



- кации люизита / Демахин А. Г., Севостьянов В. П., Радюшкин Ю. Г.; заявитель СГУ им. Н. Г. Чернышевского, патентообладатели Демахин А. Г., Севостьянов В. П. № 2001133997/12; заявл. 13.12.2001; опубл. 20.02.2003. 3 с.
10. Демахин А. Г., Олискевич В. В., Шуйский Г. Н., Коцарев В. В., Сильнягин О. А., Кузнецов А. Н. Рекуперация реакционных масс процесса детоксикации люизита // Проблема уничтожения и утилизации ОМП. 2005. № 1. С. 18–24.
11. Демахин А. Г., Олискевич В. В., Сильнягин О. А., Шевченко А. В., Никифоров Г. Е. Технологические аспекты переработки реакционных масс, получаемых при детоксикации люизита, в мышьяксодержащую товарную продукцию // Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 2007. Т. 41, вып. 2. С. 29–31.
12. Демахин А. Г., Олискевич В. В., Сильнягин О. А., Рамазанов К. Р. Процесс получения технического и рафинированного оксида мышьяка // Саратовский военный институт радиационной, химической и биологической защиты : сб. науч. тр. 2006. Вып. 6. С. 88–91.
13. Пат. 2232719 Российская Федерация, МПК 7 C01G28/00, C01B13/14. Способ получения оксида мышьяка особой чистоты / Демахин А. Г. и др.; заявитель СГУ им. Н. Г. Чернышевского, патентообладатели Демахин А. Г., Севостьянов В. П., Косенко С. И. № 2001133998/15; заявл. 13.12.2001; опубл. 20.07.2004. 3 с.
14. Пат. 2163889 Российская Федерация, МПК 7 C01G28/00, C22B30/04. Способ получения оксида мышьяка / Демахин А. Г. и др.; заявитель СГУ им. Н. Г. Чернышевского, Демахин А. Г., Наливайко А. И., Косенко С. И., патентообладатели Демахин А. Г., Севостьянов В. П., Косенко С. И. № 2000104661/02; заявл. 24.02.2000; опубл. 10.03.2001. 3 с.
15. Елисеев Д. А., Демахин А. Г., Чупис В. Н., Олискевич В. В. Процесс переработки продукта детоксикации люизита – арсенита натрия гидролизного в аспекте охраны окружающей среды и экологической безопасности // Теоретическая и прикладная экология. 2008. Т. 4, № 4. С. 103–106.
16. Демахин А. Г., Елисеев Д. А., Кузнецов Н. Н. Физико-химические основы процесса рекуперации продуктов детоксикации люизита в товарную продукцию // Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 2010. Т. 44, вып. 4. С. 122–125.

УДК 541.183

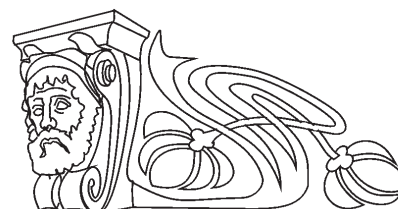
СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ БЕНТОНИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИГИДРОКСОКАТИОНАМИ ЖЕЛЕЗА (III) И АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ «ЗОЛЬ-ГЕЛЬ»

Д. Н. Комов, Н. В. Никитина, И. А. Казаринов

Саратовский государственный университет
E-mail: kazarinovia@mail.ru

Проведено модифицирование природного бентонита полигидрооксикационными железа (III) и алюминия методом «золь-гель». Установлено, что модифицирование природного бентонита полигидрооксикационными железа (III) и алюминия приводит к изменению его химического состава, структурных и сорбционных свойств. Показано, что модифицированные сорбенты являются мелкопористыми (наноструктурными) объектами с преобладанием пор размером 1.5–6.0 нм. Величина удельной поверхности сорбентов зависит от способа модифицирования и количества вводимого модифицирующего компонента (железа (III) или алюминия). Изучена сорбционная способность исследуемых сорбентов по отношению к перманганат-анионам. Установлено, что по форме изотермы адсорбции в этом случае имеют вид изотермы Ленгмюра. Показано, что модифицирование бентонита полигидрооксикационными железа (III) и алюминия приводит к существенному повышению сорбционной емкости по отношению к перманганат-ионам.

Ключевые слова: бентонит, наносорбент, пористая структура, удельная поверхность, сорбция перманганат-иона, полигидрооксикационные.



