

Сурет 3 - ПБОБ иненің ену тереңдігінің ТППЭ полимердің мөлшеріне тәуелділігі

Кеңістіктік құрылымдық тордың түзілуі полимерлі-битумдық органикалық байланыстырғыш қасиеттерінің сипаттамалық тәуелділіктерінің майысуымен (көлбеу өзгеруі) қадағаланады және көп реттік динамикалық әсерлерге төзімділікті сипаттайды.

Осылайша, полимерлермен модификацияланған битумдар құрылымы мен қасиеттері басқа тең жағдайларда полимердің түрі мен концентрациясына, битумның маркасына, сондай-ақ компоненттерді араластыру технологиясына байланысты композициялық материалдарды білдіреді.

Қолданылған әдебиеттер тізімі

- 1 Колышева Е.О., Евдокимова Н.Г., Гайнуллина Г.М. Получение полимерно-битумных вяжущих // Наука. Технология. Производство-2014: матер. междунар. науч. конф. – Уфа, 2014. – С. 8-10.
- 2 Боташев Е.Т., Сырманова К.К., Кемалов А.Ф., Калдыбекова Ж.Б. Битумды полимерлі материалдармен модифицирлеу арқылы жол байланыстырғыштарын құрудың болашағы // Сәтпбаев Қ.И. атындағы ҚазҰТУ-нің Хабаршысы. – 2017. - №5(123). – Б. 370-374.

ӘОЖ 542.61:546.73

КОБАЛЬТ(II) ИОНДАРЫН СЕЛЕКТИВТІ БӨЛУДЕ ҚОЛДАНЫЛАТЫН ЭКСТРАГЕНТТЕРДІ ТАҢДАУДЫҢ ТЕОРИЯЛЫҚ НЕГІЗДЕРІ

Құланкәдір Айжан Шариятуллақызы

aizhan.kulankadir@gmail.com

Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті,

Нұр-Сұлтан қаласы, Қазақстан

Ғылыми жетекшісі - С.С. Досмағамбетова

Аннотация: жүргізілген әдеби шолудың негізінде кобальт (II) иондарын аналитикалық анықтауда қолданылатын әдістердің ішінде жиі қолданылатыны фотометриялық әдіс және олар жоғары дәлдікпен, сезімталдықпен және қолданылатын құрылғының қарапайымдылығымен сипатталады деген қорытындылар жасалды. Анықтаудың селективтілігін жоғарлату үшін негізінен оттекті-, азотты-, күкіртті сұйық органикалық

еріткіштер қолданылады. Ал жеңіл балқитын органикалық экстрагенттерді қолдану улы, өртқауіпті сұйық органикалық еріткіштерді сандық көрсеткіштері жоғары және сұйықтық экстракцияның кемшіліктерін жоятын экстрагенттерге ауыстыруға мүмкіндік береді. Бұл экстрагенттердің негізінде алынған салыстыру үлгілерінің құрамы талданатын сынамалардың құрамымен бірдей болуы стандартты үлгілерді жасай отырып, аналитикалық химияның тағы бір өзекті мәселелерін шешуге болады.

Түйін сөздер: кобальт, экстракция, экстрагент, кен, бөліп алу, фотометрия, комплексті қосылыстар, иондық ассоциаттар, хелаттар.

Қоспаларды бөлу және жеке химиялық қосылыстарды таза түрде бөліп алу мәселелері практикалық маңызы зор болып табылады. Соңғы онжылдықта бұл мәселеге қызығушылық түсті және сирек металдар металлургиясының, жартылай өткізгіш техниканың дамуына байланысты күшейе түсуде. Бөлу және концентрлеу әдістерін жетілдіру мұнай, химия, дәрі-дәрмек өнеркәсібі сияқты өндірістің басқа да салаларын дамытумен де тығыз байланысты.

Экстракциялық әдістің негізгі артықшылықтары жоғары таңдау және бөлу тазалығы, үлкен және ең аз концентрациялармен жұмыс істеу мүмкіндігі, реагенттердің ластануының болмауы, технологиялық және құрылғылық рәсімдеудің жеңілдігі, үздіксіз үдерісті жүзеге асыру мүмкіндігі, автоматтандыру және ең соңында жоғары өнімділік болып табылады. Бұл ерекшеліктер әртүрлі салаларда қолдану үшін экстракциялық әдістің болашағын кеңейтеді.

