

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ВЕСТНИК
ТОМСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

ХИМИЯ

Tomsk State University Journal of Chemistry

Научный журнал

2020

№ 18

Зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)
(свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-69926 от 29 мая 2017 г.)

Томский государственный университет
2020

**Учредитель – Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Национальный исследовательский
Томский государственный университет»**

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В.Н. Пармон – главный редактор (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).
Г.А. Воронова – заместитель главного редактора (Томский государственный университет, Томск).
Jean Kollantai – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.
О.А. Зайцева – помощник редактора (Томский государственный университет, Томск).

В.В. Ан (Томский политехнический университет, Томск); **Н.П. Горленко** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **А.Ю. Годымчук** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.В. Денисов** (Томский государственный университет, Томск); **И.С. Король** (Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Томск); **Н.М. Коротченко** (Томский государственный университет, Томск); **А.В. Коршунов** (Томский политехнический университет, Томск); **С.А. Кузнецова** (Томский государственный университет, Томск); **Г.В. Лямина** (Томский политехнический университет, Томск); **Т.Д. Малиновская** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Л.Н. Мишенни** (Томский государственный университет, Томск); **Е.Л. Никоненко** (Томский политехнический университет, Томск); **С.И. Решетников** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Ю.С. Саркисов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Р.А. Сурменев** (Томский политехнический университет, Томск); **О.П. Таран** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Т.А. Федущак** (Института химии нефти СО РАН, Томск); **А.Г. Филимошкин** (Томский государственный университет, Томск); **В.А. Яковлев** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

И.А. Курзина – председатель редакционного совета (Томский государственный университет, Томск); **Уго Барди** (Университет Флоренции, Флоренция, Италия); **Дмитрий Мурзин** (Академия Або, Турку, Финляндия); **Юлия Кжышковска** (Гейдельбергский университет, Германия); **Франциско Кадет Санто Айрес** (Научно-исследовательский институт катализа и окружающей среды, Лион, Франция); **Лотар Хайнрих** (Вестфальский университет имени Вильгельма, Германия); **Л.К. Алтунина** (Томский государственный университет, Томск); **М.В. Астахов** (МИСиС, Москва); **В.И. Верещагин** (Томский политехнический университет, Томск); **И.К. Гаркушин** (Самарский государственный технический университет, Самара); **А.М. Глезер** (Институт металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова, Москва); **В.К. Иванов** (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва); **Н.П. Калашников** (МИФИ, Москва); **В.В. Козик** (Томский государственный университет, Томск); **Н.А. Колпакова** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.А. Краснов** (Сибирский государственный медицинский университет, Томск); **А.И. Николаев** (Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты); **А.Н. Пестряков** (Томский политехнический университет, Томск); **О.Х. Полещук** (Томский педагогический университет, Томск); **В.И. Сачков** (Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, Томск); **Ю.Г. Слизов** (Томский государственный университет, Томск); **В.Д. Филимонов** (Томский политехнический университет, Томск).

Адрес издателя и редакции: 634050, Томская обл., г. Томск, ул. А. Иванова, д. 49, химический факультет, ЛКИ, ауд. 120

Издательство: Издательский Дом ТГУ

Редактор Е.Г. Шумская; редактор-переводчик М.В. Мочалов; оригинал-макет Е.Г. Шумской; дизайн обложки Л.Д. Кривцовой.

Подписано в печать 24.12.2020 г. Формат 70х108¹/₁₆. Печ. л. 4,1. Усл. печ. л. 4,5. Тираж 50 экз. Заказ № 4565.

Цена свободная. Дата выхода в свет 14.01.2021 г.

Журнал отпечатан на полиграфическом оборудовании Издательства Томского государственного университета. 634050, пр. Ленина, 36, Томск, Россия

Тел. 8+(382-2)-52-98-49. Сайт: <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

© Томский государственный университет, 2020

EDITORIAL COUNCIL

V.N. Parmon – chief editor (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

G.A. Voronova – deputy chief editor (Tomsk State University, Tomsk).

Jean Kollantai – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.

O.A. Zaitceva – assistant editor (Tomsk State University, Tomsk).

V.V. An (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **N.P. Gorlenko** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **A.Y. Godymchuk** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.V. Denisov** (Tomsk State University, Tomsk); **I.S. Korol** (Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Tomsk); **N.M. Korotchenko** (Tomsk State University, Tomsk); **A.V. Korshunov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.A. Kuznetsova** (Tomsk State University, Tomsk); **G.V. Lyamina** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **T.D. Malinovskaya** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **L.N. Mishenina** (Tomsk State University, Tomsk); **E.L. Nikonenko** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.I. Reshetnikov** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **Yu.S. Sarkisov** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **R.A. Surmenev** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.P. Taran** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **T.A. Fedushchayak** (Institute of Petroleum Chemistry SB RAS); **A.G. Filimoshkin** (Tomsk State University, Tomsk); **V.A. Yakovlev** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

EDITORIAL BOARD

I.A. Kurzina – Chairman of Scientific Editorial Board (Tomsk State University, Tomsk); **Bardi Ugo** (University of Florence, Italy); **Dmitry Murzin** (Åbo Akademi University, Turku, Finland); **Julia Kzhyshkowska** (Heidelberg University, Germany); **Francisco Cadete Santos Aires** (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, France); **Lothar Heinrich** (The University of Münster, Germany); **L.K. Altunina** (Tomsk State University, Tomsk); **M.V. Astakhov** (MISiS, Moscow); **V.I. Vereshchagin** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **I.K. Garkushin** (Samara State Technical University, Samara); **A.M. Glezer** (Institute of metal science and physics of metals named after G.V. Kurdumov, Moscow); **V.K. Ivanov** (Institute of General and Inorganic Chemistry named after N.S. Kurnakov RAS, Moscow); **N.P. Kalashnikov** (MEPhI, Moscow); **V.V. Kozik** (Tomsk State University, Tomsk); **N.A. Kolpakova** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.A. Krasnov** (Siberian State Medical University, Tomsk); **A.I. Nokolayev** (I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kolsk Research Centre of RAS, Apatiti); **A.N. Pestryakov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.H. Poleshchuk** (Tomsk Pedagogical University, Tomsk); **V.I. Sachkov** (Siberian Physical-Technical Institute of Tomsk State University, Tomsk); **Y.G. Slizhov** (Tomsk State University, Tomsk); **V.D. Filimonov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk);

Publisher and editorial address: 634050, Tomsk Region, Tomsk, str. A. Ivanova, 49, Faculty of Chemistry, LCI, aud. 120

PUBLISHER:

Tomsk State University Press (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)

Editor E.G. Shumskaya; editor-translator M.V. Mochalov; camera-ready copy E.G. Shumskaya; cover design L.V. Krivtsova.

Passed for printing 25.12.2020. Format 70x108¹/₁₆. Printed sheets 4,1. Conventional printed sheets 4,8. Circulation – 50 copies. Order N 4565.

634050, 36 Lenina St., Tomsk, Russian Federation.

Tel. +7 (382-2)-52-98-49. <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

СОДЕРЖАНИЕ

Zaitceva O., Bingre R., Vasilyev A.V., Louis B. Effect of different micro and micro-mesoporosity in Y zeolites and influence of water on toluene adsorption	6
Мамедов Ш.Г. Фазообразование в системе $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$	18
Мамедов Ш.Г. Квазибинарный разрез $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$	27
Прищепа И.А., Кудяков А.И., Саркисов Ю.С., Горленко Н.П., Журавлев В.А., Суслиев В.И., Угоденко Д.О. Формирования структуры пенобетона с термомодифицированной торфяной добавкой в ранние сроки твердения	35
Отмахов В.И., Петрова Е.В., Кускова И.С., Черепанова И.С. Исследование содержания токсичных элементов в составе клещей методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с целью оценки их влияния на зараженность возбудителями природно-очаговых инфекций	47

CONTENTS

Zaitceva O., Bingre R., Vasilyev A.V., Louis B. Effect of different micro and micro-mesoporosity in Y zeolites and influence of water on toluene adsorption	6
Mammadov Sh.H. Phase formation in the $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ system	18
Mammadov Sh.H. Quasibinary section of $\text{AgGaSe}_2\text{--PbS}$	27
Prishchepa I.A., Kudiyakov A.I., Sarkisov Yu.S., Gorlenko N.P., Zhuravlev V.A., Suslyayev V.I., Ugodenko D.O. Formation of foam-concrete structure with thermomodified peat additive at early period of hardening	35
Otmakhov V.I., Petrova E.V., Kuskova I.S., Cherepanova I.S. Toxic elements in ticks determined by atomic emission spectrometry to assess their effect on infectious diseases with natural foci	47

УДК 661.183.6-022.53-026.564.3+665.738.081.3:543.3
DOI: 10.17223/24135542/18/1

O. Zaitceva¹, R. Bingre², A.V. Vasilyev³, B. Louis²

¹ Tomsk State University, Institute of Smart Materials and Technologies (Tomsk, Russia)

² Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé, Energy and Fuels for a Sustainable Environment Team, Université de Strasbourg (Strasbourg, France)

³ Saint Petersburg State University (Saint Petersburg, Russia)

Effect of different micro and micro-mesoporosity in Y zeolites and influence of water on toluene adsorption

VOCs (volatile organic compounds) represent a serious problem in industrial plants, especially in China. Among the VOCs, toluene is a common and toxic agent. Adsorption of released toluene is an interesting and very important aspect to preserve the environment and help companies meeting high environmental standards. Zeolites have a high adsorption capacity and can be used to capture VOCs. FAU (Y) type of zeolite is especially well suited for this purpose, due to the ideal micropore size for toluene adsorption. In this article we propose to find the answer to a question that has not been previously studied: how within one group of zeolites the efficiency of adsorption capacity of toluene changes, if we create a variable mesoporosity?

We tested the adsorption capacity of zeolites in two ways. At first, all samples were tested regarding their total adsorption capacity in anhydrous conditions. After selection of the best samples, additional tests of toluene adsorption capacity under wet conditions were carried out. Thus, hydrophilic abilities were checked or in other words, the ability to continue to capture toluene despite the presence of water vapor. This kind of testing conditions brings the laboratory approach closer to real situation in a factory, where obviously there are no ideal conditions.

According to the results of this work, the best adsorption capacity of toluene shows zeolite with an approximately equal ratio of micro- and mesopores. Mesopores provide a high toluene diffusion within the zeolite crystal, and the micropore size of Y-zeolite is ideal for capture toluene molecules.

Keywords: VOC, toluene, toluene adsorption capacity, zeolite, mesoporous zeolites, microporous zeolites, mesostructuring of zeolites with biomass.

1. Introduction

VOCs (volatile organic components) are a common problem in industrial plants [1]. The most common examples are ethyl acetate, acetone, benzene, tetrachloroethylene, toluene, xylene and 1,3-butadiene. These VOC are mainly released in companies producing paints, printed materials, plastics, resins, household chemicals.

