

ISSN 1563-0331
ИНДЕКС 75879; 25879

ӘЛ-ФАРАБИ атындағы ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

ҚазҰУ ХАБАРШЫСЫ

ХИМИЯ СЕРИЯСЫ

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени АЛЬ-ФАРАБИ

ВЕСТНИК КазНУ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

CHEMICAL BULLETIN

OF KAZAKH NATIONAL UNIVERSITY

№ 3-4(83)

Алматы
"Қазақ университеті"
2016

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

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР СЕРИИ «ВЕСТНИК КАЗНУ»

Академик Мутанов Галымкаир Мутанович
ректор КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА «ВЕСТНИК КАЗНУ. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ»

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

Наурызбаев Михаил Касымович
доктор технических наук, профессор
Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан
nauryzbaev@bulletin.chemistry.kz

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

Буркитбаев Мухамбектали Мырзабаевич
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

ОТВЕТСТВЕННЫЕ СЕКРЕТАРИ

Галеева Алина Кулбаевна
кандидат химических наук
Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан
editor@bulletin.chemistry.kz

Адильбекова Акбота Оразбаекевна
кандидат химических наук, доцент
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

НАУЧНЫЕ РЕДАКТОРЫ

Уракаев Фарит Хисамутдинович
доктор химических наук, профессор
Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

Онгарбаев Ердос Калимуллаулы
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Шмаков Сергей Николаевич
кандидат химических наук
Университет Коннектикута, США

Козиел Яцек
PhD, профессор
Университет штата Айова, США

Карлсен Ларс
доктор наук, профессор
Awareness Center, Роскिल्де, Дания

Мун Григорий Алексеевич
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Мусабеков Куанышбек Битуович
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Корулькин Дмитрий Юрьевич
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Кенесов Булат Нурланович
кандидат химических наук, ассоциированный профессор
Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан

Уралбеков Болат Муратович
кандидат химических наук, ассоциированный профессор
Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан

**ВЕСТНИК КАЗНУ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ**

№ 3-4(83)

Редакторы: Адильбекова А.О., Галеева А.К., Кенесов Б.Н.
Компьютерная верстка: Аблаева К.Э.

ИБ №10854

Подписано в печать 15.12.2016. Формат 60x84 1/8.
Объем 8.08 п.л. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Заказ №2070. Тираж 500 экз. Цена договорная.
Издательский дом «Қазақ университеті»
Казахского национального университета имени аль-Фараби.
050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71, КазНУ.
Отпечатано в типографии издательского дома «Қазақ университеті».

© КазНУ им. аль-Фараби, 2016

ИБ №10854

Басуға 15.12.2016 жылы қол қойылды.
Пішімі 60x84 1/8. Көлемі 8.08 б.т. Офсетті қағаз. Сандық басылыс.
Тапсырыс №2070. Таралымы 500 дана. Бағасы келісімді.
Эл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің
«Қазақ университеті» баспа үйі.
050040, Алматы қ., эл-Фараби даңғылы, 71.
«Қазақ университеті» баспа үйінің баспаханасында басылды.

© Эл-Фараби атындағы ҚазҰУ, 2016

Quantum-chemical study of activation of yellow phosphorus by copper (II) chloride

Akbayeva D.N. *, Tulegenov A.S.

Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan

*E-mail: dnakbayeva@inbox.ru

Catalytic properties of Cu^{2+} ions in oxidation reactions of P_4 were investigated in present work using quantum-chemical methods. The geometric structures of several transition metal complexes were determined. The oxidation of P_4 molecules in reactions with alkane hydroxide compounds by means of interaction with Cu^{2+} ions is substantiated based on comparative analysis of energies. The mechanism of activation of P_4 molecular cations is studied. The possibility of occurrence of the reaction is shown based on thermodynamic parameters.

Keywords: yellow phosphorus; copper (II) halides; activation; quantum and chemical calculations; complexes.

Квантово-химическое исследование активации жёлтого фосфора хлоридом меди (II)

Ақбаева Д.Н. *, Түлегенов А.С.

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

*E-mail: dnakbayeva@inbox.ru

С использованием квантово-химических методов в работе исследованы каталитические свойства ионов Cu^{2+} в реакциях окисления P_4 . Найдены геометрические конфигурации промежуточных комплексов. Окисление молекул P_4 в реакциях с гидрокси соединениями алканов посредством взаимодействия с ионами Cu^{2+} доказано на основе сравнительного анализа энергий. Исследован механизм активации молекулярных катионов P_4 . Термодинамическая возможность протекания реакции показана на основе вычисления энергетических параметров реакции.

Ключевые слова: жёлтый фосфор; галогениды меди (II); активация; квантово-химические расчеты; комплексы.

Фосфор молекулалардың мыс иондар (II) арқылы белсендеудің кванттық химиялық зерттеу

Ақбаева Д.Н. *, Түлегенов А.С.

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

*E-mail: dnakbayeva@inbox.ru

Жұмыста Cu^{2+} иондарының P_4 тотығу реакциялардағы каталитикалық қасиеттер кванттық-химиялық әдістер арқылы зерттелінген. Бірнеше ауыспалы комплекстердің геометриялық құрылысы табылған. P_4 молекулалардың алкан гидроксидтер қосылыстармен реакцияларда Cu^{2+} иондармен әрекеттесу арқылы тотығу процесстеріне ұшырауы иондану энергиялардың салыстырмалы талдау бойынша дәлелденген. P_4 молекулярлы иондардың белсендеуінің механизмі зерттелінген. Реакция өтуінің термодинамикалық мүмкіншілігі реакцияның энергиялық параметрлер есептеу бойынша көрсетілген.

Түйін сөздер: сары фосфор, мыс (II) галогенидтер, белсендеу, кванттық-химиялық әдістер, комплекстер.



Quantum-chemical study of activation of yellow phosphorus by copper (II) chloride

Akbayeva D.N.*, Tulegenov A.S.

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

*E-mail: dnakbayeva@inbox.ru

1. Introduction

Development of chlorine-free methods of synthesis of derivatives of phosphorus directly from yellow phosphorus is one of the primary tasks of chemistry of phosphorus-containing compounds and chemical technology in connection to the increase of requirements of ecological purity and efficiency of industrial processes. This problem is particularly interesting for Kazakhstan as one of the largest producers of yellow phosphorus in CIS. In spite of the fact that in Kazakhstan there is mined the phosphorite ore and the production of yellow phosphorus is driven to the degree of functioning, the production of phosphorus acids directly from elementary P_4 is absent. Phosphorus-containing derivatives are characterized by a large variety of structures and properties, they play the main role in life sustaining processes of development and exchange [1]. Yellow phosphorus (P_4) is characterized by high reactive ability with respect to the range of organometallic substances. Coordination compounds of transition metals containing coordinated molecule P_4 are not numerous despite the high interest exhibited towards them [2-11]. For the present day the problem of coordination and activation of yellow phosphorus in coordination sphere of complexes of transition metals still attracts the insufficient attention.

In present work the problem was posed of determination of the mechanism of elementary stages of catalytic activation of yellow phosphorus in the reactions of hydroxylation and alkoxylation.

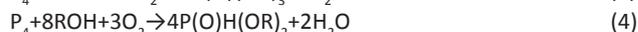
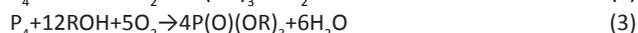
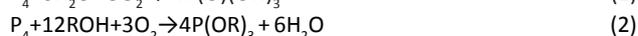
2. Experiment

Quantum-chemical computations of molecules were carried out using GAMESS [12] program in Hartree-Fock approximation (ROHF) using ahlrichs-vdz basis set. The values of energies are provided in atomic units, bond lengths are provided in Å. The series of computations directed towards the geometry

optimization of several equilibrium structures were obtained for given initial optimization points. The obtained results were analyzed on the subject of energies magnitudes, atomic charges and interatomic distances. The mechanism of the reaction is studied by means of the comparative analysis of electronic energies in the course of formation of stable states.

3. Results and discussion

Earlier we found [13-20] that in the presence of individual catalysts CuX_2 , FeX_3 ($X = Cl, Br, NO_3, MeCO_2, PrCO_2, StCO_2$) and mixed systems CuX_2-FeX_3 , $PdCl_2/RuOHCl_3-Cocat$ ($Cocat = FeCl_3, CuCl_2, NaNO_2$) the yellow phosphorus is quickly and selectively oxidized by oxygen in aqueous and alcohol solutions ($R = H, Me, Pr, i-Pr, Bu, i-Bu, Am, i-Am$) depending on the nature of acidic-ion and conditions of the reaction to phosphorous acid (1), threalkylphosphite (2), threalkylphosphate (3), dialkylphosphite (4).



In the result of study of the mechanism of the reactions (1-4) using the NMR methods ^{31}P -, IR-, ESR-spectroscopy, potentiometry and gas chromatography it is established that the character of products of the reaction P_4 with copper complexes (II) depends on the nature of ligands.

There were posed several tasks in present work with the objective of determining the mechanism of interaction of the P_4 molecule with copper (II) halides. For the assessment of the possibility of quantum-chemical computations there were carried out the series of computations for the estimation of the effects produced by ligand environment. As the benchmark the basis sets of Dunning were chosen of the series ccpNz which were

compared against the computations in the basis of Ahlrihs [21]. The results of computations for the free molecule P_4 depending on the basis are provided in Table 1. The Ahlrihs's basis overestimates the energies and bond lengths of P_4 molecule, but it was chosen due to its relatively small size, good convergence properties exhibited for transition metals, low computational cost and possibility of making qualitatively correct estimates at non-empirical level of theory.

The main state of the molecule corresponds to the singlet state (Table 2). Positively charged cation P_4 present in state with multiplicity 2 does not undergo substantial changes and preserves the pyramidal shape close to tetrahedral, as is seen from the results of computations, provided in Table 3.

For the preliminary evaluation of thermodynamic possibility of the reaction of oxidation-reduction the structure of $Cu^{2+}-P_4$ complex was estimated. According to the results of computation the main state of a given complex is the state corresponding to the copper cation in the oxidation state +1 and P_4 cation in the oxidation state +1. As a rule, the formation

of particles with the same sign of charge leads to the repulsion and in the result there is formed the complex with copper cation located at the considerable distance from the P_4^+ particle. According to the results of computation P_4^+ cation-radical is stable in free state and does not undergo substantial deformations in oxidized state (Table 4).

For the correctness of the considered models of interaction the primary condition is the conservation of charge, i.e. it is necessary to consider the interaction of copper cation, whose charge is balanced by the charges of the anions of counterion (halide) present in the model. In present work the mechanism was determined of elementary stages of interaction. The initial point of study was the determination of the number of particles responsible for the formation of activated complex. We consider two hypotheses – about the two-body and three-body interaction. The hypothesis about the two-body interaction assumes the occurrence of the two-step process – activation of P_4 and formation of hydroxyl phosphorus compound. The hypothesis about the three-body interaction supposes the

Table 1 – Dependence of P_4 properties on the basis

| Basis | r(P-P), Å | E, atomic units | HOMO energy |
|------------|-----------|-----------------|-------------|
| Ccd | 2.18378 | -1363.00514 | -0.3585 |
| Cct | 2.17359 | -1363.05604 | -0.3576 |
| ahlrihs-dz | 2.41799 | -1362.33752 | -0.3601 |
| ahlrihs-tz | 2.33935 | -1362.7969321 | -0.3629 |

Table 2 – Energies of multiplicity state of P_4 molecule. Dunning nCC basis

| Basis | Singlet state | Triplet state |
|-------|---------------|---------------|
| Ccd | -1363.005 | -1362.951 |
| Cct | -1363.056 | -1362.999 |

Table 3 – Parameters of particle P_4

| Property | P_4 -neutral | P_4 -cationic |
|--------------|----------------|-----------------|
| Energy | -1363.0051 | -1362.6498 |
| P-P distance | 2.115 | 2.184 |
| Symmetry | Td | Td |

Table 4 – Dependence of energy of complexes on the position of the ligand

| Property | Localized | Distributed |
|-------------------|------------|-------------|
| Energy, a.u. | -3919.7478 | -3919.7836 |
| r(P-P), Å | 2.438 | 3.2564 |
| Charge on Cl atom | 0.0490 | -0.270950 |

Table 5 – Parameters of complexes R-OH...P₄...CuCl₂

| Ligand type | Initial state | Final state | r(P-P), final | r(P-O), final | qP | qO |
|--------------------------------------|---------------|-------------|---------------|---------------|-----------|-----------|
| CH ₃ OH fin | -4034.6538 | -4034.679 | 3.1862 | 1.7006 | -0.168231 | -0.964400 |
| C ₂ H ₅ OH fin | -4073.6462 | -4073.672 | 3.1887 | 1.6976 | -0.171429 | -0.977355 |
| C ₃ H ₇ OH fin | -4112.6327 | -4112.658 | 3.18885 | 1.697480 | -0.172032 | -0.979863 |
| C ₄ H ₉ OH fin | -4151.6190 | -4151.645 | 3.18866 | 1.697404 | -0.172790 | -0.980933 |

formation of activated three-body complex R-OH-P₄-CuCl₂ transforming into the products of the reaction.

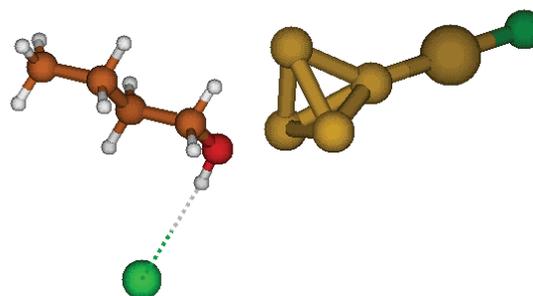
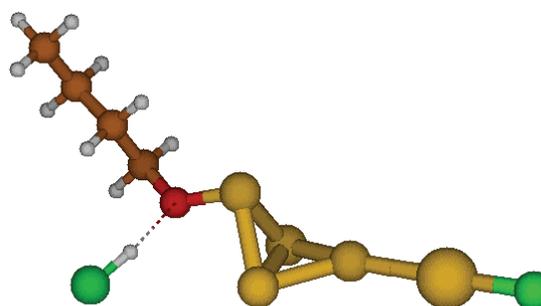
The results of quantum-chemical computations have shown the correctness of both hypotheses. Within the model of two-body interaction there was considered the dependence of formation of the complex and oxidation of P₄ depending on the position of halide-anion. Two types of localization of halide-anion correspond to two different minima on the multidimensional potential energy surface. In case of dominating localization of halide-anion at the top of tetrahedron there occurs the activation of P₄ with the opening of tetrahedron. The reason of such difference in properties of structures may be the delocalization of charge and its effect on the ionization potential of P₄, polarization of P₄ increases in case of complex formation with delocalized counterions. These counterions act similarly to the analogy of oppositely charged hypothetical electrodes introducing the additional contribution to the destabilization of P₄ cation. Delocalization of two oppositely charged ions increases the overall dipole moment of their complex, hence, increasing their polarity. The question of the effects of delocalization of charge produced on interaction energy was addressed in [22,23]. The equilibrium state of this three-body complex corresponds to the state of copper with the oxidation degree +1.

Comparative analysis of the state energies provided in Table 3 shows that the activated form of P₄ within the complex P₄...Cl...CuCl with the distributed localization of ions is the global minimum (state with lower energy) and non-active form of P₄ within the complex P₄...CuCl₂ with the localized localization of ions is the local minimum (state with relatively higher value of energy). The next step was the evaluation of the energy of three-body complexes and with inclusion into the model of the alcohol molecules and counterion of Cu²⁺ cation (Table 4). In the course of determination of the mechanism of elementary stages of catalytic activation of phosphorus in the reaction of hydroxylation and alkoxylation it was established that the initial act of reaction includes the three-body interaction in P₄-ROH-CuCl₂, which occurs in two stages. The first stage is the oxidation of the P₄ particle by copper cations Cu(II) coordinated with two chlorine anions. Further course of reaction is the activation of P₄ cation by the ligand environment of copper ion and alcohol molecules. Reactivity of P₄ cation is dependent on the activation corresponding to opening of the tetrahedron. The series of computational experiments have shown that the activation of P₄ depends on

the configuration of ligand environment of a given cation. Two configurations of ligand environment of a given cation were considered – with the distributed and localized position of chlorine anions and copper cation. As in the model of two-body complex the activation of P₄ occurs only in case of distributed configuration of ions of the P₄ environment. Computational experiments were constructed for two configurations – the initial with the hydrogen bonds between the P₄ and R-OH and the final with the covalent bond P-O of the formed alkylphosphate and hydrogen chloride (Table 5). Comparison of energies of these states allows to make the conclusion about the thermodynamic possibility of the process

The initial and final state of the complex C₄H₉OH...P₄...CuCl₂ are shown in figures 1 and 2.

This fact is supported by the series of computational experiments directed towards the optimization of geometric structure and comparison of energy characteristics of

**Figure 1** – Initial state of the C₄H₉OH-P₄...CuCl₂ complex**Figure 2** – Final state of the C₄H₉OH-P₄...CuCl₂ complex

various complexes, corresponding to the local minima on multidimensional potential energy surface. Comparative analysis of states shows that the activated form of P_4 within the complex $P_4OR...HCl...CuCl$ with the distributed position of ions is the global minimum (state with the lowest energy) and the non-active form P_4 within the $ROH...P_4...CuCl_2$ complex with the localized position of ions is the local minimum (state with relatively higher value of energy).

4. Conclusion

The activation of P_4 molecule by copper(II) ions in the reaction with alcohols was studied in present work using quantum-chemical methods. The geometric structures of several transition complexes were determined. The mechanism of oxidation of P_4 molecules in reactions with alcohol compounds

catalyzed by intermediate oxidation by Cu^{2+} ions is supported based on comparative analysis of energies. The conditions of activation of P_4 molecular ionic tetrahedra are studied leading to the conclusion that the distributed localization of ligand environment is preferential for the further activation of P_4 particles. The possibility of occurrence of the reaction is shown based on comparison of ground state energies of the initial and final states.

Acknowledgements

The work has been carried out within the project of MES RK 3662/GF4 «Development of catalytic processes of oxidation and hydrogenation with the objective of obtaining organic substances from yellow phosphorus, alcohols and unsaturated hydrocarbons.

References GOST

- 1 Corbridge D.E.C. Phosphorus. Chemistry, biochemistry and technology. Sixth ed. – New York: CRC PressTaylor & Francis Group, 2013. – 1391 p.
- 2 Whitmire K.H. Main group – transition metal cluster compounds of the group 15 elements // *Advances in Organometallic Chemistry*. – 1998. – Vol. 42. – P. 2-130.
- 3 Scherer O.J. P_n and As_n ligands: A novel chapter in the chemistry of phosphorus and arsenic // *Accounts of Chemical Research*. – 1999. – Vol. 32, № 9. – P. 751-762.
- 4 Peruzzini M., De los Rios I., Romerosa A., Vizza F. Metal-assisted P-H bond formation: a step towards the hydrogenation of white phosphorus // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2001. – № 3. – P. 593-608.
- 5 Scheer M. Metal element triple bonds of the heavier group 15 elements // *Coordination Chemistry Reviews*. – 1997. – Vol. 163. – P. 271-286.
- 6 Ehses M., Romerosa A., Peruzzini M. Aggregation and degradation of white phosphorus // *Topics in Current Chemistry*. – 2001. – Vol. 220. – P. 108-140.
- 7 Scherer O.J. Complexes with substituent-free scyclic and cyclic phosphorus, arsenic, antimony, and bismuth ligands // *Angewandte Chemie-International Edition in English*. – 1990. - Vol. 29, Is. 10. – P. 1104-1122.
- 8 Regitz M., Scherer O.J. Multiple bonds and low coordination in phosphorus chemistry. - Stuttgart: Thieme, 1990. – 478 p.
- 9 Scherer O.J. Phosphorus, arsenic, antimony, and bismuth multiply bonded systems with low coordination number – their role as complex ligands // *Angewandte Chemie-International Edition in English*. – 1985. – Vol. 24, № 11. – P. 924-943.
- 10 Luis P. L., de los Rios I., Peruzzini M. Synthesis and structural properties of mononuclear transition metal complexes containing naked tetraphosphorus, P_4 , units as ligand // *Phosphorus Research Bulletin*. – 2001. – Vol. 12. – P. 167-180.
- 11 Di Vaira M., Stoppioni P., Peruzzini M. Naked phosphorus atoms and units in transition metal complexes // *Polyhedron*. – 1987. – Vol. 6, Is. 3. - P. 351-382.
- 12 Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system // *Journal of Computational Chemistry*. – 1993. – Vol. 14, Is. 11. – P. 1347-1363.
- 13 Дорфман Я.А., Абдреимова Р.Р., Левина Л.В., Петрова Т.В. Окислительное алкоксилирование тетрафосфора в присутствии пиридиновых комплексов меди (II,I) // *Кинетика и катализ*. – 1989. – Т. 30, № 6. – С. 1484-1486.
- 14 Дорфман Я.А., Абдреимова Р.Р., Левина Л.В., Петрова Т.В. Окисление тетрафосфора купри- и купро-хлоридами в спиртовых растворах // *Журнал общей химии*. – 1989. – Т. 59, № 2. – С. 481-482.
- 15 Абдреимова Р.Р., Акбаева Д.Н., Фаизова Ф.Х., Айбасова С.М. Окислительное алкоксилирование белого фосфора в присутствии галогенидов Fe(III) // *Известия МН-АН РК. Серия химическая*. – 1998. – № 4. – С. 65-71.
- 16 Дорфман Я.А., Абдреимова Р.Р., Акбаева Д.Н. Кинетика и механизм окислительного алкоксилирования тетрафосфора в присутствии сульфатов и карбоксилатов Cu(II) // *Кинетика и катализ*. – 1995. – Т. 36, № 1. – С. 103-110.
- 17 Предварительный патент 6280 РК, МПК C07F 9/141. Способ получения триалкилфосфитов / Дорфман Я.А., Абдреимова Р.Р., Полимбетова Г.С., Акбаева Д.Н.; опубл. 15.06.1998.
- 18 Предварительный патент 6279 РК, МПК C07F 9/141. Способ получения диалкилфосфитов / Дорфман Я.А., Абдреимова Р.Р., Полимбетова Г.С., Акбаева Д.Н.; опубл. 15.06.1998.

- 19 Фаизова Ф.Х., Акбаева Д.Н., Алиев М.Б., Абдреимова Р.Р. Окисление белого фосфора кислородом в спиртовых растворах синергического $\text{FeCl}_3/\text{CuCl}_2$ катализатора // Известия НАН РК. Серия химическая. – 2006. – Т. 355, № 1. – С. 27-32.
- 20 Abdreimova R.R., Akbaeva D.N., Polimbetova G.S., Caminade A.-M., Majoral J.-P. Chlorine free synthesis of organophosphorus compounds based on the functionalization of white phosphorous (P_4) // Phosphorus Sulfur and Silicon and The Related Elements. – 2000. – Vol. 156. – P. 239-254.
- 21 Schafer A., Horn H., Ahlrichs R. Fully optimized contracted gaussian basis sets for atoms Li to Kr // The Journal of Physical Chemistry A. – 1992. – Vol. 97. – P. 2571.
- 22 Tulegenov A.S., Kenzhaliev B., Berkinbayeva A., Khusainov I.I. Prediction of thermodynamic stability constants of transition metal complexes // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2015. – № 2. – С. 54-60.
- 23 Tulegenov A.S., Abramova G.V., Avchukir Kh., Nauryzbayev M.K., Imanbekov K.I. Correlation models in the studies of structure and properties of amides // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2012. – № 2. – С. 164-170.

References

- 1 Corbridge DEC (2013) Phosphorus. Chemistry, biochemistry and technology. Sixth ed. CRC Press Taylor & Francis Group, New York, USA. ISBN 9781439840887
- 2 Whitmire KH (1998) Adv Organomet Chem 42:2-130. [https://dx.doi.org/10.1016/S0065-3055\(08\)60542-0](https://dx.doi.org/10.1016/S0065-3055(08)60542-0)
- 3 Scherer OJ (1999) Accounts Chem Res 32:751-762. <https://dx.doi.org/10.1002/chin.199949241>
- 4 Peruzzini M, De los Rios I, Romerosa A, Vizza F (2001) Eur J Inorg Chem 3:593-608. [https://dx.doi.org/10.1002/1099-0682\(200103\)2001:3<593::AID-EJIC593>3.0.CO;2-N](https://dx.doi.org/10.1002/1099-0682(200103)2001:3<593::AID-EJIC593>3.0.CO;2-N)
- 5 Scheer M (1997) Coordin Chem Rev 163:271-286. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545\(97\)00014-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545(97)00014-3)
- 6 Ehses M, Romerosa A, Peruzzini M (2001) Top Curr Chem 220:108-140.
- 7 Scherer OJ (1990) Angew Chem Int Ed 29:1104-1122. <https://dx.doi.org/10.1002/anie.199011041>
- 8 Regitz M, Scherer OJ (1990) Multiple bonds and low coordination in phosphorus chemistry. Thieme, Stuttgart, Germany. <https://dx.doi.org/10.1002/hc.520040117>
- 9 Scherer OJ (1985) Angew Chem Int Ed 24:924-943. <https://dx.doi.org/10.1002/anie.198509241>
- 10 Luis PL, de los Rios I, Peruzzini M (2001) Phosphorus Research Bulletin 12:167-180. http://doi.org/10.3363/prb1992.12.0_167
- 11 Di Vaira M, Stoppioni P, Peruzzini M (1987) Polyhedron 6:351-382. [http://dx.doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)80993-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0277-5387(00)80993-6)
- 12 Schmidt MW, Baldrige KK, Boatz JA, Elbert ST, Gordon MS, Jensen JH, Koseki S, Matsunaga N, Nguyen KA, Su S, Windus TL, Dupuis M, Montgomery JA (1993) J Comput Chem 14:1347-1363. <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.540141112>
- 13 Dorfman YaA, Abdreimova RR, Levina LV, Petrova TV (1989) Kinet Catal+ 30:1484-1486. (In Russian)
- 14 Dorfman YaA, Abdreimova RR, Levina LV, Petrova TV (1989) Russ J Gen Chem 59:481-482. (In Russian)
- 15 Abdreimova RR, Akbaeva DN, Faizova FK, Aibassova SM (1998) News of NAS RK. Series chemistry and technology [Izvestiya NAN RK. Seriya himicheskaya] 310:65-71. (In Russian)
- 16 Dorfman YaA, Abdreimova RR, Akbaeva DN (1995) Kinet Catal+ 36:103-110. (In Russian)
- 17 Dorfman YaA, Abdreimova RR, Polimbetova GS, Akbaeva DN (2008) A method for trialkylphosphites obtaining [Sposob polucheniya trialkylfosfitov]. Preliminary Patent of the Republic of Kazakhstan No. 6280 [Predvaritelnyi patent Respubliki Kazakhstan Nomer 6280]. (In Russian)
- 18 Dorfman YaA, Abdreimova RR, Polimbetova GS, Akbaeva DN (1998) A method for dialkylphosphites obtaining [Sposob polucheniya dialkylfosfitov]. Preliminary Patent of the Republic of Kazakhstan No. 6279 [Predvaritelnyi patent Respubliki Kazakhstan Nomer 6279]. (In Russian)
- 19 Faizova FK, Akbaeva DN, Aliiev MB, Abdreimova RR (2006) News of NAS RK. Series chemistry and technology [Izvestiya NAN RK. Seriya himicheskaya] 355:27-32. (In Russian)
- 20 Abdreimova RR, Akbaeva DN, Polimbetova GS, Caminade AM, Majoral JP (2000) Phosphorus Sulfur 156:239-254. <http://dx.doi.org/10.1080/10426500008045007>
- 21 Schafer A, Horn H, Ahlrichs RJ (1992) Chem Phys 97:2571. <http://dx.doi.org/10.1063/1.463096>
- 22 Tulegenov AS., Kenzhaliev B, Berkinbayeva A, Khusainov II (2015) Chemical Bulletin of Kazakh National University 2:54-60. <http://dx.doi.org/10.15328/cb638>
- 23 Tulegenov AS, Abramova GV, Avchukir Kh, Nauryzbayev MK, Imanbekov KI (2012) Chemical Bulletin of Kazakh National University 2:164-170. http://dx.doi.org/10.15328/chemb_2012_2164-170

Моделирование активационного измельчения частиц ромбической серы в дизинтеграторе

¹Уракаев Ф.Х., ²Массалимов И.А.,
¹Юсупов Т.С., ³Уралбеков Б.М.*,
³Татыкаев Б.Б., ³Галиева П.А.,
³Кетеменов Т.А., ³Буркитбаев М.М.

¹Институт геологии и минералогии
им. В.С. Соболева СО РАН,
Новосибирск, Россия
²Башкирский государственный
университет, Уфа, Башкортостан, Россия
³Казахский национальный университет
им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
*E-mail: bulat.ural@gmail.com

На основе теоретических исследований дана целостная картина механической обработки серы в дезинтеграторе. Рассчитаны кинематические и динамические характеристики упругих и неупругих соударений обрабатываемых частиц ромбической серы с рядами пальцев дезинтегратора. На основе анализа полученных зависимостей от частоты вращения роторов даны рекомендации по выбору оптимальных условий активационного измельчения α -серы в дезинтеграторе. Полученные результаты могут быть частично использованы при обработке серы и в других типах ударных измельчительных устройств, в частности струйных вихревых мельницах.

Ключевые слова: дезинтегратор; сера; активационное измельчение; кинематика и динамика; расчет.

Simulation of activational grinding for rhombic sulfur particles in a disintegrator (pinned disc mill)

¹Urakaev F.Kh., ²Massalimov I.A.,
¹Yusupov T.S., ³Uralbekov B.M.*,
³Tatykayev B.B., ³Galiyeva P.A.,
³Ketegenov T.A., ³Burkitbayev M.M.

¹V.S. Sobolev Institute of Geology and
Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia
²Bashkortostan State University, Ufa,
Bashkortostan, Russia
³Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan
*E-mail: bulat.ural@gmail.com

Based on the theoretical studies, complete picture of a mechanical processing of sulfur in the disintegrator is given. Kinematic and dynamic characteristics of elastic and inelastic collisions of particles of processed rhombic sulfur with rows of disintegrator fingers are calculated. Based on the analysis of the obtained dependency of the rotation frequency of the rotors offers, advices on selecting optimal conditions for activation milling of α -sulfur in the disintegrator are given. These results can be partially used in the processing of sulfur and in other types of shock grinding devices, in particular, jet mills.

Keywords: disintegrator; sulphur; mechanical activation; kinematics and dynamics; simulation.

Ромбальқ күкірт бөлшектерінің дизинтегратордағы активациялық ұсақталуын үлгілеу

¹Уракаев Ф.Х., ²Массалимов И.А.,
¹Юсупов Т.С., ³Уралбеков Б.М.*,
³Татыкаев Б.Б., ³Галиева П.А.,
³Кетеменов Т.А., ³Бүркітбаев М.М.

¹РФА СБ В.С. Соболев атындағы
геология және минералогия институты,
Новосибирск, Ресей
²Башкирия мемлекеттік университеті, Уфа,
Башқұртыстан, Ресей
³Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық
университеті, Алматы, Қазақстан
*E-mail: bulat.ural@gmail.com

Теориялық зерттеулердің негізінде дезинтегратордағы күкірттің механикалық өңдеудің біртұтас көрінісі келтірілген. Дезинтегратордың саусақ қатарларымен өңделетін ромбальқ күкірт бөлшектердің серпінді және серпінсіз соқтығыстардың кинематикалық және динамикалық сипаттамалары есептелді. Роторлардың айналу жиілігіне тұтас байланысты алынған тәуелділіктерді талдау негізінде дезинтеграторда α -күкіртті активациялық ұсақтудың тиімді жағдайларын таңдау бойынша ұсыныстар берілді. Алынған нәтижелер күкіртті өңдеу кезінде және басқа да соқпа ұсақтағыш құрылғылардың түрлерінде, соның ішінде қарқынды құйын тәрізді диірмендерде жарым-жартылай қолданылуы мүмкін

Түйін сөздер: дезинтегратор; күкірт; активациялық ұсақтау; кинематика және динамика; есеп.



Моделирование активационного измельчения частиц ромбической серы в дезинтеграторе

¹Уракаев Ф.Х., ²Массалимов И.А., ¹Юсупов Т.С., ³Уралбеков Б.М. *,
³Татыкаев Б.Б., ³Галиева П.А., ³Кетегенов Т.А., ³Буркитбаев М.М.

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

²Башкирский государственный университет, Уфа, Башкортостан, Россия

³Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

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

1. Введение

В недавних публикациях [1-3] был рассмотрен обширный комплекс действий и проблем, посвященных такому селективному разрушению минеральных ассоциаций, которое бы в наибольшей степени способствовало вскрытию и обогащению бедных, тонковкрапленных упорных руд и техногенного сырья. Решаемые при этом задачи включают: раскрытие сростков минералов в большей крупности; сохранение кристаллической структуры; оптимизацию дефектности, структурно-химических изменений и разделительных свойств рудных и породообразующих минералов; минимизацию энергозатрат и переизмельчения целевых компонентов минерального сырья. Проведенные в [1-3] исследования показали, что в наибольшей степени названным критериям удовлетворяют измельчительные устройства, в которых механическое воздействие осуществляется при соударении единичной частицы обрабатываемого вещества с мелющим телом. Такой «свободный удар» имеет место при взаимодействии частицы с неподвижной стенкой струйной вихревой мельницы [4] или с пальцами дезинтегратора [5,6].

С другой стороны ранее нами были рассмотрены возможности применения методов механохимии для получения нанокомпозитов [7] и наночастиц (галогенидов серебра [8,9] и серы [10,11]). Более того в [12,13] было показано, что предварительная механическая активация (МА) серы является необходимой технологической стадией при получении концентрированных растворов полисульфидов и наносеры для их дальнейшего использования в сельском хозяйстве [14] и строительстве [15].

В настоящей работе рассматриваются теоретические и практические аспекты обработки частиц серы в дезинтеграторе. Физико-химические процессы, протекающие при обработке веществ в дезинтеграторе, могут быть обусловлены одновременным действием на ударно-фрикционном контакте локальных импульсов температуры и давления, и, как следствие, деформацией, разрушением и плавлением частиц [16-18], включая сопутствующие фрактоэмиссионные явления [19].

