленные и среднемассовые диаметры, удельная поверхность, коэффициенты полидисперсности зависят от концентрации твердых растворов (табл. 1), причем с увеличением количества ФОР в твердом растворе среднечисленный диаметр частиц дисперсной фазы суспензий уменьшается, а их удельная поверхность увеличивается.

Возрастание концентрации твердого раствора ФОР в парафине от 0,1 до 1,0 моль/кг приводит к понижению гидрофобности поверхности (рис. 2 а).

Поверхность твердого раствора ФОР в парафине становится гидрофильной при его концентрации 0,8 моль/кг, а насыщение поверхности парафина фосфорильными группами наблюдается при концентрации твердого раствора 0,9 моль/кг. Динамическая вязкость суспензий и толщина гидратной оболочки частиц их дисперсной фазы (рис. 2 б, в) резко возрастают в области концентраций

твердых растворов ФОР в парафине, соответствующих гидрофильной поверхности их частиц.

Таблица 1
Влияние концентрации (С) твердых растворов ФОР в парафине на параметры дисперсности, удельную поверхность ($S_{уд}$) и толщину гидратной оболочки (δ) частиц дисперсной фазы суспензий

С, моль/кг	$\bar{d}_{ср}$, мкм	$\bar{d}_{ср}$, мкм	П	$S_{уд}$, м ² /г	δ , нм
0,1	1,80	3,93	0,46	3,33	27
0,2	1,70	3,98	0,43	3,54	29
0,3	1,67	3,07	0,55	3,59	33
0,4	1,65	3,55	0,47	3,64	54
0,5	1,64	3,55	0,47	3,65	60
0,6	1,63	3,76	0,43	3,69	66
0,7	1,62	2,49	0,65	3,71	68
0,8	1,60	2,53	0,63	3,76	70
0,9	1,59	3,35	0,48	3,77	95
1,0	1,54	3,78	0,41	3,89	111

Полученные результаты объясняются увеличением количества полярных (фосфорильных) групп ФОР на поверхности частиц парафина. Это приводит к росту количества молекул воды, окружающих каждую полярную группу ПАВ, а, следовательно, к повышению гидрофильности поверхности (рис. 2 а) и возрастанию толщины гидратной оболочки вокруг частиц дисперсной фазы суспензий (табл. 1, рис. 2 в).

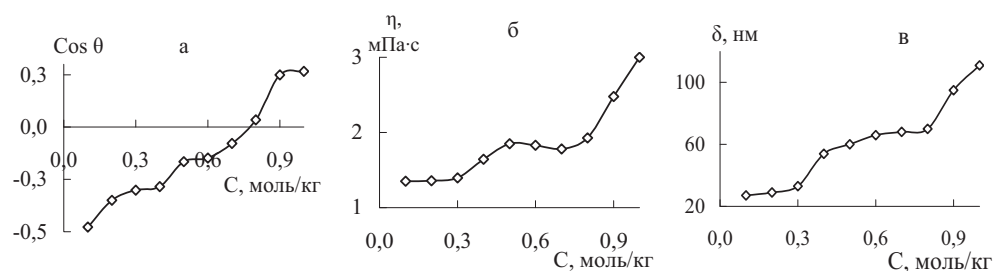


Рис. 2. Влияние концентрации (С) твердых растворов ФОР в парафине на: а – краевой угол смачивания ($\text{Cos } \theta$) их поверхности дистиллированной водой; б – динамическую вязкость (η) суспензий; в – толщину гидратной оболочки (δ) частиц дисперсной фазы суспензий.

Значение pH водной фазы б.

Изучение коллоидно-химических свойств суспензий тонкодиспергированного твердого раствора ФОР в парафине проводится нами в связи с перспективой использования данного реагента в качестве флотационного носителя соединений редких металлов. Поэтому представляло интерес выяснить влияние pH водной фазы и природы растворенного вещества на краевой угол смачивания поверхности твердого раствора ФОР в парафине дистиллированной водой, динамическую вязкость суспензий сублатов и толщину гидратной оболочки их частиц при постоянной концентрации твердого раствора ФОР в парафине.

Значение pH жидкой фазы (дистиллированной воды) оказывает влияние на коллоидно-химические свойства твердых растворов и частиц дисперсной фазы суспензий (рис. 3). При подкислении суспензий твердых растворов ФОР в парафине от pH 6 до pH 2 косинус краевого угла смачивания поверхности, динамическая вязкость суспензий и толщина гидратной оболочки частиц их дисперсной фазы практически не изменяются. Напротив, при подщелачивании суспензий твердых растворов в парафине от pH 7 до pH 10 наблюдается резкое возрастание динамической вязкости суспензий в связи с увеличением толщины гидратной оболочки частиц дисперсной фазы, сопровождающееся незначительным увеличением гидрофобности поверхности.

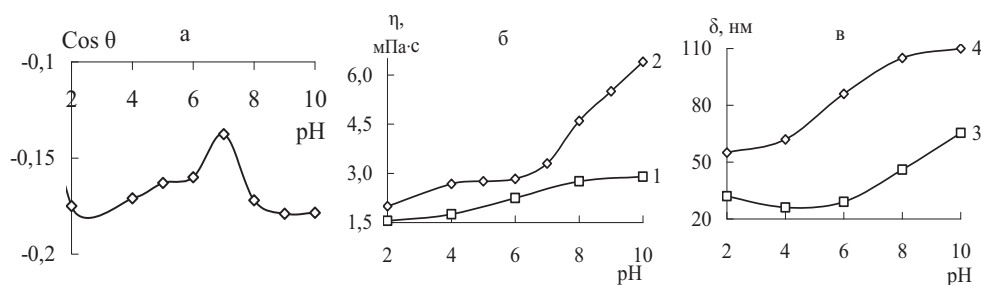


Рис. 3. Влияние значения pH водной фазы на: а – краевой угол смачивания ($\text{Cos } \theta$) поверхности твердого раствора ФОР в парафине дистиллированной водой; б – динамическую вязкость (η) суспензий; в – толщину гидратной оболочки (δ) частиц дисперсной фазы суспензий носителя (1, 3) и лантансодержащего сублата (2, 4).

Концентрация твердого раствора ФОР в парафине 0,5 моль/кг.

При изменении pH сульфатного раствора лантана (III), содержащего добавку суспензии 0,5 моляльного твердого раствора ФОР в парафине от 2 до 10 динамическая вязкость суспензий сублатов и толщина гидратной оболочки частиц их дисперсной фазы возрастают (рис. 3), причем численные значения данных величин значительно выше, чем в случае суспензий носителя. Это связано, по-видимому, с возрастанием размера частиц дисперсной фазы сублатов в результате адсорбции соединений лантана (III) на поверхности частиц носителя.

Зависимость динамической вязкости суспензий сублатов от концентрации твердых растворов имеет сложный характер (рис. 4). Этот характер аналогичен для суспензий, водной фазой которых являются соли лантана (III) и тория (IV) (рис. 4 а) или соли церия с разными степенями окисления (рис. 4 б). В случае лан-

тан- и торийсодержащих сублатов максимальные значения динамической вязкости суспензий и, соответственно, толщины гидратной оболочки частиц их дисперсной фазы (табл. 2) наблюдаются при использовании 0,2 и 0,5 моляльных твердых растворов ФОР в парафине, а в случае церийсодержащих сублатов – при использовании 0,1, 0,6 и 1,0 моляльных твердых растворов ФОР в парафине.

По-видимому, при использовании перечисленных концентраций носителя происходит его максимально полное взаимодействие с сульфатными и гидроксокомплексами металлов. Это связано с расположением полярных групп ФОР на поверхности шариков парафина, благоприятным для геометрического строения комплексов металлов, присутствующих в растворах при данном рН.

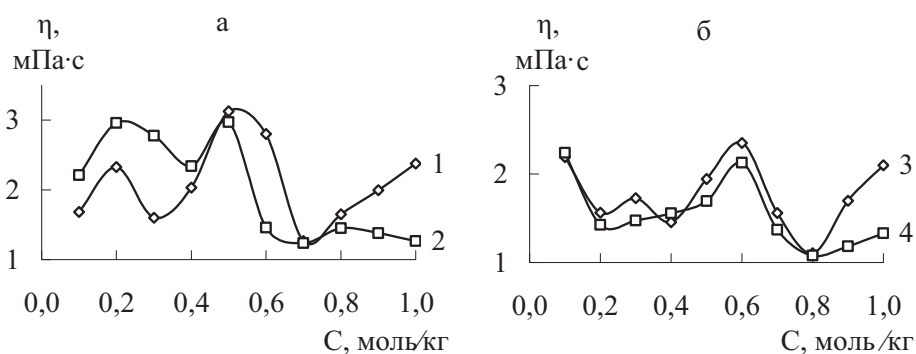


Рис. 4. Влияние концентрации (С) твердых растворов ФОР в парафине на динамическую вязкость (η) суспензий сублатов, содержащих 1 – лантан (III), 2 – торий (IV), 3 – церий (III) и 4 – церий (IV). Значение рН растворов 2.

Сравнительный анализ величин толщины гидратной оболочки частиц дисперсной фазы суспензий носителя и суспензий сублатов (табл. 2) показал, что при использовании твердых растворов ФОР в парафине с концентрацией 0,1 – 0,6 моль/кг образуются частицы сублатов, имеющие более выраженную гидратную оболочку, чем частицы носителя. При концентрации твердого раствора ФОР в парафине 0,7 – 1,0 моль/кг в большинстве случаев частицы сублатов менее гидратированы, чем частицы носителя. В целом необходимо отметить, что частицы лантан- и торийсодержащих сублатов характеризуются наличием более выраженной гидратной оболочки, чем частицы церийсодержащих сублатов (табл. 2).

Для максимального взаимодействия соединений тория (IV) и лантана (III) с носителем наиболее целесообразно использовать суспензии 0,2 или 0,5 моляльных твердых растворов ФОР в парафине, а церий (III) и (IV) – суспензии 0,1 или 0,6 моляльных твердых растворов ФОР в парафине. При разработке технологии флотационного извлечения соединений редких металлов с помощью изученного носителя необходимо учитывать объем вводимой суспензии, поэтому предпочтение следует отдать более концентрированным твердым растворам.

Таблица 2

Влияние концентрации (С) твердых растворов ФОР в парафине на толщину гидратной оболочки (δ) частиц дисперсной фазы суспензий носителя и сублатов

С, моль/кг	δ , нм				
	Носитель	Металлсодержащий сублат			
		Торий (IV)	Лантан (III)	Церий (III)	Церий (IV)
0,1	27	94	62	96	93
0,2	29	119	94	37	49
0,3	33	111	51	41	60
0,4	54	92	78	47	39
0,5	60	116	121	81	73
0,6	66	38	89	57	92
0,7	68	14	77	30	47
0,8	70	37	52	17	50
0,9	95	30	73	58	56
1,0	111	17	88	76	76

Таким образом, в качестве носителя соединений редких металлов наиболее целесообразно использовать суспензии твердых растворов ФОР в парафине с концентрацией 0,5 – 0,6 моль/кг и pH 6 – 7. При этих условиях имеет место сбалансированное сочетание на поверхности частиц парафина количества полярных групп ПАВ, способных взаимодействовать с извлекаемыми соединениями, и гидрофобных участков поверхности парафина, способных взаимодействовать с пузырьками воздуха при флотации.

Литература

1. *Запольський А.К.* Водопостачання, водовідведення та якість води. – К.: Вища школа, 2005. – 671 с.
2. *Кузькин С.Ф., Гольман А.М.* Флотация ионов и молекул. – М.: Недра, 1971. – 136 с.
3. *Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф.* Коллоидно – химические основы защиты окружающей среды от ионов тяжелых металлов. Ионная флотация. – Киев: УМК ВО, 1982. – 215 с.
4. *Костик В.В.* Тонкодиспергированные твердые растворы ионогенных ПАВ в парафине как флотационные собиратели истинно- и коллоидно-растворенных веществ // Дисс...канд. хим. наук. – Одесса, 1988. – 217 с.
5. *Скрылев Л.Д., Костик В.В., Сазонова В.Ф., Солдаткина Л.М.* Тонкодиспергированные твердые растворы первичных алифатических аминов в парафине как флотационные собиратели ионов урана // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1990. – № 2. – С. 2–6.
6. *Скрылев Л.Д., Перлова О.В., Сазонова В.Ф., Эрнандес Р.Г.* Тонкодиспергированные твердые растворы пальмитиновой кислоты в парафине как флотационные собиратели ионов тория // Изв. вузов. Горный журнал. – 1993. – № 2. – С. 126–130.
7. *Менчук В.В., Перлова О.В., Ширькалова А.А., Менчук Е.М.* Флотационное выделение тория (IV) с помощью тонкодиспергированных твердых растворов диалкилфосфиновых кислот в парафине // Химия и технология воды. – 2006. – Т. 28, № 5. – С. 482–490.

8. Перлова О.В., Кацарская Е.В. Флотационное выделение тория (IV) из разбавленных сульфатных растворов с помощью тонкодиспергированных твердых растворов трибутилфосфата в парафине // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 3. – С. 199–202.
9. Перлова О.В., Ширькалова А.А. Флотационное извлечение соединений урана (VI) из разбавленных водных растворов с помощью тонкодиспергированных твердых растворов триалкиламина в парафине // Вода: химия и экология. – 2012. – № 11. – С. 35–40.
10. Скрялев Л.Д., Костик В.В., Стрельцова Е.А. Адсорбция оксоанионов вольфрама тонкодиспергированными твердыми растворами первичных алифатических аминов в парафине // Укр. хим. журнал. – 1988. – Т. 54, № 5. – С. 480–484.
11. Скрялев Л.Д., Костик В.В., Пурич А.Н., Данилюк А.Ю. Адсорбция ванадат-ионов тонкодиспергированными твердыми растворами первичных алифатических аминов в парафине // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1987. – № 5. – С. 22–26.
12. Perlova O.V., Sazonova V.F., Pivneva V.V. The trialkylamine thin-dispersed solid solutions in paraffin as the uranium (VI) adsorbents // Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological application. – X Ukrainian-Polish Symposium, September 26 – 30, 2006. – Proceedings, part 2. – Lviv, 2006. – P. 18–19.
13. Perlova O.V., Strel'isova O.O., Perlova N.O., Menchuk V.V. Sorption of the thorium (IV) compounds on paraffin surface modified by surfactants // Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological application. – XII Polish – Ukrainian Symposium, August 24 – 28, 2010. – Kielce-Ameliówka, 2010. – P. 107.
14. Перлова О.В. Термодинамика и механизм адсорбции соединений тория (IV) частицами твердых растворов триалкиламина в парафине // Вопросы химии и хим. технологии. – 2012. – № 5. – С. 171–175.
15. Поверхностно-активные вещества: Справочник / А.А. Абрамзон, В.В. Бочаров, Г.М. Гаевой и др. // Под ред. А.А. Абрамзона, Г.М. Гаевого. – Л.: Химия, 1979. — 376 с.
16. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
17. Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И. Поверхностно-активные вещества: Синтез, анализ, свойства, применение. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.
18. Бахуров В.Г., Луценков И.К., Шашкина Н.Н. Радиоактивные отходы урановых заводов. – М.: Атомиздат, 1965. – 151 с.
19. Косынкин В.Д., Селивановский А.К., Федулова Т.Т. Технология получения индивидуальных редкоземельных элементов из монацитовых концентратов // Минеральное сырье. – 2000. – № 2. – 102 с.

Стаття надійшла до редакції 23.05.14

О. В. Перлова, В. В. Чернецка

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
химический факультет, кафедра физической та коллоидной химии,
вул. Дворянская, 2, Одеса, 65082, Украина

КОЛОЇДНО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СУСПЕНЗІЙ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ФОСФІНОКСИДУ РІЗНОРАДИКАЛЬНОГО В ПАРАФІНІ

Резюме

Встановлено вплив складу твердої і рідкої фаз на деякі колоїдно-хімічні властивості (крайовий кут змочування, динамічна в'язкість, дисперсність, питома поверхня) суспензій твердих розчинів фосфіноксиду різнорадикального (ФОР) в парафіні. Визначена концентрація твердого розчину ФОР в парафіні, оптимальна для використання цього реагенту в якості носія при флотаційному вилученні сполук рідкісних металів.

Ключові слова: колоїдна хімія, фосфіноксид різнорадикальний, парафін, твердий розчин, суспензія.