Sorbents Based on Natural Bentonites Modified with Iron (III) and Aluminum Polyhydroxocations by the Sol-Gel Method

D. N. Komov, N. V. Nikitina, I. A. Kazarinov

Natural bentonite was modified with iron (III) and aluminum polyhydroxocations by the sol-gel technique. This modification of natural bentonite has been found to cause changes in its chemical composition, structural and sorption properties. The modified sorbents are fine-porous (nanostructured) objects with the predominance of 1.5–6.0 nm pore size. The specific surface area of our sorbents depends on the method of modification and the amount of the modifying component introduced (iron (III) or aluminum). The sorption capacity of the sorbents for permanganate anions was studied. The adsorption isotherms in this case are like Langmuir's one by shape. The modification of bentonite with iron (III) and aluminum polyhydroxocations causes a significant increase in its sorption capacity for permanganate ions.

Key words: bentonite, nanosorbent, pore structure, surface area, permanganate ion sorption, polyhydroxocations.



Введение

В настоящее время значительно возрос интерес к созданию новых экологически безопасных сорбентов на основе природных глинистых материалов и алюмосиликатов [1]. В сравнении с другими недорогими адсорбентами, глины и композиционные материалы на их основе имеют более высокую адсорбционную емкость. Бентониты, монтмориллониты, каолиниты, иллиты, хлориты и другие глинистые минералы широко используются из-за их высокой удельной поверхности, химической и механической стабильности, варьирования поверхностных и структурных характеристик и низкой стоимости [2, 3]. Особый интерес вызывают материалы со слоисто-столбчатой структурой, получаемые из природной глины путем ее модифицирования неорганическими полигидроксокатионами [4].

Целью данной работы являлось изучение физико-химических и адсорбционных свойств сорбентов на основе бентонита, модифицированных полигидроксокатионами железа (III) и алюминия.

Экспериментальная часть

Методика получения сорбентов на основе модифицированного бентонита. Модифицирование бентонита проводилось методом интеркалирования, или пилларирования. Метод заключается в обмене межслоевых катионов на полигидроксокомплексные катионы переходных металлов. Внедрение катионов такого типа, действующих как своеобразные опоры, позволяет зафиксировать слои глины на определенном расстоянии, не давая им сблизиться при удалении воды. Поэтому модифицированные таким образом сорбенты называют алюмосиликатами со слоисто-столбчатой структурой, или пиллар-глинами [5].

Полигидроксокомплексы металлов получали гидролизом растворов солей металлов железа (III) и алюминия гидроксидом натрия с последующим старением интеркалирующих растворов, которые смешивали затем с суспензией глины [6].

Получение Fe-модифицированного бентонита по методу «золь-гель». Железомодифицированный бентонит получали по следующей методике. Водную суспензию бентонита (соотношение твердой и жидкой фазы 1:10, pH водной вытяжки суспензии был равен 8) оставляли на сутки для разбухания при комнатной температуре, затем обрабатывали ультразвуком с частотой

22 Гц для лучшего диспергирования частиц глины в течение 3 мин [7]. Интеркалирующий раствор готовили смешиванием 1.0 М растворов FeCl_3 и NaOH ($[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}] = 2.0$) и сутки подвергали старению при комнатной температуре. Полученный после старения золь добавляли в 10%-ную водную суспензию глины в количествах, при которых концентрация железа (III) составляла 3; 5; 10 ммоль $\text{Fe}^{3+}/\text{г}$ глины. Через 24 ч полученный модифицированный бентонит отделяли от жидкой фазы центрифугированием, отмывали водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы и высушивали при комнатной температуре. Затем проводили термообработку при 500°C в течение 2 ч.

Получение Al-модифицированного бентонита по методу «золь-гель». Для получения алюминийсодержащего бентонита интеркалирующий раствор готовили гидролизом 0.2 М растворов AlCl_3 и NaOH ($[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}] = 2.0$; pH 4) при комнатной температуре. Раствор подвергали старению при 50°C в течение 24 ч. При этих условиях происходит образование полигидроксокомплекса $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}\text{H}_2\text{O}_{12}]^{7+}$ [8]. Затем интеркалирующий раствор по каплям добавляли в суспензию глины при соотношениях 3; 5; 10 ммоль $\text{Al}^{3+}/\text{г}$ глины и оставляли на сутки для старения. Отделение, отмывание, высушивание и прокалывание образцов осуществлялось аналогично методике получения железомодифицированных образцов.