Однако для оценки роли этих явлений в понимании возможностей дезинтегратора в аспекте МА серы необходимо знание кинематических (траектории и скорости движения МА частиц) и динамических (нормальные и сдвиговые контактные силы) характеристик ее обработки в дезинтеграторе.

Из-за трудностей учета аэродинамических условий при работе на обычных ударно-центробежных мельницах, в том числе лабораторных и/или промышленных дезинтеграторах (оценки показывают, что для исключения этих условий достаточно иметь давление воздуха в дезинтеграторе ~0,1 мм рт. ст.), корректный расчет названных параметров возможен только для вакуумируемых устройств [20].

Численные оценки характеристик обработки серы в дезинтеграторе выполнены в зависимости от геометрических параметров и угловых скоростей вращения корзин для трех разновидностей взаимодействий: упругих; упругопластических; и пластических.

2. Эксперимент

Кинематика упругих и неупругих соударений

Рассмотрим конкретный вакуумируемый 4-рядный

(пальцы из твердого сплава ВК8) дезинтегратор I50A производства СКТБ «Дезинтегратор» (Эстония, г. Таллин), эксплуатируемый авторами с 1986 года [21]. Его схематический чертеж (представлены только направляющая поверхность дозируемых частиц и первые ряды пальцев вращающихся корзин с равно оппозитно угловыми скоростями роторов электродвигателей $|\omega_1| = |\omega_2| = |\omega|$) с указанием всех необходимых для расчета параметров представлен на рисунке 1.

Центр координат поместим на ось вращения дезинтегратора и пусть l – радиальная переменная. Введем понятие фазового угла $\varphi(l)$. Это угол, составленный точкой основания ближайшего слева (справа) пальца и точкой прилета МА механически обрабатываемой (механически активируемой, МА) частицы на окружность, описываемую точкой основания этого пальца. Очевидно, этот палец дезинтегратора может соударяться с данной частицей на расстоянии l от центра только в том случае, если $0 \leq \varphi(l) \leq 2\pi/n$, где n – число пальцев на рассматриваемом ряде ротора дезинтегратора. Поскольку траектория и время движения частицы

в дезинтеграторе определяются ее скоростью v и прицельным параметром a относительно центра, то и задача сводится к вычислению значений $a = a(\varphi) = a(l)$ и $v = v(\varphi) = v(l)$ до и после соударения частицы с пальцем ротора. Необходимо отметить, что начальные значения a_0 и v_0 должны быть заданы. Мы оценили их значения исходя из конструкции и действия дезинтегратора: МА частицы поступают в дезинтегратор из дозатора на вращающуюся с угловой скоростью ω направляющую поверхность радиусом a_0 (принято за исходное значение прицельного параметра) через чередующиеся отверстия (форсунки) так, что частицы движутся затем по касательной к этой поверхности с начальной скоростью, равной линейной скорости точки этой поверхности $v_0 = a_0\omega$.

Очевидно, что для нас наибольший интерес представляют относительная скорость соударения частицы с плоской поверхностью пальца $V_1 = w_1 + u_1$ и послеударные значения v_1 и a_1 частицы, где w_1 и u_1 – нормальная и тангенциальная компоненты вектора V_1 относительно плоской поверхности пальца. Если принять, что соударение частицы с первым рядом пальцев происходит в точке l_1 (рисунок 1), то будем иметь:

$$\varphi(l_1) = \omega t_1 - \psi_1 = [(l_1^2 - a_0^2)^{0.5} - (l_0^2 - a_0^2)^{0.5}] (\omega/v_0) - \psi_1 \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \Gamma w_1 &= a_0\omega \sin(\arcsin a_0/l_1 - \alpha_1') - l_1\omega \cos \alpha_1' = A_1\omega \\ \dagger u_1 &= a_0\omega \cos(\arcsin a_0/l_1 - \alpha_1') - l_1\omega \sin \alpha_1' = B_1\omega \\ \sqcup V_1^2 &= w_1^2 + u_1^2 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \Gamma v_{1w} &= (1+\gamma_1)l_1\omega \cos \alpha_1' - \gamma_1 a_0\omega \sin(\arcsin a_0/l_1 - \alpha_1') \\ \dagger v_{1u} &= a_0\omega \cos(\arcsin a_0/l_1 - \alpha_1') - \xi_1(1+\gamma_1)l_1\omega \cos \alpha_1' - a_0\omega \sin(\arcsin a_0/l_1 - \alpha_1') \\ \sqcup v_1^2 &= v_{1w}^2 + v_{1u}^2; \quad a_1 = l_1 \sin(\alpha_1' + \arctg v_{1w}/v_{1u}) \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь: t_1 – время полета частицы от точки окружности с радиусом l_{10} до соударения с поверхностью пальца в точке l_1 ; $\psi_1 = \arcsin a_0/l_{10} - \arcsin a_0/l_1 - \alpha_1 + \alpha_1'$, где α_1 – угловой размер первого ряда пальцев в радиальном направлении; $\alpha_1' = \arcsin(l_{10} \sin \alpha_1/l_1)$ – угловой размер пальцев от точки соударения. Углы α_1 и α_1' определяются геометрией пластин. Индексы w и u обозначают, соответственно, нормальную и тангенциальную составляющие скорости v относительно поверхности пальца, γ – коэффициент восстановления Ньютона, а ξ – динамический коэффициент трения [22,23]. Из формулы (2), где A_1 и B_1 константы первого ряда пальцев для зависимости от ω наиболее значимых для последующих расчетов величин w_1 и u_1 . То же справедливо и для (3), (4) и (6)-(8).

Формулы (2, 3) выведены для задачи косоугольного удара при

допущении: (i) масса пальца много больше массы частицы, что не вызывает сомнения; (ii) действия « ζ -гипотезы» Рауса [24,25], описывающей соударения с большими относительными скоростями, причем область определения одной из формул описывается неравенством $u_1' \geq 0$, где u_1' – послеударное значение u_1 . Это ому удовлетворяет следующее неравенство:

$$\xi_1(1+\gamma_1) \leq \frac{a_0\omega \cos(\arcsin a_0/l_1 + \alpha_1') - l_1\omega \sin \alpha_1'}{l_1\omega \cos \alpha_1' - a_0\omega \sin(\arcsin a_0/l_1 + \alpha_1')} = \frac{u_1}{w_1} \quad (4)$$

противном случае $u_1' \equiv 0$.

Формулы, аналогичные (1)-(4), получаем для соударения частицы и с последующими рядами пальцев ($i = 2, 3, 4$):

$$\begin{aligned} \Gamma \varphi(l_i) &= [(l_i^2 - a_{i-1}^2)^{0.5} - (l_{i-1}^2 - a_{i-1}^2)^{0.5}] (\omega/v_{i-1}) + \psi_i \\ \dagger \psi_i &= \arcsin a_{i-1}/l_{i-1} - \arcsin a_{i-1}/l_i + \alpha_i - \alpha_i' \\ \sqcup \alpha_i' &= \arcsin(l_{i-1} \sin \alpha_i/l_i) \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \Gamma w_i &= v_{i-1} \sin(\arcsin a_{i-1}/l_i + \alpha_i') + l_i\omega \cos \alpha_i' = A_i\omega \\ \dagger u_i &= v_{i-1} \cos(\arcsin a_{i-1}/l_i + \alpha_i') - l_i\omega \sin \alpha_i' = B_i\omega \\ \sqcup V_i^2 &= w_i^2 + u_i^2 \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \Gamma v_{iw} &= (-1)^{i-1} [(1+\gamma_i)l_i\omega \cos \alpha_i' + \gamma_i v_{i-1} \sin(\arcsin a_{i-1}/l_i - \alpha_i')] \\ \dagger v_{iu} &= v_{i-1} \cos(\arcsin a_{i-1}/l_i - \alpha_i') - \xi_i(1+\gamma_i)l_i\omega \cos \alpha_i' + v_{i-1} \sin(\arcsin a_{i-1}/l_i + \alpha_i') \\ \sqcup v_i^2 &= v_{iw}^2 + v_{iu}^2; \quad a_i = l_i \sin(\alpha_i' + \arctg v_{iw}/v_{iu}) \end{aligned} \quad (7)$$

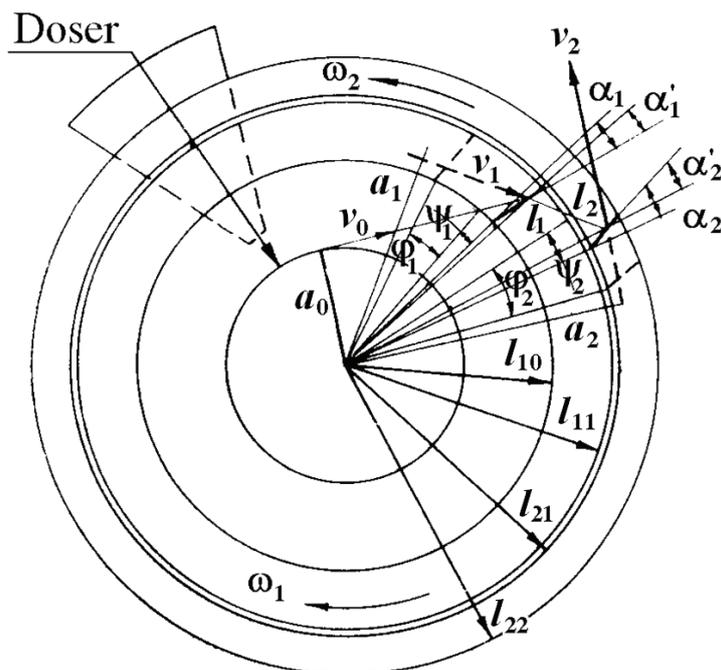


Рисунок 1 – Схема движения частицы обрабатываемого вещества в дезинтеграторе

$$\xi_i(1+\gamma) \leq \frac{v_{i-1} \cos(\arcsin a_{i-2}/l_i + \alpha'_i) - l_i \omega \sin \alpha'_i}{l_i \omega \cos \alpha'_i - v_{i-1} \sin(\arcsin a_{i-2}/l_i + \alpha'_i)} = \frac{u_i}{w_i} \quad (8)$$

Как и в (4), при противоречащем неравенству (8) случае $u'_i \equiv 0$.

Для численных оценок будем полагать, что исходные квазисферические частицы молотой (коллоидной, смотрите: www.ntds.ru/dogovora/Vidi_sernoy_produkcii.doc) серы с диаметром $2R = 0,001\text{см}$ (много меньше диаметра $0,2\text{см}$ отверстий форсунок) без разрушения соударяются с пальцами дезинтегратора в точках $l_i = l_{i\pi}$. Такой выбор соответствует максимальному значению фазового угла $\varphi(l_i) = \varphi(l_{i\pi}) = \varphi_m$. В таблице 1 даны численные значения исходных параметров для расчета кинематики соударений.

Начнем с анализа физического смысла неравенства (4). Знак равенства в нем указывает на обращение в нуль касательной составляющей послеударного значения скорости частицы относительно пальца 1-го ряда ($u'_1 = 0$) и совпадение времен нормального (ударного, τ) и тангенциального (фрикционного, τ') взаимодействия ($\tau_1 = \tau'_1$). Если неравенство (4) соблюдается, то послеударная скорость $u'_1 > 0$, а $\tau_1 \equiv \tau'_1$. Если же нарушается, то $u'_1 \equiv 0$, а $\tau_1 > \tau'_1$. Знак равенства в (4) имеет место только при некотором критическом значении динамического коэффициента трения $\xi = \xi_1 = u_1 / (1+\gamma) w_1$. В расчетах по (1)-(8) также очевидно, что природа частиц учитывается только значениями величин γ и ξ , поэтому они справедливы для любого рода частиц.

Согласно упругим моделям соударений [22-25], мы обязаны рассматривать удары только с единичным коэффициентом восстановления Ньютона: $\gamma = 1$. Этому со-

ответствует значение $\xi_1 = u_1 / 2w_1$. Поскольку значение ξ в общем случае неизвестно и может быть определено только опытным путем или же в исключительных случаях расчетом [24], то в качестве его стартового значения примем величину $\xi = \xi_1$, а для его последующих значений величины $\xi_i = u_i / 2w_i$. В таблице 2 обобщены результаты проведенных вычислений по формулам (1)-(8).

Выше мы полагали $\gamma = 1$. Очевидно, при абсолютно неупругом соударении ($\gamma = 0$) в зависимости от значения ξ частица либо прилипнет к поверхности пальца (условия для послеударных скоростей $w'_i = -\gamma w_i \equiv 0$ и $u'_i = 0$ отвечают явлению самофутеровки пальцев дезинтегратора), либо продолжит движение согласно (1)-(8) с учетом $\gamma = 0$. Модель удара (закон Герстнера), промежуточная между неупругими и упругими взаимодействиями не приводит к существенным поправкам и не меняет физической сущности явлений, смотрите ниже следующий Раздел.

Расчет кинематики неупругого соударения проведем при допущении, что частица серы ударяется в точку l_i пальца i -го ряда (при численных оценках положим $l_i = l_{i,\pi}$), останавливается, затем движется в течение времени $t = \underline{t}$ по поверхности пальца на периферию и вылетает из точки $l = l_{i\pi}$. Эта модель действительна, если $\gamma \equiv 0$, а время неупругого взаимодействия много меньше времени последующего движения частицы серы вдоль пальца. Уравнения движения во вращающейся системе координат с центром на оси дезинтегратора (ось y перпендикулярна, а ось x радиально параллельна поверхности пальца) имеют вид [24]:

$$x'' = \omega^2 x - 2\omega y' - f_y \xi / m; \quad y'' = \omega^2 y + 2\omega x' - f_x / m \quad (9)$$

Таблица 1 – Необходимые геометрические величины для расчета кинематики соударений частиц обрабатываемых веществ с пальцами дезинтегратора в стабильном интервале частот оппозитного вращения $\omega=500\div 10000$ оборотов в минуту[#] роторов

| Номер индекса, i | Число пальцев, n | l_{i-1} , см | l_{ii} , см | ϕ_m , градус |
|--------------------|--------------------|----------------|---------------|-------------------|
| 0 | - | 2,5 | - | - |
| 1 | 6 (23*) | 4,4 | 5,2 | 16 |
| 2 | 12 (17*) | 5,6 | 6,2 | 21 |
| 3 | 16 (23*) | 6,5 | 7,1 | 16 |
| 4 | 18 (36*) | 7,4 | 7,8 | 10 |

Таблица 2 – Кинематика ударной обработки частицы серы в дезинтеграторе при частоте оппозитного вращения корзин $\omega = 10000$ об / мин = 1047 рад / с

| Номер индекса, i | ξ | w , см/с | u , см/с | V , см/с | v , см/с | a , см |
|--------------------|-------|------------|------------|------------|------------|----------|
| 0 | - | - | - | - | 2600 | 2,5 |
| 1 | 0,274 | 4200 | 2300 | 4800 | 9600 | 5,2 |
| 2 | 0,055 | 15000 | 1700 | 15100 | 2200 | 6,1 |
| 3 | 0,081 | 28000 | 4500 | 28400 | 3500 | 7,0 |
| 4 | 0,066 | 42000 | 5600 | 42400 | 50000 | 7,6 |

где " и ' - вторая и первая производные; f_y - сила реакции пальца; m - масса идеализированной частицы. Условие $y'' = 0$ ($y' = 0$) при $y = y_0 = l_{i-1} \sin \alpha_i$ определяет f_y :

$$f_y / m = \omega^2 y_0 + 2\omega x' \quad (9a)$$

Тогда для движения частицы вдоль пальца имеем уравнение:

$$x'' + 2\xi\omega x' - 2\omega(x - \xi y_0) = 0 \quad (10)$$

а условие $x_0 = l_i \cos \alpha'_i > \xi y_0$ при $l_i = l_{i-1}$ совпадает с условием $\xi < \text{ctg } \alpha_i$.

Введя $\chi = x - \xi y_0$, получаем решение (10) в следующем виде:

$$\chi(t) = C \exp(\mu_1 t) + D \exp(\mu_2 t) \quad (11)$$

где $\mu_1 = \omega [(\xi^2 + 1)^{0.5} - \xi]$, $\mu_2 = -\omega [(\xi^2 + 1)^{0.5} + \xi]$.

Постоянные величины C и D в (11) определяются по начальным данным:

$$\chi(0) = C + D = x_0 - \xi y_0; C = (x_0 - \xi y_0) [(\xi^2 + 1)^{0.5} + \xi] / 2(\xi^2 + 1)^{0.5}$$

или

$$\chi'(0) = \mu_1 C + \mu_2 D = 0; D = (x_0 - \xi y_0) [(\xi^2 + 1)^{0.5} - \xi] / 2(\xi^2 + 1)^{0.5} \quad (12)$$

Скорость \underline{u}_i и время \underline{t}_i вылета частицы определяются условиями:

$$\begin{aligned} \chi'(\underline{t}_i) = x'_i = \underline{u}_i = \mu_1 C \exp(\mu_1 \underline{t}_i) + \mu_2 D \exp(\mu_2 \underline{t}_i); \\ \chi(\underline{t}_i) = x_i = \underline{u}_i = \mu_1 C \exp(\mu_1 \underline{t}_i) + \mu_2 D \exp(\mu_2 \underline{t}_i); \end{aligned} \quad (13)$$

где $x_i = l_{ii} \cos \alpha'_i$, а \underline{t}_i можно определить следующими итерациями:

$$\begin{aligned} \underline{t}_{i,0} = \mu_1^{-1} \ln(x_i - \xi y_0) / C; \\ \underline{t}_{i,1} = \mu_1^{-1} \ln(x_i - \xi y_0 - D \exp(\mu_2 \underline{t}_{i,0})) / C \end{aligned} \quad (14)$$

Скорость вылета (\underline{v}_i) и прицельный параметр (\underline{a}_i) частицы в лабораторной системе координат будут:

$$\begin{aligned} \underline{v}_i^2 = u_i^2 + \omega^2 l_{ii}^2 + 2\underline{u}_i \omega l_{ii} \sin \alpha'_i; \\ \underline{a}_i = l_{ii} \sin [\alpha'_i + \arccos(\underline{v}_i^2 + \underline{u}_i^2 - \omega^2 l_{ii}^2) / 2\underline{v}_i \underline{u}_i] \end{aligned} \quad (15)$$

Здесь также будет уместно привести и выражение для выделяющегося тепла (Q) и роста температуры (ΔT) частицы при ее скольжении вдоль поверхности пальца:

$$Q_i = m [\omega^2 (x_i^2 - x_0^2) + u_i^2] / 2; \Delta T_i = Q_i \text{ iErfc}[0] / s_i (\lambda \rho c \underline{t}_i)^{0.5} \quad (16)$$

где $s_i = \pi r_i^2 = \pi R^2 \rho^{0.4} (\vartheta + \underline{v}_i)^{0.4} w_i^{0.8}$ - остаточная площадь контакта частицы после неупругого удара, смотрите ниже формулы (18) и (22).

При вычислениях по формулам (9)-(16) и ниже для частицы ромбической серы (α -S) принято [25-29]: $\rho = 2,07 \text{ г/см}^3$ - плотность; $\lambda(300\text{K}) = 2,7 \cdot 10^4 \text{ эрг/(см}\cdot\text{K}\cdot\text{с)}$ - теплопроводность; $c(300\text{K}) = 7,1 \cdot 10^6 \text{ эрг/(г}\cdot\text{K)}$ - удельная теплоемкость; $\zeta = \lambda/\rho c = 0,0018 \text{ см}^2/\text{с}$; масса m при радиусе $R = 5 \cdot 10^{-4} \text{ см}$ равна $m = 4\pi R^3 \rho/3 = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ г}$; $E = 1,8 \cdot 10^{11} \text{ дин/см}^2$; $\nu = 0,342$; $\theta = 2,0 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{дин}$; $\underline{\theta} = 0,85 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$.

Для взаимодействия частицы серы с первым рядом пальцев оценки при $\omega = 1047 \text{ рад/с}$, дают следующие значения: $\underline{t}_1 = 6,0 \cdot 10^{-6} \text{ с}$; $\underline{u}_1 = 2600 \text{ см/с}$; $f_{y1} = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ дин}$; $Q_1 = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ эрг}$; $\Delta T_1 = 30 \text{ К}$. Данные значения параметров существенно меняются при переходе к последующим рядам пальцев. Значения же \underline{u}_1 по (15) приблизительно равны таковым по (3) и (7), см. таблицу 2. Следовательно, такое движение не может приводить к существенным локальным температурам на фрикционном контакте.

Динамика упругих и неупругих соударений

Для изучения динамики ударных процессов наиболее широко используется нелинейно-упругая теория Герца [22,23,25,30], в которой принимается следующая связь между ударной силой f и общей деформацией ε соударяющихся тел: $f = G\varepsilon^{3/2}$. Коэффициент G зависит от свойств материалов тел и кривизны их поверхностей в точке контакта. При расчете динамических характеристик удара и возникающего в результате диссипативных процессов импульса температуры $\Delta T(y,t)$ в окрестности y ударно-фрикционного контакта частицы воспользуемся рассчитанными в предыдущем Разделе значениями w и u . Оценки проведем по формулам в [25,30] для соударения шара (сферическая частица серы радиусом $R = 5 \cdot 10^{-4} \text{ см}$) и плоскости (плоская поверхность пальца из сплава ВК 8 с податливостью $\underline{\theta} = 0,85 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$ [31]).

| | | |
|--|---|-------|
| Время соударения (контакта): | $\tau = 2,92 R \rho^{0.4} (\vartheta + \underline{\vartheta})^{0.4} w^{-0.2}$ | (17) |
| Площадь (радиус r) контакта: | $s = \pi r^2 = 3,14 R^2 \rho^{0.4} (\vartheta + \underline{\vartheta})^{0.4} w^{0.8}$ | (18) |
| Максимальная контактная сила: | $f = 5,27 R^2 \rho^{0.6} (\vartheta + \underline{\vartheta})^{-0.4} w^{1.2}$ | (19) |
| Напряжение в центре контакта: | $\sigma = 2,54 \rho^{0.2} (\vartheta + \underline{\vartheta})^{-0.8} w^{0.4}$ | (20) |
| Среднее напряжение: | $\langle \sigma \rangle = 2\sigma/3 = 1,69 \rho^{0.2} (\vartheta + \underline{\vartheta})^{-0.8} w^{0.4}$ | (20a) |
| Общая деформация: | $\dot{\varepsilon} = \varepsilon + \underline{\varepsilon} = 1,00 R \rho^{0.4} (\vartheta + \underline{\vartheta})^{0.4} w^{0.8}$ | (21) |
| причем $\varepsilon \underline{\theta} = \underline{\varepsilon} \theta$ и из (21) следует | $\varepsilon = \dot{\varepsilon} \theta / (\theta + \underline{\theta})$ | (21a) |

Выражение для импульса температуры $\Delta T(y,t)$ в окрестности y от центра контакта вглубь частицы за время τ' действия фрикционного источника тепла с плотностью $2q$ имеет вид [25,30,32:с.148]:

$$\Delta T(y,t) = 2q (\lambda \rho c)^{-0.5} \{ t^{0.5} \text{iErfc} [y/2(\zeta t)^{0.5}] - (t-\tau')^{0.5} \text{iErfc} [y/2\zeta^{0.5} (t-\tau')^{0.5}] \} \quad (22)$$

Максимальное значение

$$\Delta T_{max} = \Delta T(0,\tau') = 2q \text{iErfc} [0] (\tau'/\lambda \rho c)^{0.5} \quad (22a)$$

Здесь ρ , $\vartheta = 4(1-\nu^2)/E$, ν , E и $\zeta = \lambda/\rho c$ - плотность, податливость, коэффициент Пуассона, модуль Юнга и температуропроводность для частицы α -серы, соответственно. Значения $\text{iErfc} [z]$ табулированы в [32], в частности, $\text{iErfc} [0] = 0,5642$.

Поскольку частица начинает с трением двигаться (скользить) вдоль поверхности пальца со скоростью u , а заканчивает скольжение со скоростью u' , то в качестве истинной фрикционной скорости примем их среднеарифметическое $u(\xi) = (u + u')/2$ и, следовательно [25,30]:

$$2q = \xi \langle \sigma \rangle u(\xi) \quad (23)$$

Для первого ряда пальцев, в связи с выбором $\xi = \xi_y$ по определению имеем: $\tau_1 = \tau'_1$; $u_1' = 0$; $u_1(\xi_1) = (u_1 + u_1')/2 = u_1/2$; $2q_1 = \xi_1 \langle \sigma_1 \rangle u_1/2$. В этом случае из (22a) следует:

$$\Delta T_{m1} = \Delta T(0, \tau_1) = 2q_1 \text{iErfc} [0] (\tau_1/\lambda \rho c)^{0.5} = 0,2821 \cdot \xi_1 \langle \sigma_1 \rangle u_1 \times (\tau_1/\lambda \rho c)^{0.5} \quad (24)$$

Из таблицы 2 видно, что для последующих рядов пальцев $\xi_i (i=2,3,4) < \xi_1 = \xi$. Поэтому неравенство (8) нарушается и имеет место случай, когда $u_i' \equiv 0$, $\tau_i > \tau'_i$, а $u_i(\xi) = u/2$. Определим τ'_i .

Пусть среднее значение нормальной составляющей ударной силы $f(t)$ за время скольжения τ' частицы по пальцу равно f_{\perp}' . Тогда средняя сила трения на контакте за время скольжения τ' по определению есть $f_{\parallel}' = \xi f_{\perp}'$. За время τ' происходит полная потеря касательной составляющей скорости взаимодействия частицы с пальцем: $u - f_{\parallel}' \tau'/m = \xi f_{\perp}' \tau'/m = u' \equiv 0$. Отсюда следует: $\tau' = mu/\xi f_{\perp}'$.

Таким образом, задача сводится к вычислению f_{\perp}' . Для этого зададимся пилообразной формой импульса $f(t)$:

$$f(t) = 2f t/\tau \quad \text{при } \tau' \leq \tau/2 \quad (25)$$

$$f(t) = 2f(1 - t/\tau) \quad \text{при } \tau/2 < \tau' \leq \tau \quad (25a)$$

где f - максимальное значение $f(t)$, рассчитываемое по формуле (19). Основанием для такого выбора служит следующая оценка. Среднее значение $f(t)$ за время τ равно изменению нормального импульса: $f_{\perp} = 2m w/\tau$. Отношение $= f/f_{\perp} = 1,84$. Для пилообразного импульса подобное отношение близко к этой цифре и равно 2. Это и подтверждает квазиадекватность модели. Из (25) находим соответствующие средние значения $f(t)$:

$$f_{\perp}' = (1/\tau') \cdot \int_0^{\tau'} (2f t/\tau) dt = 2f \tau'/\tau = m u/\xi \tau' \quad (26)$$

$$f_{\perp}' = (1/\tau') \cdot \int_0^{\tau'} (2f t/\tau) dt + \int_{\tau/2}^{\tau'} 2f(1-t/\tau) dt = f(2-\tau/2\tau'-\tau'/\tau) = m u/\xi \tau' \quad (26a)$$

Таблица 3 – Динамические характеристики ударной обработки частицы α -серы в дезинтеграторе при $\omega = 1047$ рад / с и значения импульсов температуры на контакте

| Номер индекса, i | $\tau \cdot 10^8$, с | $\tau' \cdot 10^8$, с | $f \cdot 10^{-3}$, дин | $s \cdot 10^8$, см ² | $\epsilon \cdot 10^5$, см | $\sigma \cdot 10^{-10}$, дин/см ² | $\langle \sigma \rangle \cdot 10^{-10}$, дин/см ² | ΔT_m , К |
|--------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------|----------------------------------|----------------------------|---|---|------------------|
| 1 | 1,95 | 1,95 | 0,857 | 4,41 | 2,621 | 2,94 | 1,96 | 770 |
| 2 | 1,51 | 0,48 | 3,95 | 12,2 | 7,452 | 4,89 | 3,26 | 95 |
| 3 | 1,34 | 0,51 | 8,35 | 20,1 | 12,28 | 6,28 | 4,19 | 490 |
| 4 | 1,23 | 0,43 | 13,6 | 27,8 | 16,98 | 7,39 | 4,93 | 530 |

Решение этих уравнений относительно τ' с учетом $f = 4m w / \tau$ дает для $i = 2, 3, 4$:

$$\tau'_i = (m u \tau_i f)^{0.5} = \tau_i (\xi_i / 2\xi_i)^{0.5} = 0,707 \tau_i (\xi_i / \xi_i)^{0.5} \text{ при } \xi_i \geq 2\xi_i \quad (27)$$

$$\tau'_i = \tau_i - (\tau_i^2 / 2 - m u \tau_i f)^{0.5} = \tau_i [1 - 0,707 (1 - \xi_i / \xi_i)^{0.5}] \text{ при } \xi_i \leq 2\xi_i \quad (27a)$$

Используя (23) и подставляя из (27) значения τ'_i в (24) находим максимумы ΔT_i :

$$\Delta T_{mi} = \Delta T(0, \tau'_i) = 0,2821 \cdot \xi_i \langle \sigma_i \rangle u_i (\tau'_i / \rho \lambda c)^{0.5} \quad (28)$$

Сделаем численные оценки (см. таблицу 3) для обработки частиц ромбической серы с учетом, что по значениям ξ_i выполняются условия (25)-(27) (см. таблицу 2).

Отклонения при расчетах по теории Герца увеличиваются с возрастанием нормальной скорости соударения w ввиду появления пластических деформаций и потерь на внутреннее трение. Решение же задач динамики неупругого взаимодействия в настоящее время основано на нелинейном упругопластическом законе Герстнера [22,23,33], согласно которому при переходе за предел упругости упругая и пластическая компоненты деформации развиваются независимо друг от друга. Поскольку модель основана на эмпирическом законе, то в основном уравнении модели $f = b\epsilon^e$, постоянные b и e подлежат экспериментальному определению [33].

Последовательное применение этой модели к вычислению силовых и временных характеристик не приводит к очень значительному отличию оных от вычисленных по теории Герца (см. таблицы 2, 3), но дает возможность определения остаточных деформаций и коэффициента восстановления Ньютона.

С другой стороны, можно оценить нагрев частицы α -S при ее упругопластическом взаимодействии с пальцем дезинтегратора исходя из энергетических соображений с учетом данных таблиц 2, 3. Допустим, что при наличии остаточных деформаций частица достаточно малого радиуса (в нашем случае $R = 5 \cdot 10^{-4}$ см) будет нагреваться однородно и повышение ее температуры ΔT^* определится из простого соотношения:

$$m c \Delta T^* = m V^2 / 2 \quad \text{или} \quad \Delta T^* = V^2 / 2c \quad (29)$$

Поскольку время между соударениями не превышает 10^{-3} с, то перед следующим столкновением частица, скорее всего, не успевает остыть и, следовательно:

$$\Delta T_{i+1}^* = \Delta T_i^* + V_{i+1}^2 / 2c \quad (29a)$$

Расчеты по (29), в дополнение к таблице 3, дают: $\Delta T_1^* = 1,6$ К; $\Delta T_2^* = 18$ К; $\Delta T_3^* = 74$ К; $\Delta T_4^* = 200$ К. Скорее всего, частица нагревается неоднородно и существует градиент температуры, возрастающий к области более интенсивных пластических деформаций. С другой стороны трудно отрицать и возможность остывания частицы в промежутке между соударениями. Поэтому приведенные значения ΔT^* можно рассматривать только в качестве первого приближения.

3. Обсуждение результатов и практические рекомендации

Рассмотрим соответствие полученных результатов упругой модели Герца для соударения частицы α -S (радиус $R = 5 \cdot 10^{-4}$ см) с пальцами дезинтегратора (таблица 3). Во-первых, времена ударного (τ_i) и фрикционного (τ'_i) взаимодействия имеют порядок величины 10^{-8} с: τ_i уменьшаются не более чем 1,6 раза согласно (17) с увеличением w (таблица 2); τ'_i определяются исходными положениями. Все остальные характеристики соударений существенно растут. В частности, отношение деформации к диаметру частицы $\epsilon_i / 2R$ находится в интервале $0,026 \div 0,17$ или $2,6 \div 17\%$, что на порядки величин превышает допустимые упругие деформации для кристаллов, которые составляют десятые доли процента [34:с.68]. Поэтому при соударениях частицы ромбической серы с пальцами для высоких оборотов роторов имеют место значительные остаточные деформации. Определим интервал для скоростей Δw^* , при которых отношение $\Delta(\epsilon^* / 2R)$ будет находиться в пределах, скажем, $0,1 \div 0,9\%$. Для максимальных выходных значений w_4^* из формул (21) получаем: $\Delta(\epsilon_4^* / 2R) = 0,5 \rho^{0.4} \theta (\theta + \theta)^{-0.6} (\Delta w_4^*)^{0.8} = k \cdot (\Delta w_4^*)^{0.8}$; $(\Delta w_4^*)^{0.8} = \Delta(\epsilon_4^* / 2Rk)$ или $\Delta w_4^* = [\Delta(\epsilon_4^* / 2Rk)]^{1.25}$, где $k = 3,4 \cdot 10^{-5} [\text{с}/\text{см}]^{0.8}$. Находим: $\Delta w_4^* (0,1 \div 0,9 \%) = 70 \div 1100 \text{см}/\text{с}$ или, согласно (6), интервалу $\Delta \omega^* = 20 \div 300 \text{об}/\text{мин}$. Полу-

ченный результат по $\Delta\omega^*$ находится в полном соответствии с экспериментом [22,33], а по $\Delta\omega^*$ - технически нереализуем (рабочие частоты оборотов ротора дезинтегратора $\omega > 500$ об/мин).

Поэтому можно констатировать, что упругая модель соударений частиц серы по теории Герца в дезинтеграторе принципиально невозможна, а имеет место кинематика и динамика абсолютно неупругих соударений, описываемых формулами (9)-(16) и (29).