It is difficult to fully study the effect of these substances on the human body. However, workers who are constantly in contact with these substances have deteriorated health, increased allergic reactions, breath problems, draining mucous membranes and burning feeling in eyes [2].

At the same time, VOCs contribute to the formation of tropospheric ozone and smog [3, 4].

The adsorption method is recognized as an efficient way to reduce VOCs [5]. The main issues in favor of this method are: low operating cost; no chemical degradation and as a result, the possibility of reusing trapped components.

1.1. The choice justification of materials for study

Zeolites have a high adsorption capacity and can be used to capture VOCs. Research in this direction is growing in popularity. The undoubted positive aspects are the possibility to reuse zeolites, the wide variation of zeolite types, high thermal stability, tailorable hydrophilicity [6–8].

Among the volatile organic compounds toluene is a common and toxic agent. Toluene is an organic solvent mainly extracted from oil, coke gas, or as a by-product in certain organic reactions (for example, in the manufacture of styrene).

The domain of application is broad. It is used as a solvent for the production of varnishes and paints, in printing houses (for example, gravure printing). To maintain a high rate of printing the paint contains toluene, as a rapidly evaporating solvent. A significant consumption of this product is also noted in the leather industry (at the stages of dyeing and washing).

According to the literature (for example Takeuchi & Hidaka [9]) we know that zeolite Y exhibits good toluene adsorption abilities. The diameter of a 12-membered ring is 0.74 nm and the diameter of the super-cage in Y zeolites surrounded by 10 sodalite cages is 1.2 nm, while the diameter of toluene molecule is 0.65/0.89 nm. The authors consider that the similarity in size enhances the dispersion interaction.

Thus, we can conclude that the adsorption of released toluene is an interesting and very important aspect to preserve the environment and help companies meeting high environmental standards.

1.2. Literature background

In the publication1 Dong-Geun Lee and others [10] studied adsorption and thermal regeneration two representatives of gases acetone and toluene over Y-zeolite which was dealuminated ($\text{Si/Al} = 20$, BET SA = 704 m²/g, pore diameter 2.17 nm).

The study reported that the adsorption isotherm of toluene showed Type-I in a large temperature range, whereas in acetone changed from Type-II to Type-III when researchers increased the temperature. Because of different adsorption isotherms, observed different breakthrough results. Adsorption of acetone was higher than toluene, toluene curve was steeper. during the desorption process, acetone could be obtained much more easily. authors explain this dependency to different size of organic molecules.

In the publication Wu *at al* [11], the authors studied the effect of porosity for adsorption-desorption of toluene. 4 materials were used in the work: Y-Na,

SBA-15, MCM-41, SiO₂. The worst results on the binding of organic compounds showed SiO₂. This was due to the disorder (irregularity, disorganization) in the structure. MCM-41 authors explain a low adsorption capacity with too specific and large channels of the given material. An interesting result was observed during the testing SBA-15. in this material are present mesopores, which are associated with micropores. very good adsorption results, long breakthrough time. The best adsorption showed Y-Na zeolite. ordering in the structure, ideal size of the micropores for adsorption of toluene, a material rich in sodium, the ions of which are a Lewis acid and provide a strong interaction between the organic molecule and the zeolite framework. It should be noted that reverse order is observed for desorption. the stronger the relationship between adsorbate and adsorbent, the heavier the diffusion and the higher the diffusion temperature is required.

The 2014 the group of Anpo [12] studied the ability of Na-Y, H-Y and USY-H zeolites to adsorb benzene. Using FT-IR and UV methods, it was proved that there is an interaction between benzene and hydroxyl, H and Na ions. This interaction is possible due to the close position of the benzene molecule to the inner wall of the zeolite due to the cation- π interaction between the H and Na ions and between benzene. As a result of this interaction, a vibrational model strongly influences the H.-C. However, the interaction of benzene with the hydroxyl group of the siliceous zeolite shows a less pronounced effect (fig. 1).

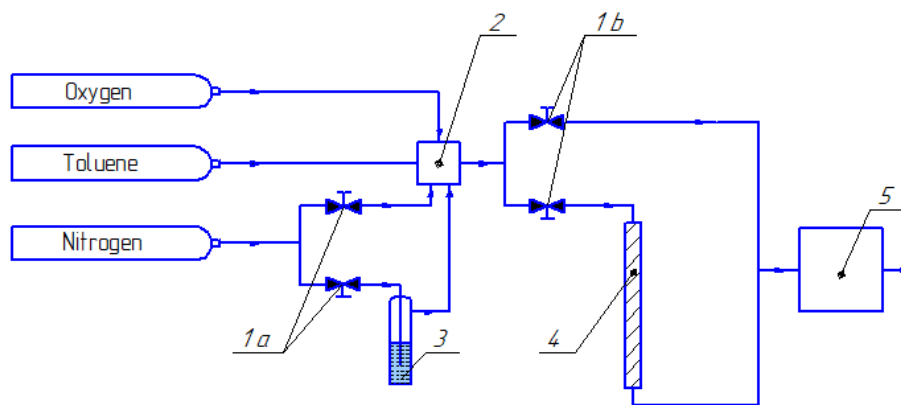


Fig. 1. Schematic image of the setup for the toluene adsorption:
 1a, 1b – stop valve; 2 – mass flow controller; 3 – water saturator; 4 – reactor;
 5 – gas chromatograph with a flame ionization detector

In this paper, they also mentioned the experience of previous years regarding the fact that microporous Na-Y, H-Y zeolites are hydrophilic because these zeolites are capable of adsorbing polar water molecules by coordinating the ion-water interaction.

In all the above literature is described in detail: the interaction between the walls of a zeolite and an organic molecule, the influence of an ordered microstructure, a micro-mesoporous structure, an unordered structure for

adsorption. It was proved, that microporosity is useful for molecular adsorption, and mesopores are useful for diffusion.

The presence of micro-mesoporosity in the material at the same time may provide a good synergistic effect. But we did not find information about – how within one group of zeolite adsorption efficiency changes, if we create a variable mesoporosity? At the same time, we test our zeolites for the effect of water during adsorption, and ask ourselves a second question – how the different porosity effects on toluene adsorption, if gaseous water is present in the gas mixture, which is very common in manufactures? For these questions we will try to find the answer at the end of this paper.

2. Experimental

2.1. Preparation of the samples

Toluene gas (98 wt. %, Aldrich, USA) was used as adsorptive. Zeolite Y in three surface modifications was used as an adsorbent.

In this paper, commercial microporous zeolite with unchanged sodium ions (Zeochem company, Si/Al = 37) has the code FAU-Na. The same zeolite, but with replaced sodium ions to hydrogen (the Na⁺-form was ion-exchanged with an aqueous NH₄NO₃ (1 M) solution, 0.2 g zeolite to 30 ml solution, three times for 1 h at 80 °C and then calcined at 550 °C during 12 h) has the code FAU-H.

Furthermore, commercial micro-mesoporous zeolite (Zeolyst company, CBV-720, Si/Al = 21, H⁺-form). This material was given the code CBV-720.

Mesostructuring of zeolites with biomass [13]. Parent zeolite (FAU-Na (0,5g), mixed with the aqueous solution of TEAOH (0.1M, 50 ml) during 10 min, then added to hydrolysis lignin (Saint-Petersburg Forest Technical University) (0,1g) and mixed during 10 min. The whole mixture was quantitatively transferred to an autoclave. After that, it was heated in the oven during 10h at the temperature of 150 °C. Then we cooled down the autoclave to room temperature, filtered, dried for 1 hour at a temperature of 110 °C and calcinated in a muffle oven at 550 °C drying 15 h. This material was given the code A13.

2.2. Characterization

Powder X-ray diffraction (XRD) patterns of zeolites were acquired using a Bruker D8 (Cu K α) diffractometer operated at 40 kV and 40 mA. XRD patterns were recorded in the $2\theta = 5\text{--}60^\circ$ range with a step size of 0.05° . SEM images were acquired in a JEOL FEG-6700F microscope working at a 9 kV accelerating voltage. The textural properties were analyzed by means of nitrogen physisorption using Micromeritics ASAP 2420 equipment. Samples were pre-treated in-situ at 200 °C under vacuum prior to the analyses. Surface areas were determined using the BET method and pore size distributions were obtained using the adsorption branch of the isotherms (BJH method).

2.3. Adsorption of toluene gas

Principle of operation: adsorption of toluene (gas) through Y-zeolite. Registration intensity of toluene signals by GC, break thru time (btt) of each of the studied catalysts, the total adsorption capacity of toluene and influence of water for toluene adsorption

Experimental equipment: the prepared sample (drying at 120 °C overnight) 0.1 g was placed inside the reactor, which is a stainless-steel tube with diameter outside 20 mm, diameter inside 10 mm, 40 cm long. The reactor temperature throughout the experiment was constant and equal 40 °C. The total gas flow is 100ml/min, containing a mixture of three gases toluene, N₂ or Ar, O₂, was controlled by a special mass flow controller performed from the company Beijing Gas Plant «Beiwen». After stabilizing the gas flow to the specified parameters (we worked at 400 ppm), we sent (switched) the gas to the reactor (on the reactor way). To analyze the effluents of the adsorber, we used a gas chromatograph (GC) Agilent Technologies 7890B with a flame ionization detector (or TCD – thermal conductivity detector)

3. Results and discussion

3.1. Textural properties

The following zeolites FAU (Na or H-form), CBV-720 (H-form), A13 (Na or H-form) were selected for testing adsorption capacity of toluene. Fig. 2 shows the results of XRD analysis. Commercial zeolite FAU-Na with the main diffraction peaks at 6.3°, 10.4°, 12.2°, 16°, 19°, 20.7°, 24°, 27.5°, 32° and the high intensity of the signals corresponds to the type Y zeolite.