Объекты исследования:

– природный бентонит Даш-Салахлинского месторождения (Азербайджан) – образец 1;

– природный бентонит, отожженный при $t = 500^\circ\text{C}$ в течение 1 ч в инертной атмосфере – образец 1-О;

– исходный порошок бентонита, модифицированный полигидроксокатионами железа (III) по методу «золь-гель» – образец, содержащий 5 ммоль $[\text{Fe}^{3+}]/\text{г}$ бентонита: Fe_5, и образцы, содержащие 3; 5; 10 ммоль $[\text{Fe}^{3+}]/\text{г}$ бентонита и отожженные при $t = 500^\circ\text{C}$ в течение 1 ч в инертной атмосфере: Fe_3-О; Fe_5-О; Fe_10-О соответственно;

– исходный порошок бентонита, модифицированный полигидроксокатионами алюминия по методу «золь-гель» – образец, содержащий 5 ммоль $\text{Al}^{3+}/\text{г}$ бентонита: Al_5, и образцы, содержащие 3; 5; 10 ммоль $\text{Al}^{3+}/\text{г}$ бентонита и отожженные при $t = 500^\circ\text{C}$ в течение 1 ч в инертной атмосфере: Al_3-О; Al_5-О; Al_10-О соответственно;



Результаты и их обсуждение

Химический состав модифицированных сорбентов на основе бентонита. В табл. 1 приведены данные о химическом составе образцов сорбентов, модифицированных полигидроксикомплексами железа (III) и алюминия

по методу «золь-гель». Количественный анализ элементного состава производился на энергодисперсионном рентгеновском флуоресцентном спектрометре EDX-720 (SHIMADZU, Япония) методом калибровочных кривых и фундаментальных параметров.

Таблица 1

Химический состав модифицированных по методу «золь-гель» образцов сорбентов на основе бентонита

Химический элемент	Содержание химического элемента в образце, %						
	Природный бентонит (образец 1)	Образец Fe_3-O (3 ммоль [Fe ³⁺]/1г)	Образец Fe_5-O (5 ммоль [Fe ³⁺]/1г)	Образец Fe_10-O (10 ммоль [Fe ³⁺]/1г)	Образец Al_3-O (3 ммоль [Al ³⁺]/1г)	Образец Al_5-O (5 ммоль [Al ³⁺]/1г)	Образец Al_10-O (10 ммоль [Al ³⁺]/1г)
Al	8	7	9	7	12	16	18
Fe	23	29	33	45	22	17	19
Si	45	41	45	37	43	47	47
Ca	17	17	8	6	16	12	10
K	5	5	4	4	5	5	4
Ti	2	2	1	1	2	2	2

Из данных табл. 1 видно, что увеличение концентрации модифицирующего компонента приводит к повышению концентрации соответствующего элемента в образце бентонита. Это повышение происходит в результате замещения обменных катионов глины, в частности катионов кальция.

Изучение минерального состава модифицированных образцов сорбентов. Образец 1 (исходный порошок бентонита), образец Fe_5-O (исходный бентонит, модифицированный гидроксидом железа (III) (5 ммоль Fe/г бентонита) и

отожженный при $t = 500^\circ\text{C}$ в течение 1 ч), образец Al_5-O (исходный бентонит, модифицированный гидроксидом алюминия (5 ммоль Al/г бентонита) иотожженный при $t = 500^\circ\text{C}$ в течение 1 ч) были подвергнуты рентгенофазовому анализу (рис. 1). Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-4. В качестве источника рентгеновского излучения служила трубка БСВ-6 с медным $K\alpha$ -излучением. Для анализа дифрактограмм использовалась база данных PCPDFWIN, v. 2.02, 1999, Международного центра по дифракционным данным (JCPDS).

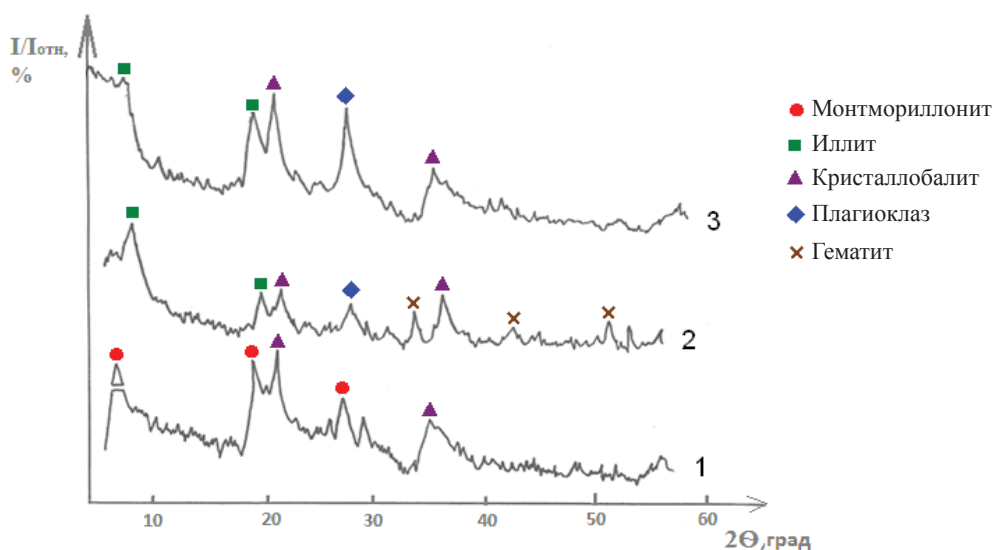


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов сорбентов, модифицированных полигидроксикомплексами железа (III) и алюминия: 1 – образец 1; 2 – образец Fe_5-O; 3 – образец Al_5-O