Моделирование соударения частицы α -S с пальцами дезинтегратора было проведено при исключении возможности ее разрушения (на входе и выходе мы имели частицу серы с массой m). Однако известно [34:с.131], что разрушение кристаллов происходит тогда, когда внешние напряжения σ окажутся достаточными для разрыва связей между атомами ($\sim 0.1E$). Напряжение σ порядка одной десятой модуля Юнга называется теоретической прочностью твердого тела. В нашем случае при $\omega = 1047$ рад/с мы имеем: $E(\alpha-S) = 1,8 \cdot 10^{11}$ дин/см²; $\Delta[\sigma_{\alpha-S}/E(\alpha-S)] = 0,16 \div 0,41$ (см. таблицу 3). Реально же в большинстве случаев механическое разрушение происходит при напряжении много меньшем теоретической прочности. Например, применительно к галиту (NaCl) разрушение кристалла имеет место при $\sigma/E = 0,026$ [35]. Следовательно, если применить это значение и к частицам α -S, то должно происходить их интенсивное разрушение уже при $\sigma_4^* = 0,026E = 4,7 \times 10^9$ дин/см², что по формуле (20) соответствует следующим величинам: $w_4^* = w_4 [4,7 / 74]^{2,5} = 43$ см/с; $\omega^* = 1$ рад/с = 10 об/мин. Как и выше, приходим к выводу, что в любом рабочем режиме оборотов дезинтегратора будет происходить высокоскоростное измельчение частиц серы.

Более того при разрушении в носке магистральных трещин реализуются также и фрактоэмиссионные явления [19]. Поэтому процесс разрушения в дезинтеграторе, также как явления трения, упругопластической деформации и дефектообразования, играют доминирующую роль в процессе МА серы.

Из таблицы 3 также видно, что расчетные величины локальных температур ΔT по нелинейно-упругой модели соударений составляют сотни градусов, что значительно превышает температуру плавления α -S, равной 112,8°C. Как было показано в [18,25], в таких случаях температура на ударно-фрикционном контакте ΔT ограничивается контактной температурой плавления, которая в нашем случае не превысит 112,8°C. Поскольку мы уже показали, что справедливы подходы упругопластической динамики, которые по формуле (16) исключают возможность контактного плавления частиц α -S и только по (29) допускают ее, так как $\Delta T_4^* = 200$ К. Рассчитаем такую скорость частиц серы V_4^* , когда ΔT_4^* будет меньше 112,8°C, скажем по (29а) будет

равна 100 К, что из-за линейной зависимости $V(\omega)$ заведомо исключит возможность плавления серы. Тогда, согласно таблице 2, $\Delta T_4^* = [(V_4^*/8,3)^2 + (V_4^*/2,8)^2 + (V_4^*/1,5)^2 + (V_4^*)^2]/2c = 1,6(V_4^*)^2/2c = 100$ К или $V_4^* = 9400$ см/с, что соответствует $\omega^* = 230$ рад/с = 2200 об/мин.

Таким образом, наиболее оптимальными условиями для МА частиц серы можно считать «мягкие» частоты $\omega \sim 2000$ об/мин, которые полностью исключают возможность контактного плавления и явления комкования серы, как это имеет место в высокоэнергетических шаровых мельницах, при сохранении остальных преимуществ. Поэтому это делает дезинтегратор наиболее перспективным устройством для предварительной МА частиц серы для последующих технологических операций по получению полисульфидов и, как следствие, целевого продукта - наносеры.

Теоретический расчет фазового угла $\phi(l)$ позволяет сделать ряд практических рекомендаций относительно конструкции дезинтегратора. Например, из формул (1) и (5) следует, что максимальное значение $\phi(l_i) = \phi_m = \phi(l_{ii})$ (см. таблицу 1). Как видно, для соударения частицы с первым рядом пальцев $\phi(l_{11}) = 16^\circ$. Угол же между пальцами первого ряда равен $2\pi/n_1 = 60^\circ$. Это означает, что $(60-16)/60 = 73\%$ поступающего вещества минуют первый ряд пальцев без соударения, второй ряд без соударения минуют 25% частиц, а 4% вообще не подвергаются ударной обработке. Если бы в конструкции рассматриваемого дезинтегратора было бы рассчитанное и указанное в таблице 1 звездочками число пальцев в соответствующих рядах, то каждая частица подверглась бы максимально возможной 4-х кратной обработке.

4. Заключение

Проведено численное моделирование механической обработки части серы в дезинтеграторе с целью определения оптимальных параметров их активации для последующих технологических операций по получению полисульфидов аммония, щелочных и щелочноземельных металлов, которые имеют широкий спектр применений при обогащении минерального сырья и синтезе наносеры.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 15-05-03980А и целевой научно-технической программы Республики Казахстан «0130/ПЦФ-14 «Разработка новых методов получения наночастиц серы для создания технологий производства препаратов различного функционального назначения».

Список литературы

- 1 Юсупов Т.С. Совершенствование процессов раскрытия минеральных сростков как путь к освоению труднообогатимых рудных объектов // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2016. – №3. – С. 143-150.

- 2 Юсупов Т.С., Бакшеева И.И., Ростовцев В.И. Исследование влияния различных видов механических воздействий на селективность разрушения минеральных ассоциаций // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2015. – № 6. – С. 182-188.
- 3 Юсупов Т.С., Уракаев Ф.Х., Исупов В.П. Прогноз структурно-химических изменений минералов при механических воздействиях в процессах измельчения // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2015. – № 5. – С. 161-168.
- 4 Правдина М.Х. Вихревая мельница для измельчения хрупких и пластичных материалов // Процессы переноса в зернистом слое / под ред. Гольдштик М.А. – Новосибирск: ИТ СО РАН, 2005, 358 с. – Приложение 2: С. 315-358.
- 5 Шевченко В.С., Лаптев Ю.В., Шестакова Р.Д., Колонин Г.Р., Петрушин Е.И., Савинцев Ю.П., Юсупов Т.С., Уракаев Ф.Х. Влияние активационного измельчения в дезинтеграторе на процессы вскрытия и обогащения валлеритсодержащей руды Талнахского месторождения // Химия в интересах устойчивого развития. – 2007. – Т. 15, № 2-1 (Приложение). – С. 215-223.
- 6 Laptev Yu.V., Shevchenko V.S., Urakaev F.Kh. Sulphidation of vallerite in SO_2 solutions // Hydrometallurgy. – 2009. – Vol. 98. – P. 201-205.
- 7 Уракаев Ф.Х., Кетеменов Т.А., Уралбеков Б.М., Буркитбаев М.М. Кинетика абразивно-реакционного синтеза наноконпозигов в системе SiO_2 -C/S // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2015. – № 1. – С. 52-62.
- 8 Уракаев Ф.Х., Татыкаев Б.Б., Буркитбаев М.М., Бахадур А.М., Уралбеков Б.М. Механохимический синтез коллоидных частиц бромида серебра в системе $NaBr$ - $AgNO_3$ - $NaNO_3$ // Коллоидный журнал. – 2016. – Т. 78, № 4. – С. 525-532.
- 9 Уракаев Ф.Х., Буркитбаев М.М., Татыкаев Б.Б., Уралбеков Б.М. Получение наночастиц хлорида серебра механической обработкой системы NH_4Cl - $AgNO_3$ - NH_4NO_3 // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2014. – № 2 (74). – С. 53-59.
- 10 Уракаев Ф.Х., Булавченко А.И., Уралбеков Б.М., Массалимов И.А., Татыкаев Б.Б., Болатов А.К., Джарлыкасымова Д.Н., Буркитбаев М.М. Механохимический синтез коллоидных частиц серы в системе $Na_2S_2O_3$ - $H_2(C_4H_4O_4)$ - Na_2SO_3 // Коллоидный журнал. – 2016. – Т. 78, № 2. – С. 193-202.
- 11 Массалимов И.А., Хусаинов А.Н., Зайнитдинова Р.М., Мусавирова Л.Р., Зарипова Л.Р., Мустафин А.Г. Химическое осаждение наночастиц серы из водных растворов // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, № 6. – С. 705-710.
- 12 Массалимов И.А., Шайнурова А.Р., Хусаинов А.Н., Мустафин А.Г. Получение наночастиц серы из водного раствора полисульфида калия // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85, № 12. – С. 1944-1949.
- 13 Массалимов И.А., Абдракипова Л.Ф., Хусаинов А.Н., Мустафин А.Г. Выделение наночастиц серы из растворов полисульфидов кальция и натрия // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, № 12. – С. 1946-1951.
- 14 Massalimov I., Medvedev Yu., Urakaev F., Ahmed I.S.A., Burkitbayev M., Uralbekov B.. Antifungal activity of inorganic micro-and nanoparticles against pathogenic Fungi compared with some traditional organic drugs // American-Eurasian Journal of Agricultural and Environmental Sciences. – 2016. – Vol. 16. – P. 652-662.
- 15 Massalimov I.A., Yanakhmetov M.R., Chuykin A.E., Mustafin A.G. Protection of building constructions with sulfur impregnating solution // Study of Civil Engineering and Architecture. – 2013. – Vol. 2. – P. 19-24.
- 16 Bowden F.P., Persson P.A. Deformation, heating and melting of solids in high-speed friction // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. – 1961. – Vol. 260. – P. 433-458.
- 17 Клейс И.Р., Уээмыйс Х.Х. Износостойкость элементов измельчителей ударного действия. – М.: Машиностроение, 1986 – 160 с.
- 18 Urakaev F.Kh., Boldyrev V.V. Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices. 2. Applications of the theory. Experiment // Powder Technology. – 2000. – Vol. 107. – P. 197-206.
- 19 Urakaev F.Kh. Mechanochemical destruction of minerals at the crack tip (Overview): 1. Experiment // Physics and Chemistry of Minerals. – 2007. – Vol. 34. – P. 351-361.
- 20 Планиоль Р. Центробежная мельница, работающая под вакуумом // Труды европейского совещания по измельчению. – М.: Стройиздат, 1966. – С. 473-483.
- 21 Уракаев Ф.Х., Чумаченко Ю.В., Шевченко В.С., Таранова И.В. Новые данные об ускорении химических реакций методом механической активации // Дезинтеграторная технология. – Таллин: АН СССР, 1987. – С. 34-35.
- 22 Гольдсмит В. Удар. – М.: Госстройиздат, 1965. – 447 с.
- 23 Пановко Я.Г. Введение в теорию механического удара. – М.: Наука, 1977 – 244 с.
- 24 Раус Э.Дж. Динамика системы твердых тел. В 2-х томах. – М.: Наука, 1983. – Т. I. – 464 с.
- 25 Urakaev F.Kh. Mechanism and kinetics of mechanochemical processes // High-Energy Ball Milling: Mechanochemical Processing of Nanopowders / ed. by Sopicka-Lizer M. – Oxford: Woodhead Publishing Limited, 2010. – Ch. 2. – P. 9-44.
- 26 Андерсон О. Определение и некоторые применения изотропных упругих постоянных поликристаллических систем, полученных из данных для монокристаллов Физическая Акустика / под ред. Мэзона У. – М.: Мир, 1968. – Т. III, Ч. Б. – С. 62-121.
- 27 Urakaev F.Kh. Simulation of the mechanically induced self-propagating reactions: heat source of “viscous flow” and mechanism of MSR in Zn-S system // Combustion Science and Technology. – 2013. – Vol. 185, Is. 9. – P. 1281-1294.
- 28 Urakaev F.Kh. Numerical simulation of a new mechanochemical method for the formation of amorphous solids and nanocomposites // Mendeleev Communications. – 2005. – Vol. 15, Is. 3. – P. 106-111.

- 29 Шелудяк Ю.Е., Кашпоров Л.Я., Л.А. Малинин, В.Н. Цалков. Теплофизические свойства компонентов горючих систем. Справочник / ред. Силин Н.А. – М.: НПО «ИТЭИ», 1992. – 184 с.
- 30 Urakaev F.Kh., Boldyrev V.V. Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices. 1. Theory // Powder Technology. – 2000. – Vol. 107, Iss. 1-2. – P. 93-107.
- 31 Капитонов А.М., Редькин В.Е. Физико-механические свойства композиционных материалов. Упругие свойства. – Красноярск: СФУ, 2013. – 531 с.
- 32 Лыков А.В. Теория теплопроводности. – М.: Высшая школа, 1967. – 599 с.
- 33 Батуев Г.С., Голубков Ю.В., Ефремов А.К., Федосов А.А. Инженерные методы исследования ударных процессов. – М.: Машиностроение, 1969. – 248 с.
- 34 Урусовская А.А. Механические свойства кристаллов // Современная кристаллография. Том 4: Физические свойства кристаллов / ред. колл.: Вайнштейн Б.К., Чернов А.А., Шувалов Л.А. – М.: Наука, 1981. – Гл. 2. – С. 47-152.
- 35 Gyulai Z. Festigkeits- und Plastizitätseigenschaften von NaCl-Nadelkristallen // Zeitschrift für Physik. – 1954. – Vol. 138. – Is. 3-4. – P. 317-321.

References

- 1 Yusupov TS (2016) J Min Sci+ 52:143-150. (In Russian)
- 2 Yusupov TS, Baksheeva II, Rostovtsev VI (2015) J Min Sci+ 51:182-188. (In Russian)
- 3 Yusupov TS, Urakaev FKh, Isupov VP (2015) J Min Sci+ 51:161-168. (In Russian)
- 4 Pravdina MKh (2005) Transfer processes in the granular layer [Protsestyiy perenosa v zernistom sloe]. IT SO RAN, Novosibirsk, Russia. (In Russian). ISBN 5-89017-028-7
- 5 Shevchenko VS, Laptev YuV, Kolonin GR, Shestakova RD, Petrushin EI, Savintsev YuP, Yusupov TS, Urakaev FKh (2007) Chemistry for Sustainable Development 15:215-223. (In Russian). http://www.sibran.ru/journals/issue.php?ID=119864&ARTICLE_ID=127294
- 6 Laptev YuV, Shevchenko VS, Urakaev FKh (2009) Hydrometallurgy 98:201-205. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.06.002>
- 7 Urakaev FKh, Ketegenov TA, Uralbekov BM, Burkitbayev MM (2015) Chemical Bulletin of Kazakh National University 1:52-62. (In Russian). <http://dx.doi.org/10.15328/cb577>
- 8 Urakaev FKh, Tatykaev BB, Burkitbayev MM, Bakhadur AM, Uralbekov BM (2016) Colloid J+ 78:525-532. (In Russian). <http://dx.doi.org/10.7868/S0023291216040194>
- 9 Urakaev FKh, Burkitbayev MM, Tatykaev BB, Uralbekov BM (2014) Chemical Bulletin of Kazakh National University 2:53-59. (In Russian). http://dx.doi.org/10.15328/chemb_2014_253-59
- 10 Urakaev FKh, Bulavchenko AI, Uralbekov BM, Massalimov IA, Tatykaev BB, Bolatov AK, Zharlykasimova DN, Burkitbayev MM (2016) Colloid J+ 78:210-219. <http://dx.doi.org/10.1134/S1061933X16020150>
- 11 Massalimov IA, Khusainov AN, Zainitdinova RM, Musavirova LR, Zaripova LR, Mustafin AG (2014) Russ J Appl Chem+ 87:700-708. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070427214060068>
- 12 Massalimov IA, Shainurova AR, Khusainov AN, Mustafin AG (2012) Russ J Appl Chem+ 85:1832-1837. (In Russian) <http://dx.doi.org/10.1134/S1070427212120075>
- 13 Massalimov IA, Abdrakipova LF, Khusainov AN, Mustafin AG (2009) Russ J Appl Chem+ 82:2087-2092. (In Russian) <http://dx.doi.org/10.1134/S1070427209120027>
- 14 Massalimov I, Medvedev Yu, Urakaev F, Ahmed ISA, Burkitbayev M, Uralbekov B (2016) American-Eurasian Journal of Agricultural and Environmental Sciences 16:652-662. <http://dx.doi.org/10.5829/idosi.ajeaes.2016.16.4.12902>
- 15 Massalimov IA, Yanakhmetov MR, Chuykin AE, Mustafin AG (2013) Study of Civil Engineering and Architecture 2:19-24.
- 16 Bowden FP, Persson PA (1961) P Roy Soc Lond A Mat 260:433-458. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1961.0044>
- 17 Kleis IR, Uuémýis KhKh (1986) The Wear Resistance of Elements of Impact Action Grinders [Iznosostoykost' elementov izmel'chiteley udarnogo deystviya]. Mashinostroenie, Moscow, Russia. (In Russian)
- 18 Urakaev FKh, Boldyrev VV (2000) Powder Technol 107:197-206. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-5910\(99\)00200-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-5910(99)00200-4)
- 19 Urakaev FKh (2007) Phys Chem Miner 34:351-361. <http://dx.doi.org/10.1007/s00269-007-0153-y>
- 20 Planiol R (1962) European Symposium on Size Reduction [Trudy evropeyskogo soveschaniya po izmelcheniyu]. Stroyizdat, Moscow, Russia. (In Russian)
- 21 Urakaev FKh, Chumachenko YuV, Shevchenko VS, Taranova IV (1987) Disintegrator Technology [Dezintegratornaya tehnologiya]. Nauchno-proizvodstvennoe ob'edinenie "Dezintegrator", Tallinn, USSR. (In Russian)
- 22 Goldsmith W (1965) Impact [Udar]. Gosstroyizdat, Moscow, Russia. (In Russian)
- 23 Panovko YG (1977) Introduction to Mechanical Shock [Vvedenie v teoriyu mehanicheskogo udara]. Nauka, Moscow, USSR. (In Russian) <http://www.twirpx.com/file/484011/>
- 24 Routh EJ (1983) Dynamics of a System of Rigid Bodies. In 2 Volumes [Dinamika sistemyi tverdykh tel. V 2 tomah]. Nauka, Moscow, USSR. (In Russian)

- 25 Urakaev FKh (2010) High-Energy Ball Milling: Mechanochemical Processing of Nanopowders. Woodhead Publishing Limited, Oxford, UK. ISBN: 978-1-84569-531-6
- 26 Anderson OL (1965) Physical Acoustics [Fizicheskaya akustika]. Mir, Moscow, USSR. (In Russian) ISBN: 978-0-12-395669-9
- 27 Urakaev FKh (2013) Combust Sci Technol 185:1281-1294. <http://dx.doi.org/10.1080/00102202.2013.783028>
- 28 Urakaev FKh (2005) Mendeleev Commun 15:106-111. <http://dx.doi.org/10.1070/MC2005v015n03ABEH001956>
- 29 Sheludyak YE, Kashporov LY, Malinin LA, Tsalka VN (1992) Thermal Properties for Combustible Systems Components [Teplofizicheskie svoystva komponentov goryuchih sistem. Spravochnik]. NPO "ITEI", Moscow, Russia. (In Russian)
- 30 Urakaev FKh, Boldyrev VV (2000) Powder Technol 107:93-107. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-5910\(99\)00175-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-5910(99)00175-8)
- 31 Kapitonov AM, Red'kin VE (2013) Physical and Mechanical Properties of Composite Materials. Elastic Properties [Fiziko-mehanicheskie svoystva kompozitsionnykh materialov. Uprugie svoystva]. SFU, Krasnoyarsk, Russia. (In Russian) ISBN: 978-5-7638-2750-7
- 32 Lykov AV (1967) Theory of Heat Conduction [Teoriya teploprovodnosti]. Vysshaya Shkola, Moscow, USSR. (In Russian)
- 33 Batuev GS, Golubkov YuV, Efremov AK, Fedosov AA (1969) Engineering Research Methods of Impact Processes [Inzhenernyie metody issledovaniya udarnykh protsessov]. Mashinostroenie, Moscow, USSR. (In Russian)
- 34 Urusovskaya AA (1988) Modern Crystallography IV: Physical Properties of Crystals [Sovremennaya kristallografiya. Tom 4: Fizicheskie svoystva kristallov]. Nauka, Moscow, USSR. (In Russian)
- 35 Gyulai Z (1954) Z Phys 138:317-321.

Обмен протонами оксиметильного радикала с кислотами и основаниями: полуэмпирическое квантово-химическое исследование

Пустолайкина И.А. *, Кутжанова К.Ж.,
Стадник И.Л., Курманова А.Ф.

Карагандинский государственный
университет им. Е.А. Букетова,
Караганда, Казахстан
*E-mail: irinamorozo@mail.ru

Реакции с участием протона широко представлены в аналитической, биологической и технологической химии. Аномально высокая скорость переноса протона по сравнению с другими катионами привела к многочисленным спорам относительно существования различных механизмов переноса протона, однако однозначной точки зрения на данный вопрос учеными до сих пор не выработано. Квантово-химическое изучение обменных процессов в водородсвязанных комплексах позволит продвинуться в понимании механизма элементарного акта переноса протона по цепи водородной связи, а также сущности кислотно-основного взаимодействия.

Оксиметильный радикал $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ является небольшой по величине удобной модельной частицей, передающей протолитические свойства более сложных по строению парамагнитных кислот. Методом UAM1 с помощью программы Gaussian-2009 было выполнено квантово-химическое моделирование реакции протонного обмена оксиметильного радикала $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ и его диамагнитного аналога CH_3OH с аминами, водой и карбоновыми кислотами. Для поиска переходного состояния использован метод QST2, для расчетов спусков по координате реакции применена процедура IRC. Показано различие в строении переходных состояний $\bullet\text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_3\text{OH}$ с основаниями и кислотами. Отмечено, что в случае с основаниями фиксируется последовательный механизм обмена протонами, а в комплексе с карбоновыми кислотами наблюдается параллельный механизм обмена протонами. Выявлено сходство в реакционном поведении парамагнитных и диамагнитных систем при обмене протонами. Сделано предположение, что механизм реакции обмена протонами определяется строением циклического комплекса за счет водородной связи, которое, в свою очередь, зависит от природы реакционных партнеров кислотно-основного взаимодействия.

Ключевые слова: обмен протонами; перенос протона; оксиметильный радикал; комплексы за счет водородной связи; последовательный и параллельный механизм реакции; квантово-химические расчеты; UAM1; QST2; IRC; Gaussian-2009.

Оксиметил радикалының қышқылдар және негіздермен протон алмасуы: жартылай эмпирикалық квантты-химиялық зерттеулер

Пустолайкина И.А. *, Кутжанова К.Ж.,
Стадник И.Л., Курманова А.Ф.

Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды
мемлекеттік университеті,
Қарағанды, Қазақстан
*E-mail: irinamorozo@mail.ru

Протон қатысуы арқылы жүретін реакциялар аналитикалық, биологиялық және технологиялық химияда көптеп қарастырылған. Басқа катиондармен салыстырғанда протон тасымалдаудың жоғары жылдамдығы оның әртүрлі механизмдері бар екендігі туралы көптеген көзқарастарға әкелді, бірақ бұл сұрақтың шешімін әлі де болса ғалымдар тапқан жоқ. Сутектік байланысты комплекстердегі алмасу процестерін квантты-химиялық зерттеу, сутектік байланыс тізбегі арқылы протон тасымалдаудың қарапайым актісінің механизмі ретінде қарастыруға, сонымен бірге қышқыл-негіздік әрекеттесуді түсінуге мүмкіндік берді.

Құрылысы жағынан күрделі парамагнитті қышқылдардың протондану қасиеттерін көрсете алатын көлемі жағынан үлкен емес оксиметилді радикал $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ модельдік бөлшек ретінде қарастырылды. Gaussian-2009 бағдарламасы көмегімен UAM1 әдісі арқылы оксиметил радикалы $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ мен оның диамагнитті туындысының CH_3OH аминдер, су және карбон қышқылдарымен протон алмасу реакцияларына квантты-химиялық модельдеу жүргізілді. Ауыспалы күйді анықтау QST2 әдісі, координата реакциялары бойынша есептеулер үшін IRC процедурасы қолданылды. Қышқылдар және негіздермен $\bullet\text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_3\text{OH}$ ауыспалы күйлерінің әртүрлі құрылыстары көрсетілді. Негіздермен протон алмасу механизмдерінің сатылап жүретіндігі, ал карбон қышқылдары комплекстерінің протон алмасуы параллель механизм арқылы жүретіндігі байқалды. Парамагнитті және диамагнитті жүйелерде протон алмасу реакцияларында ұқсастықтар бар екендігі анықталды. Қышқыл-негіздік әрекеттесу кезінде реакцияға түсуші заттардың табиғатына тәуелді болатын протон алмасу реакцияларының механизмі сутектік байланыс арқылы түзілген циклді комплекстердің құрылысымен анықталады деген болжам жасалынды.

Түйін сөздер: протон алмасу; протон тасымалдау; оксиметилді радикал; сутектік байланыс арқылы түзілген комплекс; реакциялардың сатыланған және параллель механизмі; квантты-химиялық есептеу; UAM1; QST2; IRC; Gaussian-2009.

Proton exchange between oxymethyl radical and acids and bases: semiempirical quantum-chemical study

Pustolaikina I.A. *, Kutshanova K.Zh.,
Stadnik I.L., Kurmanova A.F.

Karaganda State University named after
E.A. Buketov, Karaganda, Kazakhstan
*E-mail: irinamorozo@mail.ru

The reactions with proton participation are widely represented in the analytical, technological and biological chemistry. Quantum-chemical study of the exchange processes in hydrogen bonding complexes will allow us to achieve progress in the understanding of the elementary act mechanism of proton transfer in hydrogen bonding chain as well as the essence of the acid-base interactions. Oxymethyl radical $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ is small in size and comfortable as a model particle that well transmits protolytic properties of paramagnetic acids having more complex structure. Quantum-chemical modeling of proton exchange reaction oxymethyl radical $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ and its diamagnetic analog CH_3OH with amines, carboxylic acids and water was carried out using UAM1 method with the help of Gaussian-2009 program. QST2 method was used for the search of transition state, IRC procedure was applied for the calculation of descents along the reaction coordinate. The difference in the structure of transition states of $\bullet\text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_3\text{OH}$ with bases and acids has been shown. It has been confirmed that in the case of bases, consecutive proton exchange mechanism was fixed, and in the case of complexes with carboxylic acids parallel proton exchange mechanism was fixed. The similarity in the reaction behavior of paramagnetic and diamagnetic systems in the proton exchange has been found. It was suggested that the mechanism of proton exchange reaction is determined by the structure of the hydrogen bonding cyclic complex, which is, in turn, depends from the nature of the acid-base interactions partners.

Keywords: proton exchange; proton transfer; oxymethyl radical; complexes by hydrogen bonding; sequential and parallel reaction mechanism, quantum-chemical calculations.



Обмен протонами оксиметильного радикала с кислотами и основаниями: полуэмпирическое квантово-химическое исследование

Пустолайкина И.А.*, Кутжанова К.Ж., Стадник И.Л., Курманова А.Ф.

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

*E-mail: irinamorozo@mail.ru

1. Введение

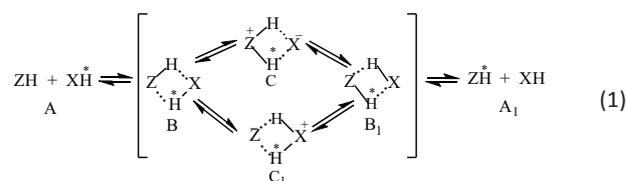
Реакции с участием протона широко представлены в аналитической, биологической и технологической химии. Благодаря своим малым размерам и небольшому заряду протон обладает уникально высокой подвижностью, способностью глубоко внедряться в электронные оболочки других атомно-молекулярных частиц, осуществляет специфический вид водородной связи. Аномально высокая скорость переноса протона по сравнению с другими катионами привела к многочисленным спорам относительно существования различных механизмов переноса протона [1-3], однако однозначной точки зрения на данный вопрос учеными до сих пор не выработано.

Комплексы, образующиеся между реакционными партнерами в растворах за счет водородной связи, благоприятствуют протеканию протолитических реакций [4]. Обмен протонами между компонентами бинарных и более сложных водно-органических растворов является важной стадией химических взаимодействий в системах с водородными связями. В свою очередь, водородсвязанные комплексы составляют основу пространственно-временной организации жидких растворов [5]. Поэтому изучение обменных процессов в них позволит продвинуться в понимании структуры растворов.

Одним из наиболее эффективных методов экспериментального исследования протонного обмена является ЭПР-спектроскопия [6-8]. Бимолекулярные реакции протонного обмена ЭПР-спектроскопически фиксируются между радикальными N-кислотами (XН) и другими протонодонорами (ZH), такими как первичные и вторичные амины, карбоновые кислоты, вода, спирты и другие

протолиты. При этом радикалы демонстрируют двойственную протолитическую способность, выступая в роли кислоты или основания в зависимости от природы реакционного партнера [9].

Согласно современным представлениям первичная реакция между кислотой ZH и основанием XН* может состоять в образовании комплекса за счет водородной связи (КВС) [10]. Для протекания протонного обмена необходимо возникновение КВС циклического типа (ЦКВС) с двумя водородными связями между реагентами. Следующим этапом происходит перенос протона от кислоты к основанию с образованием соответствующих ионов и их связыванием в ионный комплекс за счет водородной связи (ИКВС):



Из схемы (1) видно, что перенос протона является одной из стадий протонного обмена. При этом реакция обмена протонами является вырожденным процессом, так как исходное В и конечное В₁ состояния системы геометрически и энергетически тождественны.

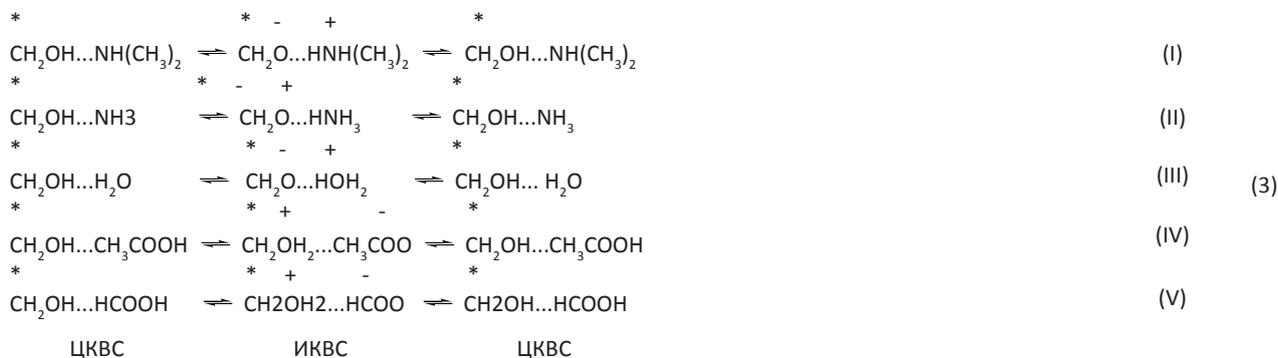
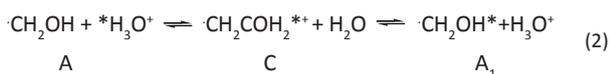
На схеме (1) звездочкой обозначен протон с измененной ориентацией ядерного спина, которая проявляется в спектре ЭПР свободного радикала. ЭПР-спектроскопически достаточно легко идентифицируются радикальные частицы А и А₁, а также ионные пары С и С₁. Спектры ЭПР ЦКВС В и В₁ не поддаются однозначному соотнесению, так как они

не отличаются по g -факторам от исходных семихинонных радикалов A и A_1 . Для моделирования ЦКВС удобно использовать методы современной квантовой химии.

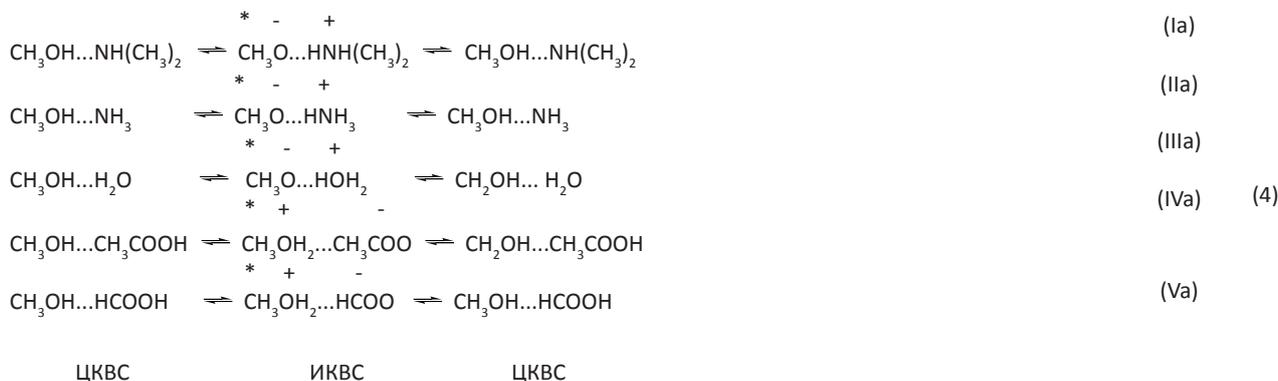
Целью настоящей работы ставилось квантово-химическое исследование механизма реакции протонного обмена в циклических комплексах за счет водородной связи оксиметильного радикала с некоторыми кислотами и основаниями.

2. Эксперимент

Оксиметильный радикал $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ является небольшой по величине удобной модельной частицей, передающей протолитические свойства более сложных по строению парамагнитных кислот, какими являются стабильные семихинонные радикалы. Следует также отметить, что, несмотря на экспериментальные трудности, ОМР был исследован Г. Фишером методом ЭПР-спектроскопии на предмет протолитической активности и способности к протонному обмену [11]. Из зависимости расщепления протона водорода от pH среды в спектре ЭПР свободного радикала $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ в подкисленных водных растворах установлен перенос протона. Этот обмен объяснен реакцией:



и диамагнитных (Ia-Va) системах:



В данной реакции в зависимости от скорости бимолекулярной жидкофазной реакции ЭПР-спектроскопически регистрируется суммарный спектр частиц A и A_1 , зарегистрировать спектры ЭПР промежуточных интермедиатов реакции (2) не удается. В работах по исследованию кинетики протонного обмена методом ЯМР-спектроскопии также не удается определить структуры интермедиатов, участвующих в быстром протонном обмене в жидкой фазной среде из-за невысокой характеристической частоты метода [12-15]. Даже в настоящее время определение структуры возможных интермедиатов реакции, а следовательно и механизма реакции методами ЯМР- и ЭПР-спектроскопии является недостижимой задачей, но которая может быть решена с помощью методов квантовой химии.

ЭПР-спектроскопические исследования многих гидроксилсодержащих свободных радикалов показывают, что кинетические и термодинамические кислотности последних значительно превосходят по величине аналогичные характеристики родственных им, т.е. исходных для их синтеза, валентно насыщенных соединений [16-19]. Например, кислотность оксиметильного радикала выше, чем у метанола [20]. Поэтому для осуществления более аргументированной интерпретации расчетных данных, было выполнено квантово-химическое моделирование протонного обмена в системах с участием парамагнитной частицы ОМР, а также ее диамагнитного аналога метанола.

