

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

Odesa National University Herald

# ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

*Серія: Хімія*

Науковий журнал

Виходить 4 рази на рік

Серія заснована у липні 2000 р.

**Том 29, випуск 2(88) 2024**

Одеса  
ОНУ  
2024

**Засновник та видавець**

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова

**Відповідальний за випуск** – Р.Є. Хома

**Редакційна рада:**

В. І. Труба, докт. юр. наук (голова ред. ради); В. О. Іваниця, д-р біол. наук (заступник голови ред. ради); С. М. Андрієвський, д-р фіз.-мат. наук; В. В. Глебов, канд. іст. наук; Л. М. Дунаєва, д-р політ. наук; В. В. Заморів, канд біол. наук; О. В. Запорожченко, канд. біол. наук; О. А. Іванова, д-р наук із соц. комунікацій; Н. О. Кравченко, д-р філол. наук; Н. М. Крючкова, канд. екон. наук; В. Г. Кушнір, д-р іст. наук; В. В. Менчук, канд. хім. наук; М. І. Ніколаєва, канд. політ. наук; Ю. А. Ніцук, д-р фіз.-мат. наук; Л. І. Стрій, канд. філол. наук; О. В. Суровцева, директор Наукової бібліотеки; Л. М. Токарчук, д-р юр. наук; В. В. Яворська, д-р геогр. наук.

**Редакційна колегія журналу:**

Р. Є. Хома, д-р хім наук, професор (головний редактор); Т. Л. Ракитська, д-р хім. наук, професор (науковий редактор); В. М. Амірханов, д-р хім. наук, професор; В. П. Доценко, д-р хім. наук, професор; В. Ф. Зінченко, д-р хім. наук, професор; Ю. В. Ішков, д-р хім. наук, ст. науков. співр.; Г. Л. Камалов, акад. НАН України, д-р хім. наук, професор; Т. В. Кокшарова, д-р хім. наук, професор; В. Є. Кузьмін, акад. НАН України, д-р хім. наук, професор; О. Е. Марцинко, д-р хім. наук, професор; Ю. І. Сливка, д-р хім. наук, ст. співр.; О. О. Стрельцова, д-р хім. наук, професор; О. В. Шевченко, д-р хім. наук, професор; О. В. Штеменко, д-р хім. наук, професор; Н. Ф. Федько, канд. хім. наук, доцент (відповідальний секретар).

**Закордонні члени редакційної колегії журналу:**

Ataman Osman, DSc, Emeritus Professor, Turkey; Bazel Yaroslav, DSc, Full Professor, Košice, Slovakia; Güçer Şeref, DSc, Emeritus Professor, Bursa, Turkey; Gulea Aurelian, DSc, Full Professor, Chişinău, Moldova; Murator Eugene, PhD, Research Associate Professor, Chapel Hill, NC, USA; Tetko Igor, DSc, Professor, Munich, Germany; Timco Grigore, DSc, Senior Research Fellow and Honorary Lecturer, Manchester, United Kingdom; Varnek Alexandre, DSc, Full Professor, Strasbourg, France.

Згідно з Рішенням Національної ради України з питань телебачення і радіомовлення № 1166 від 26.10.2023 р. журнал зареєстрований як друковане медіа і внесений до Реєстру суб'єктів у сфері медіа з ідентифікатором R30-01835.

Затверджено до друку Вченою радою Одеського національного університету імені І.І. Мечникова. Протокол № 4 від 29 жовтня 2024 р.

Відповідно до Наказу МОН України № 975 від 11.07.2019 р. науковий журнал «Вісник Одеського національного університету. Хімія» включений до Переліку наукових фахових видань України (категорія «Б»).

© Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, 2024

## ЗМІСТ

<b>І. В. Березовська, О. В. Хоменко, С. В. Кулешов, О. К. Трунова, Н. П. Єфрюшина, В. П. Доценко</b> СИНТЕЗ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛЕГОВАНИХ ІОНАМИ Cr(III) МІКРО- ТА НАНОРОЗМІРНИХ ОРТОБОРАТІВ ІНДІО .....	5
<b>Т. О. Кіусе, Т. Л. Ракитська</b> ОТРИМАННЯ ТА ЗАХИСНІ ВЛАСТИВОСТІ КАТАЛІЗАТОРА ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ КАРБОНУ КИСНЕМ ПОВІТРЯ НА ОСНОВІ СПОЛУК Pd(II), Cu(II) І ВУГЛЕЦЕВОГО ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРІАЛУ .....	15
<b>М. А. Мартинюк, О. Е. Марцинко</b> СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ГЕРМАНІЮ(IV) З ГАЛОВОЮ КИСЛОТОЮ ТА ЕТИЛПАЛАТОМ .....	29
<b>Д. М. Печінка, О. А. Фінік, О. Г. Песарогло, Є. М. Фадєєв, І. Й. Сейфулліна, О. Е. Марцинко</b> ОНІСВІ ДІАМІНОТЕТРАКАРБОКСИЛАТИ ГЕРМАНІЮ(IV): СИНТЕЗ, БУДОВА, ЗАСТОСУВАННЯ .....	37
<b>О. В. Перлова, А. О. Ширікалова</b> РІВНОВАГА ТА ТЕРМОДИНАМІКА АДСОРБЦІЇ УРАНУ (VI) ЧАСТИНКАМИ ПАРАФІНУ, МОДИФІКОВАНИМИ ТРИАЛКІЛАМІНОМ .....	50
<b>Л. М. Солдаткіна, В. Е. Літвінова</b> АДСОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ АНТОЦΙΑНІВ ЧЕРВОНОЇ ТРОЯНДИ НА ВОЛОКНИСТОМУ КАТІОНІТІ ФІБАН К-1 .....	64
<b>В. Г. Шевчук, О. С. Черненко, О. Є. Сидоров, М. О. Іванов, А. В. Німич</b> СПАЛЮВАННЯ ВОДОПАЛИВНОЇ ЕМУЛЬСІЇ З РІДКИХ ВІДХОДІВ ЛАКОФАРБОВОГО ВИРОБНИЦТВА ПРИ ДІЇ ВИСОКОЧАСТОТНОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО РОЗРЯДУ .....	75
<b>Ю. В. Юрченко, С. Ф. Корічев, Г. К. Барщевська, К. І. Забіяка</b> ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ПОТРІЙНОЇ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ $La_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ ПРИ 1100 °С .....	85
<b>І. А. Кіркока, Є. О. Шевченко, О. М. Жуковецька, Д. В. Снігур</b> УТВОРЕННЯ ТА ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ІОННОГО АСОЦІАТУ ТЕТРАЙДОКАДМІАТУ(II) З ХІНАЛЬДІНОВИМ ЧЕРВОНИМ .....	94
<b>Р. Є. Хома, Т. С. Бєньковська</b> АДСОРБЦІЯ ПАРИ ВОДИ, ДІОКСИДУ СІРКИ ТА АМІАКУ ВОЛОКНИСТИМ МАТЕРІАЛОМ, ІМПРЕГНОВАНИМ ЦИТРАТ- МОНОЕТАНОЛАМОНІЙНИМИ БУФЕРНИМИ РОЗЧИНАМИ .....	101
<b>В. А. Шевчук, В. Г. Кудін, Л. О. Романова, Н. В. Подопрігора, В. С. Судавцова</b> ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СПЛАВАХ СИСТЕМИ Bi-La .....	117
<b>Т. О. Кіусе, Т. Л. Ракитська, Л. А. Раскола, Х. О. Голубчик, А. О. Загоруй</b> ВПЛИВ ПОПЕРЕДНЬО АДСОРБОВАНОГО ДІОКСИДУ СУЛЬФУРУ ТА ПАРИ ВОДИ НА ЗАХИСНІ ВЛАСТИВОСТІ КУПРУМ-ПАЛАДІЄВОГО КАТАЛІЗАТОРА ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ КАРБОНУ .....	131
<b>О. І. Тєслюк, С. В. Бєльтюкова, О. О. Лівєнцова</b> СОРБЦІЙНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МАРКЕРІВ ЯКОСТІ ЧАЙНОЇ ПРОДУКЦІЇ .....	142
<b>ДАТИ. ПОДІЇ. ФАКТИ. ІНФОРМАЦІЯ ПРО І НАУКОВУ КОНФЕРЕНЦІЮ З МІЖНАРОДНОЮ УЧАСТЮ «ІННОВАЦІЙНІ НАПРЯМИ РОЗВИТКУ ХІМІЇ – 2024»...</b>	156
<b>Інформація для авторів .....</b>	159

## CONTENT

<b>I. V. Berezovska, O. V. Khomenko, S. V. Kuleshov, O. K. Trunova, N. P. Efryushina, V. P. Dotsenko</b>	
SYNTHESIS AND LUMINESCENT PROPERTIES OF MICRO- AND NANOSIZED INDIUM ORTHOBORATES DOPED WITH Cr(III) IONS .....	5
<b>T. O. Kiose, T. L. Rakytska</b>	
PREPARATION AND PROTECTIVE PROPERTIES OF A CATALYST FOR THE OXIDATION OF CARBON MONOXIDE BY AIR OXYGEN BASED ON Pd(II), Cu(II) COMPOUNDS AND CARBON FIBER MATERIAL .....	15
<b>M. A. Martyniuk, O. E. Martsynko</b>	
SYNTHESIS AND RESEARCH OF COORDINATION COMPOUNDS OF GERMANIUM(IV) WITH GALLIC ACID AND ETHYL GALLATE .....	29
<b>D. M. Pechinka, O. A. Finik, O. G. Pesaroglo, Y. M. Fadiiev, I. I. Seifullina, O. E. Martsynko</b>	
ONIUM DIAMINOTETRACARBOXYLATES OF GERMANIUM(IV): SYNTHESIS, STRUCTURE, APPLICATIONS.....	37
<b>O. V. Perlova, A. O. Shyrykalova</b>	
EQUILIBRIUM AND THERMODYNAMICS OF URANIUM (VI) ADSORPTION BY PARAFFIN PARTICLES MODIFIED WITH TRIALKYLAMINE .....	50
<b>L. M. Soldatkina, V. E. Litvinova</b>	
ADSORPTION REMOVAL OF RED ROSE ANTHOCYANS ON FIBROSE CATION EXCHANGER FIBAN K-1 .....	64
<b>V. G. Shevchuk, O. S. Chernenko, O. E. Sidorov, M. O. Ivanov, A. V. Nimych</b>	
BURNING OF WATER-FUEL EMULSION FROM PAINT INDUSTRY WASTE .....	75
<b>Yu.V. Yurchenko, S. F. Korychev, H. K. Barshchevskaya, K. I. Zabiayka</b>	
ISOTHERMAL SECTION OF THE La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> -HfO <sub>2</sub> TERNARY DIAGRAM AT 1100 °C ....	85
<b>I. A. Kirtoka, Ye. O. Schevchenko, O. M. Zhukovetska, D. V. Snigur</b>	
FORMATION AND ANALYTICAL CHARACTERISTICS OF THE IONIC PAIR OF TETRAIODOCADMIATE(II) WITH QUINALDINE RED .....	94
<b>R. E. Khoma, T. S. Bienkovska</b>	
WATER VAPOR, SULFUR DIOXIDE AND AMMONIA ADSORPTION BY FIBROUS MATERIAL IMPREGNATED WITH CITRATE-MONOETHANOLAMINE BUFFER SOLUTIONS .....	101
<b>V. A. Shevchuk, V. G. Kudin, L. O. Romanova, N. V. Podoprighora, V. S. Sudavtsova</b>	
THERMODYNAMICAL PROPERTIES AND PHASE EQUILIBRIUMS IN ALLOYS OF THE Bi-La SYSTEM.....	117
<b>T. O. Kiose, T. L. Rakytska, L. A. Raskola, K. O. Holubchyk, A. O. Zagoruy</b>	
INFLUENCE OF PRE-ADSORBED SULPHUR DIOXIDE AND WATER VAPOR ON THE PROTECTIVE PROPERTIES OF A COPPER-PALLADIUM CATALYST FOR CARBON MONOXIDE OXIDATION .....	131
<b>O. I. Teslyuk, S. V. Beltyukova, O. O. Liventsova</b>	
SORPTION-LUMINESCENT DETERMINATION OF MARKS OF TEA PRODUCTS QUALITY .....	142
<b>DATES. EVENTS. FACTS. INFORMATION ABOUT The 1st SCIENTIFIC CONFERENCE WITH INTERNATIONAL PARTICIPATION «INNOVATIVE DIRECTIONS OF CHEMISTRY DEVELOPMENT – 2024» .....</b>	<b>156</b>
<b>Information for authors .....</b>	<b>159</b>

УДК535.37:546.682'763

**І. В. Березовська<sup>1</sup>, О. В. Хоменко<sup>1</sup>, С. В. Кулешов<sup>2</sup>, О. К. Трунова<sup>2</sup>,  
Н. П. Єфрюшина<sup>1</sup>, В. П. Доценко<sup>1</sup>**<sup>1</sup> Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, Люстдорфська дорога, 86, м. Одеса, 65080, Україна; e-mail: ssclab@ukr.net<sup>2</sup> Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, пр. Академіка Палладіна, 32/34, м. Київ, 03142, Україна

## СИНТЕЗ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛЕГОВАНИХ ІОНАМИ Cr(III) МІКРО- ТА НАНОРОЗМІРНИХ ОРТОБОРАТІВ ІНДІО

Леговані іонами Cr<sup>3+</sup> мікро- та нанорозмірні ортоборати індію отримано методом твердофазних реакцій та термолізом аморфного прекурсору, відповідно. Спектри люмінесценції іонів Cr<sup>3+</sup> у мікро- та нанорозмірних зразках InBO<sub>3</sub> складаються з широкої смуги в інфрачервоній (ІЧ) області спектру, яка зумовлена дозволеним за спинном переходом <sup>4</sup>T<sub>2</sub> → <sup>4</sup>A<sub>2</sub>. Показано, що, на відміну від інтенсивності емісії, спектральне положення максимумів смуг люмінесценції іонів Cr<sup>3+</sup> ( $\lambda_{\text{max}} \approx 810$  нм) та її збудження у отриманих матеріалах практично не залежить від розміру кристалітів. Встановлено, що при 293 К квантова ефективність люмінесценції мікророзмірних зразків InBO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> досить висока й сягає  $\eta = 0,70$ , тоді як для нанорозмірних зразків InBO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>  $\eta$  становить лише 0,26–0,30. Цей ефект приписується гасінню люмінесценції Cr<sup>3+</sup> внаслідок взаємодії з недосконалотями кристалічної ґратки, включаючи поверхневі дефекти, роль яких зростає при зменшенні розмірів частинок. Зроблено висновок, що за умов оптимізації процедури синтезу та підвищення квантової ефективності люмінесценції нанорозмірний InBO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> може бути використаний для розробки ІЧ світлодіодів різного призначення.

**Ключові слова:** ортоборати індію, Cr(III), люмінесцентні властивості, ІЧ діапазон, наноструктуровані матеріали.

Останнім часом все більший інтерес викликають неорганічні люмінесцентні матеріали інфрачервоного (ІЧ) діапазону спектру, що зумовлено перспективами їх використання у таких сферах як оптична комунікація, біомедицина, охоронне спостереження, біометричні технології ідентифікації особистості [1-3]. Нещодавно було виявлено, що легований іонами Cr<sup>3+</sup> ScBO<sub>3</sub> при збудженні випромінюванням світлодіодів на основі напівпровідникових структур (In,Ga)N демонструє ефективну люмінесценцію в області 700-1000 нм з максимумом при ~805 нм [4,5]. Встановлено, що квантовий вихід люмінесценції ScBO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> сягає  $\eta = 0,73$ , що створює передумови для практичного використання оптимізованого матеріалу як люмінофора ІЧ діапазону спектру. Оскільки це випромінювання збуджується фотонами в області 400-500 нм, авторами [4] шляхом комбінації чипів складу (In,Ga)N, випромінюючих близько 450 нм, та люмінофору ScBO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> були вироблені досить ефективні ІЧ світлодіоди з світловиходом 26 мВт та конверсійною ефективністю 7%. В роботі [5] показано можливість використання ІЧ світлодіодів на основі ScBO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> в приладах контролю якості м'ясної сировини. У 2022 р. у роботі [6] було повідомлено про можливість розробки ІЧ світлодіодів на основі синтезованих шляхом кристалізації з сольового розтопу InBO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> або InBO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>. Згідно

[6], при збудженні з  $\lambda_{36} = 450$  нм отримані мікророзмірні матеріали  $\text{InVO}_3:\text{Cr}^{3+}$  демонстрували ІЧ люмінесценцію з максимумом при 820 нм, квантовий вихід якої в залежності від концентрації  $\text{Cr}^{3+}$  знаходився в діапазоні від 0,62 до 0,75. Відомо, що з точки зору практичного використання у оптоелектроніці, біомедицині, нанорозмірні матеріали мають деякі переваги порівняно з їх мікророзмірними аналогами [7,8]. Наприклад, використання нанорозмірних люмінесцентних матеріалів дозволяє підвищити конверсійну ефективність світлодіодів різного призначення за рахунок зменшення пов'язаних з світлорозсіюванням втрат, та знизити їхню собівартість завдяки зменшенню вмісту люмінофору у оптичному покритті чипів (In,Ga)N.

Слід зазначити, що інформація про люмінесцентні властивості іонів  $\text{Cr}^{3+}$  у деяких ортоборатах  $\text{MVO}_3$  (M= Ga, In) обмежена або відсутня зовсім, вплив умов синтезу, морфології та розміру частинок на люмінесцентні властивості  $\text{Cr}^{3+}$  в цих сполуках практично не досліджено, тому результати подібного дослідження  $\text{MVO}_3:\text{Cr}^{3+}$  можуть бути важливими для розробки методології поліпшення світлотехнічних характеристик цієї групи функціональних матеріалів.

Мета цієї роботи полягала в аналізі перспектив отримання ефективних люмінесцентних матеріалів ІЧ діапазону на основі мікро- та нанорозмірного  $\text{InVO}_3:\text{Cr}^{3+}$ .

Ортоборати складу  $\text{MVO}_3$  (M= Sc, In) ізоструктурні мінералу кальциту ( $\text{CaCO}_3$ ) та кристалізуються в ромбодричній просторовій групі R3c. Основу структури  $\text{MVO}_3$  складають октаедри металу ( $N_M = 6$ ) з шістьма еквівалентними атомами кисню, тоді як атоми бору знаходяться в ізольованих трикутниках  $\text{VO}_3^{3-}$  [9].

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Ортоборати загальної формули  $\text{M}_{1-x}\text{Cr}_x\text{VO}_3$  (M= Sc, In; x= 0,001 та 0,005) були синтезовані двома методами: а) – методом твердофазних реакцій; б) – шляхом термолізу аморфного прекурсору. Відмітимо, що у цій роботі зразки складу  $\text{Sc}_{1-x}\text{Cr}_x\text{VO}_3$  (x= 0,001 та 0,005) були використані для контролю процедури синтезу та як “стандарт” при вимірах квантової ефективності люмінесценції іонів  $\text{Cr}^{3+}$  у мікро- та нанорозмірних ортоборатах індію.

У якості вихідних речовин для синтезу зразків методом твердофазних реакцій використовували  $\text{M}_2\text{O}_3$  (Sigma-Aldrich, 99,99%),  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (99,95%) та  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  (99,95%). Розраховані кількості компонентів ретельно перемішували у шаровому млині протягом 30 хв. Для компенсації втрат бору під час високотемпературного випалу використовували надлишок  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (15% від розрахованого). Подрібнені суміші поміщали в тиглі з оксиду алюмінію та випалювали в муфельній печі 1,5 год при 700°C та при 1200°C протягом 4 год. Після охолодження до кімнатної температури зразки були промиті деіонізованою водою та подрібнені до тонкого порошку.

Нанорозмірні матеріали складу  $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{VO}_3$  (x= 0,001 та 0,005) було синтезовано методом термолізу аморфних прекурсорів. Як вихідні речовини застосовано  $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, 97%),  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (95%) та  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (99,95%). Розраховані кількості водного розчину  $\text{InCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (з концентрацією 1 моль/л) змішували з певною кількістю розчину  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і піддавали інтенсивному перемішуванню упродовж 15 хв, після чого додавали розраховану кількість борної кислоти. Потім поступово по краплям додавали розчин гідроксиду амонію (1 моль/л) ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , хч).

Після витримки протягом 24 год при кімнатній температурі отриманий білий осад промивали деіонізованою водою для видалення непрореагувавших реагентів та сушили при температурі ~100°C протягом 12 год. Сухий осад випалювали на повітрі упродовж 3 год при 800°C. Слід зазначити, що подібна процедура була використана раніше для отримання на основі нелегованого InVO<sub>3</sub> фотокаталізаторів для розкладання токсичних речовин [10].

Фазову чистоту синтезованих матеріалів перевіряли методом рентгенівської дифракції (РФА) з використанням Cu K $\alpha$  випромінювання ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) на автоматизованих дифрактометрах ДРОН 3 та Rigaku Ultima IV. Морфологію зразків аналізували за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) на електронному мікроскопі TESCAN VEGA 3. Спектри люмінесценції та її збудження реєстрували при кімнатній температурі та 80 К на спектрофлуориметрі Fluorolog FL-3-22 (Horiba Jobin Yvon) з ксеноновою лампою в якості джерела збудження. Спектри збудження люмінесценції були скориговані з урахуванням спектрального розподілу енергії випромінювання лампи. Спектри люмінесценції зразків були скориговані з урахуванням пропускання монохроматора та відгуку детектора (фотопомножувач Hamamatsu R928P) за допомогою розроблених виробником типових процедур корекції. Вимірювання часу загасання люмінесценції проводили на фосфориметрі FL-1040 (Horiba Jobin Yvon). У цих експериментах використовували ксенонову імпульсну лампу з тривалістю імпульсу випромінювання ~3 мкс.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Зіставлення рентгенівських дифрактограм одержаних зразків InVO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> та штрих рентгенограми номінально чистого InVO<sub>3</sub> за даними JCPDS (файл № 17-0933) наведено на рис. 1. За результатами РФА можна зробити висновок, що з точністю до чутливості методу синтезовані зразки не містять домішкових фаз. Крім того, можна бачити, що рентгенівські рефлекси в області  $2\theta = 63\text{-}68^\circ$  зразка, отриманого шляхом термолізу аморфного прекурсору (рис. 1 (б)), мають вочевидь меншу інтенсивність та демонструють розширення порівняно з рефлексами на дифрактограмі зразка, синтезованого методом твердофазних реакцій (рис. 1 (а)).

Морфологія частинок деяких з отриманих матеріалів була досліджена методом скануючої електронної мікроскопії. На рис. 2 наведено СЕМ зображення зразків In<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>VO<sub>3</sub> (x= 0,005), синтезованих обома методами. Як можна бачити, зразок InVO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>, отриманий методом твердофазних реакцій, містить частинки нерегулярної форми з розміром 1-3 мкм, і виразних проявів коалесценції частинок та формування агломератів не спостерігається. З рис. 2 (б) видно, що зразок, отриманий з аморфного прекурсору, містить субмікронні агрегати (300-900 нм), які мають різну форму та складаються з нанорозмірних кристалітів.

На рис. 3 зіставлені спектри люмінесценції Cr<sup>3+</sup> та її збудження у мікророзмірних зразках MVO<sub>3</sub> (M= Sc, In) при 293 К. Можна бачити, що спектри люмінесценції складаються з широкої смуги в області 700-1050 нм, вочевидь пов'язаної з дозволенним за спином переходом  $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ . Максимум смуги ( $\lambda_{\text{max}}$ ) знаходиться при 805 нм і ~810 нм для ScVO<sub>3</sub> та InVO<sub>3</sub>, відповідно.

У спектрах збудження люмінесценції з рівня  $^4T_2$  спостерігаються три відносно широки смуги з максимумами при 301, 463 та 642 нм (ScVO<sub>3</sub>) та при 307, 474 та 652

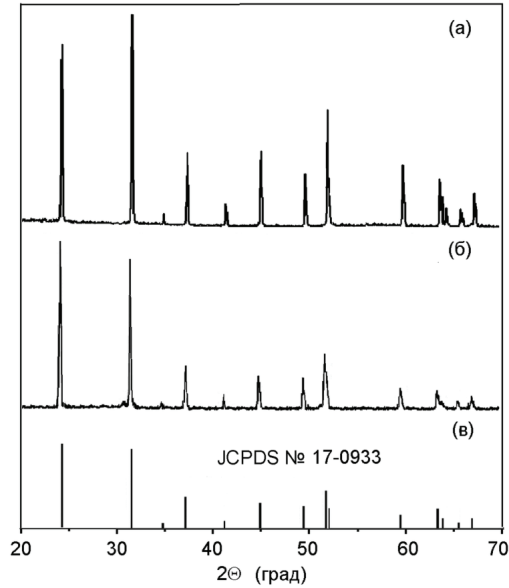


Рис. 1. Зіставлення рентгенограм зразків складу  $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{BO}_3$  ( $x=0,005$ ), отриманих методом твердофазних реакцій (а) та шляхом термолізу аморфного прекурсору (б), із даними JCPDS (№ 17-0933) для  $\text{InBO}_3$

Fig. 1. Comparison of X-ray patterns of the samples  $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{BO}_3$  ( $x=0.005$ ) prepared by solid state reaction method (a) and by thermolysis of the amorphous precursor (b) with JCPDS data (No. 17-0933) for  $\text{InBO}_3$

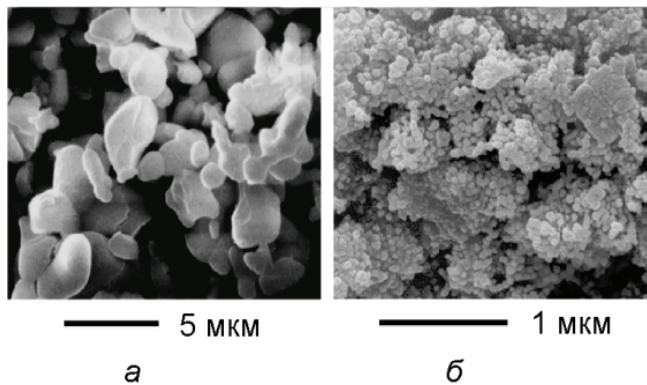


Рис. 2. СЕМ зображення зразків  $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{BO}_3$  ( $x=0,005$ ), отриманих методом твердофазних реакцій (а) та шляхом термолізу аморфного прекурсору (б).

Fig. 2. SEM images of the  $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{BO}_3$  samples ( $x=0.005$ ) prepared by solid-state reaction method (a); and by thermolysis of the amorphous precursor (b).



нм у випадку InBO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>. Відомо, що ці смуги зумовлені відповідно переходами з основного (незбудженого) рівня <sup>4</sup>A<sub>2</sub> на <sup>4</sup>T<sub>1</sub> (P), <sup>4</sup>T<sub>1</sub> (F) та <sup>4</sup>T<sub>2</sub> рівні іонів Cr<sup>3+</sup> [4,11]. В області 665-670 нм у спектрах спостерігається провал, який зумовлений антирезонансом Фано, тобто результатом взаємодії електронних переходів іонів Cr<sup>3+</sup> різної природи: <sup>4</sup>A<sub>2</sub> → <sup>2</sup>T<sub>1</sub> та <sup>4</sup>A<sub>2</sub> → <sup>4</sup>T<sub>2</sub>.

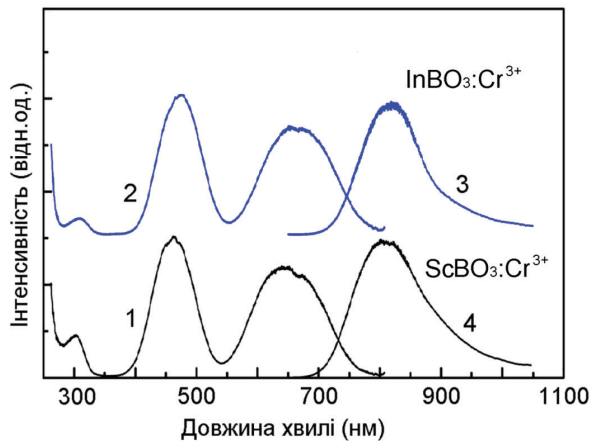


Рис. 3. Спектри збудження (1,2) та люмінесценції (3,4) іонів Cr<sup>3+</sup> у мікророзмірних MBO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> (M= Sc, In) при 293 К. Спектри люмінесценції зареєстровано при λ<sub>зб</sub> = 475 нм, спектри збудження отримано для λ<sub>лум</sub> = 810 нм.

Fig. 3. Excitation (1,2) and luminescence (3,4) spectra of Cr<sup>3+</sup> ions in the micro-sized MBO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> (M= Sc, In) at 293 K. The luminescence spectra were recorded upon excitation with λ<sub>exc</sub> = 475 nm, the excitation spectra were obtained for λ<sub>lum</sub> = 810 nm.

Спектри люмінесценції іонів Cr<sup>3+</sup> в області 700-850 нм у мікророзмірних MBO<sub>3</sub> (M= Sc, In) при 80 К наведено на рис. 4. Можна бачити, що зменшення температури до 80 К призводить до зменшення ширини полос люмінесценції та появи в спектрах тонкої структури. Відзначимо, що отриманий нами спектр люмінесценції іонів Cr<sup>3+</sup> у ScBO<sub>3</sub> схожий до спектру, зареєстрованого при 4,2 К авторами роботи [11] та інтерпретованого як результат взаємодії чисто електронного переходу <sup>4</sup>T<sub>2</sub> → <sup>4</sup>A<sub>2</sub> з коливаннями матриці та поліедру CrO<sub>6</sub>. Згідно [5,11], відносно вузька смуга при 726 нм в спектрі ScBO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> є безфонною лінією переходу <sup>4</sup>T<sub>2</sub> → <sup>4</sup>A<sub>2</sub>. Вочевидь, що особливість при 738 нм в спектрі InBO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> (крива 2) має аналогічну природу, але її відносна інтенсивність є меншою ніж у випадку ScBO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>, що свідчить про посилення електрон-коливальної взаємодії у InBO<sub>3</sub>.

Спектри люмінесценції Cr<sup>3+</sup> та її збудження у нанорозмірному In<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>BO<sub>3</sub> (x= 0,005) при 293 К (рис. 5) майже не відрізняються від спектрів мікророзмірних зразків, але можна звернути увагу на деяке розширення смуг у спектрах наноструктурованих зразків. Зокрема, якщо максимум смуги люмінесценції іонів Cr<sup>3+</sup> у мікророзмірному InBO<sub>3</sub> знаходиться при 810±2 нм, то у разі нанорозмірного зразка точно

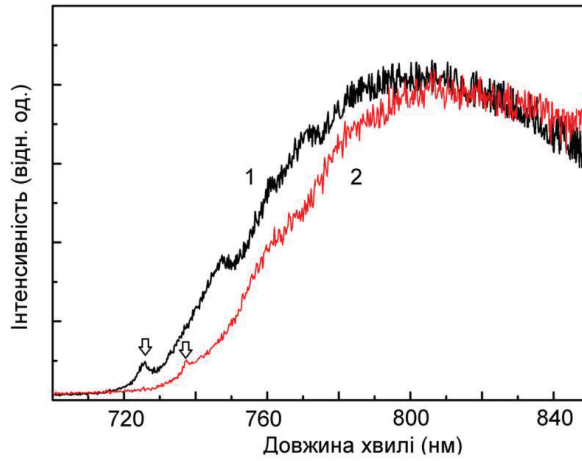


Рис. 4. Спектри люмінесценції іонів  $\text{Cr}^{3+}$  у мікророзмірних  $\text{M}_{1-x}\text{Cr}_x\text{BO}_3$  (1 -  $\text{M} = \text{Sc}$ ; 2 -  $\text{M} = \text{In}$ ;  $x = 0,005$ ) при 80 К. Спектри зареєстровано при  $\lambda_{\text{exc}} = 475$  нм. Положення безфононних ліній переходу  ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$  зазначено стрілками.

Fig. 4. Luminescence spectra of  $\text{Cr}^{3+}$  ions in the microsized  $\text{M}_{1-x}\text{Cr}_x\text{BO}_3$  ( $x = 0.005$ ): 1 -  $\text{M} = \text{Sc}$ ; 2 -  $\text{M} = \text{In}$ ; ( $\lambda_{\text{exc}} = 475$  nm;  $T = 80$  K). Arrows indicate the positions of zero-phonon lines of the  ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$  transitions.

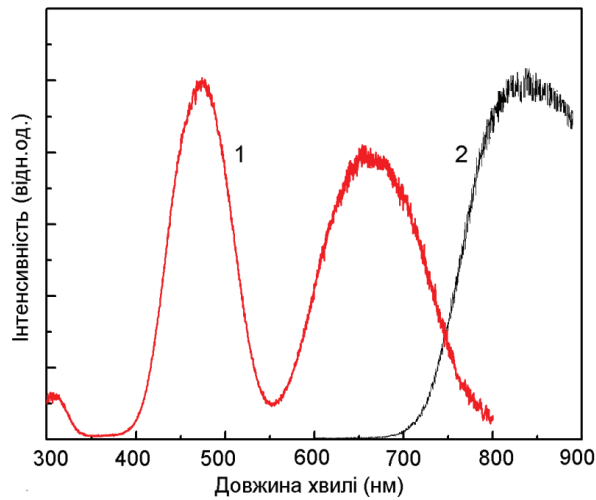


Рис. 5. Спектри люмінесценції  $\text{Cr}^{3+}$  та її збудження нанорозмірного зразка  $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{BO}_3$  ( $x = 0,005$ ) при 293 К. Спектр люмінесценції (2) зареєстровано при  $\lambda_{\text{exc}} = 475$  нм, спектр збудження люмінесценції (1) отримано для  $\lambda_{\text{lum}} = 810$  нм.

Fig. 5. Luminescence and excitation spectra of  $\text{Cr}^{3+}$  in the nanosized  $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{BO}_3$  ( $x = 0.005$ ) at 293 K. The luminescence spectrum (2) was recorded upon excitation with  $\lambda_{\text{exc}} = 475$  nm, the excitation spectrum (1) was obtained for  $\lambda_{\text{lum}} = 810$  nm.

визначення положення максимуму ускладнене внаслідок надзвичайно дифузного характеру смуги люмінесценції в області 800-840 нм, а обумовлений антирезонансом Фано провал у спектрі збудження люмінесценції при 665-670 нм виявляється менш вираженим. Крім того, зареєстрований при 80 К спектр люмінесценції іонів Cr<sup>3+</sup> у нанорозмірному In<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>VO<sub>3</sub> (x= 0,005) не містить елементів тонкої структури, зокрема відсутня безфоновна лінія переходу <sup>4</sup>T<sub>2</sub>→<sup>4</sup>A<sub>2</sub>.

Квантова ефективність люмінесценції (QE) зразків була визначена, як описано в роботі [12], із використанням в якості стандарту мікророзмірного Sc<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>VO<sub>3</sub> (x= 0,005), QE якого була прийнята рівною 0,70 у відповідності з даними [4,5]. Це припущення ґрунтується на подібності умов синтезу, а також ідентичності спектрів люмінесценції та її збудження мікророзмірних зразків Sc<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>VO<sub>3</sub> (x=0,005), отриманих у цій роботі та описаних у [4,5]. Крім того, час життя люмінесценції іонів Cr<sup>3+</sup> у мікророзмірному ScVO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> (τ= 119 мкс при 293 К) є досить близьким до наведених у роботах [4,5] значень τ.

Для λ<sub>36</sub> = 470 нм, значення QE мікророзмірного зразка In<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>VO<sub>3</sub> (x=0,005) знайдено рівним QE= 0,70±0,03, тоді як для нанорозмірних зразків In<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>VO<sub>3</sub> (x= 0,001, 0,005) залежно від концентрації домішки знайдені значення QE варіювали від 0,26 до 0,30. Відносно невеликі значення QE для нанорозмірних матеріалів можна пояснити зростанням у наночастинках ймовірності безвипромінювальної релаксації збуджених центрів люмінесценції Cr<sup>3+</sup> за рахунок взаємодії з дефектами, перш за все – поверхневими [7,13], роль яких зростає при зменшенні розмірів частинок. Відомо, що разупорядкованість ґратки викликає флуктуації кристалічного поля та призводить до значного неоднорідного розширення смуг люмінесценції Cr<sup>3+</sup> у нанорозмірних матеріалах [14]. Можна очікувати, що неоднорідне розширення смуги люмінесценції іонів Cr<sup>3+</sup> у нанорозмірному InVO<sub>3</sub> при 293 К та відсутність тонкої структури у спектрах його люмінесценції при 80 К також зумовлені впливом поверхневих та об'ємних дефектів. Нещодавно, авторами [15] в межах теорії функціонала густини (DFT) проведено розрахунки енергій утворення власних дефектів кристалічної ґратки InVO<sub>3</sub>. Показано, що переважаючими дефектами є нейтральні або двозарядні вакансії кисню, концентрація яких спадає із збільшенням парціального тиску O<sub>2</sub> в реакційній зоні. В залежності від умов синтезу вакансії індію (V<sub>In</sub>) чи міжвузлові атоми кисню (O<sub>i</sub>) також присутні у відносно у високих концентраціях. Експериментальні дані відносно природи точкових дефектів у InVO<sub>3</sub> майже відсутні. Лише наявність вакансій кисню у поверхневому шарі нанорозмірного (~50 нм) InVO<sub>3</sub>, синтезованого солвотермічним методом, була нещодавно підтверджена даними рентгенівської фотоелектронної спектроскопії [16]. Можна вважати, що встановлення шляхів управління концентрацією домінуючих дефектів є найважливішим резервом поліпшення світлотехнічних характеристик нанорозмірного InVO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>.

## ВИСНОВКИ

Леговані іонами Cr<sup>3+</sup> мікро- та нанорозмірні ортоборати індію отримано методом твердофазних реакцій та термолізом аморфного прекурсору, відповідно. Спектри люмінесценції іонів Cr<sup>3+</sup> у мікро- та нанорозмірних зразках InVO<sub>3</sub> зумовлені дозволенним за спином переходом <sup>4</sup>T<sub>2</sub>→<sup>4</sup>A<sub>2</sub> та складаються з широкої смуги в

ІЧ області спектру з максимумом при  $\sim 810$  нм. Показано, що, на відміну від інтенсивності емісії, спектральне положення максимумів смуг люмінесценції іонів  $\text{Cr}^{3+}$  та її збудження у отриманих матеріалах практично не залежить від розміру кристалітів. Встановлено, що при 293 К квантова ефективність люмінесценції мікророзмірних зразків  $\text{InVO}_3:\text{Cr}^{3+}$  досить висока й сягає  $\eta = 0,70$ , тоді як для нанорозмірних зразків  $\text{InVO}_3:\text{Cr}^{3+}$   $\eta$  становить лише 0,26-0,30. Цей ефект приписується гасінню люмінесценції  $\text{Cr}^{3+}$  внаслідок взаємодії з недосконалотями кристалічної ґратки, включаючи поверхневі дефекти, роль яких зростає при зменшенні розмірів частинок. Вплив поверхневих та об'ємних дефектів також призводить до неоднорідного розширення смуги люмінесценції іонів  $\text{Cr}^{3+}$  у нанорозмірному  $\text{InVO}_3$ .

Беручи до уваги сприятливий спектральний склад випромінювання, високу хімічну стійкість  $\text{InVO}_3$  зроблено висновок, що за умови оптимізації процедури синтезу та підвищення квантової ефективності люмінесценції нанорозмірний  $\text{InVO}_3:\text{Cr}^{3+}$  може бути використаний для розробки ІЧ світлодіодів різного призначення.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Rajendran V., Chang H., Liu R.-S. Recent progress on broadband near-infrared phosphors converted light emitting diodes for future miniature spectrometers // Opt. Mater.: X. – 2019. – Vol. 1. – P. 100011/1-11. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2019.10001>
2. De Guzman G.N.A., Fang M.-H., Liang C.-H., Bao Z., Hu S.-F., Liu R.-S. Near-infrared phosphors and their full potential: A review on practical applications and future perspectives // J. Lumin. – 2020. – Vol. 219. – An 116944. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116944>
3. Poelman D., Van der Heggen D., Du J., Cosaert E., Smet P.F. Persistent phosphors for the future: Fit for the right application // J. Appl. Phys. – 2020. – Vol. 128. – P. 240903/1-13. <https://doi.org/10.1063/5.0032972>
4. Shao Q., Ding H., Yao L., Xu J., Liang C., Jian J. Photoluminescence properties of a  $\text{ScBO}_3:\text{Cr}^{3+}$  phosphor and its applications for broadband near infrared LEDs // RSC Adv. – 2018. – Vol. 8. – P. 12035-12042. <https://doi.org/10.1039/c8ra01084f>
5. Fang M.-H., Huang P.-Y., Bao Z., Majewska N., Leśniewski T., Mahlik S., Grinberg M., Leniec G., Kaczmarski S.M., Yang C.-W., Lu K.-M., Sheu H.-S., Liu R.-S. Penetration in biological tissue using light-emitting diodes with highly efficient near-infrared  $\text{ScBO}_3:\text{Cr}^{3+}$  phosphor // Chem. Mater. – 2020. – Vol. 32. – P. 2166-2171. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00101>
6. Shi M., Shao Q., Yao L., Yu S., Dong Y., Jiang J. Molten salt synthesis of broad-band near-infrared  $\text{InBO}_3:\text{Cr}^{3+}$  submicron phosphor and its luminescent enhancement by lanthanide ion codoping // Inorg. Chem. – 2022. – Vol. 61, N 31. – P. 12275–12283. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01477>
7. Cesaria M., Di Bartolo B. Nanophosphors-Based White Light Sources. // Nanomater. – 2019. – Vol. 9, N 7. – An. 1048. <https://doi.org/10.3390/nano9071048>
8. Huang P., Zheng W., Gong Z., You W., Wei J., Chen X. Rare earth ion- and transition metal ion-doped inorganic luminescent nanocrystals: from fundamentals to biodetection // Mater. Today Nano. – 2019. – Vol. 5. – An 100031. <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2019.100031>
9. Santamaría-Pérez D., Gomis O., Sans J.A., Ortiz H.M., Vegas Á., Errandonea D., Ruiz-Fuertes J., Martínez-García D., García-Domene B., Pereira A.L.J., Manjón F.J., Rodríguez-Hernández P., Muñoz A., Piccinelli F., Bettinelli M., Popescu C. Compressibility systematics of calcite-type borates: an experimental and theoretical structural study on  $\text{ABO}_3$  (A = Al, Sc, Fe, and In) // J. Phys. Chem. C. – 2014. – Vol. 118. – P. 4354-4361. <https://doi.org/10.1021/jp4124259>
10. Yuan J., Wu Q., Zhang P., Yao J., He T., Cao Y. Synthesis of indium borate and its application in photodegradation of 4-chlorophenol // Environ. Sci. Technol. – 2012. – Vol. 46. – P. 2330-2336. <https://doi.org/10.1021/es203333k>
11. Blasse G., Dirksen G.J. Scandium borate ( $\text{ScBO}_3$ ) as a host lattice for luminescent lanthanide and transition metal ions // Inorg. Chim. Acta. – 1988. – Vol. 145. – P. 303-308. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)83974-2](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)83974-2)
12. Katelnikovas A., Bettentrup H., Uhlich D., Sakirzanovas S., Justel T., Kareiva A. Synthesis and optical properties of  $\text{Ce}^{3+}$ -doped  $\text{Y}_3\text{Mg}_2\text{AlSi}_2\text{O}_{12}$  // J. Lumin. – 2009. – Vol. 129. – P. 1356-1361. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.07.006>

13. Wiatrowska A., Keur W., Ronda C. Single and multicomponent garnets nanoparticles – synthesis and luminescence // *J. Lumin.* – 2017. – Vol. 189. – P. 9-18. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.11.001>
14. Dotsenko V., Berezovskaya I., Poletaev N., Khlebnikova M., Zatonvsky I., Bychkov K., Khomenko O., Efrushina N. Combustion synthesis and nontrivial luminescence properties of nanosized  $\delta^*$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped with Cr<sup>3+</sup> ion // *Solid State Sci.* – 2021. – Vol. 119. – P. 106704/1-8. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106704>
15. Garrity E.M., Egbo K., Lee C., Zakutayev A., Stevanović V. Defect chemistry and doping of ultrawide band gap (III)BO<sub>3</sub> compounds // *Chem. Mater.* – 2023. – Vol. 35. – P. 9952-9962. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c01754>
16. Sun Y., Gao W., Yang T. A Lewis acid-base paired InBO<sub>3</sub> catalyst: synthesis and high selectivity for isopropanol dehydrogenation // *Dalton Trans.* – 2023. – Vol. 52. – P. 7538-7543. <https://doi.org/10.1039/D3DT00941F>

Стаття надійшла до редакції 18.09.2024

I. V. Berezovska<sup>1</sup>, O. V. Khomenko<sup>1</sup>, S. V. Kuleshov<sup>2</sup>, O. K. Trunova<sup>2</sup>,  
N. P. Efrushina<sup>1</sup>, V. P. Dotsenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine,  
86 Liustdorfska Rd, Odesa, 65080, Ukraine; e-mail: ssclab@ukr.net

<sup>2</sup>V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy  
of Sciences of Ukraine, 32/34 Akademika Palladina Av, Kyiv, 03142, Ukraine

## SYNTHESIS AND LUMINESCENT PROPERTIES OF MICRO- AND NANOSIZED INDIUM ORTHOBORATES DOPED WITH Cr(III) IONS

Micro- and nanosized samples of indium orthoborate doped with Cr<sup>3+</sup> ions were obtained by solid-state reaction method and by thermolysis of an amorphous precursor, respectively. The samples were studied by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and luminescent spectroscopy. The XRD results indicated that the final products were formed in homogenous form and their XRD patterns were well matched with data from JCPDS database for InBO<sub>3</sub>. According to the obtained SEM images, the microsized samples were composed of irregular shape crystallites with a relatively low degree of agglomeration. The crystallite sizes range from 1 to 3  $\mu$ m. The samples prepared by thermolysis of an amorphous precursor were found to consist of submicron aggregates (300–900 nm) of nanosized crystallites. The emission spectra of Cr<sup>3+</sup> ions in the micro- and nanosized InBO<sub>3</sub> samples are shown to consist of a broad band in the infrared (IR) region with a maximum at about 810 nm, which is due to the spin-allowed 4T<sub>2</sub>→4A<sub>2</sub> transition. In contrast to the Cr<sup>3+</sup> emission intensity, the spectral positions of the maxima of the Cr<sup>3+</sup> emission band and corresponding excitation bands were found to be practically independent on the particle size. At 293 K, the luminescence quantum efficiency ( $\eta$ ) of the microsized InBO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> samples is high as 0.70, whereas  $\eta$  is only 0.26–0.30 for the nanosized samples. This effect is attributed to the quenching of Cr<sup>3+</sup> luminescence due to interaction with imperfections of the crystal lattice, including surface defects, the role of which increases with a decrease in the particle size. Also, the bulk and surface disorder of the nanosized samples induces local crystal-field fluctuations and is expected to result in an inhomogeneous broadening of the emission and excitation spectra of Cr<sup>3+</sup> ions, and the absence of fine structure in the emission spectra at low temperatures. It is concluded that under the condition of optimization of the synthesis procedure and an increase in the luminescence quantum efficiency, nanosized InBO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> can be of interest for the development of IR LEDs for various purposes.

**Keywords:** Indium orthoborates, Cr(III), luminescent properties, Infrared emission, nanostructured materials.

## REFERENCES

1. Rajendran V., Chang H., Liu R.-S. *Recent progress on broadband near-infrared phosphors converted light emitting diodes for future miniature spectrometers*. Opt. Mater: X., 2019, vol. 1, pp. 100011/1-11. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2019.10001>
2. De Guzman G.N.A., Fang M.-H., Liang C.-H., Bao Z., Hu S.-F., Liu R.-S. *Near-infrared phosphors and their full potential: A review on practical applications and future perspectives*. J. Lumin., 2020, vol. 219, an 116944. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116944>
3. Poelman D., Van der Heggen D., Du J., Cosaert E., Smet P.F. *Persistent phosphors for the future: Fit for the right application*. J. Appl. Phys., 2020, vol. 128, pp. 240903/1-13. <https://doi.org/10.1063/5.0032972>
4. Shao Q., Ding H., Yao L., Xu J., Liang C., Jian J. *Photoluminescence properties of a  $\text{ScBO}_3:\text{Cr}^{3+}$  phosphor and its applications for broadband near infrared LEDs*. RSC Adv., 2018, vol. 8, pp. 12035-12042. <https://doi.org/10.1039/c8ra01084f>
5. Fang M.-H., Huang P.-Y., Bao Z., Majewska N., Leńniewski T., Mahlik S., Grinberg M., Leniec G., Kaczmarek S.M., Yang C.-W., Lu K.-M., Sheu H.-S., Liu R.-S. *Penetration in biological tissue using light-emitting diodes with highly efficient near-infrared  $\text{ScBO}_3:\text{Cr}^{3+}$  phosphor*. Chem. Mater., 2020, vol. 32, pp. 2166-2171. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00101>
6. Shi M., Shao Q., Yao L., Yu S., Dong Y., Jiang J. *Molten salt synthesis of broad-band near-infrared  $\text{InBO}_3:\text{Cr}^{3+}$  submicron phosphor and its luminescent enhancement by lanthanide ion codoping*. Inorg. Chem., 2022, vol. 61, no 31, pp. 12275–12283. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01477>
7. Cesaria M., Di Bartolo B. *Nanophosphors-Based White Light Sources*. Nanomater., 2019, vol. 9, no 7, an 1048. <https://doi.org/10.3390/nano9071048>
8. Huang P., Zheng W., Gong Z., You W., Wei J., Chen X. *Rare earth ion – and transition metal ion-doped inorganic luminescent nanocrystals: from fundamentals to biodetection*. Mater. Today Nano., 2019, vol. 5, an 100031. <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2019.100031>
9. Santamaria-Pérez D., Gomis O., Sans J.A., Ortiz H.M., Vegas Á., Errandonea D., Ruiz-Fuertes J., Martínez-García D., García-Domene B., Pereira A.L.J., Manjón F.J., Rodríguez-Hernández P., Muñoz A., Piccinelli F., Bettinelli M., Popescu C. *Compressibility systematics of calcite-type borates: an experimental and theoretical structural study on  $\text{ABO}_3$  ( $A = \text{Al}, \text{Sc}, \text{Fe}, \text{and In}$ )*. J. Phys. Chem. C., 2014, vol. 118, pp. 4354-4361. <https://doi.org/10.1021/jp4124259>
10. Yuan J., Wu Q., Zhang P., Yao J., He T., Cao Y. *Synthesis of indium borate and its application in photodegradation of 4-chlorophenol*. Environ. Sci. Technol., 2012, vol. 46, pp. 2330-2336. <https://doi.org/10.1021/es203333k>
11. Blasse G., Dirksen G.J. *Scandium borate ( $\text{ScBO}_3$ ) as a host lattice for luminescent lanthanide and transition metal ions*. Inorg. Chim. Acta, 1988, vol. 145, pp. 303-308. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)83974-2](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)83974-2)
12. Katelnikovas A., Bettentrup H., Uhlich D., Sakirzanovas S., Justel T., Kareiva A. *Synthesis and optical properties of  $\text{Ce}^{3+}$ -doped  $\text{Y}_3\text{Mg}_2\text{AlSi}_2\text{O}_{12}$* . J. Lumin., 2009, Vol. 129, pp. 1356-1361. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.07.006>
13. Wiatrowska A., Keur W., Ronda C. *Single and multicomponent garnets nanoparticles – synthesis and luminescence*. J. Lumin., 2017, vol. 189, pp. 9-18. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.11.001>
14. Dotsenko V., Berezovskaya I., Poletaev N., Khlebnikova M., Zatonvsky I., Bychkov K., Khomenko O., Efyryushina N. *Combustion synthesis and nontrivial luminescence properties of nanosized  $\delta^*\text{-Al}_2\text{O}_3$  doped with  $\text{Cr}^{3+}$  ion*. Solid State Sci., 2021, vol. 119, pp. 106704/1-8. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106704>
15. Garrity E.M., Egbo K., Lee C., Zakutayev A., Stevanović V. *Defect chemistry and doping of ultrawide band gap (III)BO<sub>3</sub> compounds*. Chem. Mater., 2023, vol. 35, pp. 9952-9962. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c01754>
16. Sun Y., Gao W., Yang T. *A Lewis acid-base paired  $\text{InBO}_3$  catalyst: synthesis and high selectivity for isopropanol dehydrogenation*. Dalton Trans., 2023, vol. 52, pp. 7538-7543. <https://doi.org/10.1039/D3DT00941F>

УДК 546.98:562:544.723.2-3:549.6

**Т. О. Кіосе, Т. Л. Ракитська**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна; e-mail: kiose@onu.edu.ua

**ОТРИМАННЯ ТА ЗАХИСНІ ВЛАСТИВОСТІ КАТАЛІЗАТОРА  
ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ КАРБОНУ КИСНЕМ  
ПОВІТРЯ НА ОСНОВІ СПОЛУК Pd(II), Cu(II) І  
ВУГЛЕЦЕВОГО ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРІАЛУ**

Оптимізовано спосіб отримання та визначені експлуатаційні характеристики каталізатора окиснення монооксиду карбону киснем повітря, до складу якого входять сполуки паладію(II), купрум(II) та вуглецевий волокнистий матеріал. Встановлено, що незважаючи на більш розвинену структуру каталізатор на основі ВВМ-II менш активний, ніж каталізатор на основі ВВМ-I; ступінь конверсії CO підвищується зі збільшенням ефективного часу контакту. Каталізатор на основі ВВМ-II при  $\tau_{\text{эф}} = 0,45$  с в області  $C_{\text{CO}}^{\text{II}}$  від 50 до 300 мг/м<sup>3</sup> забезпечує стабільне очищення повітря від CO набагато нижче ГПК<sub>CO</sub> (20 мг/м<sup>3</sup>) і може бути рекомендований для застосування у респіраторних пристроях.

**Ключові слова:** окиснення монооксиду карбону, сполуки купрум(II) та паладію(II), вуглецевий волокнистий матеріал.

Незважаючи на те, що за останні роки з'явилася велика кількість наукових публікацій в галузі розробки каталізаторів низькотемпературного окиснення монооксиду карбону (КНО-CO), аналіз яких представлено в наших роботах [1-4], комерційними на ринку є лише деякі каталізатори та засоби індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД). Каталізатори Ваккер-типу є перспективними для розв'язання проблемних питань в зазначеній галузі, хоча як комерційний для спорядження переносних малогабаритних установок компанією MST (USA) рекомендований лише низькотемпературний каталізатор (LT-CAT) складу PdCl<sub>2</sub>-CuCl<sub>2</sub>(NiCl<sub>2</sub>)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [5], який в порівнянні з іншими комерційними каталізаторами має найменшу активність. Результатом наших досліджень є розробка каталізаторів на основі сполук Pd(II), Cu(II) і модифікованих природних матеріалів – кліноптилоліту та трепелу для спорядження респіраторів та пристроїв для захисту органів дихання [1-3].

Отже актуальними є дослідження, які будуть сприяти створенню нових каталізаторів низькотемпературного окиснення монооксиду карбону для спорядження багатфункціональних респіраторних пристроїв.

До переваг каталізаторів Ваккер-типу слід віднести можливість варіювати їх активність за умови однакових базових компонентів за рахунок зміни природи носія. Серед відомих носіїв (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, природні алюмосилікати, активоване вугілля та вуглецеві волокнисті матеріали(ВВМ)) останні є перспективними, але мало вивченими [8-13]. Активовані вуглецеві волокнисті матеріали мають унікальні властивості: висока питома поверхня, гомогенна мікропориста структура, різноманіття поверхневих функціональних груп, співвідношення яких можна варіювати шляхом

хімічної та термічної обробки [14-17] та таким чином змінювати активність каталізаторів. До переваг ВВМ треба віднести відсутність зовнішньо- та внутрішньодифузійного гальмування адсорбційних та каталітичних процесів, низькі значення перепаду тиску, що є сприятливим для вивчення кінетики газофазних реакцій та у разі використання цих матеріалів в ЗІЗОД.

Забезпечення надійного захисту органів дихання людей, працюючих у різних галузях промисловості, від монооксиду карбону є складною та багатоплановою задачею. Для вирішення низки питань необхідно провести дослідження, спрямовані на розробку відповідних каталізаторів, їх оптимізацію, та з урахуванням експлуатаційних характеристик каталізаторів, розробити рекомендації їх використання в ЗІЗОД [2, 4].

Мета роботи – оптимізувати спосіб отримання та визначити експлуатаційні характеристики каталізатора окиснення монооксиду карбону киснем повітря, до складу якого входять сполуки паладію(II), купрум(II) та вуглецевий волокнистий матеріал.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

**Матеріали.** У роботі в якості носія використовували дві партії нетканого вуглецевого волокнистого матеріалу Карбопон В-Актив-200-65-А (ВВМ-I і ВВМ-II), прекурсором якого була гідратцелюлоза. У табл. 1 наведено характеристики двох партій ВВМ.

Таблиця 1

Характеристики ВВМ

Table 1

Characteristics of carbon fiber materials

Показник	ВВМ-I	ВВМ-II
Поверхнева щільність, г/м <sup>2</sup>	153	145
Об'ємна густина, г/дм <sup>3</sup>	60	81
Адсорбційна активність по МБ*, мг/г	256	370
Адсорбційна активність по йоду, мг/г	112	142
Граничний обсяг сорбційного простору по парам бензолу, см <sup>3</sup> /г	0,41	0,56
Масова частка золи, %	3,0	3,4
Товщина, мм	2,6	1,9
Питома поверхня по N <sub>2</sub> , м <sup>2</sup> /г	884 [3]	1021 [3]
pH суспензії	8,15 [3]	7,63 [3]

МБ\* – метиленовий блакитний



**Стандартна методика отримання закріплених металокомплексних каталізаторів.** Носій ВВМ попередньо сушили при  $t = 110\text{ }^\circ\text{C}$  до постійної маси (ВВМ-I і ВВМ-II). Носій масою 0,5-2,5 г імпрегнували за вологоємністю водно-спиртовим розчином, що містить у заданих співвідношеннях прекурсор паладію та купруму у вигляді  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  та допоміжний компонент  $\text{KBr}$ . Співвідношення твердої фази до рідкої фази становить 1:10. Вологу масу витримували в закритій чашці Петрі за умови  $20\text{-}25\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 20-24 годин, потім сушили в термошафі в повітряному середовищі при  $110\text{ }^\circ\text{C}$  до сталої маси. Зразки охолоджували в ексікаторі до кімнатної температури. Детальне обґрунтування способу отримання каталізатора представлено далі (п. 3.1).

**Методика кінетичних досліджень та апаратура.** Випробування каталізаторів складу  $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr/ВВМ}$  здійснювали в проточній за газом термостатованій при 293 К, установці, з реактором типу – «алонж», з нерухомим шаром каталізатора. Розміри реактора і лінійна швидкість газоповітряної суміші (ГПС) відповідають режиму ідеального витискування та перебігу реакції в кінетичній області:

- початкова концентрація  $\text{CO}$   $\text{мг/м}^3$  – 50; 100; 200; 300
- об’ємна швидкість ГПС, л/хв. – 1
- лінійна швидкість ГПС,  $\text{см/с}$  – 2,1; 4,4; 5,3
- діаметр алонжа у “світлі” (робоча зона),  $\text{см}$  – 3,5
- температура,  $^\circ\text{C}$  – 20.
- відносна вологість, % – 65

ГПС, із заданою концентрацією  $\text{CO}$ , отримували шляхом розведення концентрованого газу (98-99 об.%  $\text{CO}$ ) очищеним повітрям до необхідної концентрації – 50; 100; 200; 300  $\text{мг/м}^3$ . Початкову ( $C_{\text{CO}}^{\text{п}}$ ) і кінцеву ( $C_{\text{CO}}^{\text{к}}$ ) концентрації монооксиду карбону визначали за допомогою газоаналізатора 621EX04 («Аналітприлад», Україна) чутливістю 2  $\text{мг/м}^3$ .

Швидкість реакції розраховували за формулою:

$$W = \frac{\omega(C_{\text{CO}}^{\text{п}} - C_{\text{CO}}^{\text{к}})}{m_{\text{к}}}, \text{ моль/(\Gamma \cdot \text{с})} \quad (1)$$

де  $w = 1,67 \cdot 10^{-2}$  – об’ємна витрата, л/с;  $C_{\text{CO}}^{\text{п}}$ ,  $C_{\text{CO}}^{\text{к}}$  – початкова та кінцева концентрації  $\text{CO}$ , моль/л;  $m_{\text{к}}$  – маса зразка каталізатора, г.

Ступінь перетворення  $\text{CO}$  у стаціонарному режимі ( $h_{\text{ст}}$ ) та стехіометричний коефіцієнт ( $n$ ) визначали за формулами:

$$\eta_{\text{ст}} = \frac{(C_{\text{CO}}^{\text{п}} - C_{\text{CO}}^{\text{к}})}{C_{\text{CO}}^{\text{п}}} \cdot 100, \% \quad (2)$$

$$n = Q_{\text{досл}} / Q_{\text{Pd(II)}} \quad (3)$$

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

#### 3.1. Оптимізація способу отримання каталізатора $\text{Pd(II)-Cu(II)/ВВМ}$

**Вплив складу просочувального розчину на активність каталізатора.** Виходячи із літературних даних [8, 9], імпрегнування ВВМ водно-органічним розчином (вода + *n*-пропіловий спирт) сприяє кращому розподілу сполук паладію(II)

і купруму(II). На рис. 1 представлені кінетичні криві зміни кінцевої концентрації CO у часі в присутності катализатора Pd(II)-Cu(II)/BBM-I за умови зміни просочувального розчину, який містив водні розчини солей паладію(II), купруму(II), броміду калію та або воду, або спирт, або гліцерин при  $C_{Pd(II)} = 1,7 \cdot 10^{-4}$ ,  $C_{Cu(II)} = 4,68 \cdot 10^{-4}$ ,  $C_{KBr} = 6,0 \cdot 10^{-4}$  моль/г.

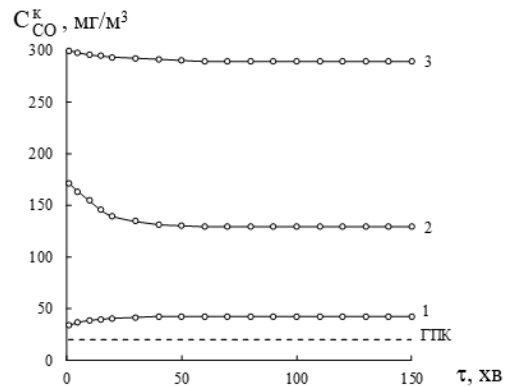


Рис. 1. Зміна  $C_{CO}^k$  у часі в реакції окиснення монооксиду карбону в присутності 2х-шарового катализатора: 1 –  $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-C_2H_5OH/BBM-I$ ; 2 –  $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-H_2O/BBM-I$ ; 3 –  $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-C_3H_8O_3/BBM-I$   
 $C_{CO}^{in} = 300$  мг/м<sup>3</sup>;  $U = 2,1$  см/с;  $t = 20$  °C)

Fig. 1. Change of  $C_{CO}^k$  over time in the carbon monoxide oxidation reaction in the presence of a two-layer catalyst: 1 –  $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-C_2H_5OH/CFM-I$ ; 2 –  $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-H_2O/CFM-I$ ; 3 –  $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-C_3H_8O_3/CFM-I$   
 $C_{CO}^{in} = 300$  mg/m<sup>3</sup>;  $U = 2,1$  cm/sec;  $t = 20$  °C)

Із даних рис. 1 видно, що катализатор, отриманий із водно-гліцеринового розчину, не виявляє каталітичних властивостей, що обумовлено блокуванням Pd(II) і Cu(II). Найбільшу активність ( $h_{ст} = 86$  %,  $C_{CO}^k = 43$  мг/м<sup>3</sup>) демонструє катализатор, отриманий просочуванням водно-етиловим розчином. Далі всі зразки катализатора отримували просочуванням BBM водно-етиловим розчином.

#### Вплив порядку нанесення компонентів катализатора на його активність.

Порядок нанесення компонентів катализатора може впливати на його активність. У роботі застосували одно- і двоох- стадійне імпрегнування. У першому випадку всі компоненти катализатора  $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/BBM-I$  (1) наносяться з водно-спиртового розчину одночасно. У другому способі компоненти катализатора наносяться роздільно:  $K_2PdCl_4/Cu(NO_3)_2-KBr/BBM-I$  (2);  $Cu(NO_3)_2/K_2PdCl_4-KBr/BBM-I$  (3);  $KBr/K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2/BBM-I$  (4) (рис. 2).

Тестування зразків 1-4 у реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря (рис. 2) показало, що профіль кінетичних кривих не залежить від способу нанесення компонентів катализатора: кінцева концентрація CO на виході з реактора наростає і приблизно через 40-50 хвилин стає постійною.

Стационарний режим реакції зберігається впродовж тривалого часу, що є необхідною умовою застосування каталізатора у респіраторних пристроях. Ступінь конверсії CO у стаціонарному режимі, хоч і незначно, але залежить від порядку нанесення компонентів каталізатора. У випадку роздільного нанесення  $K_2PdCl_4$  і  $Cu(NO_3)_2$  (криві 2 та 3)  $C_{CO}^k$  у стаціонарному режимі знижується, порівняно з каталізатором, отриманим в одну стадію (крива 1). У випадку роздільного нанесення KBr активність каталізатора знижується (крива 4). Далі в експериментах дослідження кінетики реакції використовували зразки каталізаторів, отримані методом одностадійного імпрегнування.

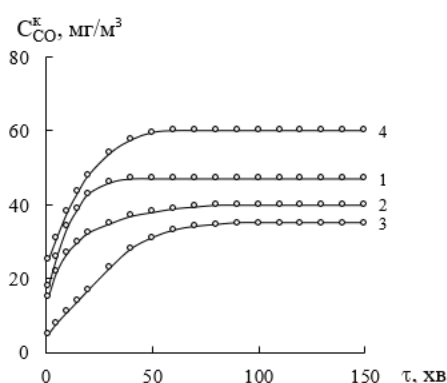


Рис. 2. Кінетичні криві окиснення CO киснем повітря у присутності каталізаторів, отриманих методами одностадійного (1) і роздільного (2-4) імпрегнування.

Fig. 2. Kinetic curves of CO oxidation by air oxygen in the presence of catalysts obtained by one-stage (1) and separate (2-4) impregnation methods

**Вплив конфігурації шару каталізатора на ступінь конверсії CO.** На рис. 3 представлені кінетичні криві зміни кінцевої концентрації монооксиду карбону ( $C_{CO}^k$ ) у часі, отримані при варіації кількості шарів каталізатора, які розміщали в реакторі типу «алонж». Кінетичні криві 1-4 характеризують активність 1, 2, 3, 4-шарового каталізатора Pd(II)-Cu(II)/ВВМ-I, а крива 5 активність 5ти-шарового каталізатора Pd(II)-Cu(II)/ВВМ-II. Усі кінетичні криві мають однаковий профіль: протягом 10-50 хвилин наростає кінцева концентрація CO, а потім встановлюється стаціонарний режим, у якому концентрація CO тривалий час залишається сталою. Зміна конфігурації шару каталізатора призводить до зміни його макрохарактеристик: висоти шару (h), ефективного часу контакту ( $t_{ef}$ ) і ефективної маси каталізатора ( $m_{ef}$ ), а саме маси каталізатора, яка припадає на площу алонжа «у світлі» (табл. 2). З огляду на отримані результати можна зробити наступні висновки: при збільшенні кількості шарів каталізатора зростає ступінь конверсії CO в стаціонарному режимі; для 4х-шарового каталізатора Pd(II)-Cu(II)/ВВМ-I  $C_{CO}^k < ГПК_{CO}$ ; а для 5-шарового каталізатора Pd(II)-Cu(II)/ВВМ-II виконується умова  $C_{CO}^k = ГПК_{CO}$ .

Отже, не зважаючи на те, що ВВМ-II характеризується більш розвинутою текстурою (табл. 1), більш активний каталізатор отримано на основі ВВМ-I. Як і в багатьох інших випадках величина питомої поверхні не є визначальним фактором, який впливає на активність каталізатора Ваккер-типу [1, 2].

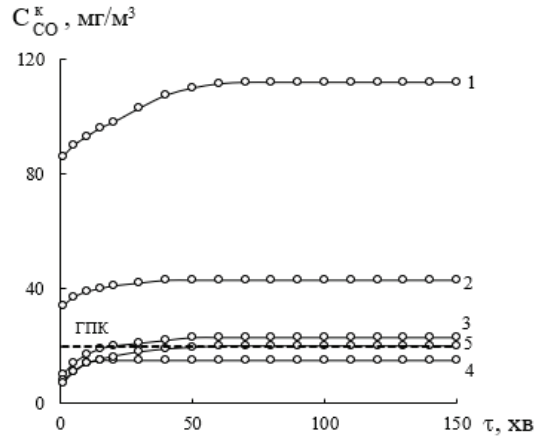


Рис. 3. Кінетичні криві окиснення СО киснем повітря за умови варіювання кількості шарів каталізатора Pd(II)-Cu(II)/BBM-I від одного до чотирьох (криві 1-4); п'ятишаровий каталізатор Pd(II)-Cu(II)/BBM-II (крива 5).

Fig. 3. Kinetic curves of CO oxidation by air oxygen under the condition of varying the number of catalyst layers Pd(II)-Cu(II)/CFM-I from one to four (curves 1-4); five-layer catalyst Pd(II)-Cu(II)/CFM-II (curve 5).

Таблиця 2

**Вплив конфігурації шару каталізатора Pd(II)-Cu(II)/BBM на його активність в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря**  
 $C_{CO}^{in} = 300 \text{ мг/м}^3$ ;  $U = 2,1 \text{ см/с}$

Table 2

**The influence of the configuration of the Pd(II)-Cu(II)/CFM catalyst layer on its activity in the reaction of carbon monoxide oxidation with air oxygen**  
 $C_{CO}^{in} = 300 \text{ mg/m}^3$ ;  $U = 2,1 \text{ cm/sec}$

Кількість шарів	h, см	$\tau_{ef}$ , с	$m_{ef}$ , г	$C_{CO}^k$ , мг/м <sup>3</sup> стаціонарний режим	$\eta_{cr}$ , %
<b>Pd(II)-Cu(II)/BBM-I</b>					
1	0,26	0,12	0,17	112	63
2	0,52	0,25	0,34	43	86
3	0,78	0,37	0,51	23	92
4	1,04	0,50	0,68	15	95
<b>Pd(II)-Cu(II)/BBM-II</b>					
4	0,76	0,36	0,64	47	84
5	0,95	0,45	0,80	20	93

### 3.2. Оптимізація експлуатаційних характеристик каталізатора

**Вплив маси каталізатора на його активність.** При початкових концентраціях монооксиду карбону 50, 100, 200, 300 мг/м<sup>3</sup> та сталій лінійній швидкості ГПС ( $U = 2,1$  см/с) варіювали ефективний час контакту каталізатора з ГПС ( $\tau_{\text{еф}}$ ) шляхом зміни маси каталізатора від 0,5 до 2,0 г (ефективна маса від 0,17 до 0,85 г) (рис. 4, табл. 3).