В результате комплексного исследования качественного минерального состава бентонита методом рентгенофазового анализа установлено, что основным минералом исходного бентонита является монтмориллонит. На рентгенограмме, представленной на рис. 1, монтмориллонит диагностируется наличием серии типичных рефлексов в области $2\theta = 6.40^\circ$, $2\theta = 20.20^\circ$ и $2\theta = 26.80^\circ$. Установлено также присутствие кристаллоалита, плагиоклаза, гидрослюда.

Из анализа дифрактограмм модифицированных образцов видно, что исчезают рефлексы, характерные для монтмориллонита, вместо них появляются рефлексы иллита (гидрослюда). В случае Fe-модифицированного бентонита на дифрактограмме появляются рефлексы, соответствующие структуре гематита – Fe_2O_3 в области $2\theta=24^\circ$, $2\theta=33.50^\circ$, $2\theta=35.80^\circ$ и др. В Al-модифицированном образце оксидных фаз Al_2O_3 обнаружено не было, в связи с чем можно предположить, что алюминий вошел в структуру алюмосиликата.

Пористая структура сорбентов. Результаты изучения пористой структуры бентонитовой глины и сорбентов на ее основе представлены в табл. 2. Из данных табл. 2 видно, что модифицирование бентонита полигидроксикомплексами алюминия и железа (III) приводит к увеличению числа микро- и мезопор и уменьшению числа макропор в сравнении с исходным бентонитом. Большая часть пор всех модифицированных образцов приходится на поры размером 1.5–6.0 нм. Таким образом, исследуемые модифицированные сорбенты относятся к категории наноструктурных объектов. В обоих случаях с увеличением концентрации модифицирующего элемента в образце происходит увеличение удельной поверхности, ее максимальное значение приходится на соотношение 5 ммоль Fe(Al)/г бентонита (образцы Fe_5-O и Al_5-O). Дальнейшее повышение концентрации модифицирующей добавки в бентоните негативно сказывается на величине удельной поверхности.

Таблица 2

Основные характеристики пористой структуры* модифицированных по методу «золь-гель» полигидроксикомплексами железа (III) и алюминия сорбентов на основе бентонита

Образец сорбента	Удельная поверхность $S_{уд}$, м ² /г	Общий объем пор $V_{пор}$, см ³ /г	Распределение пор по радиусам, %			
			1.5–2.0 нм	2.0–4.0 нм	4.0–8.0 нм	10.0–52.0 нм
1 (исходный порошок бентонита)	51	0.061	9	21	21	49
1_О (исходный порошок бентонита, отжиг $t = 550^\circ C$)	37	0.092	6	16	23	55
Fe_3-O	31	0.119	17	39	27	17
Fe_5-O	39	0.139	17	39	22	22
Fe_10-O	33	0.101	17	39	22	22
Al_3-O	60	0.118	17	39	22	22
Al_5-O	75	0.092	18	41	23	17
Al_10-O	69	0.060	21	37	21	21
Fe_5	73	0,141	17	39	22	22
Al_5	105	0,097	18	41	23	17

Примечание. *Структурные характеристики (величина удельной поверхности, пористая структура, распределение пор по радиусам) образцов определяли по низкотемпературной адсорбции азота на быстродействующем анализаторе сорбции газов Quantachrome NOVA (США).

Al-модифицированные образцы сорбентов, отожженные при $500^\circ C$ (Al_3-O, Al_5-O, Al_10-O), обладают более высокой удельной поверхностью, чем Fe-модифицированные сорбенты. Отожженные Fe-модифицированные сорбенты (Fe_3-O, Fe_5-O, Fe_10-O) имеют удельную поверхность даже ниже, чем

удельная поверхность прокаленного при $550^\circ C$ природного бентонита (образец 1-O). Максимальное значение $S_{уд}$ для отожженного Al-модифицированного бентонита составляет $75 \text{ м}^2/\text{г}$, для отожженного Fe-модифицированного бентонита – $39 \text{ м}^2/\text{г}$. Для сравнения, $S_{уд}$ исходного бентонита составляет $51 \text{ м}^2/\text{г}$. Образцы Fe_5



(Fe-модифицированный бентонит, 5 ммоль Fe³⁺/г) и Al_5 (Al-модифицированный бентонит, 5 ммоль Al³⁺/г), которые не подвергались термической обработке, имеют более высокие значения величины удельной поверхности – 73 и 105 м²/г соответственно.