Моделирование реакции протонного обмена, т.е. построение профилей поверхностей потенциальной энергии (ППЭ), осуществлялось на следующих типах реакций в парамагнитных (I-V):

На схемах 3-4 кислотно-основные партнеры ОМР и метанола расположены в порядке возрастания кислотной силы (убывания pK_a): $NH(CH_3)_2 < NH_3 < H_2O < CH_3COOH < HCOOH$. Так, диметиламин является более сильным основанием по сравнению с аммиаком; вода, ввиду своих амфолитных свойств, занимает промежуточное положение между аминами (аммиак и диметиламин) и карбоновыми кислотами (уксусной и муравьиной). При этом ОМР/метанол в системах I-III и Ia-IIIa характеризуются более высокой кислотной силой по сравнению с реакционными партнерами, т.е. будут играть роль донора протонов, тогда как в системах IV-V и IVa-Va им отведена роль акцептора протонов.

Квантово-химические расчеты были выполнены полуэмпирическим методом UAM1 с помощью программы Gaussian-2009 [21] с полной оптимизацией всех геометрических параметров. Для учета спиновых состояний расчетных структур был использован неограниченный метод Хартри-Фока (Unrestricted Hartree-Fock method, UHF), который рассматривает спин-орбитали с различным пространственным распределением для a- и b- орбиталей [22]. Этот метод применяется при изучении систем с открытыми электронными оболочками, каковыми являются свободные радикалы.

Выбор полуэмпирического метода AM1 для выполнения расчетов обусловлен специальной параметризацией данного метода для систем с водородными связями [23]. Кроме того, предварительные расчеты показали, что только данный метод позволяет квантово-химически идентифицировать циклические комплексы ОМР с протолитами при полной оптимизации всех геометрических параметров. Были выполнены расчеты комплексов за счет водородной связи оксиметильного радикала с аммиаком с полной оптимизацией всех геометрических параметров полуэмпирическими методами AM1, PM3, PM6, неэмпирическими методами ab initio и DFT в базисах 6-31G, 6-31G++, 6-311G, 6-311++, cc-pVDZ, cc-pVTZ, DGDZVP,

DGDZVP2, DGTZVP, GEN, GENECF, LanL2DZ, LanL2MB, SDD. Было установлено, что комплексы за счет водородной связи циклического типа системы оксиметильный радикал – аммиак при полной оптимизации всех геометрических параметров позволяет зафиксировать лишь полуэмпирический метод квантовохимических расчетов AM1. Все остальные протестированные полуэмпирические и неэмпирические методы для исследуемой системы при оптимизации исходной геометрии комплекса циклического типа на выходе давали комплекс линейного типа. Расширение базисного набора для неэмпирических методов не дало положительного результата – циклический комплекс для системы ОМР – аммиак по-прежнему не фиксировался.

Для поиска переходного состояния был использован метод квадратичного синхронного транзита QST2 (Quadratic Synchronous Transit Approach) [24-25], требующий задания геометрии исходного и конечного состояний рассматриваемой реакции. В качестве исходного состояния рассматриваемой реакции протонного обмена бралась геометрия ЦКВС В (схема 1), в качестве конечного состояния системы – геометрия ЦКВС В₁. Исходное и конечное состояния системы при этом были геометрически и энергетически тождественны, различаясь лишь положением атомов водорода, участвующих в реакции обмена (рисунок 1).

3. Результаты и обсуждения

На рисунках 2-3 представлено пространственное расположение атомов в исходном и переходном состояниях рассматриваемых реакций I-V и Ia-Va, а также их полные энергии.

Как видно из представленных на рисунках 2-3 структур, комплексы с радикалом $\bullet CH_2OH$ и его диамагнитным аналогом CH_3OH имеют схожее строение. В большинстве рассматриваемых комплексов реперные атомы кислорода, азота и водорода, участвующие в образовании межмолекулярных водородных связей, лежат в одной плоскости. Исключением являются комплексы с диметиламином и водой. Распределение кислотно-основных ролей в парамагнитных

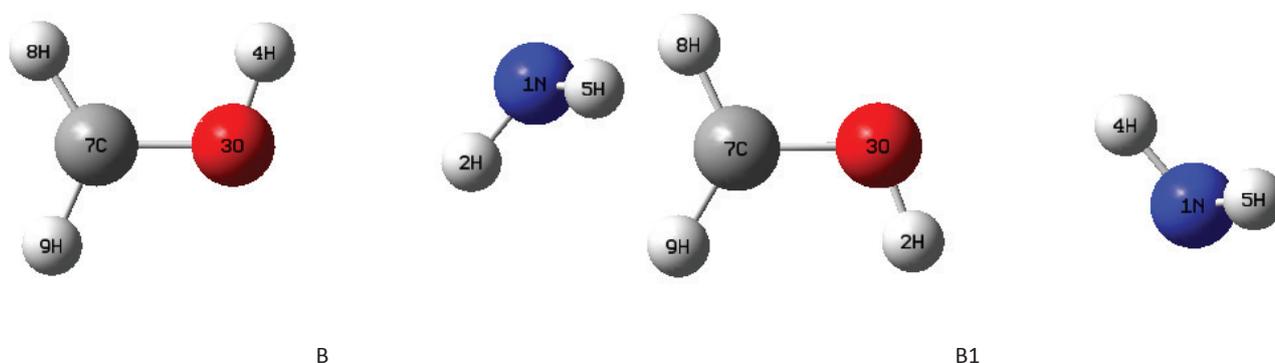


Рисунок 1 – Исходное и конечное положения системы реакции протонного обмена между ОМР и аммиаком

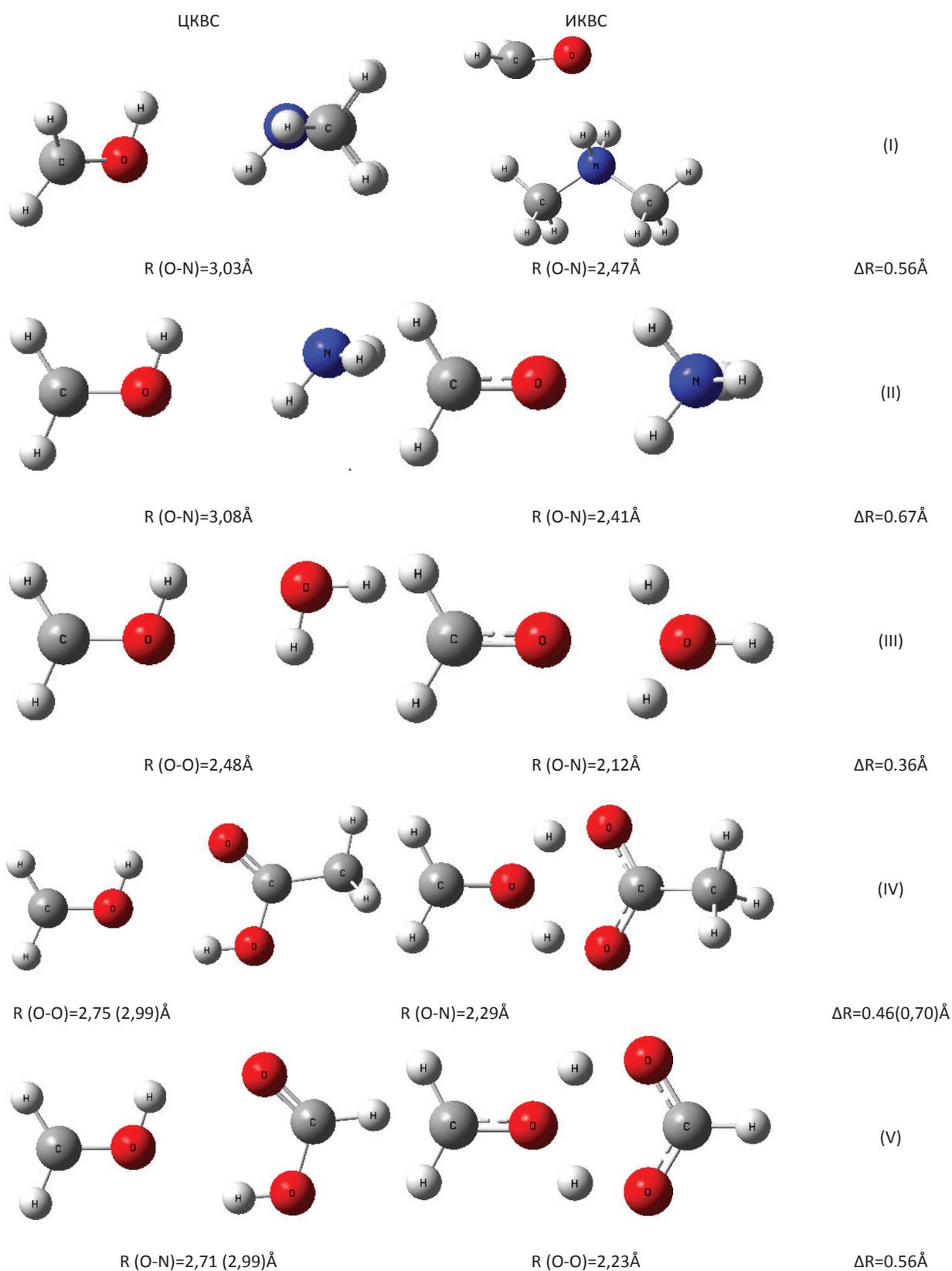


Рисунок 2 – Пространственное расположение атомов и длина водородного мостика в парамагнитных комплексах (I-V)

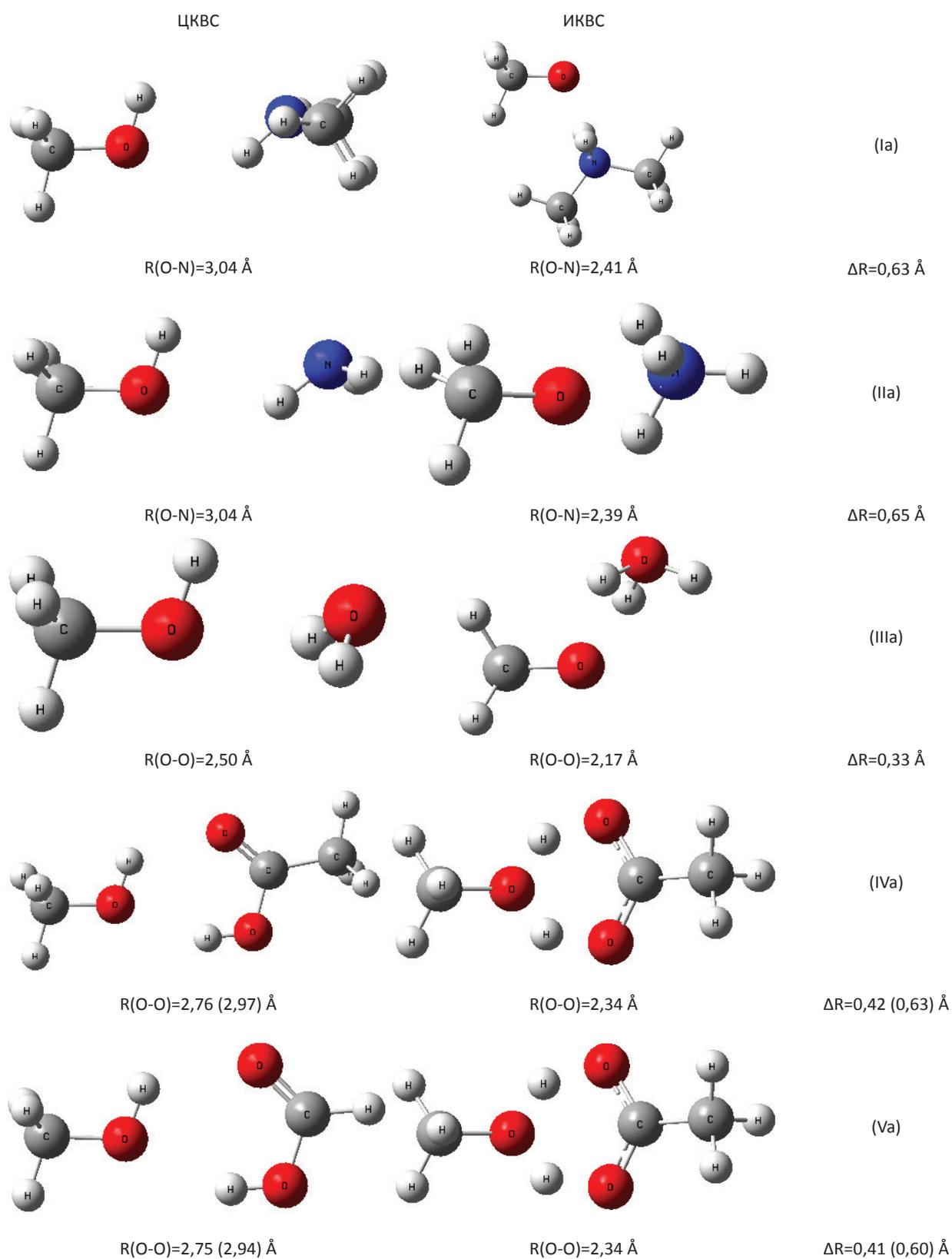


Рисунок 3 – Пространственное расположение атомов и длина водородного мостика в диамагнитных комплексах (Ia-Va)

и диамагнитных системах одинаковое. Так, оксиметильный радикал в системах (I-III) с аминами и водой играет роль донора протона, т.е. является кислотой по Бренстеду, и в переходном состоянии системы образуется комплекс из кислотного остатка $\text{OMP} \cdot \text{CH}_2\text{O}^-$ и ионов аммония NH_4^+ , $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2^+$ или гидроксония H_3O^+ . В системах (IV-V) с карбоновыми кислотами OMP принимает протон и играет роль основания. Аналогичным образом в реакциях (Ia-Va) ведет себя диамагнитный аналог OMP – метанол: с аминами и водой играет роль кислоты, с карбоновыми кислотами – роль основания.

Длина водородного мостика R (расстояние между гетероатомами реакционных партнеров) не имеет больших различий между системами с открытыми и закрытыми электронными оболочками. Во всех рассматриваемых случаях наблюдается сокращение длины водородного мостика при переходе от ЦКВС к ИКВС. Сокращение длины водородного мостика составляет величину $\Delta R \approx 0,33\text{-}0,76 \text{ \AA}$, при этом минимальное сокращение наблюдается в случае с водой, максимальное – в случаях с карбоновыми кислотами.

Обращает на себя внимание различие в структуре комплексов с основаниями (I-III, Ia-IIIa) и карбоновыми кислотами (IV-V, IVa-Va): с основаниями образуется несимметричный четырехцентровой водородный мостик, тогда как с кислотами наблюдается симметричный пятичленный цикл, напоминающий по структуре хелат. Данная особенность может найти отражение в механизме протонного обмена.

Для исследования механизма реакции протонного обмена и расчетов спусков по координате реакции из переходного состояния (ИКВС) в сторону реагентов и продуктов реакции (ЦКВС) была применена процедура IRC (Intrinsic Reaction Coordinate method – метод внутренней координаты реакции) [26]. Были получены профили поверхности потенциальной энергии реакции протонного обмена в рассматриваемых системах (рисунки 4-5).

Как видно из представленных на рисунках 4-5 графиков, внешний вид кривых для парамагнитных и диамагнитных

систем имеет схожий характер: в случае взаимодействия с аминами в точках максимума кривой наблюдается плато, отвечающее ИКВС с аммониевым катионом; в то время как в случае взаимодействия с карбоновыми кислотами в точке максимума фиксируется четко выраженный пик; системы с водой занимают промежуточное положение с немного скругленной вершиной. В целом, вид кривой профиля ППЭ протонного обмена в рассматриваемых системах может коррелировать со стабильностью переходного состояния данной реакции в каждом отдельном случае. Так, плато в системах с аминами говорит о стабильности образующегося ионного комплекса: $\cdot\text{CH}_2\text{O}^- \dots \text{HNN}(\text{CH}_3)_2$, $\cdot\text{CH}_2\text{O}^- \dots \text{HNNH}_3$, $\cdot\text{CH}_3\text{O}^- \dots \text{HNN}(\text{CH}_3)_2$, $\cdot\text{CH}_3\text{O}^- \dots \text{HNNH}_3$. Образующийся относительно стабильный ионный комплекс в системах с аминами, в свою очередь, может свидетельствовать о возможности реакции протонного переноса в данных системах. Тогда как четко выраженный пик на профиле ППЭ систем с карбоновыми кислотами говорит о неустойчивости образующегося переходного состояния и меньшей вероятности протекания реакции протонного переноса в данных системах. Это подтверждается ЭПР-спектроскопическими данными, ведь спектр протонированного оксиметильного радикала $\cdot\text{CH}_2\text{OH}_2^+$ не был зарегистрирован в водном растворе серной кислоты [27]. Ясно, что ион $\cdot\text{CH}_2\text{OH}_2^+$ выполняет роль короткоживущего интермедиата в реакции межмолекулярного протонного обмена. В целом в результате сравнения внешнего вида кривых ППЭ на рисунках 4-5 для парамагнитных и диамагнитных систем можно отметить большую растянутость пиков в первом случае, т.е. наличие радикального центра в системе сопровождается очевидной стабилизацией переходного состояния реакции протонного обмена. Таким образом, можно констатировать тот факт, что наличие неспаренного электрона в партнерах кислотно-основного взаимодействия способствует стабилизации ИКВС, и, в особенности, если радикальный центр входит в состав аниона.

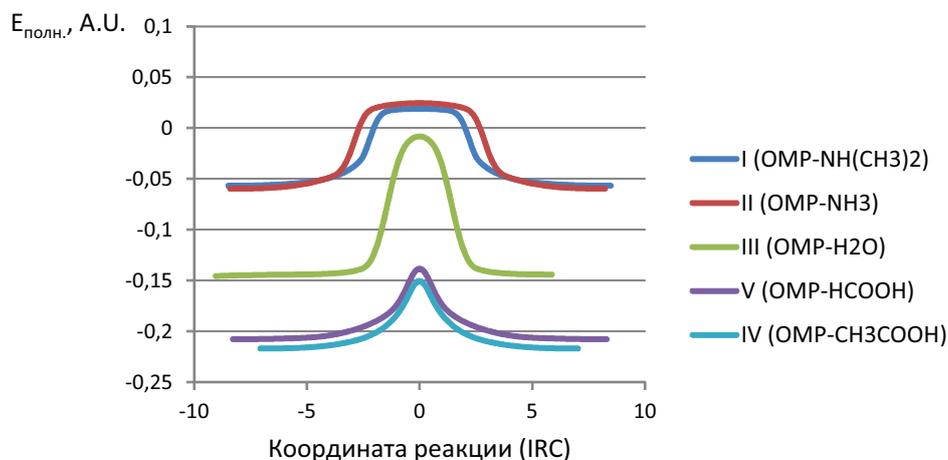


Рисунок 4 – Профили ППЭ протонного обмена в парамагнитных системах I-V

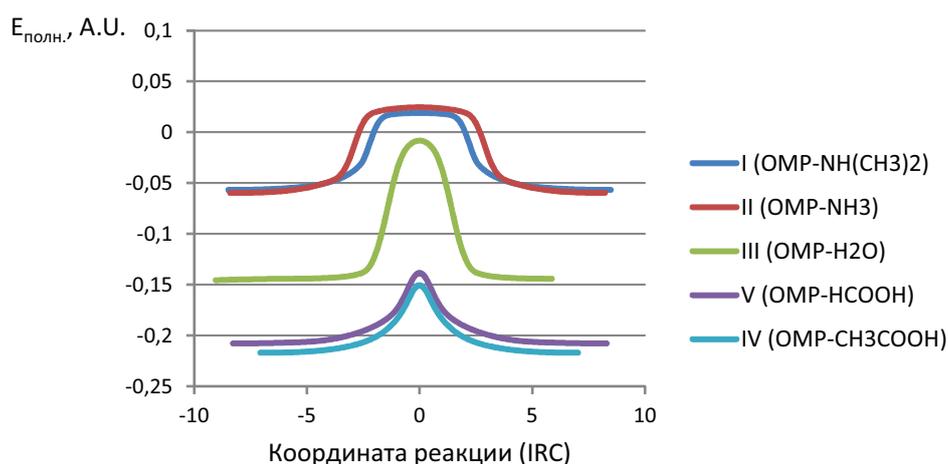


Рисунок 5 – Профили ППЭ протонного обмена в диамагнитных системах Ia-VIa

Таблица 1 – Энергии активации реакции протонного обмена в рассматриваемых системах

| № | Система | E _{полн.} , A.U. | | E _{акт.} | |
|------|--|---------------------------|----------------------|-------------------|----------|
| | | исходное состояние | переходное состояние | A.U. | кДж/моль |
| I | OMP - NH(CH ₃) ₂ | -0,05583708 | 0,01881251 | 0,074650 | 195,9925 |
| Ia | CH ₃ OH - NH(CH ₃) ₂ | -0,10335554 | -0,01035171 | 0,093004 | 244,1816 |
| II | OMP - NH ₃ | -0,05983568 | 0,02439095 | 0,084227 | 221,1370 |
| IIa | CH ₃ OH - NH ₃ | -0,10633635 | -0,01889427 | 0,087442 | 229,5792 |
| III | OMP - H ₂ O | -0,14433887 | -0,00837422 | 0,135965 | 356,9752 |
| IIIa | CH ₃ OH - H ₂ O | -0,19341673 | -0,08877288 | 0,104644 | 274,7424 |
| IV | OMP - CH ₃ COOH | -0,21679780 | -0,15063392 | 0,066164 | 173,7133 |
| IVa | CH ₃ OH - CH ₃ COOH | -0,26338119 | -0,20090638 | 0,062474 | 164,0276 |
| V | OMP - HCOOH | -0,20790503 | -0,13841144 | 0,069494 | 182,4554 |
| Va | CH ₃ OH - HCOOH | -0,25458387 | -0,19231192 | 0,062272 | 163,4950 |

*1 A.U. = 2625,5 кДж/моль

Была оценена энергия активации реакции протонного обмена в рассматриваемых парамагнитных и диамагнитных системах как разница в полных энергиях переходного (ИКВС) и исходного (ЦКВС) состояний. Полученные значения представлены в таблице.

Из представленных в таблице 1 данных видно, что активационный барьер реакции межмолекулярного протонного обмена в парамагнитных и диамагнитных системах варьируется в пределах 163-357 кДж/моль. В обоих случаях энергия активации больше для систем с аминами и меньше для систем с карбоновыми кислотами; с водой и там, и там наблюдается максимальное значение энергии активации. В целом несколько завышенное значение энергии активации может быть объяснено особенностями полуэмпирического метода расчета AM1, специально параметризованного

под системы с водородными связями и, соответственно, завышающего величину энергии водородной связи.

Визуализация изменения взаимного расположения атомов кислотно-основных партнеров в ходе межмолекулярного протонного обмена в рассматриваемых парамагнитных и диамагнитных системах с помощью процедуры IRC [26-28] в графической оболочке GaussView 5.0.8 [29] позволила проследить механизм реакции. Так, в случае с аминами и водой наблюдался последовательный механизм обмена протонами с первичным переносом протона от OMP/метанола к основанию и последующей отдачей другого протона ониевым катионом. В комплексах с карбоновыми кислотами наблюдался параллельный механизм обмена протонами, когда два протона одновременно начинают движение навстречу реакционным партнерам. Ранее

было отмечено различие в структуре комплексов с основаниями (I-III, Ia-IIIa) и карбоновыми кислотами (IV-V, IVa-Va), которое, по-видимому, и обуславливает разный механизм протонного обмена в данных системах. Визуально также фиксировалось сокращение длины водородного мостика при формировании переходного состояния в ходе реакции протонного обмена во всех рассматриваемых парамагнитных и диамагнитных системах. Анализ изменения распределения зарядов на атомах реакционных партнеров показал, что в ходе реакции осуществляется переход протона, а не атома водорода.

4. Заключение

Таким образом, на основании квантово-химического моделирования протонного обмена в парамагнитных и диамагнитных системах показано, что механизм реакции определяется строением циклического комплекса за счет водородной связи, которое, в свою очередь, зависит от природы реакционных партнеров кислотно-основного взаимодействия. Выявлено, что парамагнитные и диамагнитные системы проявляют себя сходным образом в реакциях протонного обмена. Отмечено, что с основаниями в рассматриваемых системах образуется несимметричный четырехцентровой водородный мостик, тогда как с кислотами наблюдается симметричный пятичленный цикл, напоминающий по структуре хелат. При этом в первом случае фиксируется последовательный механизм обмена протонами

с первичным переносом протона от OMP/метанола к основанию и последующей отдачей другого протона ониевым катионом. В комплексах с карбоновыми кислотами фиксируется параллельный механизм обмена протонами, когда два протона одновременно начинают движение навстречу реакционным партнерам. Параллельный механизм обмена протонами с кислотами характеризуется нестабильным переходным состоянием (ИКВС) и меньшим активационным барьером. В то время как в системах с аминами отмечается большая стабильность образующегося интермедиата реакции протонного обмена, что, в свою очередь, может свидетельствовать о возможности протекания реакции протонного переноса в данных системах.

Суммируя вышеприведенные факты, можно констатировать, что, несмотря на кажущуюся простоту реакций протонного переноса и обмена, полного понимания природы этих процессов далеко еще не достигнуто. Важность этой проблемы связана как с физико-химическими аспектами жидкофазных кислотно-основных реакций, так и с большой ролью процессов переноса протона в различного рода биохимических системах. Переходя к протолитическим реакциям с участием свободных радикалов, можно отметить, что появление неспаренного электрона придает кислотно-основным системам, кроме очевидной уникальности, новый имидж, распространяющий традиционные химические представления о реакционной способности вещества на огромное число молекулярных осколков - носителей парамагнетизма.

Список литературы

- 1 Белл Р. Протон в химии. – М.: Мир, 1977. – 384 с.
- 2 Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь, пер. с англ. – М.: Наука, 1964. – 462 с.
- 3 Scheiner S. In hydrogen bonding. A theoretical perspective. – New York: Oxford University Press, 1997. – 396 p.
- 4 Каплан И.Г. Межмолекулярные взаимодействия. Физическая интерпретация, компьютерные расчеты и модельные потенциалы. – М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2012. – 400 с.
- 5 Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет / Ю.М. Кесслер, В.Е. Петренко, А.К. Лященко и др.; отв. ред. А.М. Кутепов. – М.: Наука, 2003. – 404 с.
- 6 Методы исследования быстрых реакций / под ред. Г. Хеммиса. – М.: Мир, 1977. – 716 с.
- 7 Weil J.A., Bolton J.R. Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Applications, 2nd Edition. – Wiley, John & Sons, 2007. – 687 p.
- 8 Kawamuri A., Yamauci J., Ohta H. EPR in the 21 Century. – Elsevier Science, 2002. – 852 p.
- 9 Никольский С.Н. ЭПР-спектроскопия кинетики протолитических реакций в растворах органических кислот и оснований. Дис. на соиск. научн. ст. докт. хим. наук: 02.00.04. – Караганда, КарГУ. – 2010. – 249 с.
- 10 Масалимов А.С., Тур А.А., Никольский С.Н. Протолитические реакции 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила с азотистыми основаниями // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2016. – Т. 52, № 1. – С. 25-31.
- 11 Fischer H. Rapid proton exchange of the free radical CH_2OH as studied by ESR // Molecular Physics. – 1965. – Vol. 9. – P. 149.
- 12 Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Сильверстейн Р., Вебетер Ф., Кимл Д. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 520 с.
- 13 Berger S., Braun S. 200 and More NMR Experiments. – Weinheim: Wiley-VCH, 2004. – 834 p.
- 14 Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А. ЯМР в одном и двух измерениях. – М.: Мир, 1990. – 709 с.
- 15 Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. – М.: Мир, 1992. – 401 с.
- 16 Храмцов В.В., Вайнер Л.М. Реакции переноса протона в свободных радикалах. Спиновые pH-зонды // Успехи химии. – 1988. – Т. 57, вып. 9. – С. 1440.

- 17 Володарский Л.Б., Григорьев И.А., Диканов С.А., Резников В.А., Шукин В.И. Имидазолиновые радикалы. – Новосибирск: Наука, 1988. – С. 154.
- 18 Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. – М.: Химия, 1973. – С.338.
- 19 Masalimov A.S., Melbardis L.E., Prokof'ev A.I. Kinetics of proton exchange between semiquinone radicals and hydrochloric acid // Russian Chemical Bulletin. – 1993. – Vol. 42. – P. 74-77.
- 20 Laroff G.P., Fessenden P.W. Equilibrium and kinetics of the acid dissociation of several hydroxyalkyl radicals // The Journal of Physical Chemistry. – 1973. – Vol. 77. – P. 1283.
- 21 Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al. Gaussian 09, Revision C.01. – Wallingford: Gaussian Inc., 2009. – 320 p.
- 22 David B. Cook. Handbook of Computational Quantum Chemistry. – Dover Publications, 2005. – 832 p.
- 23 Кларк Т. Компьютерная химия / пер. с англ. Коркина А.А., под ред. Мاستрюкова В.С., Панченко Ю.Н. – М.: Мир, 1990. – 383 с.
- 24 Peng C., Schlegel H. B. Combining synchronous transit and quasi-newton methods to find transition states // Israel Journal of Chemistry, 1993. – Vol. 33. – P. 449.
- 25 Peng C., Ayala P.Y., Schlegel H. B., Frisch M. J. Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states // Journal of Computational Chemistry. – 1996. – Vol. 17. – P. 49.
- 26 Fukui K. The path of chemical-reactions – The IRC approach // Accounts of Chemical Research. – 1981. – Vol. 14. – P. 363-368.
- 27 Hratchian H.P., Schlegel H.B. Accurate reaction paths using a Hessian based predictor-corrector integrator // Journal of Chemical Physics. – 2004. – Vol. 120. – P. 9918-9924.
- 28 Hratchian H.P., Schlegel H.B. Using Hessian updating to increase the efficiency of a Hessian based predictor-corrector reaction path following method // Journal of Chemical Theory and Computation. – 2005. – Vol. 1. – P. 61-69.
- 29 Dennington R., Keith, T., Millam, J. GaussView, Version 5. – Shawnee Mission KS: Semichem Inc., 2009. – 210 p.

References

- 1 Bell RP (1977) Proton in Chemistry [Proton v himii]. Mir, Moscow, Russia. (In Russian). ISBN 978-5-91559-044-0
- 2 George C Pimentel, Aubrey L McClellan (1960) The hydrogen bond. W.H.Freeman & Co Ltd, San Francisco and London, UK. ISBN 978-0-71670-113-2
- 3 Scheiner S. (1997) Hydrogen Bonding: A Theoretical Perspective. Oxford University Press, New York, USA. ISBN 978-0-19509-011-6
- 4 Kaplan I.G. (2012) Intermolecular interactions. The physical interpretation, computer simulations and modeling capabilities [Mezhmolekuljarnye vzaimodejstvija. Fizicheskaja interpretacija, komp'juternye raschety i model'nye potenciali]. BINOM, Laboratorija znanij, Moscow, Russia. (In Russian). ISBN 978-5-94774-939-7
- 5 Kessler YM, Petrenko VE, Lyashenko AK, etc. (2003) Water: structure, state, solvation. Recent achievements [Voda: struktura, sostojanie, sol'vatsija. Dostizhenija poslednih let], ed. by Kutepov AM. Nauka, Moscow, Russia. (In Russian). ISBN 5-02-006485-8
- 6 (1974) Investigation of rates and mechanisms of reactions, ed. by Hammes GG. Wiley, New York, USA. ISBN 978-0-47193-095-2
- 7 Weil JA, Bolton JR (2007) Electron paramagnetic resonance: Elementary theory and applications, 2nd Edition. Wiley, John & Sons, New York, USA. ISBN 978-0471754961
- 8 Kawamuri A, Yamauci J, Ohta H (2002) EPR in the 21 Century. Elsevier Science, Amsterdam, Netherlands. ISBN 978-0-444-50973-4
- 9 Nikolskiy SN (2010) EPR spectroscopy of protolytic reactions kinetics in solutions of organic acids and bases [EPR-spektroskopija kinetiki protoliticheskikh reakcij v rastvorah organicheskikh kislot i osnovanij]. Abstract of dissertation for Doctor of Chemical Sciences Degree. Karaganda, Kazakhstan. (In Russian)
- 10 Masalimov AS, Tur AA, Nikolskiy SN (2016) Theoretical and Experimental Chemistry 52:57-65. (In Russian). <http://dx.doi.org/10.1007/s11237-016-9451-0>
- 11 Fischer H (1965) Mol Phys 9:149-152. <http://dx.doi.org/10.1080/00268976500100161>
- 12 Silverstein R, Webster F, Kiml D (2011) Spectrometric identification of organic compounds [Spektrometricheskaja identifikacija organicheskikh soedinenij]. BINOM, Laboratorija znanij, Moscow, Russia. (In Russian). ISBN 978-5-94774-392-0.
- 13 Berger S, Braun S (2004) 200 and more NMR experiments. Wiley-VCH, Weinheim, Germany. ISBN 978-3-527-31067-8
- 14 Ernst RR, Bodenhausen G, Wokaun A (1990) Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions. Oxford University Press, Oxford, England. ISBN: 978-0-198-55647-3
- 15 Derome AE (1987) Modern NMR techniques for chemistry research. Pergamon Press, Oxford, UK. ISBN 978-0-080-32513-2
- 16 Khramtsov VV, Vainer LM (1988) Russian Chemical Reviews 57:824-838 <http://dx.doi.org/10.1070/RC1988v057n09ABEH003393>
- 17 Volodarskiy LB, Grigoriev IA, Dikanov SA, Reznikov VA, Shukin VI (1988) Imidazoline nitroxyl radicals [Imidazolinovye nitroksil'nye radikaly]. Nauka, Novosibirsk, Russia. (In Russian). ISBN 5-02-028677-X
- 18 Buchachenko A.L., Wasserman A.M. (1973) The stable radicals [Stabil'nye radikaly]. – Himija, Moscow, Russia. (In Russian).
- 19 Masalimov AS, Melbardis LE, Prokof'ev AI (1993) Russ Chem B+ 42:74-77. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00699978>

- 20 Laroff GP, Fessenden PW (1973) *J Phys Chem* 77:1283-1288. <http://dx.doi.org/10.1021/j100629a021>
- 21 Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR et al (2009) Gaussian 09, Revision C.01. Gaussian, Inc., Wallingford, CT. http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/m_citation.htm
- 22 David B Cook (2005) *Handbook of computational quantum chemistry*. Dover Publications, Mineola, New York, USA. ISBN 978-0-486-44307-2
- 23 Clark T (1990) *Computer chemistry [Komp'juternaja himija]*. Mir, Moscow, Russia. (In Russian). ISBN 5-03-001325-3
- 24 Peng C, Schlegel HB (1993) *Israel J Chem* 33:449-454. <http://dx.doi.org/10.1002/ijch.199300051>
- 25 Peng C., Ayala P.Y., Schlegel H. B., Frisch M. J. (1996) *J Comput Chem* 17:49-56. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(19960115\)17:1<49::AID-JCC5>3.0.CO;2-0](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(19960115)17:1<49::AID-JCC5>3.0.CO;2-0)
- 26 Fukui K (1981) *Accounts Chem Res* 14:363-368. <http://dx.doi.org/10.1021/ar00072a001>
- 27 Hratchian H. P., Schlegel H. B. (2004) *J Chem Phys* 120:9918-9924. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1724823>
- 28 Hratchian H. P., Schlegel H. B. (2005) *Journal of Chemical Theory and Computation* 1:61-69. <http://dx.doi.org/10.1021/ct0499783>.
- 29 Dennington, R., Keith, T., & Millam, J. (2009). GaussView, version 5. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS. http://www.gaussian.com/g_tech/gv5ref/gv5citation.htm

Исследование влияния геометрии шаблона на кристаллическую структуру Ni – нанотрубок

¹Калкабай Г., ²Козловский А.Л.,
²Ибрагимова М.А.,
²Шлимас Д.И., ^{3,4}Здоровец М.В.,
^{2,3}Боргеков Д.Б., ⁵Тихонов А.В.