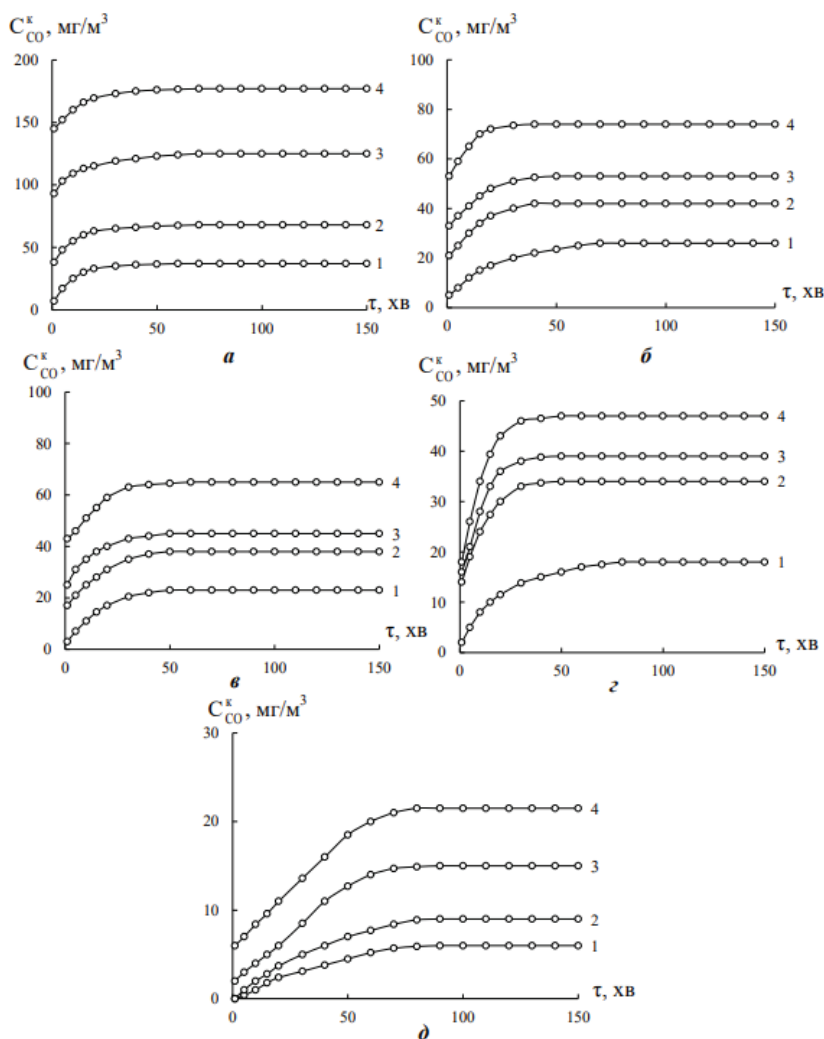


Рис. 4. Зміна  $C_{\text{CO}}^k$  у часі в присутності одношарового (а), 2-х шарового (б), 3-х шарового (в), 4-х шарового (г) та 5-ти шарового (д) каталізатора Pd(II)-Cu(II)-KBr/CFM-II при різних  $C_{\text{CO}}^{\text{in}}$  в ГПС, мг/м<sup>3</sup>: 1 – 50; 2 – 100; 3– 200; 4– 300

Fig. 4. Change of  $C_{\text{CO}}^k$  over time in the presence of single-layer (a), 2-layer (b), 3-layer (c), 4-layer (d) and 5-layer (e) catalyst Pd(II)-Cu(II)-KBr/CFM-II by different  $C_{\text{CO}}^{\text{in}}$  in the gas-air mixture, mg/m<sup>3</sup>: 1 – 50; 2 – 100; 3– 200; 4– 300

Таблиця 3

Вплив ефективної маси каталізатора Pd(II)-Cu(II)/BBM-II на його активність в реакції окиснення CO киснем при різній початковій концентрації CO в ГПС  
 $U = 2,1$  см/с;  $C_{Pd(II)} = 1,7 \cdot 10^{-4}$ ;  $C_{Cu(II)} = 4,68 \cdot 10^{-4}$ ;  $C_{Br^-} = 6,0 \cdot 10^{-4}$  моль/г

Table 3

Influence of the effective mass of the catalyst Pd(II)-Cu(II)/BBM-II on its activity in the reaction of oxidation of CO by oxygen at different initial concentrations of CO in the gas-air mixture  $U = 2,1$  cm/sec;  $C_{Pd(II)} = 1,7 \cdot 10^{-4}$ ;  $C_{Cu(II)} = 4,68 \cdot 10^{-4}$ ;  $C_{Br^-} = 6,0 \cdot 10^{-4}$  mol/g

m, г	m <sub>эф</sub> , г	h, см	τ <sub>эф</sub> , с	W·10 <sup>7</sup> , моль/(г·с)		C <sub>CO<sub>2</sub></sub> <sup>к</sup> , мг/м <sup>3</sup>	η <sub>ст</sub> , %
				W <sub>н</sub>	W <sub>ст</sub>		
<b>C<sub>CO</sub><sup>п</sup> = 50 мг/м<sup>3</sup></b>							
0,5	0,17	0,19	0,09	1,52	0,46	37	26
1,0	0,34	0,38	0,18	0,79	0,42	26	48
1,5	0,51	0,57	0,27	0,55	0,32	23	54
2,0	0,68	0,76	0,36	0,42	0,28	18	64
2,5	0,85	0,95	0,45	0,35	0,31	6	88
<b>C<sub>CO</sub><sup>п</sup> = 100 мг/м<sup>3</sup></b>							
0,5	0,17	0,19	0,09	2,19	1,13	68	32
1,0	0,34	0,38	0,18	1,39	1,02	42	58
1,5	0,51	0,57	0,27	0,98	0,73	38	62
2,0	0,68	0,76	0,36	0,76	0,58	34	66
2,5	0,85	0,95	0,45	0,70	0,64	9	91
<b>C<sub>CO</sub><sup>п</sup> = 200 мг/м<sup>3</sup></b>							
0,5	0,17	0,19	0,09	3,78	2,65	125	38
1,0	0,34	0,38	0,18	2,95	2,59	53	74
1,5	0,51	0,57	0,27	2,06	1,82	45	78
2,0	0,68	0,76	0,36	1,62	1,42	39	81
2,5	0,85	0,95	0,45	1,40	1,31	15	93
<b>C<sub>CO</sub><sup>п</sup> = 300 мг/м<sup>3</sup></b>							
0,5	0,17	0,19	0,09	5,47	4,34	177	41
1,0	0,34	0,38	0,18	4,36	3,99	74	75
1,5	0,51	0,57	0,27	3,02	2,76	65	78
2,0	0,68	0,76	0,36	2,49	2,23	47	84
2,5	0,85	0,95	0,45	2,08	1,96	22	93

Кінетика реакції окиснення CO при різних τ<sub>эф</sub> та C<sub>CO</sub><sup>п</sup> (рис. 4 а-д) демонструє схожість кінетичних кривих, що свідчить про однаковий механізм перебігу реакції. З представлених даних випливає, що при кожній C<sub>CO</sub><sup>п</sup> зі збільшенням ефективного часу контакту ГПС з каталізатором зменшується кінцева концентрація монооксиду карбону у стаціонарному режимі.

На підставі отриманих даних (рис. 4) побудували наступні залежності, що відображають вплив початкової концентрації CO на  $C_{CO}^K$  у стаціонарному режимі при різному ефективному часі контакту (рис. 5) та вплив ефективного часу контакту на  $C_{CO}^K$  в стаціонарному режимі при різних  $C_{CO}^n$  (рис. 6).

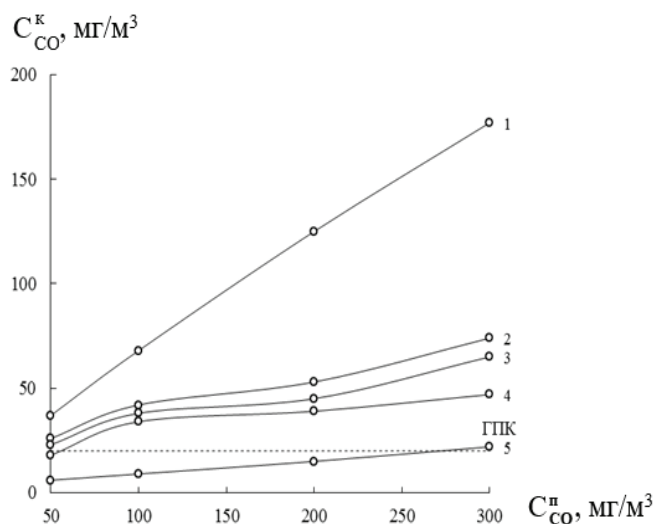


Рис. 5. Залежність  $C_{CO}^K$  у стаціонарному режимі окиснення монооксиду карбону киснем в присутності каталізатора  $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/BVM-II$  від початкової концентрації CO в ГПС при різному ефективному часі контакту  $\tau_{ef}$ , с: 1 – 0,09 (1 шар); 2 – 0,18 (2 шари); 3 – 0,27 (3 шари); 4 – 0,36 (4 шари); 5 – 0,45 (5 шарів).

$$U = 2,1 \text{ см/с}; t = 20 \text{ }^\circ\text{C}; C_{Pd(II)} = 1,7 \cdot 10^{-4}; C_{Cu(II)} = 4,68 \cdot 10^{-4}; C_{Br^-} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$$

Fig. 5. Dependence of  $C_{CO}^f$  in the steady-state oxidation of carbon monoxide with oxygen in the presence of  $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/CFM-II$  catalyst on the initial CO concentration in the gas-air mixture at different effective contact times  $\tau_{ef}$ , sec: 1 – 0,09 (1 layer); 2 – 0,18 (2 layers); 3 – 0,27 (3 layers); 4 – 0,36 (4 layers); 5 – 0,45 (5 layers).

$$U = 2,1 \text{ cm/sec}; t = 20 \text{ }^\circ\text{C}; C_{Pd(II)} = 1,7 \cdot 10^{-4}; C_{Cu(II)} = 4,68 \cdot 10^{-4}; C_{Br^-} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g}$$

Встановлено, що при всіх початкових концентраціях монооксиду карбону очистка повітря до ГПК забезпечується тільки у разі використання 5-ти шарового каталізатора  $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/BVM-II$  при  $\tau_{ef} = 0,45$  с та  $m_{ef} = 0,85$  г. При  $C_{CO}^n = 50$  мг/м<sup>3</sup> 4-х шаровий каталізатор забезпечує очистку повітря від CO до ГПК при  $\tau_{ef} = 0,36$  с ( $m_{ef} = 0,68$  г) (табл. 3).

**Вплив лінійної швидкості ГПС на активність каталізатора.** Вплив лінійної швидкості ГПС на активність каталізатора  $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/BVM-II$  ( $C_{Pd(II)} = 1,7 \cdot 10^{-4}$ ;  $C_{Cu(II)} = 4,68 \cdot 10^{-4}$ ;  $C_{Br^-} = 6,0 \cdot 10^{-4}$  моль/г) в реакції низькотемпературного окиснення монооксиду карбону досліджували при початкових концентраціях 50, 100 та 300 мг/м<sup>3</sup>.

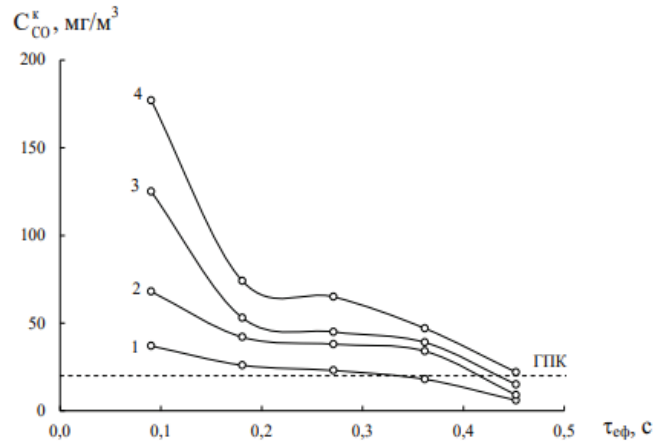


Рис. 6. Залежність  $C_{\text{CO}}^k$  у стаціонарному режимі окиснення монооксиду вуглецю киснем в присутності каталізатора Pd(II)–Cu(II)–KBr/BBM-II від ефективного часу контакту каталізатора з ГВС при різних  $C_{\text{CO}}^{\text{in}}$ , мг/м<sup>3</sup>: 1 – 50; 2 – 100; 3 – 200; 4 – 300  
 $U = 2,1$  см/с;  $t = 20$  °С;  $C_{\text{Pd(II)}} = 1,7 \cdot 10^{-4}$ ;  $C_{\text{Cu(II)}} = 4,68 \cdot 10^5$ ;  $C_{\text{Br}^-} = 6,0 \cdot 10^{-4}$  моль/г

Fig. 6. Dependence of  $C_{\text{CO}}^k$  in the steady-state oxidation of carbon monoxide with oxygen in the presence of Pd(II)–Cu(II)–KBr/CFM-II catalyst on the effective contact time of the catalyst with the gas-air mixture at different  $C_{\text{CO}}^{\text{in}}$ , mg/m<sup>3</sup>: 1 – 50; 2 – 100; 3 – 200; 4 – 300  
 $U = 2,1$  cm/sec;  $t = 20$  °C;  $C_{\text{Pd(II)}} = 1,7 \cdot 10^{-4}$ ;  $C_{\text{Cu(II)}} = 4,68 \cdot 10^5$ ;  $C_{\text{Br}^-} = 6,0 \cdot 10^{-4}$  mol/g

Вихідні та розрахункові величини для цих кінетичних серій представлені в табл. 4. Зроблено наступні висновки: i) для моношарового та 4х-шарового каталізаторів за умови  $C_{\text{CO}}^{\text{in}} = 50$  і  $100$  мг/м<sup>3</sup>  $C_{\text{CO}}^k$  та ступінь конверсії CO в стаціонарному режимі не залежать від лінійної швидкості ГПС в межах 2,1-5,3 см/с, що вказує на відсутність зовнішнього-дифузійного гальмування реакції; ii) за умови  $C_{\text{CO}}^{\text{in}} = 300$  мг/м<sup>3</sup> спостерігається незначне зниження  $\eta_{\text{ст}}$  для моношарового каталізатора на 5 %, для 4х-шарового каталізатора на 12 %; iii) при усіх лінійних швидкостях ГПС ступінь конверсії CO визначається початковою концентрацією монооксиду карбону та ефективним часом контакту ГПС з каталізатором: чим більше  $\tau_{\text{еф}}$ , тим більше  $\eta_{\text{ст}}$ ; iv) при всіх лінійних швидкостях ( $U = 2,1$ ; 4,4 та 5,3 см/с) стабільна очистка повітря від монооксиду карбону забезпечується тільки у разі використання 4х-шарового каталізатора  $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{--Cu}(\text{NO}_3)_2\text{--KBr/BBM-II}$  при  $C_{\text{CO}}^{\text{in}} = 50$  мг/м<sup>3</sup>.



Таблиця 4

Вплив лінійної швидкості ГПС на параметри реакції окиснення СО при різних масі та початковій концентрації монооксиду карбону

$$C_{Pd(II)} = 1,7 \cdot 10^{-4}; C_{Cu(II)} = 4,68 \cdot 10^{-4}; C_{Br^-} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$$

Table 4

The influence of the linear speed of the gas-air mixture on the parameters of the CO oxidation reaction at different masses and initial concentrations of carbon monoxide

$$C_{Pd(II)} = 1,7 \cdot 10^{-4}; C_{Cu(II)} = 4,68 \cdot 10^{-4}; C_{Br^-} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g}$$

U, см/с	m <sub>эф</sub> , г	h, см	τ <sub>эф</sub> , с	W·10 <sup>7</sup> , моль/(г·с)		C <sub>CO</sub> <sup>к</sup> , мг/м <sup>3</sup>	η <sub>ст</sub> , %
				W <sub>н</sub>	W <sub>ст</sub>		
<b>Одношаровий каталізатор Pd(II)-Cu(II)/BBM-II (m = 0,5 г)</b>							
<b>C<sub>CO</sub><sup>н</sup> = 50 мг/м<sup>3</sup></b>							
2,1	0,17	0,19	0,090	1,52	0,46	37	26
4,4	0,07	0,19	0,043	3,09	0,94	39	22
5,3	0,06	0,19	0,036	3,50	1,10	39	22
<b>C<sub>CO</sub><sup>н</sup> = 100 мг/м<sup>3</sup></b>							
2,1	0,17	0,19	0,090	2,19	1,13	68	32
4,4	0,07	0,19	0,043	5,14	2,31	73	27
5,3	0,06	0,19	0,036	5,70	2,40	76	24
<b>C<sub>CO</sub><sup>н</sup> = 300 мг/м<sup>3</sup></b>							
2,1	0,17	0,19	0,090	5,47	4,34	177	41
4,4	0,07	0,19	0,043	12,60	9,77	186	38
5,3	0,06	0,19	0,036	14,20	10,90	191	36
<b>4-х шаровий каталізатор Pd(II)-Cu(II)/BBM-II (m = 2,0 г)</b>							
<b>C<sub>CO</sub><sup>н</sup> = 50 мг/м<sup>3</sup></b>							
2,1	0,68	0,76	0,362	0,42	0,28	18	64
4,4	0,27	0,76	0,173	0,98	0,69	19	62
5,3	0,22	0,76	0,143	1,17	0,82	20	60
<b>C<sub>CO</sub><sup>н</sup> = 100 мг/м<sup>3</sup></b>							
2,1	0,68	0,76	0,362	0,76	0,58	34	66
4,4	0,27	0,76	0,173	1,89	1,44	35	65
5,3	0,22	0,76	0,143	2,26	1,69	38	62
<b>C<sub>CO</sub><sup>н</sup> = 300 мг/м<sup>3</sup></b>							
2,1	0,68	0,76	0,362	2,49	2,23	47	84
4,4	0,27	0,76	0,173	5,84	5,11	70	77
5,3	0,22	0,76	0,143	6,79	5,86	85	72

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Volkova V.Ya.* Low temperature catalytic air purification from carbon monoxide. – Odesa: Ecology, 2005. – 191 p.
2. *Rakitskaya T.L., Kiose T.O., Ennan A.A.-A.* Conceptual basis for the development of low-temperature catalysts for the oxidation of carbon monoxide with atmospheric oxygen // *Visn. Odes. nac. univ., Him.* – 2020. – Vol. 5, N 4. – P. 6-23. [http://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216920](http://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216920)
3. *Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Truba A.S., Ennan A.A.* Effect of water on activity and protective properties of catalysts used in respiratory protective equipment // *Handbook of Research on Water Sciences and Society.* – 2022. – Vol. 2. – P. 469-499. <http://dx.doi.org/10.4018/978-1-7998-7356-3.ch021>
4. *Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A.* Dependence of protective properties of a low-temperature catalyst on CO concentration and effective contact time // *Visn. Odes. nac. univ., Him.* – 2013. – Vol. 18, N 1. – P. 32–38. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1\(45\).31667](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1(45).31667)
5. *Luna B., Winchester J., Grose J., Mulloth L., Perry J.* Evaluation of Commercial Off-the-Shelf Sorbents & Catalysts for Control of Ammonia and Carbon Monoxide // *40th International Conference on Environmental Systems.* – Barcelona, 2010. – P. 6062. <http://dx.doi.org/10.2514/6.2010-6062>
6. *Croll L., Billingsley B., Brey L., Fansler D., Martinson P.* Design and Evaluation of Escape and CBRN Respirator Cartridges Using Nano Gold Carbon Monoxide Oxidation Catalysts // *10th International Symposium on Protection against Chemical and Biological Warfare Agents.* – Stockholm, 2010. – Vol. 8, N 11.
7. *Punde S.S., Tatarchuk B.J.* CO removal at ambient conditions: Catalyst screening and impact of operating conditions // *Sep. Purif. Technol.* – 2017. – Vol. 183. – P. 43-53. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.007>
8. *Radkevich V.Z., Senko T.L., Khaminets S.G., Vilson K., Egiazarov Y.G.* Catalytic systems based on carbon carriers for low-temperature oxidation of CO // *Kinetics and catalysis.* – 2008. – Vol. 49, N 4. – P. 570-576.
9. *Radkevich V.Z., Wilson K., Khaminets S.G.* The influence of preparation conditions on the formation of the active phase of carbon fiber catalytic systems for low-temperature CO oxidation // *Kinetics and catalysis.* – 2014. – Vol. 55, N 2. – P. 263-278.
10. *Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Еннан А.А.-А., Ракитський О.С.* Вплив деяких каталітичних отрут на активність нанесених на вуглецевий матеріал купрум-паладієвих комплексів в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2022. – Т. 27, № 2. – С. 5-19. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2\(82\).264875](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2(82).264875)
11. *Kiose T.O., Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Truba A.S.* Palladium-copper catalyst supported on carbon fiber material for oxidation on carbon monoxide by air oxygen // *Handbook Environmental and Technological Aspects of Redox Processes.* IGI Global, Hershey. – 2023. – Ch. 10. – P. 167-187. <https://doi.org/10.4018/979-8-3693-0512-6>
12. *Kiose T.O., Rakitskaya T.L.* Nanocatalyst for carbon monoxide oxidation based on palladium(II), copper(II) salts and carbon fiber material // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2023. – Vol. 759. – P. 1-12. <https://doi.org/10.1080/15421406.2023.2235867>
13. *Kiose T., Rakitskaya T., Ennan A., Vasylechko V., Gryshchouk G.* Composition and activity of copper-palladium catalyst on carbon fiber material for air purification from carbon monoxide // *Chem. Technol.* – 2023. – Vol. 17, N 2. – P. 272-278. <https://doi.org/10.23939/chcht17.02.272>
14. *Bulushev D.A., Kiwi-Minsker L., Yuranov I., Suvorova E.I., Buffat P.A., Renken A.* Structured Au/FeO<sub>x</sub>/C Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation // *J. Catal.* – 2002. – Vol. 210, N 1. – P. 149-159. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3632>
15. *Bulushev D., Yuranov I., Suvorova E., Buffat P.A., Kiwi-Minsker L.* Highly dispersed gold on activated carbon fibers for low-temperature CO oxidation // *J. Catal.* – 2004. – Vol. 224, N 1. – P. 8–17. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.014>
16. *Li K., Ling L., Lu C., Liu Z., Liu L., Mochida I.* Influence of CO-evolving groups on the activity of activated carbon fiber for SO<sub>2</sub> removal // *Fuel Process. Technol.* – 2001. – Vol. 70, N 3. – P. 151–158. [https://doi.org/10.1016/s0378-3820\(01\)00175-8](https://doi.org/10.1016/s0378-3820(01)00175-8)
17. *Muniz J., Herrero J.E., Fuertes A.B.* Treatments to enhance the SO<sub>2</sub> capture by activated carbon fibres // *Applied Catal., B.* – 1998. – Vol. 18, N 1-2. – P. 171–179. [https://doi.org/10.1016/s0926-3373\(98\)00039-3](https://doi.org/10.1016/s0926-3373(98)00039-3)

Стаття надійшла до редакції 11.11.2024

**T. O. Kiose, T. L. Rakytska**

Odesa I. I. Mechnikov National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Education, 2 Dvorianska St, Odesa, 65082, Ukraine;  
e-mail: kiose@onu.edu.ua

## PREPARATION AND PROTECTIVE PROPERTIES OF A CATALYST FOR THE OXIDATION OF CARBON MONOXIDE BY AIR OXYGEN BASED ON Pd(II), Cu(II) COMPOUNDS AND CARBON FIBER MATERIAL

Ensuring reliable protection of the respiratory organs of the workers in various industries from carbon monoxide is a complex and multifaceted task. In order to solve a number of issues, it is necessary to carry out research aimed at the development of appropriate catalysts, their optimization, and, taking into account the operational characteristics of catalysts, develop recommendations for their use in the means of individual protection of respiratory organs.

The work is devoted to the synthesis method optimization and the operational characteristics determination of the catalyst for the oxidation of carbon monoxide with air oxygen, which includes compounds of palladium(II), copper(II), and two batches of non-woven carbon fiber material Karbopon B-Active-200-65-A were used as a carrier (CFM-I and CFM-II), with hydrated cellulose as the precursor. The CFM carrier weighing 0.5–2.5 g was pre-dried at  $t = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$  to a constant weight and impregnated according to moisture content with a water-alcohol solution containing palladium and cuprum precursors in the given ratios in the form of  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  and auxiliary component KBr. The ratio of the solid phase to the liquid phase is 1:10.

The wet mass was kept in a closed Petri dish at  $20\text{--}25\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 20–24 hours, then dried in a thermal cabinet in an air environment at  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  to a constant mass. Samples were cooled in a desiccator to room temperature. Testing of catalysts of the composition  $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr/CFM}$  was carried out in a flow-through gas thermostated at 293 K installation with an “allonge” type reactor with a fixed catalyst layer. The dimensions of the reactor and the speed of the gas-air mixture correspond to the regime of ideal compression and the course of the reaction in the kinetic region.

The method of obtaining was optimized and the operational characteristics of the catalyst for the oxidation of carbon monoxide by air oxygen, which includes compounds of palladium (II), copper (II) and carbon fiber material, were determined. As a result of testing catalyst samples based on CFM-I and CFM-II in the carbon monoxide oxidation reaction, it was established that despite a more developed structure, the catalyst based on CFM-II is less active than the catalyst based on CFM-I; the degree of CO conversion increases with an increase in the effective contact time. The catalyst based on CFM-II at  $\tau_{\text{eff}} = 0.45\text{ sec}$  in the region of  $\text{C}_{\text{CO}}^{\text{in}}$ , from 50 to  $300\text{ mg/m}^3$  provides stable air purification from CO much lower than  $\text{MPC}_{\text{CO}}$  ( $20\text{ mg/m}^3$ ) and can be recommended for use in respiratory devices.

**Keywords:** oxidation of carbon monoxide, copper(II) and palladium(II) compounds, carbon fiber material.

## REFERENCES

1. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Volkova V.Ya. *Low temperature catalytic air purification from carbon monoxide*. Odesa, Ecology, 2005, 191 p. (in Ukrainian)
2. Rakitskaya T.L., Kiose T.O., Ennan A.A.-A. *Conceptual basis for the development of low-temperature catalysts for the oxidation of carbon monoxide with atmospheric oxygen*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2020, vol. 25, no 4, pp. 6-23. [http://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216920](http://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216920) (in Ukrainian)
3. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Truba A.S., Ennan A.A. *Effect of water on activity and protective properties of catalysts used in respiratory protective equipment*. Handbook of Research on Water Sciences and Society, 2022, vol. 2, pp. 469-499. <http://dx.doi.org/10.4018/978-1-7998-7356-3.ch021>

4. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A. *Dependence of protective properties of a low-temperature catalyst on CO concentration and effective contact time*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no 1, pp. 32–38. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1\(45\).31667](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1(45).31667) (in Ukrainian)
5. Luna B., Winchester J., Grose J., Mulloth L., Perry J. *Evaluation of Commercial Off theShelf Sorbents & Catalysts for Control of Ammonia and Carbon Monoxide*. 40th International Conference on Environmental Systems. Barcelona, 2010, p. 6062. <http://dx.doi.org/10.2514/6.2010-6062>
6. Croll L., Billingsley B., Brey L., Fansler D., Martinson P. *Design and Evaluation of Escape and CBRN Respirator Cartridges Using Nano Gold Carbon Monoxide Oxidation Catalysts*. 10th International Symposium on Protection against Chemical and Biological Warfare Agents. Stockholm, 2010, vol. 8, no 11.
7. Punde S.S., Tatarchuk B.J. *CO removal at ambient conditions: Catalyst screening and impact of operating conditions*. Sep. Purif. Technol, 2017, vol. 183, pp. 43–53. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.007>
8. Radkevich V.Z., Senko T.L., Khaminets S.G., Vilson K., Egjazarov Y.G. *Catalytic systems based on carbon carriers for low-temperature oxidation of CO*. Kinetics catal., 2008, vol. 49, no 4, pp. 570-576.
9. Radkevich V.Z., Wilson K., Khaminets S.G. *The influence of preparation conditions on the formation of the active phase of carbon fiber catalytic systems for low-temperature CO oxidation*. Kinetics and catalysis, 2014, vol. 55, no 2, pp. 263-278.
10. Rakits'ka T.L., Kiose T.O., Ennan A.A.-A., Rakits'kij O.S. *Vpliv deyakih katalitichnih otrut na aktivnist' nanesenih na vuglecevij material kuprum-paladievih kompleksiv v reakcii okisnennya monoooksidu karbonu kisnem povitrya*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2022, vol. 27, no 2, pp. 5-19. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2\(82\).264875](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2(82).264875) (in Ukrainian)
11. Kiose T.O., Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Truba A.S. *Palladium-copper catalyst supported on carbon fiber material for oxidation on carbon monoxide by air oxygen*. Handbook Environmental and Technological Aspects of Redox Processes. IGI Global, Hershey, 2023, Ch. 10, pp. 167-187. <https://doi.org/10.4018/979-8-3693-0512-6>
12. Kiose T.O., Rakitskaya T.L. *Nanocatalyst for carbon monoxide oxidation based on palladium(II), copper(II) salts and carbon fiber material*. Mol. Cryst. Liq. Cryst, 2023, vol. 759, pp. 1-12. <https://doi.org/10.1080/15421406.2023.2235867>
13. Kiose T., Rakitskaya T., Ennan A., Vasylechko V., Gryshchouk G. *Composition and activity of copper-palladium catalyst on carbon fiber material for air purification from carbon monoxide*. Chem. Technol, 2023, vol. 17, no 2, pp. 272-278. <https://doi.org/10.23939/chcht17.02.272>
14. Bulushev D.A., Kiwi-Minsker L., Yuranov I., Suvorova E.I., Buffat P.A., Renken A. *Structured Au/FeO<sub>2</sub>/C Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation*. J. Catal., 2002, vol. 210, no 1, pp. 149-159. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3632>
15. Bulushev D., Yuranov I., Suvorova E., Buffat P.A., Kiwi-Minsker L. *Highly dispersed gold on activated carbon fibers for low-temperature CO oxidation*. J. Catal., 2004, vol. 224, no 1, pp. 8-17. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.014>
16. Li K., Ling L., Lu C., Liu Z., Liu L., Mochida I. *Influence of CO-evolving groups on the activity of activated carbon fiber for SO<sub>2</sub> removal*. Fuel Process. Technol., 2001, vol. 70, no 3, pp. 151-158. [https://doi.org/10.1016/s0378-3820\(01\)00175-8](https://doi.org/10.1016/s0378-3820(01)00175-8)
17. Muniz J., Herrero J.E., Fuertes A.B. *Treatments to enhance the SO<sub>2</sub> capture by activated carbon fibres*. Appl. Catal., B., 1998, vol. 18, no 1-2, pp. 171-179. [https://doi.org/10.1016/s0926-3373\(98\)00039-3](https://doi.org/10.1016/s0926-3373(98)00039-3)

UDC 541.49:661.693:547.587.26

**M. A. Martyniuk, O. E. Martsynko**

Odesa I. I. Mechnikov National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Education, 2 Dvorianska St, Odesa, 65082, Ukraine; e-mail: lborn@ukr.net

**SYNTHESIS AND RESEARCH OF COORDINATION COMPOUNDS OF GERMANIUM(IV) WITH GALLIC ACID AND ETHYL GALLATE**

Optimal methods of synthesis of germanium(IV) complexes with gallic acid ( $H_4Gal$ ) and ethyl gallate ( $H_3EtGal$ ) in aqueous solution have been developed. The compounds have been characterized by research methods: elemental analysis, thermogravimetry, infrared spectroscopy, and mass spectrometry. The composition and structure of the studied compounds have been determined. It has been shown that the complexes  $[Ge(H_2Gal)(H_3Gal)_2] \cdot H_2O$  (1)  $[Ge(HEtGal)(H_2EtGal)_2] \cdot 2H_2O$  (2) have a germanium :  $H_4Gal$  ( $H_3EtGal$ ) ratio of 1:3, in coordination with Germanium(IV) involved two hydroxyl groups from each ligand, forming an octahedral coordination polyhedron of this metal.

**Key words:** germanium, gallic acid, ethyl gallate, coordination compounds, IR spectroscopy, thermogravimetric analysis, ESI mass spectrometry.

Gallic acid ( $H_4Gal$ ) has been used in the production of blue ink and photographic developers, but it has recently emerged as a high-value compound with important biological activities such as antioxidant [1-3], anti-inflammatory [4], anticancer [5-7], and antimutagenicity [8].

According to the authors [9], aliphatic gallic acid esters were prepared, and their anti-thrombotic effects were evaluated in the mouse thrombosis model. It has been shown that ethyl ester ( $H_3EtGal$ ) treatment significantly lowered the death rate and increased the recovery from paralysis due to the thrombotic challenge. The gallic acid's methyl, ethyl, and propyl esters were examined for their antimicrobial potential, preservative efficacy and antioxidant potential. They can be used as lead compounds to further explore their application as preservative agents in pharmaceuticals and the food industry [10].

It was found that the cytotoxicity of a drug based on *Paeonia lactiflora* roots against human breast cancer cells is primarily related to the presence of gallic acid and methyl gallate as an essential backbone of pentahaloylglucose in its composition. By studying the relationship between the structure and activity of gallic acid, it was found that three hydroxy groups are important for its cytotoxicity. In addition, the drug's efficacy was confirmed by increasing its lipid affinity by synthesizing various ester derivatives of gallic acid [11].

In recent years, at the Department of Inorganic Chemistry and Chemical Education of the Odesa I.I. Mechnikov National University various metal and various ligand coordination compounds of germanium(IV) with aliphatic hydroxycarboxylic acids (tartaric, malic, citric, gluconic) were studied [12-15]. The least studied are the complexes of this element with carboxylic acids containing aromatic fragments. The optimal synthesis method of Ge(IV) coordination compound with  $H_4Gal$  and

1,10-phenanthroline (phen) in a water solution was developed. During the X-ray analytics, it was established that  $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{Gal})_2(\text{phen})]$  is a different-ligand complex with a distorted octahedral polyhedron formed with four oxygen atoms of two gallic acid molecules and two nitrogen atoms of 1,10-phenanthroline. In the crystal, three molecules are bonded between each other through hydrogen bonds and form a three-dimensional net [16].

This work continues these studies; its goal is to synthesize germanium(IV) coordination compounds with gallic acid and ethyl gallate and to research their composition, structure, and properties.

### MATERIALS AND METHODS

The starting reagents (all were purchased from Sigma Aldrich) for the synthesis – germanium(IV) oxide ( $\text{GeO}_2$ , CAS 1310-53-8, 99.99%), gallic acid ( $\text{H}_4\text{Gal}$ , CAS 149-91-7), ethyl gallate ( $\text{H}_3\text{EtGal}$ , CAS 831-61-8).

*Synthesis.* In the synthesis of the compounds various molar ratios Ge : ligand = 1 : 2 and 1 : 3 were tested. A mixture of  $\text{GeO}_2$  (10 mmol, 1.046 g),  $\text{H}_4\text{Gal}$  (20 mmol, 3.40 g – variant **a** and 30 mmol, 5.10 g – variant **b**) or  $\text{H}_3\text{EtGal}$  (20 mmol, 3.96 g – variant **a** and 30 mmol, 5.94 g – variant **b**) was dissolved in 500 mL of water under heating and evaporated to a volume of 150 mL. When the solutions were cooled to room temperature, white precipitates of substances **1a**, **1a**, **2b**, **2b** formed. They were separated on a Schott filter, washed with water and dried at room temperature.

*Elemental analysis* was performed in the C,N,H-analyzer Elemental Analyzer CE-440. Germanium content was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy with an Optima 8000 PerkinElmer.

The elemental analysis results of sediments obtained in options **a** and **b** were identical.

Calculated for  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{GeO}_{16}$  (**1**) (%): C – 42.24, H – 2.68, Ge – 12.17. Found (%): C – 41.78, H – 2.39, Ge – 12.67.

Calculated for  $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{GeO}_{17}$  (**2**) (%): C – 46.38, H – 4.29, Ge – 10.39. Found (%): C – 45.69, H – 4.31, Ge – 10.55.

*Thermogravimetric analysis* was performed on a Q-1500D device with a heating rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  in an air atmosphere in the temperature range of  $20\text{-}1000^\circ\text{C}$ .

*The IR spectra* in the range of  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  were recorded as potassium bromide pellets on a Frontier spectrometer (PerkinElmer). IR spectra were interpreted based on literature data on the characteristic absorption bands of organic molecules [17-19] and complex compounds of germanium(IV) and other metals [12-16, 20].

*The ESI mass spectra* were taken on TSQ Fortis Triple Quadrupole Mass Spectrometer (ThermoFisher Scientific, USA). Sample solutions in methanol were infused with a Chemx Fusion 100T2 syringe pump with a  $500\text{ }\mu\text{L}$  Hamilton gas-tight syringe no 81265 (1750RNR) at a  $20\text{ }\mu\text{L}/\text{min}$  flow rate. The electric potential to initiate ESI was 3.0 to 3.5 kV in positive ionisation mode and 2.0 to 2.5 kV in negative ionization mode. The ion transfer tube temperature was set at  $300^\circ\text{C}$ , the vaporiser temperature was set at  $150^\circ\text{C}$ , the sheath gas flow was  $20\text{ L}/\text{min}$ , and the aux gas flow was  $6\text{ L}/\text{min}$ . Mass spectra were collected in centroid mode in the  $m/z$  range of  $50\text{-}500\text{ Da}$  using Q1 full scan mode with FWHM resolution set at  $0.4\text{ Da}$  at a scan rate of  $250\text{ Da}/\text{sec}$ . All spectra

were measured in methanol-water (1/1, v/v) solutions with complexes about 20-50  $\mu\text{g}$ /mL concentrations. Isotope distribution was calculated using [21].

## RESULTS AND DISCUSSION

The complexes **1** and **2** are white homogeneous substances stable in air. The elemental analysis revealed that the complexes have a molar ratio of Germanium : gallic acid (ethyl gallat) = 1:3, regardless of the initial ratio of reactants.

The thermogravimetric study of coordination compounds **1** and **2** showed that the complexes are hydrates. The thermodecomposition of both compounds is similar (fig. 1): in the temperature range of 80-200  $^{\circ}\text{C}$  (for **1**) and 100-170  $^{\circ}\text{C}$  (for **2**), an endothermic effect with a maximum at 100  $^{\circ}\text{C}$  and 150  $^{\circ}\text{C}$ , respectively, is observed (fig. 1). This effect is accompanied by a decrease in mass by 3.10% ( $\Delta m_{\text{theor}} = 3.02\%$ ) for complex **1** and 5.10% ( $\Delta m_{\text{theor}} = 5.15\%$ ) for **2**, which corresponds to one and two molecules of crystallisation water, respectively. The final product at 1000 $^{\circ}\text{C}$  is  $\text{GeO}_2$  ( $\Delta m_{\text{TG}} = 79.50\%$ ,  $\Delta m_{\text{theor}} = 82.46\%$  (**1**),  $\Delta m_{\text{TG}} = 80.0\%$ ,  $\Delta m_{\text{theor}} = 85.00\%$  (**2**)).

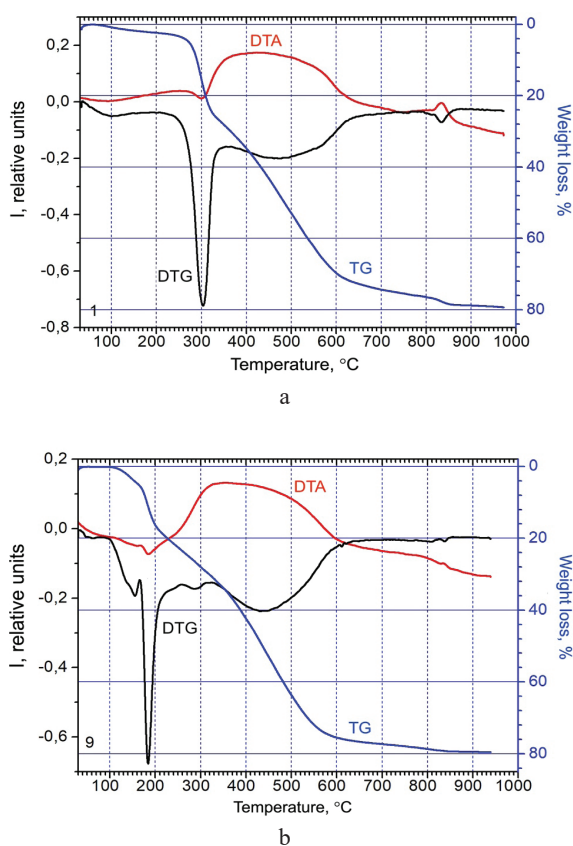


Fig. 1. Thermogravigrams of complexes **1** (a) and **2** (b)

When analyzing the IR spectra of **1**, **2** (fig. 2) it was noted that the existence of bound OH groups in the molecules of the complexes is unambiguously determined by the presence of a broad band at 3419 and 3436  $\text{cm}^{-1}$ , as well as the Ge-O valence vibrations at 833 (for **1**) and 829  $\text{cm}^{-1}$  (for **3**).

The coordination of phenoxy oxygen atoms is accompanied by a split of the  $\text{C}_{\text{ph}}\text{-O-H}$  strain vibration band from 1266  $\text{cm}^{-1}$  in gallic acid to 1268 and 1238  $\text{cm}^{-1}$  in complex **1** and by a low-frequency shift of the bending vibration band from 1257  $\text{cm}^{-1}$  in ethyl galate to 1221  $\text{cm}^{-1}$  in complex **2**. The carboxylic group of the gallic acid is uncoordinated because there are no changes in this area ( $\nu(\text{COOH}) = 1716 \text{ cm}^{-1}$ ).

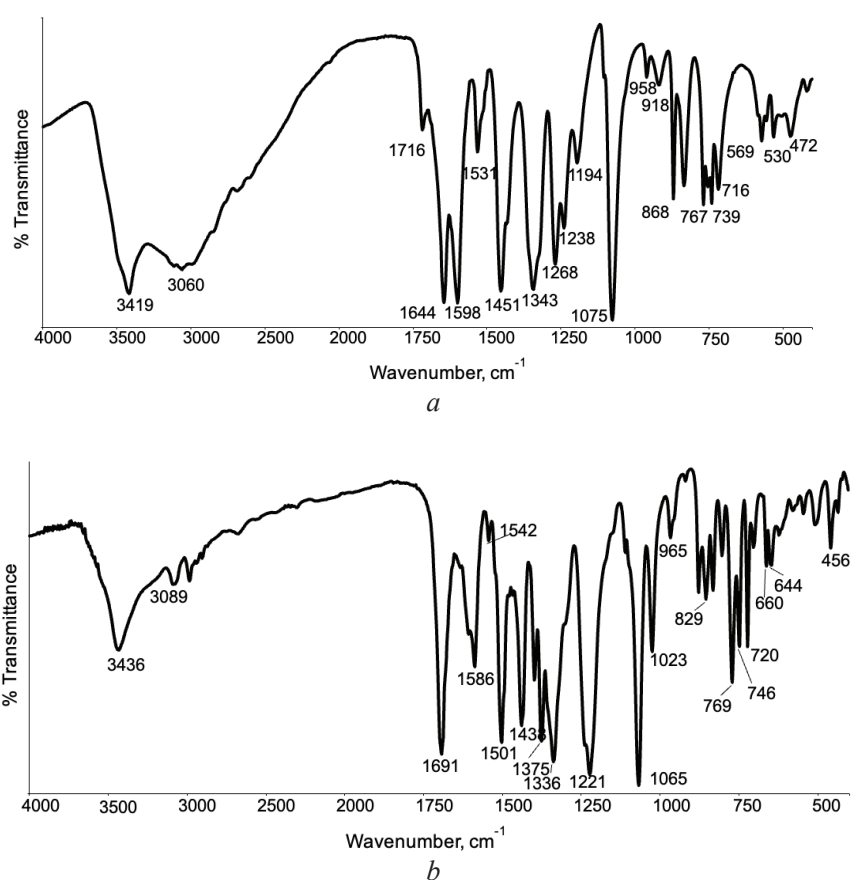
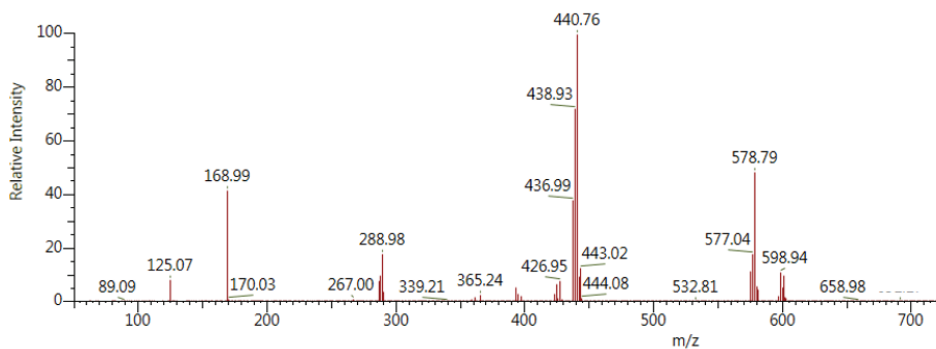


Fig. 2. IR spectra of complexes **1** (a) and **2** (b)

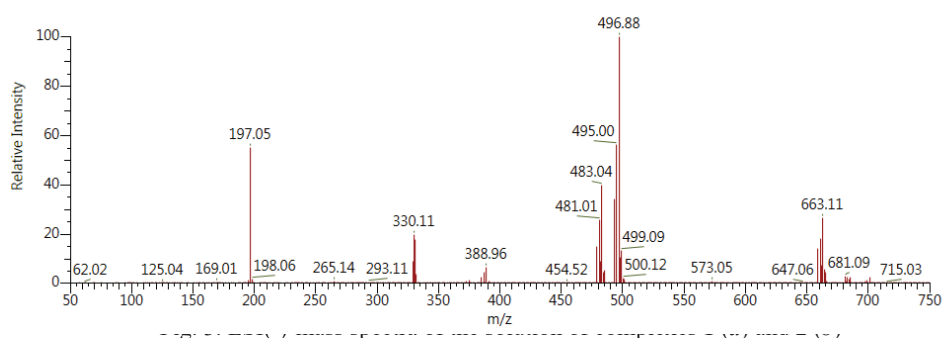
The ESI(-) mass spectrum of compound **1** (fig. 3a) in negative polarity contains the signal of the gallic acid anion  $\text{H}_3\text{Gal}^-$  ( $m/z=169$ ), two signals of the complex anions  $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{Gal})_3]^{2-}$  ( $m/z=289$ ),  $[\text{Ge}(\text{H}_3\text{Gal})(\text{H}_2\text{Gal})_2]^-$  ( $m/z=579$ ) and several signals that can be formed during fragmentation of the complex anion, e.g.  $m/z=437$ , 439, 441.



In ESI(-) mass spectrum of complex 2 (fig. 3b) also found the signal of the ligand anion  $\text{H}_2\text{EtGal}^-$  ( $m/z=197$ ). The signal with  $m/z=330$  corresponds to the two-charged anion  $[\text{Ge}(\text{HEtGal})_3]^{2-}$ , with  $m/z=663$  – to the anion  $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{EtGal})(\text{HEtGal})_2]^-$ . Particles with signals  $m/z=481, 483, 495, 497$  are formed due to the fragmentation of the molecule 2.

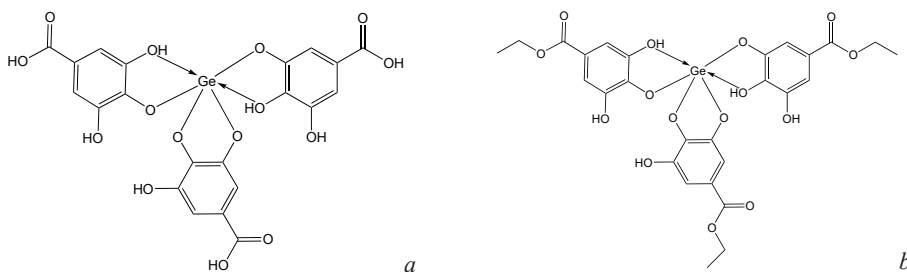


a



b

Based on the combined results of elemental analysis, thermogravimetry, infrared spectroscopy, and mass spectrometry, considering the coordination number 6 characteristic of Ge(IV), the structure schemes for the synthesized complexes were proposed (Fig. 4).



a

b

Fig. 4. Schemes of the structures of complexes 1 (a) and 2 (b)

Thus, the complexes  $[[\text{Ge}(\text{H}_2\text{Gal})(\text{H}_3\text{Gal})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (1)  $[\text{Ge}(\text{HEtGal})(\text{H}_2\text{EtGal})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2) have a germanium :  $\text{H}_4\text{Gal}$  ( $\text{H}_3\text{EtGal}$ ) ratio of 1:3, in coordination with Germanium(IV) involved two hydroxyl groups from each ligand, forming an octahedral coordination polyhedron of this metal.

## REFERENCES

1. Yen G.-C., Duh P.-D., Tsai H.-L. Antioxidant and pro-oxidant properties of ascorbic acid and gallic acid // *Food Chem.* – 2002. – Vol. 79. – P. 307–313. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00145-0](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00145-0)
2. Lu Z., Nie G., Belton P.S., Tang H., Zhao B. Structure-activity relationship analysis of antioxidant ability and neuroprotective effect of gallic acid derivatives // *Neurochem. Int.* – 2006. – Vol. 48. – P. 263–274. <https://doi.org/10.1016/j.neuint.2005.10.010>
3. Kim Y.-J. Antimelanogenic and Antioxidant Properties of Gallic Acid // *Biol. Pharm. Bull.* – 2007. – Vol. 30. – P. 1052–1055. <https://doi.org/10.1248/bpb.30.1052>
4. Bai J., Zhang Y., Tang C., Hou Y., Ai X., Chen X., Zhang Y., Wang X., Meng X. Gallic acid: Pharmacological activities and molecular mechanisms involved in inflammation-related diseases // *Biomed. Pharmacother.* – 2021. – Vol. 133. – P. 110985. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2020.110985>
5. Maurya D.K., Nandakumar N., Devasagayam T.P.A. Anticancer property of gallic acid in A549, a human lung adenocarcinoma cell line, and possible mechanisms // *J. Clin. Biochem. Nutr.* – 2011. – Vol. 48. – P. 85–90. <https://doi.org/10.3164/jcbn.11-004FR>
6. Zhang T., Ma L., Wu P., Li W., Li T., Gu R., Dan X., Li Z., Fan X., Xiao Z. Gallic acid has anticancer activity and enhances the anticancer effects of cisplatin in non-small cell lung cancer A549 cells via the JAK/STAT3 signaling pathway // *Oncol. Rep.* – 2019. – Vol. 41. – P. 1779–1788. <https://doi.org/10.3892/or.2019.6976>
7. Khorsandi K., Kianmehr Z., Hosseinmardi Z., Hosseinzadeh R. Anti-cancer effect of gallic acid in presence of low level laser irradiation: ROS production and induction of apoptosis and ferroptosis // *Cancer Cell Int.* – 2020. – Vol. 20, N18. <https://doi.org/10.1186/s12935-020-1100-y>
8. Birosova L., Mikulasova M., Vaverkova S. Antimutagenic effect of phenolic acids // *Biomed. Pap. Med. Fac. Univ. Palacky. Olomouc Czech Repub.* – 2005. – Vol. 149. – P. 489–491. <https://doi.org/10.5507/bp.2005.087>
9. Yun-Choi H., Kim M., Jung Ki. Esters of substituted benzoic acids as anti-thrombotic agents // *Arch. Pharmacol. Res.* – 1996. – Vol. 19. – P. 66–70. <https://doi.org/10.1007/BF02976823>
10. Sigroha S., Lather A., Khatkar A. Phenolic acid derivatives as preservatives: synthesis, antioxidant, antimicrobial potential and their preservative effectiveness // *Int. J. Pharm. Sci. and Res.* – 2021. – Vol. 12, N10. – P. 5526–5537. [https://doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.12\(10\).5526-37](https://doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.12(10).5526-37)
11. Yoon G., Shim J.-H., Kim H. J., Kim S.-N., Bae M.-S., Cho S., Kim E. Structure-activity relationship of gallic acid from *Paeonia lactiflora* and its synthetic analogs against human breast cancer cells // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2022. – Vol. 44, N3. – P. 222–229. <https://doi.org/10.1002/bkcs.12657>
12. Martsinko E., Buchko O., Chebanenko E., Seifullina I., Dyakonenko V., Shishkina S. Different structural types of hetero-metal bis(citrato)germanates with 1,10-phenanthroline: Targeted synthesis, spectral, thermal properties and Hirshfeld surface // *J. Mol. Struct.* – 2021. – Vol. 1237. – P. 130297. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130297>
13. Seifullina I., Martsinko E., Afanasenko E. Biocoordination compounds of Germanium(IV): formation of supramolecular salts with tartratogermanate anions. Chapter in book: «Selected Topics in Germanium». – New York: Nova Science Publishers Inc., 2022. – P. 93–126.
14. Afanasenko E., Seifullina I., Martsinko E., Dyakonenko V., Shishkina S., Gudzenko O., Varbanets L. Supramolecular organization and enzyme-effector properties of double coordination salts with malatostannate/germanate(IV) anions and Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) 1,10-phenanthroline cations // *J. Mol. Struct.* – 2023. – Vol. 1271. – P. 133996. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133996>
15. Gudzenko O.V., Borzova N.V., Varbanets L.D., Seifullina I.I., Martsinko O.E., Chebanenko O.A. Germanium(IV) Complexes with Gluconic Acid as Effectors of *Penicillium tardum* and *Eupenicillium erubescens*  $\alpha$ -LRhamnosidases // *Microbiol. J.* – 2023. – Vol. 85, N4. – P. 58–65. <https://doi.org/10.15407/microbiolj85.04.058>
16. Марцінко О.Е., Чебаненко О.А., Сейфулліна І.Й., Дьяконенко В.В., Шишкіна С.В., Кім Ю.Р., Громова М.І. Різномігандні комплекси германію(IV) з мигдальною, галловою кислотами та гетероциклічними амінами // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2018. – Т. 23, № 3. – С. 86–95. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140803](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140803)

17. Bellamy L.J. The Infra-red spectra of complex molecules. London: Chapman and Hall, 1975. – 433 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-6017-9>
18. ІЧ-спектр галлової кислоти [https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN\\_149-91-7\\_IR1.htm](https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_149-91-7_IR1.htm)
19. ІЧ-спектр етилгалату [https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN\\_831-61-8\\_IR1.htm](https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_831-61-8_IR1.htm)
20. Motloung D., Mashele S., Matowane R., Swain S., Bonnet S., Noreljaleel A., Oyedemi S., Chukwuma C. Synthesis, characterization, antidiabetic and antioxidative evaluation of a novel Zn(II)-gallic acid complex with multi-facet activity: Antidiabetic effect of Zn(II)-gallic acid complex // J. Pharm. Pharmacol. – 2020. – Vol. 72, N 10. – P. 1412–1426. <https://doi.org/10.1111/jphp.13322>
21. Isotope Distribution Calculator and Mass Spec Plotter <https://www.sisweb.com/mstools/isotope.htm>

Стаття надійшла до редакції 23.10.2024

**М. А. Мартинюк, О. Е. Марцинко**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти, вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082, Україна; e-mail: lborn@ukr.net

## СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ГЕРМАНІЮ(IV) З ГАЛОВОЮ КИСЛОТОЮ ТА ЕТИЛГАЛАТОМ

Розроблено оптимальні методи синтезу комплексів Германію(IV) з галловою кислотою ( $H_3Gal$ ) та етилгалатом ( $H_2EtGal$ ) у водному розчині. Сполуки охарактеризовано сучасними методами дослідження: елементним аналізом, термогравіметриєю, інфрачервоною спектроскопією, мас-спектрометриєю. Комплекси  $[Ge(H_2Gal)(H_3Gal)_2] \cdot 2H_2O$  (1)  $[Ge(HEtGal)(H_2EtGal)_2] \cdot 2H_2O$  (2) є білими однорідними речовинами, стійкими на повітрі. Встановлено, що в сполуках реалізується мольне співвідношення германій : галова кислота (етилгалат) = 1:3 незалежно від вихідного співвідношення реагентів. Термогравіметричне дослідження координаційних сполук показало, що комплекси є гідратами. Терморозпад обох сполук подібний, в інтервалі температур 80–200 °C спостерігається ендотермічний ефект, який супроводжується зменшенням маси на 3,10% для комплексу 1 і на 5,10% для 2, що відповідає одній і двом молекулам кристалізаційної води. При аналізі ІЧ-спектрів комплексів доведена наявність зв'язаних ОН-груп в їх молекулах, їх координація до Германію визначається як смуга валентних коливань  $\nu(Ge-O)$ , так і розщепленням смуги деформаційних коливань  $\delta(C_{ph}-O-H) = 1266 \text{ cm}^{-1}$  у галлової кислоти до 1268 і 1238  $\text{cm}^{-1}$  у комплексі 1 та низькочастотним зменшенням смуги коливань деформацій від 1257  $\text{cm}^{-1}$  в етилгалаті до 1221  $\text{cm}^{-1}$  в комплексі 2. Карбоксильна група галлової кислоти некоординована, про що свідчить смуга  $\nu(COOH) = 1716 \text{ cm}^{-1}$ . Мас-спектр ESI(-) сполуки 1 містить сигнал аніону галлової кислоти  $H_3Gal^-$  ( $m/z = 169$ ), два сигнали комплексних аніонів  $[Ge(H_2Gal)_3]^{2-}$  ( $m/z = 289$ ),  $[Ge(H_3Gal)(H_2Gal)_2]^-$  ( $m/z = 579$ ) та кілька сигналів, які можуть формуватися під час фрагментації комплексного аніону. У мас-спектрі ESI(-) комплексу 2 також виявлено сигнал аніону ліганду  $H_2EtGal^-$  ( $m/z = 197$ ). Сигнал з  $m/z = 330$  відповідає двозарядному аніону  $Ge(HEtGal)_3]^{2-}$ , з  $m/z = 663$  – аніону  $[Ge(H_2EtGal)(HEtGal)_2]^-$ . Частинки з сигналами  $m/z = 481, 483, 495, 497$  утворюються внаслідок фрагментації молекули 2. Показано, що у сполуках в координації з Германієм(IV) беруть участь дві гідроксильні групи від кожного ліганду, утворюючи октаедричний координаційний поліедр.

**Ключові слова:** Германій, галова кислота, етилгалат, координаційні сполуки, ІЧ спектроскопія, термогравіметричний аналіз, ESI мас-спектрометрія.

## REFERENCES

1. Yen G.-C., Duh P.-D., Tsai H.-L. *Antioxidant and pro-oxidant properties of ascorbic acid and gallic acid*. Food Chem. 2002, vol. 79, pp. 307–313. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00145-0](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00145-0)
2. Lu Z., Nie G., Belton P.S., Tang H., Zhao B. *Structure-activity relationship analysis of antioxidant ability and neuroprotective effect of gallic acid derivatives*. Neurochem. Int. 2006, vol. 48, pp. 263–274. <https://doi.org/10.1016/j.neuint.2005.10.010>
3. Kim Y.-J. *Antimelanogenic and Antioxidant Properties of Gallic Acid*. Biol. Pharm. Bull. 2007, vol. 30, pp. 1052–1055. <https://doi.org/10.1248/bpb.30.1052>
4. Bai J., Zhang Y., Tang C., Hou Y., Ai X., Chen X., Zhang Y., Wang X., Meng X. *Gallic acid: Pharmacological activities and molecular mechanisms involved in inflammation-related diseases*. Biomed. Pharmacother. 2021, vol. 133, pp. 110985. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2020.110985>
5. Maurya D.K., Nandakumar N., Devasagayam T.P.A. *Anticancer property of gallic acid in A549, a human lung adenocarcinoma cell line, and possible mechanisms*. J. Clin. Biochem. Nutr. 2011, vol. 48, pp. 85–90. <https://doi.org/10.3164/jcbn.11-004FR>
6. Zhang T., Ma L., Wu P., Li W., Li T., Gu R., Dan X., Li Z., Fan X., Xiao Z. *Gallic acid has anticancer activity and enhances the anticancer effects of cisplatin in non-small cell lung cancer A549 cells via the JAK/STAT3 signaling pathway*. Oncol. Rep. 2019, vol. 41, pp. 1779–1788. <https://doi.org/10.3892/or.2019.6976>
7. Khorsandi K., Kianmehr Z., Hosseinmardi Z., Hosseinzadeh R. *Anti-cancer effect of gallic acid in presence of low level laser irradiation: ROS production and induction of apoptosis and ferroptosis*. Cancer Cell Int. 2020, vol. 20, no 18. <https://doi.org/10.1186/s12935-020-1100-y>
8. Birosova L., Mikulasova M., Vaverkova S. *Antimutagenic effect of phenolic acids*. Biomed. Pap. Med. Fac. Univ. Palacky. Olomouc Czech Repub. 2005, vol. 149, pp. 489–491. <https://doi.org/10.5507/bp.2005.087>
9. Yun-Choi H., Kim M., Jung Ki. *Esters of substituted benzoic acids as anti-thrombotic agents*. Arch. Pharmacol Res. 1996, vol. 19, pp. 66–70. <https://doi.org/10.1007/BF02976823>
10. Sigroha S., Lather A., Khatkar A. *Phenolic acid derivatives as preservatives: synthesis, antioxidant, antimicrobial potential and their preservative effectiveness*. Int. J. Pharm. Sci. and Res. 2021, vol. 12, no 10, pp. 5526–5537. [https://doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.12\(10\).5526-37](https://doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.12(10).5526-37)
11. Yoon G., Shim J.-H., Kim H. J., Kim S.-N., Bae M.-S., Cho S., Kim E. *Structure-activity relationship of gallic acid from Paeonia lactiflora and its synthetic analogs against human breast cancer cells*. Bull. Korean Chem. Soc. 2022, vol. 44, no 3, pp. 222–229. <https://doi.org/10.1002/bkcs.12657>
12. Martsinko E., Buchko O., Chebanenko E., Seifullina I., Dyakonenko V., Shishkina S. *Different structural types of hetero-metal bis(citrato)germanates with 1,10-phenanthroline: Targeted synthesis, spectral, thermal properties and Hirshfeld surface*. J. Mol. Struct. 2021, vol. 1237, pp. 130297. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130297>
13. Seifullina I., Martsinko E., Afanasenko E. *Biocoordination compounds of Germanium(IV): formation of supramolecular salts with tartratogermanate anions*. Chapter in book: «Selected Topics in Germanium». New York: Nova Science Publishers Inc., 2022, pp. 93–126.
14. Afanasenko E., Seifullina I., Martsinko E., Dyakonenko V., Shishkina S., Gudzenko O., Varbanets L. *Supramolecular organization and enzyme-effector properties of double coordination salts with malatostannate/germanate(IV) anions and Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) 1,10-phenanthroline cations*. J. Mol. Struct. 2023, vol. 1271, pp. 133996. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133996>
15. Gudzenko O.V., Borzova N.V., Varbanets L.D., Seifullina I.I., Martsinko O.E., Chebanenko O.A. *Germanium(IV) Complexes with Gluconic Acid as Effectors of Penicillium tardum and Eupenicillium erubescens  $\alpha$ -L-Rhamnosidases*. Microbiol. J. 2023, vol. 85, no 4, pp. 58–65. <https://doi.org/10.15407/microbiolj85.04.058>
16. Martsinko O.E., Chebanenko O.A., Seifullina I.I., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V. *Different-ligand complexes of Germanium(IV) with mandelic, gallic acids and heterocyclic amines*. Visn. Odes. nac. univ., Him. 2018, vol. 23, no 3, pp. 86–95. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140803](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140803)
17. Bellamy L.J. *The Infra-red spectra of complex molecules*. London: Chapman and Hall, 1975. 433 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-6017-9>
18. *IR spectrum of gallic acid* [https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN\\_149-91-7\\_IR1.htm](https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_149-91-7_IR1.htm)
19. *IR spectrum of ethyl gallate* [https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN\\_831-61-8\\_IR1.htm](https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_831-61-8_IR1.htm)
20. Motloung D., Mashele S., Matowane R., Swain S., Bonnet S., Noreljaleel A., Oyedemi S., Chukwuma C. *Synthesis, characterization, antidiabetic and antioxidative evaluation of a novel Zn(II)-gallic acid complex with multi-facet activity: Antidiabetic effect of Zn(II)-gallic acid complex*. Journal of Pharm. Pharmacol., 2020, vol. 72, no 10, pp. 1412–1426. <https://doi.org/10.1111/jph.13322>
21. *Isotope Distribution Calculator and Mass Spec Plotter* <https://www.sisweb.com/mstools/isotope.htm>

УДК 541.49:661.693:547.463:631.811

**D. M. Pechinka<sup>1</sup>, O. A. Finik<sup>2</sup>, O. G. Pesaroglo<sup>3</sup>, Y. M. Fadiciev<sup>2</sup>, I. I. Seifullina<sup>1</sup>, O. E. Martynko<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Odesa I. I. Mechnikov National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Education, 2 Dvorianska St, Odesa, 65082, Ukraine; e-mail: lborn@ukr.net<sup>2</sup>LLC "INSPECTORAT UKRAINE", 1 Udilnyi Ln, Odesa, 65044, Ukraine<sup>3</sup>Odesa State Agrarian University, 99 Kanatna St, Odesa, 65039, Ukraine**ONIUM DIAMINOTETRACARBOXYLATES OF GERMANIUM(IV): SYNTHESIS, STRUCTURE, APPLICATIONS**

Coordination compounds of germanium(IV) have been obtained through an interaction of  $\text{GeO}_2$  in aqueous solutions with ethylenediaminetetraacetic ( $\text{H}_4\text{Edta}$ ) or 1,3-diamino-2-hydroxypropanetetraacetic ( $\text{H}_5\text{Hpdt}$ ) acid followed by addition nicotinamide (Nad) in different molar ratios. The composition and structure of obtained compounds have been determined by elemental analysis, IR spectroscopy, mass spectrometry, and thermogravimetry. Taking into account the data obtained by mass spectrometry regarding the existence of the protonated form of  $\text{HNad}^+$  and complex acid-germanate(IV) anions in methanol-aqueous solution, the following formulas were assigned to the new compounds:  $(\text{HNad})[\text{Ge}(\text{OH})(\text{Edta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $(\text{HNad})[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HHpdt})(\text{H}_2\text{O})]$  (**2**). It has been shown that seed treatment of winter pea variety Balltrap with aqueous solutions of compounds **1**, **2** (Ge content in substance 0.05 g/l) led to increasing content in microgreens the protein (complex **1** – 6.40%; complex **2** – 6.65%; control ( $\text{H}_2\text{O}$ ) – 5.22%; complex fertilizer – 5.26%) and germanium (25.89, 21.13 ppm for **1** and **2**, respectively; control ( $\text{H}_2\text{O}$ ) – 0.46 ppm; complex fertilizer – 0.32 ppm). In addition, it has been noted that the growth-stimulating effect of the complex  $(\text{HNad})[\text{Ge}(\text{OH})(\text{Edta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  at the initial stages of growth and development of pea microgreen sprouts and increasing its raw biomass by 6% compared to the control.

**Keywords:** germanium, ethylenediaminetetraacetic acid, 1,3-diamino-2-hydroxypropanetetraacetic acid, coordination compounds, biological activity, pea microgreens.

Synthesis of safe and effective compounds capable of stimulating growth and enriching cultivated plants intended for healthy nutrition, like microgreens with valuable substances, is an actual task of modern agrochemistry. Microgreens are tender, immature seedlings of greens, vegetables and herbs widely used in contemporary food culture and positively affect human health [1-4].

Metal complexates are often used as effective fertilisers [5]. To enrich the zinc of pea, radish, and sunflower microgreens grown in a soilless cultivation system, a zinc complex with ethylenediaminetetraacetic acid was the most helpful [6, 7]. At the same time, authors [8], as a result of field experiments in Egypt, showed that nicotinamide at 5, 10, and 20 mg/l has a positive effect on growth parameters, photosynthetic pigments, seed yield, and yield components as well as some biochemical constituents of the yielded bean seeds.

Previous studies [9, 10] have shown the positive effect on the living organisms of some plant consumption (e.g., garlic, tea, aloe, ginseng), which is associated with a high composition of germanium compounds with immunomodulator and antioxidant properties.

37

DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2024.2\(88\).322128](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2024.2(88).322128)© Д. М. Печінка, О. А. Фінік, О. Г. Песарогло, Є. М. Фадєєв,  
І. Й. Сейфулліна, О. Е. Марцінко, 2024

According to the authors' previous systematic research [11-13], homo- and hetero-metallic complexes of germanium(IV) with polybasic organic acids are of great interest as plant growth stimulators. In particular, ammonium ethylenediaminetetraacetategermanate(IV) was patented as a compound that positively affects the growth and development of winter wheat [14].

Thus, the data accumulated so far confirm the relevance of the creation and research of agrochemical preparations based on coordination compounds of germanium(IV) as stimulators of the physiological processes in plants in a natural way. Therefore, this work aimed to synthesize onium compounds of germanium with ethylenediaminetetraacetic ( $H_4\text{Edta}$ ), 1,3-diamino-2-hydroxypropanetetraacetic acid ( $H_5\text{Hpdt}$ ) acids and nicotinamide, determine their structure and identify impact on growth, development and composition of pea microgreens.

## MATERIALS AND RESEARCH METHODS

As starting materials for the synthesis of new complexes, we used ready-made reagents ©Sigma Aldrich without additional purification: germanium(IV) oxide ( $\text{GeO}_2$ , 99,99%), ethylenediaminetetraacetic acid ( $H_4\text{Edta}$ , CAS 60-00-4,  $\geq 98\%$ ), 1,3-diamino-2-hydroxypropanetetraacetic acid ( $H_5\text{Hpdt}$ , CAS 3148-72-9, 99%), nicotinamide (Nad, CAS 98-92-0, 99.5%).

*Synthesis of  $(\text{HNad})[\text{Ge}(\text{OH})(\text{Edta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (1).* An equimolar amount of  $\text{GeO}_2$  (5 mmol, 0.523 g) was added to an aqueous solution of  $H_4\text{Edta}$  (5 mmol, 1.46 g in 300 ml of water), evaporated for two h to a volume of 200 ml and 0.61 g (5 mmol) of nicotinamide was added without cooling. Evaporation was continued to 50 ml (40 min). After an hour, a precipitate formed, which was separated on a Schott filter, washed with a water-ethanol mixture and dried to constant weight at 20-25 °C in a desiccator over  $\text{CaCl}_2$ . The product yield was 72% of the theoretical.