O. V. Perlova, V. V. Chernetskaya

I.I.Mechnikov Odessa national university,
Department of Physical and Colloidal Chemistry,
Dvoryanskaya st, 2, Odessa, 65082, Ukraine

COLLOIDAL-CHEMICAL PROPERTIES OF THE SUSPENSIONS OF DIFFERENT RADICAL PHOSPHINE OXIDE IN PARAFFIN SOLID SOLUTIONS

Summary

The influence of the composition of the solid and liquid phases to some colloid-chemical properties (wetting angle, dynamic viscosity, dispersion, specific surface) of the suspensions of different radical phosphine oxide (DRPO) solid solutions in paraffin. The concentration of the solid solution of DRPO in paraffin, optimum for using this reagent as a carrier during flotation extracting of rare metals compounds were determined.

Keywords: colloidal chemistry, different radical phosphine oxide, paraffin, solid solution, suspension

УДК 543.544.5.068.7: 615.07

**А. В. Егорова¹, А. А. Федосенко², Е. О. Витюкова¹, С. Н. Кашуцкий²,
Г. В. Мальцев²**¹Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины
Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина²ОДО «ИНТЕРХИМ», Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина

ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИКИ ВЭЖХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ КЛОФЕЛИНА ГИДРОХЛОРИДА С ПОВЕРХНОСТЕЙ ФАРМОБОРУДОВАНИЯ

Предложена высокочувствительная методика ВЭЖХ определения следовых количеств клофелина гидрохлорида в смывах для валидации процесса очистки фармацевтического оборудования. Разработанная методика валидирована по следующим показателям: специфичность, линейность, точность, предел обнаружения и предел количественного определения. Градуировочный график линеен в интервале концентраций 0,1–6,0 мкг/мл, предел обнаружения (ПО) равен 0,026 мкг/мл.

Установлено, что растворы клофелина гидрохлорида стабильны в течение 48 часов. Эффективность метода отбора проб составляет более 95 %.

Ключевые слова: высокоэффективная жидкостная хроматография, клофелин гидрохлорид.

В фармацевтическом производстве субстанций и лекарственных форм для предотвращения контаминации каждого последующего препарата предыдущим очень важным является проведение эффективной очистки оборудования, которая включает отбор образцов (метод мазков или смывов) и валидированные испытания на допустимые остаточные количества активных фармацевтических ингредиентов (АФИ) на поверхностях фармоборудования [1-4].

Обычно допустимые пределы остаточных количеств АФИ на поверхностях фармоборудования рассчитывают, исходя из критериев риска, связанного с остатками данных ингредиентов [5, 6]. Согласно рекомендациям PIC/S (система сотрудничества всех фармацевтических инспекций – Pharmaceutical inspection cooperation scheme) допустимое количество остатков препарата должно соответствовать следующим критериям:

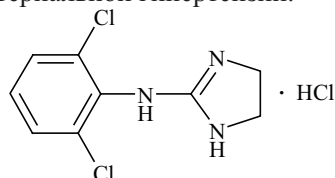
- после завершения процедур очистки на оборудовании не должно быть видимых следов,
- в максимальной суточной дозе препарата может содержаться не более 0,1 % средней терапевтической дозы любого произведенного перед ним препарата,
- в препарате не должно содержаться более 10 ppm любого другого препарата.

Для определения остаточных количеств АФИ используют методы, обладающие селективностью по отношению к аналиту и примесям – продуктам деградации, возникающим в процессе отмывки, а также высокой чувствительностью. К таким методам, как правило относятся высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) [1-5], люминесценция [7, 11] и УФ-спектроскопия [14].

Целью данной статьи была разработка и валидация простой и селективной методики определения остаточных количеств АФИ клофелина гидрохлорида в смывах с поверхностей очищенного фармоборудования после производства субстанции

«КЛОФЕЛН». В работе использовали высокочувствительный и селективный метод ВЭЖХ.

Клофелина гидрохлорид — 2-[(2,6-дихлорфенил)амино]-имидазолина гидрохлорид, гипотензивный препарат группы производных имидазолина, стимулятор α_2 -адренорецепторов и центральных имидазолиновых рецепторов. Широко используется при лечении артериальной гипертензии.



Для определения клофелина гидрохлорида в фармацевтических препаратах и биологических образцах используют спектрофотометрию [15], люминесценцию [16], ионселективные электроды [17], ВЭЖХ [18-21]. Некоторые из известных методик обладают высокой чувствительностью, достаточной для определения следовых количеств клофелина, однако они не были использованы для определения остаточных количеств клофелина при контроле очистки фармоборудования.

Разработанная нами аналитическая методика определения остаточных количеств клофелина валидирована по следующим параметрам: специфичность, линейность, внутрिलाбораторная прецизионность, предел обнаружения.

Экспериментальная часть

Реагенты. Для приготовления подвижных фаз, растворов сравнения исследуемых АФИ и смывов применяли метанол (MERCK), 96% спирт, воду очищенную (Direct-Q[®]3 Smart, Millipore, Франция).

0,22% раствор натрия октансульфоната готовили растворением точной навески препарата (квалификации х.ч.) в воде.

Смывы с поверхности фармоборудования отбирали хлопковыми аппликаторами (свабами) Alpha[®] Sampling Swab марки TX 715, смоченными в 96% спирте.

В качестве рабочего стандартного образца (PCO) использовали фармацевтическую субстанцию клофелина гидрохлорида, соответствующую требованиям Европейской фармакопеи [22].

Аппаратура. Анализ проводили на хроматографе Agilent 1200 3D LC System с диодно-матричным детектором в изократическом режиме, используя колонку размером 0,25 м x 4,6 мм, заполненную силикагелем октадецилсилильным для хроматографии типа Zorbax Eclipse XDB-C₁₈ с размером частиц 5 мкм.

В работе использовали весы лабораторные электронные AX 124 фирмы SARTORIUS (Германия).

Методика определения. Определение следовых количеств клофелина гидрохлорида основано на измерении площади пика клофелина на хроматограммах в зависимости от концентрации (при необходимости раствор пробы разбавляют до концентрации, лежащей в интервале линейности градуировочного графика).

Содержание клофелина гидрохлорида в смывах (мкг/смыв) определяют по градуировочному графику.

Определение клофелина гидрохлорида

Аппликатор со смывом с поверхности предварительно очищенного фармоборудования (площадь смыва – 100 см²) помещают в химический стакан вместимостью 25 мл, прибавляют 5,0 мл метанола и проводят десорбцию в течение 10 мин. Полученный раствор фильтруют через мембранный фильтр (0,20 мкм; Minisart RC 15, «Sartorius», Германия) и хроматографируют при таких условиях:

- подвижная фаза: 0,22 % раствор натрия октансульфоната : метанол : кислота фосфорная (400:600:1,0);
- скорость подвижной фазы 1,5 мл/мин;
- температура колонки 40 °С;
- время хроматографирования 4 мин;
- детектирование при длине волны 220 нм;
- объём инъекции 20 мкл;
- время удерживания клофелина 2,8 мин.

Раствор для проверки пригодности. 0,025 г РСО клофелина гидрохлорида помещают в мерную колбу вместимостью 25,0 мл, добавляют 20,0 мл воды, перемешивают и доводят объем до метки тем же растворителем. 1,0 мл полученного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, доводят объём до метки водой и перемешивают (раствор А – 10,0 мкг/мл). В мерную колбу вместимостью 10,0 мл помещают 0,1 мл полученного раствора, доводят до метки водой и перемешивают (0,1 мкг/мл).

Хроматографическая система считается пригодной, если соотношение сигнал/шум, рассчитанное для пика клофелина из хроматограммы раствора для проверки пригодности, составляет не менее 3 (при расчете не учитывают системные пики с временами удерживания около 1,5 мин).

Концентрацию клофелина гидрохлорида (мкг/мл) в исследуемом растворе определяют по градуировочному графику.

Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 10,0 мл помещают 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,25; 2,5; 3,5; 5,0; 5,5 и 6,0 мл раствора А для проверки пригодности и доводят до метки водой, получая растворы с содержанием клофелина гидрохлорида 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,25; 2,5; 3,5; 5,0; 5,5 и 6,0 мкг/мл, соответственно.

Хроматографируют полученные растворы при условиях, указанных в разделе «Методика определения».

По полученным результатам строят градуировочный график (рис. 1), откладывая на оси абсцисс значения содержания клофелина гидрохлорида (мкг/мл), а по оси ординат – значения площадей пиков.

Содержание клофелина гидрохлорида (X), в микрограммах в смыве, рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot 5,$$

где: C – концентрация клофелина гидрохлорида, полученная по градуировочному графику, в мкг/мл.

Определение степени извлечения. В модельных опытах в ходе валидации метода делали смывы свабом, смоченным 96% спиртом, с поверхности (100 см²), на которую наносили 0,005 г АФИ клофелина гидрохлорида, далее проводили извлечение 5,0 мл метанола. 0,5 мл полученного раствора помещали в мерную колбу

вместимостью 100,0 мл и доводили до метки водой (5,0 мкг/мл). Было установлено, что количественное извлечение клофелина гидрохлорида в конечный раствор составляет 95,5 % – 96,1 % (табл. 1).

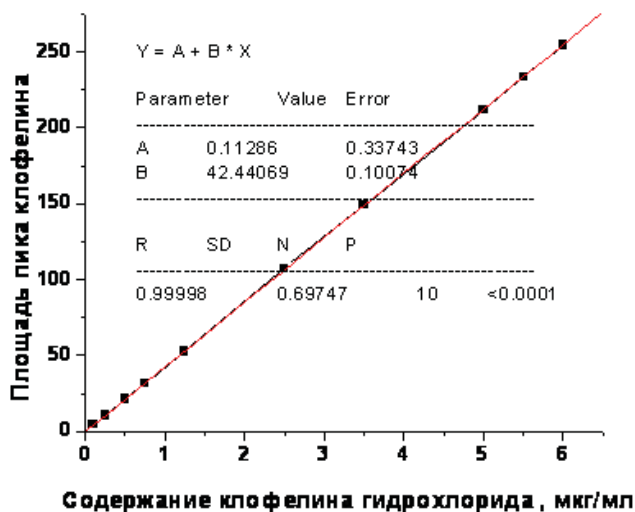


Рис. 1 Градуировочный график для определения клофелина гидрохлорида

Таблица 1

Значения степени извлечения клофелина гидрохлорида с модельной поверхности

Номер пробы	1	2	3	4	5
Степень извлечения клофелина гидрохлорида, %	95,49	95,83	96,28	95,74	96,12

Проверка стабильности. Для подтверждения срока годности раствора РСО клофелина гидрохлорида и смыва с аппликатора изучена зависимость площадей пиков клофелина через 24 и 48 часов хранения при комнатной температуре (табл. 2).

Таблица 2

Результаты изучения стабильности образцов клофелина гидрохлорида

Объекты	S					
	0 ч		24 ч		48 ч	
	1	2	1	2	1	2
PCO клофелина гидрохлорида	211,4	216,3	210,9	216,5	211,5	216,1
АФИ клофелина гидрохлорида в растворе (смыве) с аппликатора	206,1	205,8	205,7	204,9	206,4	205,3

Результаты исследования стабильности, приведенные в таблице 2, свидетельствуют об устойчивости растворов изученного АФИ к хранению в течение 2 суток.

Валидация разработанной методики

1. Проверка специфичности

Специфичность метода основана на возможности избирательного разделения хроматографической зоны основного вещества от других возможных зон на хроматограмме и устойчивости положения хроматографической зоны основного вещества на хроматограмме испытуемого раствора в сравнении с хроматограммой внешнего стандарта (РСО клофелина гидрохлорида).

Для проверки специфичности методики были получены хроматограммы подвижной фазы, промывного раствора с чистого аппликатора и модельных растворов РСО клофелина гидрохлорида (рис 2). Как видно из рисунка 2, хроматограммы подвижной фазы (рис. 2, а) и промывного раствора с чистого аппликатора (рис. 2, б) идентичны. На них отсутствуют пики, мешающие определению клофелина гидрохлорида.

2. Проверка линейности

Градуировочный график линеен в диапазоне содержаний клофелина гидрохлорида 0,1 – 6,0 мкг/мл, предел обнаружения (ПО) и предел количественного определения (ПКО) составляют [23]:

$$\begin{aligned} \text{ПО} &= 3,3 \cdot \sigma/S = 3,3 \cdot 0,33743/42,44069 = 0,026 \text{ мкг/мл}; \\ \text{ПКО} &= 10 \cdot \sigma/S = 10 \cdot 0,33743/42,44069 = 0,080 \text{ мкг/мл}; \end{aligned}$$

где: σ – стандартное отклонение свободного члена;
 S – тангенс угла наклона градуировочного графика.

Предел обнаружения и предел количественного определения в смыве составляют 0,13 мкг и 0,39 мкг, соответственно (т.е. 0,13 мкг и 0,40 мкг на сваб, которым сделан смыв с поверхности 100 см²).

Значения коэффициентов «а» и «b» соответствующей линейной аппроксимации и коэффициент корреляции, а также предел обнаружения, установленные в соответствии с требованиями ГФУ [23], приведены в таблице 3.

Таблица 3

Данные линейной регрессии для определения клофелина гидрохлорида

Концентрационный интервал (мкг/мл)	0,1 – 6,0
Уравнение градуировочного графика	$y = 0,11286 + 42,44069x$
Коэффициент корреляции (r)	0,99998
Предел обнаружения, мкг/мл	0,026

Как видно из таблицы 3 коэффициенты линейной зависимости в исследуемом диапазоне содержаний соответствуют допустимым значениям [23] для методик определения веществ, концентрация которых в пробе выше предела количественного определения.

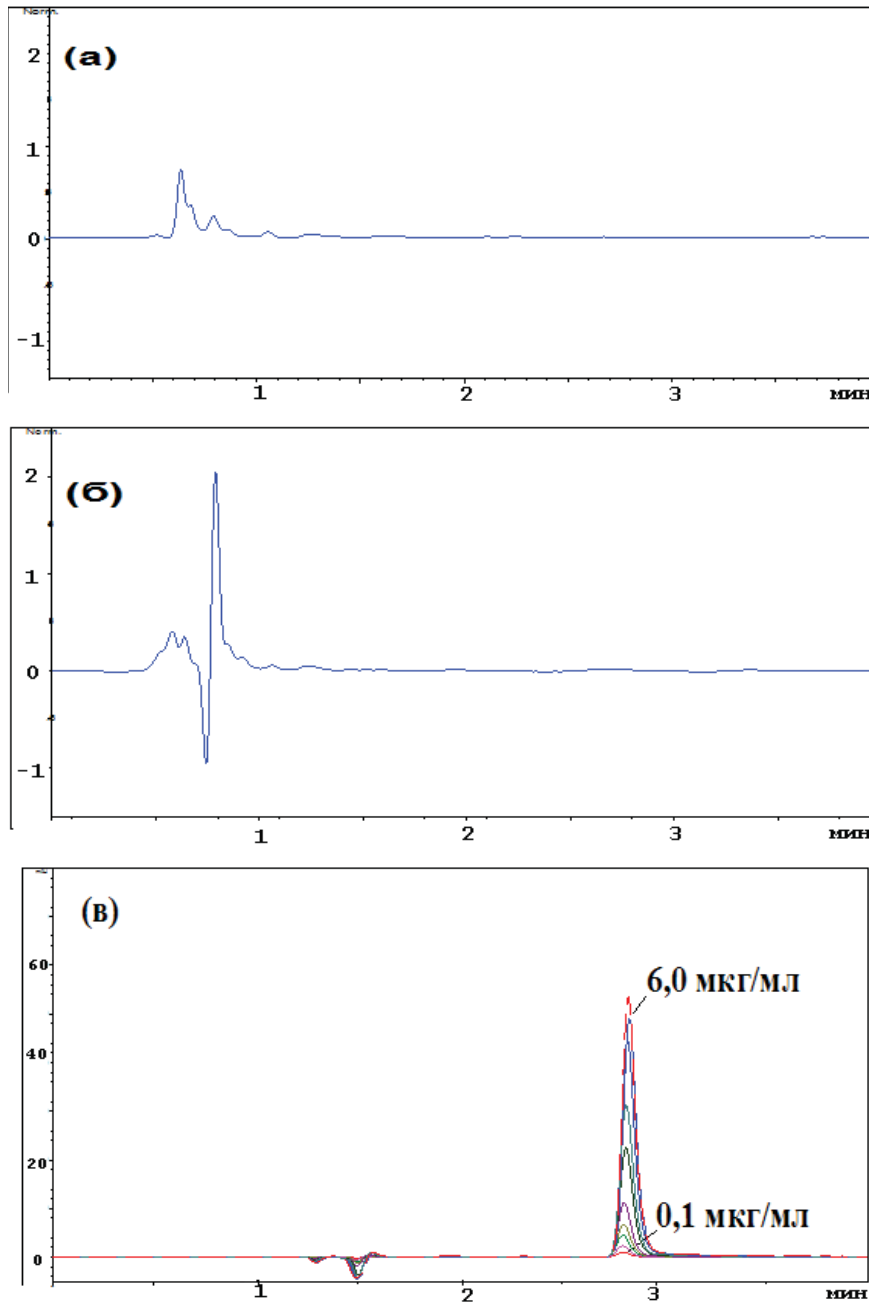


Рис. 2. Хроматограммы: подвижной фазы (а); промывного раствора с чистого аппликатора (б); модельных растворов РСО клофелина гидрохлорида для градуировочного графика (в) (0,1 – 6,0 мкг/мл)

3. Проверка внутрилабораторной прецизионности

Метрологические характеристики методики определения остаточных количеств клофелина гидрохлорида, сделанные в разные дни одним аналитиком, представлены в таблице 4.