¹Школа Инженерии, Назарбаев
Университет, Астана, Казахстан
²Институт ядерной физики МЭ РК,
Алматы, Казахстан
³Уральский федеральный университет
им. первого президента Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия
⁴НИЯУ «МИФИ», Москва, Россия
⁵Школа Наук и Технологий, Назарбаев
Университет, Астана, Казахстан
*Email: artem88sddt@mail.ru

В работе рассмотрено изменение геометрических характеристик и структурных свойств Ni нанотрубок, полученных методом шаблонного синтеза. В качестве шаблонов применялись трековые мембраны на основе полиэтилентерефалата с диаметрами пор от 180 до 380 нм. Для изучения структуры, фазового и элементного состава шаблонных матриц в зависимости от их геометрических особенностей были применены методы растровой и просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионного и рентгеноструктурного анализа. Рентгеноструктурный анализ показал, что исследуемые образцы обладают поликристаллической структурой с гранецентрированной кристаллической фазой. При этом параметры кристаллической решетки отличаются от эталонных значений, что свидетельствует о наличии в структуре микроискажений и микронапряжений кристаллической решетки. Сделано предположение о влиянии толщины стенок на изменение кристаллической структуры. С увеличением диаметра пор поперечный процесс роста структуры начинает преобладать над продольным ростом за счет увеличения осаждаемого объема. В этом случае тангенциальный рост кристаллитов начинает преобладать над ростом в направлении нормали за счет образования многослойной структуры роста нанотрубок.

Ключевые слова: трековые мембраны; электрохимическое осаждение; нанотрубки; нанопроволоки.

Investigation of effect of template geometry on the crystal structure of Ni nanotubes

¹Kalkabay G., ²Kozlovskiy A.L.,
²Shlimas, D.I. ²Ibragimova M.A.,
^{3,4}Sdorovets M.V., ^{3,4}Borgekov D.B.,
⁵Tikhonov A.V.

¹Nazarbayev University, School of
Engineering, Astana, Kazakhstan
²Institute of Nuclear Physics,
Almaty, Kazakhstan
³Ural Federal University named after the first
President of Russia B.N.Yeltsin,
Ekaterinburg, Russian Federation
⁴NRNU MEPhI, Moscow, Russian Federation
⁵Nazarbayev University, School of Science and
Technology, Astana, Kazakhstan
*Email: artem88sddt@mail.ru

Modifications of geometric characteristics and structural properties of Ni nanotubes obtained by template synthesis were considered in this research study. Ion-track polyethylene membranes with pores diameters in the range from 180 to 380 nm were used as templates. Methods of scanning and transmission electron microscopy, energy dispersive and X-ray analysis were used to find influence of the geometrical properties of templates on structure, phase and elemental composition. X-ray analysis showed polycrystalline FCC-structure of nanotubes with crystal lattice parameters different from the standard values, indicating the presence of microstresses in the structure and microdistortions of lattice. We have made a hypothesis of the effect of template parameters on the crystal structure. With the increase of pores diameter, a predominance tendency of traversal of NT axis growth to longitudinal appeared, which could be explained by the increase of the deposited atoms quality. In this case, a tangential crystallites growth dominates over the growth in the normal direction due to layer-by-layer growth process.

Keywords: track membranes; electrochemical deposition; nanotubes; nanowires.

Ni – нанотүтіктерінің кристалдық құрылымына қалып геометриясының әсерін зерттеу

¹Калкабай Г., ²Козловский А.Л.,
²Ибрагимова М.А.,
²Шлимас Д. И., ^{3,4}Здоровец М.В.,
^{2,3}Боргеков Д.Б., ⁵Тихонов А.В.

¹ Инженерия мектебі, Назарбаев
Университеті, Астана, Қазақстан
²Қазақстан Республикасының Ядролық
физика институты, Алматы, Қазақстан
³Тұңғыш Президент Борис Ельциннің
атындағы Орал федералды университеті,
Екатеринбург, Ресей
⁴ҰЗЯУ «МИФИ», Москва, Ресей
⁵Ғылым және технологиялар мектебі,
Назарбаев Университеті, Астана, Қазақстан
*Email: artem88sddt@mail.ru

Мақалада қалыптық синтез әдісімен алынған Ni нанотүтіктерінің құрылымдық қасиеттері мен геометриялық сипаттамаларының өзгерісі қарастырылған. Қалып ретінде қуыстарының диаметрлері 180–380 нм полиэтилентерефалат негізіндегі тректік мембраналар қолданылған. Темплаттық матрицалардың геометриялық ерекшеліктеріне байланысты үлгілердің құрылымын, фазалық және элементтік құрамын зерттеу үшін растрлық және сәуле түсіруші электрондық микроскопия, энергиядисперсиялық және рентгенқұрылымдық талдау әдістері қолданылған. Рентгенқұрылымдық талдау зерттеліп отырған үлгілер фазасы ГЦК поликристалды құрылымға ие екенін көрсетті. Сонымен қатар кристалдық торлардың параметрлерінің эталондық мәннен ерекшелігі, олардың құрылымында кристалл торларының микрочернулері мен микробұрмалауларының болуын куәландырады. Нанотүтіктердің қабырғаларының қалыңдығы кристалдық құрылымның өзгеруіне әсер етеді деген болжам жасалды. Қуыстардың диаметрлерін үлкейткен сайын құрылымдардың көлденең өсу үдерісі бойлық өсуден тұну көлемінің артуына байланысты басым бола бастайды. Бұл жағдайда кристаллитердің тангенсалды өсуі нормаль бағыттағы өсуден көпқабатты құрылымдар құрылып нанотүтіктердің өсуіне байланысты басым бола бастайды.

Түйін сөздер: тректік мембраналар; электрхимиялық тұндыру; нанотүтікшелер; наносымдар.



Исследование влияния геометрии шаблона на кристаллическую структуру Ni – нанотрубок

¹Калкабай Г., ²Козловский А. Л., ²Ибрагимова М.А.,
²Шлимас Д. И., ^{3,4}Здоровец М. В., ^{2,3}Боргеков Д.Б., ⁵Тихонов А.В.

¹Школа Инженерии, Назарбаев Университет, Астана, Казахстан

²Институт ядерной физики МЭ РК, Алматы, Казахстан

³Уральский федеральный университет им. первого президента Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

⁴НИЯУ «МИФИ», Москва, Россия

⁵Школа Наук и Технологий, Назарбаев Университет, Астана, Казахстан

*Email: artem88sddt@mail.ru

1. Введение

В настоящее время интенсивно развиваются области науки и техники, связанные с изготовлением наноструктурных материалов. Высокий интерес к данному направлению и его востребованность связаны с уникальными свойствами, которые проявляют вещества в нанометровом масштабе. Было установлено, что ультра-малые элементарные частицы материала обладают уникальными механическими, оптическими, магнитными и электронными свойствами по сравнению с материалом того же химического состава, но более крупнозернистой структуры [1,2]. Нанометаллические материалы имеют большой потенциал для разработки функциональных нанофазных материалов для микроэлектроники и лазерной оптики [3], развития техники абсорбционной и эмиссионной спектроскопии [4,5], а также катализа [6] и проведения биохимических исследований [7]. Электрохимический способ получения наночастиц металлов открывает возможности выявления общих закономерностей управления свойствами систем для целенаправленного синтеза материалов с заданными характеристиками, что является весьма актуальным. В данном методе используют пористые материалы, в частности – трековые мембраны, в качестве матрицы на поверхность пор которых осаждаются наноструктуры различных металлов [8,9].

Металлические наноструктуры находят широкое применение – помимо электроники, еще и в катализе [10,11]. Катализаторы, содержащие активный компонент – наноструктурированный материал на основе металлов, широко используются в важнейших процессах нефтехимии, нефте-

переработки, основного и тонкого органического синтеза. На сегодняшний день соли никеля применяются в подавляющем большинстве промышленных химических реакций, однако, в силу их недостаточной активности к ним добавляют соли драгоценных и редкоземельных металлов, что увеличивает стоимость катализатора, а, соответственно, и стоимость конечного продукта. Поэтому получение наноструктур Ni одинаковой структуры с узким распределением по размерам и макрооднородным распределением по объему является актуальной проблемой.

В этой связи целью работы является изучение закономерностей зарождения и роста наноструктур никеля в порах трековых мембран в процессе электрохимического осаждения при разных диаметрах пор шаблонных матриц.

2. Эксперимент

Электрохимическое осаждение из растворов электролита проводилось с использованием трековых мембран на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) типа Hostaphan® производства фирмы «Mitsubishi Polyester Film» (Германия) с плотностью пор $4.0E+07$, толщиной 12 мкм и диапазоном диаметров от 180 до 380 нм. Облучение ПЭТФ пленки производилось на ускорителе DC-60 ионами криптона с энергией 1.75 МэВ/нуклон [12]. Электроосаждение в треки мембраны проводилось при напряжении 1.5В в потенциостатическом режиме [13,14]. Так как полимерные шаблоны являются диэлектриками, на одну из сторон полимера наносился проводящий слой золота методом магнетронного напыления толщиной 20 нм. Раствор электролита: $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ – шести-

водный сульфат никеля (100,14 г/л), H_3BO_3 – борная кислота (45 г/л), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ – аскорбиновая кислота (1,5 г/л).

Осуществление контроля в ходе процесса осаждения происходило при помощи мультиметра Agilent 34410A методом хроноамперометрии. Исследование структуры и размерности полученных нанотрубок проводилось с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) Hitachi TM3030 с системой микроанализа Bruker XFlash MIN SVE при ускоряющем напряжении 15 кВ. После удаления полимерного шаблона проводили структурный анализ на просвечивающем электронном микроскопе JEM-100 с ускоряющим напряжением 100 кВ. Удаление полимерного шаблона осуществлялось путем растворения его в 9 М растворе NaOH при температуре 50°C в течение 10 мин.

3. Результаты и обсуждение

Как известно, процесс электрохимического осаждения металлов в поры шаблонных матриц состоит из 4 основных стадий [13,14]. На рисунке 1 представлена последовательная схема получения полых нанотрубок с РЭМ изображениями полученных наноструктур. Первая стадия соответствует началу заполнения пор шаблона – образованию зародышей на активных центрах поверхности: границах раздела проводник-диэлектрик, и характеризуется резким падением силы тока на хроноамперограмме (рисунок 2), которое происходит в результате снижения концентрации заряженных частиц в объеме поры (рисунок 1а). Единственным механизмом поступления ионов в пору на стадиях роста нанотрубок является миграция ионов из объема электролита.

Второй, наиболее продолжительной фазе, соответствует более плавное снижение силы тока либо практически постоянное его значение, в течение которого происходит рост нанотрубок внутри пор (рисунок 1б-в). Процесс продолжается до тех пор, пока длина нанотрубки не становится равной толщине шаблона. На третьей стадии, после того как металл достигает поверхности шаблона, он начинает расти в трех измерениях (объемный рост) над поверхностью полимерной пленки с образованием «крышек», образующихся на стенках нанотрубок (рисунок 1г). Поскольку на этой стадии эффективная площадь поверхности осаждения больше, чем на предыдущих стадиях, а концентрация ионов равна ее значению в объеме электролита, то возрастает и регистрируемый ток. Третий этап продолжается до взаимного перекрытия островков металла, расположенных в местах локализации нанотрубок. Четвертый этап соответствует образованию непрерывного металлического слоя на поверхности шаблона, в результате чего величина I выходит на насыщение. Эта величина соответствует току синтеза, измеряемому на металлическом электроде той же площади при том же прикладываемом напряжении. Таким образом, процесс и результат синтеза нанотрубок зависит от условий осаждения, состава электролита, размеров пор, о чем свидетельствует поведение $I(t)$ на хроноамперограмме.

В работах Шмида и др. [15] и Рубенштейна и др. [16] предложены методы получения металлических нанотрубок путем предварительной функционализации поверхности стенок пор шаблонных матриц на основе АОО, после чего трубки начинают расти на функциональных центрах, однако, такая методика является трудоемкой и энергозатратной за

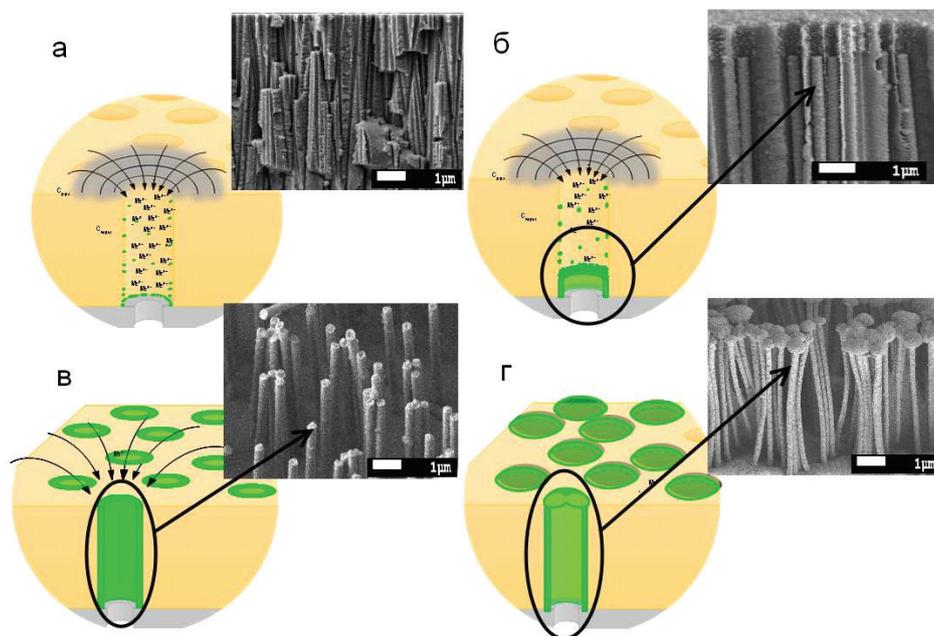


Рисунок 1 – Схема получения и РЭМ – изображения нанотрубок

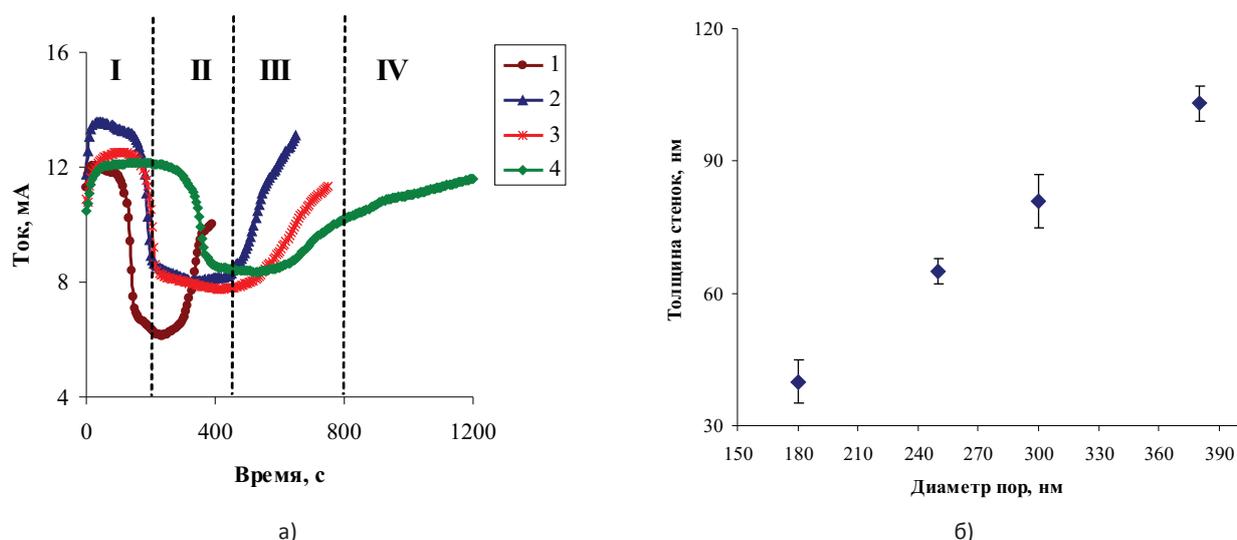


Рисунок 2 – а) Хроноамперограммы процесса осаждения нанотрубок с различными диаметрами пор шаблонных матриц: 1) 180 нм; 2) 250 нм; 3) 300 нм; 4) 380 нм; б) график зависимости изменения толщины стенок от внешнего диаметра пор шаблонной матрицы

счет дополнительных операций над шаблонной матрицей, причем функционализация проходит не только в порах, но и на поверхности шаблонных матриц, что приводит к росту наночастиц как вдоль стенок, так и одновременно на поверхности шаблона. В работе Воо Ли [17] показано применение сенсбилизации при предварительной выдержке шаблонных матриц в активационных растворах, что способствует функционализации поверхности стенок пор, а также образованию активационных центров из серебряных наночастиц на стенках и поверхности шаблонных матриц. Однако последовательная выдержка в водных растворах SnCl_2 и AgNO_3 усложняет технологию получения самих матриц, а также приводит к осаждению наночастиц на их поверхности помимо роста нанотрубок.

В работе рассмотрен простой и эффективный способ получения полых металлических нанотрубок с контролируемой, постоянной по всей длине трубки толщиной стенок, синтезированных с применением метода электрохимического осаждения в поры трековых мембран на основе ПЭТФ. Трековые мембраны были получены по стандартной методике двухстороннего травления, позволяющей получать изотропные треки цилиндрической формы с контролируемыми геометрическими параметрами. УФ – сенсбилизация в течение 10 минут проводилась с целью охрупчивания обрывочных связей – COOH на поверхности стенок пор, которые образуются в результате химического травления. УФ – излучение разрушает – COOH связи и одновременно функционализирует поверхность стенок и попавшие частички золота в поры [17, 18,19].

При заполнении ячейки для электрохимического осаждения раствором электролита концентрация ионов металлов в растворе одинакова по всему объему пор. Так как

полимерная матрица является диэлектрическим материалом, то рост нанотрубок будет происходить только в порах шаблона, в местах контакта золотой подложки с электродом.

В работах Бонда и др. [20,21] показано, что напыление золотых контактов в поры шаблонных матриц в форме колец на стенки пор сравнимо по величине диффузии тока с монокристаллическими дисками, закрывающими поры полностью. Таким образом, электродные контакты в форме колец на стенках пор подчиняются уравнению Коттрелла, описывающему диффузионный ток (1):

$$i(t) = i_{d_{\text{pore}}} = \frac{4\pi F D c^b r^2}{4L + \pi r}, \quad (1)$$

где n – число электронов, участвующих в реакции; F – число Фарадея; r – радиус поры; D – коэффициент диффузии; c^b – объемная концентрация раствора; L – толщина мембраны.

Скорость электрохимических процессов контролируется величиной прикладываемого напряжения и зависит от эффективной площади электродной поверхности. Поскольку поры случайным образом распределены в шаблонных матрицах, общая эквивалентная площадь электродной поверхности описывается формулой (2):

$$S = 1 - \exp\left[\frac{4N\pi^3(D\pi)^{1/2}c^b}{(4L + \pi r)(c^b - c^m)}\right], \quad (2)$$

где N – плотность пор; c^m – концентрация раствора электролита в порах. Согласно закону Фарадея, количество осажденного металла прямо пропорционально току или плотности тока. Таким образом, для эквивалентного значения силы тока можно записать следующее выражение: $i_{\text{eq}} = i_{\text{pore}}$ или

$\pi r^2 j_{eq} = \pi r^2 j_{pore}$. Изменение величины силы тока в процессе электрохимического осаждения можно выразить через выражение (3):

$$I = j_{eq} S_{eq} = nF \left(\frac{D}{\pi r} \right)^{1/2} \cdot \left\{ 1 - \exp \left[\frac{4N\pi^3 (Dl\pi)^{1/2}}{(4L + \pi r)} \frac{c^b}{c^b - c^m} \right] \right\}, \quad (3)$$

Выражение 3 количественно описывает экспериментальные хроноамперограммы процесса синтеза нанотрубок, представленных на рисунке 2а.

Процесс электрохимического осаждения описывается двумя величинами: объемной скоростью осаждения, которая складывается из продольной скорости роста вдоль поры, и поперечной скоростью роста, зависит от приложенного потенциала и концентрации ионов, миграции ионов металла, зависящей от температуры раствора и разности локальных концентраций. На первой стадии нуклеации осаждение наиболее интенсивно проходит в местах, где есть напыленные частицы золота, а также на функционализированной поверхности пор. Причем процесс сопровождается снижением концентрации ионов металла в области, близкой к электроду, за счет интенсивного образования зародышей наночастиц. При уменьшении концентрации ионов локальная скорость осаждения в этой области снижается. Образовавшаяся стенка металлической нанотрубки служит катодом для областей с более высокой концентрацией ионов. Этот процесс можно описать продольной скоростью осаждения. Увеличение толщины стенок нанотрубки, которое можно описать поперечной скоростью, происходит за счет мигрирующих в пору ионов из радиальных областей вокруг поры (рисунок 1а-в). Миграция тем активнее, чем выше концентрация ионов в объеме раствора электролита, его температура, чем больше диаметр поры, а также чем дольше происходит сам процесс осаждения. Процесс образования нанотрубок завершается при превышении длины трубки толщины мембраны и началу образования «крышек», о чем будет свидетельствовать значительный рост силы тока.

Анализ хроноамперограмм процесса осаждения показал следующее: с увеличением диаметров пор и, соответственно, пористости шаблонной матрицы (процентное соотношение площади пор к общей площади шаблонной матрицы) возрастает время осаждения наноструктур. Согласно полученным данным, была рассчитана объемная скорость осаждения, величина которой равна $6,0E-12$ м³/с. Объемная скорость при одинаковом прикладываемом напряжении постоянна и не зависит от увеличения диаметров. Значение константы объемной скорости осаждения позволило контролировать процесс роста наноструктур для заданной пористости шаблонной матрицы. Определение диаметров d пор шаблонных матриц и внутренних диаметров Ni НТ, находящихся в ПЭТФ шаблонах, проводилось манометрическим методом определения газопроницаемости. Этот метод основан на измерении молярной плотности потока воздуха Q в зависимости от разности давлений Δp в замкнутой

камере по обе стороны шаблона, которая менялась в интервале значений от 0,008 до 0,020 МПа с шагом 0,004 МПа. Величины диаметров d определялись в соответствии с законом Фика из соотношения [22]:

$$Q = \frac{nd^3}{6l} \sqrt{\frac{2\pi}{RTM}} \Delta p, \quad (4)$$

где l – толщина шаблона (длина нанотрубки); R – универсальная газовая постоянная; M – молярная масса воздуха; n – поверхностная плотность пор (флюенс облучения ПЭТФ пленок при получении шаблона); T – температура. Результаты представлены на рисунке 2б.

С использованием метода энергодисперсионного анализа (ЭДА) был определен элементный состав исследуемых образцов. Анализ ЭДА спектров, представленных на рисунке 3, выявил, что нанотрубки состоят на 99,5% из никеля, 0,5% соответствовало примеси золота, которое использовалось в качестве проводящего слоя, напыленного на шаблонную матрицу перед электрохимическим осаждением. При этом с увеличением внешнего диаметра пор наблюдается увеличение вклада пика L_a (0,849кэВ). Изменение интенсивностей пиков на спектрах может быть обусловлено перестройкой кристаллической структуры и увеличением степени текстурирования.

Также исследование структурных особенностей полученных нанотрубок проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Некоторые ПЭМ снимки представлены на рисунке 4. Как видно из приведенных на рисунке 4 микрофотографий, индивидуальные нанотрубки имеют одинаковую размерность по всей длине трубок. Поверхность наноструктур шероховатая, что является следствием использования пористых ПЭТФ пленок как шаблонов для роста НТ. При этом с увеличением толщины стенок наблюдается увеличение степени текстурирования. Вид электронных микрофотографий позволяет сделать вывод, что структура нанотрубок имеет выделенное направление (110), что также подтверждается большим соотношением пиков (110) и (200) на спектрах РСА. Анализ электронограмм (вставки на рисунке 4) дает возможность говорить о том, что с увеличением толщины стенок структура Ni нанотрубок изменяется от поликристаллической (при $d = 180$ нм) до мозаичного монокристалла (при $d = 380$ нм).

Для выявления кристаллической структуры Ni нанотрубок было проведено рентгенодифрактометрическое исследование. Все дифрактограммы исследуемых образцов имели малоинтенсивные пики, которые характерны дифракции рентгеновских лучей на наноразмерных объектах. Анализ дифрактограмм (рисунок 5) показал, что полученные образцы однофазны, обладают ГЦК структурой с параметрами кристаллической решетки, отличающимися от эталонного значения, что свидетельствует о наличии в структуре микроискажений и микронапряжений кристаллической решетки. В таблице 1 приведены рентгенометрические данные исследуемых образцов, результаты расчетов средних размеров кристаллитов по уравнению Шерера.

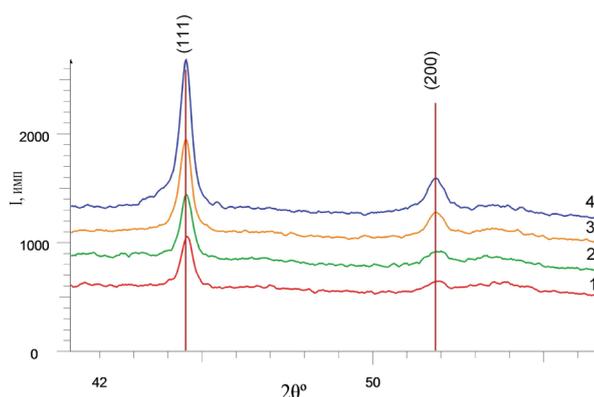


Рисунок 5 – Рентгеновская дифрактограмма Ni нанотрубок: 1) 180 нм; 2) 250 нм; 3) 300 нм; 4) 380 нм

Таблица 1 – Данные рентгеноструктурного анализа

| Диаметр нанотрубок, нм | Параметры ячейки образца | 2 Theta, degrees | FWHM | L – средний размер кристаллитов, нм |
|------------------------|---|--------------------|-------|-------------------------------------|
| 180 | Фаза ГЦК-Ni: $a = (3,5173 \pm 0,0007) \text{ \AA}$ | 44.559 | 0.402 | 28.97 |
| | | 51.930 | 0.654 | 20.58 |
| | | L средн = 24,77 нм | | |
| 250 | Фаза ГЦК-Ni: $a = (3,5190 \pm 0,0004) \text{ \AA}$ | 44.540 | 0.398 | 29.25 |
| | | 52.020 | 0.719 | 18.75 |
| | | L средн = 24,00 нм | | |
| 300 | Фаза ГЦК-Ni: $a = (3,5222 \pm 0,0008) \text{ \AA}$ | 44.517 | 0.400 | 29.09 |
| | | 51.885 | 0.581 | 23.14 |
| | | L средн = 26,11 нм | | |
| 380 | Фаза ГЦК-Ni: $a = (3,5237 \pm 0,0005) \text{ \AA}$ | 44.523 | 0.402 | 28.95 |
| | | 51.861 | 0.584 | 23.01 |
| | | L средн = 25,98 нм | | |

Как видно из полученных данных, с увеличением диаметра пор и параметра кристаллической решетки a незначительно возрастает средний размер кристаллитов, что может свидетельствовать о повышении степени упорядоченности наноструктур. С увеличением диаметра пор поперечный процесс роста структуры начинает преобладать над продольным ростом за счет увеличения осаждаемого объема. В этом случае тангенциальный рост кристаллитов начинает преобладать над ростом в направлении нормали за счет образования многослойной структуры роста нанотрубок.

4. Заключение

В работе рассмотрено получение массивов нанотрубок на основе никеля методом электрохимического осаждения, а также исследование структурных особенностей и электрических свойств в зависимости от диаметров пор шаблонных матриц. Для изучения характеристик полученных Ni нанотрубок были

использованы методы РЭМ, ПЭМ, ЭДА, РСА. Анализ РЭМ и ПЭМ снимков полученных нанотрубок показал, что высота нанотрубок равна толщине шаблона 12 мкм, и диаметры трубок равны диаметрам пор шаблонных матриц. Рентгенодифрактометрическое исследование показало, что полученные образцы однофазны, обладают ГЦК структурой с параметром кристаллической решетки, отличающимся от эталонного значения.

Показано, что, изменяя аспектное соотношение шаблонных матриц (отношение длины шаблона к диаметру пор), можно контролировать изменение кристаллической структуры. Знание данных характеристик дает возможность контролировать воспроизведение наноструктур в промышленных масштабах, что открывает перспективы в дальнейшем использовать полученные наноструктуры в качестве катализаторов или элементов устройств наноэлектроники.

Благодарности

Выполненные исследования проведены в рамках НТП №0115РК03029 «НУ-Беркли: стратегическая программа

исследования критического состояния вещества, перспективных материалов и источников энергии (2014-2018 г.г.)» МОН РК.

Список литературы

- 1 Goldberger J., He R., Zhang Y. Single-crystal gallium nitride nanotubes // *Nature*. –2003. – Vol. 422. – P. 599-602.
- 2 Hulteen J.C., Martin C.R. A general template-based method for the preparation of nanomaterials // *Journal of Materials Chemistry*. – 1997. – Vol.7. – P.1075-1087.
- 3 Lee J.H., Kong Y.M., Kwon Y. Modeling of grain growth in the polysilicon channel process of a vertical NAND flash memory // *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. – 2017. – Vol. 12. – P. 321-325.
- 4 Matur U.C., Baydogan N. Sol-Gel Derived Cu (In, Ga) Se₂ Thin Film Solar Cell // *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. – 2017. – Vol. 4. – P. 352-358.
- 5 Pei Z., Zhu M., Huang Y., Huang Y., Xue Q., Geng H., Zhi C. Dramatically improved energy conversion and storage efficiencies by simultaneously enhancing charge transfer and creating active sites in MnO_x/TiO₂ nanotube // *Nano Energy*. – 2016. – Vol. 20. – P. 254-263.
- 6 Cao S., Tao F.F., Tang Y., Li Y., Yu J. Size-and shape-dependent catalytic performances of oxidation and reduction reactions on nanocatalysts // *Chemical Society Reviews*. – 2016. – Vol. 45. – P. 4747-4765.
- 7 Bucak S., Yavuztürk B., Sezer A.D. Magnetic nanoparticles: synthesis, surface modifications and application in drug delivery // *Recent Advances in Novel Drug Carrier Systems*. – 2012. – Vol. 2. – P. 165-200.
- 8 Sanchez-Castillo M. A., Couto C., Kim W.B. Gold-nanotube membranes for the oxidation of CO at gas-water interfaces // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2004. – Vol. 43. – P. 1140-1142.
- 9 Kros A., Nolte R. J. M., Sommerdijk Nico A.J.M. Conducting polymers with confined dimensions: Track-etch membranes for amperometric biosensor applications // *Advanced Materials*. – 2002. – Vol. 14. – P. 1779-1782.
- 10 Alonso F. Highly selective hydrogenation of multiple carbon-carbon bonds promoted by nickel (0) nanoparticles // *Tetrahedron*. – 2007. – Vol. 63. – P. 93-102.
- 11 Kalska-Szostko B., Orzechowska E., Wykowska U. Organophosphorous modifications of multifunctional magnetic nanowires // *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*. – 2013. – Vol.111. – P. 509-516.
- 12 Zdorovets M., Ivanov I., Koloberdin M. Accelerator complex based on DC-60 cyclotron // *Materials of 24th Russian Particle Accelerator Conference, RuPAC-2014*. – Obninsk, 2014. – P. 287-289.
- 13 Yoo B., Xiao F., Bozhilov K.N. Electrodeposition of thermoelectric superlattice nanowires // *Advanced Materials*. – 2007. – Vol.19, Iss. 2. – P. 296-299.
- 14 Kozlovskiy A.L., Meirimova T.Yu., Shlimas D.I. et al. Synthesis and study of properties of Zn nanotubes // *Chemical Bulletin of Kazakh National University*. – 2015. – Vol. 4. – P. 40-48.
- 15 Hanaoka T.-A., Kreibitz U., Neuendorf R. Alumina membranes – templates for novel nanocomposites // *Applied Organometallic Chemistry*. – 1998. – Vol. 12. – P. 367-373.
- 16 Sehayek T., Lahav M., Popovitz-Biro R., Vaskevich A., Rubinstein I. Template synthesis of nanotubes by room-temperature coalescence of metal nanoparticles // *Chemistry of Materials*. – 2005. – Vol. 17. – P. 3743-3748.
- 17 Haehnel V., Fähler S., Schaaf P., Miglierini M., Mickel C., Schultz L. Towards smooth and pure iron nanowires grown by electrodeposition in self-organized alumina membranes // *Acta Materialia*. – 2010. – Vol. 58. – P. 2330-2337.
- 18 Sartowska B.A., Orelovitch O.L., Presz A., Apel P.Yu. Nanopores with controlled profiles in track-etched membranes // *Nukleonika*. – 2012. – Vol. 57. – P. 575-579.
- 19 Molokanova L.G., Nechaev A.N., Apel P.Yu. The effect of surfactant concentration on the geometry of pores resulting from etching of poly (ethylene naphthalate) films irradiated by high-energy ions // *Colloid Journal*. – 2014. – Vol. 76. – P. 170-175.
- 20 Bond A.M., Luscombe D., Oldham K.B. Theory of electrochemical processes at an inlaid disc microelectrode under steady-state conditions // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1988. – Vol. 245. – P. 71-104.
- 21 Bond A.M., Fleischmann M., Robinson J. Electrochemistry in organic solvents without supporting electrolyte using platinum microelectrodes // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1984. – Vol. 168 – P. 299-312.
- 22 Shao P., Ji G., Chen P. Gold nanotube membranes: Preparation, characterization and application for enantioseparation // *Journal of Membrane Science*. – 2005. – Vol. 255. – P. 1-11.