Бұдан басқа, ғылыми зерттеулердегі препараттық және аналитикалық мақсаттар үшін экстракцияның үлкен маңызын атап өту қажет, мысалы, ерітіндідегі заттардың комплекс түзу процестерін және жағдайларын зерттеу кезінде қолданылады.

Экстракциялық жүйелер әртүрлі. Жүйені ұтымды таңдау экстракциялық концентрлеу табысын едәуір дәрежеде анықтайды. Сондықтан экстракциялық процестер мен экстракцияланатын қосылыстардың жіктелуі үлкен маңызға ие.

Бұл жағдайда, органикалық фазаға өтетін қосылыстарды негізге ала отырып екі негізгі түрді атап өтуге болады: иондалмаған қосылыстар және иондық ассоциаттар. Иондалмаған қосылыстар координациялық сольватталмаған қосылыстарды, ішкі комплексті қосылыстарды (хелаттарды) қарастырса, ал координациялық - сольватталған бейтарап (аралас) комплексті қосылыстарды қамтиды. Иондық ассоциаттар – координациялық-сольватталмаған иондық ассоциаттар, комплексті қышқылдар мен олардың тұздары жатады, оларды құрамында оттегі бар еріткіштермен, аминдермен және төрт негізді аммоний негізіндегі тұздармен, металлорганикалық қосылыстармен бөліп алуға болады.

Донорлық атомның табиғаты бойынша экстрагенттерді азот-, фосфор-, оттегі және күкірт текті деп жіктеуге болады. Азотқұрамды экстрагенттерге біріншілік (RNH_2), екіншілік (R_2NH), үшіншілік (R_3N) аминдер жатады. Мұндағы R – алкилді немесе ароматты радикал. Аминдердің экстракциялау қасиеті азот атомында бөлінбеген жұп электрондар болуымен түсіндіреді. Осы жағдайға байланысты олар қышқыл ерітінділерде протонды өзіне қосады немесе комплексті қосылыс жасайтын орталық атомдармен координациялық байланыс түзеді. Азотқұрамды экстрагенттермен экстракциялау үш түрлі жолмен өтеді. Оған тоқталсақ: қосылу реакциясы, ионалмасу, координациялық механизмдермен жүреді [1].

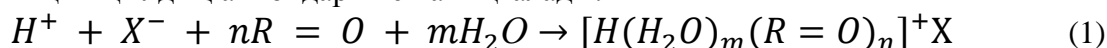
Кобальтты LIX 981N экстрагентімен экстракциялау үрдісі кезінде Протодьяконов-Малышевтің жалпы теңдеуіне байланысты көп жағдайлы модельдер жасау үшін Зейдель-Гаусс бойынша жеке тәуелділігін анықтауда тәжірибенің математикалық моделі қолданған. Математикалық модель осы үрдіске салдардың бастапқы ерітіндідегі кобальт концентрациясының, рН ерітіндісінің, экстракциялау кезіндегі айналым ауысуларының саны мен ұзақтығы, реакциялық ортадағы температура мен органикалық және су фазасы қатынастары ықпалы қарастырылған [2].

Азотты-күкіртті реагенттердің маңызды өкілі-тиосемикарбазид. Тиосемикарбазид екі стереоизомерлі формада болады, ол күкірт атомы мен аминотопына қатысты анықталады. Күкірт және аминотоптарында цис- және транс- формалары орыналады.

Әртүрлі қышқылдармен карбамид, тиокарбамид, гидразин, семикарбазид, тиосемикарбазид және оның өнімдерімен әрекеттесе алады [3].

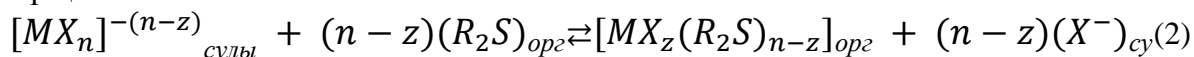
Оттеkkұрамды экстрагенттер жалпы бейтарап және қышқылды экстрагенттер деп 2-ге бөледі. Бейтарап экстрагенттерге: жай эфирлер, спирттер, кетондар, сульфоксидтер жатады. Қышқылды экстрагенттерге: карбон қышқылдары, фосфор қышқылдарының қышқыл эфирлері жатады.