Значения \bar{X} для различных дней должны быть статистически неотличимы, что при отсутствии грубых погрешностей свидетельствует об удовлетворительной внутрилабораторной прецизионности.

Для проверки этого рассчитывают средневзвешенное стандартное отклонение S_0 :

$$S_0 = \sqrt{\frac{S_1^2 + S_2^2}{2}},$$

где S_1 – стандартное отклонение результатов первого дня;
 S_2 – стандартное отклонение результатов второго дня;
 2 – количество дней измерений.

Модуль разницы между средними значениями \bar{X} для различных дней должен удовлетворять соотношению [24]:

$$|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| \leq \sqrt{2} \cdot t(0,95; f) \cdot \frac{S_0}{\sqrt{n}}$$

где $f = 2(n-1)$,

n – число параллельных измерений.

Из приведенных в таблице 4 результатов можно сделать вывод о том, что данная методика характеризуется удовлетворительной внутрилабораторной прецизионностью.

Расчет предельно допустимой массы остатков предшествующего продукта.

Для расчета приняли следующие обозначения:

MDD – средняя суточная доза предшествующего продукта, мг;

p – коэффициент запаса: допустимая доля от **MDD** предшествующего продукта в максимальной суточной дозе последующего, %;

N_1 – наименьший размер серии последующего продукта, кг;

N_2 – максимальная суточная доза последующего продукта, мг;

R – эффективность метода отбора проб, %.

Предельно допустимая масса предшествующего продукта в максимальной суточной дозе последующего (**D**, мг) составит:

$$D = \frac{MDD \cdot p}{100}.$$

Теоретическое предельно допустимое значение остатков предыдущего продукта на всем оборудовании после очистки (E_T , мг):

$$E_T = \frac{D \cdot N_1}{N_2} \cdot 10^6.$$

Таблица 4

Метрологические характеристики методики количественного определения клофелина гидрохлорида в модельных смывах с поверхностей в разные дни, сделанные одним аналитиком ($f=5$; $P=0,95$; $t(P, f)=2,57$)

	$X_p, \%$	$\bar{X}, \%$	S^2	S	$\Delta \bar{X}, \%$	$\varepsilon = \frac{\Delta X}{\bar{X}} \cdot 100, \%$	$ \bar{X}_1 - \bar{X}_2 $	$\sqrt{2} \cdot t(0,95; f) \cdot \frac{S_0}{\sqrt{n}}$ ($t(P, f)=2,23$)
1-й день	96,08	95,57	0,22	0,47	0,50	0,52	0,24	0,50
	95,84							
	95,46							
	96,05							
	96,04							
	95,18							
2-й день	96,21	95,81	0,08	0,27	0,29	0,30	0,24	0,50
	95,42							
	95,66							
	95,83							
	96,00							
	95,74							

С учетом эффективности пробоотбора R , *практическое* предельно допустимое значение остатков предыдущего продукта на всем оборудовании после очистки (E_p мг), будет иметь значение:

$$E_p = \frac{E_T \cdot R}{100} = \frac{D \cdot N_1 \cdot R}{N_2} \cdot 10^4.$$

С учетом того, что на всей площади, контактируемой с продуктом – S_2 , должно находиться E_p мг предшествующего продукта, в пробе, взятой с участка оборудования с поверхностью пробоотбора площадью S_p , должно находиться *практическое предельно допустимое значение остатков предыдущего продукта в пробе* (в смыве с площади S_1) (F_{crit} , мкг):

$$F_{crit} = \frac{E_p \cdot S_1}{S_2} \cdot 10^3.$$

В качестве «наихудшего» случая выбран последующий продукт с наибольшей максимальной суточной дозой, производимый на участке, а именно субстанция транквиляр, максимальная суточная доза которой составляет $N_2 = 10000$ мг, а наименьший размер серии – $N_1 = 10$ кг. Средняя суточная доза предшествующего продукта (клофелина гидрохлорида) составляет $MDD = 0,45$ мг. Коэффициент запаса $p = 0,1$ %. Как показали исследования эффективность метода отбора проб (коэффициент R) составил не менее 95 %.

Таким образом, рассчитанное *практическое* предельно допустимое значение остатков клофелина гидрохлорида на всем оборудовании после очистки будет иметь значение: $E_p = 0,43$ мг.

Общая площадь рабочего оборудования, контактируемого с продуктом на производственном участке составляет $S_2 = 20920$ см², следовательно, *практическое* предельно допустимое значение остатков клофелина гидрохлорида в пробе (в смыве с площади $S_1 = 100$ см²) равно $F_{crit} = 2,04$ мкг.

Предел количественного определения методики:

$$\text{ПКО} = \frac{10 \cdot \sigma}{S} = \frac{10 \cdot 0.33743}{42,44069} = 0,07951 \text{ мкг/мл}$$

Предел количественного обнаружения в смыве:

$$0,07951 \cdot 5 = 0,40 \text{ мкг.}$$

F_{crit} (2,04 мкг) превосходит ПКО в смыве (0,40 мкг), это означает, что данная методика позволяет обнаруживать и достоверно определять остаточные количества предшествующего продукта (клофелина гидрохлорида), с учетом требований к очистке оборудования.

Результаты анализа свабов

С использованием разработанной методики ВЭЖХ проведено определение остаточных количеств клофелина гидрохлорида с поверхностей фармооборудования при производстве АФИ «КЛОФЕЛН» на участке химического производства органических продуктов методом мазков (с помощью свабов). Для примера на рис. 3 представлена типовая хроматограмма, полученная при анализе сваба, которым проводили извлечение остаточных количеств клофелина гидрохлорида с поверхности сборника. Как видно из рисунка время удерживания пика клофелина совпадает с временем удерживания пика клофелина на хроматограмме модельных растворов РСО клофелина гидрохлорида для градуировочного графика (рисунок 2, в). Это подтверждает тождественность АФИ клофелина гидрохлорида, присутствующее в смывах и в соответствующем растворе РСО, а также отсутствие в смывах продуктов деградации этого АФИ.

В таблице 5 представлены результаты определения клофелина гидрохлорида на первом этапе разработки программы очистки оборудования.

Таблица 5

Результаты определения остаточных количеств клофелина гидрохлорида

Проба	Найдено клофелина гидрохлорида, мкг
<u>Сушильный шкаф 51-2:</u>	
№ 1 (дверца)	8,7
№ 2 (ниж. полка)	8,2
<u>Кювета:</u>	
№ 3	8,6
№ 4	8,9
<u>Сборник С 76</u>	
№ 5	9,4

Методика характеризуется удовлетворительной сходимостью инъекций – относительное стандартное отклонение результатов измерений площадей пиков менее 2%.

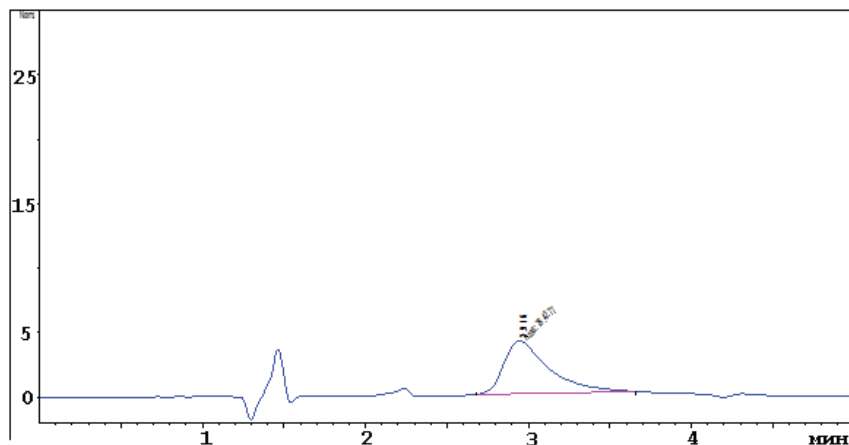


Рис. 3. Хроматограмма, полученная при анализе сваба, которым проводили извлечение остаточных количеств клофелина гидрохлорида с поверхности сборника С76 (содержание клофелина гидрохлорида – 9,3 мкг)

Выводы

Метод ВЭЖХ в изократическом режиме применен для чувствительного определения остаточных количеств клофелина гидрохлорида в смывах с поверхностей фармоборудования. Данная методика проста и хорошо воспроизводится. Результаты валидации показали, что методика обладает хорошей линейностью и внутрилабораторной прецизионностью. Степень извлечения клофелина гидрохлорида с аппликаторов и поверхностей фармоборудования составляет более 95 %.

Установлено, что клофелин гидрохлорид стабилен, продукты его деградации не образуются в течение 48 часов при комнатной температуре в растворах.

Разработанная методика может быть использована для определения остаточных количеств клофелина гидрохлорида при контроле качества очистки фармоборудования.

Литература

1. PIC/S document PI006-2. Recommendations on Validation Master Plan, Installation und Operational Qualification. Non Sterile Process Validation, Cleaning Validation; July 2004.
2. U.S. Food and Drug Administration. Guide to inspections validation of cleaning processes; July 1993.
3. Гармонов С.Ю., Нурисламова Г.Р., Фатхуллин Р.Р., Горюнова С.М. Проблемы перекрестного загрязнения в химико-фармацевтическом производстве: стандартизация и унификация требований // Вестник Казанского технологического университета. – 2006. – Vol. 6. – С. 294-305.
4. Nassani M. Cleaning validation in the pharmaceutical industry // J. Validation Technol. – 2005. – P. 11 -14.
5. Fourman G.L., Mullen M.V. Determining cleaning validation acceptance limits for pharmaceutical manufacturing operations // Pharm. Technol. – 1993. – Vol. 17. – P. 54-60.

6. *McCormick P.Y., Cullen L.F.*, «Cleaning Validation,» in *Pharmaceutical Process Validation*, edited by Berry R.I., Nash R.A., second edition, Marcel Dekker, Inc., New York, P. 319-341.
7. *Shabir G.A.* Equipment Cleaning Valiation: Developing an HPLC Method to Determine Contamination Residues on Equipment Surfaces // *Am. Pharm. Rev.* – 2008. – Vol. 11. – P. 16–22.
8. *Schmidt A. H.* Validated HPLC method for the determination of residues of acetaminophen, caffeine, and codeine phosphate on swabs collected from pharmaceutical manufacturing equipment in support of cleaning validation // *J. Liq. Chromatogr. Rel. Technol.* – 2006. – Vol. 29. – P. 1663-1673.
9. *Milenovic D.M., Lazic M.L., Veljkovic V.B., Todorovic Z.B.* Validation of an HPLC method for analysis of nifedipine residues on stainless-steel surfaces in the manufacture of pharmaceuticals// *Acta Chromatogr.* – 2008. – Vol. 20, №1. – P. 183-194.
10. *Magda A.A., Ahmed M.A., Ramadan A.* Validation of an HPLC–UV method for the determination of ceftriaxone sodium residues on stainless steel surface of pharmaceutical manufacturing equipments // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 2011. – Vol. 55. – P. 247–252.
11. *Schmidt A. H., Stanic M.* UPLC-MS/MS in support of cleaning validation studies in an cephalosporin antibiotics production facility // *G.I.T. Laboratory J Europe.* – 2012. – Vol. 5-6. – P. 28.
12. *Peles D.N., Ely K.J., Crowder T.M., Ponstingl M.* Rapid at-line pharmaceutical cleaning verification using a novel light induced fluorescence (LIF) sensor // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 2013 – Vol. 72. – P. 1-7.
13. *Fakutsu N., Konse T., Kawasaki T., et al.*, Determination of cefmetazole residue at pharmaceutical manufacturing facilities by chemiluminescence flow injection analysis // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 2006 – Vol. 41. – P. 599–602.
14. *Кондратьева М.Л., Наприенко Е.Н., Шкуратова О.В.* Разработка аналитических методик для валидации очистки оборудования, используемого в производстве лекарственных средств // *Сибирский медицинский журнал* – 2011. — Т. 26, Вып. № 2-2. – С. 84–97.
15. *Sandra S. G., Giovana D., Sousa S. G. J., Daniel M. C. B., Miracy M. A., Leila B. L., Davi P. S.* Spectrophotometric Determination of Clonidine Hydrochloride through the Formation of Ion-Pair Complex // *Lat. Am. J. Pharm.* – 2012. – Vol. 31, № 8. – P. 1222–1225.
16. *El-Yazbi F.A., Bedair M., Korany M.A.* Spectrophotometric and fluorimetric determination of clonidine hydrochloride // *Analyst.* – 1986. – Vol. 111. – P. 477–478.
17. *Mohammad R. G., Anahita K., Sayed J. Sh., Parviz N.* Determination of Clonidine by Potentiometry Using PVC Membrane Electrode // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2013. Vol. 8. – P. 1999–2008.
18. *Gondaliya K., Kapurpara P. P., Shah K. V.* Development and validation of RP-HPLC method for simultaneous estimation of clonidine hydrochloride and hydrochlorothiazide in pharmaceutical formulation // *Int. Bull. Drug Res.* – 2014. –Vol. 4, № 6. – P. 106–115.
19. *Hercegoва A., Sadecka J., Poloncky J.* Isotachophoretic determination of bisoprolol, clonidine, disopyramide and tolazoline in human fluids // *Acta Poloniae Pharm.– Drug Res.* – 1998. – Vol. 55, № 3. – P. 167–171
20. *Wenzl Th., Lankmayr E. P., Wintersteiger R., Sadjak A., Likar R., Zakel D.* Determination and quantification of clonidine in human blood serum // *J. Biochem. Biophys. Methods* – 2002. – Vol. 53, № 1–3, P.131–139.
21. *Chimmoy G., Rajendra P. S., Shafi I., Mandar M., Bhaswat S. Ch.* Sensitive, Selective, Precise and Accurate LC–MS Method for Determination of Clonidine in Human Plasma // *Chromatographia* – 2009. – Vol. 69, № 11-12, P. 1227–1232.
22. *European Pharmacopoeia. 7th edition. EP 7.0. Clonidine hydrochloride.* – 2008. – (monograph 0477).
23. *Державна Фармакопея України/Державне підприємство «Науково-експертний фармакопейний центр».* – 1-е вид. – Харків: ПІРЕГ. – Доповнення 2–2008. – С. 97-100.
24. *Гризодуб А.И.* Стандартные процедуры валидации методик контроля качества лекарственных средств // *Фармаком.* – 2006. – № 1-2. – С. 35–44.

Стаття надійшла до редакції 16.04.14

**А. В. Єгорова¹, Г. А. Федосенко², К. О. Вітюкова¹, С. М. Кашуцький²,
Г. В. Мальцев²**

¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського НАН України,
Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

²ТДВ «ІНТЕРХІМ», Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

ВАЛІДАЦІЯ МЕТОДИКИ ВЕРХ ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛИШКОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ КЛОФЕЛІНУ ГІДРОХЛОРИДУ З ПОВЕРХОНЬ ФАРМОБЛАДНАННЯ

Запропоновано високочутливу методику ВЕРХ визначення слідових кількостей клофеліну гідрохлориду в змивах для валідації процесу очищення фармацевтичного обладнання. Розроблена методика валідована за наступними показниками: специфічність, лінійність, точність, межа виявлення та межа кількісного визначення. Градувальний графік лінійний в інтервалі концентрацій 0,1-6,0 мкг/мл, межа виявлення (МВ) дорівнює 0,026 мкг/мл. Встановлено, що розчини клофеліну гідрохлориду стабільні протягом 48 годин. Ефективність методу відбору проб складає більш ніж 95%.