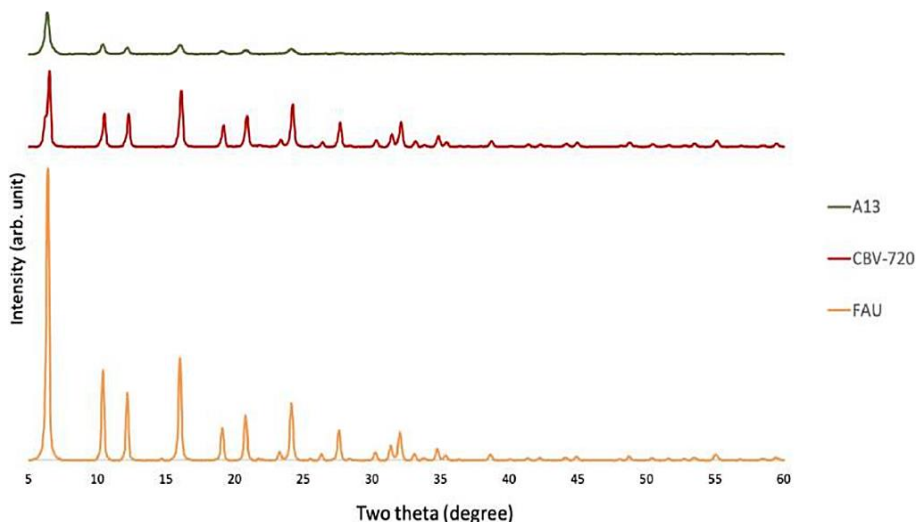


Fig. 2. XRD patterns of the pristine zeolite and mesoporous samples

The peaks of the sample with code CBV-720 remain unchanged. Intensity decreases, this can be explained by small structural destruction due to steaming. A13 retains all of the mentioned above peaks indicate this type of zeolite, but shows the weakest intensity. This can be explained by the prolonged action of the TEAOH on the zeolite and mesostructuring of zeolites with biomass. If we use the ratio: parent zeolite/modified * 100, according to the first, most powerful and characteristic peak, then the percentage of crystallinity retention becomes clear. If for FAU, crystallinity is obviously 100 %, crystallinity dropped to 14 % for CBV, and to 4 % for A4. Additionally, we can be sure that the modified zeolites did not become amorphous due to SEM, the results of which are presented below in fig. 3. Summarizing this study, we can conclude that all 3 types of zeolites have retained a typical structure of type Y or FAU.

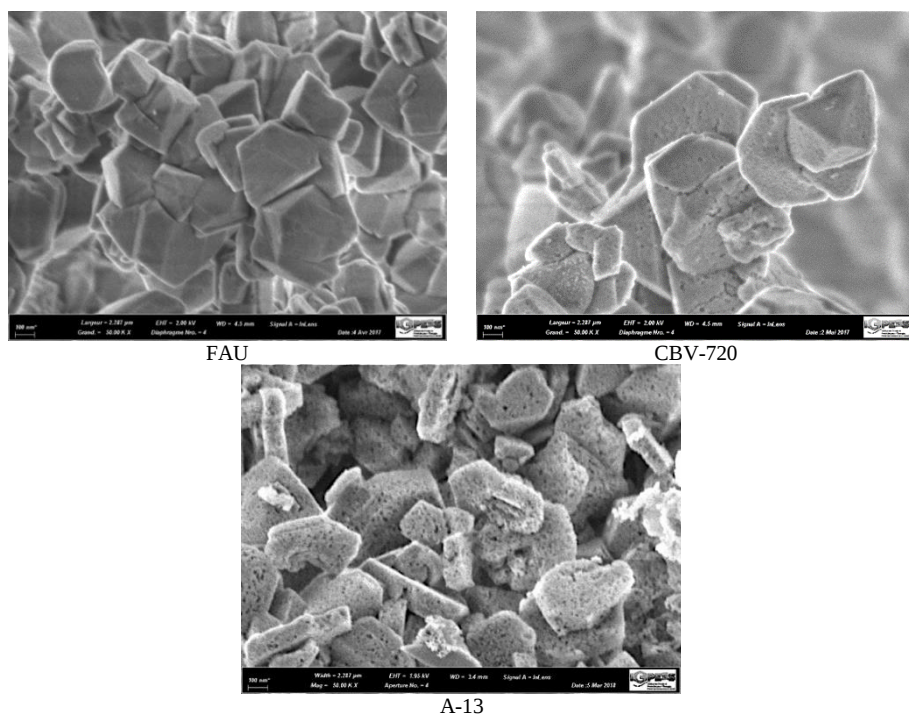


Fig. 3. SEM images of analysed samples

Table 1

BET surface areas, pore volume and pore diameter (max) for microporous and micro-mesoporous zeolites of Y series

Name	Surface Area, m ² /g	Micropore Area, m ² /g	Pore Volume, cm ³ /g			Pore diameter, max (nm)
			Total pore volume	Microp. volume	Mesop. volume	
HY	653 ± 15	541	0.31	0.26	0.05	1.2
CBV-720	535 ± 12	452	0.43	0.25	0.18	13
A-13	402 ± 5	146	0.31	0.07	0.24	15

These data are correlated with the BET results in all cases. From FAU to A13 a gradual decrease in micropore area and an increase in mesopore volumes (table 1) can be observed.

Thus, we have zeolites of the same type, but modified in various ways with their own unique textural properties. Having proven zeolites of the same type, but with different porosities, we can proceed to the main topic of our research and start tests our zeolites for adsorption capacity of toluene.

3.2. Toluene adsorption

This work was done at the Beijing Forestry University, in the laboratory EFN led by Professor Qiang Wang. Testing the adsorption capacity of zeolites was performed in two ways. At first, all samples were tested regarding their total adsorption capacity in anhydrous conditions. After selection of the best samples, additional tests of toluene adsorption capacity under wet conditions were carried out. Thus, hydrophilic abilities were checked or in other words, the ability to continue to capture toluene despite the presence of water vapor. This kind of testing conditions brings the laboratory approach closer to real situation in a factory, where obviously there are no ideal conditions. The basic formula for calculating the absorption capacity of toluene formula 1:

$$q = \frac{F \cdot C_0 \cdot 10^{-6}}{W} \left[t_s - \int_0^{t_s} \frac{C_t}{C_0} dt \right], \quad (1)$$

where q – absorption capacity of toluene, mg/g; F – gas flow velocity, ml/min; C_t – the concentration of gas at t minutes C_t/C_0 , mg/m³; C_0 – initial concentration of the intake, mg/m³; W – the amount of zeo, g; t – the absorption time, min; t_s – the time of absorption saturation, min.

All adsorption diagrams can be divided into three segments: a) breakthrough time (btt) that corresponds to the time of complete adsorption of toluene in zeolite; b) stage during which pores of the zeolite can no longer hold all toluene flow and the concentration of the output toluene begins to sharply increase over time (usually, giving a S-shaped curve); c) zeolite channels are filled, the curve of unhurried achievement of the initial concentration ($C/C_0 = 1$) and the end of the activity of the catalyst.

3.2.1. Comparison of the adsorption diagrams FAU (Na/H)

First, the acidic FAU zeolite (FAU-H) and its parent sodium zeolite FAU (FAU-Na) were selected as typical microporous material. The results of toluene adsorption are shown in fig. 4 and 5.

The parent microporous zeolite FAU-Na without any changes exhibits a breakthrough time (btt) value of 43.8 min and absorption capacity of toluene (q) 87.4 mg/g. The same experiment with the acidic version FAU-H, provided very different values: btt 17.5 min and capacity 55.6 mg/g (table 2).

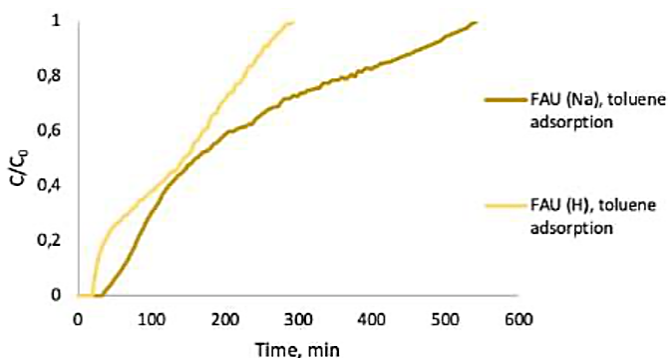


Fig. 4. Toluene adsorption diagrams of FAU (Na/H)

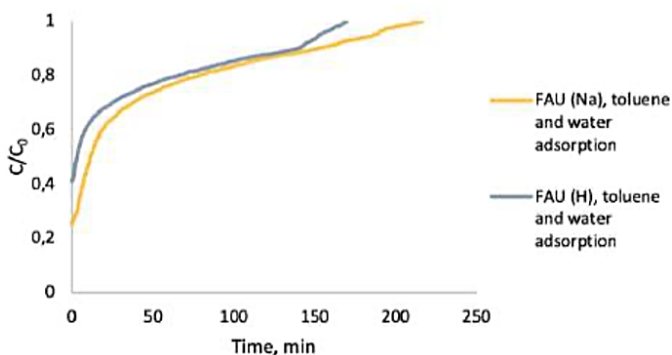


Fig. 5. Toluene adsorption diagrams of FAU (Na/H) in the presence of water

Table 2

Toluene adsorption of FAU (Na/H) in the presence of water or without

Name	Toluene		Toluene + H ₂ O	
	Breakthrough time (btt), min	Adsorption capacity of toluene (q), mg/g	Breakthrough time, min	Adsorption capacity of toluene (q _{H2O}) mg/g
FAU-Na	43.8	87.4	0	16.63
FAU-H	17.5	55.6	0	12.9

The large differences between breakthrough time and capacity in these experiments can be explained by a stronger chemical interaction between toluene and Na⁺ than between toluene and H⁺. We made this conclusion on the basis of results published in 2014 by the group of Anpo [12].

Experiments in the presence of water, H- and Na-FAU materials provided very different results (fig. 5). Btt in both cases, decreased to zero, q for FAU-Na decreased from 87.4 to 16.63, and for FAU-H), from 55.6 to 12.9. These results confirmed the information taken from the literature [15] on the high hydrophilicity of microporous zeolites. Microporous Na-Y, H-Y zeolites are hydrophilic because these zeolites are capable of adsorbing polar water molecules by coordination and interaction between zeolites and water.

3.2.2. Comparison of adsorption diagrams with zeolite A-13 (Na/H)

The following tests were performed with zeolite A-13 containing either sodium or proton ions. Zeolites A13 was obtained by mesostructured method in the presence of organic templates. The results of toluene adsorption were surprising (fig. 6).

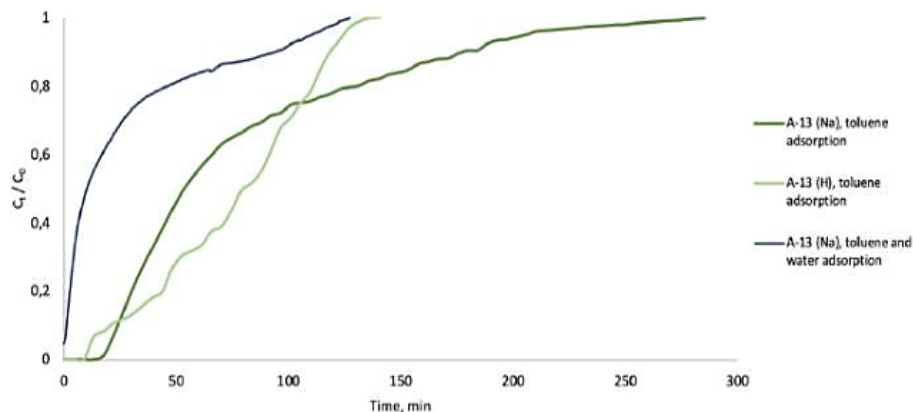


Fig. 6. Toluene adsorption diagrams of A-13 (Na/H) without or in the presence of water

The bbt values are 8.7 for A-13 (H) and 17.5 for A-13 (Na), while the capacities are 30.35 for A-13 (H) and 33.08 for A-13 (Na) (table 3). Although the ratio between the H and Na form remains the same, the adsorption capacity of this zeolite diminished compared to the parent microporous zeolite. This decrease could be due to the fact that the dimensions of the mesopores are large and toluene is simply washed out with the flow of other gases, not having time to adsorb to the surface.