Металдармен оттегі бар экстрагенттердің ацидокомплекстерінің экстракция процесінің сызбасы ұсынылған. Экстрагенттің R=O тобы қышқылды ерітіндімен әрекеттескенде катионды гидратты – сольваттары органикалық фазада пайда болады. Оның заряды сәйкес келетін қышқылдың аниондарымен анықталады:



Экстракция гидратты–сольватты механизм бойынша жүрген жағдайда экстракцияланатын заттың сулы ортадағы күйі маңызды болып табылады. Ацидокомплекстердің экстракциялануы олардың гидратациялану энергиясы мен лиганд энергиясының айырмашылығы арқылы анықталады және экстракциялануы заряд кішірек болған сайын және ацидокомплекстің мөлшері үлкейген сайын, яғни гидратталуы аз болған сайын көбейеді. Жоғарыда аталған қосылыстарға $[MX_4]^-$ пен $[MX_6]^-$ формалары сәйкес келеді, мұндағы X – галогенид-ион. Мысал ретінде белгілі қосылыстарды келтіруге болады: $[FeCl_4]^-$, $[SbCl_6]^-$. Бір түрлі комплекстердің мысалы $[FeCl_4]^-$, пен $[AuCl_4]^-$, экстракциялануы сутек, галоген иондарының концентрацияларының айырмашылығымен анықталады. Темірдің салыстырмалы тұрақсыз тетрахлоридті комплекстері сулы ерітіндіде тек хлорид-иондардың мөлшері артқан сайын түзіледі. Әлсіз негізді экстрагентпен экстракциялағанда осы қарастырылған айырмашылықтар жойылады. Өйткені катионды гидратты – сольваттардың түзілуі үшін керек сулы ерітіндінің жоғары қышқылдығы темірдің (III) тетрахлоридті комплексінің түзілуіне себеп болады [4]. Сол сияқты кобальт иондарыда сәйкесті жағдайларда ацидокомплекстер күйінде экстракцияланады.

Күкірткұрамды экстрагенттердің арасынан кең қолдануға болатыны тиоэфирлер. Олардың оттеkkұрамды аналогтарынан айырмашылығы -протондалуға қабілеті жоқ. Сондықтан оларға экстракцияның гидратты – сольватты механизмі тән емес. Күкірткұрамды экстрагенттердің экстракциялық қасиеттері халькофилді элементерден түзілген комплексті қосылыстардағы лигандтардың сфера ішілік алмасатын гетерогенді реакцияларына байланысты анықталады. Осы жағдайға сәйкес экстракцияланатын қосылыстың түзілуінің нұсқасы келесі:



Күкірткұрамды экстрагенттер әлсіз негіздер. Пирсонның жіктеуі бойынша олардың әлсіз негіздерге сай келетіндігі олардың оңай поляризацияланатын иондармен берік байланыстар түзуімен түсіндіріледі. Алкилді радикалдың ұзындығы мен құрылысы күкірткұрамды экстрагенттердің экстракциялау қасиетіне әсері болады. Алкилді радикалдардың ұзаруы мен тармақталуы таралу коэффициенттер мәнін K_D төмендетеді. Органикалық фазада пайда болатын комплекстер кинетикалық инертті және реэкстракция процесі алмастырылған. Күкірткұрамды экстрагенттердің пайдалану аймағы топтық концентрациялаумен және топтық халькофильді элементтерді бөліп алумен анықталады [5].

Экстракцияда қолданылатын ең маңызды органикалық реагенттердің бірі натрий диэтилдителиокарбаматы – ақ кристалдар. Суда 35%-тік ерітінділер түзеді, ал органикалық еріткіштерде ерігіштігі төмендеу. Бірақ бос диэтилдителиокарбамид қышқылды органикалық еріткіштерде жеңіл ериді де, суда аз ериді. Демек, диэтилдителиокарбаматының сулы ерітіндісін қышқылдандырғанда, сол бос қышқылды хлороформмен немесе төртхлорлы көміртеппен экстракциялауға болады. Бұл кезде хлороформ үшін таралу коэффициенті 236 болады да, төтхлорлы көміртегі үшін 343.