Таким образом, модифицирование природного бентонита полигидроксикомплексами железа (III) и алюминия приводит к увеличению числа микро- и мезопор и к повышению величины удельной поверхности сорбентов до 73 и 105 м²/г, соответственно, против 51 м²/г – у исходного бентонита. Однако высокотемпературный отжиг существенно снижает величину удельной поверхности у сорбентов, модифицированных железом и в незначительной степени – у сорбентов, модифицированных алюминием.

Изучение сорбционных характеристик модифицированных сорбентов на основе бентонита. В качестве тестирующего аниона при изучении сорбции модифицированными сорбентами на основе бентонита, полученными по методу «золь-гель», был выбран перманганат-ион. Данные по кинетике сорбции перманганат-ионов на исходном бентоните приведены на рис. 2. Из рис. 2 следует, что насыщение поверхности исследуемых сорбентов перманганат-анионами происходит в течение 2 ч. Поэтому в дальнейшем при снятии изотерм сорбции время

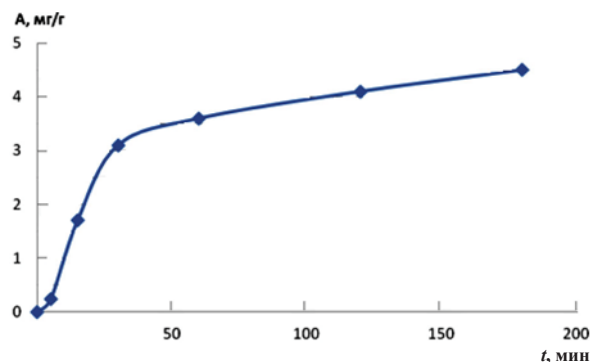


Рис. 2. Кинетическая кривая поглощения перманганат-ионов (исходная концентрация раствора 158 мг/л) в нейтральной среде природным сорбентом (образец 1 – исходный порошок бентонита)

установления адсорбционного равновесия составляло 2 ч.

На рис. 3 приведены изотермы сорбции перманганат-ионов в нейтральной среде на исследуемых сорбентах: на образце 1 – исходный порошок бентонита, на образцах Fe_3-O, Al_5-O и Al_5. Как видно из рис. 3, полученные изотермы сорбции перманганат-ионов по типу можно отнести к изотерме Ленгмюра:

$$A = A_{\infty} \cdot (K \cdot C_{\text{равн}} / (1 + K \cdot C_{\text{равн}})), \quad (1)$$

где A_{∞} – предельная величина сорбции, K – константа сорбционного равновесия, $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация аниона в растворе.

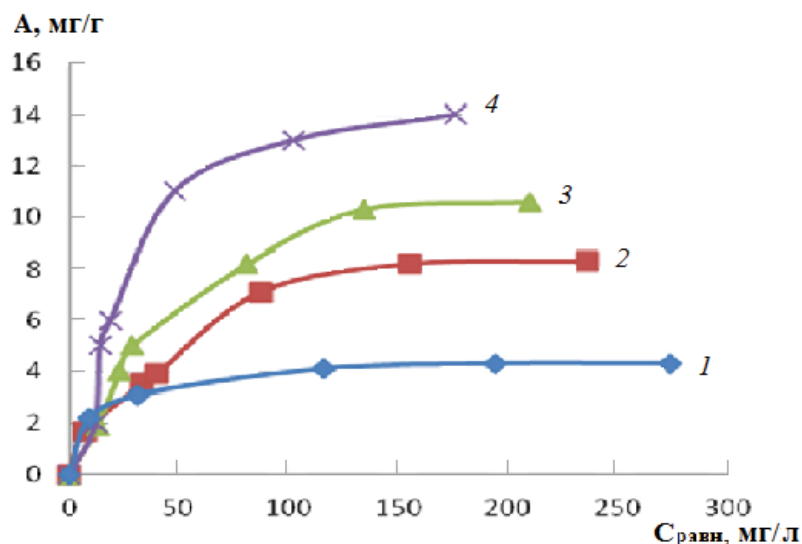


Рис. 3. Изотермы сорбции перманганат-ионов в нейтральной среде на исследуемых сорбентах: 1 – образец 1 – исходный порошок бентонита; 2 – на образце Fe_3-O – бентоните, модифицированном железом (III) (3 ммоль [Fe³⁺]/г бентонита) и отожженном при $t = 500$ °С в течение 1 ч в инертной атмосфере; 3 – на образце Al_5-O – бентоните, модифицированном алюминием (5 ммоль [Al³⁺]/г бентонита) и отожженном при $t = 500$ °С в течение 1 ч в инертной атмосфере; 4 – на образце Al_5 – бентоните, модифицированном алюминием (5 ммоль [Al³⁺]/г бентонита), неотожженном