Table 3

Toluene adsorption of A-13 (Na/H) in the presence of water or without

Name	Toluene		Toluene + H ₂ O	
	Breakthrough time (btt), min	Adsorption capacity of toluene (q), mg/g	Breakthrough time, min	Adsorption capacity of toluene (q _{H2O}) mg/g
A-13 (Na)	17.5	33.08	0.52	10.94
A-13 (H)	8.7	30.35	0	0

A-13 (Na), which showed higher adsorption capacity than the H-form, was also tested in the presence of water. Under such conditions, the bbt value dropped to 0.52 and $q = 10.94$. These results are also lower than in FAU-Na. But, in percentage, falling adsorption capacity in the experiment for micro-mesoporous zeolite A-13 (Na) was not as low as in the experiment for the microporous zeolite FAU-Na. In sample A-13 (Na) it was 67 %, and in FAU-Na it was 81 %. Adsorption capacity of zeolite A-13 (H) in the presence of water showed 0 adsorption capacity.

3.2.3 Comparison of adsorption diagrams CBV-720 (H)

Commercial zeolite CBV-720, was also evaluated regarding adsorption of toluene and hydrophilicity/hydrophobicity. We used only the proton form of CBV-720. The results are presented in fig. 7.

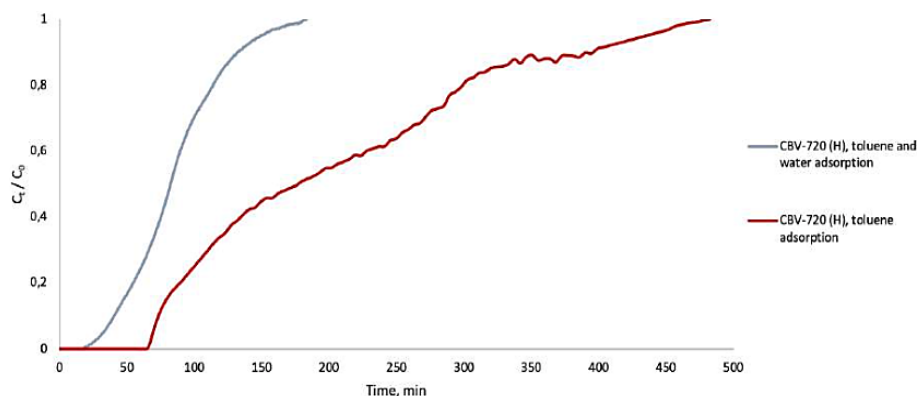


Fig. 7. Toluene adsorption of CBV-720 (H) in the presence of water or without

As can be seen on the adsorption diagram (fig. 7, red curve), the curve (CBV-720 (H), toluene adsorption) has two hills. The first is observed after of 120–200 minutes, the second between 290–370 minutes. It seems logical to assume that these data are correlated to pore size distributions of BET-analysis (fig. 8). The CBV zeolite exhibit clearly two major pore size one well defined from 3 to 6 nm and another set less defined from 7 to 13 nm. Apparently, large volumes of gases penetrate through large mesopores, and then diffused into micropores. In a second stage, the penetration of gases through smaller pores from 3 to 6 nm, sequentially forming the first and second areas on the toluene adsorption diagram.

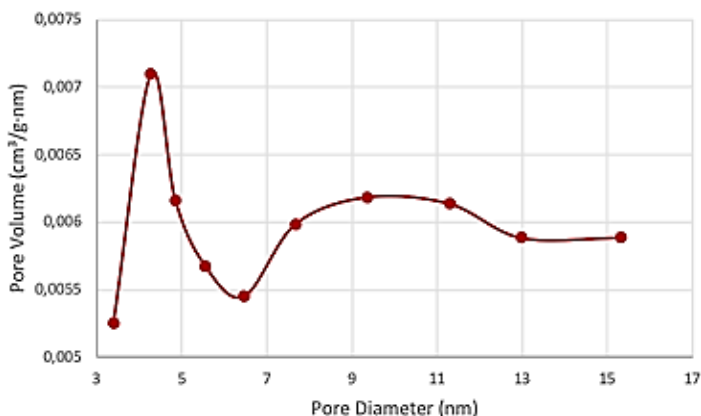


Fig. 8. Pore Size Distribution Of the sample CBV-720

This zeolite exhibits the following values: btt of 65.7 and $q = 82.54$ (table 4). Its total adsorption is almost the same as the commercial microporous zeolite FAU-Na, that showed the best toluene adsorption. But among the H-forms of zeolites, this adsorption is the highest. This is possible due to the connections between mesopores and micropores.

Table 4

Toluene adsorption of CBV-720 (H) in the presence of water or without				
Name	Toluene		Toluene + H ₂ O	
	Breakthrough time (btt), min	Adsorption capacity of toluene (q), mg/g	Breakthrough time, min	Adsorption capacity of toluene (q _{H2O}) mg/g
CBV-720 (H)	65.7	82.54	31.9	34.89

For this zeolite, water effect on the ability of toluene adsorption was significant. Indeed, btt value fell to 31.9, and the adsorption capacity fell to 34.89 (table 4 and fig. 7, blue curve). These results are the best results from the presented series.

The literature presents some data on the hydrophobicity of dealuminated zeolites. Hydrophobic zeolites are those that are dealuminated and have a minimal amount of hydroxy groups. He tested the CBV-901 CBV-780 CBV-100, in which Si/Al is 41.5, 40, 1.3. According to the results of experiments, CBV-901 was hydrophobic, CBV-780 partially, and CBV-100 hydrophilic. Our study on zeolite CBV-720 (Si/Al = 21), show partial hydrophobicity in agreement with the publication of the Marcus group [16].

4. Conclusion

In this article, we answered the question: how within one group of zeolites (in our case, this is Y-type of zeolites), the adsorption capacity of toluene changes if we test zeolites with variable porosity. In in the row FAU – CBV720 – A13 (H-form), from microporous surface to prevailing mesoporosity, (see Table 1), the adsorption capacity of toluene (q, mg/g) is as follows: 55.6 – 82.54 – 30.35. It is obvious that the presence of micro-mesopores in the structure of the zeolite in approximately equal proportions provides the most effective absorption. The same dependence is observed if we add water vapor to the toluene flow. In the series FAU – CBV720 – A13 (H-form), the adsorption capacity of toluene, (q, mg/g) looks as follows: 12.9 – 34.89 – 0.

Acknowledgements

The authors would like to thank Thierry Romero for SEM images and Aleksander Vasilyev for providing lignin.

References

1. Xie, Z.-Z.; Wang, L.; Cheng, G.; Shi, L.; Zhang, Y.-B. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 2016; 66(12); 1224–1236.

2. Disease Control and Prevention (CDC) Organization <https://www.cdc.gov/nceh/clusters/fallon/glossary-voc.pdf>
3. Lillo-Rodenas, M.A.; Cazorla-Amoros, D.; Linares-Solano, A. *Carbon*. 2005, 43 (8), 1758–1767.
4. Qin, Y.; Wang, Y.; Wang, H.; Gao, J.; Qu, Z. *Procedia Environ. Sci.* 2013, 18, 366–371.
5. Zhang, W.; Qu, Z.; Li, X.; Wang, Y.; Ma, D.; Wu, J. *J. Environ. Sci. (China)*. 2012, 24 (3), 520–528.
6. Zaitan, H.; Manero, M.H.; Valdes, H. *Journal of Environmental Sciences* (Beijing, China). 2016, 41, 59–68.
7. Pasti, L.; Rodeghero, E.; Sarti, E.; Bosi, V.; Cavazzini, A.; Bagatin, R.; Martucci, A. *RSC Advances*. 2016, 6(59), 54544–54552.
8. Valdés, H.; Solar, V.A.; Cabrera, E.H.; Veloso, A.F.; Zaror, C.A. *Chemical Engineering Journal*. 2014, 244, 117–127.
9. Takeuchi, M.; Hidaka, M.; Anpo, M. *Res. Chem. Intermed.* 2014, 40 (6), 2315–2325.
10. Lee, D.-G.; Kim, J.-H.; Lee, C.-H. *Separation and Purification Technology*. 2011, 77(3), 312–324.
11. Zhang, W.; Qu, Z.; Li, X.; Wang, Y.; Ma, D.; Wu, J. *Journal of Environmental Sciences* (Beijing, China). 2012, 24(3), 520–528.
12. Takeuchi, M.; Hidaka, M.; Anpo, M. *Research on Chemical Intermediates*. 2014, 40(6), 2315–2325.
13. Zaitceva, O.; Louis, B.; Beneteau, V.; Pale, P.; Shanmugam, S.; Evstigneyev, E. I.; Vasiliev, A.V. *Catalysis Today*. 2020, Ahead of Print.
14. Li, R.; Xue, T.; Bingre, R.; Gao, Y.; Louis, B.; Wang, Q. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018, 10 (41), 34834–34839.
15. Sung, C.-Y.; Al Hashimi, S.; McCormick, A.; Cococcioni, M.; Tsapatsis, M. *Microporous and Mesoporous Mater.* 2013, 172, 7–12.
16. Halasz, I.; Kim, S.; Marcus, B. *Molecular Physics*. 2002, 100 (19), 3123–3132.

Information about the authors:

Zaitceva Olesia, Dr. O. Z., Tomsk State University, Institute of Smart Materials and Technologies (Tomsk, Russia). E-mail: zaitcevaolesia@gmail.com

Bingre Rogéria, Dr. R. B., Institut de Chimie et Procédés pour l’Energie, l’Environnement et la Santé, Energy and Fuels for a Sustainable Environment Team, Université de Strasbourg (Strasbourg, France). E-mail: rogeriab.amaral@gmail.com

Vasilyev Aleksander, Prof., Dr. V. A. V. Saint Petersburg State University (Saint Petersburg, Russia). E-mail: aleksvasil@mail.ru

Louis Benoît, Dr. L. B., Institut de Chimie et Procédés pour l’Energie, l’Environnement et la Santé, Energy and Fuels for a Sustainable Environment Team, Université de Strasbourg (Strasbourg, France). E-mail: blouis@unistra.fr

УДК 546.811.57:546.86.22
DOI: 10.17223/24135542/18/2

Ш.Г. Мамедов

*Институт катализа и неорганической химии им. академика М.Ф. Нагиева
Национальной Академии наук Азербайджана (г. Баку, Республика Азербайджан)*

Фазообразование в системе $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$

Сульфиды сурьмы вызывают интерес с точки зрения их применения в микро-волновых, коммутационных и оптоэлектронных устройствах. Соединение Cu_2SnS_3 , относящееся к классу тройных алмазоподобных полупроводников, привлекает внимание как перспективный материал для применения в оптоакустике, нелинейных оптических приборах и фотоэлектрических элементах. Поэтому наше исследование посвящено изучению химического взаимодействия в системе $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ и построению фазовой диаграммы.