Натрий диэтилдитиокарбаматы дитизонға қарағанда металдардың көп түрімен әрекеттеседі. Бірақ оның қышқыл сулы ортадағы төмен тұрақтылығына байланысты аналитикалық қолданысы біраз дәрежеде шектеледі. Бодэ зерттеулеріне сәйкес[6], реагент 5 мин ішінде $pH=5$ мәнінде өте күшті таралады. Сондықтан бұл реагенттің аналитикалық қолданысы pH мәндерінің аз аудандарына сәйкес шектеледі. Экстракцияның бұл реагентпен аналитикалық таңдау аймағын әр түрлі металл иондарының комплекстері тығыздықтары айырмашылығын және реакциялық қоспаның pH мәнін келтіре отырып кеңейтуге болмайды. Соған қарамастан кейбір авторлар[7] мысалы, мыс(II), никель(II) және висмут(III) сияқты берік комплекстер жағдайында қышқыл ортада экстракция жүргізе беруді ұсынады. Бірақ бұл жағдайда, экстракцияны қышқылдандырған соң тез арада жүргізу керек, соның өзінде реагенттің таралуы кезінде пайда болатын қателікті ескеру қажет. Диэтилдитиокарбаматпен комплекс түзілу реакциясының аналитикалық таңдамалылығын кеңейту үшін әр түрлі көптеген қосымша комплекс түзушілер мен бұркеуші реагенттерді қолдануға болады. Мұндай мақсатта этилендиаминтетрасірке қышқылын (ЭДТА) қолдануға болады[7], немесе цианидтер мен цитраттар секілді басқа да комплекс түзуші реагенттер бар.

Реагент көрінетін ауданда сіңірмейді (>450). Екінші жағынан бұл реагенттің металдармен комплексінің көпшілігі боялған, түсті болып келеді, сол себептен оны спектрофотометриялық анықтауларда қолдана беруге болады. Мысалы, оның кобальтпен комплексі жасыл түсті, мыспен комплексі қоңыр түсті (жұту максимумы 440 нм), темір (III)-пен қызыл түсті (жұту максимумы 515 нм) комплекс береді және т.с.с.

[8] -де мыс-никель мен қайталама шикізаттан кобальтты бөліп алудың экстракциялау процестері жасалған. Көлемдік үлестері 20% D2ЭГФК, 10% Kelex-100, 70% керосині бар органикалық қоспаның көмегімен магний бар ерітінділерден түсті металдар мен темірді алудың оңтайлы шарттары анықталған. Конвертерлік шлакты тұз қышқылды сілтілендіру мен құрамында түсті металы аз ерітінділерінде темір(II) макроэлементі фонында мыс пен кобальтты селективті алу мүмкіндігі анықталды. Үшіншілік аминге негізделген экстракциялық қоспаны қолдануды көздейтін технологиялық сызбанұсқа жасалды, ол құрамында 100 г/л кобальтпен 10 мг/л никель бар таза кобальт хлориді ерітіндісін алуға мүмкіндік береді. Қоспаларды $CoCl_2$ ерітіндісінен терең тазартудан кейін К-0 маркалы кобальт электролиті шығарылды.

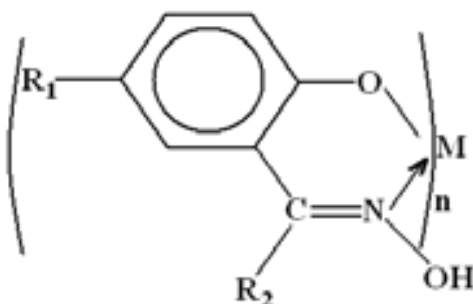
Кобальт пен никельді 3,5,5-триметилгексилфосфон қышқылы, моно-3,5,5-триметилгексил эфирімен сұйық экстракция арқылы бөлу әдісі жасалды[9].