Обработка полученных изотерм сорбции в соответствии с уравнением Ленгмюра в обратных координатах:

$$1/A = 1/A_{\infty} + (1/A_{\infty}K) \cdot 1/C_{равн} \quad (2)$$

позволила оценить величину максимальной сорбционной емкости исследуемых сорбентов на

основе бентонита, модифицированных по методу «золь-гель» полигидроксикомплексами железа (III) и алюминия (рис. 4).

Определенные значения максимальной сорбционной емкости для исследуемых сорбентов представлены в табл. 3.

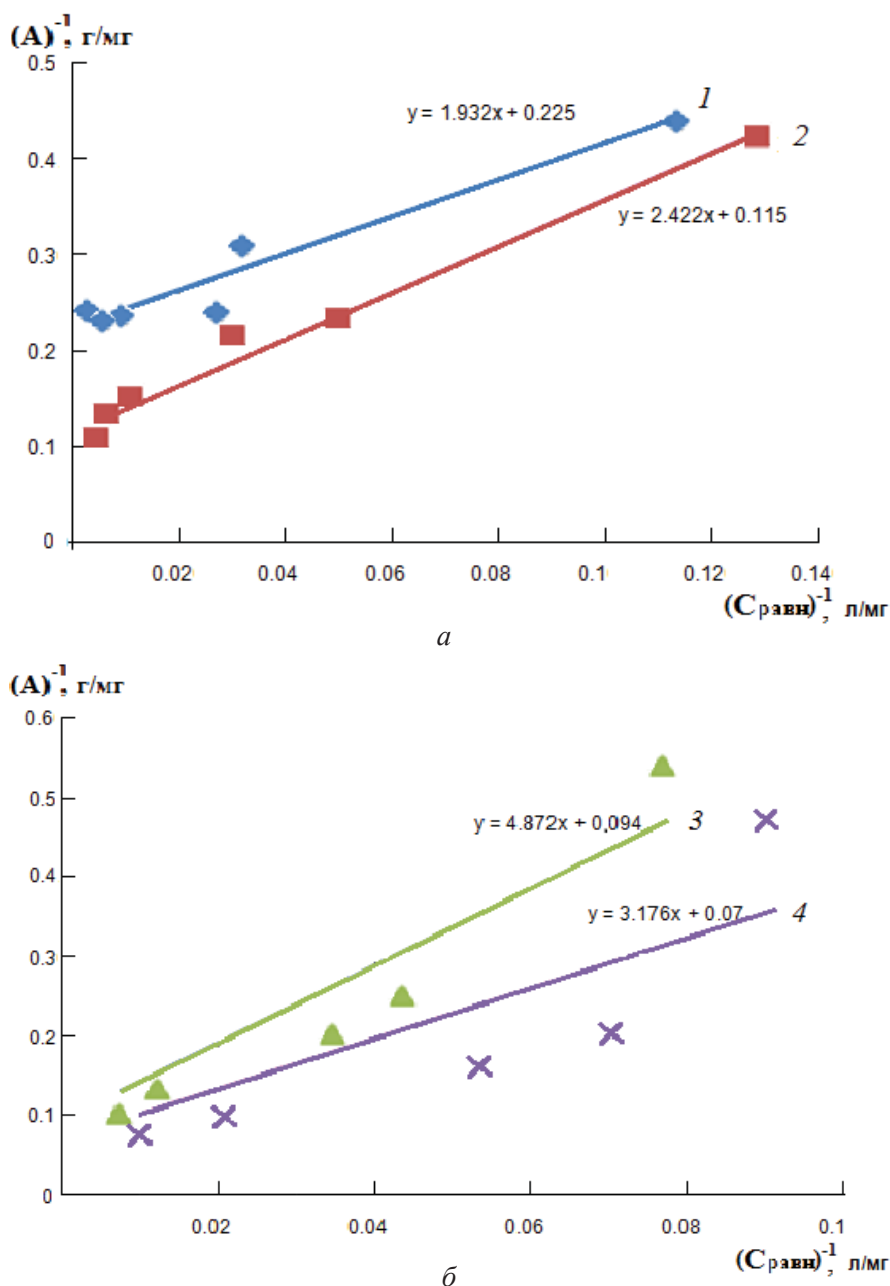


Рис. 4. Изотермы сорбции перманганат-ионов в нейтральной среде на сорбентах: 1 – исходном порошке бентонита (образец 1); 2 – на образце Fe_3-O – бентоните, модифицированном железом (III) (3 ммоль [Fe³⁺]/г бентонита) и отожженном при $t = 500$ °C в течение 1 ч в инертной атмосфере; 3 – на образце Al_5-O – бентоните, модифицированном алюминием (5 ммоль [Al³⁺]/г бентонита) и отожженном при $t = 500$ °C в течение 1 ч в инертной атмосфере; 4 – на образце Al_5 – бентоните, модифицированном алюминием (5 ммоль [Al³⁺]/г бентонита), неотожженном, представленные в обратных координатах в соответствии с уравнением Ленгмюра



Таблица 3

Значения максимальной сорбционной емкости для исследуемых сорбентов на основе бентонита, модифицированных по методу «золь-гель» полигидроксикомплексами железа (III) и алюминия

Образец сорбента	A_{∞} , мг/г
1 (исходный бентонит)	4.4
Fe_3-O (3 ммоль $[Fe^{3+}]$ /г бентонита, отожженный при 500°C)	8.5
Fe_5-O (5 ммоль $[Fe^{3+}]$ /г бентонита, отожженный при 500°C)	8.7
Fe_10-O (10 ммоль $[Fe^{3+}]$ /г бентонита, отожженный при 500°C)	6.7
Al_3-O (3 ммоль $[Al^{3+}]$ /г бентонита, отожженный при 500°C)	8.5
Al_5-O (5 ммоль $[Al^{3+}]$ /г бентонита, отожженный при 500°C)	10.6
Al_10-O (10 ммоль $[Al^{3+}]$ /г бентонита, отожженный при 500°C)	8.5
Al_5 (5 ммоль $[Al^{3+}]$ /г бентонита)	14.5

Как следует из полученных данных, модифицирование бентонита полигидроксианионами железа (III) и алюминия приводит к увеличению значения предельной адсорбции перманганат-ионов. Оптимальным количеством модифицирующих добавок является 5 ммоль на грамм бентонита. Дальнейшее повышение концентрации модифицирующих добавок приводит к относительному снижению величины сорбционной емкости. Также следует