Для проведения исследований были синтезированы исходные сульфиды (Sb_2S_3 и Cu_2SnS_3) из элементов высокой степени чистоты в вакуумированных до 0,133 Па кварцевых ампулах. Четверные сплавы системы $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ синтезировали из лигатур при температуре 850–1150 К в зависимости от состава. Для гомогенизации сплавов проводили отжиг на 50–60 К ниже солидуса в течение 240 ч.

С помощью методов дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного анализов (МСА), а также измерения микротвердости и плотности изучены фазовые равновесия в квазитройной системе $\text{Cu}_2\text{S--SnS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$ по сечению $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$.

Впервые построена диаграмма состояния разреза $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ в широком интервале концентраций и установлено, что она является квазибинарным сечением квазитройной системы $\text{Cu}_2\text{S--SnS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$. Установлено, что разрез $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ – эвтектического типа, координаты эвтектической точки соответствуют 30 мол. % Cu_2SnS_3 и 750 К. Определены области твердых растворов на основе $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$. Твердые растворы на основе Cu_2SnS_3 при комнатной температуре (300 К) образуются 4 мол. %, а на основе Sb_2S_3 – 12 мол. %. Твердые растворы на основе Sb_2S_3 кристаллизуются в ромбической сингонии, а твердые растворы на основе Cu_2SnS_3 кристаллизуются в моноклинной сингонии.

Ключевые слова: эвтектика, Cu_2SnS_3 , квазибинарная, Sb_2S_3 , тройная система, твердый раствор, $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$.

Введение

Особый интерес представляют полупроводники со слоистой структурой, к которым относятся Cu_2S , SnS_2 и Sb_2S_3 , являющиеся компонентами исследуемой системы. Интерес к фазам со слоистой структурой обусловлен использованием слоистых полупроводников в оптоэлектронике и наличием у них специфических физико-химических свойств.

Полупроводники группы A_2B_3 привлекают внимание исследователей благодаря своим уникальным свойствам в перспективе прикладных при-

менений [1–7]. В частности, фазы на основе Sb_2S_3 вызывают интерес с точки зрения их использования в микроволновых, коммутационных и оптоэлектронных устройствах. Соединение Cu_2SnS_3 , относящееся к классу тройных алмазоподобных полупроводников, привлекает внимание как перспективный материал для применения в оптоакустике, нелинейных оптических приборах и фотоэлектрических элементах [8–10].

Соединения Cu_2S , SnS_2 , Sb_2S_3 и граничные квазибинарные системы $\text{Cu}_2\text{S--SnS}_2$, $\text{SnS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$, $\text{Cu}_2\text{S--Sb}_2\text{S}_3$ исследуемой тройной системы $\text{Cu}_2\text{S--SnS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$ подробно изучены в литературе [11–18].

По данным [11], в системе $\text{Cu}_2\text{S--SnS}_2$ образуются три соединения: Cu_4SnS_4 кристаллизуется в ромбической сингонии, параметрами решетки являются $a = 13,558$, $b = 7,681$, $c = 6,412$ Å пр.гр. Pnma [12]. Соединение Cu_2SnS_3 плавится конгруэнтно при 1 127 К [9, 10] и кристаллизуется в моноклинной структуре пр.гр. Cc ; $a = 6,653$, $b = 15,87$, $c = 6,665$ Å, $\beta = 109^\circ$, $Z = 4$ [13]. Соединение $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ кристаллизуется в кубической структуре, $a = 10,40$ Å [14]. Система $\text{Cu}_2\text{S--SnS}_2$ также исследовалась в работах [15, 16], и обнаружено только одно из вышеуказанных соединений – Cu_2SnS_3 . В [17] для соединения Cu_2SnS_3 приводятся различные значения температуры плавления. Авторы [14] определили, что в системе $\text{Cu}_2\text{S--SnS}_2$ образуются четыре тройных соединения. Соединение Cu_2SnS_3 плавится конгруэнтно при 1 123 К [14]. Остальные три соединения имеют составы $\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_6$, Cu_4SnS_4 , $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, плавятся инконгруэнтно при 1 063, 1 083 и 938 К соответственно.

Соединение Sb_2S_3 плавится конгруэнтно при 820 К и кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 11,20$, $b = 11,28$, $c = 3,83$ Å [19–23].

Тройная система Sn--Sb--S изучена по разрезу $\text{SnS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$ в работе [24]. В системе обнаружено соединение состава SnSb_2S_5 , которое плавится инконгруэнтно при 735 К.

В связи с практической ценностью материалов на основе халькогенидов меди и сурьмы возникает необходимость более глубокого изучения их взаимодействия.

Целью нашего исследования является построение фазовой диаграммы разреза $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ системы $\text{Cu}_2\text{S--SnS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований были синтезированы исходные сульфиды (Sb_2S_3 и Cu_2SnS_3) из элементов высокой степени чистоты в вакуумированных до 0,133 Па кварцевых ампулах. Четверные сплавы системы $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ синтезировали из лигатур при температуре 850–1 150 К в зависимости от состава [25]. Для гомогенизации сплавов проводили отжиг на 50–60 К ниже солидуса в течение 240 ч.

Взаимодействие в системе $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ изучали методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурно-

го (МСА) анализов, а также измерением микротвердости и определением плотности. РФА проводили на рентгеновском приборе модели Д 2 PHASER с использованием CuK_α -излучения и никелевого фильтра.

ДТА сплавов системы проводили на приборе НТР-73 со скоростью нагревания 10 град/мин. Использовали калибровочные хромель-алюмелевые термопары, эталоном служил Al_2O_3 . При исследовании микроструктуры сплавов использовали травитель состава NH_4NO_3 (3–8 вес. %) + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,02–0,5 вес. %) + конц. H_2SO_4 , время травления – 20 с. Микротвердость сплавов измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузках 0,01 и 0,02 Н. МСА сплавов систем исследовали на металлографическом микроскопе МИМ-8 на предварительно протравленных шлифах, полированных пастой ГОИ.

На основании результатов исследования экспериментальными методами физико-химического анализа (ДТА, МСА, РФА, измерение микротвердости и плотности) построена фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$.

Результаты и обсуждение

Для изучения фазового равновесия в разрезе $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ синтезировали 11 образцов различных составов. По данным ДТА, РФА и МСА построили фазовую диаграмму системы $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ (рис. 1.)

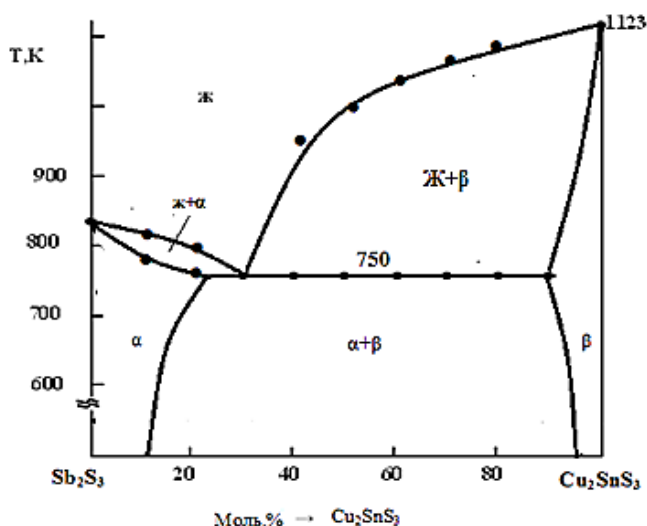


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--Cu}_2\text{SnS}_3$

Как видно из рисунка, система $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ является квазибинарной и относится к эвтектическому типу с образованием твердых растворов на основе Cu_2SnS_3 и Sb_2S_3 . Координатами эвтектической точки являются 30 мол. % Cu_2SnS_3 и 750 К. Из данных ДТА видно, что взаимодействие между соединениями Cu_2SnS_3 и Sb_2S_3 носит несложный характер (табл. 1).

Таблица 1

Состав, результаты ДТА, плотность и микроструктура сплавов системы $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$

Состав моль% Sb_2S_3	Термические эффекты, К	Плотность, г/см^3	Количество фаз
100	820	4,640	α (однофазный)
90	790, 815	4,672	α
80	755, 805	4,721	$\alpha + \beta$
70	750	4,753	$\alpha + \beta$
60	750, 930	4,731	$\alpha + \beta$
50	750, 990	4,811	$\alpha + \beta$
40	750, 1 020	4,881	$\alpha + \beta$
30	750, 1 050	4,922	$\alpha + \beta$
20	750, 1 100	4,951	$\alpha + \beta$
10	750, 1 110	4,980	$\alpha + \beta$
0,0	1 123	5,020	β (однофазный)

Результаты РФА и МСА сплавов исследуемой системы согласуются с данными ДТА и подтверждают существование твердых растворов на основе Cu_2SnS_3 и Sb_2S_3 . Установлено, что дифракционные линии сплавов, содержащих 0–4 мол. % Sb_2S_3 , идентичны с дифрактограммой Cu_2SnS_3 . Они являются твердыми растворами на основе Cu_2SnS_3 . Дифракционные линии сплавов составов 4–88 мол. % Cu_2SnS_3 состоят из совокупности линий отражения $\alpha(\text{Sb}_2\text{S}_3)$ и $\beta(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)$ фаз. Дифрактограммы сплавов из области твердых растворов 0–12 мол. % Cu_2SnS_3 идентичны с дифрактограммой Sb_2S_3 и являются твердыми растворами на основе Sb_2S_3 (рис. 2).