Ключові слова: високоефективна рідинна хроматографія, клофелін гідрохлорид.

**A. V. Yegorova¹, G. A. Fedosenko², K. O. Vityukova¹, S. N. Kashutsky²,
G. V. Maltsev²**

¹A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute
of the National Academy of Sciences of Ukraine,
Lustdorfskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine

²«INTERCHEM», Lustdorfskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine

VALIDATION HPLC METHOD FOR THE DETERMINATION OF CLONIDINE HYDROCHLORIDE RESIDUES FROM PHARMACEUTICAL MANUFACTURING EQUIPMENT

Highly sensitive HPLC method of determination of clonidine hydrochloride trace amounts for validation cleaning process of the pharmaceutical equipment has been proposed. The developed method has been validated on the following parameters: specificity, linearity, precision, limit of detection and limit of quantification. The calibration curve was linear over the concentration range of 0.1-6.0 mg / ml, the limit of detection is 0.026 µg/ml. It has been found that clonidine hydrochloride solutions are stable for 48 hours. Effectiveness of the method of sampling is more than 95%.

Keywords: high performance liquid chromatography, clonidine hydrochloride.

УДК 547.898

А. Ю. Ляпунов

Физико-химический институт имени А.В. Богатского
Национальной академии наук Украины,
Люстдорфская дорога, 86, г. Одесса, 65080, Украина.
E-mail: Lyapunov_A@rambler.ru

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КЛИПСЫ НА ОСНОВЕ КРАУН-ЭФИРОВ: ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ РЕЦЕПТОРЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КАТИОНОВ Sr^{2+}

Методом масс-спектрометрии с бомбардировкой быстрыми атомами качественно изучено комплексообразование с катионом стронция молекулярных клипс, включающих фрагмент дифенилгликольурила и остатки 12-краун-4, 15-краун-5, 18-краун-6 и 21-краун-7. Установлено, что при низких концентрациях катионов Sr^{2+} наиболее эффективна молекулярная клипса с фрагментами 15-краун-5, образующая вероятно, наиболее прочный «сендвичевый» комплекс. При избытке катионов Sr^{2+} наибольшая степень извлечения наблюдается в случае молекулярной клипсы с фрагментами 18-краун-6 за счёт образования комплексов состава 1:2.

Ключевые слова: молекулярные клипсы, бензокраун-эфиры, стронций, комплексообразование, БА масс-спектрометрия.

Радиоактивные отходы и отработанное ядерное топливо (ОЯТ) представляют значительную опасность для окружающей среды из-за своей высокой радиоактивности. Основной вклад в активность ОЯТ вносят высокоактивные осколки деления – изотопы ^{90}Sr ($^{90}Sr + ^{90}Y$) и ^{137}Cs ($^{137}Cs + ^{137m}Ba$) с периодами полураспадов около 30 лет [1]. Поэтому ОЯТ характеризуется, в первую очередь, как высокоактивный материал, который с экологической точки зрения представляет опасность не только в краткосрочном плане, но и в долгосрочной перспективе. В тоже время ОЯТ – ценный потенциальный сырьевой источник некоторых важных изотопов. Многие радионуклиды, содержащиеся в ОЯТ, представляют практическую ценность в разных сферах жизнедеятельности человека: в промышленности, научных исследованиях, медицине, малой энергетике и др. Среди прочих, высокую ценность представляет изотоп ^{90}Sr ($^{90}Sr + ^{90}Y$), так как он находит применение в производстве радиоизотопных источников энергии, изготовлении дозиметрических стандартов, в радиотерапии. Кроме того, селективное извлечение ^{90}Sr позволяет значительно снизить активность отходов, что упрощает их дальнейшую переработку, хранение и возврат невыгоревших изотопов урана и плутония в топливный цикл.

Наиболее распространёнными методами селективного извлечения катионов щелочноземельных металлов, в частности стронция, является жидкость/жидкостная экстракция и адсорбция из водных растворов [2, 3]. Для этой цели используют растворы краун-эфиров (КЭ) в органических растворителях или сорбенты, импрегнированные КЭ. Наиболее изученными КЭ являются дициклогексано-18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 [2–4]. Однако, описанные сорбенты для селективного извлечения Sr^{2+} на основе производных 18-краун-6 обладают рядом недостатков. В связи с этим актуальным является поиск новых комплексонов, способных прочно и селективно связывать катионы Sr^{2+} .

Повысить селективность комплексообразования или устойчивость комплексов КЭ можно, проводя направленную модификацию структуры КЭ. Функционализация КЭ введением различных заместителей не позволяет добиться существенного изменения их свойств. Намного более привлекательными являются бис-КЭ, результат объединения двух краун-эфирных фрагментов в одной молекуле. В этом случае наблюдается проявление кооперативного эффекта [5], например, при образовании «сэндвичевых» комплексов с катионами, размер которых превышает размер внутримолекулярной полости отдельного краун-эфирного цикла (рис. 1).

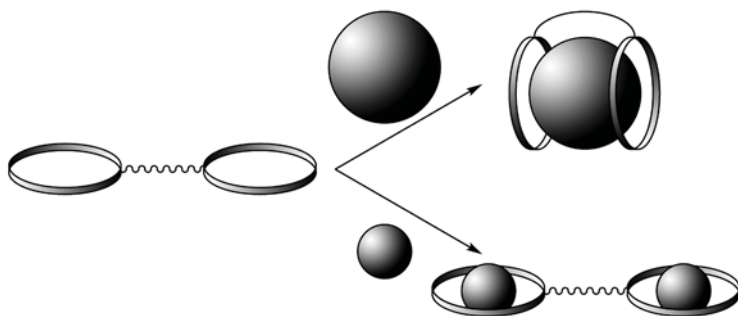


Рис. 1. Образование комплексов бис-КЭ с разными катионами

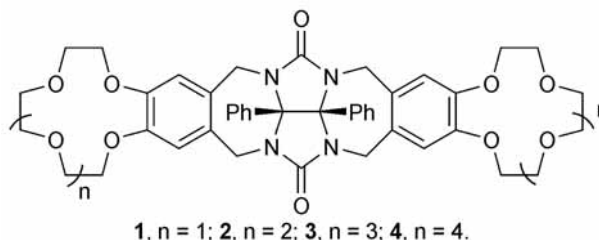
Обычно это приводит к заметному росту устойчивости комплексов с катионами, которые слабо взаимодействуют с «родительскими» КЭ, а также к существенному изменению селективности комплексообразования. Комплексообразующие свойства бис-КЭ существенно зависят от структурной подготовленности молекулы «хозяина», в частности от природы линкера, соединяющего КЭ-фрагменты. Конформационно-гибкие линкеры позволяют относительно легкую подстройку субъединиц КЭ в соответствии со стерическими требованиями субстрата, что позволяет такому «хозяину» образовывать комплексы с широким спектром «гостей». Однако энергетические затраты на конформационные перестройки молекулы «хозяина» могут быть весьма высоки, что уменьшает выигрыш в энергии при комплексообразовании. Напротив, конформационно-жесткие линкеры определяют взаимное пространственное расположение субъединиц КЭ, в результате чего между ними формируется псевдополость. Энергетические затраты на подготовку «хозяина» к образованию комплексов в этом случае существенно меньше, что приводит к увеличению их стабильности.

Материалы и методы исследования

Недавно нами описан синтез серии молекулярных клипс 1–4 на основе дифенилгликольбурилы, на качественном и количественном уровне изучены их комплексообразующие свойства с катионами щелочных металлов [6, 7]. Синтезированные соединения также являются бис-КЭ, в которых два остатка бензо-КЭ связаны с гликольбурильным фрагментом.

Жесткий гликольбурильный каркас задает геометрию внутримолекулярной псевдополости, образованной полиэфирными цепочками двух КЭ, делая ее структурно-подготовленной для образования комплексов с катионами «гостей». Показано, что

описанные соединения образуют устойчивые комплексы с катионами щелочных металлов состава 1:1 и 1:2, также в ряде случаев наблюдается выраженная селективность.



Изучение комплексообразующих свойств по отношению к катионам щелочно-земельных металлов, в частности, стронцию, не проводилось. В связи с этим целью данного исследования являлось изучить на качественном уровне комплексообразующие свойства соединений 1–4, и оценить перспективность применения их для получения сорбентов или экстрагентов для селективного извлечения ^{90}Sr .

Метод масс-спектрометрии с Бомбардировкой Быстрыми Атомами (ББА-МС) является удобным и надёжным способом исследования супрамолекулярных комплексов «гость-хозяин», образующихся в жидкой и переносимых в газовую фазу [8]. Метод позволяет определить стехиометрию образующихся комплексных частиц различного состава. Основываясь на интенсивностях этих комплексных ионов, на качественном уровне, для рецепторов с близким строением, можно оценить относительную устойчивость и селективность по отношению к различным «гостям». Методом ББА-МС ранее уже было изучено взаимодействие таких рецепторов как КЭ, лариатные КЭ и бис-КЭ с различными катионами [9–11]. Также нами было показано, что данные, полученные методом ББА-МС хорошо коррелируют с константами устойчивости, что позволяет считать данную качественную оценку надёжной [6, 7].

Результаты эксперимента и их обсуждение

Аналізу подвергали раствор молекулярной клипсы 1–4 и пикрата стронция (1 или 3 эквивалента) в 3-нитробензиловом спирте. Необходимость использования пикрата стронция продиктована его высокой растворимостью в органических растворителях, 3-нитробензиловый спирт является наиболее подходящей матрицей для изучения процессов взаимодействия «гость-хозяин». Типичный масс-спектр смеси молекулярной клипсы и пикрата стронция представлен на рис. 2.

Теоретически, в масс-спектре можно ожидать присутствие 7 типов ионов различного состава и заряда: $[\text{M}+\text{H}]^+$, $[\text{M}+\text{Sr}]^+$, $[\text{M}+\text{Sr}]^{2+}$, $[\text{M}+\text{Sr}+\text{Pi}]^+$, $[\text{M}+2\text{Sr}+3\text{Pi}]^+$, $[\text{M}+2\text{Sr}+2\text{Pi}]^+$ и $[\text{M}+2\text{Sr}+2\text{Pi}]^{2+}$, где М – молекулярная клипса, Pi – остаток пикриновой кислоты.

Основываясь на полученных данных, можно отметить, что ионы состава $[\text{M}+2\text{Sr}+2\text{Pi}]^+$ и $[\text{M}+2\text{Sr}+2\text{Pi}]^{2+}$ не наблюдаются ни в одном из спектров. Частица $[\text{M}+\text{H}]^+$ соответствует незакомплексованной молекулярной клипсе, $[\text{M}+\text{Sr}]^+$, $[\text{M}+\text{Sr}]^{2+}$ и $[\text{M}+\text{Sr}+\text{Pi}]^+$ соответствуют фрагментации комплексов состава 1:1, а $[\text{M}+2\text{Sr}+3\text{Pi}]^+$ образуется при фрагментации комплексов состава 1:2.

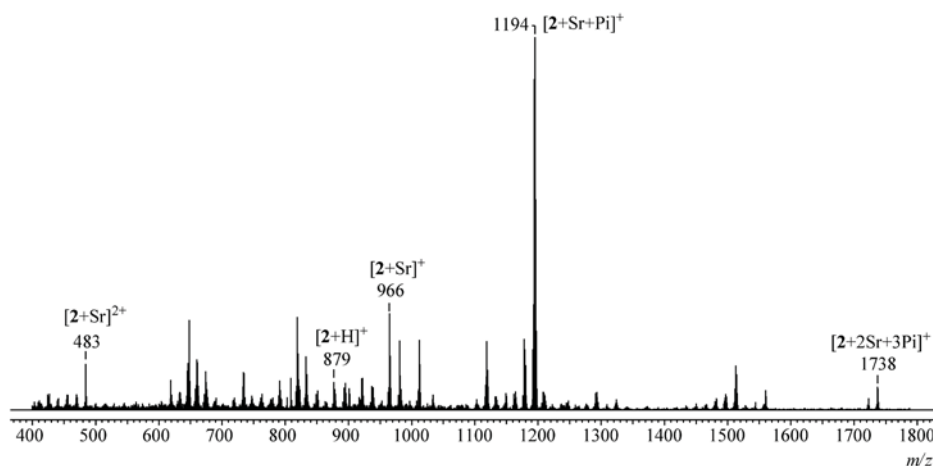


Рис. 2. БА масс-спектр эквимольной смеси молекулярной клипсы **2** и пикрата стронция

Для обработки полученных данных проводилась нормализация: интенсивности пиков ионов, содержащих молекулярную клипсу суммировали. Интенсивности ионов $[M+H]^+$ (отвечающих незакомплексованной молекулярной клипсе), сумму интенсивностей ионов $[M+Sr]^+$, $[M+Sr]^{2+}$ и $[M+Sr+Pi]^+$ (отвечающих комплексам состава 1:1), и интенсивность ионов $[M+2Sr+3Pi]^+$ (отвечающих комплексам состава 1:2) выражали в % от суммы всех интенсивностей. Величина R показывает среднее количество ионов Sr^{2+} , связываемых одной молекулой молекулярной клипсы. Полученные экспериментальные результаты представлены на рис. 3 и в табл. 1.

Таблица 1.

Нормализованные интенсивности пиков комплексов 1–4 с катионом стронция

Молекулярная клипса	Соотношение клипса : пикрат стронция							
	1:1				1:3			
	M	M+Sr	M+2Sr	R	M	M+Sr	M+2Sr	R
1	14,4	85,6	0	0,86	8,8	86,2	5,0	0,96
2	5,0	90,9	4,1	0,99	2,7	85,7	11,6	1,09
3	29,4	68,2	2,4	0,73	0	49,9	50,1	1,50
4	28,5	70,3	1,2	0,73	10,1	72,5	17,4	1,07

При соотношении клипса : пикрат стронция 1:1 во всех случаях самый интенсивный пик соответствует комплексным частицам состава 1:1. Комплексные частицы состава 1:2 не обнаруживаются в случае молекулярной клипсы **1**, в остальных случаях их интенсивность невысока. Интенсивность пика иона незакомплексованного «хозяина» наименьшая в случае **2**, несколько выше для **1**, одинакова и достаточно велика для **3** и **4**. При использовании избытка пикрата стронция картина заметно меняется. Комплексные частицы состава 1:2 обнаруживаются во всех случаях, их интенсивность больше чем в первом случае. Для соединений **1**,

2 и **4** ожидаемо уменьшается интенсивность пика незакомплексованного «хозяина», интенсивность частиц состава 1:2 в различной мере увеличивается, тогда как интенсивность пика частиц состава 1:1 почти не изменяется. Необычно выглядит поведение молекулярной клипсы **3**, количество незакомплексованного «хозяина» в первом эксперименте для которой было максимальным. При использовании избытка пикрата стронция частицы свободного «хозяина» в спектре не обнаруживаются, тогда как интенсивность частиц состава 1:2 резко увеличивается и становится максимальной среди всех молекулярных клипс.

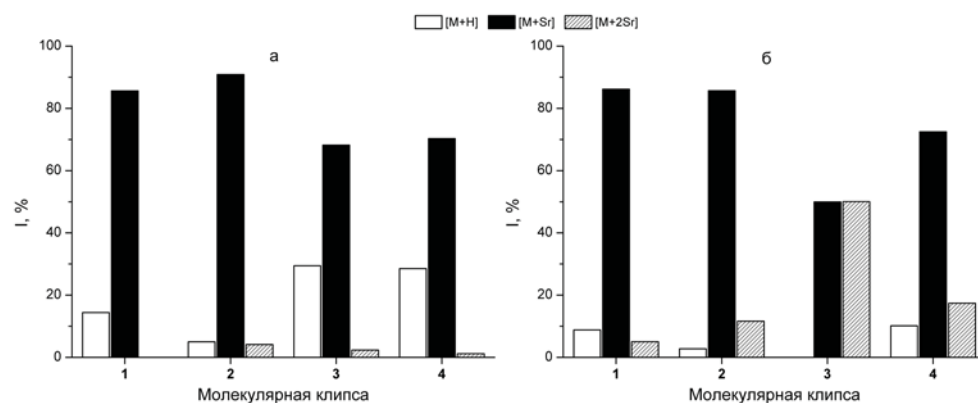


Рис. 3. Нормализованные интенсивности пиков комплексов 1–4 с катионом стронция в присутствии 1 (а) и 3 (б) эквивалентов пикрата стронция.