*Synthesis of  $(\text{HNad})[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HHpdt})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2)* was carried out according to the above procedure for complex 1, adding 1.61 g of  $H_5\text{Hpdt}$  (5 mmol) instead of  $H_4\text{Edta}$ . The product yield was 68% of the theoretical.

*Elemental analysis.* The Carbon content in the complexes was performed with a Carbon and Sulphur Analyzer Combustion Master CS, NCS Testing. Nitrogen in complexes and microgreens were determined according to Kjeldahl with an automatic system KjeLROC Analyzer KD-310-B. The protein content of foods has been determined on the basis of total nitrogen content [15]. The Germanium content in complexes and microgreens was performed inductively by coupled plasma atomic emission spectroscopy with an Optima 8000 PerkinElmer.

When preparing samples of microgreens for analysis, they were dried to constant weight at 105 °C for 3 hours and calculated the water content.

Calculated for  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{GeN}_4\text{O}_{11}$  (1) (%): C – 37.02, N – 10.80, Ge – 14.00. Found (%): C – 37.11, N – 10.72, Ge – 13.89.

Calculated for  $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{GeN}_4\text{O}_{14}$  (2) (%): C – 34.90, N – 9.58, Ge – 12.42. Found (%): C – 35.09, N – 9.51, Ge – 12.55.

*Thermogravimetric analysis* was performed on a Q-1500D device with a heating rate of 10°C/min in an air atmosphere in the temperature range of 20-1000°C.

The IR spectra in the range of 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  were recorded as potassium bromide pellets on a Frontier spectrometer (PerkinElmer). IR spectra were interpreted based on literature data on the characteristic absorption bands of organic molecules [16-19] and complex compounds of germanium(IV) and other metals [11-14].

ESI-mass spectra were taken on TSQ Fortis Triple Quadrupole Mass Spectrometer (ThermoFisher Scientific, USA). Sample was infused with a Chemyx Fusion 100T2 syringe pump at a flow rate 20 mL/min. Sample solutions were introduced with a 500  $\mu\text{L}$  Hamilton gas-tight syringe no 81265 (1750RNR). The syringe was connected with ESI camera by 75 cm of 1/16 in. o.d. and 0.005 in. i.d. polyetheretherketone tubing. The electric potential used to initiate ESI was 3.0 to 3.5 kV in positive ionization mode and 2.0 to 2.5 kV in negative ionization mode. The ion transfer tube temperature was set as 300  $^{\circ}\text{C}$ , the vaporizer temperature was set as 150  $^{\circ}\text{C}$ , the sheath gas flow was 20 L/min, the aux gas flow was 6 L/min. Mass spectra were collected in centroid mode in the  $m/z$  range of 50-500 Da using Q1 full scan mode with FWHM resolution set at 0.4 Da at scan rate of 250 Da/sec. All spectra were measured for water-methanol solutions with concentration of complexes about 10  $\mu\text{g}/\text{ml}$ . Isotop distribution patterns were calculated using [20].

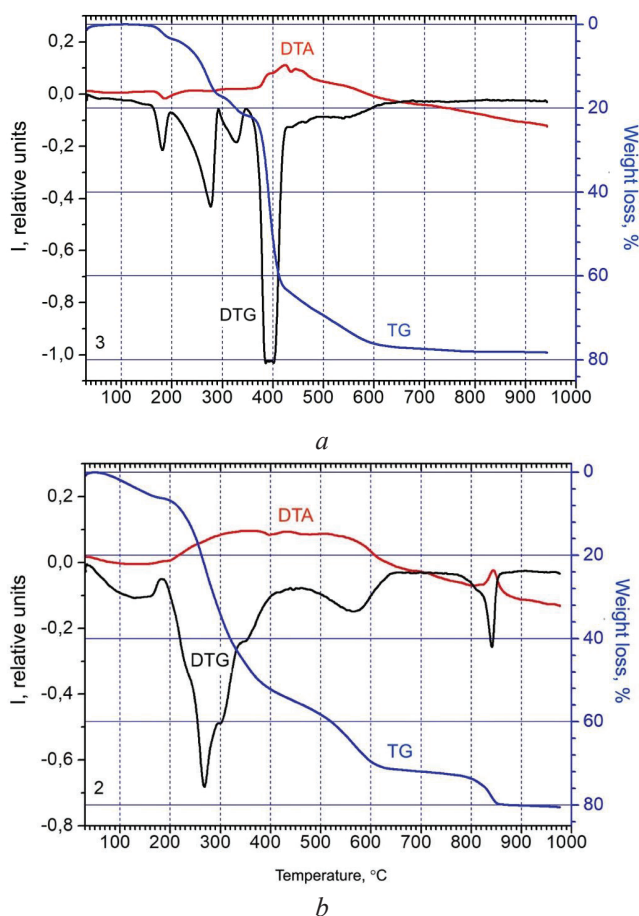
*Research on the effects of compounds on the growth and development of sprouts and the qualitative composition of microgreens.* Microgreens of winter pea of the Balltrap variety from Florimond Desprez (France) were grown in the laboratory of the Odesa State Agrarian University. First, pea seeds were sterilized with a 30% solution of  $\text{H}_2\text{O}_2$  for 3 min, then washed with distilled water and soaked in water for 10 hours. In experimental samples, pea seeds were treated with aqueous solutions of compounds **1**, **2** (Ge content 0.05 g/l); in control samples, pea seeds were treated with distilled water and complex fertilizer for growing peas. After treatment, pea seeds were placed in trays with moistened agrofibre (50 seeds each) and incubated in a thermostat in the dark at 22-24 $^{\circ}\text{C}$  for 48 hours. After the incubation period, pea microgreens were grown in laboratory climatic conditions for 14 days, periodically moistening the agrofibre, with a light/dark regime of 16/8 hours, temperature of 22-24 $^{\circ}\text{C}$ , illumination of 3000 lux and air humidity of 70-80%.

## RESULTS AND DISCUSSION

According to the elemental analysis results, the molar ratio of elements in the compounds is Ge : N = 1:4, therefore, they have the same molar ratio Ge : complexone : Nad = 1:1:1.

The thermal decomposition of the complexes (Fig. 1) begins with an endothermic effect at 150-200  $^{\circ}\text{C}$  (complex **1**) and 80-200  $^{\circ}\text{C}$  (complex **2**), at which one and two molecules of water of crystallization are released, respectively ( $\Delta m_{\text{theor}} = 3.47\%$  for **1** and 6.16% for **2**). The presence of crystallization water in the compounds confirms the presence of stretching vibration bands in their IR spectra  $\nu(\text{OH}) = 3371$  (**1**), 3353 (**2**)  $\text{cm}^{-1}$ .

With increasing temperature, the thermal decomposition of the compounds differs. Two exothermic effects are recorded on the thermogravigram of complex **1** (Fig. 1a). At a temperature of 200-300  $^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta m_{\text{theor}} = 11.96\%$ ,  $\Delta m_{\text{pract}} = 12.00\%$ ), a water molecule is removed, which is formed as a result of the separation of the OH group and proton bound

Fig. 1. Thermogravigrams of the complexes **1** (a) and **2** (b)

to germanium from the exo-ligand, as well as one  $\text{CO}_2$  molecule. Then, in the range of 300-350 °C ( $\Delta m_{\text{theor}} = 8.48\%$ ,  $\Delta m_{\text{pract}} = 8.50\%$ ), another  $\text{CO}_2$  molecule is removed. When complex **2** is heated in a wide temperature range of 200-340 °C ( $\Delta m_{\text{theor}} = 36.26\%$ ,  $\Delta m_{\text{pract}} = 36.00\%$ ), two water molecules and four  $\text{CO}_2$  molecules are removed (Fig. 1b).

Further decomposition is accompanied by exo-effects, in which the organic part of the molecules is destroyed. The final product at 1000 °C is  $\text{GeO}_2$  ( $\Delta m_{\text{TG}} = 78,50\%$ ,  $\Delta m_{\text{theor}} = 79.83\%$  (**1**),  $\Delta m_{\text{TG}} = 80.5\%$ ,  $\Delta m_{\text{theor}} = 82.10\%$  (**2**))

IR spectra of **1** and **2** are similar in the region of vibrational bands (Fig. 2), which characterize bonds in the coordination polyhedron of Germanium. The bands  $\nu_{\text{as}}(\text{C-O}) = 1683$  (**1**),  $1695$  (**2**)  $\text{cm}^{-1}$  and  $\nu_{\text{s}}(\text{C-O}) = 1396$  (**1**),  $1388$  (**2**)  $\text{cm}^{-1}$ , characteristic of  $\text{COO}^-$ , clearly indicate the presence of carboxylate groups bound to germanium in the molecules, as well as the presence of the band of stretching vibrations of the Ge-O bond in the region of 604 (**1**), 608 (**2**)  $\text{cm}^{-1}$ . In both complexes, there are no protonated carboxyl groups in the region of 1715  $\text{cm}^{-1}$  [17, 18]. There are also bands of stretching



vibrations  $\nu(\text{Ge-N}) = 641$  (**1**),  $652$  (**2**)  $\text{cm}^{-1}$  and deformation vibrations  $\delta(\text{GeOH}) = 830$  (**1**),  $823$  (**2**)  $\text{cm}^{-1}$ .

The spectrum of complex **2** (Fig. 2*b*) also contains a band at  $1641 \text{ cm}^{-1}$ , corresponding to vibrations of coordinating water molecules. In IR spectrum **2**, a  $\nu(\text{C-O})$  band of the alcoholate type at  $1075 \text{ cm}^{-1}$  is also noted in the absence of deformation vibrations of C-OH at  $1227$  and  $1209 \text{ cm}^{-1}$  [18], which indicates the coordination of the deprotonated hydroxyl group to the ligand.

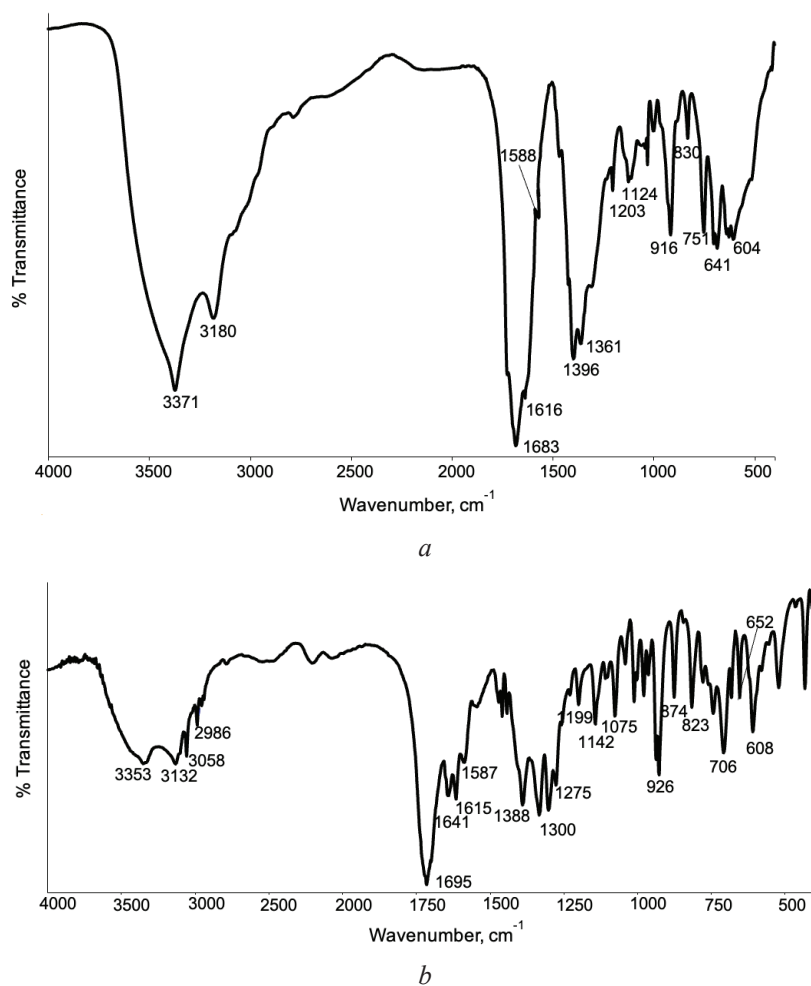


Fig. 2. IR spectra of complexes **1** (a) and **2** (b)

It should be noted that the IR spectra of **1**, **2** and the initial complex acids [11] are characterized by the same set of absorption bands  $\nu(\text{Ge-N})$ ,  $\delta(\text{GeOH})$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$  and  $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ , which characterize the bonds in the coordination polyhedron of Germanium.

A comparative analysis of the IR spectrum of complexes **1**, **2** and Nad [19] showed that the formation of onion compounds occurs due to the protonation of the nitrogen atom of the pyridine ring. There is an increase in the frequencies of its vibrations  $\nu(\text{CN})$  by 11-15  $\text{cm}^{-1}$  (1576  $\text{cm}^{-1}$  for Nad and 1591, 1587  $\text{cm}^{-1}$  for **1**, **2**, respectively). At the same time, there are no changes in the region of the band of deformation oscillations  $\delta(\text{NH}_2)$  in the area 1615  $\text{cm}^{-1}$ .

The mass spectrum of compound **1** in negative polarity (Fig. 3a) contains an intense signal with  $m/z = 379$ , corresponding to the singly charged complex anion  $[\text{Ge}(\text{OH})\text{Edta}]^-$ . The isotopic distribution of these signals coincides with that theoretically calculated for the corresponding particles (Fig. 3b).

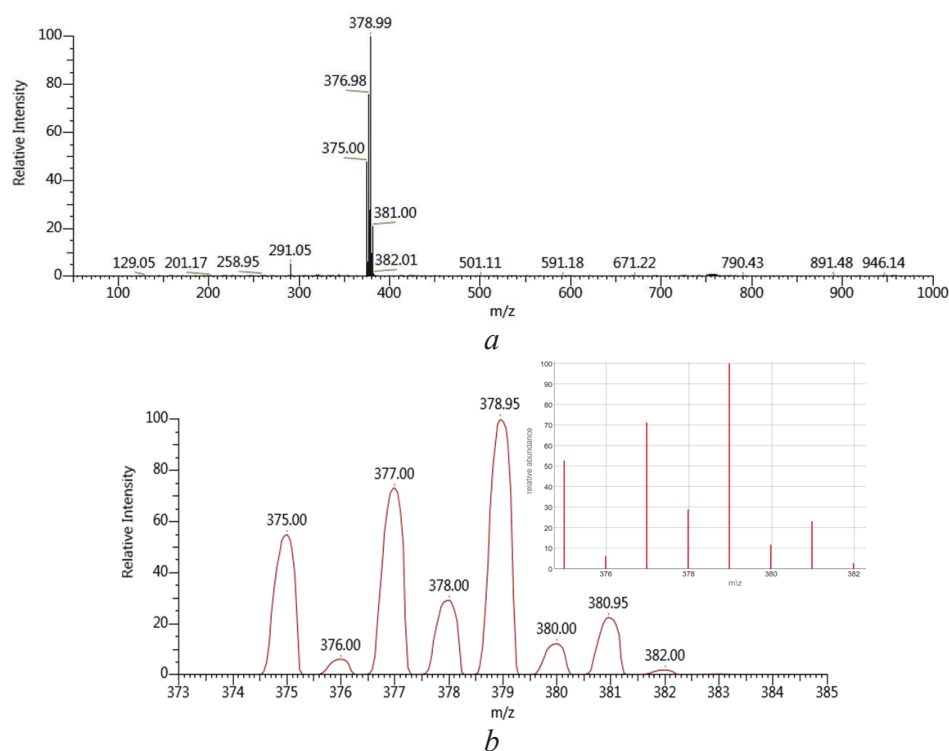


Fig. 3. ESI(-) mass spectrum of a water-methanol solution of complex **1** (a); experimentally obtained and calculated (insert) isotopic distribution of the signal  $m/z = 379$  for the particle  $[\text{Ge}(\text{OH})\text{Edta}]^-$  (b)

The mass spectrum of compound **2** in negative polarity (Fig. 4a) contains an intense signal with  $m/z = 321$ , belonging to deprotonated  $\text{H}_4\text{Hpdt}^-$ . The signal with  $m/z = 409$  corresponds to the singly charged complex anion  $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HHpdt})]^-$ , and the signal with  $m/z = 213$  belongs to the divalent anion  $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{Hpdt})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ . The isotopic distribution of these signals coincides with that theoretically calculated for the corresponding particles (Fig. 4b, c).

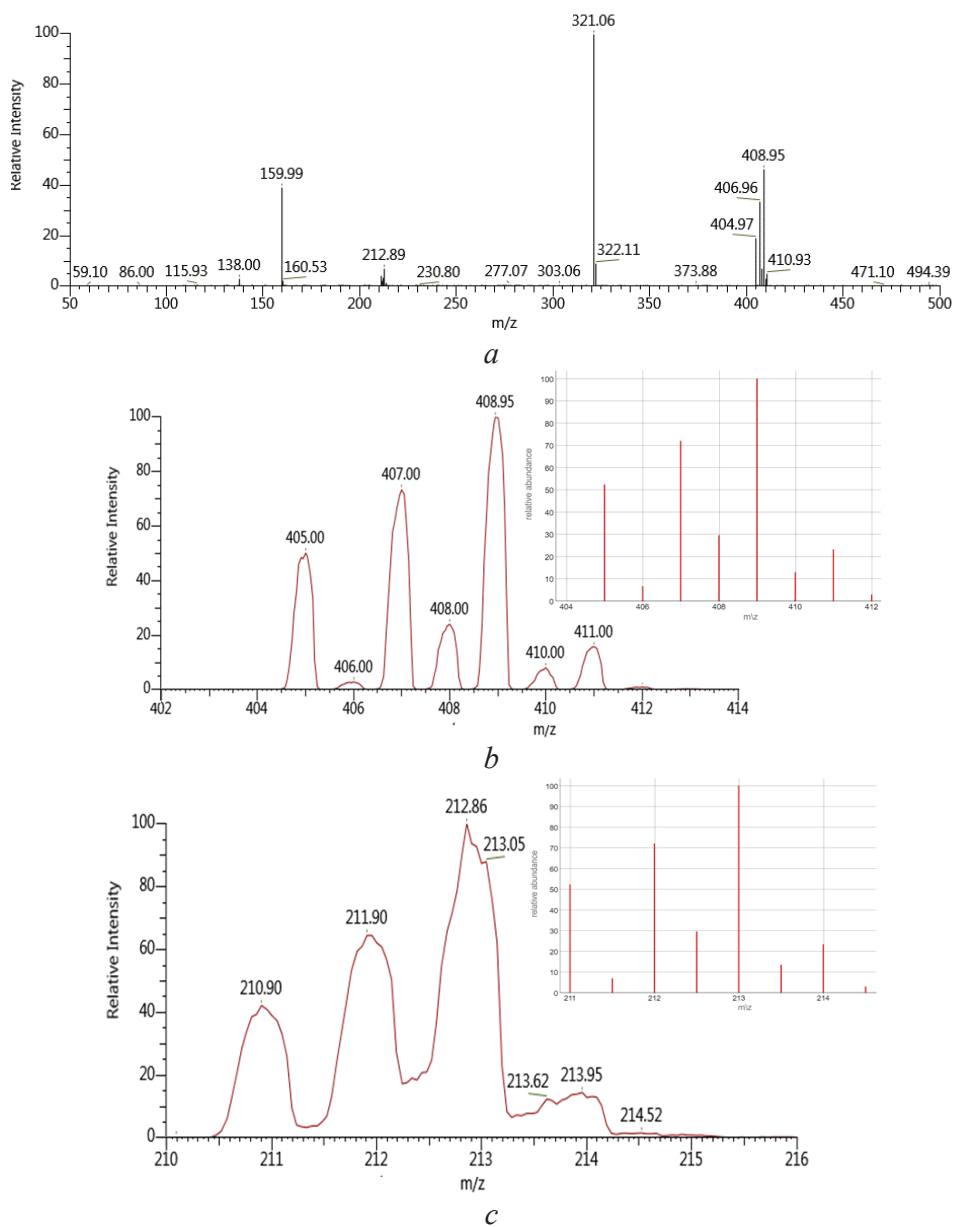


Fig. 4. ESI(-) mass spectrum of a water-methanol solution of complex **2** (a); experimentally obtained and calculated (insert) isotopic distribution of the signal for the particle  $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HHPdta})]^-$  (b) and  $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{Hppta})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  (c)

The mass spectre **1** and **2** in positive polarity (e.g. Fig. 5) contains a signal of protonated nicotinamide ( $m/z = 123$ ).

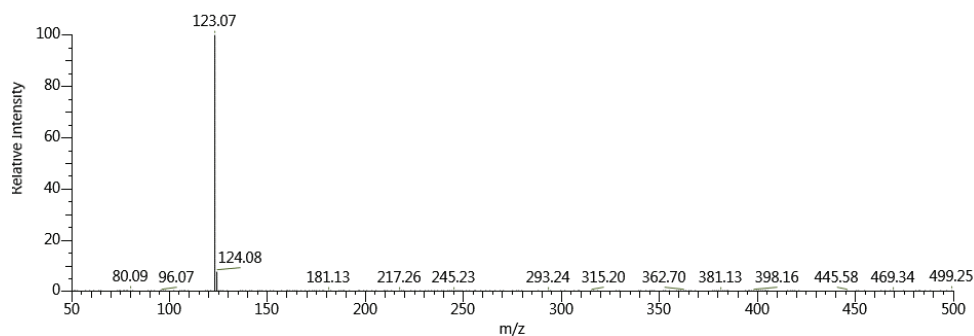


Fig. 5. ESI(+) mass spectrum of a water-methanol solution of complex **1**

Thus, it can be concluded that in complexes **1** and **2**, the structure of the complex anion remains the same as that of the corresponding complex acids [11]. In (HNad) [Ge(OH)(Edta)]·H<sub>2</sub>O (**1**), the coordination polyhedron of Germanium is a distorted octahedron; the saturation of the coordination number to 6 occurs due to bonds with the hydroxyl group, three carboxylate groups and two nitrogen atoms of the ligand (Fig. 6 a). In (HNad)[Ge(OH)(HHpdta)(H<sub>2</sub>O)]·2H<sub>2</sub>O (**2**) the octahedral polyhedron of Germanium is formed due to bonds with two carboxylates, a deprotonated hydroxyl group and a nitrogen atom of the ligand, as well as a hydroxyl group and a coordinated water molecule (fig. 6 b). The absence of the band of valence vibrations of the carboxyl group in the IR spectrum of complex **2** is explained by its participation in the system of hydrogen bonds.

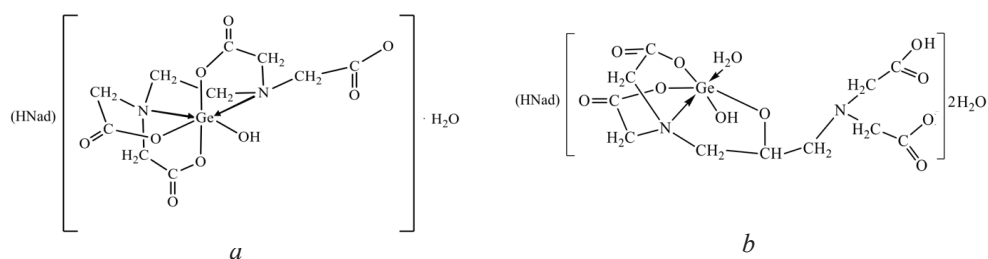


Fig. 6. Schemes of the structures of complexes **1** (a) and **2** (b)

It was noted that treating winter pea seeds of the Balltrap variety with aqueous solutions of compounds **1**, **2** led to increased protein content in microgreens. Complex **2** increases protein content in microgreens by 1.4% compared to control and complex fertilizer (tabl. 1).

Table 1

**The effect of treating winter pea seeds of the Balltrap variety with aqueous solutions of complexes 1 and 2 on the qualitative composition and increase in its raw biomass compared to the control (water) and complex fertilizer**

Processing Option	Water, %	Protein, g/100g	Germanium, ppm	Productivity raw biomass, %
Complex 1	88.08	6.40	25.89	106
Complex 2	88.25	6.65	21.13	97
Control (H <sub>2</sub> O)	89.05	5.22	0.46	100
Complex fertilizer	88.40	5.26	0.32	107

It is noted that the growth-stimulating effect of the complex (HNad)[Ge(OH)(Edta)]·H<sub>2</sub>O (1) at the initial stages of growth and development of microgreen sprouts of winter pea variety Baltrap and increasing its raw biomass by 6% compared to the control (Fig. 7).



Fig. 7. Effect of aqueous solutions of complexes 1 and 2 on the growth and development of microgreen sprouts of winter pea variety Baltrap compared to the control (water) and complex fertilizer

The result regarding the germanium content in the grown microgreen is interesting, which increases significantly compared to the control and complex fertilizer (tabl. 1). From the literature it is known that the germanium content in plants is low (from 0.01 to 1 ppm). This element has higher levels in garlic, cereal seeds, mushrooms, and ginseng [21]. The high concentrations of germanium were found in garlic grown in China and Ukraine of 2.79 and 3.2 ppm [22, 23]. The highest Ge content was found in mushrooms [24]. In mushroom varieties from which pharmacological preparations are made, grown in experimental conditions with the addition of Ge, the content of this trace element in the fruiting body increased to 70–80 ppm. Thus, the use of these complexes can be recommended to increase germanium content in microgreens in order to give them pharmacological properties.

The results indicate the prospect of further study on the treatment effect of seeds with germanium(IV) acidocomplexes on increasing productivity, antioxidant and immunostimulating properties, and stress resistance of plants.

## REFERENCES

1. Rawat K., Pahuja A., Sharma R., Jain M. Microgreens: Acceptance and Perception of Consumers // *Annals Arid Zone*. – 2024. – Vol. 63, N 4. – P. 145–152. <https://doi.org/10.56093/aaz.v63i4.147908>
2. Khan D., Dar Z.M., Dey P., Amir M., Moinuddin, Kumar D., Mushiaq I., Narayan S., Hussain S. Microgreens: A New Class of Vegetable with Superfood Potential // *Am. J. Biomed.Sci. Res.* – 2024. – Vol. 24, N 1. – P. 1-4. <https://doi.org/10.34297/AJBSR.2024.24.003151>
3. Xiao Z., Lester G.E., Luo Y., Wang Q. Assessment of Vitamin and Carotenoid Concentrations of Emerging Food Products: Edible Microgreens // *J. Agricultural Food Chem.* – 2012. – Vol. 60, N 31. – P. 7644–7651. <https://doi.org/10.1021/jf300459b>
4. Senevirathne G., Gama-Arachchige N., Karunaratne A. Germination, harvesting stage, antioxidant activity and consumer acceptance of ten microgreens // *Ceylon J. Sci.* – 2019. – Vol. 48, N 1. – P. 91–96. <https://doi.org/10.4038/cjs.v48i1.7593>
5. Trunova O.K. The role of chelate coordination compounds of biogenic metals in the vital activity of plants // *Ukr. Chem. J.* – 2022. – Vol. 88, N 12. – P. 91-138. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.12.2022.91-138>
6. Poudel P., Connolly E., Kwasniewski M., Lambert J., Francesco D.G. Zinc biofortification via fertigation using alternative zinc sources and concentration levels in pea, radish, and sunflower microgreens // *Scientia Horticulturae*. – 2024. – Vol. 331. – An 113098. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2024.113098>
7. Balachandrakumar V., Sowmiya K., Shofiya M., Gopika K., Nithika M. Impact of Nano DAP and Zn EDTA on Cowpea Growth and Yield // *Int. J. Plant Soil Sci.* – 2024. – Vol. 36, N6. – P. 317–326. <https://doi.org/10.9734/ijpss/2024/v36i64634>
8. Dawood M., Abdel-Baky Y., El-Awadi M., Bakhoum G. Enhancement quality and quantity of faba bean plants grown under sandy soil conditions by nicotinamide and/or humic acid application // *Bull. Natl. Res. Cent.* – 2019. – Vol. 43, N28. <https://doi.org/10.1186/s42269-019-0067-0>
9. *Organogermanium Compounds: Theory, Experiment, and Applications*. Edited by V.Ya. Lee. – New Jersey: Wiley. 2023. 928 p.
10. Keith L., Maples-Reynolds N. Chapter 13 – Germanium. *Handbook on the Toxicology of Metals* (Fifth Edition). – New York: Academic Press, 2022. – P. 289-316. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-822946-0.00012-x>
11. Martsynko O.E. Coordination and supramolecular chemistry of complex anions of germanium(IV), tin(IV) with complexones and hydroxycarboxylic acids // Abstract of the dissertation ... doctor of chemical sciences. – Kyiv, 2014. – 41 p. (in Ukrainian)
12. Seifullina I.I., Martsynko O.E., Chebanenko O.A., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V., Pesaroglo O.G. Synthesis, molecular and crystal structure of heterometallic Cu(II)-Ge(IV) complex with 1,3-diamino-2-hydroxypropane-N,N,N',N'-tetraacetic acid and 2,2-bipyridine // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. – 2020. – N 6. – P. -164. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2020-133-6-159-164> (in Ukrainian)
13. Chebanenko O.A., Seifullina I.I., Martsynko O.E. Mixed ligand-heterometallic complexes Ge(IV)-M<sup>2+</sup> (Mn, Fe, Co, Ni, Zn) with 1,3-diamino-2-hydroxypropane-N,N,N',N'-tetraacetic acid // *Visn. Odes. nac. univ., Him.* – 2021. – Vol. 26, N 3(79). – P. 37–44. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.3\(79\).240751](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.3(79).240751) (in Ukrainian)
14. *Pat.* 121794 Ukraine. Ammonium ethylenediaminetetraacetategermanate (IV) with growth-stimulating activity / I.I. Seifullina, O.E. Martsynko, O.A. Chebanenko, O.G. Pesaroglo, O.P. Pozharitsky; – N a201806203ю Appl. 04.06.2018; Publ. 07.27.2020, Bull. N 14. (in Ukrainian)
15. *AOAC* (2000) *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*. 17th Edition, Washington DC.
16. Bellamy L.J. *The Infra-red spectra of complex molecules*. London: Chapman and Hall, 1975. – 433 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-6017-9>
17. *IR spectrum* of ethylenediaminetetraacetic acid [https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN\\_60-00-4\\_IR1.htm](https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_60-00-4_IR1.htm)
18. *IR spectrum* of 1,3-diamino-2-hydroxypropanetetraacetic acid [https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN\\_3148-72-9\\_IR1.htm](https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_3148-72-9_IR1.htm)

19. IR spectrum of nicotinamide [https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN\\_98-92-0\\_IR1.htm](https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_98-92-0_IR1.htm)
20. Isotope Distribution Calculator and Mass Spec Plotter. <https://www.sisweb.com/mstools/isotope.htm>
21. Sobolev O.I., Gutyy B.V., Sobolieva S.V., Borshch O.O., Kushnir I.M., Petryshak R.A., Naumyuk O.S., Kushnir V.I., Petryshak O.Y., Zhelavskiy M.M., Todoruk V.B., Sus H.V., Levkivska N.D., Vysotskij A.O., Magrelo N.V. A Review of germanium environmental distribution, migration and accumulation // Ukr. J. Ecol. – 2020. – Vol. 10, N 2. – P. 200–208. [https://doi.org/10.15421/2020\\_86](https://doi.org/10.15421/2020_86)
22. McMahon M., Regan F., Hughes H. The determination of total germanium in real food samples including Chinese herbal remedies using graphite furnace atomic absorption spectroscopy // Food Chem. – 2006. – Vol. 97, N 3. – P. 411–417. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.05.018>
23. Ivanitsa L.A., Klimkina A.Ju., Chmilenko T.S., Chmilenko F.A. Determination of tin and germanium with nonylfluorone and polymeric flocculants in plant materials // Visnyk Dnipropetrovs'kogo universytetu. Serija Himija. – 2016. – Vol. 24, N 1. – P. 27–35. <https://doi.org/10.15421/081605> (in Russian)
24. Siwulski M, Budzyńska S, Rzymiski P, Gąsecka M, Niedzielski P, Kalać P, Mleczek M. The effects of germanium and selenium on growth, metalloid accumulation and ergosterol content in mushrooms: experimental study in *Pleurotus ostreatus* and *Ganoderma lucidum* // Eur. Food Res. Technol. – 2019. – Vol. 245. – P. 1799–1810. <https://doi.org/10.1007/s00217-019-03299-9>

Стаття надійшла до редакції 24.11.2024

Д. М. Печінка<sup>1</sup>, О. А. Фінік<sup>2</sup>, О. Г. Песарогло<sup>3</sup>, Є. М. Фадєєв<sup>2</sup>, І. Й. Сейфулліна<sup>1</sup>,  
О. Е. Марцинко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти, вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082, Україна;  
e-mail: lborn@ukr.net

<sup>2</sup>Випробувальний центр ТОВ «ІНСПЕКТОРАТ УКРАЇНА», Удільний пров., 1, м. Одеса, 65044, Україна

<sup>3</sup>Одеський державний аграрний університет, вул. Канатна, 99, м. Одеса, 65039, Україна

## ОНІЄВІ ДІАМІНОТЕТРАКАРБОКСИЛАТИ ГЕРМАНІЮ(IV): СИНТЕЗ, БУДОВА, ЗАСТОСУВАННЯ

Координаційні сполуки Германію(IV) отримано шляхом взаємодії  $\text{GeO}_2$  у водних розчинах з етилендіамінтетраоцтовою ( $\text{H}_4\text{Edta}$ ) або 1,3-діаміно-2-гідроксипропантетраоцтовою ( $\text{H}_3\text{Hpdta}$ ) кислотою з наступним додаванням нікотинаміду (Nad) у різних молярних співвідношеннях. Склад і структуру отриманих сполук визначено методами елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії, мас-спектрометрії та термогравіметрії. За результатами елементного аналізу у сполуках мольне співвідношення Ge : комплексон : Nad = 1:1:1. Термічний розпад комплексів з ендотермічного ефекту при 150–200 °C (1) і 80–200 °C (2), при якому вивільняються одна і дві молекули кристалізаційної води, відповідно. ІЧ-спектри сполук подібні в області смуг коливання, які характеризують зв'язки в координаційному поліедри германію. Смуги коливань  $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O})$ , що характерні для груп  $\text{COO}^-$ , вказують на наявність в молекулах комплексів карбоксилатних груп, зв'язаних з Германієм, як і смуга валентних коливань  $\nu(\text{Ge}-\text{O})$ . Також зафіксовано смуги валентних коливань  $\nu(\text{Ge}-\text{N})$  і деформаційних коливань  $\delta(\text{GeOH})$ . Спектр комплексу з  $\text{H}_3\text{Hpdta}$  одночасно містить смугу при 1641  $\text{cm}^{-1}$ , що відповідає коливанням координаційних молекул води. Враховуючи дані мас-спектрометрії щодо існування протонованої форми  $\text{HNad}^+$  та комплексних діамінотетракарбоксилатогерманатних(IV) аніонів у метанольно-водному розчині, запропоновано наступні формули нових сполук:  $(\text{HNad})[\text{Ge}(\text{OH})(\text{Edta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (1),  $(\text{HNad})[\text{Ge}(\text{OH})(\text{Hpdta})(\text{H}_2\text{O})]$  (2). Показано, що обробка насіння озимого гороху Балттрап водними розчинами сполук 1, 2 (вміст Ge в речовині 0,05 г/л) призводить до підвищення вмісту в мікрозелені гороху білку (комплекс 1 –

6,40%, комплекс **2** – 6,65%, контроль (H<sub>2</sub>O) – 5,22% комплексне добриво – 5,26%) та германію (25,89, 21,13 ppm для **1** і **2** відповідно; контроль – 0,46 ppm; комплексне добриво – 0,32 ppm). Крім того, відзначено рiстстимулюючу дію комплексу (H<sub>2</sub>Nad) [Ge(OH)(Edta)]·H<sub>2</sub>O (**1**) на початкових етапах росту та розвитку паростків мікрозелені гороху та збільшення його біомаси на 6% порівняно з контролем.

**Ключові слова:** Германій, етилендіамінтетраоцтова кислота, 1,3-діаміно-2-гідроксипропантетраоцтова кислота, координаційні сполуки, біологічна активність, мікрозелень гороху.

## REFERENCES

1. Rawat K., Pahuja A., Sharma R., Jain M. *Microgreens: Acceptance and Perception of Consumers*. Annals Arid Zone. 2024, vol. 63, no 4, pp. 145–152. <https://doi.org/10.56093/aaz.v63i4.147908>
2. Khan D., Dar Z.M., Dey P., Amir M., Moinuddin, Kumar D., Mushtaq I., Narayan S., Hussain S. *Microgreens: A New Class of Vegetable with Superfood Potential*. Am. J. Biomed. Sci. Res., 2024, vol. 24, no 1, pp. 1-4. <https://doi.org/10.34297/AJBSR.2024.24.003151>
3. Xiao Z., Lester G.E., Luo Y., Wang Q. *Assessment of Vitamin and Carotenoid Concentrations of Emerging Food Products: Edible Microgreens*. Journal of Agricultural Food Chem., 2012, vol. 60, no 31, pp. 7644–7651. <https://doi.org/10.1021/jf300459b>
4. Senevirathne G., Gama-Arachchige N., Karunaratne A. *Germination, harvesting stage, antioxidant activity and consumer acceptance of ten microgreens*. Ceylon J. Sci., 2019, vol. 48, no 1, pp. 91–96. <https://doi.org/10.4038/cjs.v48i1.7593>
5. Trunova O.K. *The role of chelate coordination compounds of biogenic metals in the vital activity of plants*. Ukr. Chem. J., 2022, vol. 88, no 12, pp. 91-138. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.12.2022.91-138>
6. Poudel P., Connolly E., Kwasniewski M., Lambert J., Francesco D.G. *Zinc biofortification via fertigation using alternative zinc sources and concentration levels in pea, radish, and sunflower microgreens*. Scientia Horticulturae, 2024, vol. 331, pp. 113098. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2024.113098>
7. Balachandrakumar V., Sowmiya K., Shofiya M., Gopika K., Nithika M. *Impact of Nano DAP and Zn EDTA on Cowpea Growth and Yield*. Int. J. Plant Soil Sci., 2024, vol. 36, no 6, pp. 317–326. <https://doi.org/10.9734/ijpss/2024/v36i64634>
8. Dawood M., Abdel-Baky Y., El-Awadi M., Bakhoum G. *Enhancement quality and quantity of faba bean plants grown under sandy soil conditions by nicotinamide and/or humic acid application*. Bull. Natl. Res. Cent., 2019, vol. 43, no 28. <https://doi.org/10.1186/s42269-019-0067-0>
9. *Organogermanium Compounds: Theory, Experiment, and Applications*. Edited by V.Ya. Lee. New Jersey: Wiley, 2023, 928 p.
10. Keith L., Maples-Reynolds N. *Chapter 13 – Germanium. Handbook on the Toxicology of Metals (Fifth Edition)*. New York: Academic Press, 2022, pp. 289-316. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-822946-0.00012-x>
11. Martsynko O.E. *Coordination and supramolecular chemistry of complex anions of germanium(IV), tin(IV) with complexones and hydroxycarboxylic acids*. Abstr. diss. doct. chem. sci. Kyiv, 2014. 41 p. (in Ukrainian)
12. Seifullina I.I., Martsynko O.E., Chebanenko O.A., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V., Pesaroglo O.G. *Synthesis, molecular and crystal structure of heterometallic Cu(II)-Ge(IV) complex with 1,3-diamino-2-hydroxypropane-N,N,N',N'-tetraacetic acid and 2,2-bipyridine*. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, 2020, no 6, pp. 159-164. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2020-133-6-159-164> (in Ukrainian)
13. Chebanenko O.A., Seifullina I.I., Martsynko O.E. *Mixed ligand-heterometallic complexes Ge(IV)-M<sup>2+</sup> (Mn, Fe, Co, Ni, Zn) with 1,3-diamino-2-hydroxypropane-N,N,N',N'-tetraacetic acid*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2021, vol. 26, no 3(79), pp. 37–44. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.3\(79\).240751](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.3(79).240751) (in Ukrainian)
14. Seifullina I.I., Martsynko O.E., Chebanenko O.A., Pesaroglo O.G., Pozharitsky O.P. *Ammonium ethylenediaminetetraacetategermanate (IV) with growth-stimulating activity*. Patent UA, no 121794, publ. 07.27.2020. (in Ukrainian)
15. AOAC (2000) *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*. 17th Edition, Washington DC.
16. Bellamy L.J. *The Infra-red spectra of complex molecules*. London: Chapman and Hall, 1975. 433 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-6017-9>



17. *IR spectrum of ethylenediaminetetraacetic acid* [https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN\\_60-00-4\\_IR1.htm](https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_60-00-4_IR1.htm)
18. *IR spectrum of 1,3-diamino-2-hydroxypropanetetraacetic acid* [https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN\\_3148-72-9\\_IR1.htm](https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_3148-72-9_IR1.htm)
19. *IR spectrum of nicotinamide* [https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN\\_98-92-0\\_IR1.htm](https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_98-92-0_IR1.htm)
20. *Isotope Distribution Calculator and Mass Spec Plotter*. <https://www.sisweb.com/mstools/isotope.htm>
21. Sobolev O.I., Gutyj B.V., Sobolieva S.V., Borshch O.O., Kushnir I.M., Petryshak R.A., Naumyuk O.S., Kushnir V.I., Petryshak O.Y., Zhelavskiy M.M., Todoruk V.B, Sus H.V., Levkivska N.D., Vysotskij A.O., Magrelo N.V. *A Review of germanium environmental distribution, migration and accumulation*. Ukr. J. Ecol., 2020, vol. 10, no 2, pp. 200–208. [https://doi.org/10.15421/2020\\_86](https://doi.org/10.15421/2020_86)
22. McMahon M., Regan F., Hughes H. *The determination of total germanium in real food samples including Chinese herbal remedies using graphite furnace atomic absorption spectroscopy*. Food Chem., 2006, vol. 97, no 3, pp. 411–417. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.05.018>
23. Ivanitsa L.A., Klimkina A.Ju., Chmilenko T.S., Chmilenko F.A. *Determination of tin and germanium with nonylfluorone and polymeric flocculants in plant materials*. Visnyk Dnipropetrovs'kogo universytetu. Serija Himija, 2016, vol. 24, no 1, pp. 27–35. <https://doi.org/10.15421/081605> (in Russian)
24. Siwulski M, Budzyńska S, Rzymiski P, Gąsecka M, Niedzielski P, Kalač P, Mleczek M. *The effects of germanium and selenium on growth, metalloid accumulation and ergosterol content in mushrooms: experimental study in Pleurotus ostreatus and Ganoderma lucidum*. Eur. Food Res. Technol., 2019, vol. 245, pp. 1799–1810. <https://doi.org/10.1007/s00217-019-03299-9>

УДК 544.723:546.791.6

**О. В. Перлова<sup>1</sup>, А. О. Ширикалова<sup>2</sup>**<sup>1</sup> Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, факультет хімії та фармації, кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082, Україна; e-mail: olga\_perlova@onu.edu.ua<sup>2</sup> Одеський національний медичний університет, медичний факультет, кафедра клінічної хімії і лабораторної діагностики, Валіховський пров., 2, м. Одеса, 65000, Україна; e-mail: shirykalovaa@ukr.net

### **РІВНОВАГА ТА ТЕРМОДИНАМІКА АДСОРБЦІЇ УРАНУ (VI) ЧАСТИНКАМИ ПАРАФІНУ, МОДИФІКОВАНИМИ ТРИАЛКІЛАМІНОМ**

Встановлено закономірності адсорбції урану (VI) з сульфатних розчинів частинками парафіну, модифікованими триалкіламіном, у рівноважних умовах. Здійснено моделювання експериментальних ізотерм адсорбції з використанням моделей Ленгмюра, Фрейндліха, Тьомкіна і Дубініна-Радушкевича. Доведено, що ізотерми адсорбції урану краще описуються моделлю Ленгмюра (рН 4) та моделями Фрейндліха і Дубініна-Радушкевича (рН 8). Розраховано адсорбційну ємність адсорбенту і константи зазначених моделей залежно від рН розчинів адсорбату та температури. Встановлено, що процес адсорбції урану частинками парафіну, модифікованими триалкіламіном, є самочинним ( $\Delta G_{\text{адс.}} < 0$ ), екзотермічним ( $\Delta H_{\text{адс.}} < 0$ ), супроводжується упорядкуванням системи ( $\Delta S_{\text{адс.}} < 0$ ).

**Ключові слова:** адсорбція; адсорбент; уран; ізотерми адсорбції; моделювання адсорбції; термодинаміка адсорбції.

Пошкодження та руйнування об'єктів енергетичної інфраструктури України зумовлює необхідність стабільної роботи атомної енергетики, яка в найближчі роки буде базовою енергетичною галуззю нашої держави. Для цього слід забезпечити атомні електростанції ураном власного виробництва (насьогодні лише близько 30% АЕС задовільняються паливом за рахунок власного видобутку урану [1-2]), що цілком реально, адже Україна посідає 9 місце у світі за запасами уранових руд [3].

Закон України «Про видобування і переробку уранових руд» [4] передбачає забезпечення очистки шахтних вод та вод спеціальних пралень відповідних підприємств від урану (VI). Отже, однією з найважливіших еколого-хімічних проблем є необхідність розробки ефективних і економічно доцільних технологій та удосконалення існуючих методів очищення великих об'ємів шламів, забруднених вод, ґрунтів. Зокрема, актуальною задачею є пошук ефективних і доступних методів вилучення сполук урану (VI) з розбавлених водних розчинів, розв'язання якої дозволить запобігти викидам у відкриті водойми токсичних сполук урану (VI) (гранично-допустима концентрація розчинних сполук урану (VI) у питній воді складає 0,015 мг/л [5-7]) та рекуперувати уран, що міститься в шахтних і технологічних водах. Для вилучення незначних кількостей розчинних сполук важких металів, зокрема урану, з розбавлених водних розчинів найбільш доцільно використовувати методи адсорбції та сорбційної флоатації (флоатації з носієм), які є доступними,

ефективними, не призводять до вторинного забруднення води, легко регенеруються, що супроводжується концентруванням розчину, що очищається. Ефективними адсорбентами та флотаційними носіями лантаноїдів і актиноїдів є частинки парафіну, модифіковані поверхнево-активними речовинами, які використовуються у вигляді високодисперсних водних суспензій [8-13]. Базовою інформацією для розрахунку та оптимізації методу сорбційної флотації є відомості про закономірності адсорбції сполуки, що вилучається, на поверхні частинок носія.

**Мета роботи** – встановити закономірності адсорбції сполук урану (VI) частинками парафіну, модифікованими триалкіламіном, у рівноважних умовах залежно від рН розчинів адсорбату та температури, а також здійснити порівняльне дослідження можливості використання низки моделей (Ленгмюра, Фрейндліха, Дубініна-Радускевича, Тьомкіна) для опису ізотерм адсорбції шляхом визначення параметрів, які характеризують адсорбційний процес.

## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Адсорбатами у роботі були сполуки урану (VI), присутні у розчинах, що містили  $2 \cdot 10^{-5}$  –  $4 \cdot 10^{-4}$  моль/л нітрату уранілу і 0,02 моль/л сульфатної кислоти. Вихідне значення рН розчинів дорівнювало 2. Сірчаноокислі розчини урану утворюються при сірчаноокислому розкритті уранових руд, яке є основною технологічною схемою переробки урановмісної сировини на Східному гірничо-збагачувальному комбінаті (м. Жовті Води, Кіровоградська область, Україна) [1]. Адсорбційні дослідження проводили при рН 4, 6, 8 і 10. В розчинах з рН 2 уран знаходився у вигляді суміші катіонів уранілу  $UO_2^{2+}$ , та його аніонних ( $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$ ) та нейтральних ( $[UO_2(SO_4)]^0$ ) сульфатних комплексів [14]. При рН 4 до згаданих вище форм знаходження урану додалася невелика кількість комплексів складу  $[UO_2(OH)]^+$ . При рН 6 у розчині наявна суміш комплексів уранілу складу  $[UO_2(OH)]^+$ ,  $[UO_2(OH)_3]^-$ ,  $[UO_2(OH)_2]^0$ ,  $[UO_2(SO_4)]^0$ , також були присутні катіони  $UO_2^{2+}$ . При рН 8 уран знаходився в розчині переважно у вигляді  $[UO_2(OH)_3]^-$  і  $[UO_2(OH)_2]^0$ . При рН 10 спостерігався майже 100 % вміст аніонних комплексів складу  $[UO_2(OH)_3]^-$  [14].

В якості адсорбентів використовували дисперсну фазу 0,5% водної суспензії парафіну, модифікованого триалкіламіном (ТАА). Вміст ТАА у парафіні складав 0,5 моль/кг. Раніше [15] було показано, що середній розмір частинок дисперсної фази одержаних суспензій складав 4,6 мкм, питома поверхня дорівнювала 0,73 м<sup>2</sup>/г, ізоелектрична точка знаходилась при рН 10,5.

Для приготування розчинів адсорбату використовували  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (х.ч.), а для приготування суспензії парафіну, модифікованого ТАА, – лабораторний гомогенізований парафін кваліфікації «ч.» та триалкіламін (ТАА) з середньою молярною масою 360 г/моль і ККМ  $2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л. ТАА уявляє собою технічний продукт [16], який є сумішшю третинних, вторинних та первинних аліфатичних амінів, що містять в алкільному ланцюгу 7-9 атомів карбону. Масова частка третинних, вторинних та первинних аліфатичних амінів складала, відповідно 70%, 25% і 5%.

Модифікування парафіну триалкіламіном здійснювали наступним чином. Наважку парафіну розплавляли на водяній бані при 60-70°C, додавали необхідну

кількість ТАА, перемішували та охолоджували. Парафін виступав в якості розчинника ТАА.

Суспензії парафіну, модифікованого ТАА, одержували методом ультразвукового диспергування за допомогою ультразвукового диспергатора УЗГ13-01/22 з частотою стриктора 22 кГц. Перед диспергуванням воду і речовину, що диспергували (для її плавлення), нагрівали до 60-70°C, а отриману в результаті диспергування емульсію охолоджували до кімнатної температури, в результаті чого отримували суспензію. При диспергуванні молекули амінів, що входять до складу ТАА, орієнтувалися на поверхні кульок парафіну таким чином, що полярні аміногрупи орієнтувалися у водну фазу, а вуглеводневі радикали – у фазу парафіну. За даних умов суспензія була агрегативно та седиментаційно стійкою впродовж робочого дня.

Досліди з вивчення адсорбції урану (VI) частинками парафіну, модифікованого ТАА, проводили наступним чином. У скляну колбу ємністю 50 мл, що містила 25 мл водного розчину нітрату уранілу з певним рН, вводили таку кількість адсорбенту, яка відповідала 1 моль ТАА на 1 моль металу. Колбу закривали притертою пробкою, поміщали в термостат, в якому підтримувалася температура 25, 37 або 45°C, і струшували протягом 60 хв (цього часу струшування, як показали спеціально проведені дослідження, було достатньо для встановлення в системі адсорбційної рівноваги). Потім вміст колби центрифугували на лабораторній центрифугі ЦЛС - 3 зі швидкістю 6000 об/хв. Центрифугат відокремлювали від осаду, збирали в окрему колбу і аналізували на вміст урану. Концентрацію урану (VI) в розчині після адсорбції визначали фотометричним методом за методикою [17] з використанням в якості реагенту арсеназо (III) при довжині хвилі 670 нм і товщині поглинаючого шару 0,5 см.

Величину адсорбції ( $A$ , моль/г) урану знаходили за різницею його концентрацій у розчині до та після адсорбції:

$$A = \frac{C_0 - C_p}{m} \cdot V, \quad (1)$$

де  $C_0$  і  $C_p$  – концентрація урану в розчині, відповідно, до адсорбції та в стані рівноваги, моль/л;  $V$  – об'єм розчину, л;  $m$  – маса адсорбенту, г.

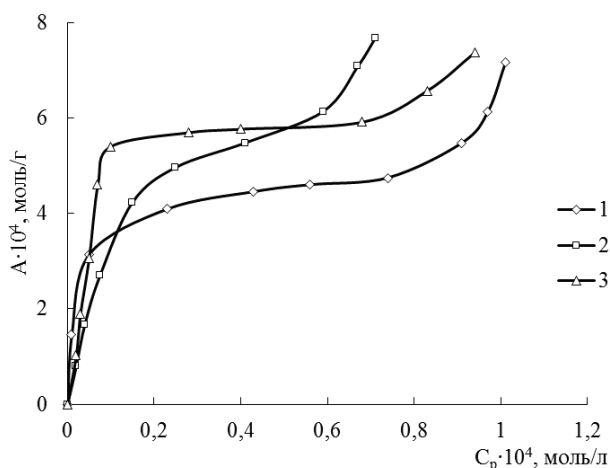
Оптичну густину вимірювали за допомогою фотоелектроколориметра КФК-2МП. В роботі використовували електронні аналітичні терези ОНАУС АR 3130. Значення рН розчинів визначали за допомогою універсального йонміру І-160 МІ зі скляним електродом. Для зміни рН розчинів використовували 0,1 М розчини КОН.

## РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Проведені дослідження показали (рис. 1, 2), що частинки парафіну, модифіковані ТАА, виявляють високу адсорбційну здатність щодо сполук урану, присутніх у сульфатних розчинах. Адсорбційна здатність сполук урану у значному ступені залежить від умов здійснення процесу, зокрема, температури і рН розчинів адсорбату. Ізотерми адсорбції урану з його сульфатних розчинів частинками парафіну, модифікованими ТАА, відносяться до ізотерм L-типу за класифікацією Джайлса [18],

що вказує на високу спорідненість адсорбату до адсорбенту та незначну взаємодію між частинками адсорбату в адсорбційному шарі. При адсорбції урану з сульфатних розчинів з рН 4 спостерігається насичення моношару частинками адсорбату в широкому інтервалі рівноважних концентрацій урану  $(0,2 - 0,74) \cdot 10^{-4}$  моль/л (298 К) та  $(0,1 - 0,68) \cdot 10^{-4}$  моль/л (318 К). При адсорбції урану з розчинів з рН 4 і 310 К, а також з розчинів з рН 6 і 298 К ця ділянка розмита і значно вужча, а при здійсненні адсорбції урану з підлужених до рН 8 та 10 розчинів адсорбату зникає зовсім. Наявність більш чи менш вираженого плато на ізотермах адсорбції урану з розчинів з рН 4 і 6 можуть вказувати на зміну орієнтації частинок адсорбату на поверхні адсорбенту від паралельної до перпендикулярної [18].

Аналіз ізотерм адсорбції урану з розчинів рН 4 та 6 (рис. 1, 2) досліджуваними адсорбентами показав, що за цих умов після ділянки насичення моношару спостерігається різке зростання величини адсорбції урану, причому при збільшенні рН розчину адсорбату це зростання більш різке і має місце у меншому інтервалі рівноважних концентрацій адсорбату.



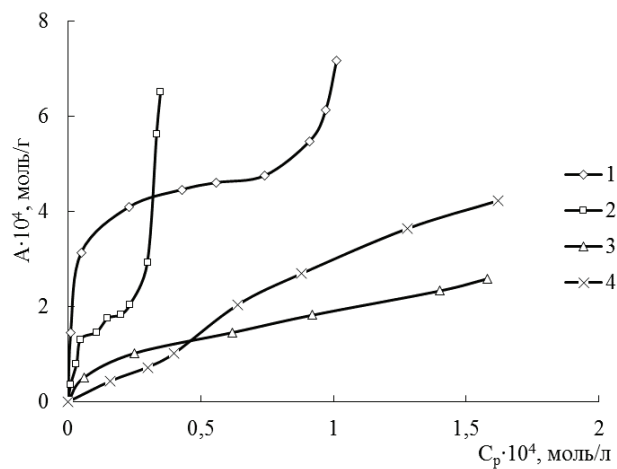
**Рис. 1.** Ізотерми адсорбції урану (VI) частинками парафіну, модифікованого ТАА. Значення рН розчинів 4. Температура, К: 298 (1), 310 (2), 318 (3).

**Fig. 1.** Uranium (VI) adsorption isotherms by paraffin particles modified with TAA. The solutions pH was 4. Temperature, K: 298 (1), 310 (2), 318 (3).

Різде зростання адсорбції урану пов'язане, вочевидь, з полімолекулярним характером адсорбції, обумовленим проходженням поверхневого полімерного гідролізу іонів уранілу (рН 4) та його катіонних гідроксокомплексів (рН 6) [10] внаслідок локального підвищення концентрації адсорбату на поверхні адсорбенту.

Залежно від рівноважної концентрації адсорбату температура по-різному впливає на величину адсорбції урану на поверхні частинок парафіну, модифікованих ТАА (рис. 1). В області малих рівноважних концентрацій (до

$(0,05-0,075) \cdot 10^{-4}$  моль/л) питома адсорбція урану зменшується при збільшенні температури. В області рівноважних концентрацій урану  $(0,1 - 0,5) \cdot 10^{-4}$  моль/л спостерігається зворотна залежність, а при більш високих рівноважних концентраціях урану максимальні значення адсорбції урану мають місце при адсорбції з розчинів при 310 К, а мінімальні – при 298 К. Можна припустити, що при адсорбції урану з розчинів з рН 4 відбувається зміна механізму адсорбції при збільшенні рівноважної концентрації адсорбату – фізична адсорбція змінюється на хемосорбцію і далі на змішаний характер адсорбції.



**Рис. 2.** Ізотерми адсорбції урану (VI) з сульфатних розчинів частинками парафіну, модифікованого ТАА. Значення рН розчинів 4 (1), 6 (2), 8 (3), 10 (4). Температура 298 К.

**Fig. 2.** Adsorption isotherms of uranium (VI) from sulfate solutions by paraffin particles modified with TAA. The solutions pH were 4 (1), 6 (2), 8 (3), 10 (4). The temperature was 298 K.

При збільшенні рН урановмісних розчинів від 4 до 10 (рис. 2) спостерігається зменшення адсорбційної здатності адсорбенту відносно сполук урану при малих рівноважних концентраціях урану. В той же час, при великих рівноважних концентраціях урану чіткої залежності адсорбції від рН розчинів не спостерігається. Одержані результати можна пояснити, якщо взяти до уваги зміну форм знаходження урану у розчинах з різними рН, підсилення гідролізу катіонів уранілу при розбавленні його розчинів, а також зменшення ступеня іонізації аміногруп ТАА. Мінімальні значення адсорбції урану з розчинів з рН 8 при значних рівноважних концентраціях урану пов'язані з наявністю у розчині адсорбату частинок  $[UO_2(OH)_2]$  різного ступеня дисперсності (молекулярного, ультрамікрогетерогенного (колоїдного), мікрогетерогенного) [1]. Адсорбція останніх ускладнена внаслідок їх значного розміру.

З метою одержання основних кількісних характеристик адсорбції урану на поверхні частинок парафіну, модифікованих ТАА, експериментальні ізотерми було

описано деякими відомими адсорбційними моделями (Ленгмюра, Фрейндліха, Дубініна-Радушкевича, Тьомкіна) [18-20], які найширше використовуються сучасними дослідниками при вивченні адсорбції сполук f-елементів. Перевірку відповідності тієї чи іншої моделі характеру експериментальної залежності здійснювали методом лінеаризації (рівняння 2-5):

$$\checkmark \quad \text{модель Ленгмюра} \quad \frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot \beta} \cdot \frac{1}{C_p} \quad (2)$$

$$\checkmark \quad \text{модель Фрейндліха} \quad \ln A = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_p \quad (3)$$

$$\checkmark \quad \text{модель Дубініна-Радушкевича} \quad \ln A = \ln A_{DR} - \frac{[RT \ln(1+1/C_p)]^2}{E^2} \quad (4)$$

$$\checkmark \quad \text{модель Тьомкіна} \quad A = \frac{RT}{b_{Te}} \cdot \ln K_{Te} + \frac{RT}{b_{Te}} \cdot \ln C_p \quad (5)$$

В рівняннях (2) - (5) присутні константи адсорбційної рівноваги Ленгмюра ( $\beta$ ) і Тьомкіна ( $K_{Te}$ ), сталі величини, що входять до рівняння Фрейндліха ( $K_F$ ;  $1/n$ ); гранична адсорбція Ленгмюра ( $A_{\infty}$ ) і Дубініна-Радушкевича ( $A_{DR}$ ), характеристична енергія адсорбції ( $E$ ), а також константа моделі Тьомкіна ( $b_{Te}$ ), пов'язана з тепловою адсорбції ( $Q_{адс.}$ ).

Встановлено, що усі застосовані в роботі моделі в певних концентраційних межах добре описують експериментальні ізотерми адсорбції, про що свідчать відповідні прямолінійні залежності, а також високі значення коефіцієнтів лінійної кореляції прямих (табл. 1-4).

З використанням одержаних рівнянь ліній тренда (табл. 1-4) було розраховано константи використаних моделей адсорбції (табл. 1-4) та термодинамічні характеристики процесу адсорбції (табл. 1):

$\Delta G_{адс.}$  – зміну вільної енергії Гібса адсорбції:

$$\Delta G_{адс.} = -RT \ln K, \quad (6)$$

$\Delta H_{адс.}$  – зміну ентальпії адсорбції:

$$\ln K = -\frac{\Delta H_{адс.}}{RT} + const, \quad (7)$$

$\Delta S_{адс.}$  – зміну ентропії адсорбції:

$$\Delta S_{адс.} = \frac{\Delta H_{адс.} - \Delta G_{адс.}}{T}, \quad (8)$$

де  $K$  – термодинамічна константа адсорбційної рівноваги, яку розраховували з використанням константи адсорбційної рівноваги Ленгмюра за рівнянням  $K = 55,5 \cdot \beta$

На рис. 3 наведено графічну залежність  $\ln K = f(1/T)$ , яка була використана для визначення  $\Delta H_{адс.}$  урану з розчинів з рН 4 частинками парафіну, модифікованими ТАА.

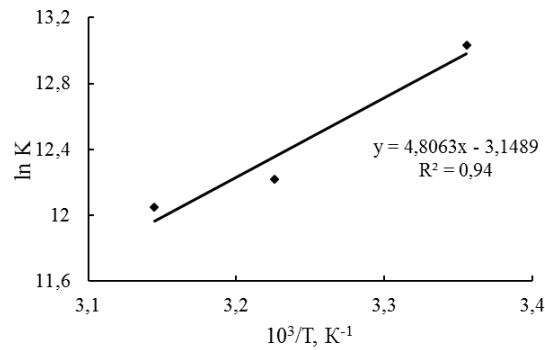


Рис. 3. Залежність  $\ln K$  від  $1/T$  для адсорбції урану частинками парафіну, модифікованими ТАА, з розчинів з рН 4.

Fig. 3. Dependence of  $\ln K$  on  $1/T$  for uranium adsorption by paraffin particles modified with TAA from solutions with pH 4.

Проведені розрахунки показали, що модель Ленгмюра добре описує експериментальні ізотерми адсорбції урану (табл. 1). Значення вільної енергії Гіббса адсорбції  $\Delta G_{адс.}$ , які є мірою спорідненості адсорбату до адсорбенту (табл. 1) лежать в межах від -21,24 до -32,29 кДж/моль і свідчать про самочинне здійснення процесу адсорбції, досить значну спорідненість урану до досліджуваного адсорбенту і переважно фізичний характер даного процесу.

Таблиця 1

Моделирование изотерм адсорбции урана с использованием уравнения Ленгмюра

Table 1

Modelling of uranium adsorption isotherms using the Langmuir equation

Умови дослідів	Рівняння лінії тренда	$K \cdot 10^{-5}$	$A_c \cdot 10^4$ , моль/г	$\Delta G_{адс.}$ , $\Delta H_{адс.}$ кДж/моль		$\Delta S_{адс.}$ , Дж/(моль·К)
				$\Delta G_{адс.}$	$\Delta H_{адс.}$	
рН 4, 298 К	$y = 0,0047x + 2146,2$ $R^2 = 0,9981$	4,57	4,66	-32,29	-39,96	-25,75
рН 4, 310 К	$y = 0,0068x + 1373,7$ $R^2 = 0,9843$	2,03	7,28	-31,50		-27,30
рН 4, 318 К	$y = 0,0071x + 1212,9$ $R^2 = 0,9241$	1,71	8,24	-31,85		-25,49
рН 6, 298 К	$y = 0,0233x + 4156,5$ $R^2 = 0,9904$	1,78	2,41	-29,96	-	-
рН 8, 298 К	$y = 0,0862x + 5386,4$ $R^2 = 0,9864$	0,62	1,86	-27,36	-	-
рН 10, 298 К	$y = 0,3388x + 1791,4$ $R^2 = 0,9931$	0,53	5,58	-21,24	-	-



Константи адсорбційної рівноваги Ленгмюра зменшуються, а адсорбційна ємність кульок парафіну, модифікованих ТАА, збільшується при підвищенні температури та зростанні рН розчинів адсорбату від 8 до 10. Процес адсорбції урану з розчинів з рН 4 є екзотермічним ( $\Delta H_{\text{адс.}} < 0$ ), що свідчить на користь фізичного характеру адсорбції; супроводжується упорядкуванням системи ( $\Delta S_{\text{адс.}} < 0$ ).

Модель ізотерми адсорбції Фрейндліха добре описує ізотерми адсорбції урану (табл. 2).

Таблиця 2

Моделювання ізотерм адсорбції урану з використанням рівняння Фрейндліха

Table 2

Modelling of uranium adsorption isotherms using the Freundlich equation

Умови дослідів	Рівняння лінії тренда	Коефіцієнт лінійної кореляції	$K_F$ моль <sup>1-1/n</sup> л <sup>-1/n</sup>	1/n
рН 4, 298 К	$y = 0,2811x - 4,8376$	0,9281	0,0079	0,28
рН 4, 310 К	$y = 0,5601x - 1,7922$	0,9494	0,167	0,56
рН 4, 318 К	$y = 0,6510x - 0,286$	0,8032	0,751	0,65
рН 6, 298 К	$y = 0,5365x - 2,6663$	0,9455	0,070	0,54
рН 8, 298 К	$y = 0,4587x - 4,3567$	0,9978	0,013	0,46
рН 10, 298 К	$y = 0,8344x + 0,1235$	0,9710	1,131	0,83

Згідно з [20], при адсорбції урану досліджуваним адсорбентом по мірі заповнення поверхні відбувається зростання енергії зв'язку адсорбент-адсорбат ( $1/n < 1$ ). Зі збільшенням температури константи Фрейндліха ( $K_F$ ) і Дубініна-Радушкевича ( $A_{DR}$ ) (табл. 2, 3) зростають.

Таблиця 3

Моделювання ізотерм адсорбції урану з використанням рівняння Дубініна-Радушкевича

Table 3

Modelling of uranium adsorption isotherms using the Dubinin-Radushkevich equation

Умови дослідів	Рівняння лінії тренда	Коефіцієнт лінійної кореляції	$E$ , кДж/моль	$A_{DR} \cdot 10^3$ , моль/г
рН 4, 298 К	$y = -0,0114x - 6,5471$	0,9546	16,4	1,43
рН 4, 310 К	$y = -0,0251x - 4,871$	0,9647	11,5	7,66
рН 4, 318 К	$y = -0,0280x - 4,0389$	0,8913	11,2	17,61
рН 6, 298 К	$y = -0,0223x - 5,8618$	0,9525	11,7	2,84
рН 8, 298 К	$y = -0,0232x - 6,5619$	0,9894	11,5	1,41
рН 10, 298 К	$y = -0,0526x - 3,7025$	0,9887	7,7	24,66

Величини характеристичної енергії адсорбції ( $E$ ), знайдені при використанні моделі Дубініна-Радушкевича, лежать в інтервалі 8-16 кДж/моль, що характерно [20-22] для іонообмінного механізму адсорбції.

Моделювання ізотерм адсорбції урану з використанням рівняння Тьомкіна (табл. 4) дозволило розрахувати чисельні значення констант цієї моделі ( $a_{Tc}$  і  $b_{Tc}$ ), які характеризують константу адсорбційної рівноваги ( $a_{Tc}$ ) та теплоту адсорбції ( $Q_{адс.} = b_{Tc} / RT$ ). Суворозалежність константи  $a_{Tc}$  від температури при адсорбції урану не спостерігається, хоча загальна тенденція до зменшення  $a_{Tc}$  при зростанні температури має місце (табл. 4). Це пов'язане, на наш погляд, зі складним характером впливу температури на величину адсорбції урану в широкому інтервалі його рівноважних концентрацій (рис. 1).

Порівняння відповідних значень, одержаних за допомогою моделей Ленгмюра і Тьомкіна (відповідно,  $K$  і  $a_{Tc}$ ;  $\Delta H_{адс.}$  і  $Q_{адс.}$ ) показує, що для більшості досліджуваних систем вони не співпадають, що пояснюється, вочевидь, різними вихідними положеннями використаних моделей, зокрема, енергетичною однорідністю (модель Ленгмюра) чи неоднорідністю (модель Тьомкіна) адсорбенту; оборотністю (модель Ленгмюра) чи необоротністю (модель Тьомкіна) процесу; відсутністю (модель Ленгмюра) чи наявністю (модель Тьомкіна) взаємодії адсорбат – адсорбат.

Таблиця 4

Моделювання ізотерм адсорбції урану з використанням рівняння Тьомкіна

Table 4

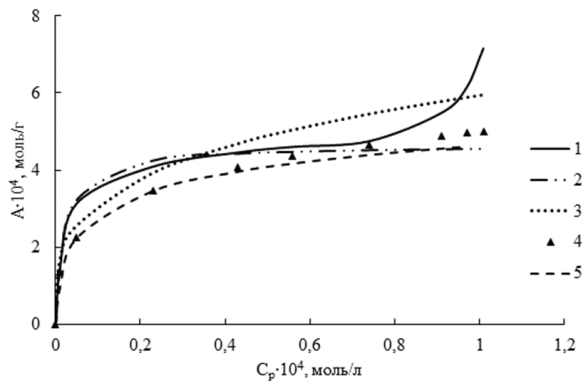
Modelling of uranium adsorption isotherms using the Temkin equation

Умови дослідів	Рівняння лінії тренда	Коефіцієнт лінійної кореляції	$a_{Tc}$ , л/моль	$b_{Tc} \cdot 10^{-7}$ , Дж/(моль <sup>2</sup> г)	$Q_{адс.}$ , кДж/моль
pH 4, 298 К	$y = 0,00008x + 0,0012$	0,9716	$3,27 \cdot 10^6$	3,54	14,3
pH 4, 310 К	$y = 0,0002x + 0,0024$	0,9741	$1,63 \cdot 10^5$	1,29	5,0
pH 4, 318 К	$y = 0,0001x + 0,0020$	0,8786	$3,17 \cdot 10^5$	0,88	3,3
pH 6, 298 К	$y = 0,00003x + 0,0005$	0,9985	$1,73 \cdot 10^7$	8,26	33,3
pH 8, 298 К	$y = 0,00005x + 0,0007$	0,9337	$6,17 \cdot 10^5$	4,13	16,7
pH 10, 298 К	$y = 0,0002x + 0,0019$	0,9401	$1,34 \cdot 10^4$	1,24	5,0

Таким чином, усі застосовані моделі добре описують експериментальні ізотерми адсорбції з високими коефіцієнтами лінійної кореляції. Кожна з моделей дає певну інформацію щодо механізму адсорбції урану частинками парафіну, модифікованими триалкіламіном.