References

- 1 Goldberger J, He R, Zhang Y (2003) *Nature* 422:599-602. <http://dx.doi.org/10.1038/nature01551>

- 2 Hulteen JC., Martin CR. (1997) *J Mater Chem* 7:1075-1087. <http://dx.doi.org/10.1039/A700027H>
- 3 Lee JH, Kong YM, Kwon Y (2017) *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics* 12:321-325. <https://doi.org/10.1166/jno.2017.1954>
- 4 Matur UC, Baydogan N (2017) *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics* 4:352-358. <https://doi.org/10.1166/no.2017.2023>
- 5 Pei Z, Zhu M, Huang Y, Huang Y, Xue Q, Geng H, Zhi C (2016) *Nano Energy* 20:254-263. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.12.025>
- 6 Cao S, Tao FF, Tang Y, Li Y, Yu J (2016) *Chem Soc Rev* 45:4747-4765. <https://doi.org/10.1039/C6CS00094K>
- 7 Bucak S, Yavuztürk B, Sezer AD (2012) *Recent Advances in Novel Drug Carrier Systems* 2:165-200. <https://doi.org/10.5772/52115>
- 8 Sanchez-Castillo MA, Couto C, Kim WB (2004) *Angew Chem Int Edit* 43:1140-1142. <https://doi.org/10.1002/anie.200353238>
- 9 Kros A, Nolte RJM, Sommerdijk Nico AJM (2002) *Adv Mater* 14:1779-1782. [http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095\(20021203\)14:23%3C1779::AID-ADMA1779%3E3.0.CO;2-T](http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095(20021203)14:23%3C1779::AID-ADMA1779%3E3.0.CO;2-T)
- 10 Alonso F (2007) *Tetrahedron*. 63:93-102. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2006.10.043>
- 11 Kalska-Szostko B, Orzechowska E, Wykowska U (2013) *Colloid Surface B* 111:509–516. <https://dx.doi.org/10.1016/j.col-surf.2013.05.033>
- 12 Zdorovets M, Ivanov I, Koloberdin M (2014) Accelerator complex based on DC-60 cyclotron. Materials of 24th Russian Particle Accelerator Conference, RuPAC–2014, Obninsk, Russia. P.287-289. <http://epaper.kek.jp/rupac2014/papers/thca01>
- 13 Yoo B, Xiao F, Bozhilov KN (20067) *Adv Mater* 19:296-299. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200600606>
- 14 Kozlovskiy AL, Meirimova TYu, Shlimas DI et al (2015) *Chemical Bulletin of Kazakh National University* 4:40-48. <http://dx.doi.org/10.15328/cb670>
- 15 Hanaoka TA, Kreibig U, Neuendorf R (1998) *Appl Organomet Chem* 12:367-373. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0739\(199805\)12:5<367::AID-AOC732>3.0.CO;2-Y](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-0739(199805)12:5<367::AID-AOC732>3.0.CO;2-Y)
- 16 Sehayek T, Lahav M, Popovitz-Biro R, Vaskevich A (2005) *Chem Mater* 17:374337-48. <http://dx.doi.org/10.1021/cm0501057>
- 17 Haehnel V, Fähler S, Schaaf P, Miglierini M, Mickel C, Schultz L (2010) *Acta Mater* 58:2330-2337. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2009.12.019>
- 18 Sartowska BA, Orelovitch OL, Presz A, Apel PYu (2012) *Nukleonika* 57:575-579.
- 19 Molokanova LG, Nechaev AN, Apel PYu (2014) *Colloid J* 76:170-175. <http://dx.doi.org/10.1134/S1061933X14020045>
- 20 Bond AM, Luscombe D, Oldham KB (1988) *J Electroanal Chem* 245:71-104. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0728\(88\)80060-3](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0728(88)80060-3)
- 21 Bond AM, Fleischmann M, Robinson J (1984) *J Electroanal Chem* 168:299-312. [http://dx.doi.org/10.1016/0368-1874\(84\)87106-3](http://dx.doi.org/10.1016/0368-1874(84)87106-3)
- 22 Shao P, Ji G, Chen P (2005) *J Membrane Sci* 255:1-11.

Ақаба суларды ауыр және түсті металл иондарынан ион алмастырғыш адсорбция әдісімен тазарту

¹Бабажанова С.З., ¹Нұрділлаева Р.Н. *,
²Мехмет Али Өзлер

¹Қожа Ахмет Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті,
Түркістан, Қазақстан

²Мугла Сыткы Кочман университеті,
Мугла, Түркия

*E-mail: raushan.nurdillayeva@ayu.edu.kz

Мақалада өндірістік ақаба суларды ауыр және түсті металл иондарынан ион алмастырғыш адсорбция әдісімен тазартудың эксперименттік нәтижелері келтірілген. Зерттеу нысаны ретінде Түркістан локомотив пайдалану депосының ауыр және түсті металл иондары бар ақаба сулар негізіндегі модельдік суы алынды. Сорбент ретінде фосфор қышқылды КРФ-10П катиониті қолданылды. Ақаба суларды ауыр және түсті металл иондарынан (Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) тазарту барысында катионит мөлшерінің, жанасу уақытының, ерітінді температурасының әсерлері қарастырылды. Жүргізілген тәжірибелер негізінде тазалану дәрежесінің оңтайлы жағдайлары анықталды: $m_{\text{КРФ-10П}} = 2,0$ г, $\tau = 1,0$ сағ., $t = 55^\circ\text{C}$. Анықталған оңтайлы жағдайларда ақаба сулар құрамындағы мырыш ионының тазалану дәрежесі 96,1%-ға дейін, қорғасын ионының тазалану дәрежесі 89%-ға дейін, кадмий ионының тазалану дәрежесі 95%-ға дейін жетті. Зерттеу нәтижелері ақаба сулардың құрамындағы ауыр және түсті металл иондарын полимерлі фосфор қышқылды КРФ-10П катиониті қатысында ион алмастырғыш адсорбция әдісімен тазарту мүмкіндігін көрсетті.

Түйін сөздер: ақаба су; ауыр және түсті металл иондары; ион алмастырғыш адсорбция; ион алмастырғыш шайырлар; КРФ-10П катиониті; тазалану дәрежесі.

Wastewater treatment from ions of heavy and non-ferrous metals by ion-exchange adsorption

¹Babazhanova S.Z., ¹Nurdillayeva R.N.,
²Mehmet Ali Ozler

¹Khoja Akhmet Yassawi Kazakh-Turkish
International University
Turkistan, Kazakhstan

²Mugla Sitki Kochman University,
Mugla, Turkey

*E-mail: raushan.nurdillayeva@ayu.edu.kz

This article presents the results of experimental research on wastewater treatment from ions of heavy and non-ferrous metals by ion exchange adsorption. The object of investigation was a model solution containing ions of heavy and non-ferrous metals and prepared of wastewater from Turkistan locomotive depot. As a sorbent, phosphorus-acidic cationite KRF-10P was used. The impact of the cation exchanger mass, reaction time of cationite and temperature of the solution on the degree of wastewater treatment from ions of heavy and non-ferrous metals (Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) were studied. On the basis of experiments, optimal conditions of wastewater treatment from ions of heavy and non-ferrous metals were established: $m_{\text{KRF-10P}} = 2.0$ g, $\tau = 1.0$ h, $T = 55^\circ\text{C}$. At the optimized conditions, the degree of wastewater treatment from zinc ions reached 96.1%, the degree of removal of lead ions reached 89%, the degree of removal of cadmium ions reached 95%. Experimental results showed the possibility of wastewater treatment from ions of heavy and nonferrous metals by ion exchange adsorption using phosphorus-acidic cationite KRF-10P.

Keywords: wastewater; ions of heavy and non-ferrous metals; ion-exchange adsorption; cationite KRF-10P; purification rate.

Очистка сточных вод от ионов тяжелых и цветных металлов ионообменной адсорбцией

¹Бабажанова С.З., ¹Нұрділлаева Р.Н. *,
²Мехмет Али Өзлер

¹Международный казахско-турецкий
университет им. Ходжи Ахмеда Ясави
Түркістан, Қазақстан

²Университет Муглы им. Сыткы Кочман,
Мугла, Түркия

*E-mail: raushan.nurdillayeva@ayu.edu.kz

В статье приведены результаты экспериментальных работ по очистке сточных вод от ионов тяжелых и цветных металлов методом ионообменной адсорбции. Объектом исследования явился модельный раствор содержащий ионы тяжелых и цветных металлов на основе сточных вод Туркестанского локомотивного депо. В качестве сорбента использован фосфорнокислый катионит КРФ-10П. Были рассмотрены влияние массы катионита, продолжительности взаимодействия катионита и температуры раствора на степень очистки сточных вод от ионов тяжелых и цветных металлов (Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}). На основе проведенных экспериментов определены оптимальные условия степени очистки сточных вод: $m_{\text{КРФ-10П}} = 2,0$ г, $\tau = 1,0$ ч, $t = 55^\circ\text{C}$. В установленных оптимальных условиях степень очистки сточных вод от ионов цинка достигла 96,1%, очистки от ионов свинца достигла 89%, очистки от ионов кадмия достигла 95%. Результаты исследований показали возможность очистки сточных вод от ионов тяжелых и цветных металлов методом ионообменной адсорбции с применением фосфорнокислого катионита КРФ-10П.

Ключевые слова: сточная вода; ионы тяжелых и цветных металлов; ионообменная адсорбция; ионообменные смолы; катионит КРФ-10П; степень очистки.



Ақаба суларды ауыр және түсті металл иондарынан ион алмастырғыш адсорбция әдісімен тазарту

¹Бабажанова С.З., ¹Нүрділлаева Р.Н.*, ²Мехмет Али Өзлер

¹Қожа Ахмет Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан, Қазақстан

²Мугла Сытқы Кочман университеті, Мугла, Түркия

*E-mail: raushan.nurdillayeva@ayu.edu.kz

1. Кіріспе

Қоршаған ортаның әртүрлі жолдармен ластануының ішінде, табиғи сулардың ауыр және түсті металдар иондарымен ластануы ерекше орын алады. Тау-кен өнеркәсібі мен түсті және ауыр металлургия өндірістерінің ақаба суларының құрамында, авто және әуе құрылысы, темір-жол кешенінен шығатын ақаба сулар мен қолданылған ерітінділердің құрамында көптеген ауыр және түсті металдар иондары кездеседі [1]. Ауыр және түсті металл иондарының (Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) қауіптілік дәрежесі бойынша өте улы болып табылатынын ескерсек, олардың су құрамында өте аз мөлшерде болғанның өзінде, қоршаған ортаға үлкен зиянды әсерін тигізеді [1]. Осыған орай, өндірістік ақаба суларды ауыр және түсті металл иондарынан тазарту мәселесі өзекті болып табылады.

Соңғы кезде ион алмастырғыш адсорбция әдісі ақаба суларды мырыш, қорғасын, кадмий, мыс, сынап, хром, никель, ванадий, марганец сияқты ауыр металдардан, сондай-ақ, күшәннің қосылыстарынан, фосфордан, цианды қосылыстардан, ББЗ-дан, радиоактивті заттардан тазартуда кеңінен қолданылуда [3]. Ион алмасу (ион алмастырғыш) адсорбция әдісі – тазаланатын су құрамындағы иондар мен полиэлектролиттер-иониттер құрамындағы қозғалғыш иондар арасындағы алмасу реакциясына негізделген ақаба суларды тазарту әдісі. Бұл әдіс ерітінді иондары мен ион алмастырғыш қасиетке ие қатты фазаның әрекеттесу үдерісіне негізделген. Осы қатты фазаны құрайтын заттар – иониттер. Олар суда ерімейді. Ион алмастырғыш шайырлар – органикалық жасанды иониттер, ион алмасу реакциясына қатысатын функционалды топтары кеңістіктік тор түзетін көмірсутекті радикалды мономерлі түйіндермен байланысқан полимерлер. Ион алмастырғыш шайырлардың ақаба суларды тазартуда практикалық маңызы зор.

Құрамында ластаушы иондар бар ақаба суларды иониттермен тазалау кезінде ионит пен ерітінді (ақаба су) арасында ион алмасу реакциясы орын алады, нәтижесінде ластаушы ион ерімейтін полимерлі ионмен байланысады, мысалы:



мұндағы: X^+ - ластаушы ион;

$RSO_3H - H$ формадағы сульфо қышқылды катионит [4].

Ақаба суларды қорғасын (II) иондарынан тазартудың электрохимиялық әдісі [5] еңбекте көрсетілген. Зерттеулер ток тығыздықтары 100 – 500 А/м² аралығында жүргізілген. Нәтижесінде 300 А/м² ток тығыздығында ақаба суларды қорғасын (II) иондарынан тазалану дәрежесі 65,7%-ға жеткен.

[6] еңбекте су ерітінділеріндегі мыс, мырыш, кобальт, никель сияқты ауыр және түсті металл иондарын экстракциялау арқылы тазарту әдісі келтірілген. Тазарту рН=7-9 аралығында жүргізілген. Экстрагент ретінде гумин қышқылының 0,1%-дық сулы ерітіндісі, ал еріткіш ретінде изоамил спирті қолданылған. Кобальт үшін рН=8,6 болғанда тазалану дәрежесі 92,5%-ды, мыс үшін рН=7,8 болғанда тазалану дәрежесі 95%-ды, никель үшін рН=8,8 болғанда тазалану дәрежесі 77,8%-ды, мырыш үшін рН=8,2 болғанда тазалану дәрежесі 93,5%-ды көрсететіндігі анықталған.

Ақаба суларды ауыр және түсті металл иондарынан табиғи адсорбент – жұмыртқа қабығын қолданып сорбциялағанда мырыштың тазалану дәрежесі 98,92%-ды, мыстың тазалану дәрежесі 99,48%-ды, кадмийдің тазалану дәрежесі 99,45%-ды көрсететіндігі анықталған [7].

Темір жол ақаба суларының құрамындағы ауыр және түсті металл иондарын табиғи адсорбент – бентонит сазымен адсорбциялау нәтижесінде никельдің концентрациясы

0,14 мг/л-ден 0,01 мг/л-ге дейін, мыстың концентрациясы 0,28 мг/л-ден 0,04 мг/л-ге дейін, мырыштың концентрациясы 0,46 мг/л-ден 0,01мг/л-ге дейін, кадмийдың концентрациясы 1,07 мг/л-ден 0,01мг/л-ге дейін, қорғасынның концентрациясы 2,00 мг/л-ден 0,02 мг/л-ге дейін кемитіндігі [8] еңбекте келтірілген.

[9] еңбекте ақаба суларды қорғасын (II) иондарынан тазартуға табиғи сорбент – цеолитпен сорбциялағанда тазалану дәрежесі 80,39%-ды, СаА типіндегі синтетикалық цеолитті қолданып сорбциялағанда тазалану дәрежесі 85,22%-ды құрағаны анықталған.

Ион алмастырғыш шайырларды қолданып ақаба суларды ауыр және түсті металл иондарынан тазарту әдісі Ресей ғалымдарының ғылыми-зерттеу жұмыстарында келтірілген. Бұл әдістерде сорбент ретінде күшті негізді АВ-17 анионитіне иммобилизацияланған бензой қышқылының 2-[2-(α -2-окси-5-сульфобензилазо)-бензилидин гидразині қолданылған. Нәтижесінде, мыстың концентрациясы 0,69 мг/л-ден 0,0021 мг/л-ге дейін, мырыштың концентрациясы 0,75 мг/л-ден 0,0025 мг/л-ге дейін, кадмийдың концентрациясы 0,020 мг/л-ден 0,0000 мг/л-ге дейін, қорғасынның концентрациясы 0,36 мг/л-ден 0,0000 мг/л-ге дейін төмендеген [10].

[11] еңбекте ақаба суларды Cr^{3+} , Co^{2+} және Ni^{2+} иондарынан тазарту ІРН-77 катиониті қатысында жүргізілген. Бұл зерттеулерде адсорбент мөлшері, ерітіндінің рН-ы және сорбциялану ұзақтығы сияқты параметрлердің әсері зерттелген. Тәжірибенің оңтайлы жағдайларында ауыр және түсті металдардың тазалану дәрежесі 95%-ға дейін жеткен.

2. Тәжірибелік бөлім

Ұсынылып отырған жұмыстың мақсаты Түркістан локомотив пайдалану депосының ақаба суларын ауыр және түсті металл иондарынан ион алмастырғыш адсорбциялық әдіспен тазарту болып табылады.

[12] еңбектен фосфор қышқылды катиониттер ион алмасу жолымен және комплекс түзу арқылы металл иондарын сорбциялайтыны белгілі. Катиониттің құрамындағы фосфорильді топтағы оттектің (P=O) электрондық тығыздығының жоғары болуы ауыр және түсті металл иондарымен берік комплекс түзілуіне әкеледі. Ұсынылып отырған жұмыста сорбент ретінде фосфор қышқылды КРФ-10П катиониті қолданылды. КРФ-10П – полимерлі

катионит, кеуекті құрылысқа ие, құрамында фосфор қышқылды ионогенді топтар бар. Жоғары тазалау қабілетіне және сіңіру қасиеттерін қалпына келтіруге бейім.

Зерттеу нысаны ретінде Түркістан локомотив пайдалану депосының ауыр және түсті металл иондары бар ақаба сулардың негізінде модельдік су алынды. Оның құрамы 1-кестеде келтірілген.

Ақаба сулардың құрамындағы Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} иондарының концентрациясын анықтау «МУ 08-47/163. Табиғи, ауыз, технологиялық таза, тазартылған ақаба су. Инверсионды вольтамперметрлік әдіспен кадмий, қорғасын, мырыш және мыстың концентрациясын өлшеу» әдістемесімен зерттелінді [13]. Бұл әдістеме табиғи сулар (жер асты және жер үсті сулары), минералды, технологиялық таза және тазартылған су сынамаларының құрамындағы кадмий, қорғасын, мырыш, мыс иондарының массалық концентрациясын инверсионды вольтамперметрлік (ІВ) әдіспен анықтауға негізделген. Инверсионды вольтамперметрлік әдіс анализделінетін элементтің немесе заттың өлшеуіш электродтың бетінде немесе көлемінде электрохимиялық жинақталуы және әр элементке сәйкес белгілі бір потенциал мәнінде анодты және катодты поляризациялау үрдісі кезінде еруіне негізделген. Вольтамперограммадағы элемент шыңының биіктігі анықталынатын элементтің массалық концентрациясына пропорционал.

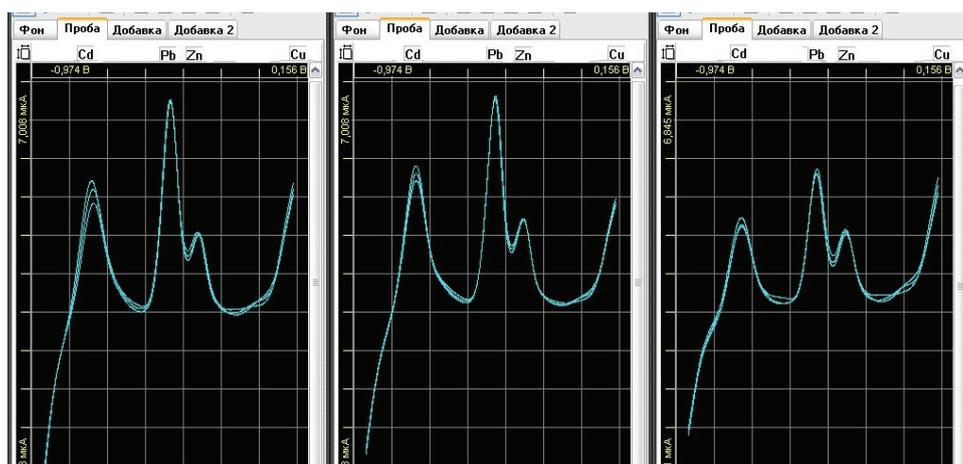
Түркістан локомотив пайдалану депосының ауыр және түсті металл иондары бар ақаба сулардың негізінде модельдік судың «СТА-1» инверсионды вольтамперметрлік анализаторында алынған қисық сызығы 1-суретте келтірілген.

Катиониттің тәжірибеге дайындығы МЕСТ 10896-78 бойынша жүргізілді [14]. Массасы 100 грамнан аспайтын ионит мөлшерін стаканда (кристалдауға арналған ыдыста немесе фарфор ыдыста) натрий хлориді ерітіндісімен 5 рет өңделді. 5 сағаттан кейін ерітінді төгіліп, сумен иониттің көлемін 5:1 қатынаста алып бірнеше рет сумен шайылды. Катионитті Н-формаға ауыстыру үшін 5%-дық тұз қышқылы қолданылды.

Ақаба суды ауыр және түсті металл иондарынан тазартуды жүргізу үшін КРФ-10П катионитін сумен жанастырып, белгілі бір уақыттан кейін сүзгі қағазының көмегімен сүзгіште сүзіп алынды. Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} иондарының массалық концентрациясы «СТА-1» инверсионды вольтамперметрлік анализаторында анықталды [13].

1-кесте – Түркістан локомотив пайдалану депосының ауыр және түсті металл иондары бар ақаба сулардың негізінде модельдік судың құрамы

| Ауыр және түсті металл иондары | Ақаба судағы концентрациясы, мг/л | ШРЕК, мг/л |
|--------------------------------|-----------------------------------|------------|
| Zn^{2+} | 0,91 | 1,0 |
| Pb^{2+} | 1,90 | 0,03 |
| Cd^{2+} | 1,02 | 0,001 |



1-сурет – Түркістан локомотив пайдалану депосының ауыр және түсті металл иондары бар ақаба сулардың негізінде модельдік судың «СТА-1» инверсионды вольтамперметрлік анализаторында алынған қисық сызығы

Ақаба суларды ауыр және түсті металл иондарынан тазарту КРФ – 10П катиониті қатысында зерттелді. Сорбентпен сорбциялаудың оңтайлы жағдайларын анықтау үшін тазалану дәрежесіне әртүрлі факторлардың (катионит мөлшері, жанасу уақыты, ерітінді температурасы) әсерлері зерттелді.

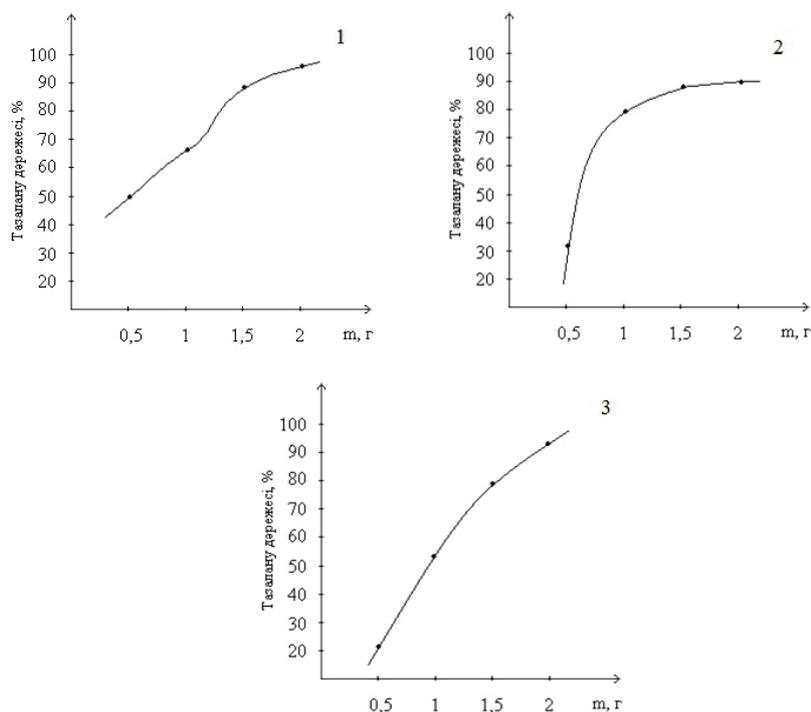
3. Зерттеу нәтижелері және оларды талдау

Ақаба суларды ауыр және түсті металл иондарынан (Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) тазарту дәрежесіне КРФ-10П катиониті мөлшерінің әсері зерттелді (2-кесте). Катиониттің массасын 0,5 г-нан 2 г-ға дейін арттырғанда ақаба судың құрамындағы мырыш ионының концентрациясы 0,46 мг/л-ден 0,04 мг/л-ге дейін, қорғасын ионының концентрациясы 1,28 мг/л-ден 0,17 мг/л-ге дейін, кадмий ионының концентрациясы 0,80 мг/л-ден 0,06 мг/л-ге дейін төмендеді. Мырыш ионының тазалану дәрежесі 50%-дан 96%-ға, қорғасын ионының тазалану дәрежесі 33%-дан 91%-ға, кадмий ионының тазалану дәрежесі 22%-дан 94%-ға жоғарылағанын 2-суреттен байқауға болады. [12] еңбектен фосфор қышқылды катионитпен (КФ-7) мырыш, кадмий, никель, темір, мыс сияқты металл иондарын сорбциялау ион алмасу жолымен, сондай-ақ, координациялық байланыстың түзілуімен жүретіндігі белгілі. Бұл еңбекте фосфор қышқылды катиониттің құрамындағы фосфорильді топтағы оттектің (P=O) электрондық тығыздығының жоғары болуы ауыр және түсті металл иондарымен берік комплекс түзетіндігі анықталған. Осыған орай, берілген жағдайда фосфор қышқылды КРФ-10П катиониті ақаба судың құрамындағы мырыш, қорғасын, кадмий иондарымен комплексті қосылыс түзуіне байланысты ауыр және түсті металл иондарын өз бетіне сіңіреді, ол өз алдына тазалану дәрежесінің артуына алып келеді.

Зкестеде ақаба суларды КРФ-10П катиониті көмегімен Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} иондарынан тазарту барысындағы жанасу

уақытының әсері келтірілген. Жанасу уақытын 0,25 сағаттан 1 сағатқа дейін жоғарылатқанда ақаба судың құрамындағы мырыш ионының концентрациясы 0,082 мг/л-ден 0,038 мг/л-ге дейін, қорғасын ионының концентрациясы 1,28 мг/л-ден 0,32 мг/л-ге дейін, кадмий ионының концентрациясы 0,80 мг/л-ден 0,026 мг/л-ге дейін кемитіндігі анықталды. Мырыш ионының тазалану дәрежесі 91%-дан 96%-ға, қорғасын ионының тазалану дәрежесі 33%-дан 84%-ға, кадмий ионының тазалану дәрежесі 22%-дан 97,5%-ға жоғарылайтындығы анықталды (3-сурет). Адсорбент пен ерітіндінің жанасу уақыты маңызды параметрлердің бірі. Адсорбент өзін қоршаған сұйық ортадағы затты тез сіңіреді. Жанасу уақытының адсорбцияның жылдамдығына әсері мардымды болатындығы [15, 16] еңбектерде зерттелген. Біздің зерттеу нәтижелеріміз көрсеткендей, жанасу уақытын арттыру адсорбцияның сіңіру үдерісінің жеткілікті жүруіне жағдай жасайды.

Ақаба суларды катионит көмегімен Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} иондарынан тазарту үдерісіне ерітінді температурасының әсері зерттелінді (4-кесте). Тәжірибе 25–55°C аралығында жүргізілді. Температураны 25°C-тан 55°C-қа дейін жоғарылатқанда ақаба судың құрамындағы мырыш ионының концентрациясы 0,11 мг/л-ден 0,036 мг/л-ге дейін, қорғасын ионының концентрациясы 0,99 мг/л-ден 0,21 мг/л-ге дейін, кадмий ионының концентрациясы 0,35 мг/л-ден 0,052 мг/л-ге дейін кеміді. Мырыш ионының тазалану дәрежесі 88%-дан 96,1%-ға, қорғасын ионының тазалану дәрежесі 48%-дан 89,5%-ға, кадмий ионының тазалану дәрежесі 66%-дан 95,1%-ға жоғарылайтындығы анықталды (4-сурет). Температураның артуымен сорбаттың энергиясы артып сорбциялануы жоғарылайтындығы [14] еңбекте анықталған. Микроқуысты сорбенттерде қуыстың эффективті өлшемімен шамалас зат молекуласы сорбцияланғанда молекуланың қуысқа енуі олардың кинетикалық энергиясына тәуелді болады. Сорбат молекуласы жеткілікті энергияға (температураға) ие



1– Zn²⁺; 2– Pb²⁺; 3– Cd²⁺

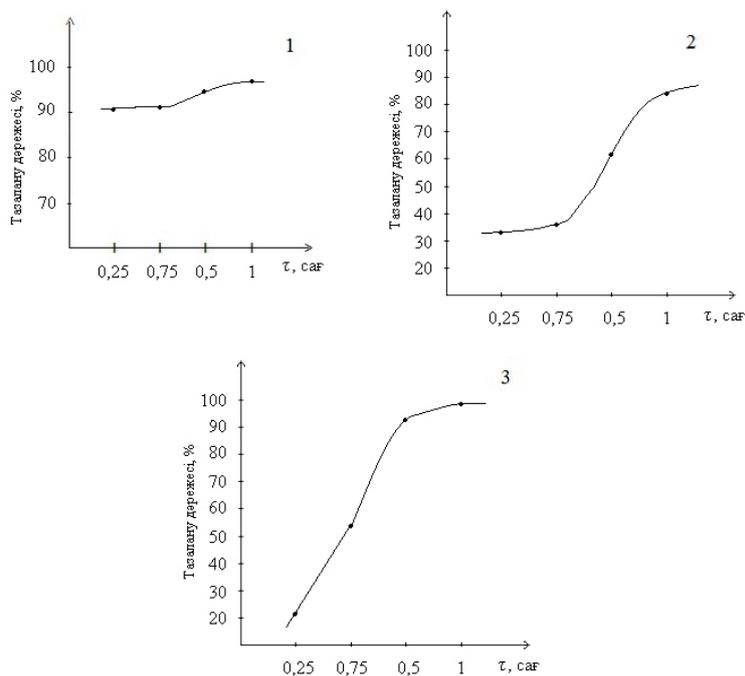
2-сурет – Ақаба суларды ион алмастырғыш адсорбция әдісімен ауыр және түсті металл иондарынан тазалану дәрежесіне ҚРФ-10П катиониті мөлшерінің әсері

2-кесте – Ақаба суларды ауыр және түсті металл иондарынан тазарту үдерісіне ҚРФ-10П катиониті мөлшерінің әсері

| Сынама № | Ақаба судың мөлшері, мл | ҚРФ -10П,г | Zn ²⁺ | | Pb ²⁺ | | Cd ²⁺ | |
|----------|-------------------------|------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| | | | Судағы бастапқы концентрациясы, мг/л | Тазалаудан кейінгі концентрация, мг/л | Судағы бастапқы концентрациясы, мг/л | Тазалаудан кейінгі концентрация, мг/л | Судағы бастапқы концентрациясы, мг/л | Тазалаудан кейінгі концентрация, мг/л |
| 1 | 10 | 0,5 | 0,91 | 0,46 | 1,90 | 1,28 | 1,02 | 0,80 |
| 2 | 10 | 1 | | 0,3 | | 0,38 | | 0,47 |
| 3 | 10 | 1,5 | | 0,1 | | 0,22 | | 0,22 |
| 4 | 10 | 2 | | 0,04 | | 0,17 | | 0,06 |

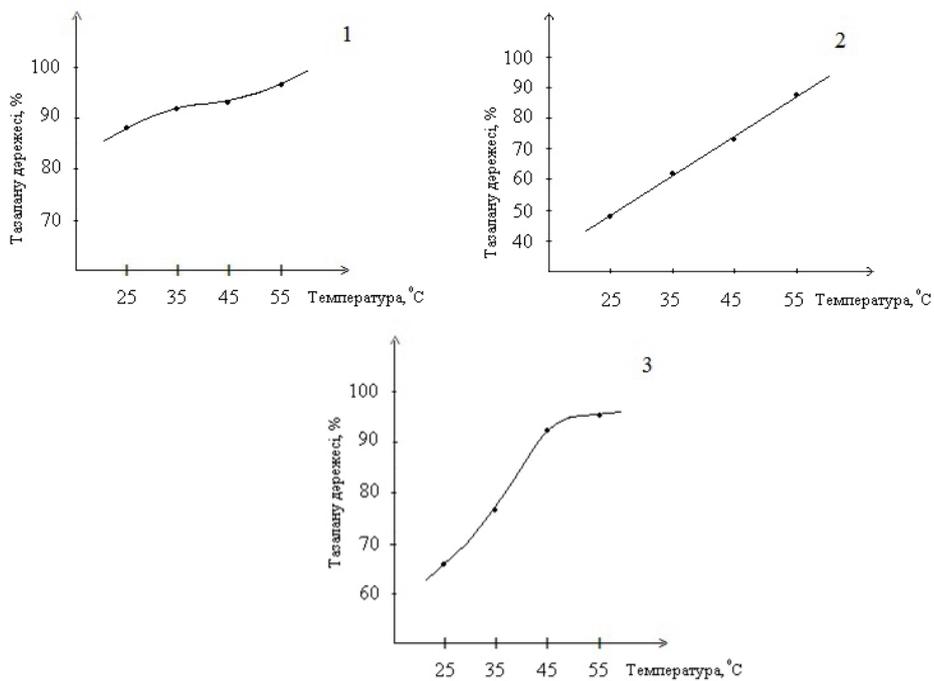
3-кесте – Ақаба суларды ауыр және түсті металл иондарынан тазарту үдерісіне жанасу уақытының әсері

| Сынама № | Ақаба судың мөлшері, мл | Жанасу уақыты, сағ | Zn ²⁺ | | Pb ²⁺ | | Cd ²⁺ | |
|----------|-------------------------|--------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| | | | Судағы бастапқы концентрациясы, мг/л | Тазалаудан кейінгі концентрация, мг/л | Судағы бастапқы концентрациясы, мг/л | Тазалаудан кейінгі концентрация, мг/л | Судағы бастапқы концентрациясы, мг/л | Тазалаудан кейінгі концентрация, мг/л |
| 1 | 10 | 0,25 | 0,91 | 0,082 | 1,90 | 1,28 | 1,02 | 0,80 |
| 2 | 10 | 0,5 | | 0,076 | | 1,22 | | 0,47 |
| 3 | 10 | 0,75 | | 0,056 | | 0,74 | | 0,07 |
| 4 | 10 | 1 | | 0,038 | | 0,32 | | 0,026 |



1– Zn²⁺; 2– Pb²⁺; 3– Cd²⁺

3-сурет – Ақаба суларды ауыр және түсті металл иондарынан тазалану дәрежесіне катионитпен жанасу уақытының әсері



1– Zn²⁺; 2– Pb²⁺; 3– Cd²⁺

4-сурет – Ақаба суларды ауыр және түсті металл иондарынан тазалану дәрежесіне температураның әсері

4-кесте – Ақаба суларды ауыр және түсті металл иондарынан тазарту үдерісіне ерітінді температурасының әсері

| Сынама № | Ақаба судың мөлшері, мл | Температура, °С | Zn ²⁺ | | Pb ²⁺ | | Cd ²⁺ | |
|----------|-------------------------|-----------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| | | | Судағы бастапқы концентрациясы, мг/л | Тазалаудан кейінгі концентрация, мг/л | Судағы бастапқы концентрациясы, мг/л | Тазалаудан кейінгі концентрация, мг/л | Судағы бастапқы концентрациясы, мг/л | Тазалаудан кейінгі концентрация, мг/л |
| 1 | 10 | 25 | 0,91 | 0,11 | 1,90 | 0,99 | 1,02 | 0,35 |
| 2 | 10 | 35 | | 0,072 | | 0,74 | | 0,23 |
| 3 | 10 | 45 | | 0,057 | | 0,54 | | 0,074 |
| 4 | 10 | 55 | | 0,036 | | 0,21 | | 0,052 |

болғанда қуысқа еніп сорбцияланады, яғни температураның артуымен сорбциялау сыйымдылығы артады; бұл құбылыс «белсендірілген адсорбция» атауына ие. Температураның әсеріне байланысты ауыр және түсті металл иондары үшін активтендіру энергиясының мәні есептелді. Zn²⁺ ионы үшін $E_a = 12,7$ кДж/моль, Pb²⁺ ионы үшін $E_a = 14,8$ кДж/моль, Cd²⁺ ионы үшін $E_a = 20,2$ кДж/моль болатындығы және адсорбцияның диффузиялық-кинетикалық режимде жүретіндігі анықталды.