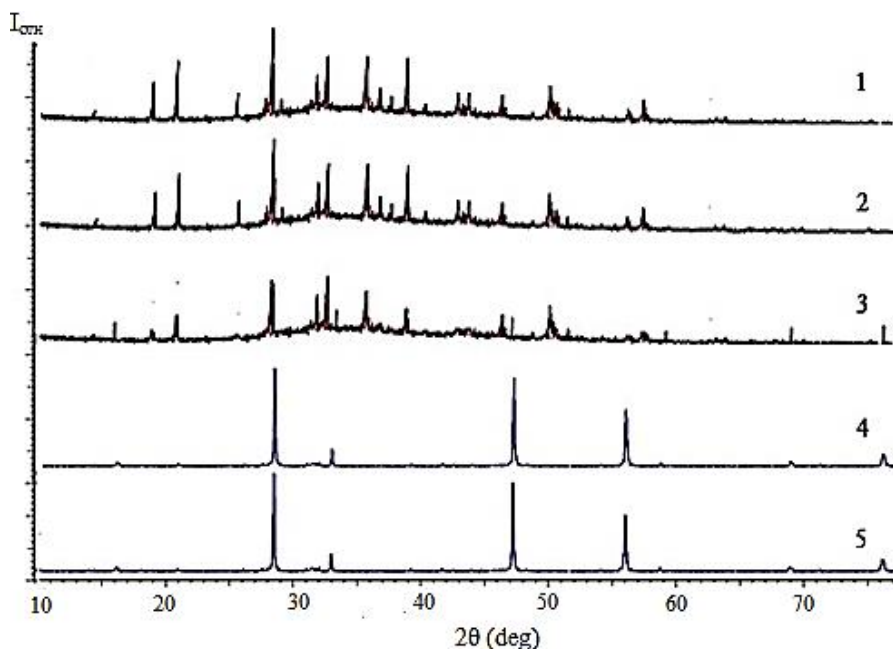


Рис. 2. Дифрактограмма сплавов системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--Cu}_2\text{SnS}_3$:
1 – Sb_2S_3 ; 2 – 12 мол. % Cu_2SnS_3 ; 3 – 20 мол. % Cu_2SnS_3 ;
4 – 96 мол. % Cu_2SnS_3 ; 5 – Cu_2SnS_3

Для определения границ твердых растворов дополнительно синтезировали сплавы с 98, 96, 94, 92, 90, 88 мол. % с обеих сторон. Эти сплавы отжигались в течение 320 ч при 600, 450 К и затем закалялись. После такой термообработки и тщательного изучения микроструктуры этих сплавов определялись границы растворимости.

Изучение микроструктуры показало, что сплавы с составов 0–4 мол. % и 88–100 мол. % Sb_2S_3 однофазные. Сплавы составов 4–88 мол. % Cu_2SnS_3 двухфазные. Вышеуказанные сплавы имеют структуру твердых растворов. Твердые растворы на основе Sb_2S_3 кристаллизуются в ромбической сингонии, а твердые растворы на основе Cu_2SnS_3 кристаллизуются в моноклинной сингонии. С увеличением, содержания Cu_2SnS_3 параметр ромбической решетки увеличивается для чистого Sb_2S_3 (табл. 2).

Таблица 2

**Параметры кристаллической решетки твердых растворов
в системе $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$**

Состав моль % Cu_2SnS_3	Сингония	Пр.гр	Параметры решетки, Å
0,0	Ромбический	Pnma	$a = 11,20; b = 11,28; c = 3,83$
2,0	Ромбический	Pnma	$a = 11,23; b = 11,30; c = 3,84$
4,0	Ромбический	Pnma	$a = 11,25; b = 11,33; c = 3,86$
6,0	Ромбический	Pnma	$a = 11,27; b = 11,35; c = 3,88$
8,0	Ромбический	Pnma	$a = 11,30; b = 11,38; c = 3,89$
10	Ромбический	Pnma	$a = 11,32; b = 11,40; c = 3,92$
12	Ромбический	Pnma	$a = 11,34; b = 11,42; c = 3,95$

Разработана методика и выбраны технологические условия выращивания монокристаллов твердых растворов на основе Sb_2S_3 методом Бриджмена–Стокбаргера.

Для выращивания монокристаллов предварительно синтезировались поликристаллические сплавы в количестве 7 г, которые потом измельчали и переносили в ампулу с суженным концом, последняя эвакуировалась и помещалась в двухтемпературную печь с заранее установленной разницей температур. Движение печи осуществлялось со скоростью 3 мм/ч, тогда как ампула оставалась неподвижной. Такая конструкция позволяет устранить помехи, связанные с сотрясением ампулы. В результате неоднократных опытов уточняли температуры зон печей и скорость движения печи. С помощью разработанного режима выращены качественные монокристаллы.

Таблица 3

**Оптимальный режим выращивания монокристаллов твердых растворов
на основе Sb_2S_3**

Состав	$T_1\text{--}T_2$, К	Скорость перемещения печи, мм/ч	Размер монокристаллов, мм	Масса монокристаллов, г
$(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,999}(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)_{0,001}$	750–800	3,0	7×18	7,3
$(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,998}(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)_{0,002}$	750–800	3,0	7×18	7,5
$(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,997}(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)_{0,003}$	750–800	3,0	7×18	7,6
$(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,995}(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)_{0,005}$	750–800	3,0	7×18	7,8

В табл. 3 дается режим получения монокристаллов, установленный на основании многочисленных опытов.

Выводы

1. Впервые построена диаграмма состояния разреза $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ в широком интервале концентраций и установлено, что она является квази-бинарным сечением квазитройной системы $\text{Cu}_2\text{S--SnS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$.

Установлено, что разрез $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ эвтектического типа, координаты эвтектики точки соответствуют 30 мол. % Cu_2SnS_3 и 750 К.

2. Определены области твердых растворов на основе $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$. Твердые растворы на основе Cu_2SnS_3 при комнатной температуре (300 К) образуются 4 мол. %, а на основе Sb_2S_3 – 12 мол. %.

3. Монокристаллы были выращены на основе твердых растворов Sb_2S_3 методом Бриджмена–Стокбаргера.

Установлено, что твердые растворы на основе Sb_2S_3 кристаллизуются в ромбической сингонии, а твердые растворы на основе Cu_2SnS_3 кристаллизуются в моноклинной сингонии.

Литература

1. Messina S., Nair M.T.S., Nair P.K. Solar cells with Sb_2S_3 absorber films // *Thin Solid Films*. 2009. Vol. 517. P. 2503–2507. DOI: 10.1016/j.tsf.2008.11.060
2. Maghraoui-Meherzi H., Ben Nasr T., Kamoun N., Dachraoui M. Structural, morphology and optical properties of chemically deposited Sb_2S_3 thin films // *Physica B*. 2010. Vol. 405. P. 3101–3105. DOI: 10.1016/j.physb.2010.04.020
3. Maghraoui-Meherzi H., Ben Nasr T., Kamoun N., Dachraoui M. Physical properties of chemically deposited Sb_2S_3 thin films // *Comptes Rendus Chimie*. 2011. Vol. 14. P. 471–475. DOI: 10.1016/j.crci.2010.10.007
4. Arun P., Vedeshwara A.G. Phase modification by instantaneous heat treatment of Sb_2S_3 films and their potential for photothermal optical recording // *J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 79. P. 4029. DOI: 10.1063/1.361832
5. Perales F., Agullo-Rueda F., Lamela J., Heras C. de las. Optical and structural properties of $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{MgF}_2$ multilayers for laser applications // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. Vol. 41. 045403. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/41/4/045403/meta>
6. Perales F., Lifante G., Agullo-Rueda F., Heras C. de las. Optical and structural properties in the amorphous topolycrystalline transition in Sb_2S_3 thin films // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. Vol. 40. P. 2440–2444. DOI: 10.1088/0022-3727/40/8/005
7. Bakhtiyarly I.B., Azhdarova D.S., Mamedov Sh.G. Pb–Sb–S ternary system // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2013. Vol. 58 (6). P. 728–733. DOI: 10.1134/S0036023613060041
8. Babanly M.B., Yusibov Yu.A., Abishov V.T. Ternary Chalcogenides Based on Copper and Silver. Baku : Publishing house of BSU, 1993. 342 p.
9. Avellaneda D., Nair M.T., Nair P.K. Cu_2SnS_3 and Cu_4SnS_4 thin films via chemical deposition for photovoltaic application // *J. Thermochem. Soc.* 2010. Vol. 158 (6). P. 346–352. DOI: 10.1149/1.3384660
10. Fiechter S., Martinez M., Schmidt G., Henrion W., Tommet Y. Phase relations and optical properties of semiconducting ternary sulfides in the system Cu–Sn–S // *J. Phys. Chem. Solids*. 2003. Vol. 64. P. 1859–1862. DOI: 10.1016/S0022-3697(03)00172-0
11. Piskach L.V., Parasyuk O.V., Olekseyuk I.D. The phase equilibria in the quasi-ternary $\text{Cu}_2\text{S--CdS--SnS}_2$ system // *J. Alloys Comp.* 1998. Vol. 279. P. 142–152. DOI: 10.1002/chin.199852018

12. Jaulmes S., Rivet J., Laruelle P. Cuivre-etain-soufre Cu_4SnS_4 // Acta Crystallogr. 1977. Vol. 33. P. 540–542.
13. Onoda M., Chen X.A., Sato A., Wada H. Crystal structure and twinning of monoclinic Cu_2SnS_3 // Mater. Res. Bull. 2000. Vol. 35 (8). P. 1563–1570. DOI: 10.1016/S0025-5408(00)00347-0
14. Khanafer M., Rivet J., Flahaut J. The phase equilibria the Cu_2S – SnS_2 systems // Bull. Soc. Chim. France. 1974. Vol. 12. P. 2670–2676.
15. Karagodin Yu.A. The study of phase equilibria and some physicochemicals properties of melts in $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{VI}}$ – $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ systems (A^{IV} –Ge, Sn; B^{VI} –S, Se, Te) : abstract of Cand. Diss. M., 1977. 23 p.
16. Бергер Л.И., Прочухан В.Д. Тройные алмазоподобные полупроводники. М. : Металлургия, 1968. 150 с.
17. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ : справочник / под ред. А.В. Новоселовой, В.Б. Лазарева. : М. : Наука, 1979. 339 с.
18. Кармонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. М. : Металлургия, 1972. 304 с.
19. Bayliss P., Nowaski W. Refinement of the structure of stibnite Sb_2S_3 // Z. Kristallogr. 1972. Vol. 135 (2). P. 308–315.
20. Popolitov V.I. Hydrothermal crystallization of Sb_2S_3 // Kristallografiya. 1968. Vol. 14 (2). P. 545–548.
21. Aliev O.M., Asadov M.M., Azhdarova D.S., Mamedov Sh.G., Ragimova V.M. Polythermal Section FeSb_2S_4 – FeSm_2S_4 of the FeS – Sb_2S_3 – Sm_2S_3 System // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2018. Vol. 63 (6). P. 833–836. DOI: 10.1134/S0036023618060037
22. Aliyev O.M., Ajdarova D.S., Agayeva R.M., Maksudova T.F., Mamedov Sh.H. Phase Relations along the $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Sb}_2\text{S}_3, \text{PbSb}_2\text{S}_4, \text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11})$ – PbCuSbS_3 Joins in the Pseudoternary System Cu_2S – PbS – Sb_2S_3 and Physical Properties of $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{PbCuSbS}_3)_x$ Solid Solutions // Inorganic Materials. 2018. Vol. 54 (12). P. 1199–1204. DOI: 10.1134/S0020168518120014
23. Рустамов П.Г., Курбанова Р.Д., Мовсумзаде А.А. Исследование тройной системы Sn – Sb – S по разрезу SnS_2 – Sb_2S_3 // Доклады АН АзССР. 1987. № 1. С. 27–32.
24. Рзагулуев В.А., Керимли О.Ш., Аждарова Д.С., Мамедов Ш.Г., Алиев О.М. Фазовые равновесия в системах Ag_8SnS_6 – Cu_2SnS_3 и Ag_2SnS_3 – $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ // Конденсированные среды и межфазные границы. 2019. № 21 (4). С. 544–551. DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/2365

Информация об авторе:

Мамедов Шарафат Гаджиага оглы, доктор PhD по химии, доцент, Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева Национальной АН Азербайджана (Баку, Азербайджан). E-mail: azxim@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2020, 18, 18–26. DOI: 10.17223/24135542/18/2

Sh.H. Mammadov

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry M. Nagiyev National Academy of Sciences (Baku, Azerbaijan)

Phase formation in the Cu_2SnS_3 – Sb_2S_3 system

Antimony sulfides are of interest because of their application in microwave, switching, and optics devices. The Cu_2SnS_3 compound, which belongs to the class of triple diamond-like semiconductors, is a promising material for use in optoacoustics, nonlinear optical devices, and photoelectric elements. Our study is devoted to the

study of chemical interaction in the $\text{Cu}_2\text{S--SnS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$ system and the construction of a phase diagram.