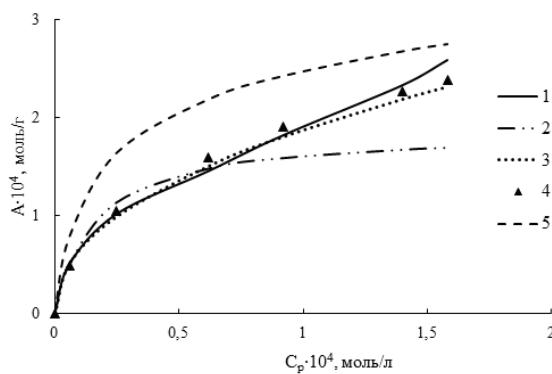
Для встановлення адекватності використання тієї чи іншої моделі для опису експериментальних ізотерм адсорбції урану було здійснено графічне порівняння експериментальних і теоретичних ізотерм адсорбції, розрахованих з використан-

ням знайдених констант (табл. 1-4) моделей Ленгмюра, Фрейндліха, Дубініна-Радушкевича і Тьомкіна (рис. 4, 5, як приклад).



**Рис. 4.** Порівняння експериментальних ізоTERM адсорбції (1) урану (VI) на поверхні частинок парафіну, модифікованого ТАА, з теоретичними, розрахованими за допомогою моделей Ленгмюра (2), Фрейндліха (3), Дубініна-Радушкевича (4) і Тьомкіна (5). рН розчинів 4, T=298 К.

**Fig. 4.** Comparison of the experimental adsorption isotherms (1) of uranium (VI) on the paraffin particles modified with TAA surface with theoretical ones calculated using the Langmuir (2), Freundlich (3), Dubinin-Radushkevich (4), and Temkin (5) models. Solutions pH was 4, temperature was 298 K.



**Рис. 5.** Порівняння експериментальних ізоTERM адсорбції (1) урану (VI) на поверхні частинок парафіну, модифікованого ТАА, з теоретичними, розрахованими за допомогою моделей Ленгмюра (2), Фрейндліха (3), Дубініна-Радушкевича (4) і Тьомкіна (5). рН розчинів 8, T=298 К.

**Fig. 5.** Comparison of the experimental adsorption isotherms (1) of uranium (VI) on the paraffin particles modified with TAA surface with theoretical ones calculated using the Langmuir (2), Freundlich (3), Dubinin-Radushkevich (4), and Temkin (5) models. Solutions pH was 8, temperature was 298 K.

З рис. 4, 5 видно, що ізотерми адсорбції урану з розчинів з рН 4 краще описуються моделлю Ленгмюра, а з розчинів з рН 8 – моделями Фрейндліха і Дубініна-Радушкевича. Вочевидь, це пояснюється зміною властивостей поверхні адсорбенту і форм знаходження адсорбату у розчині.

Оскільки ізотерми адсорбції урану з розчинів з рН 4 краще описуються моделлю Ленгмюра, можна припустити, що у цьому випадку процес здійснюється на енергетично однорідній поверхні адсорбенту. На наш погляд, в даному випадку великі за розміром сульфатні комплекси уранілу [14] взаємодіють виключно з аміногрупами третинних амінів, вміст яких у ТАА найвищий.

В той же час, відповідність експериментальної ізотерми адсорбції урану з розчинів з рН 8 моделям Фрейндліха і Дубініна-Радушкевича свідчить про неоднорідність поверхні адсорбенту за цих умов. Ймовірно, більш компактні гідросокомплекси уранілу, присутні в розчинах з рН 8 [14], здатні взаємодіяти з аміногрупами не тільки третинних амінів, але й з аміногрупами вторинних і первинних амінів.

## ВИСНОВКИ

Встановлено закономірності адсорбції урану (VI) з сульфатних розчинів частинками парафіну, модифікованими технічним продуктом триалкіламіном, у рівноважних умовах залежно від рН розчинів адсорбату та температури. Розчини, аналогічні таким, що вивчалися, утворюються при сірчанокиислому розкритті уранових руд, яке є основною технологічною схемою переробки урановмісної сировини на Східному гірничо-збагачувальному комбінаті (м. Жовті Води, Кіровоградська область, Україна).

Аналіз впливу температури на адсорбцію урану з розчинів з рН 4 показав, що відбувається зміна механізму адсорбції при збільшенні рівноважної концентрації адсорбату – фізична адсорбція змінюється на хемосорбцію і далі на змішаний характер адсорбції. Збільшення температури розчинів адсорбату з рН 4 призводить до збільшення адсорбційної ємності адсорбенту, а підлугування розчинів від 4 до 8 – до її зменшення. Адсорбційна ємність адсорбенту складає, мг U/г: 110,9 (рН 4, 298 К), 173,3 (рН 4, 303 К), 196,1 (рН 4, 313 К), 57,4 (рН 6, 298 К), 14,8 (рН 8, 298 К), 132,8 (рН 10, 298 К).

Здійснено порівняльне дослідження можливості використання низки моделей (Ленгмюра, Фрейндліха, Дубініна-Радушкевича, Тьомкіна) для опису ізотерм адсорбції шляхом визначення параметрів, які характеризують адсорбційний процес. Доведено, що ізотерми адсорбції урану з розчинів з рН 4 краще описуються моделлю Ленгмюра, а з розчинів з рН 8 – моделями Фрейндліха і Дубініна-Радушкевича. Встановлено, що процес адсорбції урану частинками парафіну, модифікованими триалкіламіном, є самочинним ( $\Delta G_{\text{адс.}} < 0$ , лежать в межах від -21,24 до -32,29 кДж/моль), екзотермічним ( $\Delta H_{\text{адс.}} = -36,96$  кДж/моль), супроводжується упорядкуванням системи ( $\Delta S_{\text{адс.}} < 0$ , складає від -25,5 до -27,3 Дж/(моль·К)). Величини характеристичної енергії адсорбції (модель Дубініна-Радушкевича) знаходяться в інтервалі 7,7-16,4 кДж/моль, що характерно для іонообмінного механізму адсорбції.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Корнілович Б.Ю., Сорокін О.Г., Павленко В.М., Кошик Ю.Й. Природоохоронні технології в урановидобувній та переробній промисловості. – К.: Лібра, 2011. – 156 с.
2. Шаталов М.М. Уран надр України: геохімія урану та історія створення мінерально-сировинної бази // Вісник НАН України. – 2015. – № 10. – С. 50-59.
3. Сорокін О. Проблеми розвитку уранової промисловості. Презентація в рамках Міжнародної конференції «Український ядерний форум 2019: ядерна енергетика – стан та тенденції розвитку». Київ, 3-4 липня 2019.
4. Закон України Про видобування і переробку уранових руд від 19.11.1997 р. (чинна редакція від 01.01.2024 р.) // Відомості Верховної Ради України. – 1998. – № 11-12. – Ст. 39.
5. WHO. Guidelines for drinking-water quality, third ed. Incorporating the First and Second Addenda, V. 1. Recommendations. – Geneva, 2008. 668 p.
6. WHO. Guidelines for drinking-water quality: Small water supplies. - Geneva, 2024. – 220 p.
7. Rudakov D., Pikarenia D., Orlinska O., Rudakov L., Napich H. A predictive assessment of the uranium ore tailings impact on surface water contamination: Case study of the city of Kamianske, Ukraine // J. Environ. Radioact. – 2023. – Vol. 268–269. – An 107246. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2023.107246>
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. Патент України на корисну модель UA27261, МПК С 02 F 1/00 Спосіб очистки води від урану. Перлова О.В., Менчук В.В., Ширикалова А.О. –№ u200706112, заявл. 04.06.07; опубл. 25.10.07, Бюл. № 17.
10. Ширикалова А.О. Колоїдно-хімічні закономірності флотацийного вилучення сполук урану (VI) із водних розчинів: автореф. дис. ... канд. хім. наук. – Київ, 2009. – 23 с.
11. Перлова О.В. Термодинаміка і механізм адсорбції соєдиненій торія (IV) частинами твердих розстворов триалкіламіна в парафінє // Вопросы химии и хим. технологии. – 2012. – № 5. – С. 140-144.
12. Perlova O.V., Chernetskaja V.V. The flotation recovery of the rare-earth metals compounds from dilute aqueous solutions // J. Water Chem. Technol. – 2015. – Vol. 37, N 2. – P. 167-178.
13. Перлова О.В., Чернецкая В.В. Адсорбция соєдиненій лантана и церия (III) на поверхности частиц парафина, модифицированных фосфиноксидом разнорадикальным // Укр. хим. журн. – 2016. – Т. 82, № 3. – С. 12-19 .
14. Yaroshenko N.A., Perlova O.V., Sazonova V.F., Perlova N.A. Sorption of Uranium Compounds by Zirconium-Silica Nanosorbents // Russ. J. Appl. Chem. – 2012. – Vol. 85, N 6. – P. 849-855. <https://doi.org/10.1134/S107042721206002X>
15. Перлова О.В., Півнева В.В., Ширикалова А.О. Деякі колоїдно-хімічні властивості тонкодиспергованих твердих розчинів триалкіламіну в парафінє // Вісник ОНУ. Серія Хімія. – 2005. – Т. 10, № 8. – С. 60-68.
16. Черних В.П., Авраменко Н.М. Фармацевтична енциклопедія. – К.: МОРІОН, 2016. – 1632 с.
17. Саввин С.Б. Арсеназо III. Методы фотометрического определения редких и актинидных элементов. – М.: Атомиздат, 1966. – 256 с.
18. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
19. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
20. Солдаткіна Л.М. Адсорбенти та адсорбційні процеси (очистка природних та стічних вод) : практикум для студентів хімічних спеціальностей закладів вищої освіти. Одеса: Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2021. – 100 с.
21. Zhao G., Wu X., Tan X., Wang X. Sorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions: A Review // Open Colloid Sci. J. – 2011. – N 4. – P. 19-31.
22. Ayawei N., Ebbelegi A., Wankasi D. Modelling and interpretation of adsorption isotherms // Hindawi J. Chem. – 2017. – 3039817. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>

Стаття надійшла до редакції 22.08.2024

O. V. Perlova<sup>1</sup>, A. O. Shyrykalova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Odesa I. I. Mechnikov National University, Faculty of Chemistry and Pharmacy, Department of Physical and Colloid Chemistry, 2 Dvorianska St, Odesa, 65082, Ukraine; e-mail: olga\_perlova@onu.edu.ua

<sup>2</sup>Odesa National Medical University, Faculty of Medicine, Department of Clinical Chemistry and Laboratory Diagnostics, 2, Valikhovsky Ln, Odesa, 65000, Ukraine, e-mail: shyrykalovaa@ukr.net

## EQUILIBRIUM AND THERMODYNAMICS OF URANIUM (VI) ADSORPTION BY PARAFFIN PARTICLES MODIFIED WITH TRIALKYLAMINE

Paraffin particles modified with surfactants, in particular the technical product trialkylamine, are affordable, effective adsorbents and flotation carriers of lanthanides and actinides. Such adsorbents are easily regenerated, which is accompanied by the concentration of the solution to be purified. Their use also does not lead to secondary contamination of the treated water. The regularities of uranium (VI) adsorption from sulfate solutions by paraffin particles modified with trialkylamine under equilibrium conditions depending on the pH of the adsorbate solutions and temperature have been established. Solutions similar to those studied are formed during the sulfuric acid stripping of uranium ores, which is the main technological scheme for processing uranium-containing raw materials at the Eastern Mining and Processing Plant (Zhovty Vody, Kirovohrad Oblast, Ukraine). The analysis of the effect of temperature on uranium adsorption from solutions with pH 4 showed that the adsorption mechanism changes with an increase in the equilibrium concentration of the adsorbate - physical adsorption changes to chemisorption and then to a mixed adsorption. Increasing the pH of uranium-containing solutions from 4 to 8 leads to a decrease in the adsorption capacity of the adsorbent. The adsorption capacity of the adsorbent has been proved, mg U/g: 110.9 (pH 4, 298 K), 173.3 (pH 4, 303 K), 196.1 (pH 4, 313 K), 57.4 (pH 6, 298 K), 14.8 (pH 8, 298 K), 132.8 (pH 10, 298 K). A comparative study of the possibility of using a number of models (Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, and Temkin) to describe adsorption isotherms was carried out by determining the parameters characterizing the adsorption process. It was proved that uranium adsorption isotherms from solutions with pH 4 are better described by the Langmuir model, and from solutions with pH 8 – by the Freundlich and Dubinin-Radushkevich models. It was found that the process of uranium adsorption by paraffin particles modified with trialkylamine is spontaneous ( $\Delta G_{ads} < 0$ , ranges from -21.24 to -32.29 kJ/mol), exothermic ( $\Delta H_{ads} = -36.96$  kJ/mol), and is accompanied by the ordering of the system ( $\Delta S_{ads} < 0$ , ranges from -25.5 to -27.3 J/(mol·K)). The values of the characteristic energy of adsorption (Dubinin-Radushkevich model) lie in the range of 7.7–16.4 kJ/mol, which is characteristic of the ion exchange mechanism of adsorption.

**Keywords:** adsorption; adsorbent; uranium; adsorption isotherms; adsorption modelling; adsorption thermodynamics.

## REFERENCES

1. Kornilovych B.Yu., Sorokin O.H., Pavlenko V.M., Koshyk Yu.Y. *Pryrodookhoronni tekhnolohiy v uranovydobuvniy ta pererobniy promyslovosti*, Libra, Kyiv, 2011, 156 p. (in Ukrainian)
2. Shatalov M.M. *Uran nadr Ukrainy: heohimiya uranu ta istoriya stvorenniya mineralno-syrovynnoy bazy*. Visnyk NAN Ukrainy, 2015, no 10, pp. 50-59. (in Ukrainian)
3. Sorokin O. *Problemy rozvytku uranovoy promyslovosti. Prezentatsiya v ramkakh Mizhnarodnoy konferentsiyi «Ukrainskyi yadernyi forum 2019: yaderna enerhetyka – stan ta tendentsii rozvytku»*. Kyiv, 3-4 July 2019. (in Ukrainian)

4. *Zakon Ukrainy Pro vydobuvannya i pererobku uranovykh rud* vid 19.11.1997 (chynna redaktsiya vid 01/01/2024). Vidomosti Verkhovnoyi Rady Ukrainy, 1998, no 11-12, p. 39. (in Ukrainian)
5. WHO. *Guidelines for drinking-water quality*, third ed. Incorporating the First and Second Addenda, vol. 1. Recommendations. Geneva, 2008, 668 p.
6. WHO. *Guidelines for drinking-water quality: Small water supplies*. Geneva, 2024, 220 p.
7. Rudakov D., Pikarenia D., Orlinska O., Rudakov L., Hapich H. *A predictive assessment of the uranium ore tailings impact on surface water contamination: Case study of the city of Kamianske, Ukraine*. J. Environ. Radioact., 2023, vol. 268–269, an 107246. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2023.107246>
8. Perlova O.V., Katsarskaya E.V. *Flotatsionnoe vydelenie toriya (IV) iz razbavlenykh sulfatnykh rastvorov s pomoshchyu tonkodispersirovannykh tverdykh rastvorov trybutilfosfata v parafyne*. Voprosy himii i hiycheskoy tekhnologii, 2007, no 3, pp.199-202. (in Russian)
9. Patent na korysnu model UA27261 Ukraina; MPK S 02 F 1/00. *Sposib ochystky vody vid uranu*. Perlova O.V., Menchuk V.V., Shyrykalova A.O.. no u200706112, Ziavl. 04.06.07; opubl. 25.10.07, Biul. № 17. (in Ukrainian)
10. Shyrykalova A.O. *Koloidno-himichni zakonomirnosti flotatsiynoho vyluchennia spoluk uranu (VI) iz vodnykh rozchyniv*: avto-ref. dys. ... kand. khim. nauk., Kyiv, 2009, 23 p. (in Ukrainian)
11. Perlova O.V. *Termodinamika i mehanizm adsorbtsii soedineniy toiya (IV) chastitsami tverdykh rastvorov trialkilamina v parafyne*. Voprosy himii i him. tehnologii, 2012, no 5, pp 140-144. (in Russian)
12. Perlova O.V., Chernetskaya V.V. *The flotation recovery of the rare-earth metals compounds from dilute aqueous solutions*. J. Water Chem. Technol., 2015, vol. 37, no 2, pp. 167-178.
13. Perlova O.V., Chernetskaya V.V. *Adsorbtsiya soedineniy lantana i tseriya (III) na poverhnosti chastyts parafina, modifitsirovannykh fosfinoxidom raznoradikalnym*. Ukr. Chem. J., 2016, vol. 82, no 3, pp. 12-19. (in Russian)
14. Yaroshenko N.A., Perlova O.V., Sazonova V.F., Perlova N.A. *Sorption of Uranium Compounds by Zirconium-Silica Nanosorbents*. Russ. J. Appl. Chem., 2012, vol. 85, no 6, pp. 849-855. <https://doi.org/10.1134/S107042721206002X>
15. Perlova O.V., Pivneva V.V., Shyrykalova A.O. *Deyaki koloidno-himichni vlastyvoli tonkodysperhovanykh tverdykh rozchyniv tryalkilaminu v parafini*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2005, vol. 10, no 8, pp. 60-68. (in Ukrainian)
16. Chernykh V.P., Avramenko N.M. *Farmatsevtichna entsyklopediia*. MORION, Kyiv, 2016, 1632 p. (in Ukrainian)
17. Savvin S.B. *Arsenazo III. Metody fotometricheskoho opredeleniya redkih i aktinidnykh elementov*, Atomizdat, Moskva, 1966, 256 p. (in Russian)
18. *Adsorbtsiya iz rastvorov na poverkhnostyakh tverdikh tel*. pod red. G. Parfita, K. Rochester. Per. s angl. Mir, Moscow, 1986. 488 p. (in Russian)
19. Fridrihsberg D.A. *Kurs kolloidnoy himii*. Himiya, Leningrad, 1984. 368 p. (in Russian)
20. Soldatkina L.M. *Adsorbenty ta adsorbtsiyni protsesy (ochystka pryrodnykh ta stichnykh vod)*, praktykum dlia studentiv himichnykh spetsialnostei zakladiv vyshchoy osvity. Odes. nats. un-t im. I. I. Mechnykova, Odesa, 2021, 100 p. (in Ukrainian)
21. Zhao G., Wu X., Tan X., Wang X. *Sorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions: A Review*. Open Colloid Sci. J., 2011, vol. 4, pp. 19-31.
22. Ayawei N., Ebbelegi A., Wankasi D. *Modelling and interpretation of adsorption isotherms*. Hindawi J. Chem., 2017, 3039817. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>

УДК 544.723 : 633.811

**Л. М. Солдаткіна\*, В. Е. Літвінова**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,  
кафедра фізичної та колоїдної хімії,  
вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082, Україна  
\*e-mail: soldatkina@onu.edu.ua

## АДСОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ АНТОЦІАНІВ ЧЕРВОНОЇ ТРОЯНДИ НА ВОЛОКНИСТОМУ КАТІОНІТІ ФІБАН К-1

Досліджено вплив рН, маси волокнистого катіоніту ФІБАН К-1, початкової концентрації антоціанів на ступінь адсорбційного вилучення антоціанів з пелюсток червоної троянди. Отримано експериментальні кінетичні криві адсорбції антоціанів червоної троянди при різних температурах (293, 313, 333 К) і проаналізовано їх за допомогою чотирьох кінетичних моделей (псевдопершого, псевдодругого порядку, зовнішньої та внутрішньої дифузії). Показано, що кінетична модель псевдодругого порядку краще описує експериментальні кінетичні криві адсорбції антоціанів червоної троянди. Встановлено, що адсорбент ФІБАН К-1 дозволяє очистити антоціани червоної троянди від цукру.

**Ключові слова:** пелюстки червоної троянди, антоціани, ФІБАН К-1, адсорбція, кінетика адсорбції

Антоціани – водорозчинні рослинні барвники, які відносяться до поліфенольних флавоноїдів та мають антиоксидантну активність. Вживання антоціанів забезпечує захист людини від вільних радикалів [1], які пошкоджують ДНК і викликають перекисне окиснення ліпідів, причетне до появи і розвитку різних захворювань [2]. Сучасні фармакологічні дослідження підтвердили протиракові, протизапальні, протівірусні, протидіабетичні, протинейродегенеративні, гастро-, гепато- і кардіопротекторні властивості антоціанів [2, 3].

В останні роки важливим є пошук дешевих і доступних нових джерел антоціанів, які можуть бути застосовані як функціональні інгредієнти для виробництва лікарських засобів та нутрицевтиків (харчових і дієтичних добавок). Троянди відносяться до багаторічних рослин, які культивуються по всьому світу в декоративних, косметичних і лікувальних цілях, а фітохімічні дослідження продемонстрували, що ці рослини є перспективним джерелом антоціанів [4]. В залежності від сорту троянд в їх пелюстках присутні різні антоціани, але до основних належать 3,5-диглюкозиди ціанідину, пеонідину і пеларгонідину [5, 6].

Застосування твердо-рідинної екстракції дозволяє отримати антоціани з пелюсток червоної троянди [7], а підкислення екстрагентів за допомогою кислот (хлоридної, етанової, метанової, лимонної тощо) сприяє екстракції антоціанів з рослинної сировини і забезпечує їх стабільність [8].

Слід зазначити, що екстракційне вилучення антоціанів не є селективним методом. У разі застосування екстракції разом з антоціанами в екстракт вилучаються різні домішки (цукор, органічні кислоти тощо), присутність яких має значний вплив на стабільність і якість антоціанів. Завдяки балансу ефективності, простоти реалізації та вартості адсорбція набула поширення для вилучення та очистки анто-



ціанів з рідкої фази. Для свідомого керування адсорбційним процесом важливими є дослідження впливу різних факторів (рН, маса адсорбенту, початкова концентрація антоціанів, час і температура адсорбції тощо) на адсорбційне вилучення антоціанів. Наскільки нам відомо, у літературі відсутня інформація щодо застосування волокнистого катіоніту ФІБАН К-1 для адсорбції антоціанів червоної троянди.

Мета роботи: визначити фізико-хімічні закономірності адсорбційного вилучення антоціанів червоної троянди на волокнистому катіоніті ФІБАН К-1 та провести моделювання кінетики адсорбційного процесу.

## **МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ**

### ***Підготовка пелюсток червоної троянди***

Свіжі пелюстки чайно-гібридної троянди «Black Magic» були висушені в сушильній шафі при 30 °С до сталої маси і подрібнені механічно до частинок приблизно 5 мм. Подрібнені пелюстки зберігали в герметичній посудині в темряві.

### ***Екстракція антоціанів***

Молекули антоціанів відносяться до полярних сполук і для їх вилучення з рослинної сировини застосовують різні полярні екстрагенти (воду, етанол, метанол, гліцерол, ацетон тощо) в присутності неорганічної або органічної кислоти, яка стабілізує антоціани в формі катіону флавілію. Доцільність застосування в даній роботі в якості екстрагенту 0,1 М водного розчину хлоридної кислоти обґрунтована результатами наших попередніх досліджень, які наведено в роботі [7].

Антоціани з пелюсток червоної троянди вилучали, застосовуючи метод мацерації за таких умов: співвідношення маси пелюсток (г) до об'єму екстрагенту (мл) 1:20 при 293 К, струшування вмісту колби рослинної сировини з екстрагентом на водяній бані з шейкером зі швидкістю 150 кол/хв протягом 60 хв. Отриманий екстракт фільтрували, використовуючи тканину мусліні, для видалення грубих частинок, а потім центрифугували протягом 10 хв при 5000 об/хв для вилучення дрібних частинок. Для всіх адсорбційних досліджень застосовували тільки свіже виготовлені екстракти.

### ***Адсорбент***

В якості адсорбенту антоціанів обрано волокнистий сильнокислотний катіоніт ФІБАН К-1, який містить функціональні групи  $-\text{SO}_3\text{H}^+$ , є стійким до дії кислот, лугів та окисників, а також ефективний в робочому діапазоні температур 273-373 К [9].

### ***Визначення антоціанів***

Концентрацію антоціанів в екстрактах визначали, як загальну концентрацію мономерних антоціанів ціанідин-3-глюкозиду, за допомогою методу рН-диференціальної спектрофотометрії [10].

### ***Адсорбційні дослідження***

Адсорбцію здійснювали в статичних умовах при постійному струшуванні вмісту колб з 25 мл екстрактів антоціанів і адсорбентом на водяній бані з шейкером зі швидкістю 150 кол/хв. Умови експерименту: а) для залежності ступеню адсорбційного вилучення антоціанів від рН екстракту – концентрація антоціанів 100 мг/л, маса адсорбенту 8 г/л, температура 293 К, час адсорбції 60 хв; б) для залежності ступеню адсорбційного вилучення антоціанів від маси адсорбенту –

концентрація антоціанів 100 мг/л, рН=1,4, температура 293 К, час адсорбції 60 хв; в) для залежності ступеню адсорбційного вилучення антоціанів від початкової концентрації антоціанів – маса адсорбенту 8 г/л, рН=1,4, температура 293 К; час адсорбції 60 хв.

Ступінь адсорбційного вилучення антоціанів розраховували за рівнянням

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

де  $C_0$  – початкова концентрація антоціанів в екстракті, мг/л;  $C$  – концентрація антоціанів після адсорбції, мг/л.

Кінетику адсорбції антоціанів досліджували протягом 180 хв при зміні температури від 293 до 333 К, застосовуючи екстракти з початковою концентрацією 100 мг/л, рН=1,4, маса адсорбенту дорівнювала 8 г/л.

Величину адсорбції антоціанів при кінетичних дослідженнях розраховували за рівнянням

$$A = \frac{C_0 - C_t}{m} \cdot V, \quad (2)$$

де  $C_0$  – початкова концентрація антоціанів в екстракті, мг/л;  $C_t$  – концентрація антоціанів в момент часу  $t$ , мг/л;  $m$  – маса адсорбенту, г;  $V$  – об'єм екстракту, л.

#### **Десорбційні дослідження**

Десорбцію антоціанів з поверхні адсорбенту ФІБАН К-1 здійснювали обробкою відпрацьованого адсорбенту 95% етиловим спиртом з 1% хлоридної кислоти та центрифугуванням реекстракту протягом 15 хв при 5000 об/хв. Реекстракцію проводили тричі, об'єднуючи реекстракти, та визначали концентрацію антоціанів і цукру.

#### **Визначення цукру**

Для знаходження вмісту цукру в екстрактах антоціанів і реекстрактах застосовували фотоколориметричний метод в присутності о-толуїдину при довжині хвилі 620 нм за методикою, наведеною в роботі [11].

#### **Статистичний аналіз**

Всі експерименти виконувались тричі, а в подальших розрахунках використовували середні значення експериментальних результатів. Для оцінювання відповідності експериментальних і модельних значень адсорбції застосовано коефіцієнти кореляції ( $R^2$ ) і середні відносні похибки (ARE). Величини коефіцієнтів кореляції розраховували за допомогою програми Excel, а середні відносні похибки за рівнянням

$$ARE = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left( \frac{C_{i, \text{мод}} - C_{i, \text{експ}}}{C_{i, \text{експ}}} \right), \quad (3)$$

де  $C_{i, \text{експ}}$  і  $C_{i, \text{мод}}$  – експериментальні значення концентрації антоціанів і значення концентрації антоціанів в екстракті, розраховані за допомогою кінетичної моделі, відповідно;  $N$  – число дослідів.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

### Фізико-хімічні закономірності адсорбційного вилучення антоціанів

#### Вплив рН

Структура молекул і властивості антоціанів суттєво залежать від рН середовища. При проведенні адсорбційних досліджень потрібно враховувати, що при значеннях  $pH < 3$  антоціани існують у вигляді флавілієвого катіона і мають червоне забарвлення, при значеннях  $pH > 3$  відбувається втрата протонів катіонами флавілію з утворенням хіноїдних основ, що мають відтінки від фіолетового до синього, і має місце гідратація катіона флавілію, результатом чого є поява безбарвного гемікеталю [12]. В роботі [13] зазначено, що трансформація молекул не спостерігається для більшості інших вторинних метаболітів рослин.

Проведенні дослідження показали (рис. 1а), що найбільша ступінь вилучення антоціанів червоної троянди можлива при  $pH=1,4-2,5$ , а при значеннях  $pH=3-3,5$  ступінь вилучення антоціанів суттєво зменшується. Висока ступінь адсорбційного вилучення досягається, якщо молекули антоціанів в екстрактах знаходяться саме у формі флавілієвих катіонів, які взаємодіють з негативно зарядженими сульфогрупами адсорбенту [14].

#### Вплив маси адсорбенту

Для забезпечення ефективного адсорбційного вилучення антоціанів із екстрактів важливими є дослідження, спрямовані на визначення закономірності між ступенем адсорбційного вилучення антоціанів та масою адсорбенту. Така інформація забезпечить оптимізацію процесу адсорбції і сприятиме розробці більш ефективних технологій вилучення антоціанів з екстрактів, що є актуальним для промислового застосування.

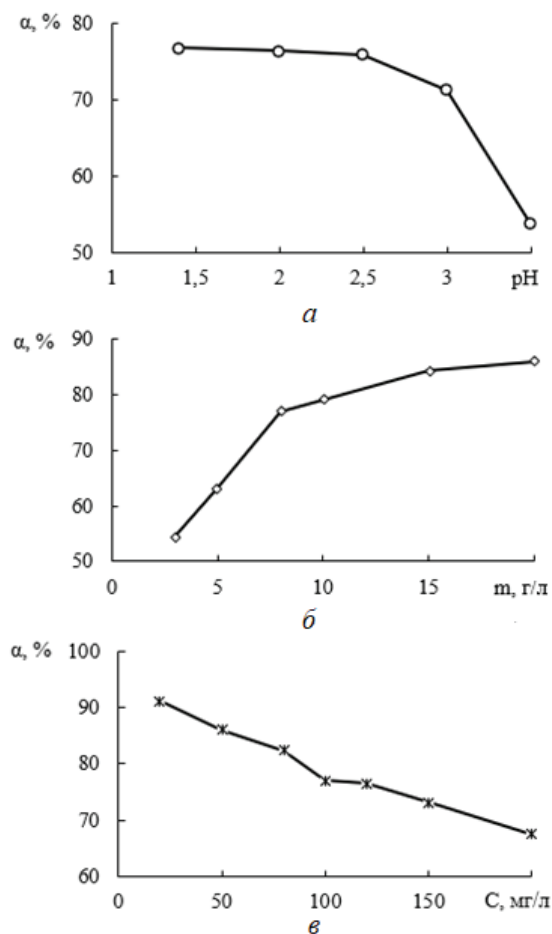


Рис. 1. Вплив рН (а), маси ФІБАН К-1 (б) і початкової концентрації антоціанів (С) (в) на ступінь адсорбційного вилучення антоціанів червоної троянди.

Fig. 1. Influence of pH (a), mass of FIBAN K-1 (б) and initial concentration of anthocyanins (C) (в) on the removal adsorption efficiency of red rose anthocyanins.

З рис. 1б видно, що при зміні маси адсорбенту ФІБАН К-1 від 3 до 8 г/л збільшується ступінь адсорбційного вилучення антоціанів червоної троянди від 54 до 77%, а при подальшому збільшенні маси адсорбенту від 8 до 20 г/л ступінь адсорбційного вилучення антоціанів червоної троянди дорівнює від 77 до 86%.

Збільшення ступеню адсорбційного вилучення антоціанів червоної троянди при збільшенні маси адсорбенту ФІБАН К-1 обумовлено кількома причинами: 1) збільшується загальна поверхня адсорбенту і відповідно зростає кількість активних центрів  $-SO_3^-$  адсорбенту, з якими взаємодіють катіони флавілію; 2) зменшується концентрація антоціанів у екстракті, оскільки більше їх молекул поглинається поверхнею адсорбенту, а це зміщує рівновагу в напрямку збільшення величини адсорбції.

В роботі [15] встановлено, що при збільшенні маси адсорбенту ФІБАН К-1 від 4,5 до 9,0 г/л ступінь адсорбційного вилучення антоціанів бузини зростає від 60 до 73 %.

#### *Вплив початкової концентрації антоціанів*

Дослідження щодо встановлення залежності між ступенем адсорбційного вилучення антоціанів і їх концентрацією в екстракті дозволяють зрозуміти, як змінюється ефективність процесу адсорбції в залежності від початкового вмісту антоціанів, що є важливим для свідомого підвищення ефективності процесу.

Проведені дослідження показали (рис. 1в), що при збільшенні початкової концентрації антоціанів червоної троянди в екстракті від 20 до 100 мг/л ступінь адсорбційного вилучення антоціанів зменшується від 91 до 77%, а при подальшому збільшенні початкової концентрації антоціанів від 100 до 200 мг/л ступінь адсорбційного вилучення антоціанів складає від 77 до 68 %. Зменшення ступеню адсорбційного вилучення антоціанів при збільшенні початкової концентрації антоціанів червоної троянди обумовлено тим, що при збільшенні концентрації антоціанів у розчині кількість молекул, які намагаються адсорбуватися на поверхні адсорбенту, значно зростає. Однак, кількість активних центрів на поверхні адсорбенту є обмеженою, коли ці активні центри зайняті катіонами флавілію, а неадсорбованим катіонам флавілію не вистачає активних центрів для адсорбції, що знижує ступінь вилучення антоціанів.

#### *Кінетика адсорбції антоціанів*

Експериментальні кінетичні криві адсорбції дозволяють проаналізувати адсорбцію адсорбтиву на адсорбенті від початку адсорбційного процесу до встановлення рівноважного стану, визначити величину рівноважної адсорбції та рівноважний час, оцінити швидкість процесу.

Встановлено (рис. 2), що адсорбція антоціанів на адсорбенті ФІБАН К-1 швидко зростає протягом перших 30 хв, а наступні 30 хв має місце повільне зростання адсорбції, яка наближається до рівноважного стану після 120 хв від початку адсорбції. На величину рівноважного часу адсорбції антоціанів червоної троянди не впливає збільшення температури від 293 до 313 К. Адсорбцію антоціанів червоної троянди на ФІБАН К-1 можна віднести до типу проміжної адсорбції, коли рівноважний час досягнуто від 2 до 3 годин [16].

Для аналізу експериментальних кінетичних кривих адсорбції антоціанів в роботі застосовано чотири кінетичні моделі: псевдопершого, псевдодругого порядку, внутрішньої та зовнішньої дифузії Вебера-Морріса (таблиця).

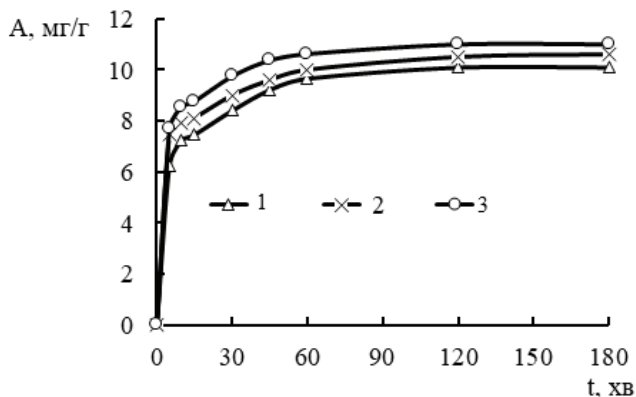


Рис. 2. Кінетичні криві адсорбції антоціанів червоної троянди при різних температурах: 1- 293, 2 – 313, 3 – 333 К.

Fig. 2. Kinetic adsorption curves of red rose anthocyanins at different temperatures: 1- 293, 2 – 313, 3 – 333 K.

Аналіз експериментальних кінетичних кривих адсорбції антоціанів червоної троянди за допомогою кінетичних моделей псевдопершого і псевдодругого порядків показав, що отримані кінетичні криві адсорбції антоціанів краще описуються моделлю псевдодругого порядку: розраховані значення рівноважної адсорбції наближаються до експериментальних значень, коефіцієнти лінійної кореляції вищі, а середні відносні похибки мають менші значення (таблиця).

Кінетична модель псевдопершого порядку добре описує експериментальні кінетичні криві адсорбції лише на початковій стадії процесу та інтервал часу дослідження невеликий. Кінетична модель псевдодругого порядку описує адсорбційний процес в усьому досліджуємому діапазоні часу і припускає, що кроком, що обмежує швидкість, є хімічна адсорбція [17].

Константи швидкості адсорбції характеризують швидкість адсорбції при певних умовах, включаючи температуру досліджень і властивості твердої поверхні адсорбенту тощо, і не залежать від концентрації адсорбтиву. В даній роботі встановлено, що при збільшенні температури від 293 до 333 К спостерігається збільшення значень констант швидкості адсорбції псевдодругого порядку. Дослідження адсорбції антоціанів лохини на макропористих смолах також показали [18], що експериментальні криві краще описуються моделлю псевдодругого порядку, але при збільшенні температури від 293 до 303 К константи швидкості другого порядку зменшилися.

Розрахунок енергії активації адсорбції антоціанів червоної троянди за значеннями константи швидкості псевдодругого порядку показав, що вона дорівнює 11,5 кДж/моль. Це свідчить про те, що адсорбція антоціанів червоної троянди на волокнистому катіоніті є швидким процесом, не потребує значних енергетичних витрат, і є сприятливим навіть за незначних змін умов середовища. При адсорбції

антоціанів червоної троянди в кислому середовищі в формі катіонів флавілію на волокнистому катіоніті ФІБАН К-1 можливі електростатичні взаємодії та взаємодії ван-дер-ваальса.

Таблиця

## Константи в кінетичних моделях адсорбції

Table

## Constants in kinetic adsorption models

Модель	Параметр	Значення		
		293 К	313 К	333 К
<i>Експериментальні дані</i>	$A_p$ , мг/г	10,1	10,6	11,0
	$t$ , хв	120	120	120
<i>Модель псевдопершого порядку</i> $\ln(A_p - A) = \ln A_p - k_1 t$	$A_p$ , мг/г	4,6	4,4	3,91
	$k_1 \cdot 10^2$ , хв <sup>-1</sup>	3,78	5,80	3,95
	ARE, %	69,9	87,0	92,3
	$R^2$	0,9894	0,9351	0,9964
<i>Модель псевдодругого порядку</i> $\frac{t}{A} = \frac{1}{k_2 A_p^2} + \frac{1}{A_p} t$	$A_p$ , мг/г	10,4	10,6	11,2
	$k_2 \cdot 10^2$ , г/(мг·хв)	1,89	2,03	2,56
	ARE, %	4,5	8,2	13,7
	$R^2$	0,9996	0,9996	0,9998
<i>Модель зовнішньої дифузії</i> $\ln(1 - \frac{A}{A_p}) = -k_{\text{зовн}} \cdot t$	$k_{\text{зовн}} \cdot 10^2$ , хв <sup>-1</sup>	5,66	5,48	6,43
	ARE, %	54,4	25,6	29,7
	$R^2$	0,9442	0,9040	0,9283
<i>Модель внутрішньої дифузії Вебера-Морріса</i> $A = k_{B-M} \cdot t^{1/2} + I$	$k_{B-M} \cdot 10^2$ , (мг/(г·хв <sup>1/2</sup> ))	44,63	37,21	37,59
	$I$ , мг/г	5,8	6,8	6,4
	ARE, %	3,8	2,4	4,4
	$R^2$	0,9150	0,9479	0,9000

В табл.:  $A_p$  – рівноважна адсорбція, мг/г;  $k_1$  і  $k_2$  – константи швидкості адсорбції для псевдопершого та псевдодругого порядку, хв<sup>-1</sup> і г/(мг·хв), відповідно;  $k_{\text{зовн}}$  – константа швидкості зовнішньої дифузії, хв<sup>-1</sup>;  $k_{B-M}$  – константа швидкості внутрішньої дифузії в моделі Вебера-Морріса;  $I$  – константа в моделі Вебера-Морріса, яка характеризує товщину прикордонного шару, мг/г.

Для пояснення механізму процесу адсорбції доцільне застосування моделей зовнішньої та внутрішньої дифузії. Аналіз експериментальних кінетичних кривих адсорбції антоціанів червоної троянди показав (таблиця), що коефіцієнти лінійної кореляції для обох моделей знаходяться в діапазоні 0,90-0,95, але середні відносні похибки менші для моделі внутрішньої дифузії. Крім цього, для моделі внутріш-

ньої дифузії Вебера-Морриса значення коефіцієнтів I, величина яких пропорційна товщині плівок на межі поділу екстракт антоціанів-поверхня адсорбенту, вказує, що швидкість адсорбції антоціанів червоної троянди контролюється як внутрішньою, так і зовнішньою дифузією, тобто процес є змішано-дифузійним [19].

#### **Десорбційні дослідження і очистка антоціанів**

Авторами роботи [20] показано, що цукор в екстрактах антоціанів ягід виявляє захисну дію на антоціани при малих концентраціях, а при високих концентраціях цукру стабільність антоціанів знижується. Проведені в даній роботі дослідження показали, що сильнокислотний волокнистий катіоніт ФІБАН К-1 дозволяє очищати екстракти антоціанів від цукру на 88%: вміст цукру в екстракті до адсорбції дорівнював 122,9 мг/100 мл, а після десорбції антоціанів етиловим спиртом в спиртовому розчині антоціанів визначено цукру 14,7 мг/100 мл.

#### **ВИСНОВКИ**

1. Досліджені фізико-хімічні закономірності адсорбційного вилучення антоціанів червоної троянди на волокнистому катіоніті ФІБАН К-1 і встановлено, що адсорбція найбільш ефективна при рН=1,4-2,5, витраті адсорбенту 15-20 г/л, початковій концентрації антоціанів в екстракті 20-50 мг/л.

2. Проведено моделювання кінетики адсорбційного процесу і показано, що експериментально отримані кінетичні криві адсорбції антоціанів червоної троянди на катіоніті ФІБАН К-1 найкраще описуються кінетичною моделлю псевдо-другого порядку.

3. Визначено, що за допомогою адсорбції антоціанів червоної троянди на катіоніті ФІБАН К-1 можна очистити антоціани від цукру на 88%.

#### **СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. *Deng Y., Zhao Y., Padilla-Zakour O., Yang G.* Polyphenols, antioxidant and antimicrobial activities of leaf and bark extracts of *Solidago canadensis* L. // *Ind. Crops Prod.* – 2015. – Vol. 74. – P. 803-809. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.06.014>
2. *Wang Y., Zhao Y., Liu X., Li J., Zhang J., Liu D.* Chemical constituents and pharmacological activities of medicinal plants from *Rosa* genus // *Chin. Herbal Med.* – 2022. – Vol. 14, N 2. – P. 187-209. <https://doi.org/10.1016/j.chmed.2022.01.005>
3. *Kwiatkowski M., Kravchuk O., Skouroumounis G.K., Taylor D.K.* Response surface parallel optimization of extraction of total phenolics from separate white and red grape skin mixtures with microwave-assisted and conventional thermal methods // *J. Clean. Prod.* – 2019. – Vol. 251. – P. 119563. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119563>
4. *Yang H., Shin Y.* Antioxidant compounds and activities of edible roses (*Rosa hybrida* spp.) from different cultivars grown in Korea // *Appl. Biol. Chem.* – 2017. – Vol. 60. – P. 129–136. <https://doi.org/10.1007/s13765-017-0261-4>
5. *Lee J.H., Lee H.-J., Choung M.-G.* Anthocyanin compositions and biological activities from the red petals // *Food Chem.* – 2011. – Vol. 129. – P.272-278. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.04.040>
6. *Mikanagi Y., Yokoi M., Ueda Y., Saito N.* Flower flavonol and anthocyanin distribution in subgenus *Rosa* // *Biochem. Syst. Ecol.* – 1995. – Vol. 23, N 2. – P. 183-200. [https://doi.org/10.1016/0305-1978\(95\)93849-X](https://doi.org/10.1016/0305-1978(95)93849-X)
7. *Солдаткіна Л.М., Літвінова В.Е.* Вплив температури на кінетику екстракції антоціанів з пелюсток червоної троянди // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2023. – Т. 28, № 2. – С. 63-72. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2\(85\).286604](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2(85).286604)
8. *Castañeda-Ovando A., Pacheco-Hernández M. L., Páez-Hernández E., Rodríguez J. A., Galán-Vidal C. A.* Chemical studies of anthocyanins: A review // *Food Chem.* – 2009. – Vol. 113. – P. 859-871. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.09.001>

9. Солдаткіна Л.М. Рівноважні та термодинамічні дослідження адсорбції антоціанів на волокнистому катіоніті ФІБАН К-1 // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2023. – Т. 14, № 1. – Р. 67-75. <https://doi.org/10.15407/hftp14.01.067>
10. Lee J., Durst R.W., Wrolstad R.E. Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: Collaborative study // J. AOAC Int. – 2005. – Vol. 88, N 5. – P. 1269-1278. <https://doi.org/10.1093/jaoac/88.5.1269>
11. Dubowski K.M. An o-toluidine method for body-fluid glucose determination get access arrow // Clin. Chem. – 1962. – Vol. 8, N 3. – P. 215-235. <https://doi.org/10.1093/clinchem/8.3.215>
12. Celli G.B., Tan C., Selig M.J. Anthocyanidins and Anthocyanins. In book: Encyclopedia of Food Science. Elsevier, 2019. – P. 218-223. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.21780-0>
13. He J., Giusti M.M. High-purity isolation of anthocyanins mixtures from fruits and vegetables – A novel solid-phase extraction method using mixed mode cation-exchange chromatography // J. Chromatogr. A – 2011. – Vol. 2018, N 44. –P. 7914-7922. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.09.005>
14. Silva S., Costa E. M., Calhau C., Morais R. M., Pintado M. E. Anthocyanin extraction from plant tissues: A review // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. – 2017. – Vol. 57, N 14. – P. 3072-3083. <http://dx.doi.org/10.1080/10408398.2015.1087963>
15. Солдаткіна Л.М., Тютюнник Т.В., Менчук В.В., Полікарпов О.П., Новотна В.О. Закономірності кінетики адсорбції антоціанів з екстрактів ягід аронії та бузини катіонітом ФІБАН К-1 // Вісник ОНУ. Хімія. – 2019. – Т. 24, № 1(69). – С. 38-52. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1\(69\).158418](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1(69).158418)
16. Liu Y., Di D., Bai Q., Li J., Chen Z., Lou S., Ye H. Preparative separation and purification of Rebaudioside A from steviol glycosides using mixed-mode macroporous adsorption resins // J. Agric. Food Chem. – 2011. – Vol. 59, N 17. – P. 9629–9636. <https://doi.org/10.1021/jf2020232>
17. Zhang P., Wang L., Fang S. Modeling of the adsorption/desorption characteristics and properties of anthocyanins from extruded red cabbage juice by macroporous adsorbent resin // Int. J. Food Eng. – 2019. – Vol. 15, N 1-2. – P. 1-12. <https://doi.org/10.1515/ijfe-2018-0239>
18. Wua Y., Hana Y., Taoa Y., Fana S., Chub D.-T., Yec X., Yec M., Xie G. Ultrasound assisted adsorption and desorption of blueberry anthocyanins using macroporous resins // Ultrason. Sonochem. – 2018. – Vol. 48. – P. 311–320. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.06.016>
19. Chang X.-L., Wang D., Chen B.-Y., Feng Y.-M., Wen S.-H., Zhan P.-Y. Adsorption and desorption properties of macroporous resins for anthocyanins from the calyx extract of Roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) // J. Agric. Food Chem. – 2012. – Vol. 60. – P. 2368–2376. <https://doi.org/10.1021/jf205311v>
20. Nikkhah E., Khayami M., Heidari R., Jamee R. Effect of sugar treatment on stability of anthocyanin pigments in berries. // J. Biol. Sci. – 2007. – Vol. 7, N 8. – P. 1412–1417. <https://doi.org/10.3923/jbs.2007.1412.1417>

Стаття надійшла до редакції 30.10.2024

**L. M. Soldatkina, V. E. Litvinova**

Odesa I. I. Mechnikov National University, Department of Physical and Colloid Chemistry,  
2 Dvorianska St, Odesa, 65082, Ukraine; e-mail: soldatkina@onu.edu.ua

## **ADSORPTION REMOVAL OF RED ROSE ANTHOCYANS ON FIBROSE CATION EXCHANGER FIBAN K-1**

The search for new accessible sources of anthocyanins is crucial, as these compounds, known for their antioxidant properties and applications in the pharmaceutical and food industries. Red rose petals are promising sources of anthocyanins; however, the adsorption of red rose anthocyanins using the fibrous cation exchanger FIBAN K-1 has not yet been studied. In this study, red rose petals were dried at 303 K and ground to a particle size of approximately 5 mm to ensure uniform extraction conditions. Anthocyanins were extracted from the red rose petals using 0.1 M hydrochloric acid, which effectively extracts and stabilizes anthocyanins. The different factors influencing the adsorption of red rose anthocyanins on FIBAN K-1 were investigated. Specifically, the effects of pH, adsorbent mass, initial anthocyanin concentration, adsorption time, and temperature on the removal efficiency of anthocyanins were examined. Kinetic studies focusing on the effect of temperature on anthocyanin adsorption were carried



out at three temperatures (293, 313, and 333 K). The results indicated that anthocyanin adsorption occurred rapidly at first, then gradually slowed after 60 minutes at all temperatures. Experimental kinetic curves for anthocyanin adsorption at different temperatures were analyzed using four kinetic models: pseudo-first order, pseudo-second order, external diffusion, and Weber-Morris intraparticle diffusion models. Among these, the pseudo-second order kinetic model provided the best fit with the experimental data, based on statistical parameters such as the coefficient of determination ( $R^2$ ) and average relative error (ARE). The pseudo-second order rate constants increased with rising temperature. These constants were then used to calculate the activation energy of adsorption, which was found to be 11.5 kJ/mol, indicating that the adsorption of red rose anthocyanins on FIBAN K-1 is a rapid process requiring minimal energy input. It was established that the FIBAN K-1 adsorbent allows for 88% purification of red rose anthocyanins from sugars. The results highlight the potential of FIBAN K-1 as a cost-effective and sustainable adsorbent for anthocyanin removal and purification in industrial applications.

**Keywords:** red rose petals, anthocyanins, FIBAN K-1, adsorption, adsorption kinetics

## REFERENCES

1. Deng Y., Zhao Y., Padilla-Zakour O., Yang G. *Polyphenols, antioxidant and antimicrobial activities of leaf and bark extracts of *Solidago canadensis* L.* Ind Crops Prod., 2015, vol. 74, pp. 803-809. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.06.014>
2. Wang Y., Zhao Y., Liu X., Li J., Zhang J., Liu D. *Chemical constituents and pharmacological activities of medicinal plants from *Rosa* genus.* Chin. Herbal Med., 2022, vol. 14, no 2, pp. 187-209. <https://doi.org/10.1016/j.chmed.2022.01.005>
3. Kwiatkowski M., Kravchuk O., Skouroumounis G.K., Taylor D.K. *Response surface parallel optimization of extraction of total phenolics from separate white and red grape skin mixtures with microwave-assisted and conventional thermal methods* J. Clean. Prod., 2019, vol. 251, article ID 119563. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119563>
4. Yang H., Shin Y. *Antioxidant compounds and activities of edible roses (*Rosa hybrida* spp.) from different cultivars grown in Korea.* Appl. Biol. Chem., 2017, vol. 60, pp. 129-136. <https://doi.org/10.1007/s13765-017-0261-4>
5. Lee J.H., Lee H-J., Choung M-G. *Anthocyanin compositions and biological activities from the red petals.* Food Chem., 2011, vol. 129, pp. 272-278. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.04.040>
6. Mikanagi Y., Yokoi M., Ueda Y., Saito N. *Flower flavonol and anthocyanin distribution in subgenus *rosa*.* Biochem. Syst. Ecol., 1995, vol. 23, no 2, pp. 183-200. [https://doi.org/10.1016/0305-1978\(95\)93849-X](https://doi.org/10.1016/0305-1978(95)93849-X)
7. Soldatkina L. M., Litvinova V. E. *Temperature-dependent kinetics of anthocyanins extraction from red rose petals.* Visn. Odes. nac. univ., Him., 2023, vol. 28, no 2, pp. 63-72. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2\(85\).286604](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2(85).286604) (in Ukrainian)
8. Castañeda-Ovando A., Pacheco-Hernández M. L., Páez-Hernández E., Rodríguez J. A., Galán-Vidal C. A. *Chemical studies of anthocyanins: a review.* Food Chem., 2009, vol. 113, pp. 859-871. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.09.001>
9. Soldatkina L.M. *Equilibrium and thermodynamic studies of anthocyanin adsorption on fibrous cation exchanger FIBAN K-1.* Him. Fiz. Technol. Poverhni., 2023, vol. 14, no 1, pp. 67-75. <https://doi.org/10.15407/hftp14.01.067> (in Ukrainian)
10. Lee J., Durst R.W., Wrolstad R.E. *Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: Collaborative study.* J. AOAC Int., 2005, vol. 88, no 5, pp. 1269-1278. <https://doi.org/10.1093/jaoac/88.5.1269>
11. Dubowski K.M. *An o-toluidine method for body-fluid glucose determination get access arrow.* Clin. Chem., 1962, vol. 8, no 3, pp. 215-235. <https://doi.org/10.1093/clinchem/8.3.215>
12. Celli G.B., Tan C., Selig M.J. *Anthocyanidins and Anthocyanins.* In book: Encyclopedia of Food Science. Elsevier, 2019. pp. 218-223. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.21780-0>
13. He J., Giusti M.M. *High-purity isolation of anthocyanins mixtures from fruits and vegetables – A novel solid-phase extraction method using mixed mode cation-exchange chromatography.* J. Chromatogr. A., 2011, vol. 2018, no 44, pp.7914-7922. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.09.005>

14. Silva S., Costa E. M., Calhau C., Morais R. M., Pintado M. E. *Anthocyanin extraction from plant tissues: A review*. Crit. Rev. Food Sci. Nutr., 2017, vol. 57, no 14, pp. 3072–3083. <http://dx.doi.org/10.1080/10408398.2015.1087963>
15. Soldatkina L.M., Tiutiunnyk T.V., Menchuk V.V., Polikarpov O.P., Novotna V.O. Kinetic regularities of adsorption of anthocyanins from extracts of chokeberry and elderberry on cationic exchanger FIBAN K-1. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2019, vol. 24, no 1, pp. 38-52. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1\(69\).158418](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1(69).158418) (in Ukrainian)
16. Liu Y., Di D., Bai Q., Li J., Chen Z., Lou S., Ye H. *Preparative separation and purification of Rebaudioside A from steviol glycosides using mixed-mode macroporous adsorption resins*. J. Agric. Food Chem., 2011, vol. 59, no 17, pp. 9629–9636. <https://doi.org/10.1021/jf2020232>
17. Zhang P., Wang L., Fang S. *Modeling of the adsorption/desorption characteristics and properties of anthocyanins from extruded red cabbage juice by macroporous adsorbent resin*. Int. J. Food Eng., 2019, vol. 15, no 1-2, pp.1-12. <https://doi.org/10.1515/ijfe-2018-0239>
18. Wua Y., Hana Y., Taoa Y., Fana S., Chub D.-T., Yec X., Yec M., Xie G. *Ultrasound assisted adsorption and desorption of blueberry anthocyanins using macroporous resins*. Ultrason. Sonochem., 2018, vol. 48, pp. 311–320. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.06.016>
19. Chang X.-L., Wang D., Chen B.-Y., Feng Y.-M., Wen S.-H., Zhan P.-Y. *Adsorption and desorption properties of macroporous resins for anthocyanins from the calyx extract of Roselle (Hibiscus sabdariffa L.)*. J. Agric. Food Chem., 2012, vol. 60, pp. 2368–2376. <https://doi.org/10.1021/jf205311v>
20. Nikkhah, E., Khayamy, M., Heidari, R., Jamee, R. *Effect of sugar treatment on stability of anthocyanin pigments in berries*. J. Biol. Sci., 2007, vol. 7, no 8, pp. 1412–1417. <https://doi.org/10.3923/jbs.2007.1412.1417>

УДК: 662.61; 536.46

**В. Г. Шевчук<sup>1</sup>, О. С. Черненко<sup>2</sup>, О. Є. Сидоров<sup>2</sup>, М. О. Іванов<sup>2</sup>, А. В. Німич<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Військова академія (Одеса), вул. Фонтанська дор., 10, м. Одеса, 65009, Україна<sup>2</sup>Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082, Україна; e-mail: teplophys@onu.edu.ua

## СПАЛЮВАННЯ ВОДОПАЛИВНОЇ ЕМУЛЬСІЇ З РІДКИХ ВІДХОДІВ ЛАКОФАРБОВОГО ВИРОБНИЦТВА ПРИ ДІЇ ВИСОКОЧАСТОТНОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО РОЗРЯДУ

У статті розглянуто результати спалювання водно-паливних емульсій, які створені на основі рідких відходів лакофарбових виробництв, що переважно складаються з метилацетату. Особливістю розглянутих емульсій є великий вміст води (близько 50%). Горіння можливе при дії височастотного електричного розряду. При нагріванні крапель емульсії можливе виникнення явища мікробибуху, коли в гранулах води в краплі емульсії утворюються парові бульбашки, які при швидкому розширенні розривають початкові краплі на ще менші краплі. Це стимулює згорання мікрокрапель горючої рідини і пароутворенню води. Таким чином можливо спалювати органічні відходи «брудній воді». Зроблені оцінки газового складу при повному згоранні таких емульсій, а також витрати повітря.

**Ключові слова:** горіння, емульсії, рефлексна вода, рідкі органічні відходи, височастотні розряди.

**Умовні позначення.** ДП – дизельне паливо, ВДЕ – водно-дизельна емульсія, МАт – технічний метилацетат, МАч – метилацетат «чистий», без смол.

Останнім часом ведеться пошук альтернативних палив для економії або заміни традиційних горючих [1]. Зокрема, це направлено на зменшення деяких забруднюючих речовин під час спалювання: твердих частинок, оксиду азоту ( $\text{NO}_x$ ) і монооксиду вуглецю (СО), які є шкідливими для навколишнього середовища та здоров'я людини. Емульсійне паливо отримало особливу увагу як альтернативне паливо для зменшення викидів забруднюючих речовин і підвищення ефективності згорання. Вода сприяє зниженню температури полум'я, і завдяки цьому викиди  $\text{NO}_x$  можуть бути значно зменшені.

В роботі [2] проілюстровані три режими нагрівання краплі паливної емульсії: випаровування (evaporation), пихтіння (puffing) та мікробибуху (micro-explosion). В першому режимі поверхня краплі залишається цілою і з часом розмір краплі монотонно зменшується. В режимі пихтіння в деякому місці поверхні з'являється нарост (викривлення), який через короткий проміжок часу лопається і біля краплі з'являються значно менші краплі масла. Це пов'язано з кипінням крапель води всередині краплі емульсії. При більш інтенсивному нагріванні, коли всередині краплі зароджуються багато парових бульбашок, можливе різке збільшення розміру краплі і її руйнування, що називається мікробибухом.

Відомі два основні ефекти придушення (погіршення) горіння в альтернативних видах палива з підвищеним вмістом води [3]. По-перше, виникає сильний ефект охолодження через випаровування та нагрівання води, а по-друге, концентрація кисню в реагентах дещо зменшується зі збільшенням вмісту води, якщо підтримується стехіометричне горіння. Зі збільшення вмісту водяної пари в повітрі зменшується діапазон концентрацій парів вуглеводнів для їх займання. При спалюванні емульсії в чистому повітрі кількість водяної пари збільшується після її випаровування. Автори показують, що теоретично вищі вуглеводні з вмістом води до 75 мас.% легкозаймисті в стехіометричній повітряній атмосфері.

Результати спалювання ВДЕ з вмістом води в 10 і 20% в дизельному двигуні [4] показали зменшення інтенсивності горіння (яскравості полум'я), димоутворення і часу горіння (до 15.3%) порівняно з дизельним паливом (ДП), а також скоротився період горіння. Чиста витрата палива (без урахування вмісту води в ВДЕ) збільшилася в середньому на 5.2% порівняно з витратою ДП. Хоча тепловий ефект емульсії був меншим. Температура вихлопу знизилася в середньому на 5.1% для емульсії порівняно з ДП. В середньому використання емульсії зменшило викиди  $\text{NO}_x$  на 19.6% і дим на 66.3% порівняно з ДП.

Результати тестування двигуна та візуалізації згорання, під час згорання ВДЕ розпилення палива було викликано мікрровибухом води, а тривалість згорання була зменшена завдяки покращенню згорання. Це було пов'язано зі збільшенням ефективності змішування палива з повітрям і зниженням температури горіння за рахунок прихованої теплоти випаровування води. Отже, можна було одночасно зменшити кількість  $\text{NO}_x$  і диму.

В роботі [5] наведено методику використання відпрацьованих мастил в якості високоефективного пального шляхом приготування водопаливних емульсій, що містять до 70% води, і подальшого їх спалювання в пальниках в умовах високочастотних струмкових електричних розрядів [6].

В роботі [7] розглядається випаровування краплі рідин в повітрі кімнатної при тепловій дії високочастотного електричного розряду. Побудована фізико-математична модель розігріву краплі пояснює пульсації розміру краплі випаровуванням глобул води всередині краплі емульсії і подальшим збільшенням розмірів парових бульбашок. Втрата матеріалу емульсії при дії електричного розряду відбувається в основному за рахунок викидів під час пихтіння.

Таким чином дослідження горіння емульсій є актуальною задачею. Переважно їх дослідження відбувається експериментально.

Відходи виробництва лакофарбових виробництв, на які ми звертаємо увагу в даній роботі, – це водні шлами чи суспензії, що містять фарби, лаки та різні розчинники. Утилізація лакофарбових матеріалів, зазвичай, здійснюється п'ятьма способами: 1) рекуперация, 2) спалювання у печах, 3) поховання, 4) утилізація в плазмовому реакторі та 5) регенерація. Але залишається питання: як очистити воду, що містить відходи лакофарбових виробництв?

**Метою роботи** є розвиток методу утилізації водних відходів лакофарбового виробництва при факельному спалюванні під дією високочастотного струмкового розряду.

## ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Досліджувався процес горіння емульсії, що складається з наступного набору відходів лакофарбового виробництва: суміш № 1 з умовною назвою «вода», суміш № 2 з умовною назвою «метилацетат», яка є відпрацьованим розчинником на базі метилацетату.

Таблиця 1

Об'єкти дослідження

Table 1

Research objects

Вода	Об'ємний вміст в суміші, %	Метилацетат	Об'ємний вміст в суміші, %
Вода	90.5		
Ксилол або толуол	0.5	Метилацетат	80 / 65
Диетилгліколь	0.03	Забруднений розчинник	20 / 35
Рефлюксна вода	0.02		
Акролеїн	$9.0 \times 10^{-5}$		

Метилацетат (метилловий ефір оцтової кислоти, метилловий ефір етанової кислоти, оцтовометилловий ефір)  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$  – органічна речовина класу складних ефірів. Широко використовується в різних сферах виробництва як ефективний розчинник при виготовленні клеїв, поліметилметакрилату, синтетичних смол, лакофарбових матеріалів, рослинних або тваринних жирів, ефірів целюлози. ін. Часто його називають «замінник ацетону». У воді розчиняється погано. Густина –  $0.9 \text{ кг/дм}^3$ . Температура кипіння становить  $56.5 \text{ }^\circ\text{C}$ . При температурі кипіння метилацетат утворює азеотропну суміш із водою.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

**Вплив високочастотних електричних розрядів.** На першому етапі дослідів метилацетат спалювався в металевій кюветі на відкритому просторі. Циліндричної форми кювету мала діаметр 9.8 см, висоту 3.5 см. Підпал «метилацетату» (об'ємом 50 мл, масою 48.28 г) у кюветі здійснювався від смужки паперу, що горить. Займання відбувалося негайно під час піднесення полум'я до поверхні МАт. Горіння було активним протягом 10 хвилин з виділенням кіптяви. Після закінчення процесу горіння на дні кювети спостерігався крихкий кристалічний залишок (40% від вихідної маси), покритий кіптявою. Відповідно, повнота згоряння становила 60%, швидкість вигорання з одиниці поверхні за одиницю часу  $60 \text{ мг/(см}^2\text{с)}$ .

На другому етапі дослідів здійснювався підпал «метилацетату», що знаходиться в чашці Петрі, при впливі на цю рідину стримером від високовольтного резонансного високогенераторного генератора. Вископотенційний електрод розташовувався над тиглем на відстані 3 см від дзеркала горіння МАт. Вплив стримерів від генератора якісно активує процес горіння (рис.1). Спостерігалось стійке горіння. При відключенні цього генератора горіння суміші №2 тривало, але з зага-

санням процесу. Подача високовольтного розряду відновлювала активне горіння та підтримувала його до повного вигорання цього палива.

Далі була приготовлена емульсія у співвідношенні 50 об'ємних відсотків «метилацетату і 50% «води» у спеціальній ємності і подальшого тривалого механічного перемішування штоком, що обертається з лопатками. Отримані емульговані суміші «50-на-50» і «67-на-33» (67% «води при змішуванні одного об'єму «метилацетату» і двох об'ємів води) також підпалювалися в чашці Петрі і стійко горіли під дією стримеру.

На третьому етапі дослідів горіння емульсії здійснювалося на макетній установці, що включає промисловий пальник МДП «М»-25, кварцову трубу (діаметра 110 мм, довжиною 1000 мм), з'єднана одним торцем з пальником, а іншим – з витяжним пристроєм. Для початкового пуску в пальник надходив пропан-бутан. Його підпал проводився від розряду високовольтного височастотного генератора МВВРГ з такими параметрами: напруга на електроді розрядника відносного нульового електрода  $V = 96$  кВ, частота генерації  $f = 138$  кГц. Режим одноелектродний, стример кистеподібної форми.

Активне горіння емульсії відбувалося трохи більше однієї хвилини при працюючому МВВРГ (рис.2). Згасання полум'я починалося з області форсунки і при підході до електродів МВВРГ (відстань близько 30 см) «схлопувалося» (гасло) з появою на виході з труби диспергованого форсункою емульсійного аерозолю. Для вимірювання температури полум'я ( $T = 1030^{\circ}\text{C}$ ) було вимкнено МВВРГ.

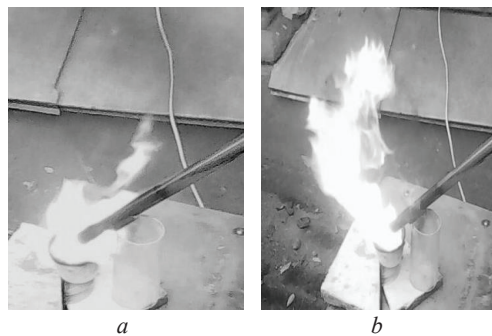


Рис.1. Горіння «метилацетату» в алундовому тиглі а) без дії і б) при дії стримерів.

Fig 1. Burning “methyl-acetate” in an alundum crucible c) without and b) with streamers.

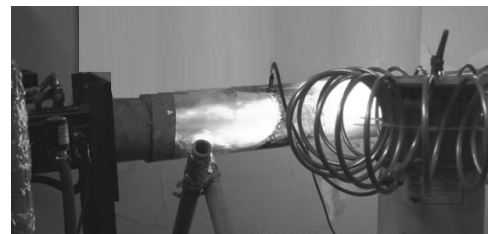


Рис.2. Розповсюдження полум'я від електроду МВВРГ

Fig. 2. Flame propagation from the electrode generator

**Горіння факелу емульсії.** Досліди проводилися в лютому-квітні 2020 р. в смт. Клевань Рівненської області. Використовувався пальник дизельний МДП-Д з додатковим повітряним компресором, до якого під'єднувалася форкамера (рис. 3) з електродом від генератора височастотних коливань [5]. В якості основного палива використовувалася емульсія відходів метилацетату після промивання (50%) та рефлюксної води (50%). Як пускове паливо використовувалося дизельне паливо.

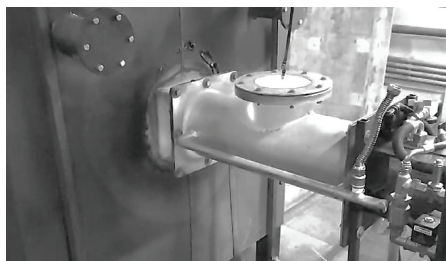


Рис. 3. Зовнішній вид форкамери в робочому режимі

Fig 3. Appearance of the forecamera in working mode

В результаті було встановлено оптимальні умови стійкого згоряння: подача палива – 26% від максимально можливого для 1 МВт пальника; подача вторинного повітря – 5%; тиск палива – 5атм; тиск первинного повітря – 3 атм.

Через 10 хвилин після початку роботи та стійкого горіння найбільше розігрівається форкамера поблизу роботи розряду і на вході в піч. Довжина смолоскипа – 2 м. За візуальними спостереженнями водяний піл проходить до кінця смолоскипа. На виході з форкамери температура 1500 °С.

**Вогневий метод.** Вогневий метод використовують для спалювання негорючих стічних вод. Сутність методу полягає у розпиленні стічних вод у топкові газу, що мають високу температуру (900-1000 °С). Вода при цьому повністю випаровується, органічні домішки згорають з утворенням газових продуктів, а мінеральні речовини утворюють тверді або розплавлені частинки, які потім уловлюються.

Було модернізовано комплекс для роздільної подачі метилацетату для подальшого його спалювання та рефлюксної води. Перед котлом встановили камеру з форсункою 1 (рис. 4) для розпилу під тиском води рефлюксу з витратою 25-30 кг/хв.

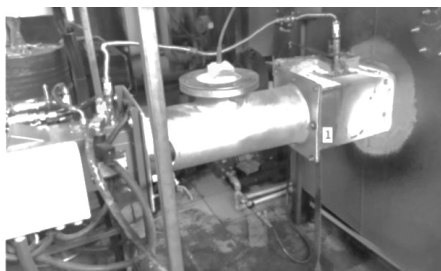


Рис. 4. Модернізація пальника дизельного МДП-Д з додатковим повітряним компресором:  
1 – камера для розпилювання рефлюксної води, 2 – подача нагрітого повітря на форсунку  
(від сорочки форкамери), 3 – подача рефлюксної води на форсунку.