Известно, что оптимальное соотношение диаметра катиона к размеру полости краун-эфира составляет 0,75–0,90:1 [12]. Ионный диаметр катиона Sr^{2+} находится между диаметрами катионов Na^+ и K^+ и составляет около 2,26 Å, что заметно больше, чем размер полости 12-краун-4 (~1,2 Å) [13]. Очевидно, что образование устойчивого комплекса состава 1:1 между катионом Sr^{2+} и 12-краун-4 невозможно. Однако, в случае молекулярной клипсы **1** катион Sr^{2+} размещается в полости, сформированной двумя фрагментами 12-краун-4, и может одновременно взаимодействовать с большим числом атомов кислорода. Это является следствием кооперативного эффекта и объясняет устойчивость комплекса. Внедрение второго иона Sr^{2+} дестабилизирует комплекс из-за невозможности проявления кооперативного эффекта и электростатического отталкивания между двумя близкорасположенными катионами. Как следствие, даже при избытке Sr^{2+} комплекс состава 1:2 не образуется в заметных количествах.

Псевдополость **2**, образованная фрагментами 15-краун-5, очевидно наилучшим образом соответствует стерическим требованиям катиона Sr^{2+} , о чём свидетельствует наиболее интенсивный пик комплекса состава 1:1, и самый малоинтенсивный пик иона незакомплексованного «хозяина». Ввиду большего размера и гибкости фрагментов 15-краун-5, введение второго катиона сопровождается несколько меньшей дестабилизацией, что можно судить по увеличению интенсивности частиц состава 1:2.

Ионный диаметр катиона Sr^{2+} наиболее близок к диаметру полости 18-краун-6 (2,6–3,2 Å) в **3** [13], и очевидно, находится внутри нее, из-за чего кооперативный

эффект соседнего КЭ-фрагмента не проявляется в условиях эксперимента. Прибавление избытка катионов Sr²⁺ приводит к исчезновению пика свободного «хозяина». Интенсивность пика комплекса состава 1:2, и как следствие, величина R, становятся наибольшими среди изучаемых соединений. Очевидно гибкость CH₂O–CH₂O цепочек в этом случае позволяет минимизировать энергетические затраты на образование комплекса состава 1:2.

Размер полости 21-краун-7 (3,4–4,3 Å) в **4** также не соответствует диаметру катиона Sr²⁺, но в отличие от **1** и **2**, превосходит его [13]. Невозможность проявления кооперативного эффекта при образовании комплексов состава 1:1 можно заключить по сходству его спектра с **3**. В тоже время, энтропийные факторы, привносимые гибкими полиэфирными цепочками, дестабилизируют все комплексные частицы, что можно видеть по присутствующим в спектре пикам свободного «хозяина» и малоинтенсивному, по сравнению с **3**, пику комплексных ионов состава 1:2.

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать выводы о потенциальной применимости молекулярных клипс **1–4** для извлечения катионов стронция. Применение молекулярной клипсы **4** с фрагментами 21-краун-7 не кажется перспективным из-за слабых комплексообразующих свойств к катиону стронция, как при эквивалентном содержании в смеси, так и при его избытке. Молекулярные клипсы **1** и **2**, включающие остатки 12-краун-4 и 15-краун-5 показывают сходные результаты при соотношении молекулярной клипсы к Sr²⁺ 1:1. На качественном уровне можно заключить, что молекулярная клипса **2** связывает Sr²⁺ сильнее, что соответственно должно обеспечить более полное его извлечение сорбентом. Эффективность молекулярной клипсы **3** с фрагментами 18-краун-6 также невелика, и при низких концентрациях Sr²⁺ заметно уступает **2**. Тем не менее, при избытке Sr²⁺, за счёт образования в ощутимых количествах комплексов состава 1:2, степень извлечения стронция возрастает, и составляет ~ 1,5 Sr²⁺ на молекулу «хозяина».

Исследованные соединения, в частности **2** и **3** практически нерастворимы в воде, что делает перспективным получение на их основе эффективных сорбентов и экстрагентов, пригодных для извлечения Sr²⁺ из водных сред. При низких концентрациях Sr²⁺ наиболее эффективна молекулярная клипса **2** с фрагментами 15-краун-5, что важно при создании сорбентов, работающих в разбавленных растворах. При избытках Sr²⁺ наибольшее связывание показывает молекулярная клипса **3** с фрагментами 18-краун-6. Это может оказаться перспективным при создании сорбентов или экстрагентов, эффективных при высоких концентрациях Sr²⁺.

Исследование селективности извлечения Sr²⁺ в присутствии других катионов, получение сорбентов и изучение их свойств является предметом наших дальнейших исследований.

Литература

1. *Bodansky D.* Nuclear Energy: Principles, Practices and Prospects. Second edition. – New York: Springer, 2004. – 693 p.
2. *Pimpl M.* ⁸⁹Sr/⁹⁰Sr-Determination in soils and sediments using crown ethers for Ca/Sr-separation // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 1995. – Vol. 194, № 2. – P. 311–318.
3. *Metal extraction from nitric acid solutions by the macrocyclic endoreceptor dicyclohexyl-18-crown-6 immobilized in a polymer matrix / V. V. Yakshin, O. M. Vilkova, N. A. Tsarenko, A. Yu. Tsivadze // Dokl. Chem.* – 2010. – Vol. 430, № 2. – P. 54–57.

4. *Kremliakova N. Y., Novikov A. P., Myasoedov B. F.* Extraction chromatographic separation of radionuclides of strontium, cesium and barium with the use of TVEX-DCH18C6 // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 1990. – Vol. 145, № 1. – P. 23–28.
5. *Cacciapaglia R., Di Stefano S., Mandolini L.* Size-selective catalysis of ester and anilide cleavage by the dinuclear barium(II) complexes of cis- and trans-stilbenobis(18-crown-6) // *J. Org. Chem.* – 2002. – Vol. 67, № 2. – P. 521–525.
6. *Synthesis, crystal structure, and alkali metal picrate extraction capabilities of molecular clips based on diphenylglycoluril and benzocrown ethers* / T. Yu. Bogaschenko, A. Yu. Lyapunov, L. S. Kikot', A. V. Mazepa, M. M. Botoshansky, M. S. Fonari, T. I. Kirichenko // *Tetrahedron.* – 2012. – Vol. 68, № 24. – P. 4757–4764.
7. *Molecular clips based on diphenylglycoluril and benzocrown ethers: promising complexing agents for the alkali metal cations* / L. S. Kikot', A. Yu. Lyapunov, C. Yu. Kulygina, T. Yu. Bogaschenko, R. I. Zubatyuk, O. V. Shishkin, T. I. Kirichenko // *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* – 2014. – Vol. 79, № 3–4. – P. 343–348.
8. *Schalley C. A.* Supramolecular chemistry goes gas phase: the mass spectrometric examination of noncovalent interactions in host-guest chemistry and molecular recognition // *Int. J. Mass Spectrom.* – 2000. – Vol. 194, №1. – P. 11–39.
9. *Bonas G., Bosso C., Vignon M. R.* Determination of the stability constants of macrocyclic ligand-alkali cation complexes by fast atom bombardment mass spectrometry // *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* – 1989. – Vol. 7, № 6. – P. 637–647.
10. *Alkali metal- and ammonium picrate extraction and complex forming capabilities of d-glucose and d-mannose-based lariat ethers* / P. Bakó, A. Makó, G. Keglevich, D. K. Menyhárt, T. Sefcsik, J. J. Fekete // *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* – 2006. – Vol. 55, № 3–4. – P. 295–302.
11. *Huang Z. B., Kim S. H., Chang S. H.* Synthesis, characterization and complexation behavior investigations of novel bis- and tris-crown ethers // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 27, № 6. – P. 893–898.
12. *Junk P. C., Louisb L. M., Smith M. K.* Solid-state binding studies of group 2 metal ions with 12-crown-4 // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2002. – Vol. 628, № 5. – P. 1196–1209.
13. *Gokel G. W., Korzeniowski S. H.* *Macrocyclic Polyether Syntheses.* – Berlin: Springer-Verlag, 1982. – 410 p.

Стаття надійшла до редакції 24.09.14

О. Ю. Ляпунов

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського Національної академії наук України, Люстдорфська дорога, 86, м. Одеса, 65080, Україна. E-mail: Lyapunov_A@ Rambler.ru

МОЛЕКУЛЯРНІ КЛІПСИ НА ОСНОВІ КРАУН-ЕТЕРІВ: ПОТЕНЦІЙНІ РЕЦЕПТОРИ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ КАТІОНІВ Sr²⁺

Методом мас-спектрометрії з бомбардуванням швидкими атомами якісно вивчено комплексоутворення з катіоном стронцію молекулярних кліпс, що включають фрагмент дифенілглікольурилу і залишки 12-краун-4, 15-краун-5, 18-краун-6 та 21-краун-7. Встановлено, що при низьких концентраціях катіонів Sr²⁺ найбільш ефективна молекулярна кліпса з фрагментами 15-краун-5, що утворює ймовірно, найстійкіший «сендвічевий» комплекс. При надлишку катіонів Sr²⁺ найбільша ступінь вилучення спостерігається у випадку молекулярної кліпси з фрагментами 18-краун-6 за рахунок утворення комплексів складу 1:2.

Ключові слова: молекулярні кліпси, бензокраун-етери, стронцій, комплексоутворення, FAB мас-спектрометрія.

A. Yu. Lyapunov

A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute, National Academy of Sciences of Ukraine
Lustdorfskaya doroga 86, 65080 Odessa, Ukraine. E-mail: Lyapunov_A@rambler.ru

**MOLECULAR CLIPS BASED ON THE CROWN ETHERS:
PROSPECTIVE RECEPTORS FOR THE Sr²⁺ CATIONS REMOVAL**

Strontium cation complexation with diphenylglycoluril-based molecular clips containing 12-crown-4, 15-crown-5, 18-crown-6 and 21-crown-7 residues was qualitatively studied by FAB mass-spectrometry. It was found that at low concentrations of Sr²⁺ cations molecular clip with fragments of 15-crown-5 is the most effective, and it is assumed that it is due to the formation of the most stable «sandwich-type» complex. The higher removal degree with an excess of Sr²⁺ cations is observed in the case of molecular clips with fragments of 18-crown-6 due to the formation of 1:2 composition complexes.

Key words: molecular clips, benzocrown ethers, strontium, complexation, FAB mass spectrometry.

УДК 624.131.

**А. А. Эннан, И. И. Шихалеев, Г. Н. Шихалеева, В. В. Адобовский,
А. Н. Кирюшкина**

Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
МОН Украины и НАН Украины
ул. Преображенская, 3, г. Одесса, 65082, Украина, e-mail: i.l.monitoring@rambler.ru

ПРИЧИНЫ И ПОСЛЕДСТВИЯ ДЕГРАДАЦИИ КУЯЛЬНИЦКОГО ЛИМАНА (СЕВЕРО-ЗАПАДНОЕ ПРИЧЕРНОМОРЬЕ, УКРАИНА)

На основании обобщения результатов многолетних (2000-2013 гг.) комплексных гидролого-гидрохимических, гидробиологических и геохимических исследований компонентов водной и наземной экосистемы Куяльницкого лимана и динамики их внутри- и межгодовых изменений выявлены причины и отражены последствия деградации природных компонентов. Рассматриваются аспекты снижения ресурсного потенциала лимана и прибрежных территорий в условиях климатических изменений и антропогенного воздействия; концептуально предлагаются пути рекреации и рационального использования его природного ресурсного потенциала в интересах г. Одесса и Одесского региона.

Ключевые слова: Куяльницкий лиман, природные ресурсы, вода, донные отложения, почва, гидробионты, флора, деградация,

Куяльницкий лиман (Кл) относится к лечебным водоемам [1] и во многом определяет развитие курортной отрасли не только Одесского региона, но и Украины. Его богатейший бальнеологический потенциал (лечебные рапа, сульфидно-иловые грязи и хлоридно-натриевая минеральная столовая вода) привлекал к себе внимание еще со времен Причерноморья и имеет неопределимое значение для укрепления здоровья населения [2-3]. В настоящее время вследствие глобальных климатических изменений и усиления антропогенного прессинга экосистема Кл находится под угрозой уничтожения, сам водоем практически утратил свой прежний облик, а качество природных ресурсов постоянно ухудшается [4-6].

Проблемы рекреации Кл и рационального использования его природного рекреационно-ресурсного потенциала являются актуальными, их своевременное решение будет способствовать реальному социальному и экономическому развитию г. Одессы и Одесского региона.

В данной работе отражены произошедшие в последнее десятилетие деградационные изменения экосистемы Кл и их последствия на его ресурсный потенциал и качество.

Материалы и методы исследований

Материалом для данной работы послужили обобщения результатов многолетних (2000-2013 гг.) гидрологических, гидрохимических, токсикологических, альгологических и биогеохимических исследований акватории и прибрежной территории Кл, хранящихся в созданной с применением ГИС электронной базе геоданных комплексного мониторинга экосистемы Кл.

Для оценки морфометрических характеристик лимана, в том числе кривых площадей зеркала и объемов, использована построенная нами с применением ГИС-технологий цифровая модель рельефа дна (ЦМР) Кл [7]. Информационной основой ЦМР являются данные гидрографических полевых работ, материалы режимных наблюдений за уровнем воды в Кл, проведенные нами в период 2005-2013 гг., топографические карты М 1:100000, М 1: 50000. Координаты точек определения уреза воды и промера глубин в процессе полевых съемок проводились с применением прибора спутниковой навигации GPS. Параллельно с помощью GPS осуществлялась привязка к координатной сетке. Морфометрический анализ проводился в некоммерческом программном продукте GRASS GIS. Статистическая обработка данных проведена в программном продукте «Microsoft Excel».

Многолетняя (2000-2013 гг.) изменчивость гидрологических условий рассматривалась по изменению уровня воды в Кл, площади его водного зеркала, объема воды и расходов вод его основных водотоков; гидрохимических – общей минерализации и основного солевого состава, токсикологических – содержанию токсикантов органической (фенолы, нефтепродукты) и неорганической (тяжелые металлы) природы; альгологических – по изменению видового состава водорослей; биогеохимических – накоплению основных токсикантов в компонентах экосистемы.

Отбор и обработку проб вод, донных отложений, водорослей проводили по общепринятым в гидрохимии и гидробиологии методикам. Качество вод оценивалось по кратности превышения предельно-допустимых концентраций для вод культурно-бытового и хозяйственно-питьевого назначения (ПДК_в); донных отложений и почв – по кратности превышений фоновых концентраций (по условному кларку почв [8]); состояния экосистемы – по изменению состава и распределению комплекса водорослевых сообществ; лечебной ценности илов – по биологической активности, интегральными показателями которой являлись содержание витаминного комплекса и ферментативной активности [9].

Результаты работ и обсуждения

Основной особенностью современного состояния Кл, как отмечено нами ранее [7] является его бессточность и нестабильный гидрологический режим бассейна водосбора.

О прогрессирующих в последнее десятилетие (2003–2013 гг.) темпах деградации Кл свидетельствуют изменения его среднегодовых морфометрических характеристик: уровень воды в лимане понизился от минус 5,25 до минус 6,61 м БС, протяженность сократилась с 28 км до 15,3 км, площадь водного зеркала сократилась с 52 км² до 28 км², объем водной массы уменьшился с 68 млн. м³ до 11,7 млн. м³. Наиболее подвержена усыханию мелководная северная оконечность лимана (рис. 1). Это является последствием не только изменений климата, но и деградации основных водотоков Кл под воздействием негативных антропогенных факторов – перехват речного стока прудами, распашка прибрежной зоны, разработка карьеров, зарегулирование русел рек и уничтожение растительности.