Differential thermal (DTA), X-ray phase (XRD), and microstructural analysis (MSA), as well as measuring microhardness and density, were used to study phase equilibria in a quasi-three-dimensional $\text{Cu}_2\text{S--SnS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$ system over a $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ cross section. This established that the $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ system was a quasibinary section of the quasiternary system $\text{Cu}_2\text{S--SnS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$ and was of the eutectic type. The eutectic coordinates corresponded to 30 mol.% Cu_2SnS_3 and a temperature of 750 K. Based on the starting components in the section, the regions of solid solutions were determined. At room temperature (300 K), regions of solid solutions based on Cu_2SnS_3 (4 mol.% Sb_2S_3) and based on Sb_2S_3 (12 mol.% Cu_2SnS_3) were identified.

For the first time, a state diagram of the $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ section was constructed in a wide range of concentrations, and it was shown that it was a quasibinary section of the quasiternary system $\text{Cu}_2\text{S--SnS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$. It was shown that the $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ section was of the eutectic type, and the coordinates of the eutectic point corresponded to 30 mol.% Cu_2SnS_3 and 750 K. The regions of solid solutions based on $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ were determined. Solid solutions based on Cu_2SnS_3 at room temperature formed 4 mol. % Sb_2S_3 , and based on Sb_2S_3 formed 12 mol.% Cu_2SnS_3 . Solid solutions based on Sb_2S_3 crystallized in rhombic syngony, and solid solutions based on Cu_2SnS_3 crystallized in monoclinic syngony.

Keywords: eutectic, Cu_2SnS_3 , quasibinary, Sb_2S_3 , ternary system, solid solution, $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$.

References

1. Messina, S.; Nair, M. T. S.; Nair, P. K. Solar cells with Sb_2S_3 absorber films. *Thin Solid Films*. 2009, 517, 2503–2507. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.11.060>
2. Maghraoui-Meherzi, H.; Ben Nasr, T.; Kamoun, N.; Dachraoui, M. Structural, morphology and optical properties of chemically deposited Sb_2S_3 thin films. *Physica B*. 2010, 405, 3101–3105. DOI: 10.1016/j.physb.2010.04.020
3. Maghraoui-Meherzi, H.; Ben Nasr, T.; Kamoun, N.; Dachraoui, M. Physical properties of chemically deposited Sb_2S_3 thin films. *Comptes Rendus Chimie*. 2011, 14, 471–475. DOI: 10.1016/j.crci.2010.10.007
4. Arun, P.; Vedeshwara A. G. Phase modification by instantaneous heat treatment of Sb_2S_3 films and their potential for photothermal optical recording. *J. Appl. Phys.* 1996, 79, 4029. <https://doi.org/10.1063/1.361832>
5. Perales, F.; Agullo-Rueda, F.; Lamela, J.; Heras, C. de las. Optical and structural properties of $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{MgF}_2$ multilayers for laser applications. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008, 41, 045403. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/41/4/045403/meta>
6. Perales, F.; Lifante, G.; Agullo-Rueda, F.; Heras, C. de las. Optical and structural properties in the amorphous topolycrystalline transition in Sb_2S_3 thin films. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007, 40, 2440–2444. DOI: 10.1088/0022-3727/40/8/005
7. Bakhtiyarly, I. B.; Azhdarova, D. S.; Mamedov, Sh. G. Pb–Sb–S ternary system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2013, 58(6), 728–733. DOI: 10.1134/S0036023613060041
8. Babanly, M. B.; Yusibov, Yu.A.; Abishov, V.T. Ternary Chalcogenides Based on Copper and Silver. Baku: Publishing house of BSU, 1993; 342 s.
9. Avellaneda, D.; Nair, M. T.; Nair, P. K. Cu_2SnS_3 and Cu_4SnS_4 thin films via chemical deposition for photovoltaic application. *J. Thermochem. Soc.* 2010, 158(6), 346–352. DOI: 10.1149/1.3384660
10. Fiechter, S.; Martinez, M.; Schmidt, G.; Henrion, W.; Tommet, Y. Phase relations and optical properties of semiconducting ternary sulfides in the system Cu–Sn–S. *J. Phys. Chem. Solids*. 2003, 64, 1859–1862. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(03\)00172-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00172-0)

11. Piskach, L.V.; Parasyuk, O.V.; Olekseyuk, I.D. The phase equilibria in the quasi-ternary $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CdS}-\text{SnS}_2$ system. *J. Alloys Comp.* 1998, 279, 142–152. DOI: 10.1002/chin.199852018
12. Jaulmes, S.; Rivet, J.; Laruelle, P. Cuivre-etain-soufre Cu_4SnS_4 . *Acta Crystallogr.* 1977, 33, 540–542.
13. Onoda, M.; Chen, X. A.; Sato, A., Wada, H. Crystal structure and twinning of monoclinic Cu_2SnS_3 . *Mater. Res. Bull.* 2000, 35(8), 1563–1570. DOI: 10.1016/S0025-5408(00)00347-0
14. Khanafer, M.; Rivet, J.; Flahaut, J. The phase equilibria the $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}_2$ systemes. *Bull. Soc. Chim. France.* 1974, 12, 2670–2676.
15. Karagodin, Yu. A. The study of phase equilibria and some physicochemicals. Properties of melts in $\text{Cu}_2\text{BVI}-\text{AIVBVI}$ systems (AIV-Ge, Sn; BVI-S, Se, Te) Abstract of Cand. Diss. M., 1977; 23 p.
16. Berger, L. I.; Prochukhan, V. D. Triple diamond-like semiconductors. M.: Metallurgy, 1968; 150 p.
17. Physico-chemical properties of semiconductor substances. Reference / ed. by A. V. Novoselova, V. B. Lazareva. M.: Science, 1979; 339 p.
18. Samsonov, G. V.; Drozdova, S. V. Sulfides. M.: Metallurgy, 1972; 304 p.
19. Bayliss, P.; Nowaski, W. Refinement of the structure of stibnite Sb_2S_3 . *Z. Kristallogr.* 1972, 135(2), 308–315.
20. Popolitov, V. I. Hydrothermal crystallization of Sb_2S_3 . *Kristallografiya.* 1968, 14(2), 545–548.
21. Aliev, O. M.; Asadov, M. M.; Azhdarova, D. S.; Mamedov, Sh. G.; Ragimova, V. M. Polythermal Section $\text{FeSb}_2\text{S}_4-\text{FeSm}_2\text{S}_4$ of the $\text{FeS}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{Sm}_2\text{S}_3$ System. *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 2018, 63 (6), 833–836. DOI: 10.1134/S0036023618060037
22. Aliyev, O. M.; Ajdarova, D. S.; Agayeva, R. M.; Maksudova, T. F.; Mamedov, Sh. H. Phase Relations along the $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Sb}_2\text{S}_3, \text{PbSb}_2\text{S}_4, \text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11})-\text{PbCuSbS}_3$ Joins in the Pseudoternary System $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ and Physical Properties of $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{PbCuSbS}_3)_x$ Solid Solutions. *Inorganic Materials.* 2018, 54 (12), 1199–1204. DOI: 10.1134/S0020168518120014
23. Rustamov, P. G.; Kurbanova, R. D.; Movsymzade, A. A. Investigation of the Sn-Sb-S ternary system along the $\text{SnS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_3$ section. *Doc. AN Az.SSR.* 1987, 1, 27–32.
24. Rzaguluev, V. A.; Kerimli, O. Sh.; Azhdarova, D. S.; Mammadov, Sh. H.; Aliev, O. M. Phase equilibria in the $\text{Ag}_8\text{SnS}_6-\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ and $\text{Ag}_2\text{SnS}_3-\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ systems. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases.* 2019, 21 (4), 544–551. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/2365>

Information about the author:

Mammadov Sharafat Gadzhiaga, PhD in Chemistry, Associate Professor, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry Academician M.F. Nagiyev National Academy of Sciences of Azerbaijan (Baku, Azerbaijan). E-mail: azxim@mail.ru

УДК 546.571.681.815.23
DOI: 10.17223/24135542/18/3

Ш.Г. Мамедов

*Институт катализа и неорганической химии им. академика М.Ф. Нагиева
Национальной Академии наук Азербайджана (г. Баку, Республика Азербайджан)*

Квазибинарный разрез $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$

В оптоэлектронике в последние годы исследователей заинтересовали соединения $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ (A^{I} – Cu, Ag; B^{III} – Ga, In; C^{VI} – S, Se) со структурой халькопирита и их твердые растворы. Это внимание объясняется главным образом перспективностью применения медь- и серебросодержащих представителей данных соединений (CuInS_2 , CuInSe_2 и т.д.) с проводимостью р-типа в качестве поглощающего слоя тонкопленочных солнечных элементов. Лигатуры (AgGaSe_2 , PbSe) синтезировали в вакуумированных кварцевых ампулах из элементов, взятых в соответствующих соотношениях при 1 150 и 1 370 К в течение 3 ч с последующим охлаждением на воздухе. В качестве исходных материалов использовали Pb, Ag, Ga, Se высокой чистоты с содержанием основного вещества не менее 99,999%. Образцы отжигали при 600 К в течение 300–350 ч. Образцы разреза $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$ синтезировали при 1 150–1 370 К. Полученные образцы отжигали при 600 К в течение 350 ч. Методами РФА, ДТА и металлографического анализа, измерением микротвердости и плотности изучены фазовые равновесия в разрезе $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$ квазитройной системы $\text{Ag}_2\text{Se--Ga}_2\text{Se}_3\text{--PbSe}$. Построена Т–х фазовая диаграмма системы и установлено образование четверного соединения состава $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$, образующегося при 1 110 К по перитектической реакции. Определены условия образования и изучены физико-химические свойства соединения $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$. Установлено, что соединение $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$ кристаллизуется в орторомбической сингонии с параметрами кристаллической решетки: $a = 8,5201$, $b = 7,2311$, $c = 6,9203$ Å, Пр.гр. $\text{Pmn}21$. Выявлено, что растворимость на основе AgGaSe_2 при комнатной температуре достигает 12 мол. % (β -фаза), а на основе PbSe – 8 мол. % AgGaSe_2 .