Кобальттың аммоний диэтилдитиокарбаминатымен қосылысы өте маңызды, ол кобальтты басқа элементтерден экстракциялау кезінде және оны фотометрлік анықтау үшін қолданылады. Кобальт диэтилдитиокарбаминаты аз еритін CoR_3 қосылысы түрінде сулы ерітінділерден тұнбаға түседі, онда кобальт үшвалентті болады. Кобальттың комплексті қосылысы органикалық еріткіштерде өте жақсы ериді; сулы ерітінділерден pH 5-тен 11-ге толығымен экстракцияланады; экстракциялау үшін көміртек тетрахлориді немесе хлороформ қолданылады, бірақ басқа еріткіштерді де қолдануға болады. Кобальттың диэтилдитиокарбаминатының ерігіштігі 95% этанол, ацетон, пиридин, этил ацетаты, изоамил ацетаты, хлороформ, изоамил спирті, көміртек тетрахлориді, бензол және диэтил эфирінде анықталды[10].

Белсенді компонентті бис (2,4,4-триметилпентил)дитиофосфин қышқылы (HR) болып табылатын Суапех-301 экстракты никель, кобальт және мырыштың гидрометаллургиясы үшін үлкен қызығушылық тудырады. Бұл экстрагент құрамы әртүрлі түсті ерітінділерден түсті металдарды, атап айтқанда, тотыққан никель кендерінің ерітінділерінен, жұмсалған никельдерден катализаторлар және мұхит түйіндерінен тиімді бөліп алуға қабілетті. Алайда, никель, кобальт және мырышты бөліп алу жөніндегі жұмыс негізінен технологиялық бағытта жүргізілді және осы элементтердің экстракция химиясына, сонымен қатар органикалық фазадағы экстракция жағдайын зерттеуге тиісті көңіл бөлінбеді. Никель, кобальт және

мырыштың гидрометаллургиясы үшін бис (2,4,4-триметилпентил) дитиосфосфин қышқылының күкірт қышқылды ерітінділерін қолданып бөліп алу әдісі зерттелді. Бис(2,4,4-триметилпентил) -дитиофосфин қышқылы алдын ала ИК-спектроскопия әдісін қолданып зерттелген.

β -оксиоксимдер (Lix 63, Lix 84, АБФ және т.б.) - кендерді қышқылдық гидролиздеу ерітінділерінен мысты бөліп алу үшін тәжірибеде қолданылатын катион алмасу экстрагенттерінің танымал класы. Қазіргі уақытта осы экстрагенттермен тек қана мыс емес, сонымен қатар басқа катиондарын зерттеу туралы көптеген жұмыстар жарық көрді. β -оксиоксимдерде экстрагенттің фенолдық тобы катион алмасу қасиеттерін көрсететін хелатты реагенттердің типіне жатады, ал оксим тобының азот атамы металл катиондарымен координациялық байланыс (3) түзеді.



[8,9] -де кобальт(III) бар комплексті қосылыстардағы β -оксиоксимнің оксим топтары да катион алмасу қасиеттеріне ие бола алатындығы және көпнегізді қышқылдың қасиеттерін көрсететіні алғаш рет анықталған.

Қатты фазалық экстракция бейорганикалық және органикалық заттардың іздік және ультра-іздік күлгін мөлшерін алдын-ала концентрлеу- бөлу кезінде кеңінен қолданылады. Көміртекті нанотүтікшелер (КНТ) органикалық және бейорганикалық материалдар үшін фазалық экстракторға арналған жаңа қатты материал ретінде ұсынылды.

Ауыр металл иондарының қатты фазалық экстракциясы зерттелді. Мыс(II), кадмий(II), қорғасын (II), мырыш (II), никель(II) иондарына арналған фазалық экстракторда көпқабатты көміртекті нанотүтікшелер қолданылды. Хелат түзуші реагент ретінде натрий диэтилдитиокарбаминаты, пирролидин сияқты реагенттер алынған.

Ерітінділердің рН-ы, көп қабатты көміртекті нанотүтікшелер саны, АПДС саны, элюенттің түрі мен көлемі, сынама көлемі сияқты экстракцияға әсер ететін тәжірибелік параметрлер зерттелді. Аналитикалық иондардың тотықсыздануының сандық сипаттамалары, табиғи судағы матрицалық иондар мен кейбір ауыспалы металдардың әсері зерттелген. Бұл әдіс азық-түлік өнімдерінің үлгілері мен қоршаған ортадағы иондарды анықтау үшін қолданылады.