Местные реки Долбока и Кубанка практически прекратили свое существование, а основной водоток – река Большой Куяльник – с 2007 г. не достигает водного зеркала даже в весеннее половодье. И лишь в южную часть акватории происходит практически стабильный сток пресных вод из системы прудов Пересыпи и Корсунцовских прудов (рис. 2). Причем, расход вод прудов в последние годы также

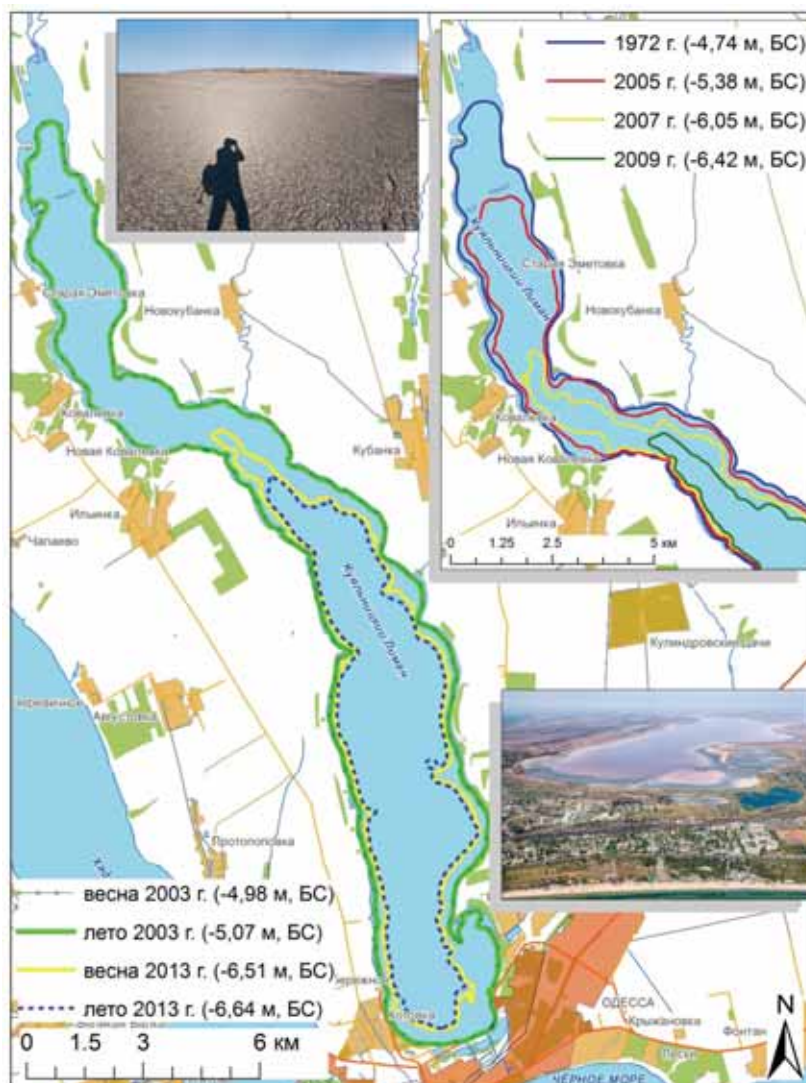


Рис. 1. Изменение очертаний береговой линии Кл в период с 1972 г. по 2013 г. и фотофрагменты состояния северной и южной оконечности лимана

имеет тенденцию к уменьшению, а в летний период 2012-2014 гг. сводился, практически, к нулевым значениям.

Значительный рост летних температур и интенсивный прогрев водной массы лимана ускоряют процессы испарения с его водной площади, последствием чего является прогрессирующее осолонение воды, засоление и опустынивание больших территорий побережья Кл (рис. 1).

Факт изменчивости уровня и солёности воды в Кл установлен более полутора века назад [10]. Анализ архивных данных и современного гидрологического состо-

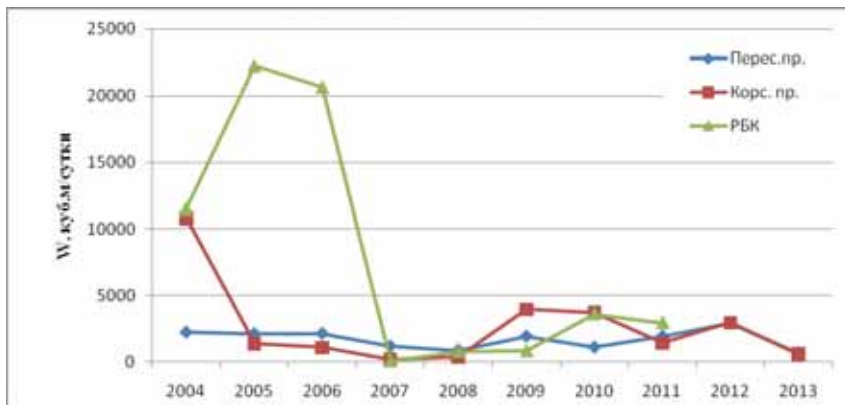


Рис.2. Динамика изменения среднесуточного расхода вод основных водотоков Кл в мае месяце в период 2004- 2013 гг.

яния Кл (рис.3,4) показывает, что межгодовые и сезонные колебания солености и уровня воды носят циклический характер и обусловлены преимущественно климатическими факторами, вековые колебания – вероятно всего, геологическими факторами (процессы поднятия котловины сменяются опусканиями), что подтверждается литературными данными [11-12].

Как видно из аппроксимации хода уровня и солености воды Кл в 2003-2013 гг. (рис.3), линия полиномиального тренда, очевидно, свидетельствует о циклическом характере изменений гидрологических параметров (уровня, солености), линейного – направленности процессов.

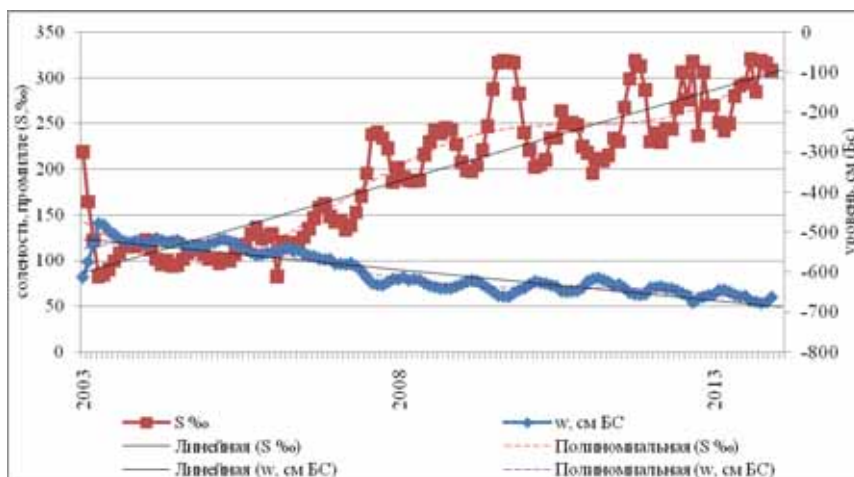


Рис. 3. Среднемесячная динамика изменения солености и уровня воды Кл в 2003-2013 гг.



Рис.4. Изменения хода годовых сумм осадков, уровня и летней температуры в 2003-2013 гг.

В исследуемый период статистически достоверно наблюдаются устойчивые тенденции роста солёности и снижения уровня воды Кл. Рассчитанный по усредненным данным за период 2003-2013 гг. коэффициент Пирсона (-0,87) указывает на наличие значимой отрицательной корреляции между изменениями уровня воды и солёностью.

Абсолютные значения солёности воды в лимане в этот период изменялись в основном от 49,9 ‰ до 399 ‰. Среднемесячные значения солёности в 2013 г. не опускались ниже 240 ‰ и были выше, чем в аналогичный период 2012 г., причем в январе и мае превышали их на 40 ‰. В конце июля 2013 г. значения солёности воды стабильно превысили 320 ‰ и усилился процесс седиментации солей по берегам водоема. К концу лета 2014 г. обмеление лимана достигло критических величин, обнажились большие участки дна не только в северной и центральной частях, но и в южной, где из-за очень малых глубин пришлось прекратить добычу лечебной грязи (пелоидов) с использованием плашкоута с грейфером. Солёность воды лимана в 2014 г. изменялась в узких пределах 303–323 ‰. Вероятно наступило состояние квазиравновесия, когда солёность воды на одном уровне поддерживалась за счет седиментации солей и отложения их на дне и берегах водоема.

В отдельных случаях происходило понижение солёности воды после выпадения значительного количества осадков, однако через несколько дней значения солёности восстанавливались, как в результате перемешивания поверхностного несколько распресненного слоя воды с нижним более солёным, так и за счет растворения седиментированных солей.

Осолонение воды повлекло изменение видового состава водорослей в Кл. Результаты начатых нами с 2000 г. систематических сезонных наблюдений за изменением видового состава водорослей в Кл показали, что в условиях Кл лимитирующим фактором, обуславливающим развитие водорослей является солёность [13]. Всего в период 2000-2013 гг. в акватории лимана нами было обнаружено 93 вида водорослей. Причем, к экстремально высокой солёности (300-320 ‰) адаптировался всего лишь один вид *Dunaliella salina* Теод. В настоящее время осолоне-

ние воды в Кл достигло критических отметок и для основного обитателя соленого водоема – жаброного рачка *Artemia Salina* (оптимальные для жизни условия: соленость – 40-230 ‰, температура – 25-28 °С [14]). В летние периоды 2012-2013 гг. в Кл при солености и температуре воды, превышающих 300 ‰ и 30 °С, соответственно, фиксировались угнетение жизнедеятельности и гибель *Artemia Salina*.

В сложившихся условиях, адаптационные возможности гидробионтов – основных продуцентов органической массы сульфидных илов (пелоидов) – практически исчерпаны и начались деструктивные процессы. Прекратилось воспроизводство ценных пелоидов и было зафиксировано ухудшение их качества по показателям ферментативной активности и содержанию витаминного комплекса, характеризующих их терапевтическую эффективность и перспективность использования в практической медицине: произошло уменьшение активности каталазы в 1,5-2 раза, содержания витамина С в 10-12 раз, а витамина Р в 100-110 раз. При этом в большей части исследуемых проб наблюдалось преобладание неферментативной составляющей над ферментативной, особенно, при значениях солености воды, превышающих критическую для жизнедеятельности гидробионтов отметку – более 160 ‰.

Процесс высыхания Кл отрицательно повлиял также на почвенный покров и структуру прибрежной флоры: эрозия, засоленность и опустынивание наблюдается уже ~ на 30 км² территории прибрежной зоны, в составе флорокомплексов доминирует наиболее устойчивый к экстремальным условиям среды (засухе и засоленности) солерос европейский (*Salicornia Europa* L.).

Картина экологического бедствия Кл усугубляется последствиями антропогенного воздействия на всю экосистему лимана вследствие возрастающей рекреационной нагрузки, распашки склонов, несанкционированной добычи песка, выпаса домашнего скота, вырубки растительности, пожаров, складирования бытового и строительного мусора и др., в особенности это присуще южной оконечности лимана, вблизи которой располагаются транспортные магистрали и промышленные объекты, главным образом, топливно-энергетического и нефтеперевалочного комплексов, которые, несмотря на то, что являются крупномасштабными источниками токсичных выбросов, буквально «внедрены» в курортные и селитебные зоны (рис. 5).

По данным обобщения результатов многолетних (2000-2013 гг.) исследований компонентов водной и наземной экосистемы установлено, что за весь период исследований имели место превышения предельно допустимых концентраций (ПДК_v) более чем в 70 % случаев в воде Кл по фенолам, нефтепродуктам, сульфатам, азоту аммонийному, ванадию, кадмию и свинцу; в водотоках – по сульфатам, нефтепродуктам и ванадию. Высокий уровень загрязнения органическими соединениями и тяжелыми металлами характерен и для депонирующих сред – донных отложений Кл, почвенного покрова прибрежной зоны лимана: в 2000-2013 гг. фиксировалось превышение фоновых концентраций (по условному мировому кларку почв) кадмия, свинца, цинка и ванадия. Концентрирование указанных токсикантов обнаружено и в биокомпонентах (высшей водной растительности, водорослях и наземной флоре). Например, в случае *Salicornia Europa* коэффициенты концентрации указывают на пятикратное превышение содержания Zn, шестикратное превышение Си и практически трехкратные превышения содержания V по сравнению с их средним содержанием в почвах, на которых они произрастают. Высокой токсичностью характеризуются и почвы прибрежной зоны лимана. Так, содержа-



Рис. 5. Обзорная картосхема экологической ситуации района обследований

ние суммы токсичных солей (NaCl , KCl , MgCl_2 , CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$) в поверхностном горизонте почв в весенний период 2013 г. достигало 0,9-1,0 %, в летне-осенний – 2,7 %, что позволяет их в соответствии с классификацией [15] отнести к сильно засоленным и очень сильно засоленным (солончакам) почвам, хлоридного типа засоления.

Вследствие фиксируемого в летне-осенний периоды уже на протяжении последних 5-6 лет образования самосадочной соли в экстремальных климатических условиях может произойти колоссальное засоление сельхозугодий приусадебных участков жителей прибрежных 13 населенных пунктов Одесской области, а также территории г. Одесса. Кроме того, соляные бури могут спровоцировать увеличение респираторных заболеваний.

Таким образом, к основным последствиям деградации КЛ наряду с катастрофическими изменениями его морфометрических размеров и осолонением следует отнести:

- оголение ~ 10 км² площади дна лимана и опустынивание ~ 30 км² территории побережья КЛ;
- увеличение площади солончаков и галофитной растительности;
- высокий уровень загрязнения органическими соединениями и тяжелыми металлами основных компонентов водной и наземной экосистемы КЛ (донных отложений, высшей водной растительности, водорослей и наземной флоры);
- опасность соляных бурь;
- снижение продуктивности, изменение структуры гидробионтов, снижение биологической активности илов и, как следствие – стагнация воспроизводства природных ресурсов и ухудшение их качества при солёности ~ 160 ‰.

Учитывая сложившуюся в акватории и прибрежной зоне КЛ критическую экологическую ситуацию, уникальность, богатство его природного ресурсного потенциала и важность для социально-экономической стабильности Одесского региона, представляется необходимым:

- предпринять действенные меры по восстановлению оптимального для жизнедеятельности биоты, воспроизводства и качества пелоидов гидролого-гидрохимического режима лимана;
- восстановить водоохранные зоны лимана и организовать природоохранный контроль хозяйственной деятельности в их границах;
- создать защитные полосы зеленых насаждений (из трав, кустарников, деревьев), решающих в зависимости от необходимости ряд задач:
- вдоль террас и склонов – для предотвращения эрозии и оползней;
- вдоль автотрассы – для защиты от загрязнений и одновременно выполняющих функции аэрофитотерапии;
- по контуру лимана, вдоль склонов и по длине склона – как структурные геобиобарьеры для предотвращения поступлений загрязняющих веществ с площади водосбора, снижения эрозии почвы, стабилизации влагосодержания, восстановления деградированных земель от засоления и снижения риска засоления подземных вод;
- провести очистку акватории, побережья лимана и сопредельных с ним водоемов (системы прудов Пересыпи, системы Корсунцовских прудов).

Вопросы сохранения, рекреации и рационального использования ценнейших ресурсов лимана, на наш взгляд, могут быть эффективно решены путем создания Национального природного парка, на территории которого строго регламентируется хозяйственная деятельность и устанавливаются дифференцированный режим по охране, воспроизводству и использованию природных ресурсов согласно функциональному зонированию территории (Закон Украины «О природно-заповедном фонде Украины» в редакции по состоянию на 26.04.2014 г.).