4. Қорытынды

Қорыта айтқанда, ақаба суларды катиониттің көмегімен Zn²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ иондарынан тазарту барысындағы тазалану дәрежесі әртүрлі параметрлерге тәуелді зерттелінді. Ақаба суларды ауыр және металл иондарынан тазарту кезінде катионит мөлшері, жанасу ұзақтығы, ерітінді температурасының әсерлері қарастырылды. Тәжірибенің оңтайлы жағдайлары $m_{\text{КРФ-10П}} = 2$ г, $\tau = 1$ сағ, $t = 55^\circ\text{C}$ болатындығы анықталды. Оңтайлы жағдайларда мырыш ионының тазалану дәрежесі 96,1%-ға дейін, қорғасын ионының тазалану дәрежесі 89%-ға дейін, кадмий ионының тазалану дәрежесі 95%-ға дейін жетті.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Казанкапова М.К. Создание модифицированных углерод-минеральных сорбентов для очистки природных объектов от техногенных загрязнений; дисс. на соиск. уч. ст. доктора философии (PhD), КазНУ им. аль-Фараби. – Алматы, 2013. – С. 53.
- 2 Карилхан А., Жорабек А.А., Сүимбаева А.М. Ауыр металдардың адам денсаулығына әсері // Материалы Международной научно-практической конференции «Наука и образование – ведущие факторы Стратегии «Казахстан – 2050». – Караганда, 2013.
- 3 Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. – М: Изд. иностранной литературы, 1962. – 490 с.
- 4 Никольский Б.П. Физическая химия. – Л: Химия, 1987. – 880 с.
- 5 Жылкайдарова Ж.Б., Тұрлыбаева Г.А., Нурдиллаева Р.Н. Очистка сточных вод от ионов свинца (II) электрохимическим способом // Наука и мир. – 2014. – Т. 3, № 5 (9). – С. 115-117.
- 6 Патент 2525307 РФ. Способ извлечения ионов тяжелых металлов / Жданова А.В., Вялых Е.А., Дегтев М.И., Иларионов С.А. – Оpub. 10.08.2014.
- 7 Y.Müh. Elif Filiz. Doğal kaynaklardan elde edilen adsorbanlardan ağır metal giderimi. Yüksek lisans tezi. – İstanbul, 2007. – S. 111.
- 8 Сатанов Е., Байхамурова М., Саинова Г.А., Нурдиллаева Р.Н. Технология очистки сточных вод предприятий железнодорожного транспорта // Материалы VII Международной студенческой электронной научной конференции «Студенческий научный форум 2015». – Москва, 2015.
- 9 Жылкайдарова Ж.Б., Нурдиллаева Р.Н., Мирзаев А.А. Очистка сточных вод от ионов свинца (II) и фосфора цеолитами // Материалы VII Международной студенческой электронной научной конференции «Студенческий научный форум 2015». – Москва, 2015.
- 10 Патент №2480420 РФ. Очистка сточных вод от тяжелых металлов / Татаева С.Д., Атаева Н.И. – Оpub. 27.04.2013.
- 11 Rengaraj S., Yeon K.H., Kang S.Y., Lee J.U., Kim K.W., Moon S.H. Studies on adsorptive removal of Co(II), Cr(III) and Ni(II) by IRN-77 cation-exchange resins // Journal of Hazardous Materials. – 2002. – Vol. 92. – P. 185-198.
- 12 Меквабишвили Т.В., Копылова В.Д., Слабкая Л.Д., Салдадзе М.К. О сорбционных свойствах фосфорнокислого катионита КФ-7. – Л: Наука. – 1975. – С.62-65.
- 13 МУ 08-47/163. Вода природная, питьевая, технологически чистая, очищенная сточная. Методика выполнения измерений массовых концентраций кадмия, свинца, цинка и меди методом инверсионной вольтамперометрии. Томск, 2007.

- 14 ГОСТ РФ 10896-78. Иониты. Подготовка к испытанию. – Введ. 01.01.80. – М.: ИПК Издательство стандартов. – 7 с.
- 15 Yang R.T. Adsorbents: Fundamentals and Applications. – Hoboken, New Jersey: John Wiley&Sons, Inc., 2003. – 403 p.
- 16 Yu B., Zhang Y., Shukla A., Shukla S.S., Dorris K.L. The removal of heavy metals from aqueous solutions by sawdust adsorption-removal of lead and comparison of its adsorption with copper // Journal of Hazardous Materials. – 2000. – B84. – P. 83-94.
- 17 Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.

References

- 1 Kazankapova MK (2013) Create a modified carbon mineral sorbents for purification of natural objects from technogenic pollution [Sozdaniye modifitsirovannykh uglerod mineral'nykh sorbentov dlya ochistki prirodnykh ob'yektov ot tekhnogenykh zagryazneniy]. Dissertation for Doctor Philosophy (PhD) degree, Almaty, Kazakhstan. P.53. (In Russian)
- 2 Karilkhan A, Zhorabek AA, Sembayeva AM (2013) Effect of heavy metals on human health [Auyr metaldardyn adam densaulygyna aseri]. Materials of the International scientific conference «Science and education - the leading factor of strategy «Kazakhstan - 2050» [Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii «Nauka i obrazovaniye - vedushchiye faktory Strategii «Kazakhstan - 2050»], Karaganda, Kazakhstan. (In Kazakh)
- 3 Gel'ferikh F (1962) Ionites. Fundamentals of ion exchange [Ionity. Osnovy ionnogo obmena]. Foreign Literature, Moscow, Russia. (In Russian)
- 4 Nikol'skiy BP (1987) Physical chemistry [Fizicheskaya khimiya]. Khimiya, Leningrad, Russia. (In Russian)
- 5 Zhylkaydarova ZhB, Turlybayeva GA, Nurdillayeva RN (2014) Russ J Science and world+ 3:115-117. (In Russian)
- 6 Zhadanova AV, Vyalykh YeA, Degtev MI, Ilarionov SA (2014) A method for recovering heavy metal ions [Sposob izvlecheniya ionov tyazhelykh metallov]. The patent of the Russian Federation No. 2525307 [Patent Rossiyskoy Federatsii Nomer 2525307]. (In Russian)
- 7 Elif Filiz (2007) Those derived from natural sources adsorbed heavy metal removal [Dogal kaynaklardan elde edilen adsorbanlardan ağır metal giderimi]. Dissertation for the Master Degree, Istanbul, Turkey. P.111. (In Turkish)
- 8 Satanov Ye, Baykhamurova M, Sayinova GA, Nurdillayeva RN (2015) Wastewater treatment technology of railway transport [Tekhnologiya ochistki stochnykh vodp redpriyatiy zheleznodorozhnogo transporta]. Materials of VII International Student e-conference "Student scientific forum 2015", Moscow, Russia. (In Russian)
- 9 Zhylkaydarova ZhB, Nurdillayeva RN, Mirzayev AA (2015) Wastewater treatment from lead ions (II) and phosphorus by zeolites [Ochistka stochnykh vod ot ionov svitsa (II) i fosfora tseolitami]. Materials of VII International Student e-conference "Student scientific forum 2015", Moscow, Russia. (In Russian)
- 10 Tatayeva SD, Atayeva NI (2013) Wastewater treatment from heavy metals [Ochistka stochnykh vod ot tyazhelykh metallov]. The patent of the Russian Federation No. 2480420 [Patent Rossiyskoy Federatsii Nomer 2480420]. (In Russian)
- 11 Rengaraj S, Yeon KH, Kang SY, Lee JU, Kim KW, Moon SH (2002) J Hazard Mater 92:185-198. [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00018-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00018-3)
- 12 Mekvabishvili TV, Kopylova VD, Sladkaya LD, Saldadze MK (1975) Nauka, Leningrad, USSR. P.62-65.
- 13 (2007) MI 08–47/163. Water is a natural, drinking, technologically clean, purified wastewater. Methods of measurement of mass concentrations of cadmium, lead, zinc and copper by stripping voltammetry [Voda prirodnyaya, pit'yevaya, tekhnologicheskii chistaya, ochishchennaya stochnaya. Metodika vypolneniya izmereniy massovykh kontsentratsiy kadmiya, svitsa, tsinka i medi metodom inversionnoy vol'tamperometrii]. Tomsk, Russia. (In Russian)
- 14 (1980) GOST 10896-78. RF Ion exchangers. Preparation for the test [Ionity. Podgotovka k ispytaniyu]. Publ. 01.01.80. (In Russian)
- 15 Yang RT (2003) Adsorbents: Fundamentals and applications. John Wiley&Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. ISBN 0471462411, 9780471462415
- 16 Yu B, Zhang Y, Shukla A, Shukla SS, Dorris KL (2001) J Hazard Mater B84:83-94 [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00198-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00198-4)
- 17 Smirnov AD (1982) Sorption purification of water [Sorbtionnaya ochistka vody]. Khimiya, Leningrad, USSR. (In Russian)

Определение этинилэстрадиола и норгестрела в воде методом твердофазной микроэкстракции

Алимжанова М.* , Адильбеков Е.,
Нуржанова Е., Батырбекова С.

Казахский национальный университет
им. аль-Фараби, Центр физико-химических
методов исследования и анализа,
Алматы, Казахстан
*E-mail: alimzhanova@cfhma.kz

В статье представлены результаты исследования качественного определения этинилэстрадиола и норгестрела в воде методом твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хромато-масс-спектрометрией. Данные вещества представляют собой органические соединения, оказывающие негативное влияние на работу эндокринной системы живых организмов. Главной целью данного исследования является установление оптимальных параметров твердофазной микроэкстракции в режиме экстракции из газовой фазы над образцом с последующим определением на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектированием. В результате проведенных исследований были оптимизированы основные параметры твердофазной микроэкстракции гормонов из газовой фазы над питьевой водой: экстракционное покрытие 65 мкм полидиметилсилоксан/дивинилбензол, температура экстракции 80°C, время экстракции 20 мин, масса NaCl – 1,5 г.

Ключевые слова: этинилэстрадиол; норгестрел; твердофазная микроэкстракция; газовая хроматография; масс-спектрометрия.

Этинилэстрадиол мен норгестрелды су үлгілерінен қатты фазалы микроэкстракция әдісімен талдау

Алимжанова М.* , Адильбеков Е.,
Нуржанова Е., Батырбекова С.

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық
университеті, Физика-химиялық зерттеу
әдістері орталығы, Алматы, Қазақстан
*E-mail: alimzhanova@cfhma.kz

Берілген мақала ауыз су нысандарынан этинилэстрадиол мен норгестрелды қатты фазалы микроэкстракция мен газды хромато-масс-спектрометрияның үйлесімділігі нәтижесінде сапалық анықтау әдісін даярлауға арналған. Оңтайландыру органикалық ластағыштар – эндокринді деструкторлар тобының өкілі – этинилэстрадиол мен норгестрелмен ластанған ауыз су модельді үлгілеріне жүргізілді. Эндокринді деструкторлар тірі ағзалардың эндокринді жүйесінің жұмысына кері әсерін тигізетін органикалық қосылыстар болып саналады. Стероидтік гормондар, алкилфенолдар мен пестицидтер секілді эндокринді деструкторлар айрықша қауіп-қатер тудырады. Осы заттарды анықтауға қолданылатын әдістер үлгіні дайындаудың заманауи әдістерімен (қатты-фазалы экстракция, қатты-фазалы микроэкстракция және т.б.) үйлесімділік тапқан хроматографиялық талдауды негізделген. Зерттеу нәтижесінде қатты-фазалы микроэкстракцияның оңтайлы параметрлері анықталды: экстракция уақыты – 20 мин, экстракция температурасы – 80°C, NaCl массасы – 1,5 г, талшақтың полимерлік жабындысы – 65 мкм дивинилбензол/полидиметилсилоксан. Зерттеу нәтижесі, оңтайландырылған әдістеме ауыз суда этинилэстрадиол гормонын анықтауға болатынын көрсетті. Дайындалған әдістеме су нысандарындағы стероидты гормондар (этинилэстрадиол және норгестрел) өкілін анықтауда қолданылуы мүмкін.

Түйін сөздер: этинилэстрадиол; норгестрел; қатты фазалы микроэкстракция; газды хроматография; масс-спектрометрия.

Determination of ethinylestradiol and norgestrel in water using solid-phase microextraction

M. Alimzhanova*, Ye. Adilbekov,
Ye. Nurzhanova, S. Batyrbekova

Al-Farabi Kazakh National University, Center
of Physical Chemical Methods of Research
and Analysis, Almaty, Kazakhstan
*E-mail: alimzhanova@cfhma.kz

Endocrine disrupting compounds (EDCs) are exogenous substances that alter some function of the endocrine system and have adverse health effects on intact organisms, their off spring or (sub) populations. EDCs mimic or block the action of natural hormones, and hence biological functions in living organisms, thus leading to impaired reproduction, growth and development. The article focuses on the development of analytical method based on solid-phase microextraction and gas chromatography – mass spectrometry for detection of steroid hormones ethinylestradiol and norgestrel in water samples. In this work, studies were carried out on model water samples spiked with a mixture of ethinylestradiol and norgestrel. The following parameters of headspace solid-phase microextraction were optimized as a result of experiments: extraction temperature 80°C, extraction time 20 min, NaCl additive – 1.5 g, fiber coating – 65 µm PDMS/DVB.

Keywords: ethinylestradiol; water sample; gas-chromatography; mass-spectrometry; solid-phase microextraction.



Определение этинилэстрадиола и норгестрела в воде методом твердофазной микроэкстракции

Алимжанова М.* , Адильбеков Е., Нуржанова Е., Батырбекова С.

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

*E-mail: alimzhanova@cfnma.kz

1. Введение

В настоящее время широкое применение и производство фармакологических препаратов, бытовой химии, пестицидов и других органических загрязнителей угрожает экологической обстановке во всем мире. Большой интерес вызывают эндокринные деструкторы, оказывающие негативное влияние на эндокринную систему живых организмов [1-3]. К данной группе загрязнителей относятся техногенные и природные гормоны, алкилфенолы, пестициды, триазолы и т.д. [4]. Однако, в настоящее время все больше внимания уделяется проблеме загрязнения окружающей среды стероидными гормонами. Попадая в окружающую среду через системы сточных вод, техногенные и природные гормоны – этинилэстрадиол, эстрадиол и др. демонстрируют способность нарушать эндокринную систему живых организмов [2-4]. Изучение более тысяч обитателей в 50 реках и озерах Европы показало, что не менее трети исследованных водных животных приобрели женские половые признаки. В 2004 году до 86% всех самцов рыб, выловленных в 51 городе Европы, также оказались гермафродитами. Основная причина таких мутаций – повышенное содержание в водах рек этинилэстрадиола, входящего в состав гормональных препаратов [5]. Исследования ООН [6] показали непосредственную связь между воздействием подобных химических веществ и проблемами со здоровьем у населения, включая потенциальное воздействие на развитие крипторхизма у мальчиков, рака молочной железы у женщин, рака предстательной железы, рака щитовидной железы и нарушения нервной системы.

Высокая опасность техногенных и природных гормонов по отношению к человеку вызвала необходимость усовершенствования аналитических методик определения их

следовых количеств в водных объектах, в частности, в питьевых водах.

Анализ на наличие соединений с гормональной активностью в пробах воды, в том числе сточных, подземных и поверхностных водах, обычно осуществляется хроматографическими методами - газовая хроматография (ГХ) и высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). Эти методы разделения являются высокоэффективными и селективными в сочетании с высокочувствительными детекторами, такими, как масс-спектрометр (МС), tandemный масс-спектрометр (МС/МС) и диодно-матричный детектор (ДАД). Бесспорно, наиболее используемым, гибким и эффективным детектором является масс-спектрометр в различных режимах работы. Основная проблема определения эндокринных деструкторов - это концентрации ниже нг/л, различные химические структуры и физико-химические характеристики анализируемых соединений. Среди наиболее надежных и чувствительных методов анализа стероидных гормонов в водных образцах являются ГХ-МС, ВЭЖХ-МС и ВЭЖХ-МС-МС, которые признаны как лучшие аналитические инструменты в изучении объектов окружающей среды. Хроматографические методы дают возможность одновременного скрининга стероидов и их конъюгатов, и не ограничиваются такими факторами, как нелетучесть и высокая молекулярная масса аналитов [7-8].

Метод газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией был первым хроматографическим методом, используемым для определения стероидных гормонов, и является широко применяемым методом для определения эстрогена и прогестина в экстрактах сточных вод. Во многих исследованиях разделение с помощью газовой хроматографии проводили с помощью различных капиллярных колонок (таблица 1). Объем вводимой пробы составлял 1-4 мкл в режиме без деления

потока, с использованием гелия в качестве газа-носителя. Программа термостата колонки варьировалась от 45 до 300°C. Существующие различные методы ионизации ЭИ (электронная ионизация) и ХИ (химическая ионизация) делают метод ГХ-МС наиболее часто используемым при анализе гормонов. Анализы на обычном МС [9-14] и с помощью МС/МС (ионная ловушка) [15-17] были проведены после дериватизации образца при 70 эВ и в режиме SIM. С точки зрения чувствительности ВЭЖХ-МС и ГХ-МС-МС сопоставимы, последний показывает немного более высокое значение, а по точности и воспроизводимости оба метода являются удовлетворительными, хотя шаг

дериватизации, обычно необходимый для последующего анализа ГХ-МС и ГХ-МС-МС, занимает много времени и может быть источником погрешности [9]. Преимуществом ГХ-МС, по сравнению с ВЭЖХ-МС, является доступность крупной библиотеки масс-спектров, полезный для идентификации неизвестных пиков гормонов [9, 11].

Таким образом, из таблицы 1 видно, что существующие на сегодняшний день методы определения этинилэстрадиола в воде основываются на газохроматографических методах анализа с различными видами пробоподготовки и детектирования. В целях увеличения чувствительности применяют такие методы

Таблица 1 – Определение эндокринных деструкторов методом газовой хроматографии

| Аналиты | Матрица | Пробоподготовка | Метод анализа | Лит. |
|---|--|--|------------------|------|
| 17α - Эстрадиол, Норэтистерон | Сточные воды | ЖЖЭ | ГХ-МС | [9] |
| Диэтилстильбэстрол | Сточные воды | ТФЭ | ГХ-МС | [13] |
| Местранол | Сточные воды | ТФЭ | ГХ-МС | [14] |
| Этинилэстрадиол | Притоки | ТФЭ | ГХ-МС | [18] |
| Эстрон, эстрадиол, эстриол, этинилэстрадиол и другие гормоны | Речная вода, станция водоочистки | Фильтрация, ТФЭ, дериватизация (МСТФА) | ГХ-ЭСИ-МС | [19] |
| Эстрон, 17β - эстрадиол, эстриол, 17α-этинил-эстрадиол и их дериваты | Сточные воды, станция водоочистки | Фильтрация, ТФЭ, дериватизация (БСТФА) | ГХ-ЭСИ-МС-МС | [20] |
| Эстрон, 17β - эстрадиол, эстриол, 17α-этинил-эстрадиол и их дериваты | Речная вода, сточные воды, станция водоочистки | Фильтрация, экстракционные диски, дериватизация (БПФБ) | ГХ-квадруполь-МС | [21] |
| 17α-этинилэстрадиол, алкилфенолы | Сточные воды | ТФМЭ | ГХ-МС | [22] |
| 17α - Эстрадиол, 17β - эстрадиол, эстрон, 17α-этинилэстрадиол | Ультрочистая вода | ТФЭ, дериватизация | ГХ-МС-МС | [23] |
| 17α-этинилэстрадиол, 17β - эстрадиол, нонилфенол, бисфенол | Поверхностные воды | ТФЭ и ЖЖЭ с дериватизацией | ГХ-МС-ЭИ | [24] |
| 17α - Эстрадиол, 17β - эстрадиол, 17α-этинилэстрадиол, эстриол и алкилфенолы | Речная вода, сточные воды и питьевая вода | ТФЭ, дериватизация | ГХ-МС | [25] |
| Эстрон, 17β - эстрадиол, местранол, эстриол и конъюгаты эстрогенов | Сточные воды | ТФЭ, дериватизация | ГХ-МС-ЭИ | [26] |
| Стероидные эстрогены и нонилфенолы | Подземные воды | ТФЭ, дериватизация | ГХ-МС | [27] |
| 17α - Эстрадиол, 17β - эстрадиол, эстрон, 17α-этинилэстрадиол, эстриол, нонилфенол, фталаты | Сточные воды | ТФЭ, дериватизация | ГХ-МС | [28] |
| Эстрон, 17β - эстрадиол, фталаты, алкилфенолы | Сточные воды | Магнитно-вращающая сорбционная экстракция (stir bar sorptive extraction) | ГХ-МС | [29] |
| Эстрон, эстрадиол и алкилфенолы | Поверхностные воды | ТФЭ, дериватизация | ГХ-МС | [30] |

ЭСИ - электрораспылительная ионизация, ТФЭ - твердофазная экстракция, ЖЖЭ - жидкость - жидкостная экстракция, ТФМЭ - твердофазная микроэкстракция, МСТФА - N-метил-N-(триметилсилил) трифторацетамид, БСТФА - N, O-бис (триметилсилил) трифторацетамид, БПФБ - бромид пентафторбензоил.

пробоподготовки, как твердофазная экстракция (ТФЭ), жидкость – жидкостная экстракция (ЖЖЭ) и твердофазная микроэкстракция (ТФМЭ), которые включают в себя экстракцию и стадию концентрирования определяемых веществ. В связи с применением большого количества дорогостоящих материалов и вредных органических растворителей в методах твердофазной экстракции и ЖЖ-экстракции, они являются более дорогими и менее безопасными для окружающей среды.

Современные требования «зелёной» аналитической химии к разработке новых эффективных методик нацелены на снижение и полное исключение использования токсичных органических растворителей, негативно влияющих на окружающую среду и, следовательно, на здоровье персонала, проводящего анализ. В связи с этим, в настоящее время в разработке новых эффективных методик анализа все чаще используются современные подходы, не требующие использования токсичных органических растворителей и каких-либо реагентов для дериватизации определяемых веществ. Одним из таких подходов является метод твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ).

Твердофазная микроэкстракция является одним из наиболее перспективных методов пробоподготовки при анализе объектов окружающей среды на содержание летучих и полуметучих органических загрязнителей. Метод ТФМЭ основан на процессе извлечения исследуемых аналитов из образца на полимерное волокно. Исследования по определению эндокринных деструкторов в водных объектах с применением твердофазной микроэкстракции показали высокую эффективность данного метода в определении следовых количеств фталатов, пестицидов и алкилфенолов [31-32]. Метод ТФМЭ, в сочетании с методом ВЭЖХ-МС/МС [33], использовался для определения пяти эстрогенов: эстрон, 17 β-эстрадиол, эстриол, этинилэстрадиол и диэтилстильбестрол. Пределы обнаружения пяти эстрогенов находились в диапазоне от 2,7 до 11,7 пг/мл. Анализ методом ТФМЭ, как правило, требует проведение дериватизации, которая для большинства реагентов ограничена влиянием матрицы. При проведении исследований по определению алкилфенолов и бисфенола А (БФА) в пробах воды методом ГХ-МС перед анализом использовали экстракционные волокна, пропитанные дериватизационным агентом БСТФА (BSTFA) [34-35]. Пределы обнаружения находились в диапазоне от 0,07 до 2,34 нг/л, в то время как линейный диапазон был между 0,01 и 15 мкг/л.

Таким образом, определение стероидных гормонов в водных объектах методом твердофазной микроэкстракции без дериватизации остается малоизученным. На сегодняшний день опубликована статья по определению этинилэстрадиола методом ТФМЭ без дериватизации [22]. В работе проведены результаты оптимизации параметров ТФМЭ для определения нонилфенола, бисфенола и этинилэстрадиола. При выборе оптимального экстракционного покрытия (ПДМС 100 мкм, ПДМС/ДВБ 65

мкм, ПА 85 мкм), что является основным параметром при разработке методик с помощью метода ТФМЭ, построен график, на котором невозможно увидеть влияние двух первых волокон на ТФМЭ этинилэстрадиола. Нами была поставлена цель оптимизировать параметры твердофазной микроэкстракции для одновременного определения этинилэстрадиола и норгестрела в воде с применением ГХ-МС.

2. Эксперимент

2.1 Пробоподготовка и параметры хроматографии

Для оптимизации параметров твердофазной микроэкстракции использовали модельные водные образцы, загрязненные этинилэстрадиолом и норгестрелом. Данные соединения являются активными компонентами гормонального препарата «Ригевидон» (Gedeon Richter, Венгрия). Содержания этинилэстрадиола и норгестрела в одной таблетке равны 0,03 и 0,15 мг, соответственно. В качестве навески отбирали 2 таблетки данного лекарственного препарата, что соответствует 0,06 мг этинилэстрадиола и 0,30 мг. Химические свойства и структурные формулы гормонов представлены в таблице 2.

Для приготовления модельных образцов 2 таблетки препарата «Ригевидон» измельчали в фарфоровой ступке до однородной массы. Полученную массу перемещали в вialу объемом 20 мл, добавляли 2 мл питьевой воды (питьевая озонированная природная вода «Samal», ТОО «Керемет су СКЕ», Алматы, РК) и добавляли 0,7 г хлорида натрия (NaCl, х.ч., ГОСТ 4233-77, ТОО «Лаборфарма», Алматы, РК) для улучшения перехода анализируемых веществ в газовую фазу за счет «солевого эффекта». Концентрации этинилэстрадиола и норгестрела в водном образце составляла 15,0 мг/л и 75,0 мг/л, соответственно.

Анализ гормонов в воде проводили с использованием газового хроматографа Agilent 7890A (Agilent, США) с хроматографической колонкой DB-35MS (30м x 0,25мм x 0,25 мкм). Идентификацию гормонов совершали с помощью масс-спектрометрического детектора 5975C (Agilent, США). Экстракцию проводили с помощью автосамплера MPS (Gerstel, Германия). Параметры ввода, разделения и определения аналитов приведены в таблице 3.

Для управления системой газовой хроматографии, регистрации и обработки полученных результатов и данных использовали программное обеспечение Agilent MSD ChemStation (версия 1701EA). Обработка данных включала в себя определение времен удерживания, высот и площадей пиков, а также обработку спектральной информации, полученной с помощью масс-спектрометрического детектора. Для расшифровки полученных масс-спектров использовали библиотеки Wiley 7th edition и NIST'02 (общее количество спектров в библиотеках – более 550 тыс.).

Оптимизация твердофазной микроэкстракции гормонов из водных образцов включала в себя выборы

Таблица 2 – Химические свойства и структурные формулы анализов

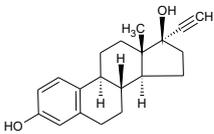
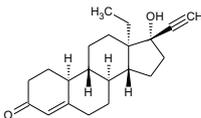
| Название гормона | Структурная формула | Молекулярная масса | CAS-номер | $\log K_{ow}$ | pK_a | m/z |
|------------------|---|--------------------|-----------|---------------|--------|----------|
| Этинилэстрадиол |  | 296 | 57-63-6 | 3,67 | 10,4 | 213 (99) |
| Норгестрел |  | 312 | 6533-00-2 | 3,5 | 13,09 | 245 (99) |

Таблица 3 – Параметры анализа гормонов в водных образцах методом ТФМЭ/ГХ/МС

| Параметры | Значения |
|--|---|
| Температура устройства для ввода пробы | 240°C |
| Режим ввода пробы | без деления потока |
| Скорость газа-носителя (гелий) | 1 мл/мин (постоянный поток) |
| Температура хроматографирования | 80°C (выдержка 1 мин), нагрев до 200°C со скоростью 40°C/мин, нагрев до 300°C со скоростью 12,5°C/мин (выдержка 10 мин) |
| Режим детектирования | SCAN, m/z 34–950 |
| Время анализа, мин | 22 |
| Время задержки растворителя, мин | 13,0 |
| Время удерживания анализов, мин | Этинилэстрадиол - 15,0 ($\pm 0,05$) Норгестрел - 15,6 ($\pm 0,02$) |

экстракционного покрытия, времени и температуры экстракции, и установление влияния добавления хлорида натрия. Все анализы проводили в двух параллелях.

2.2 Выбор оптимального экстракционного покрытия

В ходе проведения исследований по выбору оптимального экстракционного покрытия использовали следующие типы волокон:

- 100 мкм Полидиметилсилоксан (ПДМС);
- 50/30 мкм Дивинилбензол/Карбоксен/Полидиметилсилоксан (ДВБ/КАР/ПДМС);
- 65 мкм Полидиметилсилоксан/Дивинилбензол (ПДМС/ДВБ);
- 85 мкм Карбоксен/Полидиметилсилоксан (КАР/ПДМС), (Supelco, США).

Экстракцию гормонов проводили при 80°C в течение 20 мин, время преинкубации 10 мин. Время десорбции анализов в газовом хроматографе составило 10 мин.

2.3 Выбор оптимальной температуры экстракции

Эндокринные деструкторы обладают высокой температурой кипения, следовательно, для образования паровой фазы исследуемых анализов над образцом, необходимы температуры, значительно превышающие комнатную. В ходе оптимизации были опробованы следующие значения температур: 70, 80 и 90°C. Для проведения анализа использовали следующие параметры: экстракционное покрытие – 100 мкм ПДМС; время экстракции 20 мин; время преинкубации 10 мин; время десорбции 10 мин.

2.4 Выбор оптимального времени экстракции

Для установления оптимального времени экстракции гормонов из водного образца методом ТФМЭ были апробированы следующие времена: 5, 10, 15, 20 и 25 мин. Оптимизацию проводили при следующих параметрах: экстракционное покрытие – 100 мкм ПДМС; температура экстракции 80°C; время преинкубации 20 мин; время десорбции 10 мин.

2.5 Установление влияния добавки соли и pH раствора на ТФМЭ этинилэстрадиола и норгестрела из водных образцов

Добавление соли влияет на процесс экстракции органических соединений из водного образца. Солевой эффект основывается на действии сильного электролита, такого как NaCl, который повышает ионную силу раствора и способствует более интенсивному переходу органических соединений в газовую фазу. Для определения влияния добавки соли на процесс экстракции были взяты разные массы NaCl: 0,5; 1; 1,5 и 2 г. Экстракцию анализов проводили при следующих параметрах: экстракционное покрытие – 100 мкм ПДМС; температура экстракции 80 °С; время экстракции 20 мин; время десорбции 10 мин.

3. Результаты и обсуждения

3.1 Выбор оптимального экстракционного покрытия и температуры экстракции этинилэстрадиола и норгестрела

По результатам анализа водных образцов, загрязненных исследуемыми гормонами, установлено, что экстракционное покрытие на основе 100 мкм ПДМС обеспечивает наибольшую эффективность экстракции анализов из водного образца (рисунок 1 А).