Жүргізілген әдеби шолудың негізінде бір қатар қорытындылар жасалды. Кобальт (II) иондарын аналитикалық анықтауда қолданылатын әдістердің ішінде жиі қолданылатыны фотометриялық әдістер. Бұл әдістер жоғары дәлдікпен, сезімталдықпен және қолданылатын құрылғының қарапайымдылығымен сипатталады. Анықтаудың селективтілігін жоғарлату үшін негізінен оттекті-, азотты-, күкіртті сұйық органикалық еріткіштер қолданылады. Ал жеңіл балқитын органикалық экстрагенттерді қолдану улы, өртқауіпті сұйық органикалық еріткіштерді сандық көрсеткіштері жоғары және сұйықтық экстракцияның кемшіліктерін жоятын экстрагенттерге ауыстыруға мүмкіндік береді.

Бұл экстрагенттердің негізінде алынған салыстыру үлгілерінің құрамы талданатын сынамалардың құрамымен бірдей болуы стандартты үлгілерді жасау аналитикалық химияның тағы бір өзекті мәселелерін шешеді.

Қолданылған әдебиеттер тізімі

1. Барбалат Ю.А., Иванов В.М., Поленова Т.В., Федорова Н.В. Сорбция комплекса пирокатехинового фиолетового с молибденом (VI) на анионите АВ-17хВ// Вестн. МГУ, серия химическая, Т.39, №3, 1998, С.121-128
2. Букетова А.Е, Табылганова А.Н. РГП Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан // Вестник КарГУ, серия химическая, № 4 (40), 2005, С.77-79.
3. Иванов В.М., Ершова Н.И. Спектроскопия диффузного отражения иммобилизованных на силикагеле комплексов никеля с диметилглиоксимом и бензилдиоксимом. // Вестн. МГУ, серия химическая, Т.40, № 2, 1999, С.22-25.
4. Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. Экстракция галогенидных комплексов металлов.-- М.: Наука, 1973, 189 с
5. Золотов Ю.А. Экстракция внутрикомплексных соединений. -М.: Наука, 1968, 137 с.
6. Пятницкий И.В. Аналитическая химия кобальта – М:Мир,1965, 233 с.
7. Марченко З. Фотометрическое определение элементов.- М.: Мир, 1971, 268 с.
8. Trojanowicz M. Flow Injection Analysis, Instrumentation and Applications World Scientific Publishing Co. – Singapore: Pte. Ltd. Farrer Road, 2000, 145 p.
9. Kiran K., Kumar K.S., Suvadhan K., Janardhanam K., Chiranjeevi P., Preconcentration and solid phase extraction method for the determination of Co, Cu, Ni, Zn and Cd in environmental and biological samples using activated carbon by FAAS // J. Hazard. Mater. 2007. № 147 P.15–20.
10. Karve M., Rajgor R.V., Solid phase extraction of leadonoctadecylbonded silica membrane disk modified with Cyanex302 and determination by flame atomic absorption spectrometry// J. Hazard. Mater. 2007. №141. P. 607–613.

УДК 546.3+544.7

ФЕРРОМАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ И ВНЕДРЕНИЕ ИХ В ПОЛИМЕРЫ

Мендигалиева С.С., Тулепберген Т.М., Малинбаева А.О.

svet_men@mail.ru, yerdenova98@mail.ru, malinbayeva@gmail.com

Докторант, магистрант и студент кафедры химии ЕНУ им. Л.Н.Гумилева, Нур-Султан, Казахстан
Научный руководитель – И.С.Иргибаева

Проведен обзор современного состояния исследований в области методов синтеза магнитных жидкостей. Основной упор сделан на анализ методов, в которых используются магнитные наночастицы в инертной оболочке.

В последние десятилетия активно создаются новые материалы с пониженной размерностью. Среди их многообразия можно выделить магнитные наноматериалы, например магнитные однодоменные частицы, которые нашли широкое применение в различных областях техники [1].

Наиболее распространенный способ получения наночастиц магнетита – жидкофазный метод химической конденсации (ХК), предложенный Элмором [2], в основе которого лежит процесс осаждения солей двух- и трехвалентного железа концентрированным водным раствором аммиака. В [3] сообщается о получении методом ХК частиц размером от 2 до 20