Литература

1. *Постанова Кабінету Міністрів України* від 11 грудня 1996 р. N 1499 «Про затвердження переліку водних об'єктів, що відносяться до категорії лікувальних» URL: [http:// zakon.rada.gov.ua/laws/show/1499-96-п](http://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1499-96-п).
2. *Вериго А. А.* Исследование одесских целебных лиманов и грязей. – Изд. Одесского бальнеологического общества. Одесса: тип. Л. Нитче, 1880. – 107 с.
3. *Брусиловский Е.М.* Одесские лиманы и их лечебные средства. – Одесса-Москва: Журн. «Терапевтическое обозрение», 1914.- Вып.4. – 167 с.
4. *Эннан А. А., Шихалеева Г.Н., Сизо А.В., Бабинец С. К.* Оценка качества воды Куяльницкого лимана по комплексу гидрохимических показателей с применением геоинформационных систем // *Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія.* – 2010. – Т.15. – Вып.13. – С. 61-71.
5. *Эннан А. А., Шихалеева Г. Н., Шихалеев И. И., Чурсина О. Д., Кирюшкіна А. Н.* Эколого-геохимическая оценка экосистемы Куяльницкого лимана // *Вестник ОНУ. Химия.* – 2012. – Т.17. – Вып. 3 (43). – С. 62-71.
6. *Шихалеева Г.Н., Будняк А.К.* Перекись-расщепляющая активность сульфидных илов Куяльницкого лимана / *Матеріал XI Українського біохімічного конгресу*. Інститут біохімії ім. О.В. Палладіна НАНУ, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 06-10 жовтня 2014 р., м. Київ/Укр. *biochem.J.*, 2014, vol.86, №5 (suppl.1).- S.227.
7. *Эннан А.А., Шихалеева Г.Н., Адобовский В.В., Герасимюк В.П., Шихалеев И.И., Кирюшкіна А.Н.* Деградация водной экосистемы Куяльницкого лимана и пути ее восстановления // *Причорноморський екологічний бюллетень.*- Одеса.- 2012.- Вып. 1 (43).- С.75-85.
8. *Виноградов А.П.* Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. –М.: Изд-во АН СССР, 1957. – с.6.
9. *Shikhaleeva G.N., Budnyak A.K.* Vitamin C concentration and catalase activity in bottom sediment of the Kuyalnic liman // *Materials of III Int. Young Sci. Conf. «Biodiversity. Ecology. Adaptation. Evolution», Dedicated to 100 Anniversary from Birth of Famous Ukrainian Lichenologist Maria Makarevych.* – Odessa: Pechatniy dom., 2007. – P. 222-223.
10. *Рудской М.П.* Изменения уровня лиманов // *Записки Новороссийского общества естествоиспытателей.* – Одесса. – 1895. – Т. XX. – Вып. I. – С. 13-23
11. *Колесникова А.А., Носырев И.В., Шмуратко В.И.* Циклический характер изменчивости гидролого-гидрохимических параметров Куяльницкого лимана (Северное Причерноморье) // *Доповіди НАН України, №8, 1997, С.123-128.*
12. *Черкез Е. А., Шмуратко В. И., Вахрушев О. А.* История изучения и проблемы динамики уровня Куяльницкого лимана // *Матеріали Всеукр. наук.-практ. конф. «Лимани північно-західного Причорномор'я: актуальні гідроекотичні проблеми та шляхи їх вирішення».* – Одеса : ТЕС, 2012. – С. 39-43.
13. *Герасимюк В.П., Шихалеева Г.Н., Эннан А.А.* Современное видовое разнообразие альгофлоры Куяльницкого лимана и сопредельных водоемов // *Журн. Альгология.* – 2011. – №2.- С.226-240
14. *Макаров Ю.Н.* Распределение и динамика численности *Artemia salina* (L.) в Куяльницком лимане // *Гидробиол.журн.*, 1984. — Т.20. — Вып. 3. -С. 17-23.
15. *Базилевич Н.И.* Опыт классификации почв по засолению /*Н.И. Базилевич, Е.И. Панкова* // *Почвоведение.* –1968. – № 11. – С.3–16.

Стаття надійшла до редакції 13.08.14

**А. А. Эннан, І. І. Шихалєєв, Г. М. Шихалєєва, В. В. Адобовський,
Г. М. Кірюшкіна**

Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
МОН України та НАН України
вул. Преображенська, 3, м. Одеса, 65082, Україна,
e-mail: i.l.monitoring@rambler.ru

ПРИЧИНИ І НАСЛІДКИ ДЕГРАДАЦІЇ КУЯЛЬНИЦЬКОГО ЛИМАНУ (ПІВНІЧНО-ЗАХІДНЕ ПРИЧОРНОМОР'Я, УКРАЇНА)

Резюме

За даними узагальнення результатів багаторічних (2000-2013 рр.) комплексних гідролого-гідрохімічних, гідробіологічних і геохімічних досліджень компо-

ментів водної та наземної екосистеми Куяльницького лиману, динаміки їх внутрішньо- і міжрічних змін виявлені причини і наслідки деградації природних компонентів. Розглядаються аспекти зниження ресурсного потенціалу КЛ і прибережних територій в умовах кліматичних змін і антропогенного впливу; концептуально пропонуються шляхи рекреації КЛ і раціонального використання його природного ресурсного потенціалу в інтересах м. Одеса та Одеського регіону.

Ключові слова: Куяльницький лиман, деградація, природні компоненти екосистеми, кліматичні зміни, антропогенне навантаження

**A. A. Ennan, I. I. Shykhalyeyev, G. N. Shykhalyeyeva, V. V. Adobovsky,
A. N. Kiryushkina**
Physical-Chemical Institute for Environment and Human Protection
3 Preobrazhenskaya St., 65082, Odessa, Ukraine
e-mail: i.l.monitoring@rambler.ru

EFFECTS OF KUYALNIK ESTUARY DEGRADATION (NORTHWEST BLACK SEA REGION, UKRAINE)

Summary

Based on the generalization of multiyear (2000-2013) comprehensive hydrological and hydrochemical research of Kuyalnik estuary aquatic and terrestrial ecosystems we identified causes and consequences of the degradation of natural components. Considered aspects of reducing resource potential of Kuyalnik estuary in terms of climate change and anthropogenic impact; conceptually suggests the ways of Kuyalnik estuary recreation and rational use of its natural resource potential in the interests of Odessa and Odessa region.

Key words: Kuyalnik estuary, climate change, anthropogenic factors, natural resources, water, bottom sediments, soil, aquatic life, flora, degradation

УДК 615.838.7:553.611].073/.076 (477.46)

О. М. Нікіпелова

Державна установа «Український науково-дослідний інститут медичної реабілітації та курортології Міністерства охорони здоров'я України»,
Лермонтовський пров., 6, м. Одеса, 65014, Україна
e-mail: mrik@kurort.odessa.net

РЕЗУЛЬТАТИ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ БЕНТОНІТУ ДАШУКОВСЬКОГО РОДОВИЩА

Виконано визначення основних фізико-хімічних показників (масова частка вологи, об'ємна вага, липкість, опір зрушенню, засміченість частками діаметром більше 250 мкм, об'ємна теплоємність, коефіцієнт адсорбції, рН, Eh) бентонітової глини Дашуківського родовища (Черкаська область). На основі зазначеного та проведеного повного хімічного аналізу колоїдних дисперсій за схемою Щукарьова, гранулометричного аналізу бентоніту і остова бентоніту обґрунтовано можливість практичного використання бентонітової глини в лікувальній практиці. Показано, що підготовлені бентонітові глини Дашуковського родовища відповідають вимогам, які висуваються до лікувальних грязей (пелоїдів).

Ключові слова: бентонітові глини, фізико-хімічні властивості.

Вступ

Глини займають особливе місце серед копалин осадкового генезу. За розрахунками Ф. Кларка глини та глинисті сланці складають 80 % стратисфери, за А. Холмсом – 70 %, за М. Хорком та Дж. Адамсом – 78 %. Глини відрізняються різним мінеральним складом та різноманітними властивостями.

Фізико-хімічні і технологічні властивості бентонітових порід залежать від мінерального складу глинистих мінералів та особливостей структурної будови основного породоутворюючого мінералу. Однією з найважливіших умов можливості використання глинистих мінералів з практичною метою є характер їх взаємодії з водою і розчиненими в ній речовинами [1, 2]. Головним критерієм якості бентоніту є здібність утворювати у водному середовищі суспензії необхідних технологічних характеристик при мінімальному вмісті твердих фракцій. Авторами [3] встановлено, що вискодисперсна частина бентонітової глини Черкаського родовища крім глинистих мінералів містить аутигенний барит та сферичні частинки, які діагностовано як аллофани і опали. В зв'язку з тим, що глини в різних природних та кліматичних умовах формувались по різному, необхідно вивчати кожне родовище [4].

Дуже мало робіт щодо використання глинистих мінералів у лікувальній практиці [5-7]. Раніше було доказано, що додавання бентонітової глини Дашуковського родовища Черкаської обл. до глибоководних осадів Чорного моря підвищує їх біологічну активність [8].

Представляло інтерес виконання фізико-хімічних досліджень бентоніту цього родовища з визначенням показників, характерних для лікувальних грязей (пелоїдів).

Матеріали та методи дослідження

В роботі досліджувався зразок бентоніту Дашуковського родовища (другий шар родовища) Черкаської обл. Бентоніт проходив дроблення до порошку, висушування до 120 °С, а потім змішування з дистильованою водою у співвідношенні 1 : 1,25. Зразок глини витримували у воді не менше 24 годин, після чого досліджували отриману стійку суспензію.

Значення масової частки вологи, об'ємної ваги, липкості, напруги зсуву, засміченості частинками діаметром більше 250 мкм, питомої теплоємності, коефіцієнта адсорбції, рН, Eh, повний хімічний аналіз колоїдних дисперсій за схемою Щукарева, гранулометричний аналіз бентоніту та остову бентоніту визначались за методиками [9]. Титруванням визначали в розчині глин концентрацію іонів кальцію, магнію, хлоридних, гідрокарбонатних та карбонатних іонів [10]. Вміст сульфатів визначали гравіметричним методом [11].

Результати дослідження та їх аналіз

Фізико-хімічними дослідженнями встановлено, що глини Дашуковського родовища Черкаської обл. – світло коричневі, без запаху сірководню. Значення рН глини – 7,3 од. рН, можна відзначити схильність до лужної реакції. Додатні значення Eh (+ 370 мВ) свідчать про те, що в глинах переважають окиснювальні процеси.

Значення масової частки вологи (57,19 %) знаходяться в межах, допустимих для мулових пелоїдних систем (25–75 %). Значення об'ємної ваги, яка виражається «невпорядкованістю» укладки зерен осаду, становить 1,31.

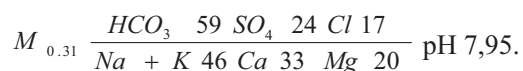
Значення напруги зсуву глини складає 821,59 Па. Пластично-в'язкі властивості глини визначаються липкістю, значення якої в дослідженому зразку становить 1839,81 Па.

Глини характеризуються низькими значеннями засміченості силікатними частинками діаметром більше 250 мкм (0,34 %). Вміст сірководню не визначено, а вміст $C_{орг}$ незначний – 0,02 %.

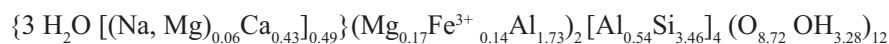
Зразки глини відзначаються високими значеннями питомої теплоємності (2,75 кДж/(кг·К)), об'ємної теплоємності (3,60 кДж/(кг·К)) та високою поглинальною здібністю, що і відображено високим значенням коефіцієнту адсорбції (0,98).

Таким чином, досліджені глини Дашуковського родовища за своїми фізико-хімічними властивостями відповідають вимогам, які висуваються до пелоїдів.

За хімічним складом водна витяжка глини Дашуковського родовища відноситься до сульфатно-гідрокарбонатного магнієво-кальцієвого-натрієвого типу або складного катіонного складу з мінералізацією 0,26 г/дм³. Формула хімічного складу має наступний вигляд:



рН витяжки глини – 7,95 од. рН, тобто характеризується слабколужною реакцією. Додатні значення окиснювально-відновного потенціалу витяжки глин (+465 мВ) свідчать про наявність окиснювальних процесів. Це пояснюється тим, що при одержанні витяжки глин остання знаходилася в контакті з киснем повітря. Структурна формула монтморилоніту бентонітової проби має наступний вигляд:



Виконано повний хімічний аналіз колоїдних дисперсій за схемою Щукарева (табл. 1).

Таблиця 1

Результати повного хімічного аналізу колоїдних дисперсій бентоніту Дашуковського родовища за схемою Щукарева, %

Компоненти бентоніту	%
Рідка фаза	57,71
Розчин бентоніту, у т.ч. :	57,45
Вода	57,19
Іони розчинених солей:	0,26
Na ⁺ + K ⁺	0,04
Ca ⁺	0,02
Mg ²⁺	0,01
SO ₄ ²⁻	0,04
Cl ⁻	0,02
CO ₃ ²⁻	-
HCO ₃ ⁻	0,13
Тверда фаза	
I Кристалічна частина	22,53
Глинистий остів (силікатні частинки діаметром > 1 мкм)	22,53
силікатні частинки діаметром > 250 мкм	0,39
силікатні частинки діаметром 250-100 мкм	11,69
силікатні частинки діаметром 100 – 10 мкм	6,90
силікатні частинки діаметром 10-1 мкм	3,55
II Гідрофільний колоїдний комплекс	19,76
1. силікатні частинки діаметром < 1 мкм	2,45
2. речовини, розчинні у 10 % HCl, у т.ч.:	11,37
SiO ₂	0,35
Al ₂ O ₃	8,71
Fe ₂ O ₃	0,10
FeO	-
MnO	0,10
P ₂ O ₅	0,03
CaO	1,18
MgO	0,90
3. Гідротроїліт	—
4. Органічні речовини, у т.ч. C _{орг}	—
5. Поглинені іони	5,94

Розчин бентоніту представляє собою рідку фазу бентоніту і складається, в основному, із розчинених у воді солей. Сума іонів розчинених солей складає 0,26 %, основна маса яких представлена гідрокарбонат-іонами (0,13 %), іонами натрію і калію (0,04 %), сульфатів (0,04 %), кальцію та хлоридів (0,02 %).

Кристалічна частина представлена глинистим остовом (22,53 %), основну масу якого складають силікатні частинки діаметром 250-100 мкм – 11,69 %. Найменша кількість (0,39 %) представлена частинками діаметром більше 250 мкм.

Тонкодисперсна частина бентоніту або його гідрофільний колоїдний комплекс (19,76 %) включає силікатні частинки діаметром менше 1 мкм (2,45 %) та речовини, розчинні у 10 % HCl (11,37 %), у т.ч.: Al₂O₃ (8,71 %); Fe₂O₃ (0,10 %); CaO (1,18 %); MgO (0,90); SiO₂ (0,35 %); MnO (0,10 %); P₂O₅ (0,03 %).

Слід відмітити, що гідрофільний колоїдний комплекс бентоніту (19,76 %) значно більший, ніж у мулових сульфідних пелоїдах, які використовуються у санаторно-курортній практиці: оз. Велике (курорт Бердянськ) – 4 %, оз. Гопри – 5 %, Куяльницький лиман – 9–15 %.

Поклади глин – результат накопичення речовин у стані тонкого дроблення, коли зростаюча поверхня може викликати в ній появу різко виражених поверхневих властивостей або розклад речовини до простих молекул.

Раніше багато дослідників надавали велике значення (нарівні з тепловим фактором) гранулометричному складу осадів, рахуючи його основним при їх терапевтичному використанні.

Важливіші показники якості пелоїдів (їх висока водоутримуюча здібність і обумовлені нею пластично-в'язкі, адсорбційні та теплові властивості) в значній мірі зв'язані з гранулометричним складом осадів, тобто їх дисперсністю, чим вона вище, тим більш розвинута поверхня поділу фаз, тим вища фізико-хімічна активність і гідрофільність.

Результати гранулометричного аналізу глини та остову глини представлено в табл. 2.

Таблиця 2
Результати аналізу гранулометричного складу бентоніту та остову бентоніту Дашуковського родовища, %

Діаметр фракцій, мкм	Більше 250	250-100	100 – 10	10 – 1	менше 1	Загальна сума
Бентоніт	0,34	10,68	9,53	19,10	2,90	42,55
Остов бентоніту	0,39	11,69	6,90	3,55	2,45	18,08

Як показали результати досліджень, кількість частинок діаметром більше 250 мкм у складі бентоніту та остові бентоніту знаходиться в межах норми і складає 0,34 та 0,39 % відповідно.

Грубі фракції гранулометричного складу бентоніту, представлені частинками діаметром 250 – 100 і 100 – 10 мкм, знаходяться в меншій кількості, ніж частинки пелітової фракції діаметром 10–1 мкм та менше 1 мкм – 20,21 та 22,00 % відповідно. У складі остову глини грубі фракції знаходяться в значно більшій кількості, ніж пелітові. Пелітова фракція остова складає 18,59 %, а алеврітова – 6 %.

Досліджена глина містить 2,90 % більш цінних в бальнеологічному відношенні частинок діаметром менше 1 мкм.

Висновки

Таким чином, за основними фізико-хімічними властивостями (масова частка волога, об'ємна вага, напруга зсуву, липкість, засміченість частинками діаметром більше 250 мкм, питома теплоємність) бентоніт Дашуковського родовища Черкаської обл. відповідає вимогам, які висуваються до лікувальних грязей (пелоїдів).