Fig. 4. Modernization of the MDP-D diesel burner with an additional air compressor:  
1 – a chamber for spraying reflux water, 2 – supply of heated air to the nozzle  
(from the pre-chamber jacket), 3 – supply of reflux water to the nozzle.

Для поліпшення та збільшення дисперсності розпилу повітря для розпилу рефлюксної води попередньо нагрівається в сорочці форкамери. Для подачі рефлюксної води із основної ємності використовується насос. Для зберігання більшої кількості води є додаткові ємності.

В результаті було встановлено оптимальні умови стійкого згоряння:

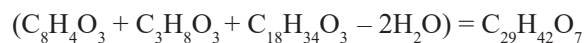
- Тиск палива – 3 атм;
- Тиск первинного повітря – 3 атм;
- Тиск повітря для розпилу води перед форкамерою – 5.5 атм;
- Тиск води перед розпилом – 4.5 атм;

В результаті спостерігається стійке згоряння основного палива та стійке розпилення рефлюксної води та подальше її вогневе очищення. Довжина смолоскипа – 3 м. Смолоскип по всій ширині форкамери. Для уловлювання димових газів у тильній стороні печі встановлені димовідсмоктувачі, які дозволяють частину їх (механічно регулюється заслінкою) відправляти на барботаж.

**Проблеми, що виникали.** Через деякий час форсунка для розпилу води через високу температуру виходить з ладу. Також масляні та механічні домішки у рефлюксійній воді засмічують фільтр у водяному насосі. Тому потрібна певна попередня очистка та модернізація форсунки.

**Оцінка характеристик горіння емульсії метилацетат50/вода50.** За основу береться паливо, яке раніше мало кодову назву «метилацетат», що містить 40% безпосередньо метилацетату, 20% води та 40% поліефірних смол. Пальним є метилацетат  $C_3H_6O_2$ . Вологість палива  $W_p = 20\%$ .

Найскладніше з невизначеним поняттям поліефірні смоли, які застосовуються в лакофарбовому виробництві. Точніше з їх орієнтовним хімічним складом. Інформація практично відсутня через різноманітність смол. Гліфталеві смоли є найбільш поширеними різновидами поліефірних (алкідних) смол і є продуктами поліконденсації гліцерину  $C_3H_8O_3$  з фталевим ангідридом  $C_8H_4O_3$ . Гліфталеві смоли відрізняються високими електроізоляційними властивостями та гарною водостійкістю, що дозволяє широко застосовувати їх для виготовлення електроізоляційних пластиків, електроізоляційних лаків та лакофарбових матеріалів. Як модифікуючі добавки, широко застосовуються смоли на основі рицинолевої кислоти (касторового масла)  $C_{18}H_{34}O_3$ . В результаті приймемо для оцінок, що хімічний склад вказаної гліфталевої смоли:



Так як, смола самостійно погано горіла без розряду, а в розряді вдалося добитися згорання крапель смол, то наступні оцінки проводилася для двох випадків: паливо з негорючою (**МАч**) та горючою смолою (**МАг**). В першому випадку негорючу смолу внесемо як інертну домішку в золу. Метилацетат зі смолами (без води) має склад 50/50. Тобто елементарний склад суміші можна визначити з сумарного запису  $0.5C_3H_6O_2 + 0.5C_{29}H_{42}O_7$ . (табл. 2).

Таблиця 2

Склад палива «МА» с негорючою і горючою смолою в мас. % (індекс г), а також склад робочого палива (індекс р).



Table 2

The composition of «МА» fuel with non-combustible and combustible resin by mass. % (index r) and composition of working fuel (index p)

	W <sup>r</sup> ,	A <sup>r</sup>	C <sup>r</sup>	H <sup>r</sup>	S <sup>r</sup>	N <sup>r</sup>	O <sup>r</sup>	Всього
«МАч»	20	40	48.6	8.1	0	0	43.2	100
«МАт»	20	0	66.7	8.3	0	0	25.0	100
	W <sup>p</sup> ,	A <sup>p</sup>	C <sup>p</sup>	H <sup>p</sup>	S <sup>p</sup>	N <sup>p</sup>	O <sup>p</sup>	Всього
«МАч»	20	40	19.5	3.2	0	0	17.3	100
«МАт»	20	0	53.4	6.6	0	0	20.0	100

Використаємо технічні формули, наприклад з [9]. Для подальших розрахунків потрібні значення складових робочої маси палива:

$$C^p = C^r \frac{100 - (A^p + W^p)}{100}, \quad H^p = H^r \frac{100 - (A^p + W^p)}{100}, \quad O^p = O^r \frac{100 - (A^p + W^p)}{100}$$

Тут A<sup>p</sup> – масова частка частки золи, W<sup>p</sup> – масова частка вологи в паливі.

Зазвичай для повного спалювання необхідно подавати трохи більше повітря, ніж для стехіометричного спалювання. Теоретично необхідна витрата повітря для згорання палива з урахуванням коефіцієнт надлишку кисню  $\alpha = 1.2$ :

$$L_\alpha = \alpha \cdot (0.0889C^p + 0.265H^p - 0.0333(O^p - S^p))$$

для «МАч» складає  $L_\alpha = 2.40$  м<sup>3</sup>/кг палива, для «МАт» 7.00 м<sup>3</sup>/кг палива.

Об'єми окремих складових продуктів горіння рідкого палива (табл. 3) підраховуються по формулам (м<sup>3</sup>/кг палива):

$$V_{CO_2} = 0.01855 \cdot C^p, \quad V_{N_2} = 0.79 \cdot L_\alpha + 0.008 \cdot N^p, \quad V_{O_2} = 0.21(\alpha - 1) \cdot L_\alpha,$$

$$V_{H_2O} = 0.112 \cdot H^p + 0.0124 \cdot (W^p + 100 \cdot W_{нар}) + 0.016 \cdot \phi \cdot L_\alpha.$$

Тут W<sub>нар</sub> – кількість пару, що з'являються в результаті випаровування води з емульсії в кг/кг палива. Для емульсії МА50В50 приймається W<sub>нар</sub> = 50/50.  $\phi$  – вологість первинного повітря. Так як її поки не вимірюємо, то приймемо  $\phi = 0$ .

Сумарний об'єм продуктів горіння  $V_0$  визначається додаванням

$$V_0 = V_{CO_2} + V_{H_2O} + V_{N_2} + V_{O_2}.$$

Звертаємо увагу, що даний розрахунок, зазвичай проводиться при нормальних умовах (температурі 273 К або 0 °С і тиску 1 атм). При підвищеній температурі  $V_T = V_0 \frac{T}{T_0}$ . Для оцінки об'єму продуктів згорання візьмемо температуру 150 °С (423 К).  $T_0$

Таблиця 3

Склад продуктів згорання (м<sup>3</sup>/кг палива) (або на 2 кг емульсії з W = 50 %)

Table 3

Composition of combustion products (m<sup>3</sup>/kg fuel) (or 2 kg emulsion, W = 50%)

	$V_{CO_2}$	$V_{N_2}$	$V_{O_2}$	$V_{H_2O}$	$V_0$	$L_\alpha$	$V_{150}$
«МАч» (1 кг МАч + 50/50 кг води) / хв	0.36	1.90	0.10	1.85	4.22	2.4	6.5
«МАт» (1 кг МА + 50/50 кг води) / хв	0.99	5.53	0.29	2.32	9.05	7.0	14.0

Теплота згорання рідкого «метилацетату»:

$$Q_n^p = 339 \cdot C^r + 1030 \cdot H^r - 108.9(O^p - S^p) - 23W^p$$

дорівнює для МАч 19650 кДж/кг МАч, для МАт – 28588 кДж/кг МАт.

Якщо перерахуємо на емульсію, то для МА50В50 маємо

для МАч  $Q_{\text{емуль}}^p = 0.5 \cdot 19650 - 0.5 \cdot 2300 = 8675$  кДж/кг емульсії;

для МАт  $Q_{\text{емуль}}^p = 0.5 \cdot 28588 - 0.5 \cdot 2300 = 13144$  кДж/кг емульсії.

Тут другий доданок враховує витрати при випаровуванні вологи з емульсії.

## ВИСНОВКИ

Досліди щодо дослідження процесів горіння метилацетату з розчиненими в ньому відходами лакофарбового виробництва дозволили визначити: якісну картину активації процесу горіння МАт під дією розрядів від високовольтного резонансного генератора.

Досліди з підпалом «водно»-емульсійного середовища на основі «метилацетату» із співвідношенням компонентів 50% «води» та 50% «метилацетату» за допомогою високовольтного високочастотного розряду показали можливість горіння даної емульсії. На жаль, технічні недоліки системи підігріву, подачі та розпилю емульсії призводять до залипання діафрагми форсунки емульсією, що остигає.

Облік згорання поліефірних смол свідчить про те, що обсяг продуктів згорання обраних емульсій зростає майже в 1.5-2 рази більше відносно обсягу первинного повітря. Основний обсяг продуктів згорання займає азот первинного повітря (близько 50%) та водяна пара (близько 40%).

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Pei X., Guida P., AlAhmadi K.M., Al Ghamdi I.A., Saxena S., Roberts W.L.* Cenosphere formation of heavy fuel oil/water emulsion combustion in a swirling flame // *Fuel Process. Technol.* – 2021. – Vol. 216. – P. 106800 <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106800>
2. *Antonov D.V., Fedorenko R.M., Strizhak P.A.* Micro-Explosion Phenomenon: Conditions and Benefits // *Energies.* – 2022. – Vol. 15. – P. 7670. <https://doi.org/10.3390/en15207670>
3. *Gabera C., Wachter P., Demuth M., Hochenaue C.* Experimental investigation and demonstration of pilot-scale combustion of oil-water emulsions and coal-water slurry with pronounced water contents at elevated temperatures with the use of pure oxygen // *Fuel.* – 2020. – Vol. 282. – P. 118692 <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118692>

4. Antonov D.V., Kuznetsov G.V., Strizhak P.A. Comparison of the characteristics of micro-explosion and ignition of two-fluid water-based droplets, emulsions and suspensions, moving in the high-temperature oxidizer medium // *Acta Astronautica*. – 2019. – Vol. 160. – P. 258–269 <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2019.04.048>
5. Шевчук В.Г., Німич А.В., Черненко О.С., Сидоров О.Є. Використання водних емульсій відпрацьованих моторних мастил в якості високоефективного горючого // *Збірник наукових праць Військової академії (м. Одеса)*. – 2023. – № 2(20). – С. 139-148 <https://doi.org/10.37129/2313-7509.2023.20.139-148>
6. Стариков М.А., Хлебникова М.Е., Буланін Ф.К., Сидоров А.Е., Полетаєв Н.И., Шевчук В.Г. Горение диспергированного жидкого и твердого топлива в присутствии электрических разрядов // *Фізика аеродисперсних систем*. – 2018. – № 55. – С. 59-70
7. Черненко О.С., Тимофієнко К.В., Іванов М.О. Випаровування крапель горючих рідин в електричному розряді // *Фізика аеродисперсних систем*. – 2023. – № 61. – С. 212-226.
8. Тарахно О.В., Трегубов Д.Г., Жернокольов К.В., Шепелєва А.І., Коврегін В.В. Теорія розвитку та припинення горіння. Практикум. Частина I. – Х.: НУЦЗУ, КП «Міська друкарня», 2010. – С. 3-9.

Стаття надійшла до редакції 05.09.2024

V. G. Shevchuk<sup>1</sup>, O. S. Chernenko<sup>2</sup>, O. E. Sidorov<sup>2</sup>, M. O. Ivanov<sup>2</sup>, A. V. Nimych<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Military Academy (Odessa), 10 Fontanska Rd, Odessa, 65009, Ukraine

<sup>2</sup>Odessa I. I. Mechnikov National University, 2 Dvorianska St, Odessa, 65082, Ukraine;

e-mail: [tephys@onu.edu.ua](mailto:tephys@onu.edu.ua)

## BURNING OF WATER-FUEL EMULSION FROM PAINT INDUSTRY WASTE

The article reviewed the results of water-fuel emulsions combustion, which are created on the basis of paint industry waste. They are created by mixing a contaminated solvent (with 65-80% methyl acetate or acetate) and reflux water. A feature of the considered emulsions is a high water part (about 50%). Combustion is possible under the action of a high-frequency electric discharge. Emulsion drops are heated and a micro-explosion phenomenon may occur, when steam bubbles form in the water granules in the emulsion drop. It upon rapid expansion, break the initial drops into even smaller drops. This stimulates the microdroplets combustion of flammable liquid and the water vapor formation. In this way, it is possible to burn organic waste with “dirty water”.

Experiments were conducted in several stages. At the first stage, the combustion of the original fuel (waste) was studied in a Petri dish, where the effect of high-frequency discharges on increasing the burning rate was shown. The emulsion was created by mechanical mixing of liquid fuel and water. Active emulsion combustion in the industrial burner was observed only when the high-frequency discharge generator was operating. The disadvantage is the need for preliminary mechanical cleaning of waste. The nozzle and filters in the pumps could fail. An alternative is the separate supply and spraying of fuel and water. Thus fire method of cleaning and processing non-flammable waste water has been implemented. Steady combustion of the main fuel and steady spraying of reflux water and its subsequent fire cleaning are observed. The length of the torch is 3 m.

Estimates of gas composition during complete combustion of such emulsions, as well as air flow, were made. Taking into account the combustion of polyester resins, which contains paint industry waste, indicates that the volume of combustion emulsions products increases almost 1.5-2 times more than the volume of primary air. The main amount of combustion products is nitrogen of primary air (about 50%) and water vapor (about 40%).

**Key words:** combustion, emulsions, reflex water, liquid organic waste, high-frequency discharges.

## REFERENCES

1. Pei X., Guida P., AlAhmadi K.M., Al Ghamdi I. A., Saxena S., Roberts W.L. *Cenosphere formation of heavy fuel oil/water emulsion combustion in a swirling flame*. Fuel Process. Technol., 2021, vol. 216, pp. 106800 <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106800>
2. Antonov D.V., Fedorenko R.M., Strizhak P.A. *Micro-Explosion Phenomenon: Conditions and Benefits*. Energies, 2022, vol. 15, pp. 7670. <https://doi.org/10.3390/en15207670>
3. Gabera C., Wachter P., Demuth M., Hochenau C. *Experimental investigation and demonstration of pilot-scale combustion of oil-water emulsions and coal-water slurry with pronounced water contents at elevated temperatures with the use of pure oxygen*. Fuel, 2020, vol. 282, pp. 118692 <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118692>
4. Antonov D.V., Kuznetsov G.V., Strizhak P.A. *Comparison of the characteristics of micro-explosion and ignition of two-fluid water-based droplets, emulsions and suspensions, moving in the high-temperature oxidizer medium*. Acta Astronautica, 2019, vol. 160, pp. 258–269 <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2019.04.048>
5. Shevchuk V.G., Nimych A.V., Chernenko O.S., Sidorov O.E. *The use of aqueous emulsions of spent motor oils as a highly efficient fuel*. Collection of scientific works of the Military Academy (Odessa), 2023, vol. 2, no 20, pp. 139-148 <https://doi.org/10.37129/2313-7509.2023.20.139-148> (in Ukrainian)
6. Starikov M.A., Khlebnikova M.E., Bulanin F.K., Sidorov A.E., Poletaev N.I., Shevchuk V.G. *Combustion of dispersed liquid and solid fuel in the presence of electrical discharges*. Physics of aerodisperse systems, 2018, no 55, pp. 59-70. (in Russian)
7. Chernenko O.S., Timofienko K.V., Ivanov M.O. *Evaporation of droplets of flammable liquids in an electric discharge*. Physics of Aerodisperse Systems, 2023, no 61, pp. 212-226. (in Ukrainian)
8. Tarakhno O.V., Tregubov D.G., Zhernoklev K.V., Shepeleva A.I., Kovregina V.V. *Theory of development and cessation of combustion*. Practicum Part I. Kharkiv, 2010, pp. 3-9. (in Ukrainian)

УДК 541.123.3

**Ю. В. Юрченко, С. Ф. Корічев, Г. К. Баршевська, К. І. Забіяка**

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, відділ функціональної кераміки на основі рідкісних земель, вул. Омеляна Пріцака, 3, м. Київ, 03680, Україна; e-mail: y.yurchenko@ipms.kyiv.ua

**ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ПОТРІЙНОЇ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$  ПРИ 1100 °С**

Методом рентгенофазового аналізу досліджено фазові рівноваги в системі на основі діоксидів цирконію, гафнію та оксиду лантану. За отриманими даними побудовано ізотермічний переріз потрійної діаграми стану системи  $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  при температурі 1100 °С. Утворення нових фаз в дослідженій системі не встановлено. Визначено, що область гомогенності на основі впорядкованої фази зі структурою типу пірохлору розташована в концентраційному інтервалі 35-38 мол%  $\text{La}_2\text{O}_3$  вздовж променя  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-(50 мол% ZrO}_2\text{-50 мол% HfO}_2\text{)}$ . Вздовж зазначеного променя структурні параметри елементарних комірок впорядкованої структури типу пірохлору змінюються від  $a = 1,0761$  нм для двофазного зразка (M+Py) 47,5 мол%  $\text{ZrO}_2 - 47,5$  мол%  $\text{HfO}_2 - 5$  мол%  $\text{La}_2\text{O}_3$  до  $a = 1,0772$  нм для граничного складу твердого розчину та, зрештою, до  $a = 1,0781$  нм для гетерогенного складу (A+Py) 10 мол%  $\text{ZrO}_2 - 10$  мол%  $\text{HfO}_2 - 80$  мол%  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

**Ключові слова:** діаграма стану, тверді розчини, діоксиди гафнію та цирконію, періоди кристалічних ґраток, функціональна кераміка.

Матеріали на основі діоксидів цирконію та гафнію, легованих оксидами рідкісноземельних елементів привертають значну увагу наукової спільноти. Велика зацікавленість до даних матеріалів пов'язана з їх фізико-хімічними властивостями та широким спектром використання в якості, наприклад, теплозахисних покриттів [1–3], твердих електролітів [4], сцинтиляційних матеріалів [5–6], матеріалів для атомної енергетики тощо. При легуванні діоксидів цирконію та гафнію оксидами рідкісноземельних елементів утворюється упорядкована фаза з кубічною структурою типу пірохлору  $\text{Ln}_2\text{A}_2\text{O}_7$  ( $A = \text{Zr, Hf}$ ). Матеріали на основі впорядкованої фази зі структурою типу пірохлору  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  характеризується нижчими значеннями теплопровідності в порівнянні зі стандартним матеріалом 8YSZ (2,1 Вт/м·К при 1000 °С), що використовується на даний час в промисловості. При температурі 1000 °С вони мають наступні значення теплопровідності:  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (1,8 Вт/м·К),  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (1,9 Вт/м·К),  $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (1,5 Вт/м·К),  $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (1,7 Вт/м·К),  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (1,4 Вт/м·К) [7]. В роботі [8] зазначається, що при додаванні  $\text{HfO}_2$  спостерігається значне зниження теплопровідності для матеріалів зі структурою типу пірохлору. Завдяки нетоксичності та інертності для живих організмів, системи на основі  $\text{HfO}_2$  можна застосовувати для діагностики та терапії *in vivo* [9]. Крім зазначених властивостей,  $\text{HfO}_2$  має високий показник заломлення ( $n \sim 2,1$  при 550 нм) [5–6], широку заборонену зону (5,3–5,9 еВ) [10] та прозорість у ближньому УФ (нижче 300 нм) та ІЧ (10 мкм) світлових діапазонах [5], що дозволяє використовувати його в якості оптичного матеріалу. Теоретичним підґрунтям при створенні нових матеріалів є діаграми стану багатоконпонентних систем. Беручи до уваги значну

різноманітність областей використання матеріалів на основі діоксидів цирконію та гафнію, легуваними оксидами РЗЕ, тощо – дослідження фазових рівноваг в системі  $ZrO_2-HfO_2-La_2O_3$  є необхідним як з наукової так і з практичної точки зору.

Граничні подвійні системи  $ZrO_2-HfO_2$  та  $ZrO_2(HfO_2)-La_2O_3$  досліджені авторами [11–15]. В роботах [11–12] представлена діаграма стану подвійної системи  $ZrO_2-HfO_2$ . Встановлено, що зазначена система відноситься до числа систем з необмеженою розчинністю компонентів в твердому та рідкому станах [11]. Для зазначеної системи характерне утворення твердих розчинів на основі моноклінної (М), тетрагональної (Т) та кубічної (F) кристалічних модифікацій вихідних компонентів. В системі  $ZrO_2-HfO_2$  зі збільшенням концентрації  $HfO_2$  відбувається підвищення температур фазових перетворень  $M \leftrightarrow T$  та  $T \leftrightarrow F$ .

Системи  $ZrO_2(HfO_2)-La_2O_3$  досліджено в роботах [13–15]. Оскільки діоксиди гафнію та цирконію є кристалографічними аналогами – їх діаграми стану мають подібну будову, яка характеризується наявністю областей гомогенності на основі тетрагональної (Т) та моноклінної (М) модифікацій  $ZrO_2(HfO_2)$ , високотемпературної кубічної (Х) та гексагональних (Н і А) модифікацій  $La_2O_3$ , кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту F- $ZrO_2(HfO_2)$ , а також упорядкованої фази  $Pu-La_2Zr_2O_7(La_2Hf_2O_7)$  з кубічною структурою типу пірохлору. Цирконат та гафнат лантану плавиться конгруентно при температурах  $2280\text{ }^\circ\text{C}$  [14] та  $2460 \pm 25\text{ }^\circ\text{C}$  [15], відповідно. Ліквідус систем  $ZrO_2-La_2O_3$  та  $HfO_2-La_2O_3$  характеризується наявністю двох евтектичних точок з координатами (75 мол%  $ZrO_2$ ,  $2220\text{ }^\circ\text{C}$ ) та (37,5 мол%  $ZrO_2$ ,  $2030\text{ }^\circ\text{C}$ ) [14] та (77 мол%  $HfO_2$ ,  $2330\text{ }^\circ\text{C}$ ) та (35 мол%  $HfO_2$ ,  $2070\text{ }^\circ\text{C}$ ) [15]. Область гомогенності впорядкованої фази зі структурою типу пірохлору  $La_2Hf_2O_7$  знаходиться в концентраційному інтервалі 73–62 мол% при температурі  $2100\text{ }^\circ\text{C}$  [15]. Розчинність  $La_2O_3$  в моноклінній модифікації становить менше 2 мол%. Координати відповідальної за перетворення  $M-HfO_2 \leftrightarrow T-HfO_2$  евтектоїдної точки ( $1770 \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$ , 98 мол%  $HfO_2$ ) [15]. Фазові рівноваги в потрійній системі  $ZrO_2-HfO_2-La_2O_3$  за температур  $1250$  та  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  досліджені в роботі [16].

В даній роботі вперше досліджена взаємодія оксидів цирконію, гафнію та лантану при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , а також побудований відповідний ізотермічний переріз.

## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Як вихідні реагенти було використано  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $HfO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $La_2O_3$  зі вмістом основних компонентів 99,99 % та нітратну кислоту марки ЧДА. Синтезовані порошки пресували в таблетки без використання зв'язуючих матеріалів при тиску 10–30 МПа, термообробку одержаних зразків проводили в лабораторній муфельній печі *Snol 6.7/1300* при температурі  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 11700 годин на повітрі. Фазовий склад зразків визначали за допомогою методу рентгенофазового аналізу (РФА) на приладі ДРОН-3 (CuK $\alpha$ –випромінювання) з кроком сканування 0,05–0,1 $^\circ$ , експозицією 4 с в інтервалі вимірювання  $15^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ . Параметри елементарних комірок розраховано за методом найменших квадратів з використанням програми LATTEC. Ідентифікацію фазового складу проводили з використанням бази даних Міжнародного комітету порошкових стандартів (JSPSDS International Center for Diffraction Data 1999). Процентний вміст фази зі структурою типу флюориту (F) в гетерогенній області визначали за рівнянням:

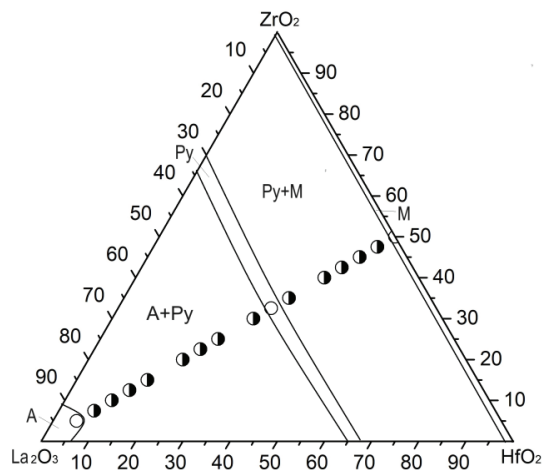
$$\%(F) = (I_{к}^{111} / (I_{к}^{111} + I_{м}^{11-1})) \cdot 100 \quad (1)$$

де  $I_{к}^{111}$  – інтегральна інтенсивність дифракційного піку (111) кубічної структури;  
 $I_{м}^{11-1}$  – інтегральна інтенсивність дифракційного піку (11-1) моноклінної фази.  
 Об'єм елементарної комірки моноклінної симетрії обчислювали за рівнянням:

$$V_{ек} = a \cdot b \cdot c \cdot \sin\beta \quad (2)$$

### РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

За результатами проведеного дослідження та отриманими результатами побудованій ізотермічний переріз системи  $ZrO_2-HfO_2-La_2O_3$  при температурі 1100 °С (рис. 1). Хімічний та фазовий склад зразків та параметри елементарних комірок фаз, що знаходяться в рівновазі після термообробки при 1100 °С – наведені в таблиці.

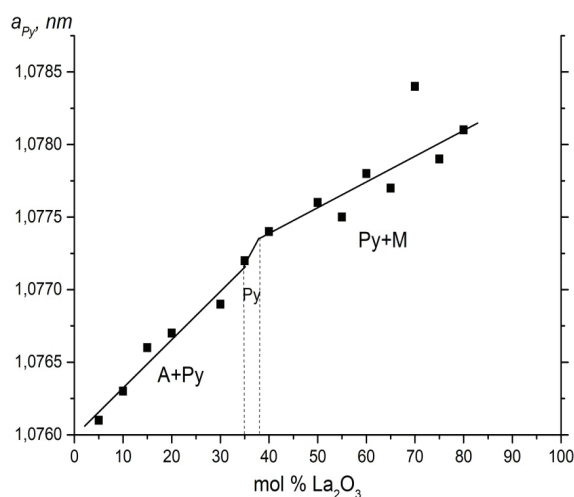


**Рис. 1.** Ізотермічний переріз діаграми стану системи  $La_2O_3-ZrO_2-HfO_2$  при температурі 1100 °С (o – однофазні, ● – двофазні зразки)

**Fig. 1.** Isothermal section of the  $La_2O_3-ZrO_2-HfO_2$  phase diagram at 1100 °С (o – single-phase, ● – two-phase samples)

Спираючись на власні попередні дослідження [16] було встановлено, що в дослідженій системі разом із пониженням температури від 1500 до 1100 °С спостерігається зменшення кількості фазових полів. Ймовірно це пов'язано з тетрагонально-моноклінним перетворенням  $M \leftrightarrow T$ . При зазначеній температурі в системі  $ZrO_2-HfO_2-La_2O_3$  утворюються три ряди неперервних твердих розчинів різної протяжності на основі: моноклінної (M) модифікації  $ZrO_2(HfO_2)$ , гексагональної (A) модифікації  $La_2O_3$ , а також упорядкованої структури типу пірохлору  $Py-La_2Zr_2O_7(La_2Hf_2O_7)$ .

Найбільшу площу дослідженого ізотермічного перерізу з урахуванням гетерофазних областей займають кубічні тверді розчини на основі впорядкованої структури типу пірохлору. Зазначена область гомогенності розташована в концентраційному інтервалі 35–38 мол%  $\text{La}_2\text{O}_3$  вздовж променя  $\text{La}_2\text{O}_3$ –(50 мол%  $\text{ZrO}_2$ –50 мол%  $\text{HfO}_2$ ). Параметри елементарних комірок впорядкованої структури типу пірохлору змінюються від  $a = 1,0761$  нм для двофазного складу (M+Py) 47,5 мол%  $\text{ZrO}_2$ –47,5 мол%  $\text{HfO}_2$ –5 мол%  $\text{La}_2\text{O}_3$  до  $a = 1,0772$  нм для граничного складу твердого розчину та до  $a = 1,0781$  нм для гетерогенного складу (A+Py) 10 мол%  $\text{ZrO}_2$ –10 мол%  $\text{HfO}_2$ –80 мол%  $\text{La}_2\text{O}_3$  зразків вздовж променя  $\text{La}_2\text{O}_3$ –(50 мол%  $\text{ZrO}_2$ –50 мол%  $\text{HfO}_2$ ). Концентраційна залежність параметрів елементарних комірок упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору представлена на рис. 2. З представленої залежності слідує, що параметр елементарних комірок упорядкованої кубічної фази зі структурою типу пірохлору (Py) збільшується з підвищенням вмісту оксиду лантану.



**Рис. 2.** Концентраційна залежність параметрів елементарних комірок фази зі структурою типу пірохлору (Py) вздовж променя  $\text{La}_2\text{O}_3$ –(50 мол%  $\text{ZrO}_2$ –50 мол%  $\text{HfO}_2$ )

**Fig. 2.** Concentration dependence of unit cell parameters of pyrochlore-type (Py) solid solutions along the  $\text{La}_2\text{O}_3$ –(50 mol%  $\text{ZrO}_2$ –50 mol%  $\text{HfO}_2$ ) constant ratio line

З використанням відомостей з літературних джерел встановлено, що утворення неперервного ряду твердих розчинів на основі впорядкованої фази зі структурою типу пірохлору є характерним для систем рядів  $\text{ZrO}_2$ – $\text{La}_2\text{O}_3$ – $\text{Ln}_2\text{O}_3$  [17-19] та  $\text{ZrO}_2$ – $\text{HfO}_2$ – $\text{Ln}_2\text{O}_3$  [20] ( $\text{Ln}=\text{Nd}$ – $\text{Gd}$ ). З пониженням температури у всіх зазначених системах буде спостерігатись звуження концентраційного інтервалу зазначеного неперервного ряду.

Вздовж граничної подвійної системи  $\text{ZrO}_2$ – $\text{HfO}_2$  утворюється неперервний ряд твердого розчину на основі моноклінної структури вихідних компонентів.



Таблиця

Хімічний та фазовий (за даними РФА) склади системи  $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  після термообробки зразків при 1100 °С протягом 11700 годин

Table

Chemical content and phase composition (by XRD) of the  $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  system after 11700 hours at 1100 °C

Хімічний склад, мол%			Фазовий склад	Параметри елементарних комірок фаз, нм ( $a \pm 0,0002$ нм)						
$\text{ZrO}_2$	$\text{HfO}_2$	$\text{La}_2\text{O}_3$		<A*>		Py	<M>			
				a	c	a	a	b	c	$\beta, ^\circ$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Промінь $\text{La}_2\text{O}_3$ -(50 мол, $\text{ZrO}_2$ % -50 мол% $\text{HfO}_2$ )										
0	0	100	<A*>	0,6513	0,3846	-	-	-	-	-
5	5	90	<A*>	0,6535	0,3838	-	-	-	-	-
7,5	7,5	85	Py+<A*>	0,6517	0,3836	-	-	-	-	-
10	10	80	Py+<A*>	0,6535	0,3854	1,0781	-	-	-	-
12,5	12,5	75	Py+<A*>	0,6518	0,3842	1,0779	-	-	-	-
15	15	70	Py+<A*>	0,6534	0,3847	1,0784	-	-	-	-
17,5	17,5	65	Py+<A*>	0,6520	0,3834	1,0777	-	-	-	-
20	20	60	Py+<A*>	0,6522	0,3849	1,0778	-	-	-	-
22,5	22,5	55	Py+<A*>	0,6508	0,3848	1,0775	-	-	-	-
25	25	50	Py+<A*>	0,6501	0,3844	1,0760	-	-	-	-
30	30	40	Py+<A*>	0,6549	0,3840	1,0774	-	-	-	-
32,5	32,5	35	Py	-	-	1,0772	-	-	-	-
35	35	30	Py+<M>	-	-	1,0769	-	-	-	-
40	40	20	Py+<M>	-	-	1,0767	0,5003	0,5119	0,5138	94,65
42,5	42,5	15	Py+<M>	-	-	1,0766	0,5083	0,5199	0,5218	94,85
45	45	10	Py+<M>	-	-	1,0763	0,5110	0,4785	0,5692	98,13
47,5	47,5	5	Py+<M>	-	-	1,0761	0,5119	0,4769	0,5721	98,46
50	50	0	<M>	-	-	-	0,5180	0,4671	0,6044	98,16

\*) При заданих умовах охолодження гексагональна модифікація A- $\text{La}_2\text{O}_3$  у вказаних складах гідратує, тому замість неї спостерігали утворення гексагональної модифікації A- $\text{La}(\text{OH})_3$ .

Позначення фаз: <M> – тверді розчини на основі моноклінної модифікації  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{HfO}_2$ ); Py – впорядкована фаза зі структурою типу пірохлору  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ )

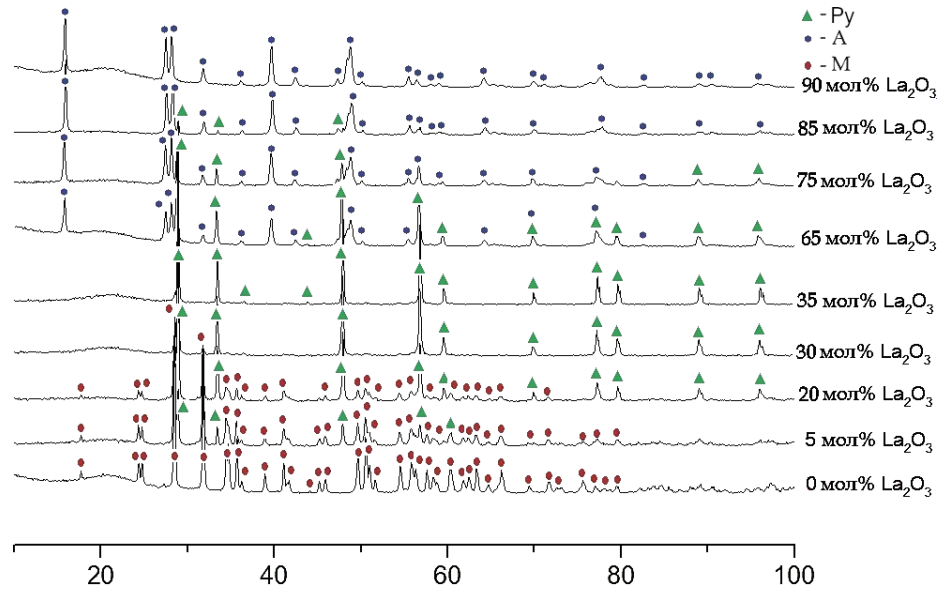


Рис. 3. Дифрактограми зразків системи  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$  з термообробкою при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 3. XRD patterns of the  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$  system samples after heat treatment at  $1100\text{ }^\circ\text{C}$

Значної розчинності оксиду лантану в зазначеній кристалічній ґратці не спостерігається. Встановлено, що кількість кубічної фази (Pu) в гетерогенних зразках (M+Pu) становить 35 %, 72 %, 86 %, 94 %, 98 % для відповідних складів 5 мол%, 10 мол%, 15 мол%, 20 мол%, 30 мол%  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Визначений об'єм елементарних комірок моноклінної структури змінюється від  $V = 0,144\text{ nm}^3$  для зразка 50 мол%  $\text{ZrO}_2 - 50\text{ мол}\% \text{HfO}_2 - 0\text{ мол}\% \text{La}_2\text{O}_3$  до  $V = 0,131\text{ nm}^3$  для гетерогенного зразка (Pu+M) 40 мол%  $\text{ZrO}_2 - 40\text{ мол}\% \text{HfO}_2 - 20\text{ мол}\% \text{La}_2\text{O}_3$ .

Дифрактограми зразків системи  $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  після їх термообробки за температури  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  представлено на рис. 3. В куті з високим вмістом оксиду лантану  $\text{La}_2\text{O}_3$  утворюється область гомогенності на основі гексагональної модифікації A- $\text{La}_2\text{O}_3$ . Межі зазначеної області визначають однофазний 5 мол%  $\text{ZrO}_2 - 5\text{ мол}\% \text{HfO}_2 - 90\text{ мол}\% \text{La}_2\text{O}_3$  та двофазний (Pu+M) 7,5 мол%  $\text{ZrO}_2 - 7,5\text{ мол}\% \text{HfO}_2 - 85\text{ мол}\% \text{La}_2\text{O}_3$  складів (таблиця, рис. 3). В дослідженій системі повинні утворюватися тверді розчини на основі A- $\text{La}_2\text{O}_3$ , однак оксид лантану у атмосфері повітря гідратує, тому замість гексагональної (A) фази  $\text{La}_2\text{O}_3$  при зазначених режимах охолодження на дифрактограмах спостерігали характерні для гідроксиду лантану  $\text{La}(\text{OH})_3$  піки. Параметри елементарних комірок  $\text{La}(\text{OH})_3$  змінюються від  $a = 0,6535\text{ nm}$ ,  $c = 0,3838\text{ nm}$ ,  $c/a = 0,587$  для граничного складу твердого розчину до  $a = 0,6549\text{ nm}$ ,  $c = 0,3840\text{ nm}$ ,  $c/a = 0,586$  для гетерогенного складу 30 мол%  $\text{ZrO}_2 - 30\text{ мол}\% \text{HfO}_2 - 40\text{ мол}\% \text{La}_2\text{O}_3$ .

## ВИСНОВОК

Дослідження фазових рівноваг в потрійній системі  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$  при температурі 1100 °С показало, що утворення нових фаз в системі не відбувається. Ізотермічний переріз потрійної діаграми стану системи  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$  при 1100 °С характеризується утворенням трьох областей гомогенності на основі модифікацій А- $\text{La}_2\text{O}_3$  та М- $\text{HfO}_2$ , а також упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору (Ру). Зазначені області гомогенності розділені між собою широкими гетерогенними областями (F+Ру) і (Ру+М), відповідно.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Kablov E.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Shilov A.L., Karachevtsev F.N., Medvedev P.N.* Vaporization and thermodynamics of ceramics in the  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$  system // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2020. – Vol. 34. – e8693. <https://doi.org/10.1002/rcm.8693>
2. *Roy C.K., Noor-A-alam M., Choudhuri A.R., Ramana C.V.* Synthesis and microstructure of  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{HfO}_2$  ceramics // *Ceram. Int.* – 2012. – Vol. 38, N 3. – P. 1801–1806.
3. *Li C., Ma Y., Xue Z., Yang Y., Chen J., Guo H.* Effect of Y doping on microstructure and thermophysical properties of yttria stabilized hafnia ceramics // *Ceram. Int.* – 2018. – Vol. 44, N 15. – P. 18213–18221.
4. *Morozova L.V., Kalinina, M.V., Panova, T.I., Popov V.P., Drozdova I.A., Shilova O.A.* Synthesis of the study of solid solutions based on the  $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3(\text{CeO}_2)$  system // *Glass Phys. Chem.* – 2017. – Vol. 43. – P. 464–470. <https://doi.org/10.1134/S1087659617050133>
5. *Lehan J.P., Mao Y., Bovard B.G., Macleod H.A.* Optical and microstructural properties of hafnium dioxide thin films // *Thin Solid Films.* – 1991. – Vol. 203, N 2. – P. 227–250. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(91\)90131-G](https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90131-G)
6. *Nishide T., Honda S., Matsuura M., Ide M.* Surface, structural and optical properties of sol-gel derived  $\text{HfO}_2$  films // *Thin Solid Films.* – 2000. – Vol. 371, N 1. – P. 61–65. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01010-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01010-5)
7. *Vinogradov V.* Synthesis of a rare-earth doped hafnia hydrosol: towards injectable luminescent nanocolloids // *Colloids Surf. B Biointerfaces* – 2017. – Vol. 154. – P. 21–26.
8. *Bakan E., Vaßen R.* Ceramic Top Coats of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings: Materials, Processes, and Properties // *J. Therm. Spray Technol.* – 2017. – Vol. 26, N 992. – P. 1010. <https://doi.org/10.1007/s11666-017-0597-7>
9. *Lakiza S., Hrechanyuk M., Red'ko V.* The Role of Hafnium in Modern Thermal Barrier Coatings // *Powder. Metall. Met. Ceram.* – 2021. – Vol. 60. – P. 78–89. <https://doi.org/10.1007/s11106-021-00217-1>
10. *Cheyne M.C., Pokrant S., Tichelaar F.D., Rouvire J.L.* Crystal structure and band gap determination of  $\text{HfO}_2$  thin films // *J. Appl. Phys.* – 2007. – Vol. 101, N 5. – P. 54101. <https://doi.org/10.1063/1.2697551>
11. *Shevchenko A.V., Lopato L.M., Tkachenko V.D., Ruban A.K.* Interaction of hafnium and zirconium dioxides // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* – 1987. – Vol. 23, N 2. – P. 259–263. (in Russian)
12. *Andrievskaya E.R., Gerasimiyuk G.I., Kornienko O.A., Samelyuk A.V., Lopato L.M., Red'ko V.P.* Phase equilibria in the  $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$  system at 1500 °С // *Powder. Metall. Met. Ceram.* – 2006. – Vol. 45. – P. 448–456. <https://doi.org/10.1007/s11106-006-0105-y>
13. *Rouanet A.* Contribution a l'etude des systemes zirconia - oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion: Memoire de these // *Rev. Intern. Hautes Temper. Refract.* – 1971. – Vol. 8, N 2. – P. 161–180.
14. *Андрієвська О.Р.* Фазові рівноваги в системах оксидів гафнію, цирконію, ітрію з оксидами рідкісноземельних елементів // К.: «Наукова думка». – 2010. – 470 с.
15. *Bastide B., Odier P., Coutures J.P.* Phase equilibrium and martensitic transformation in lanthana – doped zirconia // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1988. – Vol. 71, N 6. – P. 449–453.
16. *Kornienko, O., Yurchenko, Yu., Olifan, O., Samelyuk, A., Zamula, M., Pavlenko, O.* Phase relation studies in the  $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  system at 1250 °С and 1500 °С // *Chem. Thermodyn. Therm. Anal.* – 2024. – Vol. 16. – P.100144. <https://doi.org/10.1016/j.ctta.2024.100144>
17. *Kornienko O.A., Bykov A.I., Andrievskaya E.R.* Phase Equilibria in the  $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$  system at 1100 °С // *Powder. Metall. Met. Ceram.* – 2020. – Vol. 59, N 3–4. – P. 224–231. <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00154-5>

18. Andrievskaya E.R., Kornienko O.A., Bykov A.I., Sameliuk A.V. Phase equilibria in the  $ZrO_2$ - $La_2O_3$ - $Gd_2O_3$  system at 1600 °C // Powder. Metall. Met. Ceram. – 2020. – Vol. 58, N 11–12. – P. 714–724. <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00128-7>
19. Kornienko O.A., Andrievskaya O.R., Bykov O.I., Sameljuk A.V., Bataiev Yu.M. Phase equilibrium in systems based on oxides of zirconium, lanthanum and samarium // J. Eur. Ceram. Soc. – 2021. – Vol. 41. – P. 3603–3613. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.004>
20. Юрченко Ю.В., Корнієнко О.А., Корічев С.Ф., Юшкевич С.В. Ізотермічний переріз потрійної діаграми стану системи  $ZrO_2$ - $HfO_2$ - $Eu_2O_3$  за температури 1100 °C // Вісник ОНУ. Хімія. – 2023. – Т. 28, № 2 (85) – С. 72–82. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2\(85\).286605](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2(85).286605)

Стаття надійшла до редакції 08.10.2024

**Yu. V. Yurchenko, S. F. Korichev, H. K. Barshchevskaya, K. I. Zabiya**  
Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the NAS of Ukraine  
3 Omeliana Pritzaka St, Kyiv, 03680, Ukraine; e-mail: y.yurchenko@ipms.kyiv.ua

### ISOTHERMAL SECTION OF THE $La_2O_3$ - $ZrO_2$ - $HfO_2$ TERNARY DIAGRAM AT 1100 °C

The phase equilibria in the system based on zirconium, hafnium, and lanthanum oxides were studied by XRD. Based on the obtained data, an isothermal section of the  $La_2O_3$ - $ZrO_2$ - $HfO_2$  ternary diagram at 1100 °C was constructed. The samples of different compositions were prepared from nitrate solutions by evaporation, drying, and calcination at 1100 °C. It was found that a decrease in the number of phase fields is observed in the studied system, along with a reduction in temperature from 1500 to 1100 °C. This is probably due to the tetragonal-monoclinic transformation  $M \leftrightarrow T$ . At this temperature, three series of continuous solid solutions of different lengths are formed in the  $ZrO_2$ - $HfO_2$ - $La_2O_3$  system based on: monoclinic (M,  $P2_1/C$  space group) modification of  $ZrO_2(HfO_2)$ , hexagonal (A,  $P-3m1$  space group) modification of  $La_2O_3$ , and an ordered pyrochlore-type structure (Py,  $Fd-3m$  space group) of  $La_2Zr_2O_7(La_2Hf_2O_7)$ . The solubility of  $La_2O_3$  in the monoclinic modification is less than 2 mol%. The formation of new phases in the studied system was not found. Cubic solid solutions based on an ordered structure, such as pyrochlore, occupy the largest area of the isothermal section studied, considering the heterophase regions. It was found that the region of homogeneity based on the ordered phase with a pyrochlore structure is located in the concentration range of 35–38 mol%  $La_2O_3$  along the  $La_2O_3$ -(50 mol%  $ZrO_2$ -50 mol%  $HfO_2$ ) constant ratio line. Along the same line, the unit cell parameters of the ordered pyrochlore type structure vary from  $a = 1.0761$  nm for the two-phase sample (M+Py) 47.5 mol%  $ZrO_2$  – 47.5 mol%  $HfO_2$  – 5 mol%  $La_2O_3$  to  $a = 1.0772$  nm for the boundary solid solution and to  $a = 1.0781$  nm for the heterogeneous composition (A+Py) 10 mol%  $ZrO_2$  – 10 mol%  $HfO_2$  – 80 mol%  $La_2O_3$ . It was found that the amount of cubic phase (Py) in heterogeneous samples (M+Py) is 35 %, 72 %, 86 %, 94 %, and 98 % for the corresponding compositions of 5 mol%, 10 mol%, 15 mol%, 20 mol%, and 30 mol%  $La_2O_3$ . The determined volume of unit cells of the monoclinic structure varies from  $V = 0.144$  nm<sup>3</sup> for the sample of 50 mol%  $ZrO_2$  – 50 mol%  $HfO_2$  – 0 mol%  $La_2O_3$  to  $V = 0.131$  nm<sup>3</sup> for the heterogeneous sample (A+Py) of 40 mol%  $ZrO_2$  – 40 mol%  $HfO_2$  – 20 mol%  $La_2O_3$ . From the dependence shown it follows that the unit cell parameter of an ordered cubic phase with a pyrochlore (Py) structure increases with increasing lanthanum oxide content.

**Keywords:** phase diagram, solid solutions, hafnium and zirconium dioxides, crystal lattice periods, functional ceramics.

## REFERENCES

1. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Shilov A.L., Karachevtsev F.N., Medvedev P.N. *Vaporization and thermodynamics of ceramics in the  $Sm_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$  system*. Rapid Commun. Mass Spectrom., 2020, vol. 34, pp. 8693-8704. <https://doi.org/10.1002/rcm.8693>
2. Roy C.K., Noor-A-Alam M., Choudhuri A.R., Ramana C.V. *Synthesis and microstructure of  $Gd_2O_3$ -doped  $HfO_2$  ceramics*. Ceram. Int., 2012, vol. 38, no 3, pp. 1801-1806.
3. Li C., Ma Y., Xue Z., Yang Y., Chen J., Guo H. *Effect of Y doping on microstructure and thermophysical properties of yttria stabilized hafnia ceramics*. Ceram. Int., 2018, vol. 44, no 15, pp. 18213-18221.
4. Morozova L.V., Kalinina, M.V., Panova, T.I., Popov V.P., Drozdova I.A., Shilova O.A. *Synthesis of the study of solid solutions based on the  $ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3(CeO_2)$  system*. Glass Phys. Chem., 2017, vol. 43, pp. 464-470. <https://doi.org/10.1134/S1087659617050133>
5. Lehan J.P., Mao Y., Bovard B.G., Macleod H.A. *Optical and microstructural properties of hafnium dioxide thin films*. Thin Solid Films, 1991, vol. 203, no 2, pp. 227-250. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(91\)90131-G](https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90131-G)
6. Nishide T., Honda S., Matsuura M., Ide M. *Surface, structural and optical properties of sol-gel derived  $HfO_2$  films*. Thin Solid Films, 2000, vol. 371, no 1, pp. 61-65. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01010-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01010-5)
7. Vinogradov V. *Synthesis of a rare-earth doped hafnia hydrosol: towards injectable luminescent nanocolloids*. Colloids Surf. B Biointerfaces, 2017, vol. 154, pp. 21-26.
8. Bakan E., Vaßen R. *Ceramic Top Coats of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings: Materials, Processes, and Properties*. J. Therm. Spray Technol., 2017, vol. 26, no 992, pp. 1010. <https://doi.org/10.1007/s11666-017-0597-7>
9. Lakiza S., Hrechanyuk M., Red'ko V. *The Role of Hafnium in Modern Thermal Barrier Coatings*. Powder. Metall. Met. Ceram., 2021, vol. 60, pp. 78-89. <https://doi.org/10.1007/s11106-021-00217-1>
10. Cheynet M.C., Pokrant S., Tichelaar F.D., Rouvire J.L. *Crystal structure and band gap determination of  $HfO_2$  thin films*. J. Appl. Phys., 2007, vol. 101, no 5, pp. 54101. <https://doi.org/10.1063/1.2697551>
11. Shevchenko A.V., Lopato L.M., Tkachenko V.D., Ruban A.K. *Interaction of hafnium and zirconium dioxides*. Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 1987, vol. 23, no 2, pp. 259-263. (in Russian)
12. Andrievskaya E.R., Gerasimiyuk G.I., Kornienko O.A., Samelyuk A.V., Lopato L.M., Red'ko V.P. *Phase equilibria in the  $HfO_2-ZrO_2-CeO_2$  system at 1500 °C*. Powder. Metall. Met. Ceram., 2006, vol. 45, pp. 448-456. <https://doi.org/10.1007/s11106-006-0105-y>
13. Rouanet A. *Contribution a l'etude des systemes zirconia - oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion: Memoire de these*. Rev. Intern. Hautes Temper. et Refract., 1971, vol. 8, no 2, pp. 161-180.
14. Andrievskaya E.R. *Phase equilibria in systems of hafnium, zirconium, yttrium oxides with oxides of rare earth elements*. Kyiv: "Naukova Dumka", 2010, 470 p. (in Russian)
15. Bastide B., Odier P., Coutures J.P. *Phase equilibrium and martensitic transformation in lanthana – doped zirconia*. J. Am. Ceram. Soc. 1988, vol. 71, no 6, pp. 449-453.
16. Kornienko, O., Yurchenko, Yu., Olifan, O., Samelyuk, A., Zamula, M., Pavlenko, O. *Phase relation studies in the  $ZrO_2-HfO_2-La_2O_3$  system at 1250 °C and 1500 °C*. Chem. Thermodyn. Therm. Anal., 2024, vol. 16, pp.100144-100174. <https://doi.org/10.1016/j.ctta.2024.100144>
17. Kornienko O.A., Bykov A.I., Andrievskaya E.R. *Phase Equilibria in the  $ZrO_2-La_2O_3-Sm_2O_3$  system at 1100 °C*. Powder. Metall. Met. Ceram., 2020, vol. 59, no 3-4, pp. 224-231. <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00154-5>
18. Andrievskaya E.R., Kornienko O.A., Bykov A.I., Sameliuk A.V. *Phase equilibria in the  $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$  system at 1600 °C*. Powder. Metall. Met. Ceram., 2020, vol. 58, no 11-12, pp. 714-724. <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00128-7>
19. Kornienko O.A., Andrievskaya O.R., Bykov O.I., Sameljuk A.V., Bataiev Yu.M. *Phase equilibrium in systems based on oxides of zirconium, lanthanum and samarium*. J. Eur. Ceram. Soc., 2021, vol. 41, pp. 3603-3613. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.004>
20. Yurchenko Yu.V., Kornienko O.A., Korichev S.F., Yushkevych S.V. *Isothermal section of the  $ZrO_2-HfO_2-Eu_2O_3$  ternary diagram at 1100 °C*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2023, vol. 28, no 2, pp. 72-82. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2\(85\).286605](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2(85).286605) (in Ukrainian)

УДК: 543.4:535.6

**І. А. Кіртока, Є. О. Шевченко, О. М. Жуковецька, Д. В. Снігур**  
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова  
вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082, Україна; e-mail: 270892denis@gmail.com

## УТВОРЕННЯ ТА ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ІОННОГО АСОЦІАТУ ТЕТРАЙОДОКАДМІАТУ(II) З ХІНАЛЬДІНОВИМ ЧЕРВОНИМ

У даній роботі вивчено та оптимізовано умови взаємодії в хімічній системі «Кадмій(II):йодид-іон:катион хінальдінового червоного (QR)». Визначені оптимальні умови утворення іонного асоціату: рН 4,5; концентрація йодид-іонів в системі –  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, а для стабілізації продукту взаємодії необхідно вводити 1 мл 10 об.% розчину Тритону X-100. Класичними спектрофотометричними методами визначено стехіометричний склад іонного асоціату, на основі чого запропоновано його формулу  $(QR)_2[CdI_4]$ . Розраховані хіміко-аналітичні характеристики аналітичної форми та встановлено, що градувальний графік лінійний в інтервалі концентрацій 0,2–2,25 мг/л Кадмію(II), а межі виявлення та визначення складають 0,06 мг/л та 0,2 мг/л відповідно.

**Ключові слова:** Кадмій(II), іонний асоціат, хінальдіновий червоний, спектрофотометрія, Тритон X-100.

Навколишнє середовище великих міст та індустріальних центрів, що характеризуються високою щільністю населення та концентрацією промислових, транспортних та комунальних об'єктів, зазнає потужного техногенного впливу. Отже, важливим завданням у сфері охорони навколишнього середовища є контроль за вмістом важких металів у матрицях різного складу, які найчастіше зазнають забруднення. Підвищений інтерес до методів визначення важких металів обумовлений екологічними причинами, оскільки в останні десятиліття відбувається збільшення їх вмісту в об'єктах довкілля. В свою чергу, одним із доступних і відносно дешевих є метод спектрофотометрії. У зв'язку з цим розробка простих, економічно доступних та чутливих спектрофотометричних методик визначення низки р- та d-елементів з використанням органічних реагентів залишається актуальним завданням. Серед іонів важких металів, Кадмій є одним з найбільш токсичних елементів, що потрапляють в екосистему в результаті промислової діяльності. Негативний вплив на здоров'я людини спостерігається вже при невеликому вмісті Кадмію, який здатний до накопичення у печінці та нирках.

На сьогоднішній день, існує значна кількість підходів до виявлення та кількісного визначення Кадмію, серед них важливе місце посідають спектрофотометричні методи у різноманітних модифікаціях. Існуючі спектрофотометричні методи визначення Кадмію(II) із застосуванням органічних реагентів хоча є високочутливими, проте залишаються маловибірковими [1-3]. Для підвищення чутливості та селективності застосовують методи розділення та концентрування. Особливістю, яку використовують для розробки екстракційно-спектрофотометричних методик визначення Кадмію є його здатність до утворення комплексних аніонів із галогенід-іонами складу  $[CdHal_3]^-$  або  $[CdHal_4]^{2-}$ , котрі можуть утворювати іонні асоціати із катіонними барвниками. Окремо розвиваються методи атомної спек-

троскопії для визначення Кадмію, зокрема атомно-абсорбційні, оптико-емісійні з індуктивно-зв'язаною плазмою та мас-спектрометричні [4-7]. Варто зазначити, що для покращення аналітичних характеристик перерахованих спектроскопічних методів застосовують різноманітні екстракційні методи, в тому числі методи міцелярної екстракції та модифікації мікроекстракційних підходів [8-10].

Виходячи з вище викладеного, метою даної роботи є дослідження та оптимізація умов утворення іонного асоціату йодидного комплексу Кадмію(II) з катіонним барвником хінальдіновим червоним.

### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Спектри світлопоглинання в інтервалі довжин хвиль 300÷600 нм реєстрували за допомогою спектрофотометру Spеcоrd 200 (Analytic Jena, Німеччина) в кварцових кюветках з товщиною поглинаючого шару 1, 2 та 3 см. Кислотність досліджуваних розчинів контролювали рН-метром рН-150 зі скляним комбінованим електродом ЕСК-106-03.

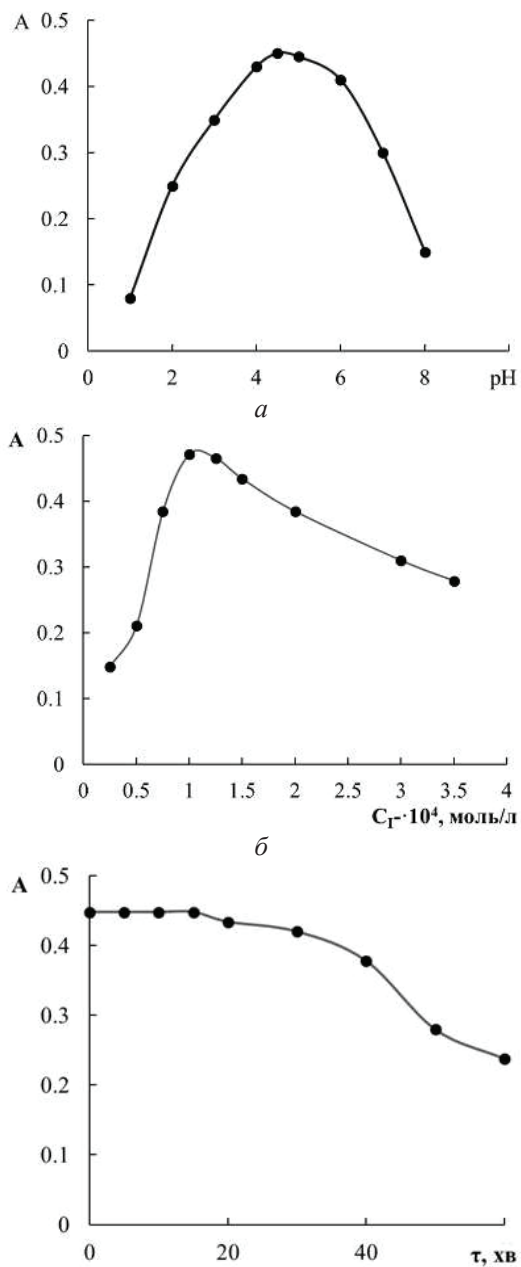
Вихідний розчин катіонного барвника хінальдінового червоного (QR) з концентрацією  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л готували розчиненням точної наважки реагенту в етанолі. Розчин Кадмію(II) з концентрацією  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л готували розчиненням наважки кадмій(II) нітрату тетрагідрату у воді, доводили дистильованою водою до мітки та стандартизували титриметрично. Робочий розчин калій йодиду із концентрацією 0,1 моль/л готували із фіксаналу. Для стабілізації іонного асоціату (IA) використовували неіоногенну ПАР Тритон X-100 у вигляді 10 об.% розчину. Розчини із меншими концентраціями готували розведенням вихідних безпосередньо перед застосуванням. У роботі використовували реактиви кваліфікації не гірше ніж «х.ч.», необхідне рН середовища створювали розчинами мінеральних кислот, натрій гідроксиду та універсальним буферним розчином.

Для оптимізації умов утворення IA розчини Cd(II), KI та QR з концентрацією в інтервалі  $1 \cdot 10^{-6}$ ÷ $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л, змішували у різних мольних співвідношеннях, в інтервалі рН 1 ÷ 8, а для стабілізації комплексу в розчині вводили 1 мл 10 об.% розчину Тритону X-100 та реєстрували оптичну густину. Стехіометрію продуктів взаємодії встановлювали класичними спектрофотометричними методами (методом молярних відношень та зсуву рівноваги).

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Відомо, що барвник QR у водному розчині в широкому інтервалі кислотності існує в катіонній формі з максимумом поглинання при 524-528 нм. Взаємодія в системі «Cd(II):I:QR» супроводжується батохромним зсувом смуги поглинання до 605-610 нм. Досліджено вплив ряду параметрів на утворення IA (рис. 1).

Як видно з рис. 1а, оптимальне рН становить 4,5. При цьому зменшення оптичної густини при збільшенні рН пов'язане із гідролізом Cd(II), а зменшення світлопоглинання у кислому середовищі пояснюється утворенням нереакційноздатної протонованої форми QR, що призводить зменшення виходу IA Також було встановлено, що для запобігання осадженню IA в систему потрібно вводити 1 мл 10об.% розчину Тритону X-100. З рис. 1б видно, що максимальний вихід IA спостерігається при введенні в систему  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л йодидів. При більшій концен-



**Рис. 1.** Вплив різних факторів на утворення ІА в системі «Cd(II):I:QR»: а) рН; б) концентрація іодид-іонів; в) час;  $C_{Cd} = 8,75 \cdot 10^{-6}$  моль/л;  $C_{QR} = 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $l = 3$  см,  $\lambda = 610$  нм.

**Fig. 1.** The influence of various factors on ionic pair formation: а) pH; б) concentration of iodides; в) time;  $C_{Cd} = 8.75 \cdot 10^{-6}$  mol/L;  $C_{QR} = 5 \cdot 10^{-5}$  mol/L;  $l = 3$  cm,  $\lambda = 610$  nm.



трації йодидів, ймовірно, на процес утворення кадмієвого ІА накладається процес утворення йодидної солі QR, що пригнічує вихід аналітичної форми. Виходячи з даних наведених на рис. 1в розвиток забарвлення відбувається майже миттєво після зливання реагентів, а світлопоглинання залишається сталим щонайменше 30 хвилин.

Стехіометрію продукту взаємодії визначали класичними спектрофотометричними методами (рис. 2).

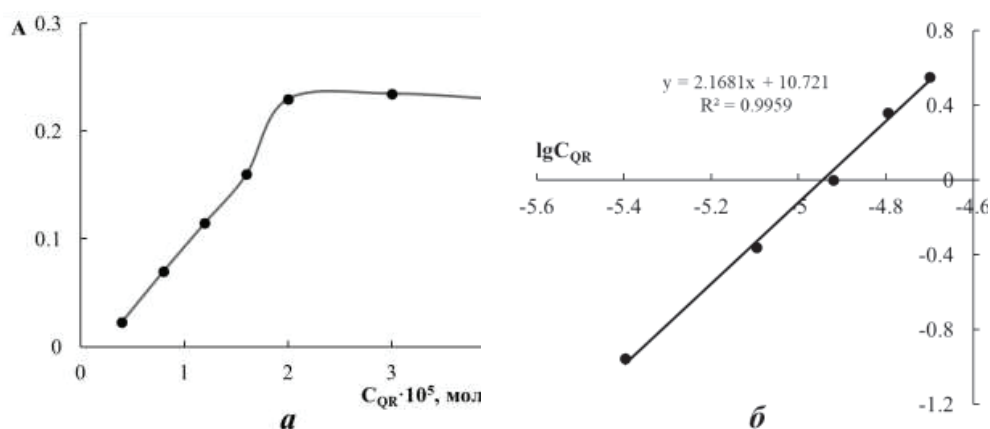


Рис. 2. Встановлення складу ІА, який утворюється в системі «Cd(II):I:QR»: а) метод молярних відношень; б) метод зсуву рівноваги;  $C_{Cd} = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $l = 2$  см,  $\lambda = 610$  нм.

Fig. 2. Establishing the stoichiometry of ionic pair formed in the system «Cd(II):I:QR»: a) molar ratio method; b) equilibrium shift method;  $C_{Cd} = 1 \cdot 10^{-5}$  mol/L;  $l = 2$  cm,  $\lambda = 610$  nm.

Як видно з рис. 2(а, б) до складу ІА входить два катіони QR, що можливе у випадку утворення аніонного комплексу  $[CdI_4]^{2-}$ , отже склад ІА можна представити формулою  $(QR)_2[CdI_4]$ .

Досліджено селективність запропонованого методу. Встановлено, що іони лужних та лужноземельних металів не заважають визначенню Cd(II) у вигляді ІА з QR. Наступні іони не впливають на визначення Cd(II) у таких молярних співвідношеннях: 1:5000 ( $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ), 1:1000 ( $Cu^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ). Для маскування заважаючих катіонів придатні трилон Б, лимонна кислота та натрій фторид.

В оптимальних умовах побудовано калібрувальний графік для спектрофотометричного визначення Cd(II), а аналітичні характеристики розробленої методики узагальнено в табл. 1.

Як видно з табл. 1, градувальний графік є лінійним в широкому інтервалі концентрацій та характеризується низькою межею виявлення – 0,06 мг/л. Методику апробовано при аналізі модельного розчину (0,5 мг/л Cd(II)) та знайдено  $0,48 \pm 0,03$  мг/л із відносним стандартним відхиленням 4,7%.

Таблиця 1

Аналітичні характеристики розробленої методики

Table 1

Analytical characteristics of the developed method

Рівняння регресії	$A = 0,5145 C_{\text{Cd(II)}} - 0,0543$
R <sup>2</sup>	0,9998
Лінійність, мг/л	0,20–2,25
Межа виявлення, LOD ( $3\sigma_b/b$ ), мг/л	0,06
Межа визначення, LOQ ( $10\sigma_b/b$ ), мг/л	0,20

Таким чином, в даній роботі визначені оптимальні умови утворення іонно-асоціату в системі «Cd(II):Γ:QR»: рН 4,5; концентрація йодид-іонів в системі –  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, а для стабілізації продукту взаємодії необхідно вводити 1 мл 10 об.% розчину Тритону Х-100. Класичними спектрофотометричними методами визначено стехіометричний склад іонного асоціату, на основі чого запропоновано його формулу  $(QR)_2[CdI_4]$ . Розраховані хіміко-аналітичні характеристики аналітичної форми та встановлено, що градувальний графік лінійний в інтервалі концентрацій 0,2–2,

25 мг/л Кадмію(II), а межі виявлення та визначення складають 0,06 мг/л та 0,2 мг/л відповідно.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой области в неорганическом анализе: пер. с польск. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 711 с.
2. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М.: Наука, 1982. – 230 с.
3. Костенко Е.Е., Штокало М.И. Твердофазная спектрофотометрия – эффективный метод определения тяжелых металлов в пищевых объектах // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59, № 12. – С. 1276–1282.
4. Duan X., Liu S., Gao W., Sun J. Determination of cadmium in water samples by fast pyrolysis – Chemical vapor generation atomic fluorescence spectrometry using titanium hydride powder as a hydrogen source // Spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2019. – Vol. 162. – An 105720. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.105720>
5. Aguirre M.A., Canals A., López-García I., Hernández-Córdoba M. Determination of cadmium in used engine oil, gasoline and diesel by electrothermal atomic absorption spectrometry using magnetic ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction // Talanta. – 2020. – Vol. 220. – An 121395. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121395>
6. Zhang N., Shen K., Yang X., Li Z., Zhou T., Zhang Y., Sheng Q., Zheng J. Simultaneous determination of arsenic, cadmium and lead in plant foods by ICP-MS combined with automated focused infrared ashing and cold trap // Food Chem. – 2018. – Vol. 264. – P. 462–470. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.05.058>
7. Bozorgzadeh E., Pasdaran A., Ebrahimi-Najafabad H. Determination of toxic heavy metals in fish samples using dispersive micro solid phase extraction combined with inductively coupled plasma optical emission spectroscopy // Food Chem. – 2021. – Vol. 346. – An 128916. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128916>
8. Snigur D., Azooz E., Zhukovetska O., Guzenko O., Mortada W. Recent innovations in cloud point extraction towards a more efficient and environmentally friendly procedure // Trends Anal. Chem. – 2023. – Vol. 164. – An 117113. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117113>

- Zgola-Grześkowiak A., Grześkowiak T. Dispersive liquid-liquid microextraction. // Trends Anal. Chem. – 2011. – Vol. 30. – P. 1382–1399. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.04.014>
- Campillo N., Gavazov K., Vicas P., Hagarova I., Andruch V. Liquid-phase microextraction // Appl. Spectrosc. Rev. – 2020. – Vol. 55. – P. 307–326. <https://doi.org/10.1080/05704928.2019.1604537>

Стаття надійшла до редакції 03.10.2024

**I. A. Kirtoka, Ye. O. Schevchenko, O. M. Zhukovetska, D. V. Snigur**

Odesa I. I. Mechnikov National University, 2 Dvorianska St,  
Odesa, 65082, Ukraine; email: 270892denis@gmail.com

## FORMATION AND ANALYTICAL CHARACTERISTICS OF THE IONIC PAIR OF TETRAIODOCADMIATE(II) WITH QUINALDINE RED

Among heavy metal ions, cadmium is one of the most toxic elements entering the ecosystem because of industrial activities. Today, there are a significant number of approaches to the detection and quantitative determination of Cadmium, among which spectrophotometric methods in various modifications occupy an important place, and to increase sensitivity and selectivity, pre concentration methods are used. A feature used to develop extraction-spectrophotometric methods for the determination of cadmium is its ability to form complex anions with halide ions of the composition  $[\text{CdHal}_3]^-$  and  $[\text{CdHal}_4]^{2-}$ , which can form ionic pairs with cationic dyes. In this work, the interaction conditions in the chemical system “Cadmium(II) : iodide ion : quinaldine red cation (QR)” were studied and optimized. The optimal conditions for the formation of the ionic pair were determined: pH 4.5; the concentration of iodide ions in the system is  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/L, and to stabilize the interaction product, 1 ml of a 10 vol.% solution of Triton X-100 must be introduced. The stoichiometric composition of the ionic associate was determined by classical spectrophotometric methods (molar ratio method and chemical equilibria shift method), which gives grounds to write the formula of the ionic pair in the following form  $(\text{QR})_2[\text{CdI}_4]$ . It is shown that the developed technique using an analytical form based on an ion pair  $(\text{QR})_2[\text{CdI}_4]$  is sufficiently selective. The chemical and analytical characteristics of the analytical form were calculated, and it was established that the calibration graph is linear in the concentration range of 0.2–2.25 mg/L of Cadmium(II), and the detection and determination limits are 0.06 mg/L and 0.2 mg/L, respectively.