Экстракционное покрытие на основе КАР/ПДМС является волокном адсорбционного типа и обеспечивает экстракцию биполярных соединений с молекулярными массами 30-225 [36]. Поскольку эндокринные деструкторы (этинилэстрадиол и норгестрел) – это соединения с довольно высокими молекулярными массами (296 и 312, соответственно), волокно на основе КАР/ПДМС не обеспечивает извлечение таких соединений.

Тройное волокно на основе ДВБ/КАР/ПДМС является адсорбционным волокном, которое позволяет в основном экстрагировать полярные летучие и полунлетучие

соединения с молекулярными массами от 40 до 275 и имеющие различные свойства (C_2-C_{20}) [36]. Данное волокно с тройным покрытием также оказалось менее эффективным для экстракции гормонов из газовой фазы, так как аналиты имеют большие молекулярные массы и являются неполярными соединениями.

По сравнению с волокнами на основе КАР/ПДМС и ДВБ/КАР/ПДМС, волокно на основе ПДМС/ДВБ показало значительно лучшую эффективность извлечения эндокринных деструкторов из газовой фазы, что обусловлено селективностью волокна к неполярным соединениям с большими молекулярными массами.

Экстракционное покрытие на основе ПДМС/ДВБ относится к адсорбционному типу волокон, обеспечивающих экстракцию средне полярных соединений с молекулярными массами 50-300 [36].

Наилучшую экстракционную способность гормонов показало волокно на основе ПДМС, что обусловлено составом полимерного покрытия ПДМС. Волокно на основе ПДМС является абсорбционным волокном и обеспечивает экстракцию летучих и полунлетучих аналитов с молекулярными массами 60-275 [36]. Данное волокно позволяет веществам с большими молекулярными массами легко проникать из газовой фазы в полимерное покрытие.

Таким образом, наиболее селективным экстракционным покрытием для анализа этинилэстрадиола и норгестрела в воде методом ТФМЭ над образцом является волокно на основе 100 мкм ПДМС.

Результаты эксперимента (рисунок 1 Б), представленные в виде графика зависимости площади пика аналитов от температуры экстракции, показали, что с повышением температуры экстракции с 70 до 90 градусов повышается степень извлечения исследуемых аналитов. Температура 90°С для этинилэстрадиола и норгестрела обеспечивает максимальное значение отклика и увеличивает отклик гормонов в 10 раз. Во избежание увеличения давления

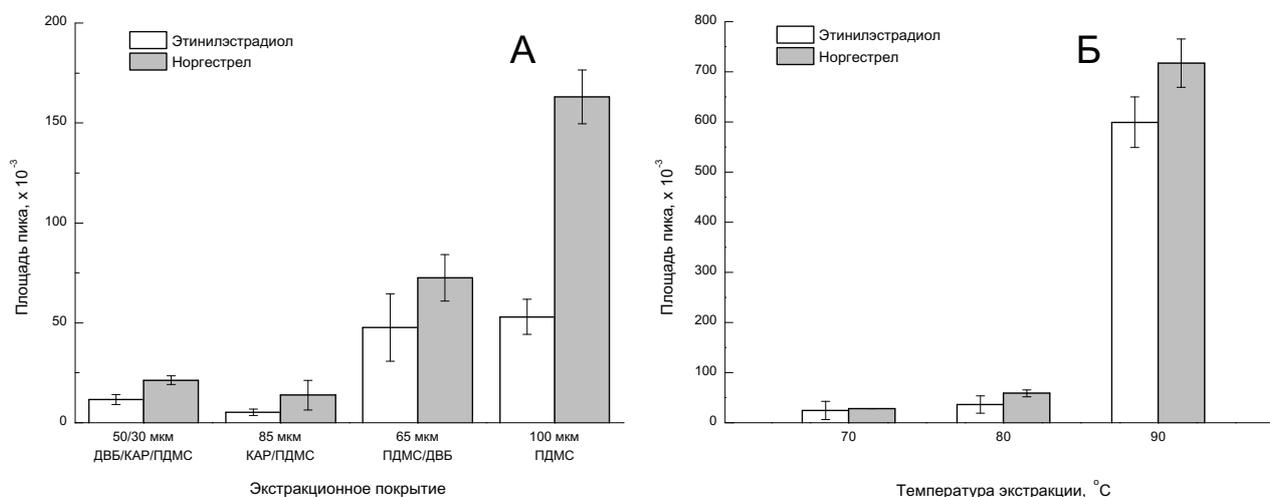


Рисунок 1 – Выбор оптимального экстракционного покрытия и температуры для ТФМЭ этинилэстрадиола и норгестрела из водных образцов

паров воды в виае при температуре 90°C необходимо уменьшить время экстракции, либо проводить ТФМЭ этинилэстрадиола и норгестрела из воды при температуре 80°C при времени экстракции 35 минут.

3.2 Выбор оптимального времени экстракции

Согласно полученным результатам (рисунок 2), увеличение времени экстракции приводит к возрастанию отклика гормонов. Максимальный отклик исследуемых гормонов достигается при 35 минутах экстракции. Однако при анализе реальных водных образцов следует учитывать влияние различных факторов, таких как эффект матрицы и присутствие других веществ в образце, которые могут быть летучими соединениями, ухудшающими извлечение целевых гормонов при длительной экстракции. В связи с этим при анализе гормонов принято проводить экстракцию при 35 мин, для максимального извлечения эндокринных деструкторов.

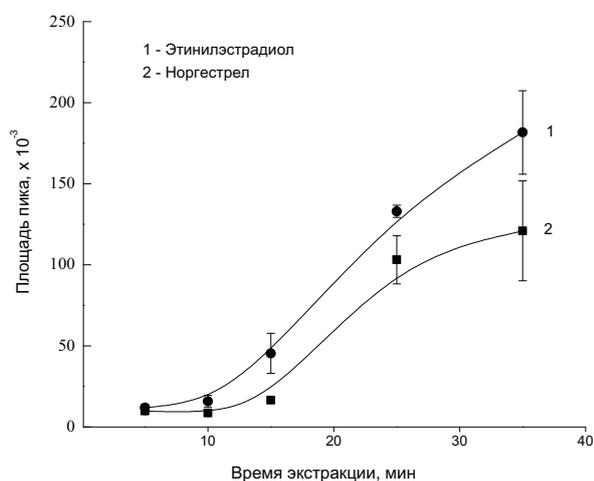


Рисунок 2 – Зависимость площадей пиков эндокринных деструкторов от времени экстракции

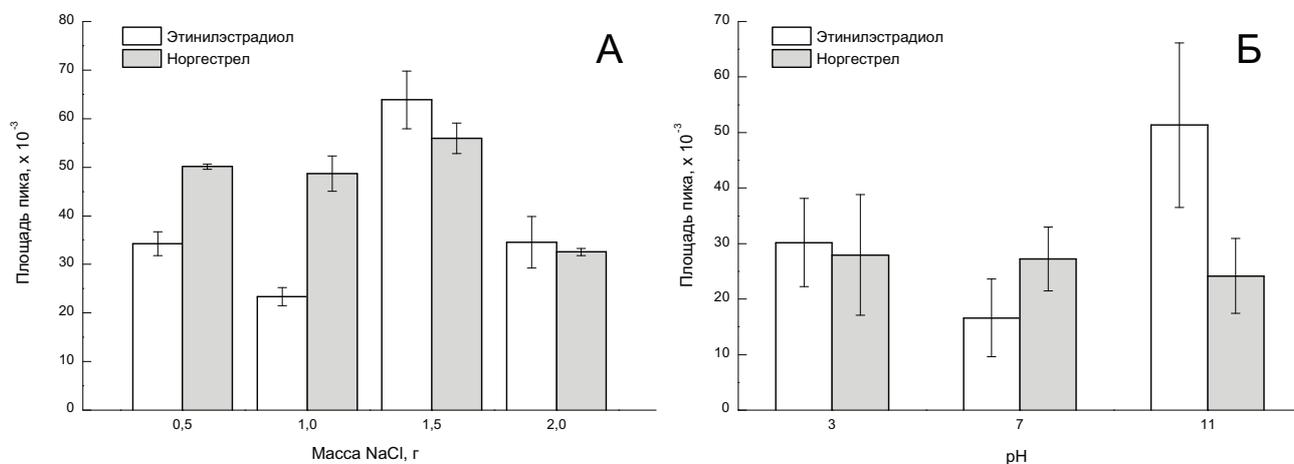


Рисунок 3 – Влияние добавки соли и pH раствора на ТФМЭ этинилэстрадиола и норгестрела

3.3 Изучение влияния добавки соли и pH воды на ТФМЭ этинилэстрадиола и норгестрела

Добавление соли значительно улучшает и ускоряет процесс перехода исследуемых гормонов в газовую фазу. Однако добавление 2 г соли к исследуемым растворам привело к спаду отклика аналитов на 25%, что можно объяснить ограниченной растворимостью хлорида натрия в воде (около 31,0 г в 100 мл при температуре экстракции в 80°C). При превышении значения растворимости хлорида натрия в образце образуется твердая фаза соли, которая может задерживать на своей поверхности молекулы анализируемого вещества, не давая им перейти в газовую фазу. Добавление 2 г соли к образцу значительно превышает растворимость хлорида натрия в воде, тем самым ухудшая процесс извлечения исследуемых гормонов (рисунок 3 А).

При изучении влияния pH водного раствора на ТФМЭ гормонов было показано, что pH раствора не оказывает особого влияния на процесс твердофазной микроэкстракции этинилэстрадиола и норгестрела (рисунок 3 Б).

При добавлении 1,5 г соли к образцу воды образуется насыщенный раствор соли, позволяющий наиболее полно извлечь целевые аналиты. В связи с этим, принято добавлять 1,5 г соли при анализе водных образцов на содержание гормонов, не контролируя pH раствора.

На рисунке 4 представлена хроматограмма этинилэстрадиола и норгестрела в режиме сканирования (SCAN) в диапазоне масс от 34 до 950 а.е.м. Пределы обнаружения (сигнал/шум=3) для этинилэстрадиола и норгестрела составляют 0,56 и 2,14 мг/л, соответственно.

3.4 Анализ образцов питьевой воды с применением оптимизированных параметров твердофазной микроэкстракции

Для анализа образцов питьевой воды на содержание эндокринных деструкторов применяли оптимизированные

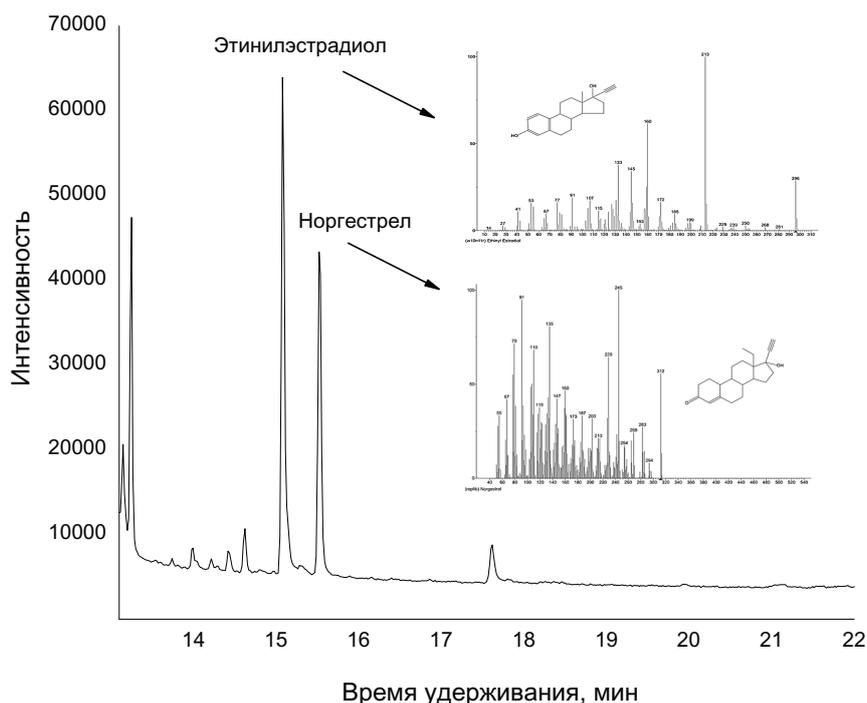


Рисунок 4 – ГХ-МС хроматограмма полученная при анализе водного образца с содержанием 1,5 г NaCl

параметры твердофазной микроэкстракции: экстракционное покрытие на основе 100 мкм полидиметилсилоксана, время преинкубации – 10 мин, время экстракции – 35 мин, температура экстракции 90°C, время десорбции – 10 мин.

Согласно стандартам качества, в питьевой воде содержание хлорид-ионов не должно превышать 350 мг/л. Даже при максимально допустимом показателе содержание хлорид-ионов в образцах питьевой воды остается недостаточным для получения эффективного «солевого эффекта» при твердофазной микроэкстракции эндокринных деструкторов. Результаты определения хлорид-ионов анализируемых образцах питьевой воды, отобранных в городах Алматы и Тараз, методом титрования азотной кислотой ртутью в присутствии индикатора дивинилкарбазона показали наличие хлоридов в количестве 20-50 мг/л. В связи с этим, к образцам питьевой воды перед анализом методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием добавляли 1,5 г соли.

Результаты анализа образцов питьевой воды, отобранных в городах Алматы и Тараз, показали отсутствие эндокринных деструкторов в данных образцах. Однако следует учитывать тот факт, что данные образцы представляют собой пробы питьевой воды, подвергающейся нескольким стадиям очистки от всевозможных загрязнителей.

4. Заключение

Результаты исследования показали, что метод ТФМЭ позволяет определить синтетические стероидные гормоны – этинилэстрадиол и норгестрел, в модельных

водных образцах. Оптимальные параметры твердофазной микроэкстракции этинилэстрадиола и норгестрела из газовой фазы над образцом питьевой воды: экстракционное покрытие – 65 мкм ДВБ/ПДМС, температура экстракции – 80°C, время экстракции – 20 мин, масса добавленной соли – 1,5 г.

При апробации метода на образцах питьевой воды этинилэстрадиол и норгестрел обнаружены не были, что может быть связано с проведением очистки питьевой воды.

В связи с тем, что в настоящее время спрос на лекарства со стероидными гормонами возрастает, существует риск фальсификации, т.е. замены дорогих компонентов более дешевыми или снижение содержания необходимого компонента лекарства. С помощью оптимизированных параметров твердофазной микроэкстракции гормонов и масс-спектрометрического детектора можно проводить качественный анализ лекарственных препаратов на основе этинилэстрадиол и норгестрел для установления их подлинности.

Благодарности

Данное исследование проведено в рамках проекта 5155/ГФ4 «Разработка методической базы для выявления эндокринных деструкторов в водных ресурсах Республики Казахстан» при поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан.

Список литературы

- 1 Singh B., Kumar A., Malik A. K. Recent advances in sample preparation methods for analysis of endocrine disruptors from various matrices // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. – 2014. – Vol. 44(3). – P. 255-269.
- 2 Azzouz A., Ballesteros E. Trace analysis of endocrine disrupting compounds in environmental water samples by use of solid-phase extraction and gas chromatography with mass spectrometry detection // *Journal of Chromatography A*. – 2014. – Vol. 1360. – P. 248-257.
- 3 Mansilha C., Melo A., Rebelo H., Ferreira I.M.P.L.V.O, Pinho O., Domingues V., Pinho C., Gameiro P. Quantification of endocrine disruptors and pesticides in water by gas chromatography–tandem mass spectrometry. Method validation using weighted linear regression schemes // *Journal of Chromatography A*. – 2010. – Vol. 1217. – P. 6681–6691.
- 4 Tan B.L.L., Hawker D.W., Muller J. F., Tremblay L.A., Chapman H. F. Stir bar sorptive extraction and trace analysis of selected endocrine disruptors in water, biosolids and sludge samples by thermal desorption with gas chromatography–mass spectrometry // *Water Research*. – 2008. – Vol.42. - P. 404-412.
- 5 Gilbert N. Drug-pollution law all washed up // *Nature*. – 2012. – Vol. 491, Is. 7425. – P. 503-504. Web-page: <http://www.nature.com/news/drug-pollution-law-all-washed-up-1.11854>
- 6 В важном докладе ООН изучены последствия воздействия на людей химических веществ, разрушающих гормоны // Центр СМИ Всемирной организации здравоохранения. – 2013. http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2013/hormone_disrupting_20130219/ru/
- 7 Huang C., Sedlak D. Analysis of estrogenic hormones in municipal wastewater effluent and surface water using enzyme-linked immunosorbent assay and gas chromatography/tandem-mass spectrometry // *Environmental Toxicology and Chemistry*. – 2001. – Vol. 20(1). – P. 133-139.
- 8 Li Z., Wang S., Alice Lee N., Allan R. D., Kennedy I.R. Development of a solid-phase extraction–enzyme-linked immunosorbent assay method for the determination of estrone in water // *Analytica Chimica Acta*. – 2004. – Vol. 503(2). – P. 171-177.
- 9 Desbrow C., Routledge E. J., Brighty G. C., Sumpter J. P., Waldock M. Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 1. Chemical fractionation and in vitro biological screening // *Environmental Science and Technology*. – 1998. – Vol. 32(11). – P. 1549-1558.
- 10 Larsson D.G.J., Adolfsson-Erici M., Parkkonen J., Pettersson M., Berg A.H., Olsson P.E., Förlin L. Ethinyloestradiol - An undesired fish contraceptive? // *Aquatic Toxicology*. – 1999. – Vol. 45(2-3). – P. 91-97.
- 11 Rodgers-Gray T.P., Jobling S., Morris S., Kelly C., Kirby S., Janbakhsh A., Harries J.E., Waldock M.J., Sumpter J.P., Tyler C.R. Long-term temporal changes in the estrogenic composition of treated sewage effluent and its biological effects on fish // *Environmental Science and Technology*. – 2000. – Vol. 34(8). – P. 1521-1528.
- 12 Barber L.B., Brown G.K., Zaugg S.D. Potential endocrine disrupting organic chemicals in treated municipal wastewater and river water // *ACS Symposium Series*. – 1999. – Vol. 747. – P. 97-123.
- 13 Siegener R., Chen R.F. Detection of pharmaceuticals entering Boston Harbor // *ACS Symposium Series*. – 2000. – Vol. 747. – P. 125-132.
- 14 Kuch H. M., Ballschmiter K. Determination of endogenous and exogenous estrogens in effluents from sewage treatment plants at the ng/L-level // *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. – 2000. – Vol. 366(4). – P. 392-395.
- 15 Johnson C., Belfroid A., Di Corcia A. Estimating steroid oestrogen inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent // *Science of the Total Environment*. – 2000. – Vol. 256(2-3). – P. 163-173.
- 16 Jones-Lepp T.L., Alvarez D.A., Petty J.D., Huckins J.N. Polar organic chemical integrative sampling and liquid chromatography-electrospray/ion-trap mass spectrometry for assessing selected prescription and illicit drugs in treated sewage effluents // *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. – 2004. – Vol. 47(4). – P. 427-439.
- 17 Ternes T.A., Stumpf M., Mueller J., Haberer K., Wilken R.D., Servos M. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - I. Investigations in Germany, Canada and Brazil // *Science of the Total Environment*. – 1999. – Vol. 225(1-2). – P. 81-90.
- 18 Voulvoulis N. Methods for the determination of endocrine disrupters. In: *Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes*. CRC Press LLC, NY. – 2003. – Ch. 3. – P. 59-101.
- 19 Labadie P., Budzinski H. Development of an analytical procedure for determination of selected estrogens and progestagens in water samples // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2005. – Vol. 381(6). – P. 1199-1205.
- 20 Jeannot R., Sabik H., Sauvard E., Dagnac T., Dohrendorf K. Determination of endocrine-disrupting compounds in environmental samples using gas and liquid chromatography with mass spectrometry // *Journal of Chromatography A*. – 2002. – Vol. 974(1-2). – P. 143-159.
- 21 Xiao X.Y., McCalley D.V., McEvoy J. Analysis of estrogens in river water and effluents using solid-phase extraction and gas chromatography-negative chemical ionisation mass spectrometry of the pentafluorobenzoyl derivatives // *Journal of Chromatography A*. – 2001. – Vol. 923(1–2). – P. 195-204.

- 22 Braun P., Moeder M., Schrader S., Popp P., Kusch P., Engewald W. Trace analysis of technical nonylphenol, bisphenol A and 17[alpha]-ethinylestradiol in wastewater using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry // *Journal of Chromatography A*. – 2003. – Vol. 988(1). – P. 41-51.
- 23 Noppe H. et al. Occurrence of estrogens in the Scheldt estuary: A 2-year survey // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2007. – Vol. 66(1). – P. 1-8.
- 24 Mol H. G., Sunarto S., Steijger O. M. Determination of endocrine disruptors in water after derivatization with N-methyl-N-(tert-butyl)dimethyltrifluoroacetamide) using gas chromatography with mass spectrometric detection // *Journal of Chromatography A*. – 2000. – Vol. 879 (1). – P. 97-112.
- 25 Labadie P., Budzinski H. Determination of steroidal hormone profiles along the Jalle d'Eysines River (near Bordeaux, France) // *Environmental Science and Technology*. – 2005. – Vol. 39(14). – P. 5113-5120.
- 26 Stanford B. D., Weinberg H. S. Isotope dilution for quantitation of steroid estrogens and nonylphenols by gas chromatography with tandem mass spectrometry in septic, soil, and groundwater matrices // *Journal of Chromatography A*. – 2007. – Vol. 1176(1-2). – P. 26-36.
- 27 Florez Menendez J. C., Fernandez Sanchez M. L., Sanchez Uria J. E., Fernandez Martenez E., Sanz-Medel A. Static headspace, solid-phase microextraction and headspace solid-phase microextraction for BTEX determination in aqueous samples by gas chromatography // *Analytica Chimica Acta*. – 2000. – Vol. 415(1-2). – P. 9–20.
- 28 Fernandez M. P., Ikononou M. G., Buchanan I. An assessment of estrogenic organic contaminants in Canadian wastewaters // *Science of the Total Environment*. – 2007. – Vol. 373(1). – P. 250-269.
- 29 Farahani H., Ganjali M. R., Dinarvand R., Norouzi P. Screening method for phthalate esters in water using liquid-phase microextraction based on the solidification of a floating organic microdrop combined with gas chromatography-mass spectrometry // *Talanta*. – 2008. – Vol. 76(4). – P. 718-723.
- 30 Zhao J.L., Ying G.G., Wang L., Yang J.F., Yang X.B., Yang L.H., Li X. Determination of phenolic endocrine disrupting chemicals and acidic pharmaceuticals in surface water of the Pearl Rivers in South China by gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry // *Science of the Total Environment*. – 2009. – Vol. 407(2). – P. 962-974.
- 31 Martinez C., Ramirez N., Gomez V., Pocurull E., Borrull F. et al. Simultaneous determination of 76 micropollutants in water samples by headspace solid phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry // *Talanta* – 2013. – Vol. 116. – P. 937-945.
- 32 Mousa A., Basheer C., Al-Arfaj AR et al. Application of electro-enhanced solid-phase microextraction for determination of phthalate esters and bisphenol A in blood and seawater samples // *Talanta* – 2013. – Vol. 115. – P. 308-313.
- 33 Boitsov S., Meier S., Klungsoyr J., Svardal A. Gas chromatography–mass spectrometry analysis of alkylphenols in produced water from offshore oil installations as pentafluorobenzoate derivatives // *Journal of Chromatography A*. – 2004. – Vol. 1059. – P. 131-141.
- 34 Cantero M., Rubio S., Pérez-Bendito D. Determination of alkylphenols and alkylphenol carboxylates in wastewater and river samples by hemimicelle-based extraction and liquid chromatography–ion trap mass spectrometry // *Journal of Chromatography A*. – 2006. – Vol. 1120. – P. 260-267.
- 35 Shan X. M., Shen D. H., Wang B. S., Lu B. B., Huang F. Y. Simultaneous determination of bisphenols and alkylphenols in water by solid phase extraction and ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry // *Biomedical and Environmental Sciences* – 2014. – Vol. 27. – P. 471-474.
- 36 Risticvic S., Lord H., Górecki T., Arthur C. L., Pawliszyn J. Protocol for solid-phase microextraction method development // *Nature Protocols*. – 2010. – Vol. 5. – P. 122-139.

References

- 1 Singh B, Kumar A, Malik AK (2014) *Crit Rev Anal Chem* 44:255-269. <http://dx.doi.org/10.1080/10408347.2013.859981>
- 2 Azzouz A, Ballesteros E (2014) *J Chromatogr A* 1360:248-257. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2014.07.059>
- 3 Mansilha C, Melo A, Rebelo H, Ferreira IMPLVO, Pinho O, Domingues V, Pinho C, Gameiro P (2010) *J Chromatogr A* 1217:6681-6691. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2010.05.005>
- 4 Tan BLL, Hawker DW, Muller JF, Tremblay LA, Chapman HF (2008) *Water Research* 42:404-412. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.032>
- 5 Gilbert N (2012) *Nature* 491:503-504. <http://www.nature.com/news/drug-pollution-law-all-washed-up-1.11854>
- 6 Media centre of 'World Health Organization', 19 Feb. (2013) Effects of human exposure to hormone-disrupting chemicals examined in landmark UN report. http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2013/hormone_disrupting_20130219/en/
- 7 Huang C, Sedlak D (2001) *Environ Toxicol Chem* 20:133-139. <http://dx.doi.org/10.1002/etc.5620200114>
- 8 Li Z, Wang S, Alice Lee N, Allan RD, Kennedy IR (2004) *Anal Chim Acta* 503:171-177. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2003.10.026>
- 9 Desbrow C, Routledge EJ, Brighty GC, Sumpter JP, Waldock M (1998) *Environmental Science and Technology* 32:1549-1558. <http://dx.doi.org/10.1021/es9707973>

- 10 Larsson DGJ, Adolfsson-Erici M, Parkkonen J, Pettersson M, Berg AH, Olsson PE, Förlin L (1999) *Aquat Toxicol* 45:91-97. [http://dx.doi.org/10.1016/S0166-445X\(98\)00112-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0166-445X(98)00112-X)
- 11 Rodgers-Gray TP, Jobling S, Morris S, Kelly C, Kirby S, Janbakhsh A, Harries JE, Waldock MJ, Sumpter JP, Tyler CR (2000) *Environmental Science and Technology* 34:1521-1528. <http://dx.doi.org/10.1021/es991059c>
- 12 Barber LB, Brown GK, Zaugg SD (1999) *ACS Symp Ser* 747:97-123. <http://dx.doi.org/10.1021/bk-2000-0747.ch007>
- 13 Siegener R, Chen RF (2000) *ACS ACS Symp Ser* 747:125-132. <http://dx.doi.org/10.1021/bk-2000-0747.ch008>
- 14 Kuch HM, Ballschmiter K (2000) *Fresen J Anal Chem* 366:392-395. <http://dx.doi.org/10.1007/s002160050080>
- 15 Johnson C, Belfroid A, Di Corcia A (2000) *Sci Total Environ* 256:163-173. [http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00481-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00481-2)
- 16 Jones-Lepp TL, Alvarez DA, Petty JD, Huckins JN (2004) *Arch Environ Con Tox* 47:427-439. <http://dx.doi.org/10.1007/s00244-004-3146-6>
- 17 Ternes TA, Stumpf M, Mueller J, Haberer K, Wilken RD, Servos M (1999) *Sci Total Environ* 225:81-90. [http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00334-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00334-9)
- 18 Voulvoulis N (2003) *Methods for the determination of endocrine disrupters*. In: *Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment processes*. CRC Press LLC, NY, USA.
- 19 Labadie P, Budzinski H (2005) *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 381:1199-1205. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-005-3055-1>
- 20 Jeannot R, Sabik H, Sauvard E, Dagnac T, Dohrendorf K (2002) *J Chromatogr A* 974:143-159. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)01240-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(02)01240-2)
- 21 Xiao XY, McCalley DV, McEvoy J (2001) *J Chromatogr A* 923:195-204. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)00955-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(01)00955-4)
- 22 Braun P, Moeder M, Schrader S, Popp P, Kuschk P, Engewald W (2003) *J Chromatogr A* 988:41-51. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)02052-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(02)02052-6)
- 23 Noppe H, Verslycke T, De Wulf E, Verheyden K, Monteyne E, Van Caeter P, Janssen CR, De brabander HF (2007) *Ecotox Environ Safe* 66:1-8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2006.04.005>
- 24 Mol HG, Sunarto S, Steijger OM (2000) *J Chromatogr A* 879:97-112. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00124-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00124-2)
- 25 Labadie P, Budzinski H (2005) *Environmental Science and Technology* 39:5113-5120. <http://dx.doi.org/10.1021/es048443g>
- 26 Stanford BD, Weinberg HS (2007) *J Chromatogr A* 1176:26-36. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2007.10.085>
- 27 Florez Menendez JC, Fernandez Sanchez ML, Sanchez Uria JE, Fernandez Martinez E, Sanz-Medel A (2000) *Anal Chim Acta* 415:9-20. [http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)00862-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670(00)00862-X)
- 28 Fernandez MP, Ikonomou MG, Buchanan I (2007) *Sci Total Environ* 373:250-269. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.11.018>
- 29 Farahani H, Ganjali MR, Dinarvand R, Norouzi P (2008) *Talanta* 76:718-723. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2008.03.002>
- 30 Zhao JL, Ying GG, Wang L, Yang JF, Yang XB, Yang LH, Li X (2009) *Sci Total Environ* 407:962-974. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.09.048>
- 31 Martinez C, Ramirez N, Gomez V, Pocerull E, Borrull F et al (2013) *Talanta* 116:937-945. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2013.07.055>
- 32 Mousa A, Basheer C, Al-Arfaj AR et al (2013) *Talanta* 115:308-313. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2013.05.011>
- 33 Boitsov S, Meier S, Klungsoyr J, Svardal A (2004) *J Chromatogr A* 1059:131-141. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2004.09.084>
- 34 Cantero M, Rubio S, Pérez-Bendito D (2006) *J Chromatogr A* 1120:260-267. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2005.12.048>
- 35 Shan XM, Shen DH, Wang BS, Lu BB, Huang FY (2014) *Biomed Environ Sci* 27:471-474. <http://dx.doi.org/10.3967/bes2014.076>
- 36 Risticevic S, Lord H, Górecki T, Arthur CL, Pawliszyn J (2010) *Nature Protocols* 5:122-139. <http://dx.doi.org/10.1038/nprot.2009.179>

МАЗМҰНЫ – СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| <i>Akbayeva D.N., Tulegenov A.S.</i> Quantum-chemical study of activation of yellow phosphorus by copper (II) chloride..... | 4 |
| <i>Уракаев Ф.Х., Массалимов И.А., Юсупов Т.С., Уралбеков Б.М., Татыкаев Б.Б., Галиева П.А., Кетегенов Т.А., Буркитбаев М.М.</i> Моделирование активационного измельчения частиц ромбической серы в дезинтеграторе..... | 10 |
| <i>Пустолайкина И.А., Кутжанова К.Ж., Стадник И.Л., Курманова А.Ф.</i> Обмен протонами оксиметильного радикала с кислотами и основаниями: полуэмпирическое квантово-химическое исследование | 22 |
| <i>Калкабай Г., Козловский А. Л., Ибрагимова М.А., Шлимас Д. И., Здоровец М.В., Боргеков Д.Б., Тихонов А.В.</i> Исследование влияния геометрии шаблона на кристаллическую структуру Ni – нанотрубок | 34 |
| <i>Бабажанова С.З., Нүрділлаева Р.Н., Мехмет Али Өзлер</i> Ақаба суларды ауыр және түсті металл иондарынан ион алмастырғыш адсорбция әдісімен тазарту | 44 |
| <i>Алимжанова М., Адильбеков Е., Нуржанова Е., Батырбекова С.</i> Определение этинилэстрадиола и норгестрела в воде методом твердофазной микроэкстракции | 52 |

CONTENTS

| | |
|--|----|
| <i>Akbayeva D.N., Tulegenov A.S.</i> Quantum-chemical study of activation of yellow phosphorus by copper (II) chloride..... | 4 |
| <i>Urakaev F.Kh., Massalimov I.A., Yusupov T.S., Uralbekov B.M., Tatykayev B.B., Galiyeva P.A., Ketegenov T.A., Burkitbayev M.M.</i> Simulation of activational grinding for rhombic sulfur particles in a disintegrator (pinned disc mill) | 10 |
| <i>Pustolaikina I.A., Kutzhanova K.Zh., Stadnik I.L., Kurmanova A.F.</i> Proton exchange between oxymethyl radical and acids and bases: semiempirical quantum-chemical study..... | 22 |
| <i>Kalkabay G., Kozlovskiy A.L., Shlimas, D.I. Ibragimova M.A., Sdorovets M.V., Borgekov D.B., Tikhonov A.V.</i> Investigation of effect of template geometry on the crystal structure of Ni nanotubes | 34 |
| <i>Babazhanova S.Z., Nurdillayeva R.N., Mehmet Ali Ozler</i> Wastewater treatment from ions of heavy and non-ferrous metals by ion-exchange adsorption | 44 |
| <i>Alimzhanova M., Adilbekov Ye. , Nurzhanova Ye. , Batyrbekova S.</i> Determination of ethinylestradiol and norgestrel in water using solid-phase microextraction | 52 |

УСПЕЙТЕ ПОДПИСАТЬСЯ НА СВОЙ ЖУРНАЛ

АКЦИЯ!!!

**Каждому подписчику
ПУБЛИКАЦИЯ СТАТЬИ
БЕСПЛАТНО!!!**

- Акция действительна при наличии квитанции об оплате годовой подписки.
- Статья должна соответствовать требованиям размещения публикации в журнале.
- Статья печатается в той серии журнала, на которую подписался автор.
- Все нюансы, связанные с публикацией статьи, обсуждаются с ответственным секретарем журнала.

Издательский дом
«Қазақ университеті»
г. Алматы,
пр. аль-Фараби, 71
8 (727) 377 34 11, 221 14 65

АО «КАЗПОЧТА»
г. Алматы,
ул. Богенбай батыра, 134
8 (727 2) 61 61 12

ТОО «Евразия пресс»
г. Алматы,
ул. Жибек Жолы, 6/2
8 (727) 382 25 11

ТОО «Эврика-пресс»
г. Алматы,
ул. Кожамкулова, 124, оф. 47
8 (727) 233 76 19, 233 78 50