отметить, что величина предельной адсорбции перманганат-ионов на неотожженном сорбенте, модифицированном алюминием, имеющем максимальную величину удельной поверхности среди изученных сорбентов, имеет и максимальную сорбционную емкость. Следовательно, высокотемпературный обжиг снижает адсорбционную активность поверхности сорбента.

Следует также отметить, что на Al-модифицированных сорбентах величина максимальной сорбционной емкости возрастает пропорционально увеличению удельной поверхности сорбентов (см. табл. 2 и 3). Повышение сорбционной активности Fe-модифицированных сорбентов при снижении в результате отжига величины их удельной поверхности свидетельствует об эффективности технологии модифицирования поверхности сорбентов на основе бентонита полигидроксикомплексами железа (III).

Выводы

1. Изучены физико-химические свойства природного бентонита и сорбентов на его основе. Показано, что модифицирование природного бентонита полигидроксианионами железа (III) и алюминия по методу «золь-гель» приводит к

изменению их химического состава, структурных и сорбционных свойств.

2. Установлено, что модифицированные сорбенты на основе природного бентонита являются мелкопористыми (наноструктурными) объектами с преобладанием пор размером 1.5–6.0 нм. Величина удельной поверхности сорбентов зависит от способа модифицирования и количества вводимого модифицирующего компонента – ионов железа (III) и алюминия. Величина удельной поверхности Al-модифицированных сорбентов по методу «золь-гель» достигает 100 м²/г, что значительно превышает величины удельной поверхности исходного бентонита.

3. Изучена сорбционная способность сорбентов на основе бентонита, модифицированных по методу «золь-гель» по отношению к перманганат-анионам. Установлено, что по форме изотермы адсорбции в этом случае имеют вид изотермы Ленгмюра. Показано, что Al-модифицированные сорбенты обладают большей сорбционной емкостью по отношению к перманганат-ионам, которая достигает 14.5 мг/г (для неотожженных) и 10.6 мг/г (для отожженных), что значительно выше аналогичных величин для исходного бентонита (4.4 мг/г) и Fe-модифицированных сорбентов (8.7 мг/г).

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания № 4.1212.2014/К Минобрнауки России.