**Keywords:** Cadmium(II), ionic pair, quinaldine red, spectrophotometry, Triton X-100.

## REFERENCES

- Marchenko Z., Bal'tshezhak M. *Metody spektrofotometrii v UF i vidimoy oblasti v neorganicheskom analize: per. s pol'sk.* [Methods spectrophotometry in the UV and visible range in inorganic analysis] Moscow, BINOM, Laboratoriya znaniy, 2007, 711 p. (in Russian).
- Ivanov V.M. *Geterotsiklicheskiye azotsoderzhashchiye azosoyedineniya.* [Heterocyclic nitrogen-containing azo compounds] Mocsow, Nauka, 1982, 230 p. (in Russian).
- Kostenko E.E., Shtokalo M.I. *Tverdofaznaya spektrofotometriya – jeffektivnyj metod opredelenija tjazhelyh metallov v pishhevyyh ob'ektah.* Zhurn. analit. himii, 2004, vol. 59, no 12, pp. 1276–1282. (in Russian)

4. Duan X., Liu S., Gao W., Sun J. *Determination of cadmium in water samples by fast pyrolysis – Chemical vapor generation atomic fluorescence spectrometry using titanium hydride powder as a hydrogen source*. *Spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2019, vol. 162, an 105720. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.105720>
5. Aguirre M.A., Canals A., López-García I., Hernández-Córdoba M. *Determination of cadmium in used engine oil, gasoline and diesel by electrothermal atomic absorption spectrometry using magnetic ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction*. *Talanta*, 2020, vol. 220, an 121395. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121395>
6. Zhang N., Shen K., Yang X., Li Z., Zhou T., Zhang Y., Sheng Q., Zheng J. *Simultaneous determination of arsenic, cadmium and lead in plant foods by ICP-MS combined with automated focused infrared ashing and cold trap*. *Food Chem.*, 2018, vol. 264, pp. 462–470. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.05.058>
7. Bozorgzadeh E., Pasdaran A., Ebrahimi-Najafabad H. *Determination of toxic heavy metals in fish samples using dispersive micro solid phase extraction combined with inductively coupled plasma optical emission spectroscopy*. *Food Chem.*, 2021, vol. 346, an 128916. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128916>
8. Snigur D., Azooz E., Zhukovetska O., Guzenko O., Mortada W. *Recent innovations in cloud point extraction towards a more efficient and environmentally friendly procedure*. *Trends Anal. Chem.*, 2023, vol. 164, an 117113. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117113>
9. Zgoła-Grzeškowiak A., Grzeškowiak T. *Dispersive liquid-liquid microextraction*. *Trends Anal. Chem.*, 2011, vol. 30, pp. 1382–1399. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.04.014>
10. Campillo N., Gavazov K., Vicas P., Hagarova I., Andruch V. *Liquid-phase microextraction*. *Appl. Spectrosc. Rev.*, 2020, vol. 55, pp. 307–326. <https://doi.org/10.1080/05704928.2019.1604537>

УДК 541.183:544.353.21

**Р. Є. Хома\*, Т. С. Беньковська**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,  
вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082, Україна  
\*e-mail: rek@onu.edu.ua

### **АДСОРБЦІЯ ПАРИ ВОДИ, ДІОКСИДУ СІРКИ ТА АМІАКУ ВОЛОКНИСТИМ МАТЕРІАЛОМ, ІМПРЕГНОВАНИМ ЦИТРАТ- МОНОЕТАНОЛАМОНІЙНИМИ БУФЕРНИМИ РОЗЧИНАМИ**

Робота присвячена дослідженню адсорбції пари води, діоксиду сірки та аміаку в статичних та динамічних умовах цитрат-моноетаноламонійними буферними системами, імпрегнованими на волокнистий носій при різному молярному співвідношенні моноетаноламін (МЕА) : лимонна кислота ( $H_3Cit$ ). Вміст води в повітряно та абсолютно "сухих" імпрегнованих волокнистих хемосорбентах (ІВХС) корелює зі вмістом МЕА у їх складі. Більшість ізотерм адсорбції пари  $H_2O$  зразками ІВХС за класифікацією IUPAC віднесено до V типу. В рамках теорії полімолекулярної адсорбції Брунауера-Еммета-Теллера проаналізовано ізотерми адсорбції, визначено величини ємності моношару та значення теплот адсорбції молекул води в першому шарі, а також оцінено питому поверхню адсорбату. Виявлено кореляції між структурно-адсорбційними характеристиками зразків ІВХС та вмістом МЕА. Відмічено характерні ділянки кривих десорбції води, які відповідають "негативному" гістерезису.

Абсолютно "сухі" зразки ІВХС здатні поглинати діоксид сірки за рахунок присутності "вільної" води або утворення сульфамідного N-S зв'язку. Виявлено вплив вмісту МЕА у складі ІВХС та відносної вологості та фізичну адсорбцію  $SO_2$  ними. Лише при  $P/P_s = 0,90$  спостерігається залежність між хімічно адсорбованим  $SO_2$  зразками ІВХС і вмістом МЕА на їх поверхні. Про конкуруючу адсорбцію  $H_2O$  та  $SO_2$  свідчать складні та відмінні одна від одної залежності адсорбції  $SO_2$  від відносного тиску при різних молярних співвідношеннях МЕА :  $H_3Cit$ .

**Ключові слова:** хемосорбція, гідратація, буферні системи, діоксид сірки, аміак, ізотерма.

Амонієві карбоксилати, в тому числі цитрати, є перспективними адсорбентами діоксиду сірки завдяки цінним властивостям: порівняно високій термічній стійкості, низькому тиску насиченої пари та хімічній "гнучкості" [1]. Відносно високі значення поглинальної здатності вказаних солей щодо  $SO_2$  зумовлені його фізичною та хімічною адсорбцією [1-3].

Для спорядження протигазових респіраторів виробниками використовуються протигазові елементи (ПГЕ), виготовлені із імпрегнованих волокнистих хемосорбентів (ІВХС), які мають переваги перед іонообмінними волокнистими матеріалами та активованими вугільними матеріалами [4-8].

Раніше нами детально були вивчені особливості кислотно-основних, електрохімічних властивостей та структурних характеристик водних розчинів моноетаноламін (МЕА) – лимонна кислота ( $H_3Cit$ ) [9], а також проведена оцінка кислотно-основної взаємодії при хемосорбції  $SO_2$  вказаними розчинами [10]; показана можливість застосування цитрат-моноетаноламонійних буферних розчинів при імпрегнуванні волокнистого носія (ВН) для виготовлення ІВХС, які здатні в залежності від обставин поглинати діоксид сірки та аміак [11].

Дана робота виконана в продовження систематичних досліджень адсорбційної здатності ІВХС щодо пари  $H_2O$ ,  $SO_2$  та  $NH_3$  в статичних і динамічних умовах та присвячена вивченню гідратаційних властивостей ІВХС на основі цитрат-моноетаноламонійних буферних систем (ІВХС-МЕА- $H_3Cit$ ), впливу води на фізичну та хімічну адсорбцію  $SO_2$  і  $NH_3$  ними.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для досліджень, подібно [12], як ВН використовували неткане голкопробивне полотно для фільтрації на основі лавсанового волокна (арт. 13В230 (550) Н6, ТУ 00306644.108-2000) товщиною 3,5 мм і поверхневою густиною  $400 \text{ г/м}^2$ . У порівняльних умовах досліджувалися зразки ВН, що містять МЕА та  $H_3Cit$ . Для приготування просочуючих розчинів із заданим молярним співвідношенням компонентів в мірну колбу ємністю 50 мл поміщали певний об'єм 6,0 М водного розчину МЕА, до якого додавали 25 мл 2,0 М водного розчину  $H_3Cit$ , ретельно перемішували і доводили дистильованою водою до мітки. Для дослідження впливу послідовності додавання компонентів на захисні властивості ІВХС порядок змішування компонентів змінювали.

Методика дослідження адсорбційних характеристик ІВХС-МЕА- $H_3Cit$  щодо  $SO_2$  та  $NH_3$  в статичних і динамічних умовах “сухими” та зволоженими зразками аналогічна [13, 14].

Характеристики отриманих зразків ІВХС-МЕА- $H_3Cit$  наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Характеристики просочуючих розчинів та ІВХС-МЕА- $H_3Cit$  на їх основі

Table 1

Characteristics of impregnating solutions and IFCS-MEA- $H_3Cit$

№ з/п	Мольне співвідношення МЕА : $H_3Cit$ (k)	рН просочуючого розчину		Вміст у складі ІВХС, моль/г			
		МЕА- $H_3Cit$	$H_3Cit$ -МЕА	$H_3Cit$	МЕА	$H_2O^*$	
						МЕА- $H_3Cit$	$H_3Cit$ -МЕА
1	2,83	6,48	6,74	1,80	5,10	6,57	7,74
2	2,87	6,57	6,98	1,80	5,16	5,88	7,34
3	2,90	6,80	7,28	1,80	5,23	5,43	6,95
4	2,94	7,14	7,74	1,80	5,29	4,66	6,51
5	2,95	7,68	7,90	1,80	5,31	4,64	6,26
6	2,98	8,71	8,35	1,80	5,36	4,11	6,07
7	2,99	8,80	8,80	1,80	5,38	3,91	5,90

\*вміст води в складі повітряно-сухих зразків ІВХС визначили гравіметрично

## РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

### Адсорбція води в статичних умовах

Як відомо [24, 26], при поглинанні кислих газів різними хемосорбентами на основі органічних амінів вода є не тільки реакційним середовищем, в якому здійснюються масообмінні і хемосорбційні процеси, але й неодмінним учасником останніх. У зв'язку з цим спочатку була досліджена гідратація зразків ІВХС-МЕА- $H_3Cit$ , отриманих шляхом імпрегнування ВН цитрат-моноетаноламонійними буферними розчинами. Згідно отриманим даним (табл. 1), вміст води у складі повітряно-сухих зразків ІВХС-МЕА- $H_3Cit$  нижче, ніж у ІВХС- $H_3Cit$ -МЕА, і антибатно залежить від вмісту МЕА в них, відповідно:

$$C_{H_2O} = 54,2 - 9,35 \cdot C_{МЕА}; R^2 = 0,9946; n = 7, \quad (1)$$

$$C_{H_2O} = 40,6 - 6,46 \cdot C_{МЕА}; R^2 = 0,9939; n = 7. \quad (2)$$

При вакуумуванні зразків ІВХС-МЕА- $H_3Cit$  (до залишкового тиску  $1,33 \cdot 10^{-3}$  кПа) вода в їх складі залишається за рахунок Н-зв'язування. Вміст  $H_2O$  та аміноспирту пов'язані такою залежністю:

$$C_{H_2O} = 34,5 - 6,39 \cdot C_{МЕА}; R^2 = 0,9988; n = 7. \quad (3)$$

На рис. 1 представлені ізотерми адсорбції пари води  $\alpha(H_2O) = f(P/P_s)$  зразками ІВХС-МЕА- $H_3Cit$  при різному стехіометричному співвідношенні компонентів в інтервалі  $P/P_s = 0 \div 0,98$ . Згідно з отриманими даними (рис. 1), збільшення вмісту N-вмісної органічної основи (окрім  $k = 2,90$  та  $2,95$ ) в просочуючих розчинах призводить до зростання гідрофільності отриманих зразків ІВХС, подібно до комплексних сполук  $NiCl_2$  з МЕА [14] та  $CuSO_4$  з поліетиленполіаміном [15], але на відміну від сполук  $NiCl_2$  з етилендіаміном (**EDA**) [16].

За класифікацією IUPAC ізотерми адсорбції води зразками 1 – 4, 6 та 7 відносяться до V типу, що описує сильну міжмолекулярну взаємодію адсорбент – адсорбат, а 5 – VI типу [17]. Адсорбція води починається з перших значень  $P/P_s$  для всіх зразків ІВХС; при цьому ізотерми мають помітні увігнуті частини. На зразках активованого вугілля [18] такі ділянки зумовлені існуванням ультрамікропористості або/та значною кількістю поверхневих активних центрів (кисневмісних функціональних груп) та переважною адсорбцією  $H_2O$  на них. При  $0,25 \leq P/P_s \leq 0,65$  адсорбція зростає майже лінійно зі збільшенням  $P/P_s$  згідно рівняння (4), параметри якого наведено в табл. 2.

$$\alpha(H_2O) = A_i + B_i \cdot P/P_s \quad (4)$$

При  $P/P_s \approx 0,75$  величина  $\alpha(H_2O)$  набуває максимального значення для всіх досліджених зразків ІВХС.

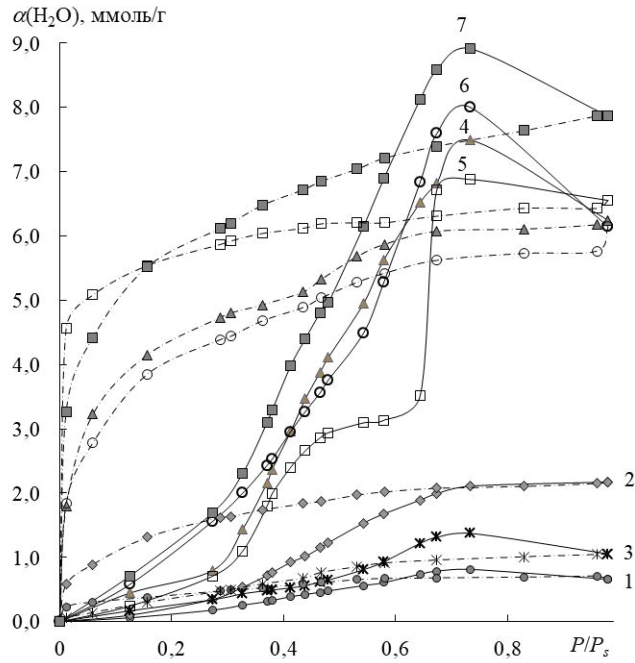


Рис. 1. Ізотерми адсорбції (суцільна лінія) та десорбції (пунктирна лінія) пари води зразками ІВХС-МЕА-Н<sub>3</sub>Сіт.

Fig. 1. Water vapor adsorption (solid line) and desorption (dotted line) isotherms by IFCS-MEA-H<sub>3</sub>Cit samples.

$k$ : 2,83 – 1; 2,87 – 2; 2,90 – 3; 2,94 – 4; 2,95 – 5; 2,98 – 6; 2,99 – 7.

Таблиця 2

Параметри рівняння (4)

Table 2

Parameters of equation (4)

Параметр	Номер зразку					
	1	2	3	4	6	7
$A_i$	-0,236	-0,84	-0,424	-3,49	-3,55	-3,58
$B_i$	1,5	4,27	2,41	15,6	15,8	18,1
$R^2$	0,9967	0,9970	0,9382	0,9969	0,9701	0,999
$n$	12	12	12	12	12	12



Очевидно, наявність максимумів на адсорбційних кривих зумовлена тим, що вода за рахунок Н-зв'язування вклинюється між іонами (молекулами) і утворює гідрати. При  $P/P_s > 0,75$  відбувається переструктуризація Н-зв'язків і "вільна" вода витісняється із поверхні зразків ІВХС-МЕА- $H_3Cit$ .

Згідно отриманим даним (табл. 2), для зразків **1-4** та **6, 7** константи рівняння (4) зв'язані між собою прямо пропорційною залежністю (5).

$$B_i = 0,4254 - 4,544 \cdot A_i; R^2 = 0,9869 \quad (5)$$

При цьому параметр  $B_i$  рівняння (4) змінюється симбатно з мольним співвідношенням МЕА :  $H_3Cit$ :

$$B_i = -299,1 + 106,2 \cdot k; R^2 = 0,9539. \quad (6)$$

Згідно літературним даним [9], при  $k \geq 2,83$  вміст цитрат ( $Cit^3-$ ) та гідроксид цитрат аніонів ( $HCit^2-$ ) відносно загального вмісту цитратів ( $Cit$ ) складає менше 9,00 та 0,50 %, відповідно, а вміст моноетаноламонійних катіонів відносно загального вмісту МЕА – менше 3,30 %;  $H_3Cit$  (>91,0 %) та МЕА (>97 %) зв'язані у вигляді іонного квартету  $\{NH_3CH_2CH_2OH\}_3\{HOC_3H_4(COO^-)_3\}$ . Збільшення  $k$  призводить до зростання вмісту вказаного асоціату.

Отримані ізотерми адсорбції проаналізовані за допомогою рівняння полімолекулярної адсорбції БЕТ [17]:

$$\alpha(H_2O) = \frac{\alpha_m \cdot C \cdot P/P_s}{(1 - P/P_s) \cdot [1 + (C - 1) \cdot P/P_s]} \quad (7)$$

де  $\alpha(H_2O)$  – величина адсорбції, ммоль/г;  $\alpha_m$  – ємність моношару, ммоль/г;  $P/P_s$  – відносний тиск адсорбату;  $C$  – константа, що характеризує енергію взаємодії адсорбату з адсорбентом у першому шарі адсорбованих молекул.

В табл. 3 подані параметри рівняння БЕТ, а також розраховані згідно рекомендацій [17] значення теплот адсорбції молекул води в першому шарі:

$$Q_1 = R \cdot T \cdot \ln C + Q_L, \quad (8)$$

де  $Q_1$  – теплота адсорбції у першому шарі;  $Q_L$  – теплота конденсації води (135,9 Дж/моль).

Питому поверхню адсорбенту визначали за формулою [17, 19]:

$$S_{\text{пит.}} = \alpha_m \cdot N_A \cdot \omega, \text{ м}^2/\text{г} \quad (9)$$

де  $N_A$  – число Авогадро;  $\omega$  – площа, яку займає молекула адсорбату в моношарі,  $\text{м}^2$ . Для молекул води в глинистих мінералах  $\omega = 10,8 \times 10 \times 10^{-20} \text{ м}^2$  [19].

Для всіх отриманих ізотерм адсорбції рівняння БЕТ (7) величина достовірності апроксимації ( $R^2$ ) більша 0,96 (табл. 3). Величини максимальної адсорбції та ємності моношару симбатно змінюються із вмістом МЕА на поверхні зразків ІВХС (1, 2, 4, 6 та 7):

$$\alpha_{max} = -150,0 + 53,2 \cdot C_{MEA}; R^2 = 0,9730; n = 6; \quad (10)$$

$$\alpha_m = -41,0 + 14,6 \cdot C_{MEA}; R^2 = 0,9450; n = 6. \quad (11)$$

Для зразків 1, 2, 5 та 7, на відміну від зразків 3, 4 та 6, константа адсорбції ( $\alpha$  утворення моношару) менше константи конденсації, так як константа  $C < 1,0$ . У випадку зразків 1, 2, 4 та 6 константа  $C$  в рівнянні БЕТ (7) прямо пропорційно змінюється із вмістом МЕА на лавсанових волокнах:

$$C = -4,66 + 1,96 \cdot C_{MEA}; R^2 = 0,98410; n = 4. \quad (12)$$

Таблиця 3

Структурно-адсорбційні характеристики зразків ІВХС-МЕА-Н<sub>3</sub>Cit

Table 3

Structural and adsorption characteristics of IFCS-MEA-H<sub>3</sub>Cit samples

Параметр	Номер зразку						
	1	2	3	4	5	6	7
$\alpha_m$ , ммоль/г	0,225	0,540	0,382	2,179	1,031	2,233	2,329
$C$	0,893	0,925	1,152	1,086	0,761	1,165	0,947
$R^2$	0,9625	0,9879	0,9670	0,9658	0,9988	0,9577	0,9936
Інтервал $P/P_s$	0,33÷0,73	0,44÷0,73	0,33÷0,73	0,46÷0,73	0,47÷0,73	0,37÷0,55	0,41÷0,73
$Q_1$ , кДж/моль	-0,139	-0,053	0,481	0,338	-0,528	0,508	0,140
$\alpha_{max}^*$ , ммоль/г	0,814	2,110	1,375	7,490	6,879	7,999	8,913
$S_{пит}$ , м <sup>2</sup> /г	14,6	35,2	24,8	141,7	67,0	145,2	151,5
<b>Координати точок перетину десорбційної кривої із адсорбційною</b>							
$P/P_s$	0,615	0,705	0,576	0,601	0,667	0,587	0,596
$\alpha_n$ , ммоль/г	0,676	2,07	0,916	5,96	6,31	5,44	7,43

\* $\alpha_{max}$  – максимальна величина адсорбції, ммоль/г

Враховуючи дані щодо гідрофільності лавсанових волокон [12] та табл. 3, зв'язок між  $\alpha_m$  та  $\alpha_{max}$  (окрім 5 зразку) описується рівнянням:

$$\alpha_{max} = 0,012 + 3,623 \cdot \alpha_m; R^2 = 0,9950; n = 8. \quad (13)$$

Зразки ІВХС-МЕА- $H_3$ Cit мають характерну особливість гістерезису (рис. 1): деякі ділянки кривих десорбції розташовані нижче кривих прямого процесу. Це явище, яке автори [20] назвали “негативним гістерезисом”, не може бути описане, виходячи із існуючих уявлень та природи гістерезису.

На нашу думку, явище негативного гістерезису можна вважати результатом зміни нежорсткої мікроструктури поверхні адсорбенту поглинутою парою води за рахунок перегрупування Н-зв'язків. Зріджена водяна пара, ймовірно спричинює збільшення маси крапель цитратно-моноетаноламонійного буферного розчину безпосередньо біля стінок капілярів, зменшуючи тим самим діаметр останніх, а може і зовсім ліквідуючи найменші з них. При цьому частина рідини може виступати назовні ІВХС та швидко випаровуватись при зниженні тиску пари води. Тому в процесі десорбції кожній даній величині рівноважного тиску буде відповідати менша величина адсорбції, ніж при прямому процесі. Видалення води проходить легко, але розширення капілярів до їх початкового діаметру запізнюється і адсорбент виходить начебто з меншою сумарною пористістю. Стиснення пор може викликати деформацію скелета у випадку еластичного гелю і одночасно видавлювати рідину на зовнішню поверхню адсорбенту, де вона в той же час випаровується.

При цьому значення адсорбції в точках перетину десорбційних кривих ( $\alpha_n$ ; табл. 3) із адсорбційними корелюють із  $\alpha_m$ :

$$\alpha_n = 0,139 + 2,746 \cdot \alpha_m; R^2 = 0,9567; n = 8. \quad (14)$$

Ділянки позитивного гістерезису (рис. 1) спричинені класичною капілярною конденсацією [17].

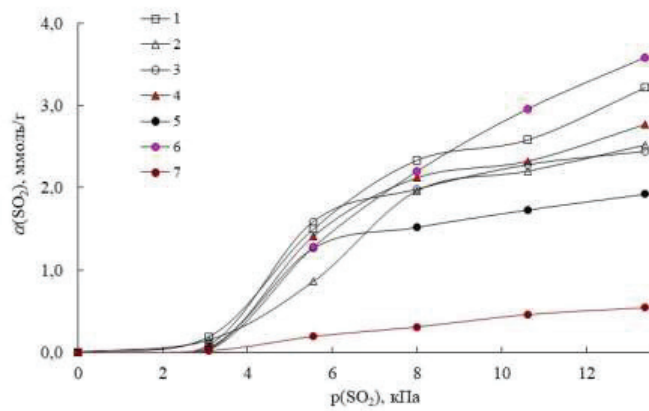
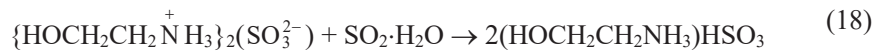
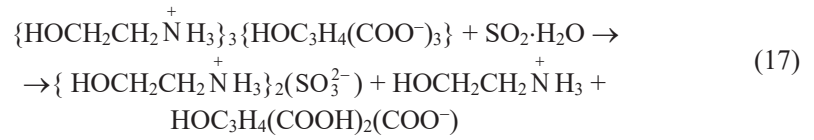
#### *Адсорбція діоксиду сірки в статичних умовах*

Згідно отриманим даним (рис. 2), вид ізотерм адсорбції  $SO_2$  зразками ІВХС-МЕА- $H_3$ Cit суттєво залежить як від відносної вологості, так і від співвідношення компонентів на поверхні ВН. За класифікацією Ч. Джайлса [18] ізотерми при  $P/P_s = 0,13$  для зразків ІВХС 1-6 однотипні і мають форму близьку до форми ізотерм  $S_2$  типу; при  $P/P_s = 0,23$  та  $0,50$  для всіх зразків, при  $P/P_s = 0,70$  для 1 та 4 зразків, а також  $P/P_s = 0,90$  для 2 зразку форму ізотерм можна віднести до Ленгмюрівського  $L_2$  типу. При  $P/P_s = 0,70$  (для 2, 3 та 5-7 зразків), та  $0,90$  (для 1, 5 та 7 зразків) просліджуються лінійні ізотерми Генрі  $C_1$  типу, а при  $P/P_s$  для 4 зразку – ізотерми Генрі  $C_2$  типу.

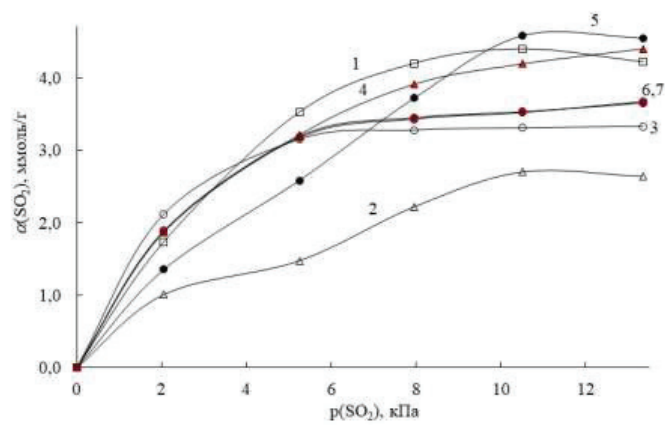
Дослідження адсорбції діоксиду сірки зразками ІВХС-МЕА- $H_3$ Cit (рис. 3) показали, що абсолютно “сухі” зразки поглинають діоксид сірки, на відміну від зразків на основі РЕРА [12, 22], комплексних сполук  $NiCl_2$  з МЕА [14] та ЕДА [16],  $CuSO_4$  з РЕРА [15]. Присутність “вільної” води у складі абсолютно “сухих” зразків 1-3 зумовлює протікання реакцій (15) та (16).



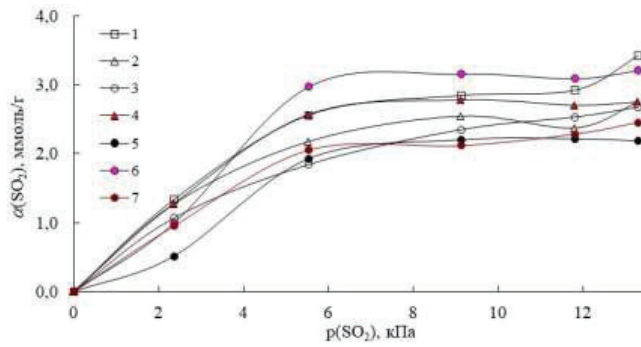
Наявність згаданого вище іонного квартету (цитрату моноетаноламонію) на поверхні ВН спричинює протікання реакцій (17) та (18) [10].



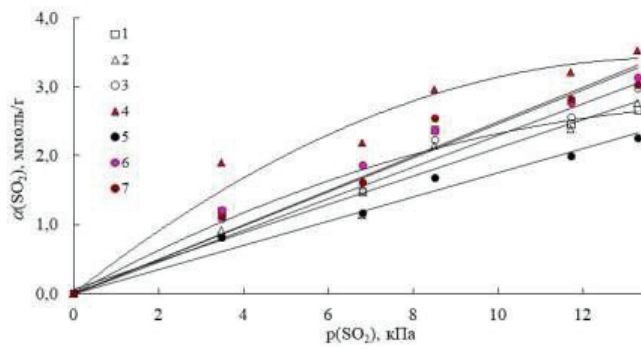
a



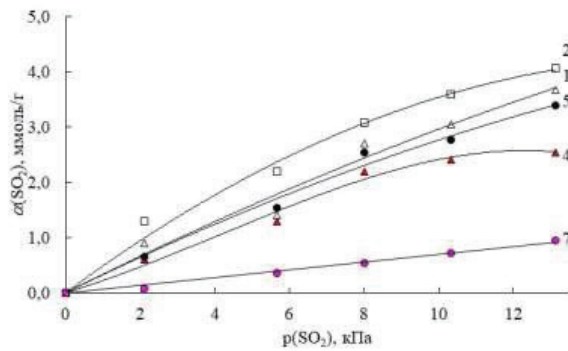
b



c



d



e

Рис. 2. Ізотерми адсорбції  $SO_2$  зразками ІВХС-МЕА- $H_3$ Cit.

Fig. 2.  $SO_2$  adsorption by IFCS-MEA- $H_3$ Cit samples.  
*k*: 2,83 – 1; 2,87 – 2; 2,90 – 3; 2,94 – 4; 2,95 – 5; 2,98 – 6; 2,99 – 7.  
*P/P<sub>s</sub>*: 0,13 (a); 0,23 (b); 0,50 (c); 0,70 (d); 0,90 (e)

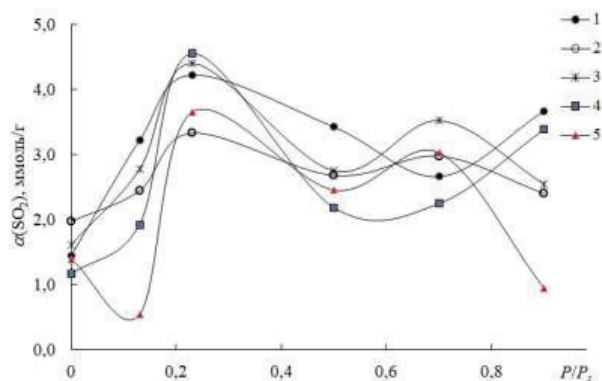
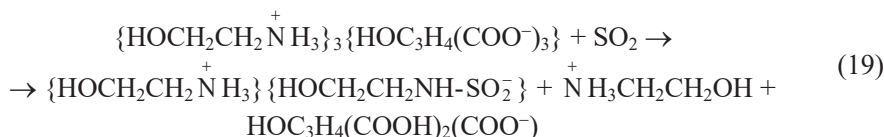


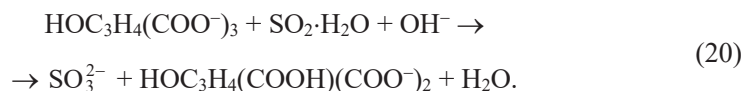
Рис. 3. Залежність поглинальної ємності SO<sub>2</sub> зразків IBXC-МЕА-Н<sub>3</sub>Сіт від вологовмісту при P/P<sub>s</sub> = 0 ÷ 0,90, p(SO<sub>2</sub>) = 13,3 кПа.

Fig. 3. IFCS-MEA-H<sub>3</sub>Cit samples SO<sub>2</sub> absorption capacity dependence on moisture content at P/P<sub>s</sub> = 0 ÷ 0,90, p(SO<sub>2</sub>) = 13,3 kPa.  
k: 2,83 – 1; 2,90 – 2; 2,94 – 3; 2,95 – 4; 2,99 – 5.

Аналогічно лактату моноетаноламонію [3], хемосорбція SO<sub>2</sub> у відсутності “вільної” води у складі абсолютно “сухих” зразків 4–7 зумовлена реакцією (19), що супроводжується утворенням сульфамідного N-S зв’язку:



Так як розчини 4-7 МЕА-Н<sub>3</sub>Сіт для просочування мають рН > 7, то при хемосорбції SO<sub>2</sub> зразками IBXC на їх основі при наявності “вільної” води можливе протікання реакції:



Хемосорбція SO<sub>2</sub> α<sub>xc</sub>(SO<sub>2</sub>) поєднується із фізичною адсорбцією a<sub>φс</sub>(SO<sub>2</sub>) зразками IBXC-МЕА-Н<sub>3</sub>Сіт, про що свідчить часткова десорбція (33,0 ÷ 74,4 %) SO<sub>2</sub> при вакуумуванні зразків.

Для абсолютно “сухих” зразків 3–7 при p(SO<sub>2</sub>) = 13,3 кПа підвищення вмісту МЕА у складі IBXC призводить до пропорційного зменшення фізично адсорбованого SO<sub>2</sub> (рівняння 21; параметри див. табл. 4), аналогічно вмісту в них води (рівняння 3).

$$\alpha_{\phi c}(\text{SO}_2) = A_i - B_i \cdot C_{\text{МЕА}} \quad (21)$$

Таблиця 4

Параметри рівняння (21) при  $p(SO_2) = 13,3$  кПа

Table 4

Parameters of equation (21) at  $p(SO_2) = 13,3$  kPa

$P/P_s$	$A_i$	$B_i$	$R^2$	$n$	Примітка
0	34,7	6,42	0,9499	5	окрім 1, 2
0,13	33,3	6,13	0,9648	5	окрім 4, 6
0,50	20,9	3,65	0,9175	4	окрім 1, 5, 6
0,70	-14,8	-3,07	0,9532	5	окрім 5, 7
0,90	23,7	4,25	0,9049	5	окрім 5, 6

Підвищення  $P/P_s$  до 0,70 призводить до зменшення значень  $A_i$  та  $B_i$  (табл. 4). При  $P/P_s = 0,70$ , де зразки ІВХС набувають максимальної гідрофільності, параметри рівняння (21) набувають від'ємних значень; причому збільшення вмісту МЕА в складі ІВХС сприяє фізичній адсорбції  $SO_2$ . Подальше збільшення  $P/P_s$  до 0,90 призводить до того, що  $A_i$  та  $B_i$  набувають позитивних значень внаслідок витіснення "вільної" води із поверхні зразків ІВХС-МЕА- $H_3$ Cit. Обговорювані параметри  $A_i$  та  $B_i$  зв'язані між собою пропорційною залежністю:

$$B_i = 0,4254 - 4,544 \cdot A_i; R^2 = 0,9869; n = 5. \quad (22)$$

Лише при відносній вологості  $P/P_s = 0,90$  спостерігається антибатна залежність між хімічно адсорбованим діоксидом сірки зразками ІВХС (окрім 1, 3 та 5) і вмістом МЕА на їх поверхні:

$$\alpha_{xc}(SO_2) = 48,0 - 8,87 \cdot C_{МЕА}; R^2 = 0,9982; n = 4. \quad (23)$$

При інших  $P/P_s$  кореляцій для  $\alpha_{xc}(SO_2)$  не виявлено, що зумовлено специфічною гідрофільністю окремих зразків (рис. 1; табл. 3) та різноманітням хімічних реакцій (16) – (20), що протікають за цих умов.

У зв'язку з вище вказаним при  $P/P_s = 0,90$  виявлена залежність між загальною кількістю адсорбованого  $SO_2$  ( $\alpha(SO_2) = \alpha_{fc}(SO_2) + \alpha_{xc}(SO_2)$ ) зразками ІВХС (1, 2, 4 та 7) та вмістом аміну у їх складі:

$$\alpha(SO_2) = 56,9 - 10,3 \cdot C_{МЕА}; R^2 = 0,9628; n = 4 \quad (24)$$

Складні та відмінні одна від одної залежності  $\alpha(SO_2) = f(P/P_s)$  при різних  $k$  (рис. 3) свідчать про конкуруючу адсорбцію  $H_2O$  та  $SO_2$ .

*Адсорбція аміаку в статичних умовах*

Згідно отриманим даним (рис. 4), поглинальна здатність щодо аміаку досліджених зразків ІВХС-МЕА-Н<sub>3</sub>Сіт суттєво залежить як від вмісту аміну в їх складі, так і від відносної вологості. У випадку адсорбції NH<sub>3</sub> також можна говорити про конкуруючу адсорбцію води досліджуваними зразками ІВХС, на що вказує хід кривих  $\alpha(\text{NH}_3) = f(P/P_s)$ .

При вакуумуванні насичених NH<sub>3</sub> ( $P/P_s$  0,50÷0,90) зразків ІВХС-МЕА-Н<sub>3</sub>Сіт десорбція аміаку відбувається на 92,0÷99,5 %; для абсолютно сухих зразків ІВХС аміак фізично адсорбується на 30,0 ÷ 64,4 % від величини загальної адсорбції аміаку  $\alpha(\text{NH}_3)$ .

Внаслідок специфіки адсорбційних процесів величина  $\alpha(\text{NH}_3)$  при  $P/P_s = 0$  (рис. 4) в 1,5÷3,3 рази більша, ніж  $\alpha(\text{SO}_2)$  за тих же умов (рис. 3). При  $P/P_s$  0,13 та 0,23 обговорювані величини співрозмірні. При  $P/P_s$  0,50÷0,90 величина  $\alpha(\text{NH}_3)$  в 2,5÷11,0 разів більша, ніж  $\alpha(\text{SO}_2)$ .

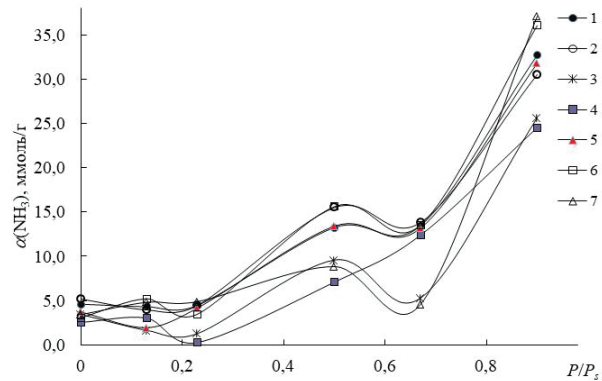


Рис. 4. Залежність поглинальної ємності NH<sub>3</sub> зразків ІВХС-МЕА-Н<sub>3</sub>Сіт від вологовмісту при  $P/P_s = 0 \div 0,90$ .  $p(\text{SO}_2) = 13,3$  кПа.

Fig. 4. IFCS-MEA-H<sub>3</sub>Cit samples NH<sub>3</sub> absorption capacity dependence on moisture content at  $P/P_s = 0 \div 0,90$ .  $p(\text{SO}_2) = 13,3$  kPa.

$k$ : 2,83 – 1; 2,87 – 2; 2,90 – 3; 2,94 – 4; 2,95 – 5; 2,98 – 6; 2,99 – 7.

*Адсорбція діоксиду сірки та аміаку в динамічних умовах*

Результати досліджень адсорбційних характеристик зразків ІВХС-МЕА-Н<sub>3</sub>Сіт та ІВХС-Н<sub>3</sub>Сіт-МЕА при поглинанні діоксиду сірки та аміаку у динамічних умовах наведено у табл. 5.

Судячи з наведених у табл. 5 даних, захисні властивості зразків ІВХС щодо SO<sub>2</sub> та NH<sub>3</sub> залежать від порядку змішування компонентів та їх співвідношення при отриманні розчинів для просочування. ІВХС-Н<sub>3</sub>Сіт-МЕА практично не поглинають аміак в динамічних умовах. ІВХС-2,94МЕА-Н<sub>3</sub>Сіт має найбільшу адсорбційну здатність щодо SO<sub>2</sub>.



Таблиця 5

Адсорбційні характеристики зразків ІВХС-МЕА- $H_3$ Cit та ІВХС- $H_3$ Cit-МЕА в динамічних умовах

Table 5

IFCS-MEA- $H_3$ Cit and IFCS- $H_3$ Cit-MEA samples adsorption's characteristics under dynamic conditions

№ зразку	Мольне співвідношення МЕА : $H_3$ Cit ( <i>k</i> )	ІВХС-МЕА- $H_3$ Cit		ІВХС- $H_3$ Cit-МЕА	
		$\tau_{x.o.}^*$ , хв			
		$SO_2$	$NH_3$	$SO_2$	$NH_3$
1	2,83	0	360	42	0
2	2,87	0	505	67	0
3	2,90	840	126	100	0
4	2,94	1200	67	120	0
5	2,95	220	41	85	0
6	2,98	200	25	110	0
7	2,99	140	20	140	0

\*  $\tau_{x.o.}$  – час захисної дії [13-16, 22].

Відсутність кореляцій між результатами досліджень адсорбційних властивостей ІВХС- $H_3$ Cit-МЕА в статичних та динамічних умовах зумовлена зміною активності води при кондиціюванні досліджуваних зразків (переводі із повітряно-сухих в абсолютно сухі).

Таким чином, волокнисті хемосорбенти на основі цитрат-моноетаноламонійних буферних систем здатні поглинати  $SO_2$  та  $NH_3$  навіть в абсолютно “сухих” умовах, на відміну від комплексних сполук  $NiCl_2$  з МЕА [14], EDA [16] та  $CuSO_4$  із PEPA [15]. Даний матеріал (ІВХС-2,94МЕА- $H_3$ Cit) може знайти застосування при виготовленні ПГЕ для спорядження засобів індивідуального захисту органів дихання – полегшених газопилезахисних респіраторів.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Meng X.C., Wang J.Y., Xie P.T., Jiang H.C., Hu Y.Q., Chang T. Structure and  $SO_2$  absorption properties of guanidinium based dicarboxylic acid ionic liquids. // Energy Fuel. – 2018. – Vol. 32, N 2. – P. 1956–1962. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02962>
2. Ren S., Hou Y., Zhang K., Wu W. Ionic liquids: Functionalization and absorption of  $SO_2$ . // Green Energy Env. 2018. – Vol. 3. – P. 179–190. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2017.11.003>
3. Hou Y., Zhang Q., Gao M., Ren S., Wu W. Absorption and Conversion of  $SO_2$  in Functional Ionic Liquids: Effect of Water on the Claus Reaction. // ACS Omega. – 2022. – Vol. 7, N 12. – P. 10413–10419. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c07139>

4. *Еннан А.А.-А., Хома Р.С.* Імпрегновані волокнисті хемосорбенти кислих газів респіраторного призначення // Вісник ОНУ. Хімія. – 2017. – Т. 22, № 4. – С. 53-68. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115924](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115924)
5. *Ennan A. A.-A., Dlubovskii R.M., Khoma R.E.* Non-woven ion-exchange fibrous materials in air sanitary cleaning. // Укр. хім. журн. – 2021. – Т. 87, № 7. – С. 11-32. <https://doi.org/10.33609/2708-129x.87.07.2021.3-24>
6. *Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Захаренко Ю.С., Бєньковська Т.С., Книш І.М.* Моно- та біфункціональні імпрегновані волокнисті хемосорбенти респіраторного призначення. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2022. – Т. 27, № 1. – С. 5-30. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1\(81\).248297](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1(81).248297)
7. *Хома Р.С., Абрамова Н.М., Кіро С.А., Книш І.М.* Захист органів дихання від дії аміаку. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2022. – Т. 27, № 2. – С. 93-107. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2\(82\).264892](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2(82).264892)
8. *Khoma R.E., Vodzinskii S.V., Klimov D.G.* Impregnated activated carbon materials for respiratory purposes. I. Chemisorption of sulfur dioxide. // Укр. хім. журн. – 2023. – Т. 89, № 10. – С. 124-144. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.89.10.2023.124-144>
9. *Хома Р.С., Бєньковська Т.С., Циганенко К.В., Карич А.М., Кононченко А.Р.* Кислотно-основна та електрохімічна поведінка розчинів моноетаноламін (поліетиленполіамін) – лимонна кислота – вода. // J. Chem. Technol. – 2024. Vol. 32, N 1. – P. 30-42. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i1.292412>
10. *Khoma R.E., Tsyganenko K.V., Bienkovska T.S., Ishkov Yu.V., Vodzinskii S.V.* Sulfur dioxide interaction with monoethanolammonium and polyethylenepolyammonium citrates aqueous solutions products composition and the relative stability // Укр. хім. журн. – 2024. – Т. 90, № 7. – С.
11. *Патент України на корисну модель UA 124684, МПК B01D 39/00* Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту. Еннан А.А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. - № u201707156. Заявл. 07.07.2017. Опубл. 25.04.2018, Бюл. № 8.
12. *Еннан А.А., Хома Р.Е., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н.* Хемосорбція оксида сери (IV) волокнистими матеріалами імпрегнованими поліетиленполіаміном. 1. О гидрофильности волокнистых материалов, импрегнированных полиэтиленполиамином. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2014. – Т. 19, № 2. – С. 18-26. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.2\(50\).38956](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.2(50).38956)
13. *Еннан А.А., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н., Хома Р.Е.* Хемосорбція оксида сери (IV) волокнистими матеріалами, імпрегнованими поліетиленполіаміном. 2. Изучение влияния предадсорбции паров воды на хемосорбцию SO<sub>2</sub> волокнистими матеріалами. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2014. – Т. 19, № 3. – С. 20-30. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3\(51\).40356](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3(51).40356)
14. *Хома Р.Е., Еннан А.А., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н.* Волокнистый хемосорбент оксида сери (IV) и аммиака на основе комплексных соединений хлорида никеля(II) с моноэтанол амином. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2016. – Т. 21, № 1. – С. 92–101. [https://doi.org/1140.18524/2304-0947.2016.1\(57\).67515](https://doi.org/1140.18524/2304-0947.2016.1(57).67515)
15. *Еннан А.А.-А., Хома Р.Е., Длубовський Р.М., Гридяев В.В., Михайлова Т.В.* Волокнистый хемосорбент оксида сери (IV) на основе комплексных соединений сульфата меди (II) с полиэтиленполиамином // Вісник ОНУ. Хімія. 2018. – Т. 23, № 2. – С. 95-105. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2\(66\).132053](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2(66).132053)
16. *Еннан А.А., Хома Р.Е., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н.* Волокнистый хемосорбент-амфолит на основе комплексного соединения хлорида никеля (II) с этиленди амином // Вісник ОНУ. Хімія. – 2019. – Т. 24, № 3. – С. 90-102. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.3\(71\).177739](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.3(71).177739)
17. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
18. *Гузенко Н.В., Лодевик П., Ласло К., Томмас М.* Особливості адсорбції парів води на мікро- і мезопористих активованих вугіллях. // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2019. – Т. 10, № 1. – С. 22-37. <http://dx.doi.org/10.15407/hftp10.01.022>
19. *Ракитська Т.Л., Джига Г.М., Кіосе Т.О.* Адсорбційні та фізико-хімічні властивості природних та модифікованих форм монтморилоніту // Вісник ОНУ. Хімія. – 2017. – Т. 22, № 1. – С. 38-53. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1\(61\).94710](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1(61).94710)
20. *Онусайтис Б.А.* Образование и структура каменноугольного кокса. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1960. – С. 62-63.
21. *Gauden P.A., Terzyk A.P., Kowalczyk P., Aranovich G.L., Donohue M.D., Ćwiertnia M.S., Furmaniak S., Rychlicki G.* Giles' classification of solute adsorption isotherms for binary non-electrolyte solutions via lattice DFT supported by experimental sorption data from aqueous solutions on carbonaceous materials. In book: Carbon Materials: Theory and Practice. Ed. by A.P. Terzyk, P.A. Gauden, P. Kowalczyk. Research Signpost. 2008. P. 517-570.
22. *Еннан А.А., Хома Р.Е., Длубовський Р.М., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.Н., Михайлова Т.В., Барбалат Д.О.* Влияние модифицирующих добавок на хемосорбцию оксида сери(IV) волокнистым матеріалом, імпрегнованим поліетиленполіаміном. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2020. – Т. 25, № 4. – С. 56-73. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216927](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216927)

Стаття надійшла до редакції 21.11.2024

**R. E. Khoma\***, T. S. Bienkovska  
Odesa I. I. Mechnikov National University,  
2 Dvorianska St, Odesa, 65082, Ukraine  
\*e-mail: rek@onu.edu.ua

## WATER VAPOR, SULFUR DIOXIDE AND AMMONIA ADSORPTION BY FIBROUS MATERIAL IMPREGNATED WITH CITRATE-MONOETHANOLAMINE BUFFER SOLUTIONS

The work is devoted to the study of adsorption of water vapor, sulfur dioxide and ammonia under static and dynamic conditions by citrate-monoethanolamine buffer systems impregnated onto a fibrous carrier at different molar ratios of monoethanolamine (MEA) : citric acid (H<sub>3</sub>Cit). It has been gravimetrically established that the water content in air and absolutely dry impregnated fibrous chemisorbents (IFCS) correlates with the MEA content in their composition. Most of the adsorption isotherms of H<sub>2</sub>O vapor by IFCS samples are classified as type V according to the IUPAC classification. Within the framework of the Brunauer-Emmett-Teller theory of polymolecular adsorption, the adsorption isotherms were analyzed, the values of monolayer capacity and the adsorption heats of water molecules in the first layer were determined, and the specific surface area of the adsorbate was estimated. Correlations were revealed between the structural and adsorption characteristics of IFCS samples and the MEA content. Characteristic sections of the water desorption curves that corresponding to negative hysteresis were noted.

According to the classification of C.Giles, most of the SO<sub>2</sub> adsorption isotherms at a relative humidity of P/P<sub>s</sub> = 0.13 are classified as type S<sub>2</sub>; P/P<sub>s</sub> = 0.23 and 0.50 – L<sub>2</sub>; P/P<sub>s</sub> = 0.70 and 0.90 – C<sub>1</sub>-type. It has been shown that absolutely “dry” IFC samples are capable of absorb sulfur dioxide due to the presence of “free” water or the formation of a sulfamide N-S bond. The influence of the MEA content in the IFC composition and the relative humidity and physical adsorption of SO<sub>2</sub> on them is revealed. Only at P/P<sub>s</sub> = 0.90 a relationship between the SO<sub>2</sub> chemically adsorbed by the IFCS samples and the MEA content on their surface was observed. Competing adsorption of H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub> confirmed by complex and different from each other dependencies  $\alpha(\text{SO}_2) = f(P/P_s)$  at different MEA:H<sub>3</sub>Cit molar ratios. This material (IFCS-2,94MEA-H<sub>3</sub>Cit) can be used in the manufacture of gas protection element for equipping personal respiratory protection equipment – lightweight gas-dust respirators.

**Keywords:** chemisorption, hydration, buffer systems, sulfur dioxide, ammonia, isotherm.

## REFERENCES

1. Meng X.C., Wang J.Y., Xie P.T., Jiang H.C., Hu Y.Q., Chang T. *Structure and SO<sub>2</sub> absorption properties of guanidinium based dicarboxylic acid ionic liquids*. Energy Fuel, 2018, vol. 32, no 2, pp. 1956–1962. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02962>
2. Ren S., Hou Y., Zhang K., Wu W. *Ionic liquids: Functionalization and absorption of SO<sub>2</sub>*. Green Energy Env., 2018, vol. 3, pp. 179–190. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2017.11.003>
3. Hou Y., Zhang Q., Gao M., Ren S., Wu W. *Absorption and Conversion of SO<sub>2</sub> in Functional Ionic Liquids: Effect of Water on the Claus Reaction*. ACS Omega. 2022, vol. 7, no 12, pp. 10413–10419. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c07139>
4. Ennan A. A.-A., Khoma R.E. *Impregnated fibrous chemisorbents of acid gases for respiratory purpose*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017, vol. 22, no 4, pp. 53-68. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115924](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115924) (in Ukrainian)
5. Ennan A. A.-A., Dlubovskii R.M., Khoma R.E. *Non-woven ion-exchange fibrous materials in air sanitary cleaning*. Ukr. Chem. J., 2021, vol. 87, no 7, pp. 11-32. <https://doi.org/10.33609/2708-129x.87.07.2021.3-24>
6. Ennan A. A.-A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Zuharenko Yu.S., Bienkovska T.S., Knysh I.M. *Mono- and bifunctional impregnated fiber chemisorbents for respiratory purpose*. Visn. Odes. nac. univ., Him. 2022. vol. 27, no 1, pp 6–36. doi: 10.18524/2304-0947.2021.4(80).248297 (in Ukrainian)

7. Khoma R.E., Abramova N.M., Kiro S.A., Knysh I.M. *Respiratory organs protection from the ammonia action*. Visn. Odes. nac. univ., Him. 2022, vol. 27, no 2, pp. 93-107. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2\(82\).264892](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2(82).264892) (in Ukrainian)
8. Khoma R.E., Vodzinskii S.V., Klimov D.G. *Impregnated activated carbon materials for respiratory purposes. I. Chemisorption of sulfur dioxide*. Ukr. Chem. J., 2023, vol. 89, no 10, pp. 124-144. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.89.10.2023.124-144>
9. Khoma R.E., Benkovska T.S., Tsyganenko K.V., Karych A.M., Kononchenko A.R. *Acid-base and electrochemical behavior of monoethanolamine (polyethylenepolyamine) – citric acid – water solutions*. J. Chem. Technol., 2024, vol. 32, no 1, pp. 30-42. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i1.292412> (in Ukrainian)
10. Khoma R.E., Tsyganenko K.V., Bienkovska T.S., Ishkov Yu.V., Vodzinskii S.V. *Sulfur dioxide interaction with monoethanolammonium and polyethylenepolyammonium citrates aqueous solutions products composition and the relative stability*. Ukr. Chem. J., 2024, vol. 90, no 7, pp.
11. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Impregnation Composition for Obtaining of Chemisorbent-Amfolite*. Patent UA, no 124684, publ. 25.04.2018. (in Ukrainian)
12. Ennan A.A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Chemisorption of Sulfur (IV) Oxide by Polyethylenepolyamine Impregnated Fibrous Materials. 1. Hydrophilic Polyethylenepolyamine Impregnated Fibrous Materials*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2014, vol. 19, no 2, pp. 18–26. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.2\(50\).38956](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.2(50).38956) (in Russian)
13. Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Khoma R.E., *Chemisorption of Sulfur Dioxide by Polyethylenepolyamine Impregnated Fibrous Materials. 2. The Study of Water Vapor Influence on Preadsorbition SO<sub>2</sub> Chemisorption by Fibrous Materials*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2014, vol. 19, no 3, pp. 20-30. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3\(51\).40356](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3(51).40356) (in Russian)
14. Khoma R.E., Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Fibrous chemisorbents-ampholyte based on the complex compound of nickel(II) chloride and monoethanolamine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2016, vol. 21, no 1, pp. 92-101. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1\(57\).67515](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1(57).67515) (in Russian)
15. Ennan A.A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Gridyaev V.V., Mikhaylova T.V. *Fibrous chemisorbent of sulfur dioxide based on the complex compounds of cooper (II) sulphate and polyethylenepolyamine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2018, vol. 23, no 2, pp. 95-105. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2\(66\).132053](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2(66).132053) (in Russian)
16. Ennan A.A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Abramova N.N. *Fibrous chemisorbent-amfolite based on the complex compounds of nickel (II) chloride and ethylenediamine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2019, vol. 24, no 3, pp. 90-102. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.3\(71\).177739](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.3(71).177739) (in Russian)
17. Greg S.J., Sing K.S.W. *Adsorption, surface area and porosity*. Academic Press, London, New York, 1982, 304 p.
18. Guzenko N.V., Lodewyckx P., László K., Thommes M. *The features of water vapour adsorption on micro- and mesoporous activated carbons*. Chem. Phys. Technol. Surf., 2019, vol. 10, no 1, pp. 22-37. <http://dx.doi.org/10.15407/hftp10.01.022> (in Ukrainian)
19. Rakitskaya T.L., Dzhyga G.M., Kiose T.O. *Adsorption and physicochemical properties of natural montmorillonites and their modified forms*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017, vol. 22, no 1, pp. 38-53. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1\(61\).94710](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1(61).94710) (in Ukrainian)
20. Onusaitis B.A. *Formation and Structure of Coal Coke*. Moscow, Akad. Nauk SSSR, 1960, pp. 62-63. (in Russian)
21. Gauden P.A., Terzyk A.P., Kowalczyk P., Aranovich G.L., Donohue M.D., Ćwiertnia M.S., Furmaniak S., Rychlicki G. *Giles' classification of solute adsorption isotherms for binary non-electrolyte solutions via lattice DFT supported by experimental sorption data from aqueous solutions on carbonaceous materials*. In book: *Carbon Materials: Theory and Practice*. Ed. by A.P. Terzyk, P.A. Gauden, P. Kowalczyk. Research Signpost. 2008, pp. 517-570.
22. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Zakharenko Y.S., Abramova N.N., Mikhaylova T.V., Barbalat D.O. *Effect of Modifying Additives on Chemosorption of Sulfur (IV) Oxide by Fibrous Material Impregnated with Polyethylenepolyamine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2020, vol. 25, no 4, pp. 56-73. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216927](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216927) (in Russian)

УДК 541.122

**В. А. Шевчук<sup>1</sup>, В. Г. Кудін<sup>2</sup>, Л. О. Романова<sup>1</sup>,  
Н. В. Подопрігора<sup>1</sup>, В. С. Судавцова<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,  
вул. Омеляна Пріцака, 3, м. Київ, 03142, Україна<sup>2</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
вул. Володимирська, 64, м. Київ, 01033, Україна

## ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СПЛАВАХ СИСТЕМИ Bi–La

Методом ізоперіболічної калориметрії вперше визначено парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Bi–La при температурі  $1220 \pm 1$  К у в широкому інтервалі складів. Встановлено, що мінімальне значення ентальпії змішування розплавів цієї системи  $-118 \pm 14$  кДж/моль при складі з  $x_{Bi} = 0,4$ ;  $\Delta H_{Bi} = -401 \pm 73$ ;  $\Delta H_{La} = -212 \pm 49$  кДж/моль. Встановлено, що майже всі відомі  $\Delta H_{La}$ , узгоджуються як з нашими, так і між собою, не дивлячись на те, що вони були визначені не прямим методом ЕРС.

Для підтвердження достовірності отриманих даних та пошуку загальних закономірностей термодинамічних характеристик сплавоутворення системи Bi–La, її розглянуто як член ряду систем Bi–Ln (Ln–лантаноїд). Для цього проаналізовані ентальпії утворення і  $T_{int}$  інтерметалідів LnBi, а також мінімальні значення ентальпій змішування розплавів ( $\Delta H_{min}$ ), різниць мольних об'ємів і електронегативностей компонентів систем Bi–Ln і побудовані їх залежності від порядкового номера лантаноїду.

Показано, що всі залежності, крім різниць електронегативностей компонентів, симбатні між собою. Це свідчить про те, що термодинамічні властивості всіх фаз систем Bi–Ln обумовлені розмірним фактором.

**Ключові слова:** метод калориметрії, ентальпії змішування, бісмут, лантан, розплави, інтерметаліди, лантаноїди.

Більше половини світового виробництва бісмуту застосовується у вигляді катализаторів при виробництві ряду полімерів, нафтопродуктів, резин та змазок. Також катализаторами можуть бути і сплави Bi з рідкісноземельними (РЗМ) та перехідними металами. На металургію припадає 30–40 % чистого бісмуту, причому більша його частина використовується для виробництва легкоплавких припоїв та сплавів.

Під час переробки відходів ядерного палива з використанням розплавлених хлоридів металів (кадмію або бісмуту) деякі РЗМ відновлюються разом з трансурановими (TRU) елементами в рідкому металі, оскільки РЗМ по хімічним властивостям подібні до TRU. Щоб оцінити ефективність розділення TRU та РЗМ, важливо знати термодинамічні дані для розплавів системи Bi–La, оскільки лантан, що є легким РЗМ, є одним із основних компонентів продуктів поділу. Дизайн нових матеріалів на основі системи Bi–La потребує відомостей як про термодинамічні властивості фаз, так і про фазові рівноваги в цій системі.

Термодинамічні властивості насичених лантан-бісмутових розчинів в рівновазі з сполукою  $LaBi_2$  та аналогічні характеристики гомогенних розчинів були вперше

вивчені методом вимірювання ЕРС гальванічних елементів концентраційного типу в [1]. Їх наведено в табл. 1. Тут також представлено значення  $\overline{\Delta H}_{La}^{\infty}$ ,  $\overline{\Delta G}_{La}^{\infty}$ ,  $\overline{\Delta S}_{La}^{\infty}$ , отримані методом ЕРС і розподілу лантану між фторидами солей і бісмутом в [2-7].

Таблиця 1

Перші парціальні термодинамічні характеристики змішування лантану в гомогенних розчинах системи Bi-La за [1-7]

Table 1

The first partial thermodynamic characteristics mixing of lanthanum in homogeneous solutions of the Bi-La system according to [1-7]

$\Delta T, K$	$-\overline{\Delta H}_{La}^{\infty}$ (кДж/моль)	$-\overline{\Delta S}_{La}^{\infty}$ (Дж/моль·К)	$-\overline{\Delta G}_{La}^{\infty}$ при T, K(кДж/моль)			Джерело
			800	900	1000	
743-983	276±1,3*	6,3±1,3	225±0,4	219,6±0,4	212,3±0,5	[1]
	219,8 219,15	-----	-----	-----	-----	[2] [3]
	209,8	14,9	197,8	196, 3	194,8	[4]
	222,4	31,8				[5]
723-975	167,48	-35.87				[6]
873	225,8					[7]

\*Перші парціальні термодинамічні характеристики лантану в насичених розчинах, які знаходяться в рівновазі з сполукою  $LaBi_2$

Ясно, що значення  $\overline{\Delta H}_{La}^{\infty}$ , отримані методом ЕРС в [1-5, 7] добре узгоджуються між собою, що свідчить про їх достовірність. Перша  $\overline{\Delta H}_{La}^{\infty}$ , отримана методом ЕРС в [6], є значно менш екзотермічною, ніж аналогічні дані [1-5,7], а  $\overline{\Delta S}_{La}^{\infty}$  є додатною, на відміну від інших результатів. Тому ці дані підлягають перевірці.

Активності лантану в двофазних сплавах (розплав +  $LaBi_2$ ) в залежності від T, згідно [1], описуються формулою:

$$\lg a_{La} = 3,297 - 14440/T \quad (1)$$

Розчинність лантану в рідкому бісмути за результатами електрохімічного методу [1] в інтервалі 753-953К описується рівнянням:

$$\lg S_{La} = 2,518 - 3483/T \quad (2)$$

Зміна температури від 723 до 973К призводить до збільшення розчинності лантану в рідкому бісмути від 0,33 до 5,95% (мол).

Термодинамічні властивості лантан-бісмутових розчинів, розраховані за рівнянням

$$\lg \gamma_{La} = 0,779 - 10957/T \quad (3)$$

приведено в табл.1.

В роботі [7] за результатами вивчення процесів розподілу лантану між фторидами солей і бісмуту отримано значення коефіцієнта активності лантану в рідкому бісмути і  $\Delta \bar{G}_{La}^{\infty}$  при 873K ( $\lg \gamma_{La} = -11,4$ ;  $\Delta \bar{G}_{La}^{\infty} = -225,8$  кДж/моль). Ясно, що вони корелюють з більшістю аналогічних даних.

Тиск пари  $Bi_2$  (г) над розплавом  $La_{0,03}Bi_{0,97}$  та двофазними сумішами  $Bi+LaBi_2$ ,  $LaBi_2+LaBi$ ,  $LaBi+La_4Bi_3$ ,  $La_4Bi_3+La_3Bi_3$ ,  $La_3Bi_3+La_2Bi$  виміряно в діапазоні температур від 795 до 1066 К методом Кнудсена з вольфрамовою коміркою, обладнаною часопролітним мас-спектрометром, у [8]. Тиск пари  $Bi_2$  (г) над двофазними сумішами  $La_2Bi+La$  не вдалося експериментально визначити в цьому діапазоні температур. Термодинамічну активність бісмуту визначали за тиском пари  $Bi_2$  (г) над розплавом  $La_{0,03}Bi_{0,97}$  та двофазними сумішами. Перші парціальні молярні енергії Гіббса при 900 К La і Bi дорівнюють  $-226,6$  і  $-381,6$  кДж/моль відповідно. Ясно, що  $\Delta \bar{G}_{La}$  корелює з більшістю відомих термодинамічних даних (ТДД). В [8] також визначено енергії Гіббса утворення сполук, які наведено в табл. 2.

Таблиця 2

**Енергії Гіббса утворення сполук системи Bi-La при 900 К згідно [8]**  
Table 2  
**Gibbs energies of formation of compounds of the Bi-La system at 900 K according to [8]**

Сполука	$-\Delta_f G$ (кДж/моль)
LaBi <sub>2</sub>	73,4±4
LaBi	101,5±11
La <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub>	113,5±12
La <sub>3</sub> Bi <sub>3</sub>	121,1±13
La <sub>2</sub> Bi	127,2±13

В роботі [9] методом прямої ізопериметричної калориметрії визначені ентальпії утворення сполук  $La_4Bi_3$   $LaBi$  з твердих компонентів. Вони дорівнюють  $-103,3 \pm 2,1$  і  $-110,9 \pm 3,1$  кДж/моль при 300 К. Видно, що  $\Delta_f G$  [8] близькі до  $\Delta_f H$  відповідних сполук [9]. Теплоємності фази LaBi при низьких температурах (від 7 до 298 К) були виміряні Wallace та ін. [10]. Шляхом вимірювання активності La методом ЕРС в сполуці  $LaBi_2$ , що знаходиться в рівновазі з рідкими сплавами, багатими на бісмут, а також знаючи активності бісмуту в [11], визначено енергію Гіббса, ентальпію і ентропію утворення сполуки  $LaBi_2$ , які представлені рівнянням:

$$\Delta_f G = (-82794 \pm 153) + (4,93 \pm 0,16) \cdot T$$

При 823 К  $\Delta_f G = -77,8$ , а при 1023 К  $\Delta_f G = -76,8$  (кДж/моль). Ясно, що в межах експериментальної похибки ці  $\Delta_f G$  корелюють з аналогічними даними [8].

Фазова діаграма системи лантан-бісмут, до складу якої входять п'ять інтерметалічних сполук, вивчена добре. Тільки  $La_4Bi_3$  плавиться конгруентно при  $1670 \pm 30^\circ C$ ; інші сполуки  $La_2Bi$ ,  $La_3Bi_3$ ,  $LaBi$  та  $LaBi_2$  розкладаються при  $1252 \pm 10$ ,  $1350 \pm 20$ ,  $1615 \pm 15$  і  $932 \pm 10$  °С відповідно. В [12] проведено термодинамічне моделювання системи La-Bi методом CALPHAD на основі доступних до 2010 р. експериментальних даних, включаючи термодинамічні властивості всіх фаз та її діаграму стану. Ентальпії утворення при 0 К для фаз  $La_4Bi_3$ ,  $La_2Bi$ ,  $La_3Bi_3$ ,  $LaBi$  та  $LaBi_2$  були обчислені за допомогою розрахунків із перших принципів. Ці ентальпії утворення були використані як «ключові експериментальні дані» в підході методом CALPHAD для отримання термодинамічних параметрів з обґрунтованим фізичним змістом. ТДВ рідкої фази була змодельована за допомогою як моделі розчинів заміщення, так і асоційованої моделі. В результаті одержано два набори самоузгоджених термодинамічних параметрів для розплавів цієї системи. Розрахована фазова діаграма та термодинамічні властивості проміжних фаз узгоджуються з літературними експериментальними даними. Але ТДВ розплавів виявились в значно менш екзотермічними, ніж  $\Delta_f H$  і  $\Delta_f G$  сполук, визначеними в [8, 9] і такими, які були розраховані методом Мієдеми, наприклад в [13].

Тому мета роботи – вперше визначити ентальпії змішування розплавів системи Bi-La методом калориметрії в інтервалах складів  $0 < X_{La} < 0,2$ ,  $0,7 < X_{La} < 1,0$  при  $T = 1220$  К; співставити ентальпії утворення і  $T_{пл}$  інтерметалідів  $LnBi$ , а також мінімальні значення ентальпій утворення розплавів ( $\Delta H_{min}$ ), різниць мольних об'ємів і електронегативностей компонентів систем Bi-Ln (лантаноїд), побудувавши їх залежності від порядкового номера лантаноїду та проаналізувати їх, щоб встановити, чим обумовлені термодинамічні характеристики утворення розплавів і сполук  $LnBi$  систем Bi-Ln.

## МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Методика виконання експериментів на даному ізоперіболічному калориметрі описана в роботі [15]. Але порівняно з [15], у даному дослідженні калориметричну комірку нагрівали (охолоджували) із заданою швидкістю (60 К/хв), а її температуру підтримували постійною під час дослідів з точністю  $\pm 1$  К в інтервалі 1100–1300 К за допомогою прецизійно-програмованого терморегулятора. Зміну температури калориметричної ванни, яка відбувається при скиданні зразків до неї, фіксували в цифровому вигляді в пам'яті комп'ютера, а площі фігур теплообміну, які записувались при цьому, обчислювали за програмою Origin. Для проведення дослідів використано матеріали такої чистоти: Bi (99,9999%), La (99,9%), W (99,96%).

Досліди проводили в корундових тиглях, футерованих оксидом ітрію. Завдяки тому, що досліди проводили за якомога низької температури, вдалося уникнути значної втрати маси сплавів, а також взаємодії сплавів з покриттям тиглів.

На початку дослідів вихідні маси чистих бісмуту та лантану  $2 \div 2,4$  г. Маси зразків Bi та La, що скидаються в тигель, дорівнювали  $0,015 \div 0,04$  г, а вольфраму –



0,06±0,09 г. Багаточисельні калібрування дозволили простежити зміну коефіцієнта теплообміну калориметра (тобто його ефективної теплоємності), який протягом усіх серій дослідів плавно зростав приблизно вдвічі, через збільшення маси сплаву в тиглі. Калориметр на початку дослідів калібрували зразками металу-розчинника, а всередині та наприкінці – вольфрамом. Для розрахунку теплових ефектів, якими супроводжувалось розчинення зразків, використовували рівняння теплового балансу:

$$K \int_0^{\tau_z} (T - T_0) dt = \Delta H_T + n_i \Delta H_{298}^T, \quad (4)$$

де  $n_i$  – кількість металу в зразку, моль;  $\Delta H_{298}^T$  – ентальпія нагрівання 1 моль зразка від 298 К до температури дослідів, розрахована за рівняннями з [16];  $K$  – коефіцієнт теплообміну калориметра, що визначається за калібрувальним елементом А як  $\dot{E} = \Delta H_{298}^T(A)n_A / \int_0^{\tau_z} (T - T_0) dt$ ;  $\tau_z$  – час зміни температури калориметричної ванни при розчиненні зразка, що записується на фігурі теплообміну;  $\Delta T = T - T_0$  – різниця між температурами тигля з розплавом та ізотермічної оболонки калориметра;  $t$  – час.

За парціальними ентальпіями змішування одного компонента обчислювали аналогічні параметри для другого шляхом інтегрування рівняння Гіббса-Дюгема. Інтегральні ентальпії змішування розплавів розраховували за рекурсивним рівнянням:

$$\Delta H^{n+1} = \Delta H^n + \left( \overline{\Delta H}_i^{n+1} - \Delta H^n \right) \left( x_i^{n+1} - x_i^n \right) / \left( 1 - x_i^n \right), \quad (5)$$

яке виконується у випадку незначної зміни концентрації компонента  $i$  від  $x_i^n$  до  $x_i^{n+1}$  при додаванні  $(n + 1)$ -го зразка

## РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Нами вперше досліджені термодинамічні властивості розплавів системи Ві-La при  $0 < X_{La} < 0,2$ ,  $0,7 < X_{La} < 1,0$  і  $T = 1220$  К. На рис. 1 символами представлено значення парціальних мольних ентальпій компонентів, які отримані експериментально. На основі цих даних розраховано  $\overline{\Delta H}_i$  і  $\Delta H$  для всього інтервалу концентрацій (рис. 1). В не дослідженому інтервалі концентрацій при 1220 К рідкі сплави Ві-La<sub>1-x</sub> є переохлодженими. Похибки парціальних ентальпій змішування компонентів розплавів системи Ві-La визначали з середньоквадратичних відхилень експериментальних точок відносно згладжуючих кривих. На рис. 1 наведено також відомі з літератури  $\overline{\Delta H}_{La}^\infty$ . Видно, що всі відомі  $\overline{\Delta H}_{La}^\infty$ , крім даних [6], узгоджуються між собою, не дивлячись на те, що вони були встановлені методом ЕРС, і з визначеними нами. Це є підтвердженням достовірності наших результатів як для розплавів, збагачених Ві, так і на основі La.