Література

1. Журавльова К., Коханенко Є., Першина К. Фактори, що впливають на провідність системи бентоніт – вода // Вісн. Львів. університету. Сер. Хім. – 2012. – Вип. 53. – С. 425–429.
2. Паховчишин С.В., Панько А.В., Нікіпелова О.М., Матковський О.К., Гриценко В.Ф., Вовкотруб М.П. Зв'язана вода і структурно-сорбційні характеристики глинистих матеріалів, що мають лікувальні властивості // Ресурси природних вод Карпатського регіону (Проблеми охорони та раціонального використання) : п'ята міжнар. наук.-практ. конф., 25 — 26 травн. 2006 р. : зб. наук. статей. – Львів, 2006. – С. 86–92.
3. Кадошников В.М., Шехунова С.Б., Задвернюк Г.П., Маничев В.И. Аутигенные минералы бентонитовой глины Черкасского месторождения // Минерал. журн. — 2013. — 35, № 3. — С. 54—60.
4. Ульберге З.Р., Косоруков П.А., Надел Л.Г., Лебовка Н.И. Минерально-сырьевой потенциал бентонитовых глин Украины // Экотехнологии и ресурсосбережение. — 2009. — № 3. — С. 33 — 40.
5. Carretero M.I. Clay minerals and their beneficial effects upon human health // Appl. Clay Sci. — 2001. — Vol. 21. — P. 155—163.
6. Паховчишин С.В., Прокопенко В.А., Гриценко В.Ф. та ін. Колоїдно-хімічні та лікувальні властивості нанорозмірних систем глинистих мінералів // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2004. – Т. 2, № 3. – С. 1069–1074.
7. Ковзун І.Г., Панько А.В., Яцьків С.В., Нікіпелова О.М., Гриценко В.Ф., Авер'янов С.В., Бурнаєва С.В., Семеняка В.І. Застосування нанорозмірних систем глинистих мінералів у комплексному лікуванні хворих на гемофілію «А» // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2008. – Т. 6., вип. 2. – С. 613–623.
8. Olejnik V.A., Panko A.V., Nikipelova E.M. [at cetra] Influence of nanomaterials on biological activity of marine pelagic sediments (peloids): (Proceedings of the international conference Nanomaterials: Applications and Properties) [Електронний ресурс] / Режим доступу: <http://nap.sumdu.edu.ua/index.php/nap/nap2012/paper/view/571>.
9. Нікіпелова О.М., Солодова Л.Б. Посібник з методів контролю пелоїдів та препаратів на їх основі. ч. 1. Фізико-хімічні дослідження – Міністерство охорони здоров'я України; Укр. НДІ мед. реабіліт. та курорт.; Укр. держ. центр стандартизації і контролю якості природних і преформованих засобів. – Одеса, 2008. – 100 с.
10. Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы анализа : ГОСТ 23268.2-91 – ГОСТ 23268.18.78. – [чинний від 1980-01-01]. – М. : Гос.комитет СССР по стандартам. – 1978. – 38 с.
11. Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа соленых вод: ГОСТ 26449.1-85. – [чинний від 1987-01-01]. – М.: Изд-во стандартов. – 1985. – 36 с.

Стаття надійшла до редакції 25.05.14

Е. М. Никипелова

Государственное учреждение «Украинский научно-исследовательский институт медицинской реабилитации и курортологии Министерства здравоохранения Украины», Лермонтовский пер., 6, г. Одесса, 65014, Украина
e-mail: mrik@kurort.odessa.net

**РЕЗУЛЬТАТЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ
БЕНТОНИТА ДАШУКОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Выполнено определение основных физико-химических показателей (массовая часть влаги, объемный вес, липкость, сопротивление сдвигу, засоренность частицами диаметром более 250 мкм, объемная теплоемкость, коэффициент адсорбции, pH, Eh) бентонитовой глины Дашуковского месторождения (Черкасская область). На основании указанного и проведенного полного химического анализа коллоидных дисперсий по схеме Щукарева, гранулометрического анализа бентонита и остова бентонита обосновано возможность практического использования бентонитовой глины в лечебной практике. Показано, что подготовленные бентонитовые глины Дашуковского месторождения отвечают требованиям, которые предъявляются к лечебным глинам (пелоидам).

Ключевые слова: бентонитовые глины, физико-химические свойства.

E. M. Nikipelova

State institution «Ukrainian Scientific research Institute of Medical Rehabilitation and Resort Therapy Ministry of Health of Ukraine»
Lermontovskiy Lane, 6, Odessa, 65014, Ukraine,
e-mail: mrik@kurort.odessa.net

**THE RESULTS OF PHYSICO-CHEMICAL STUDIES OF
BENTONITE OF DASHUKOVSKIY FIELD**

Thus, the basic physical and chemical properties (moisture content (57,19 %), unit weight (1,31), shear stress (821,59 Pa), stickiness (1839,81 Pa), debris particles with a diameter of more than 250 mkm (0,34 %), specific heat (2,75 kG/(kg · K)) bentonite deposits Dashukovskoho Cherkasy region meets the eligibility criteria of the Therapeutic muds (peloids).

The chemical composition of the aqueous extract of clay deposits Dashukovskoho refers to magnesium sulphate-bicarbonate-calcium-sodium type or complex cation composition with mineralization of 0,26 g/dm³.

pH of the extract of clay is 7,95 m. pH is characterized by slightly alkaline reaction. Positive values oxidation-reduction potential of the extract of clay (+ 465 mV) indicate the presence of oxidative processes. This is because the clay extraction in the preparation of the latter was in contact with oxygen. It should be noted that the calculation of the structural formula bentonite is great information because it allows to introduce the character of isomorphic substitutions in the structure, efficiently detect the composition of exchange cations, which makes it possible to predict the behavior of the sample during its processing technology.

Keywords: Bentonite clay, physico-chemical properties.

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

1. ПРОФІЛЬ ЖУРНАЛУ

1.1. «Вісник Одеського національного університету. Хімія» здійснює такі типи публікацій:

- 1) наукові статті,
- 2) короткі повідомлення,
- 3) матеріали конференцій,
- 4) бібліографія,
- 5) рецензії,
- 6) матеріали з історії науки.

1.2. У певному конкретному випуску один автор має право надрукувати тільки одну самостійну статтю.

1.3. Мови видання – українська, російська, англійська.

1.4. До редакції «Вісника ...» подається:

1. Текст статті з анотацією – 2 примірники (рисунок та підписи до них, таблиці розмішувати по тексту після першого посилання на них)
2. Резюме – 2 примірники;
3. Колонтитул;
4. Рекомендація кафедри або наукової установи до друку;
5. Відомості про авторів;
6. Відредагований і узгоджений з редколегією текст статті, записаний на дискеті у редакторі Word (кегель 14; відстані між рядками 1,5 інтервали; поля сторінок: ліве, верхнє та нижнє – не менш 20 мм, праве – 10 мм), та два примірники «роздруковки» з неї.

2. ПІДГОТОВКА СТАТТІ – ОBOB'ЯЗКОВІ СКЛАДОВІ

Оригінальна стаття має включати:

- 2.1. Вступ.
- 2.2. Матеріали і методи дослідження.
- 2.3. Результати дослідження.
- 2.4. Аналіз результатів дослідження (можливе поєднання третього і четвертого розділів).
- 2.5. Висновки (у разі необхідності).
- 2.6. Анотація (мовою статті) та резюме (двома іншими мовами).
- 2.7. Ключові слова (до п'яти).
- 2.8. Колонтитул.

3. ОФОРМЛЕННЯ РУКОПISY. ОБСЯГ. ПОСЛІДОВНІСТЬ РОЗТАШУВАННЯ ОBOB'ЯЗКОВИХ СКЛАДОВИХ СТАТТІ

3.1. Граничний обсяг статті – 8 сторінок, 4 рисунка, 4 таблиці, 10 джерел у списку літератури; листа в редакцію – 4 сторінки; оглядів – 20 сторінок (оглядові статті замовляються редколегією).

3.2. Послідовність друкування окремих складових наукової статті має бути такою:

1. УДК – зліва.
2. Ініціали та прізвище авторів (згідно з паспортом) — нижче УДК зліва.
3. Назва наукової установи (в тому числі відділу, кафедри, де виконано дослідження).
4. Повна поштова адреса (за міжнародним стандартом), E-mail, телефон для співпраці з авторами на окремому аркуші.
5. Назва статті. Вона повинна точно відбивати зміст дослідження, бути короткою, містити ключові слова.

6. Анотація мовою оригіналу друкується перед початком статті після інтервалу 20 мм від лівого поля.

7. Під анотацією друкуються ключові (основні) слова (не більше п'яти, мовою оригіналу статті).

8. Далі йде текст статті і список літератури,

9. Резюме друкується на окремому аркуші паперу та включає: назву статті, прізвища та ініціали авторів, назву наукової установи, слово «Резюме» або «Summary», текст резюме та ключові слова.

3.3. Другий екземпляр статті повинен бути підписаний автором (або авторами).

4. МОВНЕ ОФОРМЛЕННЯ ТЕКСТУ: ТЕРМІНОЛОГІЯ, УМОВНІ СКОРОЧЕННЯ, ПОСИЛАННЯ, ТАБЛИЦІ, СХЕМИ, РИСУНКИ

4.1. Автори несуть повну відповідальність за бездоганне мовне оформлення тексту, особливо за правильну українську наукову термінологію (її слід звіряти за фаховими термінологічними словниками).

4.2. Якщо часто повторювані у тексті словосполучення автор вважає за потрібне скоротити, такі аббревіатури при першому вживанні обумовлюють у дужках.

4.3. Посилання на літературу подаються у тексті статті, обов'язково у квадратних дужках, арабськими цифрами. Цифра в дужках позначає номер праці у «Списку літератури» (див. далі «Література»).

4.4. Цифровий матеріал, по можливості, слід зводити у таблиці і не дублювати у тексті. Таблиці повинні бути компактними, мати порядковий номер; графи, колонки мають бути точно визначеними логічно і графічно.

4.5. Рисунки повинні бути представлені в двох ідентичних екземплярах, виконаних на комп'ютері (на дискеті – файли з розширенням tif, psx, jpg, bmp). Підписи на них повинні бути короткими, їх слід по можливості замінити цифрами чи буквами, котрі розшифровуються в підписах до них; криві нумеруються арабськими цифрами. Однотипні криві повинні бути виконані в однаковому масштабі на одному рисунку. Рекомендується застосовувати декілька масштабних шкал для об'єднання різних кривих в один рисунок. Зображення на рисунках структурних та других формул небажано. Всі ілюстрації повинні бути пронумеровані в послідовності, яка відповідає згадуванню їх у рукописі, та номерами прив'язані до підписуваних підписів.

При об'єднанні декількох рисунків чи фотографій в один рисунок рекомендується позначати кожен з них прописними літерами знизу. Наприклад:



a



б

Рис. Підпис рисунку.

4.6. У розділі «Результати досліджень» (якщо цей розділ не поєднаний з «Аналізами результатів», див. 2.4.) необхідно викласти лише виявлені ефекти без коментарів – всі коментарі та пояснення подаються в «Аналізі результатів». При викладі результатів слід уникати повторення змісту таблиць та рисунків, а звертати увагу на найважливіші факти та певні закономірності, що з них випливають.

4.7. У розділі «Аналіз результатів» необхідно показати причинно-наслідкові зв'язки між встановленими ефектами, порівняти отриману інформацію з даними літератури і наголосити на виявлених нових даних. При аналізі слід посилатися на ілюстративний матеріал статті. Аналіз має закінчуватися відповіддю на питання, поставлені у вступі.

5. ЛІТЕРАТУРА

Список літератури друкується мовою оригіналу відповідної праці. Він оформлюється згідно з ГОСТом і повинен містити тільки назви праць, на які посилається автор. Назви праць у списку літератури розташовуються в порядку згадування. Назви праць у списку літератури оформлюються за правилами ВАКу.

Приклади бібліографічних описань

Книги, монографії

1. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 224 с.
2. *Очистка производственных сточных вод* / Под ред. Ю.И. Турского. – Л.: Химия, 1967. – 331 с.
3. *Скопенко В.В., Григорьева В.В.* Координационная химия. Практикум. – К., 1984. – 232 с.
4. *Yungnickel I.L., Peter E.D., Polgar A., Weiss E.T.* Organic Analysis. Vol.1. – New York, 1953. – P. 127.

Статті із журналів (з назвою статті)

1. *Сейфуллина И.И., Скороход Л.С. Андреянов А.Д.* Исследование комплексообразования ионов Cu(II) с 1-нафтиламин-8-сульфоокислотой в водно-диоксановых смесях // Ж. общ. химии. – 1985. – Т.55, № 11. – С.2559.
2. *Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Скрылева Т.Л.* Флотационное выделение катионных ПАВ алкилкарбоксилатами калия // Химия и технология воды. – 1998. – Т.20, №3. – С. 311-316.
3. *Malinka E.A., Kamalov G.L., Vodzinskii S.V., Melnik V.I., Zhilina Z.I.* Hydrogen production from water by visible light using zinc porphyrin-sensitized platinumized titanium dioxide // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. – 1995. – Vol.90, N 4. – P.153-158.

Збірки

1. *Чеботарев А.Н., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М.* Особенности динамики адсорбции комплекса хрома (VI) с 1,5-дифенилкарбазидом катионитом КУ-2-8 из водных сред // Сб научн. тр. Международной. научно-технической конференции «Современные проблемы химической технологии неорганических веществ». Т.1. – Одесса, 2001. – С.193-195.
2. *Хома Р.С., Гавриленко М.І., Нікітін В.І.* Вивчення взаємодії діоксиду сірки з водними розчинами карбаміду // Тез. доп. XV Укр. конф. з неорг. хімії за міжнародною участю. – Київ, 2001. – С. 91.
3. *Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya.* Carbon fibrous material supported base catalysts of ozone decomposition // International symposium on Mesoporous Molecular Sieves: Book of abstracts. – Quebec (Canada), 2000. – P.31.

Авторські свідоцтва СНД, патенти зарубіжних країн

1. *Пат. 4894296 США, МКИ Н 01 М 4/00.* Cathod for zinc air cells / A. Borbely, G. Molla; Duracell Inc. – № 113708. Заявл. 27.10.87; Оpubл. 16.01.90.

Автореферати дисертацій

1. *Скороход Л.С.* Комплексообразование кобальта (II), никеля (II), меди (II) с производными нафталинсульфоокислот // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Одесса, 1991. 21 с.

Депоновані наукові роботи

1. *Чеботарев А.Н., Малахова Н.М.* Активизация мыслительной деятельности студентов в процессе обучения аналитической химии. Одесса: Деп. НИИ ПВШ № 161, 1987.

6. АНОТАЦІЯ. РЕЗЮМЕ. КОЛОНТИТУЛ

Анотація (коротка стисла характеристика змісту праці) подається українською мовою, містить не більше 50 повнозначних слів і передує (окремим абзацем) основному тексту статті.

Резюме (короткий висновок з основними положеннями праці) подаються двома мовами (виключаючи мову статті), кожне містить не більше 50 повнозначних слів і друкується на окремому аркуші.

Колонтитул (короткий або скорочений чи видозмінений заголовок статті для друкування зверху на кожній сторінці тексту праці) подається мовою статті разом з прізвищем та ініціалами автора на окремому аркуші.

Згідно додатку до постанови Президії ВАК України №1-05/3 від 08.07.2009 р. науковий журнал «Вісник Одеського національного університету. Хімія» входить до Переліку наукових фахових видань України, в яких можуть публікуватися основні результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора та кандидата наук.

Статті приймаються до друку після попереднього рецензування. Редколегія має право редагувати текст статей, рисунків та підписів до них, погоджуючи відредагований варіант з Хімія». Рукописи статей, що прийняті до публікування авторам, не повертаються.

Наукове видання

**ВІСНИК
ОДЕСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ**

Серія
Хімія

Науковий журнал

Виходить 4 рази на рік

Том 19 Випуск 3(51)

Українською, російською та англійською мовами

Адреса редколегії
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
Редакційна колегія «Вісника ОНУ. Хімія»
2, Дворянська, Одеса, 65082, Україна
Тел: (+380-48) 723-82-64
E-mail: heraldchem@onu.edu.ua
Сайт: <http://www.lib.onu.edu.ua/ua/izdanONU/ua/elres/vischem>

Макет В.Г. Вітвицька

Підписано до друку 08.12.2014 р. Формат 70×108/16.
Ум. друк. арк. 6,3. Тираж 100 прим. Зам. № 1090.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.
65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12, Україна
Тел.: (048) 723 28 39
e-mail: druk@onu.edu.ua