Список литературы

1. Орлов Д. С., Садовникова Л. К., Лозановская И. Н. Экология и охрана биосферы при химическом загряз-



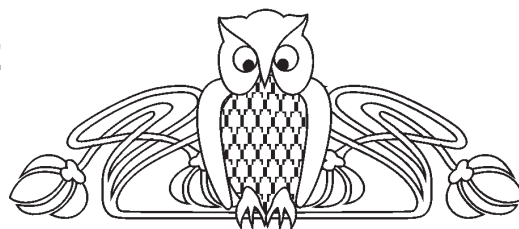
- нении : учеб. пособие для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М. : Высш. шк., 2002. 336 с.
2. *Смирнов А. Д.* Сорбционная очистка воды. Л. : Химия, Ленингр. отд-ние, 1982. 169 с.
 3. *Тарасевич Ю. И.* Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев : Наук. думка, 1981. 207 с.
 4. *Тарасевич Ю. И.* Адсорбция на глинистых минералах. Киев : Наук. думка, 1975. 329 с.
 5. *Narayanan C.* Alumina pillared montmorillonite: characterization and catalysis of toluene benzylation and aniline ethylation // *Appl. Catalysis A: Gen. Catal.* 2000. Vol. 193, № 1–2. P. 17–27.
 6. *Brindley G. W., Sempels R. E.* Preparation and properties of some hydroxyl-aluminum beidellites // *Clays and Clay Minerals.* 1977. Vol. 12, № 3. P. 229–237.
 7. *Комаров В. С.* Влияние условий синтеза на физико-химические свойства сорбентов на основе монтмориллонита и основных солей железа // *Коллоид. журн.* 1995. Т. 57, № 1. С. 51–54.
 8. *Tichit D., Fajula F., Figuera F.* Sintering of montmorillonites pillared by hydroxy-aluminum species // *Clays and Clay Minerals.* 1988. Vol. 36, № 4. P. 369–375.

УДК 543.51

К ВОПРОСУ ВЫБОРА ДЕРИВАТИЗИРУЮЩЕГО АГЕНТА ПРИ ПЕРЕВОДЕ МЕТИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ О-АЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ В ХРОМАТОГРАФИРУЕМЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

Р. И. Кузьмина, Н. С. Денисов, С. Н. Денисов¹, В. З. Углова

Саратовский государственный университет
¹Саратовская кадетская школа-интернат № 2
E-mail: kuzminaraisa@mail.ru



Методом хромато-масс-спектрометрии исследованы образцы продуктов дериватизации метилфосфоновой кислоты и ее эфиров. Рассмотрены особенности и выбраны условия дериватизации высококипящих фосфорорганических соединений.

Ключевые слова: фосфорорганические соединения, хромато-масс-спектрометрия, дериватизация, метилфосфоновая кислота.

To the Question the Choice of a Derivatizing Agent for the Transfer of Methylphosphonic Acid and its O-alkyl Ethers to Chromatographic Derivatives

R. I. Kuzmina, N. S. Denisov, S. N. Denisov, V. Z. Uglanova

The products of the derivatization of methylphosphonic acid and its ethers were investigated by gas chromatography – mass spectrometry. The optimum conditions of the derivatization of higher-boiling organophosphorus compounds were described

Key words: organophosphorus compounds, gas chromatography-mass spectrometry, derivatization, methylphosphonic acid.

Введение

В настоящее время производные фосфоновых кислот (алкилфосфонаты) достаточно широко используются в промышленности, в частности, в теплоэнергетике; в пищевой, парфюмерной и текстильной промышленности – как добавки, ингибирующие образование накипей

и коррозию в автоклавах; для понижения жесткости воды; в нефте- и газодобыче, в нефтепереработке с целью предотвращения гипсовых отложений в трубопроводах; как добавки к удобрениям; в строительстве, а также являются продуктами переработки отравляющих веществ нервно-паралитического действия. Основным продуктом деструкции фосфорорганических отравляющих веществ, а также их метаболитами в биологических средах являются метилфосфоновая кислота (МФК), ее соли и эфиры. МФК и её производные – ксенобиотики, не входящие в биотический круговорот, попадая в окружающую природную среду, нарушают обмен веществ, могут вызвать аллергические реакции, снижать иммунитет, изменять наследственные признаки и приводить к гибели организмов. Поэтому разработка методик определения МФК и её эфиров, являющихся маркерами фосфорорганических соединений, в настоящее время является актуальной.

Известно, что применение хромато-масс-спектрометрических аналитических комплексов (ГХ-МС), в которых в качестве разделительной системы используется газовый хроматограф, не позволяет напрямую определять фосфоновые