На рис. 1 також приведені  $\overline{\Delta H}_{La}^\infty$ ,  $-\Delta H_{min}$ , розплавів  $\overline{\Delta H}_{Vi}^\infty$  системи Ві-La, розраховані [13] за напівемпіричною моделлю Мієдеми. Видно, що перша парціальна мольна ентальпія La добре відтворює майже всі експериментальні дані. Але аналогічні дані для Ві виявились близькими до тих, які обчислено для La. Але це про-

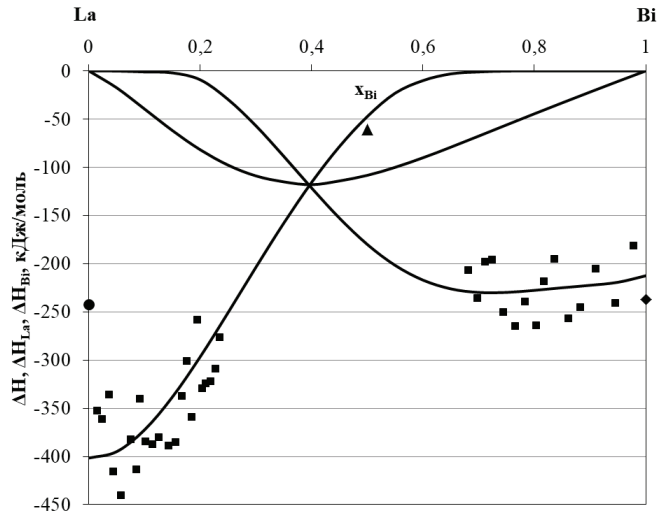


Рис. 1. Парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів і переохлоджених рідких сплавів системи Ві—La при 1220 К: точки ■ – наші експериментальні дані; ◆ –  $\Delta\bar{H}_{La}$ ; ▲ –  $\Delta H_{min}$ ; ● –  $\Delta\bar{H}_{Bi}$  – розраховані за напівемпіричною моделлю Мієдеми [13] -- літературні; лінії — апроксимовані дані.

Fig. 1. Partial and integral enthalpies of mixing of melts and supercooled liquid alloys of the Bi—La system at 1220 K: points ■ – our experimental ones; ◆ -  $\Delta\bar{H}_{La}$ ; ▲ –  $\Delta H_{min}$ ; ● – calculated using di semi-empirical Miedema model [13] -- literary; lines dem a approximate data.

тирчить відомим термодинамічним властивостям розплавів систем Si (Sn,Ge)-Ln, визначених експериментально. Це характерно і для розплавів системи Ві-Yb. Тому дослідження термодинамічних властивостей розплавів систем Ві Ln в широких інтервалах концентрацій на даний час є дуже актуальними.

Одержані нами в експериментах термохімічні властивості розплавів системи Ві-La апроксимували степеневими поліномами:

$$\Delta H = 2104,6x_{Bi}^5 - 5756,6x_{Bi}^4 + 5147,2x_{Bi}^3 - 1151,5x_{Bi}^2 - 343,55x_{Bi} + 0,9059 \quad (6)$$

$$\Delta\bar{H}_{Bi} = -5661x_{Bi}^6 + 15550x_{Bi}^5 - 12531x_{Bi}^4 + 241,1x_{Bi}^3 + 2765,6x_{Bi}^2 + 37,706x_{Bi} - 402,36 \quad (7)$$

$$\Delta\bar{H}_{La} = 12301x_{Bi}^6 - 39458x_{Bi}^5 + 45956x_{Bi}^4 - 22229x_{Bi}^3 + 3367,7x_{Bi}^2 - 150,13x_{Bi} + 0,1958 \quad (8)$$

за якими розраховували парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів цієї системи при 1200 К при округлених концентраціях (табл. 1).

Таблиця 1

Парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Bi– La при 1200 К при округлених концентраціях

Table 1

Partial and integral enthalpies of mixing of melts of the Bi–La system at 1200 K at rounded concentrations

$x_{Bi}$	$-\Delta H \pm 2\sigma$	$-\overline{\Delta H}_{Bi}^{\infty} \pm 2\sigma$	$-\overline{\Delta H}_{La}^{\infty} \pm 2\sigma$
0,0	0	401,6±53,2	0
0,1	39,5±4,2	372,4±47,9	1,0
0,2	81,8±8,8	296,5±44,0	9,2
0,3	108,9	203,6	57,0
0,4	118,0	115,6	121,5
0,5	108,3	47,3	180,0
0,6	90,1	10,2	217,0
0,7	67,6±7,3	1,1	229,8±22,8
0,8	44,5±4,8	0,003	227,6±22,3
0,9	21,9±2,4	0,001	222,4±21,1
1,0	0	0	212,5±18,8

Розраховані [13] за моделлю Мієдеми значення граничних парціальних  $\Delta H_{Ln}^{\infty}$  та інтегральної  $\Delta H_m$  змішування для рідких подвійних сплавів бісмуту з лантаноїдами La, Ce, Pr приведено в табл. 2.

Таблиця 2

Розраховані [13] за моделлю Мієдеми значення граничних парціальних  $\Delta H_{Ln}^{\infty}$ ,  $\overline{\Delta H}_{Bi}^{\infty}$  та мінімальні значення інтегральної  $\Delta H_{min}$  змішування (в кДж/моль) рідких подвійних сплавів бісмуту з лантаноїдами – La, Ce, Pr

Table 2

Calculated [13] by the Miedema model the values of the limiting partial  $\Delta H_{Ln}^{\infty}$  and the minimum values of the integral  $\Delta H_{min}$  of mixing (in kJ/mol) of liquid binary alloys of bismuth with lanthanides – La, Ce, Pr

	$\overline{\Delta H}_{Ln}^{\infty} (Ln \rightarrow Bi)$	$\Delta H_{min} (x=0,5)$	$\overline{\Delta H}_{Bi}^{\infty} (Bi \rightarrow Ln)$
La	-237	-61	-242
Ce	-224	-58	-234
Pr	-211	-55	-227

Співставлення цих даних з встановленими нами свідчить про те, що розраховані [13]  $\Delta H_{\min}$  і  $\overline{\Delta H_{Bi}^{\infty}}$  є значно менш екзотермічні, ніж експериментальні. Це вказує на те, що модель Мієдеми [14] не підходить для розрахунку ентальпій змішування розплавів такого типу систем.

### ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Важливим є встановлення термодинамічних властивостей рідких сплавів систем Ві–Ln і порівняння їх з подібними для сполук, щоб показати, чим вони обумовлені і вивести закономірності в ТХВ. На даний час встановлено ентальпії утворення сполук LnVi методом калориметрії, які узагальнені [17], а також розраховані за моделлю Мієдеми [13] і прогнозовані [14] (табл. 3). Але складнішою виявилася ситуація із термодинамічними властивостями розплавів систем Ві–Ln. Так термохімічні властивості розплавів системи Ві–Yb досліджено в інтервалах  $0 < x_{Yb} < 0,15$  при 960–1030 К та  $0,89 < x_{Yb} < 1$  при 1140 К, а системи Ві–Eu при  $0 < x_{Eu} < 0,2$  та  $0,8 < x_{Eu} < 1$  і 1200 К [18, 19]. Встановлено, що розплави цих систем утворюються із значними екзотермічними ефектами. Для опису температурно-концентраційних залежностей термодинамічних властивостей розплавів системи Ві–Yb у роботі [18] вибрано модель регулярного асоційованого розчину (РАР), параметри якої отримані на основі взаємоузгодженого аналізу із залученням даних про діаграму стану [20, 21]. З використанням отриманого модельного опису передбачено енергії Гіббса, ентропії змішування розплавів, активності компонентів і мольні частки асоціатів, а також ентальпії та ентропії утворення проміжних фаз. Розраховані з використанням отриманих параметрів моделі РАР мінімуми інтегральних ентальпій змішування рідких і переохолоджених розплавів системи Ві–Yb дорівнюють  $-72,6$  кДж/моль (1100 К) і  $-63,5$  кДж/моль за умови  $x_{Yb} = 0,6$  (1600 К).

Для розплавів системи Ві–Eu при 1200 К встановлено трохи менш екзотермічне значення мінімальної ентальпії змішування порівняно з розплавами системи Ві–Yb ( $\sim -61,8$  кДж/моль [18]) через більші значення  $\Delta V$  і менші  $\Delta \chi$ .

Тому для інших розплавів систем Ві–Ln слід очікувати ще більш великих екзотермічних значень ентальпій змішування, ніж для подвійних систем Ві–Eu(Yb). Підставою для цього передбачення є ентальпії утворення ряду монобісмутидів Ln, які наведено в роботі [17] і табл. 3. На даний час також наявні дані для перших парціальних ентальпій змішування компонентів розплавів систем Ві–Ln, встановлені методом ЕРС в інтервалі температур 800–1100 К (табл. 1). Але вони визначені за нижчих температур і в області лише розведених розчинів, тому їх важко порівнювати з нашими і літературними даними [17]. Хоча якісне узгодження з ними є. Слід також відмітити, що є узгодження між експериментальними  $\Delta_f H(\text{LnBi})$  [17] і розрахованими даними в [13, 14].

Для мінімальної ентальпії утворення розплавів системи Ві–Yb ( $-72,6$  кДж/моль за температури 1100 К, згідно [18]), спостерігається відмінне від визначеного методом калориметрії і розрахованого аналогічного значення для сполуки YbVi ( $-91$  кДж/моль) [17, 22]. Тому і для інших розплавів і проміжних фаз систем Ві–РЗМ можна очікувати таку ж властивість.

Таблиця 3

Ентальпії утворення (кДж/моль) і температури плавлення еквіатомних сполук LnBi (Ln – лантаноїд); різниці мольних об'ємів і електронегативностей компонентів розплавів систем Bi-Ln

Table 3

Enthalpies of formation (kJ/mol) and melting points of equiatomic compounds LnBi (Ln is a lanthanide); differences in molar volumes and electronegativities of components of melts of Bi-Ln systems

Сполука	Експериментальні дані для $-\Delta_f H$ [17]	Модель Мієдеми [14]	Прогноз, Colinet [13]	$T_{\text{пл.}} (\text{K})$ LnBi [20]	$\Delta V$ см <sup>3</sup> /моль	$\Delta \chi$
LaBi	110,9	-104	-107	1898*	1,22	0,92
CeBi	114,6	-102	-102	~2003	0,63	0,9
PrBi	100	-100	-97	2079	0,51	0,89
NdBi	111,3	-100	-94	2048	0,75	0,8
SmBi	108,0	-98	-88	2090	1,38	0,64
EuBi	-	-	-	-	7,68	0,82
GdBi	96,6	-98	-83	2288	1,34	0,82
TbBi	-	-	-	2193	2,06	0,82
DyBi	96,2	-96	-79	2173	2,34	0,8
HoBi	99	-	-	2183	2,58	0,79
ErBi	90	-98,4	-75	2074	2,86	0,78
TmBi	100	-	-	20433	3,2	0,79
YbBi	91 [22]	-95	-	1753	3,57	0,95
LuBi	-	-	-	2103	0,45	0,78

\*Сполуки плавляються інконгруентно, інші – конгруентно.

Для розплавів системи Bi-Yb в [18]  $\Delta H_{\text{мін}} = -63,5$  кДж/моль при 1600 К, що є ще менш екзотермічним, ніж аналогічне значення для інтерметаліду YbBi (-91 кДж/моль) [22]. Останнє добре узгоджується з розрахованим в роботі за моделлю PAF і значенням ентальпії утворення сполуки YbBi (-91 кДж/моль). Це зумовлено тим, що для розплавів системи Bi-Yb розмірний фактор (різниця мольних об'ємів або радіусів компонентів) є близьким до аналогічного для систем Bi-РЗМ, РЗМ яких розміщені в Періодичній таблиці поряд з Yb (табл. 3, рис. 2, б).

З врахуванням складнощів досліджень термохімічних властивостей розплавів систем, що містять Ln, нами зроблено спробу прогнозувати аналогічні параметри для розплавів не досліджених систем Bi-Ln. Для цього були використані наявні літературні і власні дані для мінімумів інтегральних ентальпій змішування розплавів систем Bi-La (Ce, Pr, Eu, Yb) ентальпій утворення, а також температур плавлення сполук LnBi, тому що діаграми стану більшості подвійних систем Bi-Ln побудовані або змодельовано [20, 21]. Для цього ентальпії утворення сполук LnBi

(кДж/моль) і температури плавлення еквіатомних сполук LnBi, різниці мольних об'ємів і електронегативностей компонентів розплавів систем Ln–Bi представлені у вигляді залежностей від порядкового номеру Ln (рис. 2).

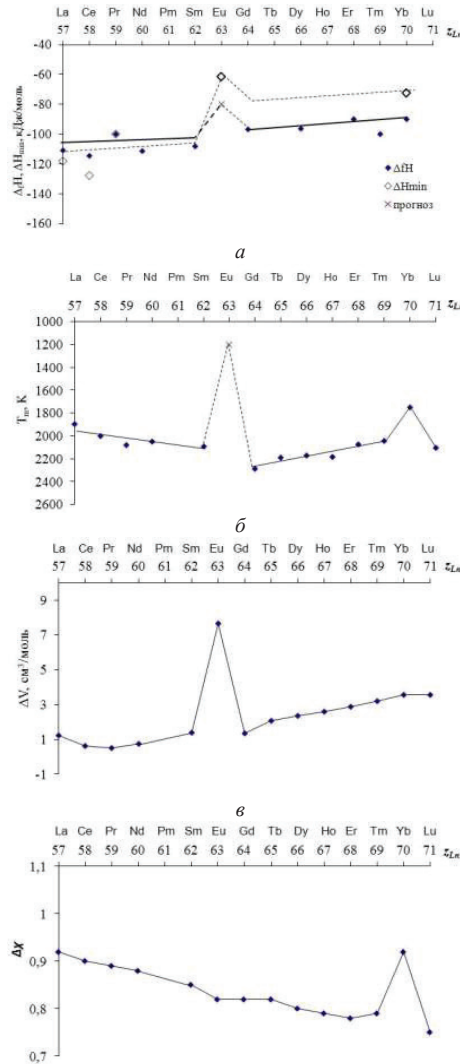


Рис. 2. Залежності ентальпій утворення монобісмутидів Ln і еквіатомних розплавів (а), температур плавлення проміжних фаз LnBi (б), різниць мольних об'ємів (в) та електронегативностей компонентів (г) систем Bi–Ln від порядкового номеру лантаноїду: точки- екс. дані; штрихові лінії–наш прогноз.

Fig. 2. Dependences of the enthalpies of formation of monobismuthides Ln and equiatomic melts (а), melting temperatures of intermediate phases LnBi (б), differences in molar volumes (в) and electronegativities of components (г) of Bi–Ln systems on the ordinal number of the lanthanide: points - exp. data; dashed lines - our forecast.

Для об'єднання всіх даних по ентальпіям утворення інтерметалідів LnBi систем Bi–Ln залежно від порядкового номера Ln потрібне аналогічне значення для сполуки EuBi. Але на даний час воно невідоме, тому на основі вище викладеного було запропоновано, що значення ентальпії утворення цієї сполуки буде близьким до  $-80$  кДж/моль. Підтвердженням цього можуть бути одержані експериментально нові дані. Видно, що залежності, представлені на рис. 2а, 2в, є симбатними для систем Bi–Ln.

Тому вважаємо, що термохімічні властивості розплавів і фаз систем Bi–Ln обумовлені в основному розмірним фактором. Із рис. 2б видно, що  $T_{\text{пл}}$  сполуки YbBi є нижчою, ніж для сполук металів, що знаходяться поряд з Yb. Так як  $T_{\text{пл}}$  сполук також пов'язана з енергією міжатомної взаємодії, то можна передбачати, що ентальпія утворення монобісмутиду YbBi є менш екзотермічна, ніж визначена лише в одній роботі [22] ( $-91$  кДж/моль).  $T_{\text{пл}}$  сполуки EuBi має бути теж нижчою, ніж для сполук систем, що знаходяться поряд з Eu. Її ми прогнозуємо рівною  $1200$  К. Але це і інші прогнозовані нами параметри треба уточнити методами фізико-хімічного аналізу.

Із рис. 2а видно, що прогнозовані значення мінімальних ентальпій змішування не досліджених розплавів систем Bi–Ln для легких РЗМ є близькими до ентальпій утворення їх монобісмутидів, а для важких РЗМ – менш екзотермічними, ніж їх  $\Delta H$ , як це встановлено для системи Bi–Yb. Що стосується ентальпій утворення монобісмутидів лантанодів, розрахованих за моделлю Мієдема [13], то більшість з них корелюють із визначеними експериментально і узагальненими в роботі [17].

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кобер В. И., Лебедев В. А., Ничков И. Ф., Распопин С. П. Исследование методом электродвижущих сил состояния лантан-висмутовых растворов. // Журн. физ. химии. – 1968. – Т. 42, № 3. – С. 686–689.
2. Kurata M., Sakamura Y., Matsui T. Thermodynamic quantities of actinides and rare earth elements in liquid bismuth and cadmium. // J. Alloys Compd. – 1996. – Vol. 234, N 1. – P. 83–92. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01960-X](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01960-X)
3. Kurata M., Sheng J., Yamana H., Moriyama H. Gibbs Free Energy of Formation of Liquid Lanthanide-Bismuth Alloys. // J. Nucl. Mater. – 2001. – Vol. 299, N 3. – P. 264–266. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00696-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00696-1)
4. Yamana H., Sheng J., Souda N., Moriyama H. Thermodynamic Properties of Lanthanide Metals in Liquid Bismuth // J. Nucl. Mater. – 2001. – Vol. 294, N 3. – P. 232–240. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00492-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00492-5)
5. Castrillejo Y., Bermejo R., Martı́nez A.M., Barrado E., Di'az Arocas P. Application of electrochemical techniques in pyrochemical processes – Electrochemical behaviour of rare earths at W, Cd, Bi and Al electrodes // J. Nucl. Mater. – 2007. – Vol. 360, N 1. – P. 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.08.011>
6. Zhang J., Sun Q., Sheng J. Electromotive force study of lanthanum in liquid bismuth // J. Mol. Liq. – 2018. – Vol. 266. – P. 229–232. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.003>
7. Ferris L.M., Mailen J.C., Smith F.J. Estimation of activity coefficients of barium and several lanthanide elements in liquid bismuth from distribution coefficient and thermochemical data // J. Less-Common Met. – 1971. – Vol. 25, N 1. – P. 83–88. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(71\)90068-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(71)90068-3)
8. Shoji Y., Matsui T., Nagasaki T., Kurata M., Inoue T. Vapor Pressure Measurements of Lanthanum-Bismuth Alloys by Mass-Spectrometric Method // Int. J. Thermophys. – 2000. – Vol. 21, N 2. – P. 585–591. <https://doi.org/10.1023/A:1006620604845>
9. Borseese A., Capelli R., Delfino S., R. Ferro R. Heat of formation of  $\text{La}_4\text{Bi}_3$  and LaBi compounds // Thermochim. Acta. – 1984. – Vol. 9, N 3. – P. 313–317. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(74\)80012-2](https://doi.org/10.1016/0040-6031(74)80012-2)
10. Wallace W.E., Deenadas C., Thompson A.W., Craig R.S. Low Temperature Heat Capacities of PrBi, PrSb, LaBi and LaSb, Crystal Field Effects in PrBi and PrSb // J. Phys. Chem. Solids. – 1971. – Vol. 32, N 4. – P. 805–813. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(71\)90043-6](https://doi.org/10.1016/0022-3697(71)90043-6)

11. *Morisson A. Petot C.* Determination of the Free Energies of Formation of Well-Defined Compounds Lanthanum Bismuth (LaBi<sub>3</sub>) and Cerium Bismuth (CeBi<sub>3</sub>) // *Thermochim. Acta.* – 1987. – Vol. 115. – P. 167-173. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(87\)88362-4](https://doi.org/10.1016/0040-6031(87)88362-4)
12. *Tang Yi., Hu B., Wang J., Gao Q., Du Yo., Yuan X., Zivkovic D.* Thermodynamic Modeling of the La–B and La–Bi Systems Supported by First-Principles Calculations // *J. Phase Equilib. Diffus.* – 2013. – Vol. 34, N 4. – P. 297–306. <https://doi.org/10.1007/s11669-013-0231-4>.
13. *Colinet C., Pasturel A., Percheron-Guegan A., Achard J.C.* Enthalpies of Formation of Liquid and Solid Binary Alloys of Lead, Antimony and Bismuth with Rare Earth Elements // *J. Less Common Met.* – 1984. – Vol. 102, N 2. – P. 239–249. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(84\)90320-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(84)90320-5)
14. *De Boer F.R.* Cohesion in Metals. Transition metal alloys. F.R. De Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, A.K. Niessen. in F.R. De Boer, D.G. Pettifor eds., *Cohesion and structure Series*, North-Holland, Amsterdam etc. 1988. – P. 758.
15. *Шевчук В.А., Кудін В.Г., Романова Л.О., Судацова В.С.* Термодинамічні властивості розплавів систем Eu-Ge та Al-Eu-Ge. // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2023. – Т. 28, № 3(86). – С. 81-94. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3\(86\).297828](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3(86).297828)
16. *Dinsdale A.T.* SGTE data for pure elements // *Calphad.* – 1991. – Vol. 15, N 4. – P. 319–427. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90030-N](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90030-N)
17. *Colinet C.* The thermodynamic properties of rare earth metallic systems // *J. Alloys Compd.* – 1995. – Vol. 225, N 1-2. – P. 409–422. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)07087-3](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)07087-3)
18. *Шевченко М.А., Иванов М.И., Березуцкий В.В., Судацова В.С.* Термодинамические свойства сплавов двойной системы Bi–Yb. // *Журн. физ. химии.* – 2016. – Т. 90, № 4. – С. 500–512.
19. *Судацова В.С., Шевчук В.А., Романова Л.О., Иванов М.И.* Термодинамічні властивості розплавів системи Bi – Eu. // *Успіхи матеріалознавства.* – 2021. – № 3. – С. 90–99.
20. *Masalsky T.B.* (ed). *Binary Alloy Phase Diagrams*. 2nd edn. ASM International, Materials Park, 1990.
21. *Abdusalyamova M.N., Chuiko A.G., Shishkin E.I., Rachmatov O.I.* Phase diagrams and thermodynamic properties of rare earth-bismuth systems // *J. Alloys Comp.* 1996. – Vol. 240, N 1-2. – P. 272–277. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(96\)02314-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(96)02314-6)
22. *Borzone G., Ferro R., Parodi N., Saccone A.* Ytterbium bismuthides: ytterbium valency and thermodynamics // *Gazz. Chim. Ital.* – 1995. – Vol. 125. – P. 263–270.

Стаття надійшла до редакції 23.11.2024

**V. A. Shevchuk<sup>1</sup>, V. G. Kudin<sup>2</sup>, L. O. Romanova<sup>1</sup>, N. V. Podoprigora<sup>1</sup>, V. S. Sudavtsova<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the NAS of Ukraine,  
3 Omeliana Pritzaka St, Kyiv, 03142, Ukraine

<sup>2</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64 Volodymyrska St, Kyiv, 01033, Ukraine

## **THERMODYNAMICAL PROPERTIES AND PHASE EQUILIBRIUMS IN ALLOYS OF THE Bi–La SYSTEM**

The method of isoperibolic calorimetry was used for the first time to determine the partial and integral enthalpies of mixing of melts of the Bi–La system at a temperature of 1220±2 K in a wide range of compositions. It was established that the minimum value of the enthalpy of mixing of melts of this system –118±14 kJ/mol falls on the composition with  $x_{\text{Bi}} = 0.4$ ;

$\Delta\bar{H}_{\text{Bi}}^{\infty} = -401 \pm 73$ ;  $\Delta\bar{H}_{\text{La}}^{\infty} = -212 \pm 49$  kJ/mol. It was established that almost all known, agree both with ours and with each other, despite the fact that they were not determined by the direct EMF method.

To confirm the reliability of the obtained data and search for general patterns of thermodynamic characteristics of alloy formation of the Bi–La system, it was considered as a member of the Bi–Ln(Ln-lanthanide) system series. For this purpose, the enthalpies of formation and  $T_m$



intermetallics LnBi, as well as the minimum values of the enthalpy of mixing of melts ( $\Delta H_{\text{min}}$ ) of melts, relative differences of molar radii and electronegativities of components of the Bi–Ln systems and their dependences on the ordinal number of the lanthanide are constructed. It is shown that all dependences, except for the differences of electronegativities of components, are symbiotic with each other. This indicates that the thermodynamic properties of all phases of the Bi–Ln systems are determined by the size factor.

It was found that the  $T_m$  of the YbBi compound is lower than that of compounds of metals located near Yb. Since the  $T_m$  of compounds is related to the energy of interatomic interaction, it can be assumed that the enthalpy of formation of YbBi monobismuthide is less exothermic than that determined in one work (–91 kJ/mol).  $T_m$  of the EuBi compound should also be lower than that of compounds of systems located near Eu and equal to 1200 K. But this and other parameters predicted by us must be clarified by methods of physicochemical analysis. It is shown that the predicted values of the minimum enthalpies of mixing of unstudied melts of the Bi–Ln systems for light REMs are close to the enthalpies of formation of their monobismuthides, and for heavy REMs they are less exothermic than their  $\Delta_f H$ , as was established for the Bi–Yb system.

**Keywords:** method calorimetry, enthalpies of mixing, bismuth, lanthanum, melts, intermetallics, lanthanides.

## REFERENCES

1. Kober V. I., Lebedev V. A., Nychkov I. F., Raspopin S. P. *Investigation of the state of lanthanum-bismuth solutions by the electromotive force method*. J. Phys. Chem., 1968, vol. 42, no 3, pp. 686–689 (in Russian)
2. Kurata M., Sakamura Y., Matsui T. *Thermodynamic quantities of actinides and rare earth elements in liquid bismuth and cadmium*. J. Alloys Compd. 1996, vol. 234, no 1, pp. 83–92. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01960-X](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01960-X).
3. Kurata M., Sheng J., Yamana H., Moriyama H. *Gibbs Free Energy of Formation of Liquid Lanthanide-Bismuth Alloys*. J. Nucl. Mater., 2001, vol. 299, no 3, pp. 264–266. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00696-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00696-1).
4. Yamana H., Sheng J., Souda N., Moriyama H. *Thermodynamic Properties of Lanthanide Metals in Liquid Bismuth*. J. Nucl. Mater., 2001, vol. 294, no 3, pp. 232–240. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00492-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00492-5)
5. Castrillejo Y., Bermejo R., Martí nez A.M., Barrado E., Dí az Arocas P. *Application of electrochemical techniques in pyrochemical processes – Electrochemical behaviour of rare earths at W, Cd, Bi and Al electrodes*. J. Nucl. Mater., 2007, vol. 360, no 1, pp. 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.08.011>
6. Zhang J., Sun Q., Sheng J. *Electromotive force study of lanthanum in liquid bismuth*. J. Mol. Liq., 2018, vol. 266, pp. 229–232. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.003>
7. Ferris L.M., Mailen J.C., Smith F.J. *Estimation of activity coefficients of barium and several lanthanide elements in liquid bismuth from distribution coefficient and thermochemical data*. J. Less-Common Met. 1971, vol. 25, no 1, pp. 83–88. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(71\)90068-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(71)90068-3)
8. Shoji Y., Matsui T., Nagasaki T., Kurata M., Inoue T. *Vapor Pressure Measurements of Lanthanum-Bismuth Alloys by Mass-Spectrometric Method*. Int. J. Thermophys., 2000, vol. 21, no 2, pp. 585–591. <https://doi.org/10.1023/A:1006620604845>
9. Borsese A., Capelli R., Delfino S., R. Ferro R. *Heat of formation of La<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub> and LaBi compounds*. Thermochim. Acta, 1984, vol. 9, no 3, pp. 313–317. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(74\)80012-2](https://doi.org/10.1016/0040-6031(74)80012-2)
10. Wallace W.E., Deenadas C., Thompson A.W., Craig R.S. *Low Temperature Heat Capacities of PrBi, PrSb, LaBi and LaSb, Crystal Field Effects in PrBi and PrSb*. J. Phys. Chem. Solids, 1971, vol. 32, no 4, pp. 805–813. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(71\)90043-6](https://doi.org/10.1016/0022-3697(71)90043-6)
11. Morisson A., Petot C. *Determination of the Free Energies of Formation of Well-Defined Compounds Lanthanum Bismuth (LaBi<sub>2</sub>) and Cerium Bismuth (CeBi<sub>2</sub>)*. Thermochim. Acta, 1987, vol. 115, pp. 167–173. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(87\)88362-4](https://doi.org/10.1016/0040-6031(87)88362-4)
12. Tang Yi., Hu B., Wang J., Gao Q., Du Yo., Yuan X., Zivkovic D. *Thermodynamic Modeling of the La–B and La–Bi Systems Supported by First-Principles Calculations*. J. Phase Equilib. Diffus., 2013, vol. 34, no 4, pp. 297–306. <https://doi.org/10.1007/s11669-013-0231-4>

13. Colinet C., Pasturel A., Percheron-Guegan A., Achard J.C. Enthalpies of Formation of Liquid and Solid Binary Alloys of Lead, Antimony and Bismuth with Rare Earth Elements. *J. Less Common Met.*, 1984, vol. 102, no 2, pp. 239–249. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(84\)90320-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(84)90320-5)
14. De Boer F.R. *Cohesion in Metals. Transition metal alloys*. F.R. De Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, A.K. Niessen. in F.R. De Boer, D.G. Pettifor eds., Cohesion and structure Series, North-Holland, Amsterdam etc. 1988, pp. 758.
15. Shevchuk V.A., Kudin V.G., Romanova L.O., Sudavtsova V.S. *Thermodynamic properties of melts of the Eu-Ge and Al-Eu-Ge systems*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2023, vol. 28, no 3(86), pp. 81-94. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3\(86\).297828](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3(86).297828) (in Ukrainian)
16. Dinsdale A.T. *SGTE data for pure elements*. Calphad, 1991, vol. 15, no 4, pp. 319–427. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90030-N](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90030-N)
17. Colinet C. *The thermodynamic properties of rare earth metallic systems*. J. Alloys Compd., 1995, vol. 225, no 12, pp. 409–422. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)07087-3](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)07087-3)
18. Shevchenko M.A., Ivanov M.I., Berezutsky V.V., Sudavtsova V.S. *Thermodynamic properties of alloys of the double system Bi–Yb*. Russ. J. Phys. Chem., 2016, vol. 90, no 4, pp. 723–734. 10.1134/S0036024416040270
19. Sudavtsova V.S., Shevchuk V.A., Romanova L.O., Ivanov M.I. *Thermodynamic properties of melts of the Bi–Eu system*. Adv. Mat. Sc., 2021, no 3, pp. 90–99. (in Ukrainian)
20. Masalsky T.B. (ed). *Binary Alloy Phase Diagrams*. 2nd edn. Metals Park, OH, ASM International, 1990.
21. Abdusalyamova M.N., Chuiko A.G., Shishkin E.I., Rachmatov O.I. *Phase diagrams and thermodynamic properties of rare earth-bismuth systems*. J. Alloys Compd., 1996, vol. 240, no 1-2, pp. 272–277. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(96\)02314-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(96)02314-6)
22. Borzone G., Ferro R., Parodi N., Saccone A. *Ytterbium bismuthides: ytterbium valency and thermodynamics*. Gazz. Chim. Ital., 1995, vol. 125, pp. 263–270.

УДК 546.98:562:544.723.2-3:549.6

Т. О. Кіосе<sup>1</sup>, Т. Л. Ракитська<sup>1</sup>, Л. А. Раскола<sup>1</sup>, Х. О. Голубчик<sup>2</sup>,  
А. О. Загоруй<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти, вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082, Україна;  
e-mail: kiose@onu.edu.ua

<sup>2</sup>Одеський національний медичний університет, кафедра фармацевтичної хімії, пров. Валіховський, 2, м. Одеса, 65082, Україна

## ВПЛИВ ПОПЕРЕДНЬО АДСОРБОВАНОГО ДІОКСИДУ СУЛЬФУРУ ТА ПАРИ ВОДИ НА ЗАХИСНІ ВЛАСТИВОСТІ КУПРУМ-ПАЛАДІЄВОГО КАТАЛІЗАТОРА ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ КАРБОНУ

Досліджено адсорбційні властивості гідротермально-модифікованого дисперсного кремнезему трепелу та каталізатора окиснення монооксиду карбону Pd(II)-Cu(II)/H<sub>2</sub>O-Тр(К-І) відносно пари води і діоксиду сульфуру, а також їх вплив на захисні властивості каталізатора. Встановлено, що для запобігання отруєння каталізатора Pd(II)-Cu(II)/H<sub>2</sub>O-Тр(К-І) при використанні його в засобах захисту органів дихання від монооксиду карбону необхідно передбачити попередню очистку повітря від аерозольних частинок, діоксиду сульфуру та пари води.

**Ключові слова:** окиснення, монооксид карбону, діоксид сульфуру, сполуки купруму(II) та паладію(II), гідротермально-модифікований трепел, респіраторні пристрої.

Як відомо, самими масштабними джерелами виділення діоксиду сульфуру (SO<sub>2</sub>) та монооксиду карбону (CO) в атмосферу є теплоенергетика, чорна і кольорова металургія, хімічна промисловість. Присутність газоподібних токсикантів у робочій зоні в концентраціях, що набагато перевищують ГДК (20 мг/м<sup>3</sup> для CO і 10 мг/м<sup>3</sup> для SO<sub>2</sub>), гостро порушує питання захисту органів дихання персоналу. Це зумовлює необхідність використання працівниками засобів індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД), оснащених фільтрами, що захищають від обох речовин. Проте через істотні відмінності у фізико-хімічних властивостях цих сполук вони видаляються з повітря різними методами: SO<sub>2</sub> – переважно сорбційними, а CO – каталітичними. Як сорбенти діоксиду сульфуру добре вивчені цеоліти (кліноптилоліт, морденіт) [1-3], шаруваті алюмосилікати (монтморилоніт, бентоніт, вермікуліт, палигорськіт) [4-7], дисперсні кремнеземи (трепел, опока, пемза) [8, 9], а також синтетичні цеоліти [10-15], але більшість даних здійснено для газових сумішей, які взагалі не містять кисню, при відносно високій (5800-28500 мг/м<sup>3</sup>) концентрації SO<sub>2</sub>. У світі запатентовано велику кількість різних за складом низькотемпературних каталізаторів окиснення CO, але до теперішнього часу для спорядження універсальних протигазових коробок (каністри, патрони (картриджі)) переважно використовуються каталізатори типу гопкаліт, основними компонентами яких є оксиди мангану(IV) і купруму(II) в певних пропорціях. Істотними недоліками гопкалітових каталізаторів є низька активність в умовах підвищеної вологості газоповітряної суміші (ГПС), здатність отруюватися паром води, суль-

фурвмісними та іншими газами [16]. Окрім, гопкаліту, практичне застосування знаходять в основному металеві нанесені каталізатори, єдиним недоліком якого є великий вміст благородного металу, тобто дуже висока ціна. Застосуванню нанесених металокомплексних каталізаторів перешкоджає отруєність парами води та кислими газами, головним чином, діоксидом сульфуру, навіть при концентраціях  $\text{SO}_2$  нижче ГДК, причому отруєння діоксидом сульфуру є необоротним. Виходом з цієї ситуації є застосування фільтруючого елементу або декількох елементів, що забезпечують попередню очистку забрудненого повітря від кислих газів та пари води перед його надходженням до каталізатору. В роботі [17] узагальнені результати дослідження впливу вологоємності та відносної вологості ГПС на активність каталізаторів окиснення СО складу  $\text{Pd(II)-Cu(II)/\bar{S}}$  ( $\bar{S}$  – носії різного походження), в яких в якості носія були використані носії різного походження. Нами розроблено високоефективний низькотемпературний каталізатор, в якому носієм є гідротермально-модифікований дисперсний кремнезем трепел ( $\text{H}_2\text{O-Tr(K-I)}$ ). Для такого каталізатора відсутні дослідження, щодо впливу каталітичних отрут, а саме  $\text{SO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ , на його активність в реакції низькотемпературного окиснення СО киснем повітря.

Мета роботи – дослідити адсорбційні властивості гідротермально-модифікованого дисперсного кремнезему трепелу та каталізатора окиснення монооксиду карбону  $\text{Pd(II)-Cu(II)/H}_2\text{O-Tr(K-I)}$  відносно пари води й діоксиду сульфуру, а також їх вплив на захисні властивості каталізатора.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

**Матеріали.** В якості носія металокомплексного каталізатора використовували гідротермально-модифікований трепел (Коноплянське родовище, Кіровоградська обл., ТУ У 14.2-00374485-004:2005; хімічний склад у розрахунку на оксиди в мас. %:  $\text{SiO}_2$  – 75,8-88,4;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 3,6-10;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 1,1-7,8), який отримували кип'ятінням в дистильованій воді впродовж 1 години.

Каталізатор окиснення монооксиду карбону  $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr/H}_2\text{O-Tr(K-I)}$  отримували методом імпрегнування носія по вологоємності. Стандартна методика полягала в наступному. Гідротермально-модифікований трепел масою 10 г просочували 5 мл водного розчину, який містив компоненти  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  ( $\text{KCl+PdCl}_2$ ),  $\text{Cu(NO}_3)_2$ ,  $\text{KBr}$  в заданих співвідношеннях. Вологу пухку масу витримували в закритій чашці Петрі за умови 20-25 °С протягом 20-24 годин, потім сушили в термошафі в повітряному середовищі при 110 °С до сталої маси. Зразки охолоджували в ексикаторі до кімнатної температури. В дослідженнях використовували каталізатор із сталим складом, моль/г:  $C_{\text{Pd(II)}} = 3,05 \cdot 10^{-5}$ ;  $C_{\text{Cu(II)}} = 8,8 \cdot 10^{-5}$ ;  $C_{\text{Br}^-} = 1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/г.

## МЕТОДИ ТА ТЕХНІКА ДОСЛІДЖЕННЯ

Сорбцію водяної пари зразками природного і хімічно-модифікованого трепелу досліджували в термостатованій при 20 °С вакуумній установці з кварцовими пружинними вагами Мак Бена-Бакра. Для термостатування адсорбенту під час відкачки та в процесі адсорбції використовували повітряний термостат з оргскла

і пластика. Термостатування системи контролювали за допомогою термостата ТС-80М-2 з похибкою  $\pm 0,2$  °С. Попередньо висушені при 110 °С зразки масою 0,1-0,2 г розміщували у чашки ваг. Вакуум в установці створювали за допомогою форвакуумного і пароолійного дифузійного насосів. Вакуумування здійснювали протягом декількох годин. Залишковий тиск ( $10^{-3}$ - $10^{-4}$  мм. рт. ст.) контролювали іонізаційно-термопарним вакуумметром ВІТ-2М. Після досягнення зразками постійної маси здійснювали напуск водяної пари. Парціальний тиск газу-сорбату реєстрували U-подібним ртутним манометром з похибкою  $\pm 2,6$  Па ( $2 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст.). Час встановлення рівноваги – 24 год. Зміну маси зразка в результаті сорбції та різницю рівнів U-подібного манометра контролювали за допомогою катетометра КМ-6. Похибка вимірювання не перевищувала  $\pm 2\%$ .

Отримані ізотерми адсорбції аналізували за допомогою моделі полімолекулярної адсорбції Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ) та лінійного рівняння:

$$\frac{P/P_s}{a(1-P/P_s)} = \frac{1}{a_m \cdot C} + \frac{C-1}{a_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_s},$$

де  $a$  – величина адсорбції при рівноважному відносному тиску  $P/P_s$ ;  $a_m$  – смність моношару;  $C$  – константа, що характеризує спорідненість адсорбата до адсорбенту.

Питома поверхню адсорбенту визначали за формулою:

$$S_{\text{пит}} = a_m \cdot N_A \cdot \omega \cdot 10^{-20}, \text{ м}^2/\text{г}, \quad (2)$$

де  $a_m$  – смність моношару, ммоль/г;  $N_A$  – число Авогадро;  $\omega$  – площа поперечного перерізу молекули адсорбата, м<sup>2</sup>. Для молекули води  $\omega = 10,8 \text{ \AA}^2$  ( $10,8 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ ) [18, 19].

ГПС із визначеною концентрацією СО отримували шляхом розведення концентрованого газу (98-99 об. % СО) очищеним за допомогою фільтрів, заповнених фільтруючим матеріалом ФП і активованим вугіллям марки СКН-К, повітрям до необхідної концентрації – 300 мг/м<sup>3</sup>. Початкову ( $C_{\text{CO}}^{\text{п}}$ ) і кінцеву ( $C_{\text{CO}}^{\text{к}}$ ) концентрації монооксиду карбону визначали за допомогою газоаналізатора 621ЭХ04 (“Аналітприлад”, Україна) чутливістю 2 мг/м<sup>3</sup>.

Швидкість реакції розраховували за формулою:

$$W = \frac{w(C_{\text{CO}}^{\text{п}} - C_{\text{CO}}^{\text{к}})}{m_{\text{к}}}, \text{ моль}/(\text{г} \cdot \text{с}) \quad (3)$$

де  $w = 1,68 \cdot 10^{-2}$  – об’ємна витрата ГПС, л/с;  $C_{\text{CO}}^{\text{п}}$ ,  $C_{\text{CO}}^{\text{к}}$  – початкова і кінцева концентрації СО, моль/л;  $m_{\text{к}}$  – маса зразка каталізатора, г.

Ступінь перетворення СО у стаціонарному режимі ( $\eta_{\text{ст}}$ ) та стехіометричний коефіцієнт ( $n$ ) визначали за формулами:

$$\eta_{\text{ст}} = \frac{(C_{\text{CO}}^{\text{п}} - C_{\text{CO}}^{\text{к}})}{C_{\text{CO}}^{\text{п}}} \cdot 100, \% \quad (4)$$

$$n = Q_{\text{досл}}/Q_{\text{Pd(II)}} \quad (5)$$

ГПС, що містить  $\text{SO}_2$  у концентрації  $150 \text{ мг/м}^3$ , отримували шляхом змішування потоків очищеного повітря і  $\text{SO}_2$  в змішувачі. Початкову ( $C_{\text{CO}}^{\text{П}}$ ) та кінцеву ( $C_{\text{CO}}^{\text{К}}$ ) концентрації діоксиду сульфуру визначали за допомогою газоаналізатора 667ЭХ08 (“Аналітприлад”, Україна), чутливість якого –  $2 \text{ мг/м}^3$ ; час встановлення концентрації не більш 60 с.

Для оцінки захисних властивостей каталітичних композицій використовували показники:  $\tau_0$  – період часу, протягом якого на кінетичній кривій  $C_{\text{CO}}^{\text{К}} = 0$ ;  $\tau_{\text{ГДК}}$  – час захисної дії, тобто час досягнення ГДК. Дослідну кількість газів  $\text{CO}$  та  $\text{SO}_2$  ( $Q_{\text{досл}}$ ), що прореагували визначали з урахуванням експериментальної функції  $\Delta_{\text{CO}(\text{SO}_2)} - \tau$ .

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

#### 3.1. Адсорбція пари води

На рис. 1 представлені ізотерми адсорбції-десорбції пари води зразками природного і хімічно-модифікованого трепелу. Ізотерми адсорбції відповідно до класифікації БЕТ відносяться до типу IV. Основна кількість водяної пари адсорбується зразками трепелу при  $P/P_s > 0,7$ , при цьому спостерігається різке наростання величини адсорбції, що свідчить про конденсацію пари води у порах сорбенту. Десорбційна гілка характеризується протяжною петлею капілярно-конденсаційного гістерезису в області значень  $P/P_s$  від 0,5 до 0,1, що є характерним для природних кремнеземів [17, 19]. Профілі ізотерм адсорбції-десорбції модифікованих зразків трепелу майже не змінюються та відносяться до типу IV. Петля гістерезису для зразку  $\text{H}_2\text{O}/\text{Tr}(\text{K-I})$  має більшу ширину та замикається при значно менших значеннях  $P/P_s$ . Тип гістерезису – НЗ. Виразний капілярно-конденсаційний гістерезис свідчить про наявність розвиненої перехідної пористості зразків природного і хімічно-модифікованого трепелу.

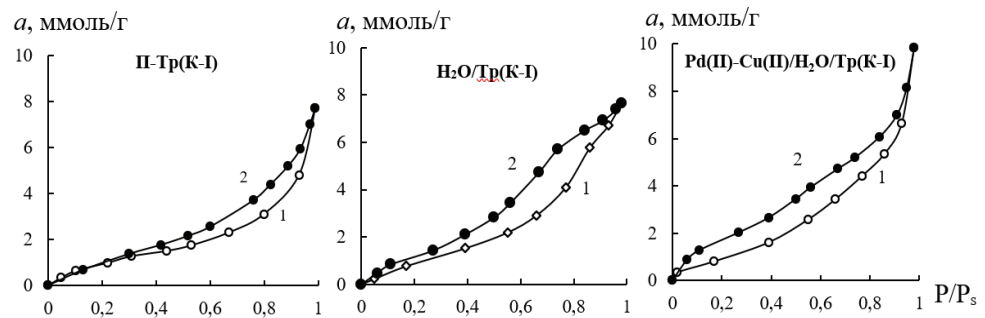


Рис. 1. Ізотерми адсорбції(○)-десорбції(●) пари води зразками природного та хімічно-модифікованого трепелу при температурі  $20 \text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 1. Adsorption(○)-desorption (●) isotherms of water vapor by samples of natural and chemically modified tripoli at temperature  $20 \text{ }^\circ\text{C}$

Отримані ізотерми адсорбції проаналізовано за допомогою рівняння полімолекулярної адсорбції БЕТ (1), параметри якого узагальнено у табл. 1

Таблиця 1

**Структурно-адсорбційні характеристики зразків природного та хімічно-модифікованого трепелу**

Table 1

**Structural and adsorption characteristics of natural and chemically modified tripoli samples**

Зразок	Константи рівняння БЕТ		Q <sub>1</sub> , Дж/моль	S <sub>шт.</sub> , м <sup>2</sup> /г
	a <sub>m</sub> , ммоль/г	C		
П-Тр(К-І)	0,93	16,7	7,018	61
H <sub>2</sub> O-Тр(К-І)	1,14	6,0	4,164	74
Pd(II)-Cu(II)/H <sub>2</sub> O-Тр(К-І)	1,41	3,8	3,367	92

Опрацювання ізотерм адсорбції води зразками каталізаторів за рівнянням БЕТ дало наступні результати. Хімічно-модифіковані зразки по відношенню до П-Тр(К-І), а також каталізатор Pd(II)-Cu(II)/H<sub>2</sub>O-Тр(К-І) по відношенню до носія H<sub>2</sub>O-Тр(К-І) мають більші значення a<sub>m</sub>, S<sub>шт.</sub>.

Отже, загальний аналіз ізотерм адсорбції-десорбції пари води зразками природного і хімічно-модифікованого трепелу дозволяє віднести їх до сорбентів з неоднорідно-пористою структурою з перевагою перехідних пір.

**3.2. Вплив вмісту води на активність каталізатора Pd(II)-Cu(II)/H<sub>2</sub>O-Тр(К-І) окиснення монооксиду карбону**

Оскільки каталізатор створювався з метою його використання у засобах захисту органів дихання, з урахуванням сорбції трепелом водяних парів з повітря, необхідно було дослідити вплив вмісту води (m<sub>H<sub>2</sub>O</sub>) на активність Pd(II)-Cu(II)/H<sub>2</sub>O-Тр(К-І) каталізатора. На рис. 2 представлено кінетичні криві окиснення СО киснем в присутності каталізатора K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>-Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-KBr-H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O-Тр(К-І), до складу якого попередньо додавали воду в кількості від 0,03 до 0,1 г/г.

**3.3. Адсорбція діоксиду сульфуру зразками природного та модифікованого трепелу**

На рис. 3 показана зміна кінцевої концентрації діоксиду сульфуру (C<sup>K</sup><sub>SO<sub>2</sub></sub>) з часом у ході окиснення SO<sub>2</sub> киснем повітря в присутності природного та хімічно-модифікованого трепелу при низьких температурах з газоповітряної суміші, в якій вміст SO<sub>2</sub> складав 150 мг/м<sup>3</sup>.

Час захисної дії зростає від 15 хв для H<sub>2</sub>O-Тр(К-І) і до 250 хвилин для каталізатора Pd(II)-Cu(II)/H<sub>2</sub>O-Тр(К-І), що вказує на участь Pd(II) і Cu(II) в реакції з діоксидом сульфуру, але як і у разі природного і гідротермально-модифікованого трепелу стаціонарний режим не встановлюється та через деякий час вихідна концентрація SO<sub>2</sub> дорівнює початковій (150 мг/м<sup>3</sup>).

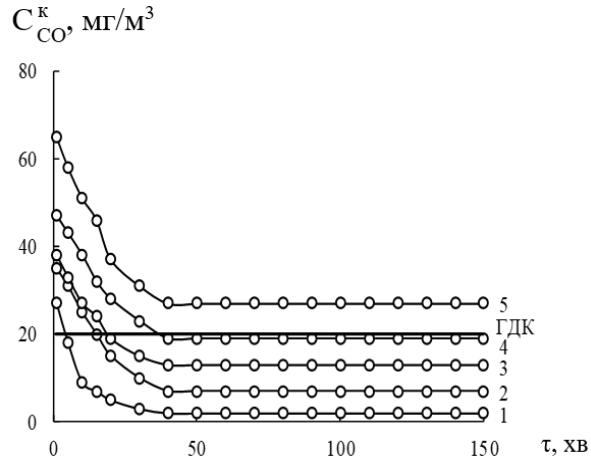


Рис. 2. Зміна  $C_{CO}^k$  у часі в реакції окиснення CO киснем при різному вмісті додаткової води ( $m_{H_2O}$ , г/г) у зразках каталізатора  $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/H_2O-Tr(K-I)$ :  $m_{H_2O}$ , г/г: 1 – 0; 2 – 0,03; 3 – 0,05; 4–0,07; 5 – 0,1.  $C_{CO}^{in} = 300$  мг/м<sup>3</sup>;  $U = 4,2$  см/с

Fig. 2. Change in  $C_{CO}^k$  over time in the reaction of CO oxidation by oxygen at different contents of additional water ( $m_{H_2O}$ , g/g) in catalyst samples  $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/H_2O-Tr(K-I)$ :  $m_{H_2O}$ , g/g: 1 – 0; 2 – 0,03; 3 – 0,05; 4–0,07; 5 – 0,1.  $C_{CO}^{in} = 300$  mg/m<sup>3</sup>;  $U = 4,2$  cm/sec

Таблиця 2

**Вплив вмісту води ( $m_{H_2O}$ ) у складі каталізатора  $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/H_2O-Tr(K-I)$  на кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення CO киснем**

$$C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}; C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}; C_{CO}^{in} = 300 \text{ мг/м}^3$$

Table 2

**The effect of the water content ( $m_{H_2O}$ ) in the catalyst composition  $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/H_2O-Tr(K-I)$  on the kinetic and stoichiometric parameters of the CO oxidation reaction with oxygen**

$$C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}; C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g}; C_{CO}^{in} = 300 \text{ mg/m}^3$$

Додаткова вода $m_{H_2O}$ , г/г	Вміст $H_2O$ , %	$W \cdot 10^9$ , моль/(г·с)		$C_{CO}^k$ , мг/м <sup>3</sup>	$\eta_{ст}$ , %	$Q_{досл} \cdot 10^4$ , моль CO	n
		$W_{II}$	$W_{ст}$				
0	3,1	17,6	17,9	3	99	15,3	5,0
0,03	6,1	16,1	17,6	7	98	15,0	4,9
0,05	8,1	16,0	17,2	13	96	14,7	4,8
0,07	10,1	15,4	16,9	19	94	14,4	4,7
0,1	13,1	14,5	16,4	27	91	13,9	4,6



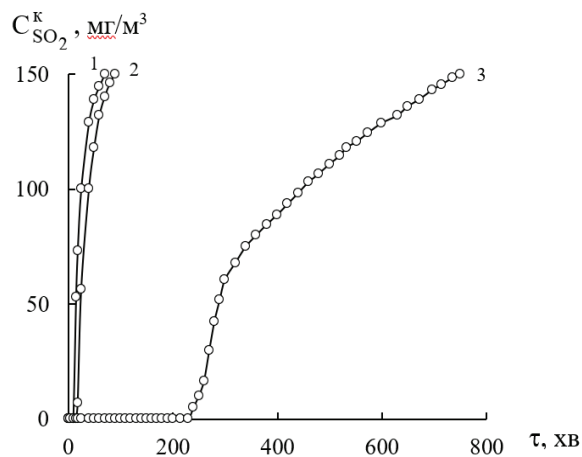


Рис. 3. Зміна  $C_{SO_2}^k$  у часі при поглинанні  $SO_2$  з газоповітряної суміші зразками П-Тр(К-І) (крива 1),  $H_2O$ -Тр(К-І) (крива 2) та каталізатора  $Pd(II)-Cu(II)/H_2O$ -Тр(К-І) (крива 3).

Fig. 3. Change in  $C_{SO_2}^k$  over time when absorbing  $SO_2$  from the gas-air mixture by samples N-Tr(K-I) (curve 1),  $H_2O$ -Tr(K-I) (curve 2) and catalyst  $Pd(II)-Cu(II)/H_2O$ -Tr(K-I): (curve 3).

### 3.4. Вплив діоксиду сульфуру на активність $Pd(II)-Cu(II)/H_2O$ -Тр(К-І) каталізатора окиснення монооксиду карбону

Відомо, що  $SO_2$  є отрутою для багатьох каталізаторів окиснення монооксиду карбону [20-24]. Нами досліджено вплив кількості попередньо поглиненого  $SO_2$  ( $Q_{SO_2}$ ) на активність каталізатора  $Pd(II)-Cu(II)/H_2O$ -Тр(К-І) у реакції окиснення  $CO$ . Для цього крізь зразок каталізатора впродовж 1, 2 і 4 годин пропускали газоповітряну суміш, яка містила  $150 \text{ mg/m}^3$  ( $15 \text{ ГДК}$ ) діоксиду сульфуру. Зразок тестували за 24 години після припинення затруєння за початкової концентрації монооксиду карбону  $300 \text{ mg/m}^3$  (рис.4).

Видно, що зі збільшенням кількості поглиненого діоксиду сульфуру кінетика реакції не змінюється, але каталізатор знижує свою активність: у стаціонарному режимі зростає  $C_{CO}^k$ . Залежності  $\eta_{ст}$  від тривалості затруєння діоксидом сульфуру каталізатора узагальнено в табл. 3.

В ході лабораторних досліджень встановлено, що усі зразки зі збільшенням кількості поглиненого  $SO_2$  втрачають свою активність в реакції окиснення монооксиду карбону. Ступінь конверсії монооксиду карбону у стаціонарному режимі ( $\eta_{ст}$ ) каталізатора  $Pd(II)-Cu(II)/H_2O$ -Тр(К-І) зменшується з 99 % до 56 %.

Встановлено, що купрум-паладієвий каталізатор, попередньо затруєний діоксидом сульфуру втрачає каталітичну активність у реакції окиснення монооксиду карбону в результаті необоротного зв'язування частини паладію(II) з діоксидом сульфуру та втрати ним здатності координувати та активувати молекулу  $CO$ .

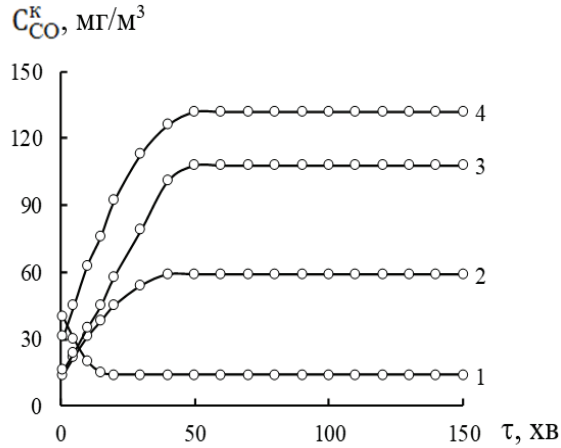


Рис. 4. Зміна  $C_{CO}^k$  у часі в реакції окиснення CO в присутності каталізатора Pd(II)-Cu(II)/H<sub>2</sub>O-Tr(K-I) за умови різної кількості попередньо поглиненого діоксиду сульфуру ( $Q_{SO_2} \cdot 10^4$ , моль): 1 – 0; 2 – 1,27; 3 – 2,55; 4 – 7,20  $C_{CO}^{II} = 300$  мг/м<sup>3</sup>;  $C_{SO_2}^{II} = 150$  мг/м<sup>3</sup>;  $U = 4,2$  см/с

Fig. 4. Change in  $C_{CO}^f$  over time in the CO oxidation reaction with a catalyst Pd(II)-Cu(II)/H<sub>2</sub>O-Tr(K-I) under different amounts of pre-absorbed sulfur dioxide ( $Q_{SO_2} \cdot 10^4$ , mol): 1 – 0; 2 – 1,27; 3 – 2,55; 4 – 7,20  $C_{CO}^{in} = 300$  mg/m<sup>3</sup>;  $C_{SO_2}^{in} = 150$  mg/m<sup>3</sup>;  $U = 4,2$  cm/sec

Таблиця 3

**Вплив SO<sub>2</sub> на активність каталізатора Pd(II)-Cu(II)/H<sub>2</sub>O-Tr(K-I) в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря**  
 $C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$ ;  $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$  моль/г  $C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/г;  $C_{CO}^{II} = 300$  мг/м<sup>3</sup>

Table 3

**Effect of SO<sub>2</sub> on catalyst activity of Pd(II)-Cu(II)/H<sub>2</sub>O-Tr(K-I) in the oxidation reaction of carbon monoxide with oxygen in the air**  
 $C_{Pd(II)} = 3.05 \cdot 10^{-5}$ ;  $C_{Cu(II)} = 8.8 \cdot 10^{-5}$ ;  $C_{KBr} = 1.0 \cdot 10^{-4}$  mol/g;  $C_{CO}^{in} = 300$  mg/m<sup>3</sup>

Тривалість дії SO <sub>2</sub> на каталізатор, год	$Q_{SO_2}$ , мг SO <sub>2</sub>	$Q_{SO_2} \cdot 10^4$ , моль SO <sub>2</sub>	$C_{CO}^k$ , мг/м <sup>3</sup>	$\eta_{cr}$ , %
0	-	-	2	99
1	8,10	1,27	59	80
2	16,35	2,55	108	64
4	46,35	7,20	132	56

Отже, для запобігання отруєння каталізатора при використанні його в засобах захисту органів дихання від монооксиду карбону треба передбачити попередню очистку повітря від аерозольних частинок, діоксиду сульфуру та пари води.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Allen S.J., Ivanova E., Koumanova B. Adsorption of sulfur dioxide on chemically modified natural clinoptilolite. Acid modification // Chem. Eng. J. – 2009. – Vol. 152, N 2-3. – P. 389-395. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.04.063>
2. Liu Ya., Bisson T.M., Yang H., Xu Zh. Recent developments in novel sorbets for flue gas clean up // Fuel Process. Techn. – 2010. – Vol. 91, N 10. – P. 1175-1197. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.04.015>
3. Tantet J., Eiç M., Desai R. Breakthrough study of the adsorption and separation of sulfur dioxide from wet gas using hydrophobic zeolites // Gas Sep. Purif. – 1995. – Vol. 9, N 3. – P. 213–220. [https://doi.org/10.1016/0950-4214\(95\)98229-E](https://doi.org/10.1016/0950-4214(95)98229-E)
4. Mathieu Y., Tzanis L., Soulard M., Patarin J., Vierling M., Molière M. Adsorption of SO<sub>x</sub> by oxide materials: A review // Fuel Proc. Technol. – 2013. – Vol. 114. – P. 81–100. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.019>
5. Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Гавриленко М.І., Волкова В.Я., Мішаріна Н.О. Динаміка сорбції діоксиду сірки базальтовим туфом // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2006. – Т. 11, № 4. – С. 5–12.
6. Zhang Q., Higuchi T., Sekine M., Imai T. Removal of sulphur dioxide using palygorskite in a fixed bed adsorber // Env. Technol. – 2009. – Vol. 30, N 14. – P. 1529–1538. <https://doi.org/10.1080/09593330903246440>
7. Wal K., Rutkowski P., Stawiński W. Application of clay minerals and their derivatives in adsorption from gaseous phase // Appl. Clay Sci. – 2021. – Vol. 215. – An 106323. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106323>
8. Ozturk B., Yildirim Yi. Investigation of sorption capacity of pumice for SO<sub>2</sub> capture // Process Saf. Environ. Prot. – 2008. – Vol. 86, N 1. – P. 31–36. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2007.10.010>
9. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Kameneva A.V. Adsorption properties of natural sorbents regarding sulfur dioxide and water vapor // Chemistry, physics and surface technology. – 2014. – Vol. 5, N 1. – P. 56–63.
10. Rakitskaya T., Kiose T., Raskola L. Synthetic zeolites modified with salts of transition metals in the reaction of chemisorption-catalytic oxidation of sulfur dioxide by air oxygen // Chem. J. Moldova. – 2021. – Vol. 133, N 4. – P. 1857–1078. <https://doi.org/10.19261/cjm.2021.913>
11. Deng S.G., Lin Y.S. Sulfur dioxide sorption properties and thermal stability of hydrophobic zeolites // Ind. Eng. Chem. Res. – 1995. – Vol. 34, N 11. – P. 4063–4070. DOI:10.1021/ie00038a048
12. Gupta A., Gaur V., Verma N. Breakthrough analysis for adsorption of sulfur-dioxide over zeolites // Chem. Eng. Process. – 2004. – Vol. 43, N 1. – P. 9–22. [https://doi.org/10.1016/s0255-2701\(02\)00213-1](https://doi.org/10.1016/s0255-2701(02)00213-1)
13. Marcu I.C., Săndulescu I. Study of sulfur dioxide adsorption on Y zeolite // J. Serb. Chem. Soc. – 2004. – Vol. 69, N 7. – P. 563–569. <https://doi.org/10.2298/jsc0407563m>
14. Chriswell C.D., Gjerde D.T. Sampling of stack gas for sulfur dioxide with a molecular sieve adsorbent // Anal. Chem. – 1982. – Vol. 54, N 11. – P. 1911–1913. <https://doi.org/10.1021/ac00248a070>
15. Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Каменева О.В., Михайлова О.В. Адсорбційні властивості природних сорбентів відносно діоксиду сірки // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2011. – Т. 16, № 13. – С. 24–33.
16. Luna B., Winchester J., Grose J., Mulloth L., Perry J. Evaluation of Commercial Off-the-Shelf Sorbents & Catalysts for Control of Ammonia and Carbon Monoxide // 40th International Conference on Environmental Systems. Barcelona. – 2010. – P. 6062. <https://doi.org/10.2514/6.2010-6062>
17. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Truba A.S., Ennan A.A. Effect of water on activity and protective properties of catalysts used in respiratory protective equipment // Handbook of Research on Water Sciences and Society. – 2022. Vol. 2. – P. 469-499. <http://dx.doi.org/10.4018/978-1-7998-7356-3.ch021>
18. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Kameneva A.V. Adsorption properties of natural sorbents relative to sulfur dioxide and water vapor // Chemistry, physics and surface technology. – 2014. – Vol. 5, N 1. – P. 56–63.
19. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Dlubovsky R.M. Adsorption of water vapor by natural and modified chlorides of manganese(II) and cobalt(II) sorbents // Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. – 2014. – N1. – P. 131–135.
20. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Volkova V.Ya. Low temperature catalytic air purification from carbon monoxide. – Odesa: Ecology, 2005. – 191 p.
21. Koh D.J., Song J.H., Ham S.W., Nam I.S., Chang R.W., Park E.D., Kim Y.G. Low temperature oxidation of CO over supported PdCl<sub>2</sub>-CuCl<sub>2</sub> catalysts // Korean J. Chem. Eng. – 1997. – Vol. 14, N 6. – P. 486–490. <https://doi.org/10.1007/bf02706597>
22. Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Еннан А.А.-А., Ракитський О.С. Вплив деяких каталітичних отрут на активність нанесених на вуглецевий матеріал купрум-паладійових комплексів в реакції окиснення монооксиду вуглецю киснем повітря // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2022. – Т. 27, № 2 (82). – С. 5-19. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2\(82\).264875](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2(82).264875)

23. Escando L.S., Ordonez S., Vega A., Diez F.V. Sulphur poisoning of palladium catalysts used for methane combustion: Effect of the support // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – Vol. 153, N 1–2. – P. 742–750. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.017>
24. Ordonez S., Hurtado P., Diez F.V. Methane catalytic combustion over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in presence of sulphur dioxide: development of a regeneration procedure // *Catalysis Letter*. – 2005. – Vol. 100, N 1–2. – P. 27–34. <https://doi.org/10.1007/s10562-004-3081-1>

Стаття надійшла до редакції 15.11.2024

T. O. Kiose<sup>1</sup>, T. L. Rakytska<sup>1</sup>, L. A. Raskola<sup>1</sup>, K. O. Holubchik<sup>2</sup>, A. O. Zagoruy<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Odesa I. I. Mechnikov National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Education, 2 Dvorianska St, Odesa, 65082, Ukraine; e-mail: kiose@onu.edu.ua

<sup>2</sup>Odesa National Medical University, Department of Pharmaceutical Chemistry, 2 Valikhovsky Ln, Odesa, 65082, Ukraine

### INFLUENCE OF PRE-ADSORBED SULPHUR DIOXIDE AND WATER VAPOR ON THE PROTECTIVE PROPERTIES OF A COPPER-PALLADIUM CATALYST FOR CARBON MONOXIDE OXIDATION

It is known that the largest sources of sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>) and carbon monoxide (CO) emissions into the atmosphere are the thermal power industry, ferrous and non-ferrous metallurgy, and the chemical industry. The presence of gaseous toxicants in the working area in concentrations that far exceed the MPC (20 mg/m<sup>3</sup> for CO and 10 mg/m<sup>3</sup> for SO<sub>2</sub>) acutely raises the issue of personnel respiratory protection. This necessitates the use of personal respiratory protective equipment (RPE) by workers equipped with filters that protect against both substances. We have developed a highly efficient low-temperature catalyst in which the carrier is hydrothermally modified dispersed silica tripoli (H<sub>2</sub>O-Tr(K-I)). For such a catalyst, there are no studies on the influence of catalytic poisons, namely SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, on its activity in the reaction of low-temperature oxidation of CO with air oxygen. The work investigated the adsorption properties of hydrothermally modified dispersed silica trefoil and the carbon monoxide oxidation catalyst Pd(II)-Cu(II)/H<sub>2</sub>O-Tr(K-I) with respect to water vapor and sulfur dioxide, as well as their effect on the protective properties of the catalyst. Analysis of water vapor adsorption-desorption isotherms by samples of natural and chemically modified tripoli allows us to attribute them to sorbents with a heterogeneous porous structure with a predominance of transitional pores. The effect of the additional water content on the activity of the Pd(II)-Cu(II)/H<sub>2</sub>O-Tr(K-I) catalyst for carbon monoxide oxidation was investigated. It was established that with an increase in the water content, the degree of CO conversion decreases due to blocking of the active centers of the catalyst, or capillary condensation, which affects the internal diffusion processes. The adsorption properties of natural and chemically modified tripoli at low temperatures from a gas-air mixture in which the SO<sub>2</sub> content was 150 mg/m<sup>3</sup> were analyzed. It was found that the protective action time increases from 15 min for H<sub>2</sub>O-Tr(K-I) and up to 250 min for the Pd(II)-Cu(II)/H<sub>2</sub>O-Tr(K-I) catalyst, which indicates the participation of Pd(II) and Cu(II) in the reaction with sulfur dioxide. It was found that the copper-palladium catalyst, previously poisoned with sulfur dioxide, loses catalytic activity in the oxidation reaction of carbon monoxide as a result of the irreversible binding of part of palladium(II) with sulfur dioxide and its loss of the ability to coordinate and activate the CO molecule. Therefore, to prevent catalyst poisoning when using it in respiratory protection against carbon monoxide, it is necessary to provide for preliminary air purification from aerosol particles, sulfur dioxide, and water vapor.

**Keywords:** oxidation, carbon monoxide, sulfur dioxide, compounds of copper(II) and palladium(II), hydrothermally modified tripoli, respiratory devices.

## REFERENCES

1. Allen S.J., Ivanova E., Koumanova B. *Adsorption of sulfur dioxide on chemically modified natural clinoptilolite*. Acid modification. Chem. Eng. J., 2009, vol. 152, no 2-3, pp. 389–395. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.04.063>
2. Liu Ya., Bisson T.M., Yang H., Xu Zh. *Recent developments in novel sorbents for flue gas clean up*. Fuel Process. Techn., 2010, vol. 91, no 10, pp. 1175–1197. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.04.015>
3. Tantet J., Eicé M., Desai R. *Breakthrough study of the adsorption and separation of sulfur dioxide from wet gas using hydrophobic zeolites*. Gas Sep. Purif., 1995. vol. 9, no 3, pp. 213–220. [https://doi.org/10.1016/0950-4214\(95\)98229-e](https://doi.org/10.1016/0950-4214(95)98229-e)
4. Mathieu Y., Tzanis L., Soular M., Patarin J., Vierling M., Molière M. *Adsorption of SO<sub>2</sub> by oxide materials: A review*. Fuel Proc. Techn., 2013, vol. 114, pp. 81–100. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.019>
5. Rakytka T.L., Kiose T.O., Havrylenko M.L., Volkova V.Ya., Misharina N.O. *Dynamika sorbtzii dioksydu sirky bazalotvym tufom*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2006, vol. 11, no 4, pp. 5–12. (in Ukrainian)
6. Zhang Q., Higuchi T., Sekine M., Imai T. *Removal of sulphur dioxide using palygorskite in a fixed bed adsorber*. Env. Technol., 2009, vol. 30, no 14, pp. 1529–1538. <https://doi.org/10.1080/09593330903246440>
7. Wal K., Rutkowski P., Stawiński W. *Application of clay minerals and their derivatives in adsorption from gaseous phase*. Appl. Clay Sci., 2021, vol. 215, an 106323. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106323>
8. Ozturk B., Yildirim Yi. *Investigation of sorption capacity of pumice for SO<sub>2</sub> capture*. Process Saf. Environ. Prot. 2008, vol. 86, no 1, pp. 31–36. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2007.10.010>
9. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Kameneva A.V. *Adsorption properties of natural sorbents regarding sulfur dioxide and water vapor*. Chemistry, physics and surface technology, 2014, vol. 5, no 1, pp. 56–63.
10. Rakitskaya T., Kiose T., Raskola L. *Synthetic zeolites modified with salts of transition metals in the reaction of chemisorption-catalytic oxidation of sulfur dioxide by air oxygen*. Chem. J. Moldova, 2021, vol. 133, no 4, pp. 1857–1078. <https://doi.org/10.19261/cjm.2021.913>
11. Deng S.G., Lin Y.S. *Sulfur dioxide sorption properties and thermal stability of hydrophobic zeolites*. Ind. Eng. Chem. Res., 1995, vol. 34, no 11, pp. 4063–4070. <https://doi.org/10.1021/ie00038a048>
12. Gupta A., Gaur V., Verma N. *Breakthrough analysis for adsorption of sulfur-dioxide over zeolites*. Chem. Eng. Proc., 2004, vol.4 3, no 1, pp. 9–22. [https://doi.org/10.1016/s0255-2701\(02\)00213-1](https://doi.org/10.1016/s0255-2701(02)00213-1)
13. Marcu I.C., Săndulescu I. *Study of sulfur dioxide adsorption on Y zeolite*. J. Serb. Chem. Soc., 2004, vol. 69, no 7, pp. 563–569. DOI: 10.2298/jsc0407563m
14. Chriswell C.D., Gjerde D.T. *Sampling of stack gas for sulfur dioxide with a molecular sieve adsorbent*. Anal. Chem., 1982, vol. 54, no 11, pp. 1911–1913. <https://doi.org/10.1021/ac00248a070>
15. Rakytka T.L., Kiose T.O., Kameneva O.V., Mykhailova O.V. *Adsorbtsiini vlastyvoli pryrodnykh sorbentiv vidnosno dioksydu sirky*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2011, vol. 16, no 13, pp. 24–33. (in Ukrainian)
16. Luna B., Winchester J., Grose J., Mulloth L., Perry J. *Evaluation of Commercial Off-the-Shelf Sorbents & Catalysts for Control of Ammonia and Carbon Monoxide*. 40th International Conference on Environmental Systems. Barcelona, 2010, p. 6062. <https://doi.org/10.2514/6.2010-6062>
17. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Truba A.S., Ennan A.A. *Effect of water on activity and protective properties of catalysts used in respiratory protective equipment*. Handbook of Research on Water Sciences and Society, 2022, vol. 2, pp. 469–499. <http://dx.doi.org/10.4018/978-1-7998-7356-3.ch021>
18. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Kameneva A.V. *Adsorption properties of natural sorbents relative to sulfur dioxide and water vapor*. Chemistry, physics and surface technology, 2014, vol. 5, no 1, P. 56–63.
19. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Dlubovsky R.M. *Adsorption of water vapor by natural and modified chlorides of manganese(II) and cobalt(II) sorbents*. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, 2014, no 1, pp. 131–135.
20. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Volkova V.Ya. *Low temperature catalytic air purification from carbon monoxide*. Odesa, Ecology, 2005, 191 p. (in Ukrainian)
21. Koh D.J., Song J.H., Ham S.W., Nam I.S., Chang R.W., Park E.D., Kim Y.G. *Low temperature oxidation of CO over supported PdCl<sub>2</sub>-CuCl<sub>2</sub> catalysts*. Korean J. Chem. Eng., 1997, vol. 14, no 6, pp. 486–490. <https://doi.org/10.1007/bf02706597>
22. Kiose T.O., Truba A.S., Rakitskaya T.L., Ennan A.A.-A., Rakitskiy O. S. *Effect of certain catalytic poisons on the activity of copper-palladium complexes supported on carbon material in the oxidation reaction of carbon monoxide with atmospheric oxygen*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2022, vol. 27, no 2 (82), pp. 5-19. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2\(82\).264875](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2(82).264875) (in Ukrainian)
23. Escando L.S., Ordonez S., Vega A., Diez F.V. *Sulphur poisoning of palladium catalysts used for methane combustion: Effect of the support*. J. Hazard. Mat., 2008, vol. 153, no 1–2, pp. 742–750. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.017>
24. Ordonez S., Hurtado P., Diez F.V. *Methane catalytic combustion over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in presence of sulphur dioxide: development of a regeneration procedure*. Catal. Lett., 2005, vol. 100, no 1–2, pp. 27–34. <https://doi.org/10.1007/s10562-004-3081-1>

УДК 543.426; 546.661; 541.49

**О. І. Теслюк<sup>1</sup>, С. В. Бельтюкова<sup>2</sup>, О. О. Лівенцова<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, відділ хімії функціональних та неорганічних матеріалів, Люстдорфська дорога, 86, м. Одеса, 65080, Україна; e-mail: oigg.teslyuk@gmail.com

<sup>2</sup>Одеський національний технологічний університет, кафедра харчової хімії, експертизи та біотехнологій, вул. Канатна, 112, м. Одеса, 65039, Україна; e-mail: liventsova.helen@gmail.com

<sup>3</sup>Одеський обласний базовий медичний фаховий коледж, вул. Пушкінська, 4, м. Одеса, 65026, Україна; e-mail: liventsova.helen@gmail.com

## **СОРБЦІЙНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МАРКЕРІВ ЯКОСТІ ЧАЙНОЇ ПРОДУКЦІЇ**

Визначення наявності та кількості домінуючих компонентів фенольної та поліфенольної природи у харчових об'єктах дозволяє дати оцінку якості продукції, що актуально при проведенні харчової експертизи. Вивчено люмінесцентні властивості катехолів, що є маркерами якості чайної продукції. У тонкому шарі сорбенту на пластинках TLC Aluminium oxide 60 та на поверхні Sephadex G-75 йон Tb (III) утворює з катехолами комплекс, що проявляє інтенсивну люмінесценцію. Вивчено вплив концентрації йонів Tb (III), кислотності середовища, поверхнево-активних та донорно-активних речовин на величину люмінесцентного сигналу. Знайдено оптимальні умови комплексоутворення. На підставі проведених досліджень розроблено методику твердофазного люмінесцентного визначення суми катехолів у чайній продукції.

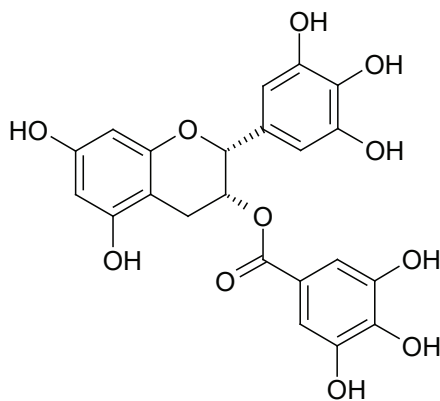
**Ключові слова:** твердофазна люмінесценція, Тербій, катехол, епігалокатехінгалат.

Критерії якості, які висуваються до харчових об'єктів, що містить природні фенольні та поліфенольні речовини, постійно зростають. Водночас висуваються нові вимоги до методів їх ідентифікації та визначення. Оптимізація існуючих та створення нових методик є пріоритетним завданням щодо аналізу фенольних сполук рослинного походження.

Представниками класу поліфенольних сполук, які містять кілька гідроксильних груп, розташованих в орто-, пара- або мета-положеннях й проявляють найбільшу біологічну активність, є катехоли (Кат) (флаван-3-оли). Катехоли містять у своїй молекулі два асиметричні атоми карбону й у них відсутні у положенні 4 карбонільна або гідроксильна групи. Найпростіший катехол може існувати в шести стереоізомерних формах: у вигляді *l*-катехолу, *d*-катехолу, *d, l*-катехолу, *l*-епікатехолу, *d*-епікатехолу, *d, l*-епікатехолу. Редокс-перетворення катехолів відіграють важливу роль у технології багатьох харчових виробництв, таких як ферментація чаю, виноробство, виготовлення какао [1-3].

Епігалокатехінгалат (EGCG, епігалокатехін-3-галат), складний етер епігалокатехіну та галової кислоти є найпотужнішим з відомих антиоксидантів рослинного походження й найпоширенішим, домінуючим катехолом у чаї [2,4,5]. Епігалокатехінгалат виступає як основний субстрат сировини, в результаті ферментативно-окисних перетворень якого формується якість чайного продукту, перш за все чорного та зеленого чаю.

У чорному чаї міститься близько 9% катехолів. В процесі ферментації вони окиснюються в теафлавін і теарубігін. До складу зеленого чаю входить від 4 до 12 типів катехолів, що становлять до 15–30 % сухого листка. Їх вміст, визначений хроматографічними методами, коливається від 10 мг/г до 120 мг/г (у перерахунку на грам сухого чаю) залежно від сорту та якості чаю. У найбільшій кількості в чаї міститься чотири катехоли: епігалокатехінгалат, епігалокатехін, епікатехін та епікатехін галат. У значно меншій кількості також зустрічаються галокатехін, катехін та галокатехін галат. Визначення загального катехолу, як показника якості чайної продукції проводять за сумою основних катехолів чаю (епігалокатехінгалат, епігалокатехін, епікатехін та епікатехін галат) або кількістю домінантного компонента EGCG [1,3].



EGCG, епігалокатехін-3-галат

Найбільш поширеним методом визначення катехолів є високоефективна рідинна хроматографія (ВЕРХ) з УФ- детекцією [6-11]. Метод дозволяє виявлення широкого спектру катехолів з концентрацією в діапазоні від 2,46 мг/г для катехіну до 80,8 мг/г для EGCG [11]. Для монотекції та визначення суми катехолів застосований капілярний зонний електрофорез, і міцелярна електрокінетична капілярна хроматографія [5, 17]. У всіх випадках для розділення використовували капіляри з плавненого кремнезему без покриття. Також для визначення катехолів застосовують такі фізико-хімічні методи як видима спектрофотометрія [12], газова хроматографія [13, 14], тонкошарова хроматографія та паперова хроматографія [15,16], хемілюмінесценція [19]. Спектрофлуорометричне визначення базується на здатності катехолів у нейтральному середовищі утворювати комплексні сполуки з 1,2-дифенілетилендіаміном у присутності гексаціаноферату (III), які проявляють інтенсивну флуоресценцію [18]. Також запропоновано твердофазне люмінесцентне визначення суми катехолів за власною люмінесценцією поліфенолів, підсиленою йоном Sc(III) в середовищі аніонного ПАВ [ 20 ]. Різноманітність та кількість методів, які пропонують для визначення катехолів як додаткового маркера якості та автентичності чайної продукції є підтвердженням актуальності цієї задачі у сучасній харчовій хімії. Але більшість запропонованих методик досить складні у виконанні, потребують довготривалої пробопідготовки та наявності складного спеціального обладнання.

Систематичне вивчення моно- та різнолігандних комплексів йонів лантанідів як потенційно нових аналітичних форм для люмінесцентного визначення біологічно активних речовин поліфенольної природи дозволяє розширити застосування люмінесцентного методу в аналізі харчових об'єктів та контролю їх якості й безпеки харчування, а саме для визначення маркерів якості чаю та чайної продукції.

## МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.

Спектри люмінесценції розчинів та сорбатів комплексів реєстрували за допомогою спектрофлуориметрів: ІСП-51 із ртутно-кварцовою лампою СВД-120А та Fluorolog FL3-22 «Horiba Jobin Yvon» (Франція) з ксеноновою лампою 450 W в області 300-650 нм. Значення енергії триплетних рівнів органічних лігандів визначали реєстрацією спектрів фосфоресценції їх комплексів з Ітрієм(III) при температурі 77 К.

Хлорид Tb(III) готували розчиненням високочистого оксиду (99.98%) у хлорводневій кислоті (1:1) з подальшим видаленням її надлишку випарюванням. Концентрацію лантаніду (III) контролювали комплексонометричним титруванням розчином комплексону III (0,01 моль/л) з індикатором арсеназо I у присутності розчину уротропіну 40%-ного. Розчин 1,10-фенантроліну готували розчиненням точної наважки речовини в бідистильованій воді з підкисленням соляною кислотою до pH 5. Як стандарт катехолу (Кат) використовували розчин епігаллокатехінгалату (0,2 мг/мл) та розчин суми катехолів (епігаллокатехінгалат, епігалокатехін, епікатехін та епікатехін галат), які готували розчиненням точної наважки речовин у дистильованій воді. Розчини поверхнево-активних речовин (Брідж-35, Неонол 9-12 та ін. («Sigma-Aldrich»)) ( $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л) готували розчиненням точних наважок речовин у дистильованій воді.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Різноманітність та велика кількість ізомерів, а також схожість структури всіх катехолів завдяки наявності хромонового ядра, не дозволяє застосовувати спектри поглинання окремих ізомерів як характерну ознаку. Усі катехоли характеризуються наявністю широкої смуги поглинання в області 240-400 нм з максимумами в при 270-280 нм ( $\pi\text{-}\pi^*$  перехід) та 380 нм ( $n\text{-}\pi^*$  перехід) (рис.1). Власна люмінесценція катехолів незначна (рис. 2). Відомо, що катехоли утворюють комплексні сполуки з елементами III групи, які проявляють люмінесцентні властивості [20].

Величина енергії триплетного рівня катехолів ( $20600\text{-}20800\text{ см}^{-1}$ ) вище енергії збуджених станів йонів лантанідів: Eu(III) ( $17300\text{ см}^{-1}$ ) та Tb(III) ( $20500\text{ см}^{-1}$ ). Значний енергетичний проміжок між триплетним рівнем ліганду й випромінюючим рівнем  $^5D_0$  йону Eu(III) сприяє збільшенню ступеня деградації енергії збудження і інтенсивність люмінесценції у цьому випадку має низьке значення. У випадку йона Tb(III) енергетичний рівень  $^5D_4$  ближче за значенням енергії триплетного рівня ліганду і, у цьому випадку, можливий більш ефективний перенос енергії збудження без значних безвипромінювальних енергетичних втрат.

При збудженні УФ-світлом з  $\lambda_{\text{збуд}} = 365\text{ нм}$  у присутності Кат спостерігається сенсibilізована люмінесценція йонів Tb(III). Найбільше інтенсивні смуги в спектрі люмінесценції Tb(III), які відповідають переходам  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  ( $\lambda = 490\text{ нм}$ ) і  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  ( $\lambda = 545\text{ нм}$ ), перекриваються довгохвильовим крилом спектру ліганду, що сприяє перенесенню енергії збудження від ліганда до йона Tb(III).

Інтенсивність люмінесценції комплексу значно зростає у шарі сорбенту. Було досліджено люмінесцентні властивості комплексу Tb(III) – Кат на сорбентах різного типу (табл. 1). Найбільше значення інтенсивності люмінесцентного сигналу



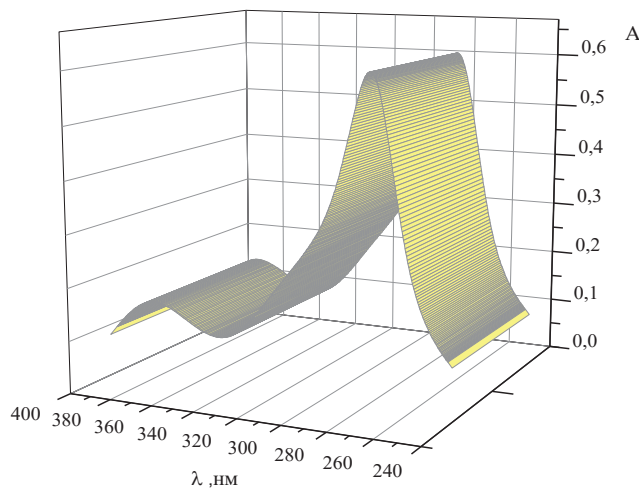


Рис. 1. Спектр поглинання розчину суми катехолів;  $C_{\text{катех}} = 0,02 \text{ г/л}$ ,  $l = 1 \text{ см}$ .

Fig. 1. Absorption spectrum of a solution of sum of catechols;  $C_{\text{catech}} = 0,02 \text{ g/l}$ ,  $l = 1 \text{ cm}$ .

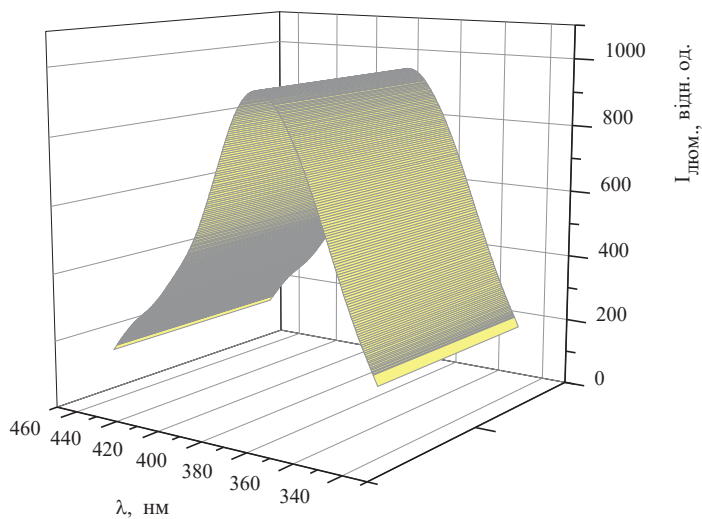


Рис. 2. Спектр люмінесценції розчину суми катехолів;  $C_{\text{катех}} = 0,02 \text{ г/л}$ ,  $\lambda_{\text{збуд}} = 365 \text{ нм}$ ;

Fig. 2. Luminescence emission spectrum of a solution of the sum of catechols;  
 $C_{\text{catech}} = 0.02 \text{ g/l}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$ ;

Таблиця 1  
**Інтенсивність люмінесценції сорбатів комплексу Tb(III) з катехолом  
на сорбентах різного типу**

Table 1

**Luminescence intensity of sorbates of the Tb(III) complex with catechol  
on different types sorbents**

Сорбент	I <sub>люм</sub>	
	відн.од	%
Цеоліт Ca A	150	15
Цеоліт Na A	200	20
Silicagel Merk L100/160	100	10
Silicagel Merk L100/400	80	8
Алюмінію фосфат	410	41
Ксерогель немодифікований	550	55
Calflo E	510	51
TLC Aluminium oxide 60	990	99
Сефадек (sefadex) G-50	750	75
Сефадек (sefadex) G-75	1000	100

було досягнуто на пластинках TLC Aluminium oxide 60 та сорбенті Sefadex G-75 , які були використані як тверда матриця.

У спектрі люмінесценції сорбату комплексу (рис.3) спостерігаються смуги, що відповідають енергетичним переходам йона Tb (III):  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  (487,5 нм),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (544,25 нм),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$  (585 нм),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  (620 нм). Найбільш інтенсивною в спектрі є смуга, що відповідає НДЧ переходу  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ .

Було визначено оптимальні умови комплексоутворення Tb (III) з Кат (як епігалокатехінгалатом так і сумою доміантних катехолів, що містить епігалокатехінгалат, епігалокатехін, епікатехін та епікатехін галат ) у фазі сорбенту. Сорбція комплексів Tb (III) з Кат на поверхні Sephadex G-75 та пластинках TLC Aluminium oxide 60 відбувається при рН від 3 до 8 з максимумом люмінесценції при рН=5,4. Для створення оптимального значення рН застосовували ацетатний буферний розчин.

Інтенсивність люмінесценції сорбатів залежить від концентрації Tb (III) у розчині, з якого ведеться сорбція. Оптимальний результат досягається при використанні Tb (III) концентрацією  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Методом обмеженого логарифмування встановлено утворення на поверхні сорбенту координаційно ненасичених сполук складу Ln:Lig=1:2. Як ліганд використовували доміантний катехол EGCG.

Для оптимізації умов комплексоутворення досліджено вплив донорно – активних речовин, які можуть виступати як другий ліганд з утворенням різнолігандних

комплексних сполук, на люмінесцентні властивості сорбатів. Політопні координаційні ліганди викликають зростання люмінесцентного сигналу різного ступеня. Так гідрофобні монодентатні ліганди (ТОФО та ТФФО) гідрофобізують комплекс Ть (III) з катехолом та захищають люмінесценцію від дезактивуючого впливу молекул води. Це викликає незначне зростання інтенсивності люмінесценції. Найбільший вплив на люмінесцентні властивості сорбатів має 1,10-фенантролін, хромофорний бідентатний хелатоутворюючий ліганд. Інтенсивність люмінесценції при цьому зростає у 30 раз.

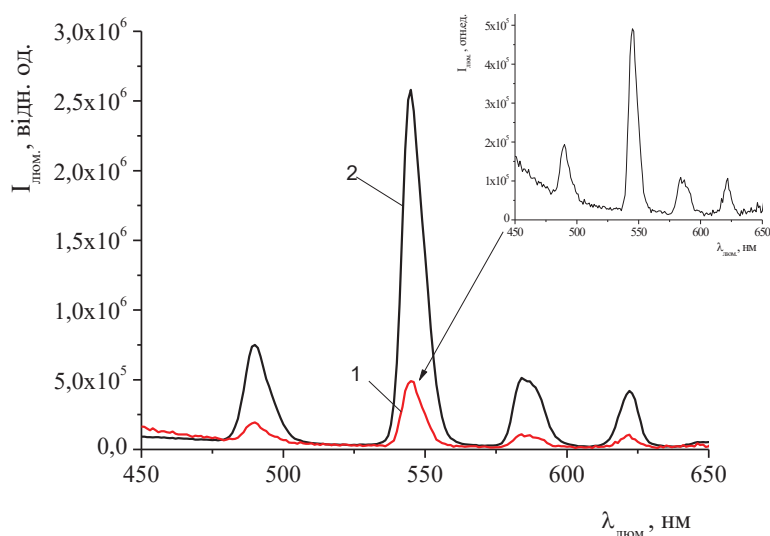


Рис. 3. Спектри люмінесценції комплексу Ть (III) з катехолом у розчині (1) та на сорбенті Sefadex G-75(2);  $\lambda_{\text{збуд}}=365$  нм;  $C_{\text{Ть(III)}}=1 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Fig. 3. Luminescence emission spectrum of the Tb(III) complex with catechol in solution (1) and on the Sefadex G-75 sorbent (2);  $\lambda_{\text{ex}}=365$  nm;  $C_{\text{Tb(III)}}=1 \cdot 10^{-3}$  mol/l.

У спектрі люмінесценції сорбату комплексу Ть (III) з Кат (EGCG) у присутності Фен спостерігається розщеплення найбільше інтенсивної смуги Ть (III), яка відповідає надчутливому переходу  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  з максимумом при 545 нм (рис. 4). Цей факт підтверджує зміну симетрії комплексу, яка відбувається завдяки входженню молекули Фен у внутрішню координаційну сферу з утворенням різнолігандного комплексу. Слід зазначити, що у присутності ТОФО або ТФФО не спостерігається змін у характері спектру люмінесценції комплексу, що підтверджує гідрофобний вплив цих лігандів.

Значне зростання інтенсивності люмінесценції у присутності Фен відбувається не тільки в результаті витіснення молекул води з внутрішньої сфери комплексу. 1,10-Фенантролін, завдяки наявності хромофорних груп, виступає у ролі «фотоантени» та може приймати участь у процесах передачі енергії збудження з триплетних рівнів лігандів на резонансний рівень йона тербія. Величина енергії

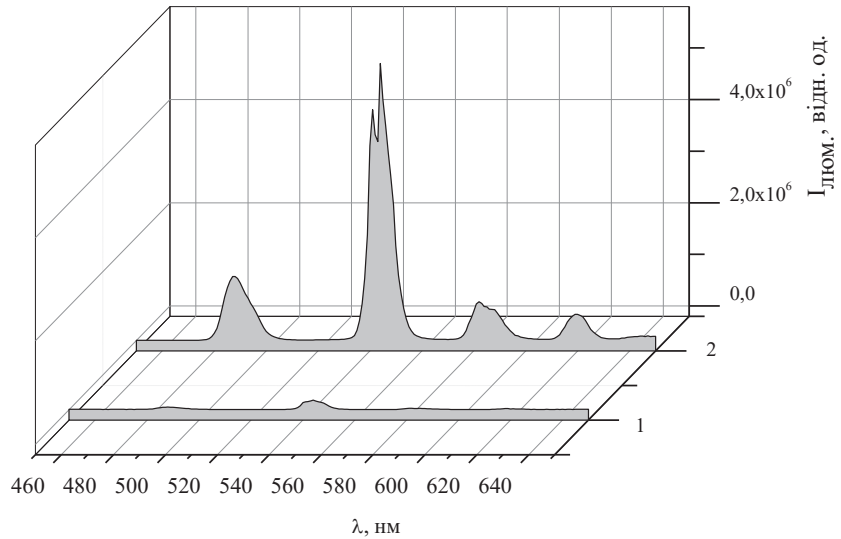


Рис. 4. Спектр люмінесценції сорбату комплексу Tb(III) з Кат (1) та сорбату комплексу Tb(III) з Кат присутності Фен (2);  $C_{\text{Tb(III)}} = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C_{\text{катех}} = 0,02$  г/л, сорбент TLC Aluminium oxide 60.

Fig. 4. Luminescence emission spectrum of the sorbate Tb(III) complex with Cat (1) and the sorbate Tb(III) complex with Cat in the presence of Phен (2);  $C_{\text{Tb(III)}} = 1 \cdot 10^{-3}$  mol/l,  $S_{\text{catech}} = 0,02$  g/l, sorbent TLC Aluminium oxide 60.

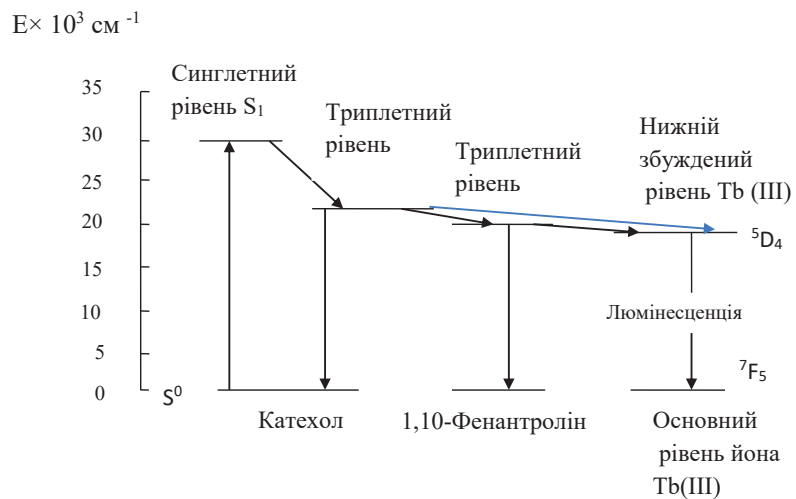


Рис. 5. Схема процесу передачі енергії збудження в різнолігандному комплексі Tb(III) – Кат – Фен;

Fig. 5. Scheme of the excitation energy transfer process in the multiligand complex Tb(III) – Cat – Phен;

триплетного рівня Фен ( $20650 \text{ см}^{-1}$ ) вище енергії випромінювального рівня йона Тб(III) ( $20500 \text{ см}^{-1}$ ). При утворенні різнолігандного комплексу Тб(III) – Кат – Фен досягається значне збільшення інтенсивності люмінесцентного сигналу, що може бути пов'язане з міжмолекулярним перенесенням енергії збудження від катехолу до Фен і потім до йону лантаніду. В результаті знижується ступінь безвипромінювальних втрат енергії збудження. Схематично процес передачі енергії збудження можна подати так (рис. 5). Методом обмеженого логарифмування знайдено, що у присутності Фен утворюється різнолігандний комплекс складу Тб(III) : Кат : Фен = 1:2:1.

Ще одним фактором, який впливає на інтенсивність люмінесценції комплексів, є сольобілізація хелатів у нанорозмірному обсязі організованої системи – міцелах поверхнево-активних речовин. Сольобілізація комплексів у рідких наносистемах сприяє їх дегідратації, зміни протолітичних, таутомерних властивостей, збільшення стійкості комплексів та ефективності перенесення енергії та заряду. Досліджено вплив ПАР різних типів на інтенсивність люмінесцентного сигналу сорбату РЛК Тб(III) : Кат : Фен. Значне збільшення інтенсивності люмінесценції сорбатів викликають аніонні та неіоногенні ПАР. Зростання інтенсивності люмінесценції може бути пов'язане з декількома причинами: сольобілізацією та дегідратацією координаційно ненасичених комплексів у середовищі міцел ПАР. Видалення молекул води з найближчого оточення йона Тб(III) сприяє дегідратації комплексу та зниженню безвипромінювальних втрат енергії збудження, що й обумовлює більш високу інтенсивність люмінесценції.

Оптимальна концентрація гексадецилсульфату (ГДС) натрію ( $5 \times 10^{-4}$  моль/л) нижче критичної концентрації міцелоутворення ( $1 \times 10^{-3}$  моль/л), тобто взаємодія відбувається у передміцелярних асоціатах. Аналогічна ситуація спостерігається і для інших аніонних ПАР. Зміна спектральних характеристик комплексів залежить від зміни його симетрії та гідрофобних взаємодій, характер яких визначається передусім довжиною гідрофобного радикала АПАР. Зі збільшенням числа вуглеводневих атомів у молекулі АПАР спостерігається зростання  $I_{\text{люм}}$  сорбату комплексу Тб з Кат та Фен.

Найбільше зростання інтенсивності люмінесценції сорбату комплексу спостерігається у присутності неіоногенного ПАР Твін – 80. У цьому випадку НПАР не має заряду і комплексна сполука, вірогідно, фіксується на міцелах ПАР за рахунок поверхневої сольобілізації. Внаслідок цього знижується ступінь безвипромінювальної дезактивації в комплексі за рахунок підвищення жорсткості його структури та спостерігається збільшення люмінесцентного сигналу. Зниження  $I_{\text{люм}}$  сорбатів комплексів, отриманих з розчинів у присутності катіонних ПАР, може бути пов'язано з сольобілізацією комплексів у розчині та зменшенням за рахунок цього ступеня їх сорбції.

Люмінесцентні властивості сорбатів комплексу Тб(III) – Кат – Фен залежать від типу розчинника у розчині, з якого ведеться сорбція. Досліджено вплив розчинників (70% об.) з різними донорно-акцепторними властивостями (табл. 2).

При використанні сорбенту Sephadex G-75 як твердої матриці, оптимальним є процес сорбції з водних розчинів, що може пояснюватися механізмом сорбції на цьому типі сорбентів. Сорбенти декстранового типу утворюють у водному середовищі гелі різного ступеня набухання. Декстриани широко використовуються в

гель-проникаючої афінної хроматографії, яка заснована на різній здатності молекул певного розміру проникати в пори неіоногенного гелю, який є нерухомою фазою. Очевидно, введення у розчин розчинників різної природи зменшує набухання сефадексу, що впливає на ступінь сорбції комплексів і, як наслідок,  $I_{\text{люм}}$  сорбатів зменшується.

Таблиця 2

**Вплив розчинників на інтенсивність люмінесценції сорбатів комплексу Tb(III) – Кат**

Table 2

**Effect of solvents on the luminescence intensity of sorbates Tb(III) complex with Cat**

Розчинник	$\epsilon_{\text{дл}}$	$I_{\text{люм. сорбата}} \text{ комплексу, \%}$	
		Sephadex G-75	TLC Aluminium oxide 60
Вода	80	100	54
Диметилсульфоксид	48,9	15	10
Ацетонітрил	37,5	22	20
Диметилформамід	36,7	14	12
Метанол	32,6	42	80
Етанол	24,3	51	100
Пропанол	18	52	65
Етилацетат	6,0	24	36
Діоксан	2,2	10	15

При використанні твердої фази TLC Aluminium oxide 60 оптимальним є використання етанольних розчинів, що сприяє дегідратації комплексів та їх сольватації органічними розчинниками.

Інтенсивність люмінесценції сорбатів Tb(III) – Кат – Фен у середовищі Твін – 80 залежить від часу сорбції та часу і температури висушування. Оптимальний час сорбції складає 15 хвилин. Зі збільшенням часу сорбції  $I_{\text{люм}}$  сорбатів не змінюється. Вивчення впливу температури та часу висушування сорбатів показало, що максимальна інтенсивність люмінесценції досягається при висушуванні сорбатів протягом 45 хвилин при температурі 80 ° при використанні твердої матриці Sephadex G-75 та 10 хвилин при температурі 80-100 С у випадку TLC Aluminium oxide 60. Повнота вилучення комплексу Tb(III) – Кат – Фен сорбентом Sephadex G-75 та TLC Aluminium oxide 60 із розчину становить 96 % та 97 % відповідно. Для катехолу EGCG і суми домінуючих катехолів оптимальні умови комплексоутворення є ідентичними. На підставі проведених досліджень можна зробити висновок, що сорбати комплексів Tb(III) – Кат – Фен в середовищі Твін-80 можуть бути використані як аналітичні форми при сорбційно-люмінесцентному визначенні катехолу за кількістю EGCG або за сумою домінуючих катехолів. В оптимальних умовах  $I_{\text{люм}}$  йонів Tb(III) у різнолігандному комплексі Tb(III) – Кат – Фен у тонкому шарі сорбенту TLC Aluminium oxide 60 та сорбатах комплексу на Sephadex G-75 пропорційна вмісту катехолу у діапазоні концентрацій 2 – 200 мкг/мл.

### **Сорбційно-люмінесцентне визначення катехолів у листі чаю**

Методика сорбційно-люмінесцентного визначення катехолів у листі чаю заснована на реєстрації інтенсивності люмінесценції аналітичних форм – сорбатів комплексів Тб(III) – катехол – Фен у середовищі Твін-80. Був визначений сумарний вміст катехолів у чаї після заварювання протягом 5–60 хв. Визначено, що загальний вміст катехолів зростає у часі і є максимальним після 20 хв екстракції.

#### **Приготування екстракту чаю.**

Попередньо подрібнену наважку чаю 2,0 г, взятої з середньої проби, поміщали в колбу місткістю 200 мл, додавали 100 мл киплячої дистильованої води та ставили на водяну баню. Екстракцію проводили протягом 20 хвилин. Розчин відфільтровували на фільтрі «синя стрічка». Фільтрат переносили в мірну колбу місткістю 200 мл, охолоджували і доводили до мітки дистильованою водою.

#### **Приготування стандартного розчину епігалокатехінгалату (EGCG)**

У якості еталону використовували домінуючий катехол у складі чаю епігалокатехінгалат. Стандартний розчин епігалокатехінгалату готували наступним чином: наважку 0,1000 г EGCG вміщали у колбу об'ємом 100 мл та розчиняли у 10 мл дистильованої води. Розчин перемішували та доводили об'єм тим же розчинником до мітки.

#### **Методика визначення**

Наважку Sephadex G-75 100 мг, попередньо оброблену 1 мл водного розчину хлориду тербію (III) ( $1 \times 10^{-3}$  моль/л), поміщали у пробірку, перемішували протягом 4-5 хвилин до гелеподібного стану. Потім додавали 1 мл водного екстракту чаю, 1 мл ( $1 \times 10^{-3}$  моль/л) розчину 1,10-фенантроліну, 1 мл розчину Твін – 80 ( $5 \times 10^{-4}$  моль/л) та 0,5 мл ацетатного буферного розчину з рН=5,2, доводили загальний об'єм до 5 мл дистильованою водою і перемішували в протягом 15 хвилин. Сорбент відфільтровували на фільтрі «синя стрічка» та висушували протягом 45 хвилин при 80-100°C. Далі розтирали до порошкоподібного стану і реєстрували інтенсивність люмінесценції сорбату комплексу при  $\lambda_{\text{випр}}=545\text{нм}$  ( $\lambda_{365}=365\text{нм}$ ). При застосуванні твердої матриці TLC Aluminium oxide 60, на пластинку послідовно наносили всі реагенти, як описано вище. Висушування проводили протягом 10 хвилин при температурі 80-100 С. Люмінесценцію реєстрували при  $\lambda_{\text{випр}}=545\text{нм}$  ( $\lambda_{365}=365\text{нм}$ ).

При тест-визначенні інтенсивність люмінесценції проби порівнювали з інтенсивністю люмінесценції стандартних зразків, що містять різну кількість катехолу (1-250) мкг/мл та підготовлених так, як описано вище. Висновки про вміст катехолу у зразках робили на підставі порівняльної оцінки інтенсивності люмінесценції.

Кількісне визначення Кат проводили за градувальним графіком, який будували за стандартними зразками з різним вмістом катехолу і підготовленими як описано вище.

#### **Побудова градувального графіка.**

100 мг модифікованого сорбенту Sephadex G-75 поміщали в пробірку, додавали 1 мл стандартного розчину катехолу – від 1 мкг/мл до 250 мкг/мл, потім додавали реагенти, як описано вище. На підставі отриманих даних будували градувальний графік. Визначено вміст суми катехолів у зразках різних сортів чаю. Отримані результати представлені у перерахунку на масу сухого чаю (табл. 3).

Таблиця 3  
**Результати визначення суми катехолів у зразках різних сортів чаю, n=5; P=0,95**  
 Table 3  
**Results of determination of the sum of catechols in samples of different tea varieties, n=5; P=0.95**

№	Зразок чаю	Знайдено катехолу, мг/г сухого чаю	Sr
1	Moza Vanha. Органічний зелений чай, листовий, Японія	123,6±3,2	0,021
2	Gun Powder, Чай зелений листовий, Китай	105,2±4,3	0,033
3	Sherlock Secrets «Pure Green», зелений крупнолистовий чай, Китай	95,7±4,1	0,035
4	Basilur Зелена долина, зелений чай, Індія, Цейлонська колекція	75,8±4,2	0,045
5	Tea Moments «Gun Powder» зелений листовий чай, Китай	127,3±2,3	0,015
6	Esprako, чай зелений крупнолистовий плантаційний ОРА, Індія	85,6±1,1	0,038
7	«Ahmad Tea», Green Tea, зелений чай, Цейлон	38,5±1,9	0,041
8	«Ahmad Tea», Classic Black Tea чорний чай, Цейлон	24,6±1,5	0,052
9	Meri Green Tea зелений байховий, сорт Ассам, Індія	91,4±4,6	0,041
10	Meri Tea, середньолистовий чорний, сорт Ассам, Індія	23,2±1,8	0,063
11	Чай Чорний «Імператор», Шрі Ланка	16,5±1,2	0,061
12	Dac San Thai Nguyen, Зелений чай, В'єтнам	18,8±1,6	0,072
13	Twining Selection Green Tea, зелений чай, UK	105,2±2,8	0,022

При n=5 та P = 0,95 величина відносного стандартного відхилення (Sr) становить 1,5-7,2. Відтворюванність результатів визначення катехолу у чаї перевірені методом «введено-знайдено» (табл.4).

Як досліджуваний зразок використали Sherlock Secrets «Pure Green» зелений крупнолистовий чай (Китай).

Таким чином, найбільший вміст катехолу має зелений чай країн виробництва Китай та Японія (127,3-105,2 мг/г сухого чаю).

Таблиця 4  
**Результати визначення катехолу у чаї методом «введено-знайдено» (мг/г) (n=5, P = 0,95)**  
 Table 4  
**Results of catechol determination in tea by the "added-found" method (mg/g) (n=5, P = 0.95)**

Введено	Знайдено	Sr
-	95,7±4,1	0,035
20	116,3±3,7	0,026
40	135,4±3,5	0,021



## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Dalluge Joseph J., Nelson Bryant C.* Determination of tea catechins. // *J. Chromatogr. A.* – 2000. – Vol. 881, N 1 – 2. – P. 411–424. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00062-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00062-5)
2. *Senanayake S.P., Namal J.* Green tea extract: Chemistry, antioxidant properties and food applications – A review. // *J. Funct. Foods.* – 2013. – Vol. 5, N 3. – P. 1-13. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jff.2013.08.011>
3. *Ananingsih V. K., Sharma A., Zhou W.* Green tea catechins during food processing and storage: a review on stability and detection. // *Food Res. Int.* – 2013. – Vol. 50, N 2. – P. 469–479. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2011.03.004>
4. *Барабой В.А.* Катехины чайного растения: структура, активность, применение. // *Біотехнол.* – 2008. – Т. 1, № 3. – С. 25-36.
5. *Dalluge J.J., Nelson B.C.* Determination of tea catechins // *J. Chromatogr. A.* – 2000. – Vol. 881, N 1-2. – P. 411-24. [http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9673\(00\)00062-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9673(00)00062-5)
6. *Bronner W.E., Beecher G.R.* Method for determining the content of catechins in tea infusions by high-performance liquid chromatography. // *J. Chromatogr. A.* – 1998. – Vol. 805, N 1-2. – P. 137–142. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(98\)00040-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(98)00040-5)
7. *Maslov O.Yu., Komisarenko M.A., Kolisnyk Yu.S., Kostina T.A.* Determination of catechins in green tea leaves by HPLC compared to spectrophotometry. // *J. Org. Pharm. Chem.* – 2021. – Vol. 19, N 3. – P. 137-142. <https://doi.org/10.24959/ophcj.21.238177>
8. *Fernandez P.L., Martin M.J., Gonzalez A.G., Pablos F.* HPLC determination of catechins and caffeine in tea. Differentiation of green, black and instant teas. // *Analyst.* – 2000. – Vol. 125, N 3. – P. 421-425. <http://dx.doi.org/10.1039/a909219f>
9. *Wangkarn S., Grudpan K., Khanongnuch Ch., Pattananandecha Th., Apichai S., Saenjum C.* Development of HPLC Method for Catechins and Related Compounds Determination and Standardization in Miang (Traditional Lanna Fermented Tea Leaf in Northern Thailand) // *Mol.* – 2021. – Vol. 26, N 19. – An 6052. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules26196052>
10. *Wang H., Provan G., Helliwell K.* HPLC determination of catechins in tea leaves and tea extracts using relative response factors. // *Food Chem.* – 2003. – Vol. 81, N 2. – P. 307–312. [http://dx.doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00510-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00510-1)
11. *Zuo Y., Chen H., Deng Y.* Simultaneous Determination of Catechins, Caffeine and Gallic Acids in Green, Oolong, Black and Pu-erh Teas using HPLC with a Photodiode Array Detector. // *Talanta.* – 2002. – Vol. 57, N 2. – P. 307–316. [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00030-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00030-9)
12. *Atomssa T., Gholap A.* Characterization and determination of catechins in green tea leaves using UV-visible spectrometer. // *J. Eng. Technol. Res.* – 2015. – Vol. 7, N 1. – P. 22-31. <http://dx.doi.org/10.5897/JETR2014.0527>
13. *Pierce A., Graham H., Glassner S., Madlin H., Gonzalez J.G.* Analysis of tea flavanols by gas chromatography of their trimethylsilyl derivatives. // *Anal. Chem.* – 1969. – Vol. 41, N 2. – P. 298-302. <https://doi.org/10.1021/ac60271a019>
14. *Luthria D.L., Jones A.D., Donovan J.L., Waterhouse A.L.* GC-MS determination of catechin and epicatechin levels in human plasma. // *J. High Resolut. Chromatogr.* – 1997. – Vol. 20, N 11. – P. 621–623. <https://doi.org/10.1002/jhrc.1240201111>
15. *Singh H., Ravindranath S., Singh C.* Analysis of tea shoot catechins: spectrophotometric quantitation and selective visualization on two-dimensional paper chromatograms using diazotized sulfanilamide. // *J. Agric. Food Chem.* – 1999. – Vol. 47, N 3. – P. 1041-1045. <https://doi.org/10.1021/jf9807263>
16. *Бельтюкова С.В., Теслюк О.И., Ливенцова Е.О.* Применение метода тонкослойной хроматографии для люминесцентного определения галловой кислоты в винах и зеленом чае // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2003. – Т. 8, № 8. – С. 220 – 225.
17. *Kotani A., Takahashi K., Hanamata H., Kojima S., Kusu F.* Attomole catechins determination by capillary liquid chromatography with electrochemical detection // *Anal. Sci.* – 2007. – Vol. 23, N 2. – P. 157–163. <https://doi.org/10.2116/analsci.23.157>
18. *Agoaka H., Toyoshima S., Akeda K.* Spectrofluorometric Determination of Catechins with 1,2-Diphenylethylenediamine. // *Anal. Sci.* – 2002. – Vol. 18, N 8. – P. 951-953. <https://doi.org/10.2116/analsci.18.951>
19. *Nakagawa K., Okuda S., Miyazawa T.* Dose-dependent incorporation of tea catechins, (-)-epigallocatechin-3-gallate and (-)-epigallocatechin, into human plasma. // *Biosci. Biotechnol. Biochem.* – 1997. – Vol. 61, № 12. – P. 1981-1985. <https://doi.org/10.1271/bbb.61.1981>
20. *Бельтюкова С.В., Степанова А.А., Теслюк О.И.* Применение твердофазной спектрометрии для определения антиоксидантов. Saarbrücken, Deutschland: Palmarium Academic Publishing, 2015. 184 с.

Стаття надійшла до редакції 27.11.2024

**O. I. Teslyuk<sup>1</sup>, S. V. Belytkova<sup>2</sup>, O. O. Livenцова<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Department of Analytical Chemistry and Physical Chemistry of Coordination Compounds, 86 Liustdorfska Rd, Odesa, 65080, Ukraine, e-mail: oigg.teslyuk@gmail.com

<sup>2</sup>Odesa National University of Technology, Department of Food Chemistry and Expertise, 112 Kanatna St, Odesa, 65039, Ukraine, e-mail: livenцова.helen@gmail.com

<sup>3</sup>Odesa Regional Basic Medical Professional College, 4 Pushkinska St, Odesa, 65026, Ukraine; e-mail: livenцова.helen@gmail.com

**SORPTION-LUMINESCENT DETERMINATION OF MARKS OF TEA PRODUCTS QUALITY**

Natural organic polyphenolic compounds are essential components of the diet. Determination of the presence and amount of dominant phenolic and polyphenolic components in food objects allows to assess the quality of products, which is important in food expertise.

Luminescent sensors based on Ln(III) ion complexes are widely used for the highly sensitive determination of biologically active substances. The spectral and luminescent properties of polyphenolic substances – catechols, which are quality markers of tea products, have been studied. The diversity of isomers and the similarity of the structure of all catechols due to the presence of a chromium nucleus make it impossible to use the absorption spectra of individual isomers as a characteristic feature. The intrinsic luminescence of catechols is insignificant. When excited by UV light ( $\lambda_{excitation}=365$  nm) in the presence of catechols, a sensitized luminescence of Tb(III) ions is observed. In a thin layer of sorbent on TLC Aluminium oxide 60 plates and on the surface of Sephadex G-75, Tb(III) ion forms a complex with catechols that exhibits intense luminescence.

The effect of Tb (III) ion concentration, acidity of the medium, surface-active and donor-active substances on the luminescent signal was studied. The optimal conditions for complexation were found. Polytopic coordination ligands cause an increase in the luminescent signal of the complex sorbate. The greatest influence on the luminescent properties of sorbates is exerted by 1,10-phenanthroline. The luminescence intensity increases 30-fold.

In the presence of Phen, a change in the nature of the luminescence spectrum of the sorbate of the Tb(III) complex with Catechol is observed, which confirms the change in the symmetry of the complex, which occurs due to the entry of the Phen molecule into the internal coordination sphere with the formation of a multiligand complex. 1,10-Phenanthroline, due to the presence of chromophore groups, acts as a “photoantenna” and can participate in the transfer of excitation energy from triplet levels of ligands to the resonant level of the terbium ion. In the medium of nonionic surfactant Twin-80, an increase in the illumination of the sorbate complex is observed. In the micellar medium, the degree of radiation-free decontamination in the complex decreases due to an increase in the rigidity of its structure.

On the basis of the conducted studies, new analytical forms in the form of multiligand complexes of Tb (III) ion with catechol and 1,10-Phen in the Twin-80 medium were obtained and a method for solid-phase luminescent determination of the amount of catechols in tea products was developed.

**Key words:** solid-phase luminescence, Terbium, catechol, epigallocatechin gallate.

**REFERENCES**

1. Dalluge Joseph J., Nelson Bryant C. *Determination of tea catechins*. J. Chromatogr. A., 2000, vol. 881, no 1–2, pp. 411–424. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00062-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00062-5)
2. Senanayake S.P., Namal J. *Green tea extract: Chemistry, antioxidant properties and food applications – A review*. J. Funct. Foods., 2013, vol. 5, no 3, pp. 1–13. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jff.2013.08.011>

3. Ananingsih V.K., Sharma A., Zhou W. *Green tea catechins during food processing and storage: a review on stability and detection*. Food Res. Int. 2013, vol. 50, no 2, pp. 469–479. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2011.03.004>
4. Baraboy V.A. *Katekhiny chaynogo rasteniya: struktura, aktivnost', primeneniye*. Biotekhnol., 2008, vol. 1, no 3, pp. 25-36. (in Russian)
5. Dalluge J.J., Nelson B.C. *Determination of tea catechins*. J. Chromatogr. A. 2000, vol. 881, no 1-2, pp. 411-24. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00062-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00062-5)
6. Bronner W.E., Beecher G.R. *Method for determining the content of catechins in tea infusions by high-performance liquid chromatography*. J. Chromatogr. A. 1998, vol. 805, no 1-2, pp. 137–142. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(98\)00040-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(98)00040-5)
7. Maslov O.Yu., Komisarenko M.A., Kolisnyk Yu.S., Kostina T.A. *Determination of catechins in green tea leaves by HPLC compared to spectrophotometry*. J. Org. Pharm. Chem. 2021, vol. 19, no 3, pp. 137-142. <https://doi.org/10.24959/ophcj.21.238177>
8. Fernandez P.L., Martin M.J., Gonzalez A.G., Pablos F. *HPLC determination of catechins and caffeine in tea. Differentiation of green, black and instant teas*. Analyst, 2000, vol. 125, no 3, pp. 421-425. <https://doi.org/10.1039/a909219f>
9. Wangkarn S., Grudpan K., Khanongnuch Ch., Pattananandecha Th., Apichai S., Saenjum C. *Development of HPLC Method for Catechins and Related Compounds Determination and Standardization in Miang (Traditional Lanna Fermented Tea Leaf in Northern Thailand)*. Mol. 2021, vol. 26, no 19, pp. 6052. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules26196052>
10. Wang H., Provan G., Helliwell K. *HPLC determination of catechins in tea leaves and tea extracts using relative response factors*. Food Chem. 2003, vol. 81, no 2, pp. 307-312. [http://dx.doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00510-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00510-1)
11. Zuo Y., Chen H., Deng Y. *Simultaneous Determination of Catechins, Caffeine and Gallic Acids in Green, Oolong, Black and Pu-erh Teas using HPLC with a Photodiode Array Detector*. Talanta, 2002, vol. 57, no 2, pp. 307–316. [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00030-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00030-9)
12. Atomssa T., Gholap A. *Characterization and determination of catechins in green tea leaves using UV-visible spectrometer*. J. Eng. Technol. Res., 2015, vol. 7, no 1, pp. 22-31. <http://dx.doi.org/10.5897/JETR2014.0527>
13. Pierce A., Graham H., Glassner S., Madlin H. at all. *Analysis of tea flavanols by gas chromatography of their trimethylsilyl derivatives*. Anal. Chem., 1969, vol. 41, no 2, pp. 298-302. <https://doi.org/10.1021/ac60271a019>
14. Luthria D.L., Jones A.D., Donovan J.L., Waterhouse A.L. *GC-MS determination of catechin and epicatechin levels in human plasma*. J. High Resolut. Chromatogr., 1997, vol. 20, no 11, pp. 621–623. <https://doi.org/10.1002/jhrc.1240201111>
15. Singh H., Ravindranath S., Singh C. *Analysis of tea shoot catechins: spectrophotometric quantitation and selective visualization on two-dimensional paper chromatograms using diazotized sulfanilamide*. J. Agric. Food Chem., 1999, vol. 47, no 3, pp. 1041-1045. <https://doi.org/10.1021/jf9807263>
16. Bel'tyukova S.V., Teslyuk O.I., Liventsova Ye.O. *Primeneniye metoda tonkosloynoy khromatografii dlya lyuminescentnogo opredelniya galloyoy kisloty v vinakh i zelenom chaye*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2003, vol. 8, no 8, pp. 220 – 225. (in Russian)
17. Kotani A., Takahashi K., Hanamata H. et al. *Atomole catechins determination by capillary liquid chromatography with electrochemical detection*. Anal. Sci., 2007, vol. 23, pp. 157–163. <https://doi.org/10.2116/analsci.23.157>
18. Agoaka H., Toyoshima S., Akeda K. *Spectrofluorometric Determination of Catechins with 1,2-Diphenylethylenediamine*. Anal. Sci., 2002, vol. 18, no 8, pp. 951-953. <https://doi.org/10.2116/analsci.18.951>
19. Nakagawa K., Okuda S., Miyazawa T. *Dose-dependent incorporation of tea catechins, (-)-epigallocatechin-3-gallate and (-)-epigallocatechin, into human plasma*. Biosci. Biotechnol. Biochem, 1997, vol. 61, no 12, pp. 1981-1985. <https://doi.org/10.1271/bbb.61.1981>
20. Bel'tyukova S.V., Stepanova A.A., Teslyuk O.I. *Primeneniye tverdogfaznoy spektrometrii dlya opredeleniya antioksidantov*. [Application of solid-phase spectrometry for the determination of antioxidants.] Saarbrücken, Deutschland: Palmarium Academic Publishing, 2015, 184 p. (in Russian)

## ДАТИ. ПОДІЇ. ФАКТИ



**ІНФОРМАЦІЯ ПРО І НАУКОВУ  
КОНФЕРЕНЦІЮ З МІЖНАРОДНОЮ УЧАСТЮ  
«ІННОВАЦІЙНІ НАПРЯМИ  
РОЗВИТКУ ХІМІЇ – 2024»**

З 9 по 11 вересня 2024 року в м. Одеса відбулась **I Наукова конференція з міжнародною участю «Інноваційні напрями розвитку хімії – 2024»** (The 1<sup>st</sup> Scientific conference with international participation "Innovative Directions of Chemistry Development – 2024", IDChD–2024).

Організаторами конференції виступили: Міністерство освіти і науки України, Національна академія наук України, Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, Фізико-хімічний інститут імені О.В. Богатського НАН України, ТДВ «ІНТЕРХІМ».

Наукова конференція спрямована на обмін результатами досліджень та інформацією щодо вирішення завдань, пов'язаних з подальшим стійким розвитком хімії, хімічної промисловості й хімічної освіти в Україні та світі. Учасники конференції формують платформу для впровадження науково-практичного досвіду в галузі хімії в науково-дослідні, промислові та освітні структури державного і приватного секторів.

Конференція проходила в дистанційному режимі. Серед учасників – академіки та члени-кореспонденти НАН України, доктори та кандидати наук, доктори філософії, наукові працівники, багато аспірантів та студентів.

Учасників конференції привітали ректор ОНУ імені І.І. Мечникова, професор Вячеслав Труба, декан факультету хімії та фармації ОНУ імені І.І. Мечникова, доцент Василь Менчук, директор Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України, академік НАН України, професор Віктор Кузьмін.

Працювали секції конференції за напрямками:

1. Функціональні неорганічні матеріали;
2. Координаційна та супрамолекулярна хімія;
3. Аналітична хімія;
4. Органічна та фармацевтична хімія;

5. Фізична та колоїдна хімія, хімія високомолекулярних сполук;
6. Хімічні аспекти екології;
7. Інновації в хімічній освіті.

Всього було подано 126 тез доповідей, зроблено 5 пленарних, 23 усні, 24 стендові доповіді вченими 27 закладів вищої освіти та 17 академічних інститутів України, 6 ліцеїв, коледжів та гімназій та 3 лабораторій і випробувальних центрів.

Під час роботи конференції було представлено п'ять пленарних доповідей: академіка НАН України, професора Віктора Кузьміна (Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України); професорки Інни Сейфулліної (Одеський національний університет імені І.І. Мечникова); академіка НАН України, професора Романа Гладишевського (Львівський національний університет імені Івана Франка); професора Олександра Голуба (Національний університет «Києво-Могилянська академія»); доцента Сергія Радіо (Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця).

Прийняли участь представники 19 іноземних навчальних та наукових закладів Бразилії, Великої Британії, Італії, Німеччини, Польщі, Португалії, Словаччини, Словенії, Туреччини, Узбекистану.

## ВИСНОВКИ КОНФЕРЕНЦІЇ

1. Представлені результати досліджень є актуальними, вони складають основу багатьох сучасних соціально значущих розробок нових функціональних матеріалів та біологічно активних речовин, спрямованих на підвищення імунітету, лікування та профілактику цілому ряду патологічних станів населення України, викликаних воєнними діями, стресами, епідеміями, гуманітарними катастрофами.

2. Інноваційні дослідження учасників конференції націлені на вирішення екологічних та енергетичних проблем, які виникли, зокрема, через воєнні дії в Україні. Розроблено нові ефективні методи очищення стічних вод, в тому числі забруднених поверхнево-активними речовинами, аналізу ґрунтів сільськогосподарського призначення та повітря, переробки пластикових побутових відходів; досліджено хемосорбенти кислих або/і основних газів.

3. Багато досліджень присвячено розробці та використанню наноматеріалів з унікальними фізичними та хімічними властивостями у різних галузях, таких як оптика, електроніка, каталіз, харчові науки, сільське господарство, фармація та медицина. Запропоновано «зелені методи» синтезу наночастинок з використанням різних відновників і блокуючих агентів, включаючи хімічні сполуки з природних джерел (рослин, мікроорганізмів або грибів).

4. Важливим напрямом роботи конференції була секція, присвячена інноваціям в хімічній освіті. Доповідачі обмінялись досвідом щодо вирішення загальної проблеми України та Європейських країн – скорочення кількості абітурієнтів, що вступають на хімічні спеціальності до класичних і технічних університетів. Запропоновано звернути увагу на створення та функціонування освітніх просторів, які останнім часом вже відкриваються в різних містах України, а також вико-

ристання різноманітних методичних підходів при викладанні хімічних дисциплін здобувачам вищої освіти різних освітніх рівнів.

#### **ЗА РЕЗУЛЬТАТАМИ КОНФЕРЕНЦІЇ ЗАПРОПОНОВАНО:**

1. Продовжити започатковану практику проведення конференції на базі Одеського національного університету імені І.І. Мечникова. Наступну, **II наукову конференцію з міжнародною участю «ІННОВАЦІЙНІ НАПРЯМИ РОЗВИТКУ ХІМІЇ» провести у 2026 році.**

2. Сприяти подальшому обміну досвідом, зміцненню контактів між ученими-хіміками різних напрямків та шкіл, розширенню співпраці із закордонними колегами, а також створенню спільних інноваційних наукових проєктів.

3. Звернутись до Національної академії наук України (відділення хімії) з проханням про вступ до IUPAC як асоційованого члена від імені України як Національна приєднана організація (National Adhering Organization, NAO) та представляти Українську хімічну спільноту в цій Міжнародній організації для участі в формуванні порядку денного щодо міжнародної хімічної номенклатури, термінології, стандартизації хімічних термінів, хімічних величин, підтримки наукових і освітніх заходів та ініціатив української хімічної спільноти. Членство в ЮПАК дасть можливість об'єктивної наукової експертизи для вирішення критичних глобальних проблем, які стосуються всіх аспектів хімії, які мають вплив на суспільство. Брати участь у дослідженнях через офіційну систему проєктів, у якій пропозиції хіміків з усього світу рецензуються і, якщо вони того заслуговують, схвалюються та підтримуються. Крім того, брати участь у широкому діапазоні різноманітних заходів, які зрештою впливають як на хімічну професію, так і на суспільство в цілому, сприяючи сталому розвитку, створюючи спільну мову для хімії та захищаючи вільний обмін науковою інформацією.

Оргкомітет IDChD-2024 побажав усім учасникам конференції плідної наукової роботи, творчих досягнень та впровадження наукових розробок, що має велике значення для розвитку нашої країни. Рукописи статей за матеріалами конференції запропоновано опублікувати у науковому журналі «Вісник Одеського національного університету. Хімія».

**Оргкомітет конференції IDChD–2024**

## 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) бібліографії,
- 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, англійська.

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

1. Текст статті з анотацією – 2 роздрукованих примірники (рисунок та підписи до них, таблиці розміщувати 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 диску у редакторі Word (кегель 14; відстані між рядками 1,5 інтервали; поля сторінок: ліве, верхнє та нижнє – не менш 20 мм, праве – 10 мм).

### 2. ПІДГОТОВКА СТАТТІ – ОБОВ'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 (іншою мовою).

2.7. Ключові слова (до п'яти).

2.8. Колонтитул.

### 3. ОФОРМЛЕННЯ РУКОПИСУ. ОБСЯГ. ПОСЛІДОВНІСТЬ РОЗТАШУВАННЯ ОБОВ'ЯЗКОВИХ СКЛАДОВИХ СТАТТІ

3.1. Граничний обсяг статті – 12 сторінок, 6 рисунків, 4 таблиці, 20 джерел у списку літератури; листів 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 (обов'язково), 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. Текст статті і список літератури.

9. Анотації друкуються на окремих аркушах паперу та включають: назву статті, прізвища та ініціали авторів, назву та адресу наукової установи, e-mail, текст анотації та ключові слова. Кожна публікація не англійською мовою супроводжується анотацією англійською мовою обсягом не менш як 1800 знаків, включаючи ключові слова. Кожна публікація не українською мовою супроводжується анотацією українською мовою обсягом не менш як 1800 знаків, включаючи 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 публікації у списку літератури.

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 диску – 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 підрисуночних 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 публікації. Він повинен містити тільки назви праць, на які посилається автор. Назви праць у списку літератури розташовуються в порядку згадування та оформлюються за правилами ВАКу. Список літератури подається з зазначенням ініціалів та прізвищ всіх авторів (не допускаються записи та інші, и др., et al.). Слід привести DOI для тих видань, для котрих він доступний.

### Приклади бібліографічних описів

#### 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-сульфокислотой в водно-диоксидных смесях // *Ж. общ. химии*. – 1985. – Т. 55, № 11. – С. 25–59.
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: Chem.* – 1995. – Vol. 90, No 4. – P. 153–158. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(95\)04093-u](https://doi.org/10.1016/1010-6030(95)04093-u)

#### 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. Междунар. науч.-тех. конф. «Современные проблемы химической технологии неорганических веществ»*. – Одесса, 2001. – Т. 1. – С. 193–195.

2. Хома Р. Є., Гавриленко М. І., Нікітін В. І. Вивчення взаємодії діоксиду сірки з водними розчинами карбаміду // *Тези доп. 15 Укр. конф. з неорг. хімії за міжнар. 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; Опубл. 16.01.90.

#### **Автореферати дисертацій**

1. Скороход Л. С. Комплексообразование кобальта (II), никеля (II), меди (II) с производными нафталинсульфокислот // 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.

#### **СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ ЛАТИНИЦЕЮ – REFERENCES**

Список літератури латиницею – References подається наприкінці статті.

#### **Опис статті із журналу:**

Author A. A., Author B. B., Author C. C. Title of article (транслітерація). Title of Journal (переклад англійською), 2005, vol. 10, no. 2, pp. 49-53.

#### *Приклад*

Zagurenko A. G., Korotovskikh V. A., Kolesnikov A. A., Timonov A. V., Kardymon D. V. Technical and economic optimization of hydrofracturing design. *Neftyanoe khozyaistvo, Oil Industry*, 2008, no. 11, pp. 54–57. [in Russian].

#### **Опис статті із електронного журналу:**

Swaminathan V., Lepkoswka-White E., Rao B. P. Browsers or buyers in cyberspace? An investigation of electronic factors influencing electronic exchange. *Journal of Computer-Mediated Communication*, 1999, vol. 5, no. 2. Available at: <http://www.ascusc.org/jcmc/vol5/issue2/> (accessed 28 April 2011).

#### **Опис статті з DOI:**

Zhang Z., Zhu D. Experimental research on the localized electrochemical micro-machining. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2008, vol. 44, no. 8, pp. 926–930. <https://doi.org/10.1134/S1023193508080077>

#### **Опис матеріалів конференцій:**

Usmanov T. S., Gusmanov A. A., Mullagalin I. Z., Muhametshina R. Ju., Chervyakova A. N., Sveshnikov A. V. Features of the design of field development with the use of hydraulic fracturing. *Trudy 6 Mezhdunarodnogo Simpoziuma "Novye resursoberegayushchie tekhnologii nedropolzovaniya i povysheniya neftegazootdachi"* : Proceedings of the 6th Internatioal Sympoium "New energy saving subsoil technologies and the increasing of the oil and gas impact". Moscow, 2007, pp. 267–272. [in Russian].

**Опис книги (монографії, збірки):**

Kanevskaya R. D. *Matematicheskoe modelirovanie gidrodinamicheskikh protsessov razrabotki mestorozhdenii uglevodorodov* [Mathematical modeling of hydrodynamic processes of hydrocarbon deposit development]. Izhevsk, 2002. 140 p. [in Russian].

Izvekov V. I., Serikhin N. A., Abramov A. I. *Proektirovanie turbogeneratorov* [Design of turbo-generators]. Moscow, MEI Publ., 2005, 440 p. [in Russian].

Latyshev V. N., *Tribologiya rezaniya. Kn. 1: Friksionnye protsessy pri rezanie metallov* (Tribology of Cutting, Vol. 1: Frictional Processes in Metal Cutting). Ivanovo: Ivanovskii Gos. Univ., 2009. [in Russian].

**Опис дисертації чи автореферату дисертації:**

Semenov V. I. *Matematicheskoe modelirovanie plazmy v sisteme kompaktnyi tor* [Mathematical modeling of the plasma in the compact torus]. Diss. dokt. fiz.-mat. nauk. [Doctoral Dissertation in Physical and Mathematical Sciences]. Moscow, 2003. 272 p. [in Russian].

Grigoriev Iu. A. *Razrabotka nauchnykh osnov proektirovaniia arkhitektury raspredelennykh sistem obrabotki dannykh* [Development of scientific bases of architectural design of distributed data processing systems]. Diss. dokt. tekhn. nauk [Doctoral Dissertation in Technical Sciences]. Moscow, Bauman MSTU Publ., 1996. 243 p. [in Russian].

**Опис патенту:**

Ennan A. A.-A., Khoma R. E., Dlubovskiy R. M., Abramova N. N. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 113022, publ. 10.01.2017. [in Ukrainian].

На сайті <http://ukrlit.org/transliteratsiia> можна безкоштовно скористатися програмою транслітерації українського тексту латиницею. Додаток дуже простий, його легко використовувати як для готових посилань, так і для транслітерації різних частин описів.

**6. АНОТАЦІЯ. РЕЗЮМЕ. КОЛОНТИТУЛ. АВТОРСЬКЕ РЕЗЮМЕ.**

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

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

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

6.4 **Авторське резюме** (реферат) подається англійською мовою окремим файлом та включає: назву статті, прізвища та ініціали авторів, назву та адресу наукової установи, e-mail, слово «Резюме» або «Summary», текст резюме та ключові слова.

Авторське резюме є коротким резюме більшої за обсягом роботи, що має науковий характер, може публікуватися самостійно, отже має бути зрозумілим без звернення до самої публікації. З авторського резюме читач повинен визначити, чи варто звертатися до повного тексту статті для отримання більш докладної інформації.

Авторське резюме до статті є основним джерелом інформації у вітчизняних та зарубіжних інформаційних системах і базах даних, що індексують журнал.

Авторське резюме розміщується на сайті журналу для загального огляду в мережі Інтернет та індексується мережевими пошуковими системами.

Авторське резюме англійською мовою включається в англomовний блок інформації про статтю, який завантажується на англomовний варіант сайту журналу і готується для зарубіжних реферативних баз даних і аналітичних систем (індексів цитування).

Авторське резюме повинне містити істотні факти роботи, і не повинне перебільшувати або містити матеріал, який відсутній в основній частині публікації.

Рекомендується структура анотації, що повторює структуру статті і включає вступ, мету і завдання, методи, результати, висновок (висновки).

Однак предмет і тема дослідження вказуються в тому випадку, якщо вони не зрозумілі з заголовку статті; метод або методологію проведення роботи доцільно описувати в тому випадку, якщо вони відрізняються новизною або представляють інтерес з точки зору даної роботи.

Результати роботи повинні описуватись точно і інформативно. Наводяться основні теоретичні та експериментальні результати, фактичні дані, виявлені взаємозв'язки і закономірності. При цьому віддається перевага новим результатам і даним довгострокового значення, важливим відкриттям, висновкам, які спростовують існуючі теорії, а також даним, які, на думку автора, мають практичне значення.

Висновки можуть супроводжуватися рекомендаціями, оцінками, пропозиціями, гіпотезами, описаними в статті.

Відомості, що містяться в заголовку статті, не повинні повторюватися в тексті авторського резюме. Слід уникати зайвих вступних фраз (наприклад, «автор статті розглядає...»). Історичні довідки, якщо вони не становлять основний зміст документа, опис раніше опублікованих робіт і загальновідомі положення в авторському резюме не наводяться.

У тексті авторського резюме слід вживати синтаксичні конструкції, властиві мові наукових і технічних документів, уникати складних граматичних конструкцій.

Авторське резюме повинне містити ключові слова з тексту статті.

Скорочення і умовні позначення, крім загальноновживаних, застосовують у виняткових випадках або дають їх розшифровку та визначення при першому вживанні в авторському резюме.

Текст авторського резюме повинен бути зв'язаним з використанням слів «отже», «більш того», «наприклад», «в результаті » і т.д. («Consequently», «moreover», «for example», «the benefits of this study», «as a result» etc.), розрізнені положення повинні логічно впливати один з іншого. Необхідно використовувати активний, а не пасивний залог, тобто «The study tested», але не «It was tested in this study» (часта помилка російських анотацій).

Текст авторського резюме повинен бути лаконічним і чітким, вільним від другорядної інформації, зайвих вступних слів, загальних і незначущих формулювань.

В авторському резюме не робляться посилання на номер публікації в списку літератури до статті.

Обсяг тексту авторського резюме визначається змістом публікації (обсягом відомостей, їх науковою цінністю та/або практичним значенням), але не повинен бути менше 100-250 слів (для російськомовних публікацій рекомендується більший об'єм).

Верстка В.Г. Вітвицька

Підписано до друку 25.12.2024 р. Формат 70x108/16.  
Ум. друк. арк. 14,45. Тираж 50 прим. Зам. № 2899.

**Видавець**

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.  
вул. Університетська, 12, м. Одеса, 65082, Україна  
Тел.: +38 (048) 723 28 39  
e-mail: druk@onu.edu.ua

**Виготовлювач:**

Друкарня «Апрель» ФОП Бондаренко М.О.  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4684 від 13.02.2014 р.  
вул. В. Арнаутська, 60, Одеса, 65045, Україна  
Тел.: +38 (048) 703 11 86  
E-mail: info@aprel.od.ua

Надруковано з готового оригінал-макета