Ключевые слова: система $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$, перитектика, соединение $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$, эвтектика, твердый раствор.

Введение

В последние годы возрос интерес к соединениям $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ (A^{I} – Cu, Ag; B^{III} – Ga, In; C^{VI} – S, Se) со структурой халькопирита и твердым растворам на их основе. Такое внимание связано с перспективностью применения медь- и серебросодержащих представителей этих соединений (CuInS_2 , CuInSe_2 и т.д.) с проводимостью р-типа в качестве поглощающего слоя тонкопленочных солнечных элементов [1–3]. Структуры $\text{CuC}^{\text{III}}\text{X}_2$ (халькопирит) и $\text{A}^{\text{II}}\text{X}$ (сфалерит или вюрцит) характеризуются образованием твердых растворов в широком интервале концентраций [4–12]. Серебросодержащие соединения обладают более широкой областью гомогенности [4, 13, 14].

Соединения типа $A^{IV}B^{VI}$ обладают уникальными физическими свойствами и используются в различных областях современной техники, таких как инфракрасная и лазерная техника, термоэлектрические генераторы, ячейки памяти, переключающие устройства и т.д. [15, 16].

Для расширения прикладных возможностей соединений этого класса целесообразно получение на их основе сложных фаз переменного состава. Эффективное решение данной проблемы связано с изучением фазовых равновесий в сложных халькогенидных системах на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$ и халькопиритов серебра.

Поэтому целью нашей работы является исследование фазового взаимодействия в системе $AgGaSe_2$ – $PbSe$.

Соединение $PbSe$ плавится конгруэнтно при температуре 1 354 К и кристаллизуется в кубической решетке с периодом $a = 6,124 \text{ \AA}$ [15, 16]. В результате исследования системы Ag_2Se – Ga_2Se_3 в работе [17] установлено существование двух тройных соединений – $AgGaSe_2$ и Ag_9GaSe_6 , которые конгруэнтно плавятся в 1 124 и 1 031 К соответственно. $AgGaSe_2$ кристаллизуется в структуре халькопирита пр.гр. $I4_2d$, $a = 0,59921 \text{ нм}$, $c = 1,0883 \text{ нм}$ [18]. Ag_9GaSe_6 кристаллизуется в кубической структуре пр.гр. $F43m$; $a = 1,1126 \text{ нм}$ [19].

Экспериментальная часть

Лигатуры ($AgGaSe_2$, $PbSe$) синтезировали в вакуумированных кварцевых ампулах из элементов, взятых в соответствующих соотношениях при 1 150 и 1 370 К в течение 3 ч с последующим охлаждением на воздухе. В качестве исходных материалов использовали Pb , Ag , Ga , Se высокой чистоты с содержанием основного вещества не менее 99,999%. Образцы отжигали при 500–600 К в течение 300–350 ч. Рентгенофазовый анализ синтезированных соединений $AgGaSe_2$ и $PbSe$ показывает, что кристаллографические параметры их кристаллов соответствуют литературным данным. Образцы разреза $AgGaSe_2$ – $PbSe$ синтезировали при 1 150–1 370 К. Полученные образцы отжигали при 600 К в течение 350 ч. Полученные сплавы были компактными, устойчивыми по отношению к окружающей среде, к влажности, взаимодействовали с концентрированными минеральными кислотами (например, HNO_3 , HCl , H_2SO_4 и др.), органические растворители на них не действовали.

Сплавы исследовали методами ДТА, РФА, МСА, путем измерения микротвердости и определения плотности. ДТА проведен на приборе НТР-73 с использованием Pt/Pt – Rh -термопары. Скорость нагрева и охлаждения составляла ~ 10 град/мин. РФА проводился на ДРОН-3 с никелевым фильтром и CuK_α -излучением. МСА проводили на полированных и протравленных поверхностях под микроскопом МИМ-7. Микротвердость измерялась на металлографическом микроскопе марки ПМТ-3. Плотность сплавов определяли пикнометрическим методом, в качестве наполнителя использовали толуол ($C_6H_5CH_3$).

Результаты и обсуждение

С целью изучения характера взаимодействия в системе $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$ было синтезировано 13 сплавов (табл. 1). По совокупности данных физико-химического анализа построена диаграмма состояния системы $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$ (рис. 1). Система является квазибинарной и характеризуется при соотношении компонентов 1:2 образованием четверного соединения $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$. Соединение $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$ образуется по перитектической реакции $\text{ж} + \gamma(\text{PbSe}) = \text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$ при температуре 1 110 К.

Таблица 1

Состав и результаты ДТА сплавов системы $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$

Состав, мол. %		Термические эффекты, К
AgGaSe_2	PbSe	
100	0,00	1 130
90	10	1 115, 1 125
80	20	1 075, 1 120
70	30	1 050, 1 075
63	37	1 050 (эвтектика)
60	40	1 050, 1 070
55	45	1 050
50	50	1 050, 1 110
40	60	1 050, 1 110
30	70	1 110, 1 255
20	80	1 110, 1 280
10	90	1 195, 1 325
0,00	100	1 350

Ликвидус системы $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$ состоит из трех ветвей первичной кристаллизации фаз β (твердый раствор на основе AgGaSe_2), $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$ и γ (твердый раствор на основе сульфида свинца).

Соединение $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$ образует эвтектику с тиогаллатом серебра; координаты эвтектической точки: 37 мол. % PbSe и $T = 1\,050$ К. Растворимость на основе тройного соединения AgGaSe_2 составляет 12 мол. % PbSe , а на основе селенида свинца область гомогенности достигает 8 мол. %. $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$ имеет область гомогенности при 33,3–35,2 мол. % AgGaSe_2 .

Результаты рентгенофазового анализа подтвердили образование в системе $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$ четверного соединения состава $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$.

Сравнение рентгенограммы сплава состава 2:1 ($\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$) с рентгенограммами исходных сульфидов (PbSe , AgGaSe_2), показывает, что на рентгенограмме $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$ появляется ряд дифракционных линий, подтверждающих образование в системе $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$ новой фазы.

Расчет рентгенограмм соединения $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$ показывает, что оно изоструктурно с соединением $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ [20] и кристаллизуется в орторомбической сингонии с параметрами решетки: $a = 8,5201$, $b = 7,2311$, $c = 6,9203$ Å, $\text{pr.gr. Pmn}2_1$.

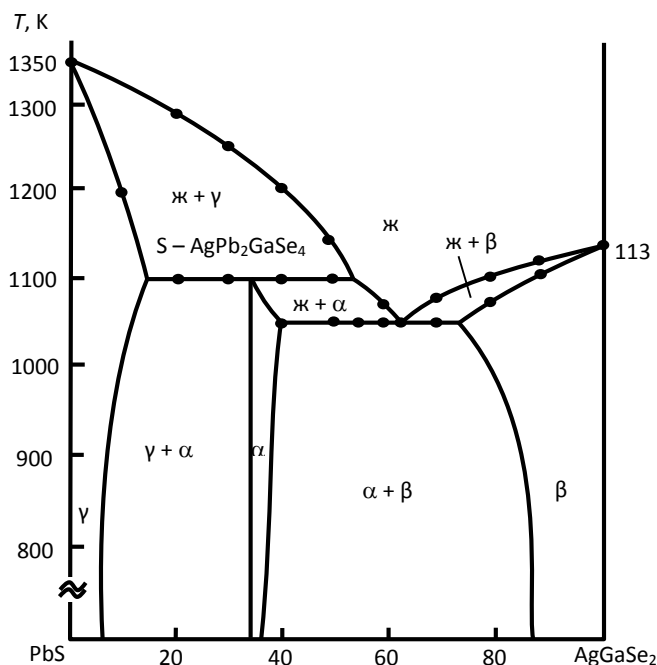


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы AgGaSe₂-PbSe

Для определения границ областей твердых растворов исходных компонентов (AgGaSe₂ и PbSe) дополнительно синтезировали сплавы с содержанием компонентов 98, 96, 94, 92, 90, 88, 87, 85 мол. % с обеих сторон. Эти сплавы отжигали при 600 и 750 К, длительность отжига – 500 ч (табл. 2).

Таблица 2

Отжиг сплавов системы AgGaSe₂-PbSe 600 и 750 К при температурах

Состав мол. %		600 К, количество фаз	750 К, количество фаз
AgGaSe ₂	PbSe		
0,0	100	γ	γ
2,0	98	γ	γ
4,0	96	γ	γ
6,0	94	γ + β	γ
8,0	92	γ + β	γ
10	90	γ + β	γ + β
100	0,0	β	β
98	2,0	β	β
96	4,0	β	β
94	6,0	β	β
92	8,0	β	β
90	10	γ + β	β
88	12	γ + β	β
87	13	γ + β	γ + β
85	15	γ + β	γ + β

Измерение микротвердости сплавов системы $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$ показало, что в зависимости от состава наблюдается три набора значений микротвердости: 3470–3510, 2275–2310 и 650–700 МПа, относящиеся к микротвердостям β -твердых растворов на основе AgGaSe_2 , четверному соединению $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$ и γ -твердым растворам на основе сульфида свинца.

Измерение плотности сплавов системы $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$ показало, что плотность изменяется в пределах плотности исходных сульфидов (рис. 2).

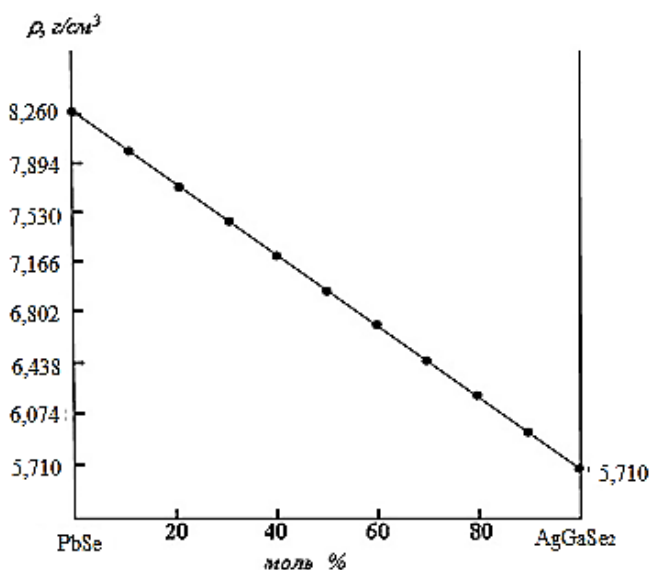


Рис. 2. ρ - x -диаграмма системы $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$

Таким образом, изучена и построена T - x -диаграмма состояния разреза $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$ в квазитройной системе $\text{Ag}_2\text{Se--Ga}_2\text{Se}_3\text{--PbSe}$. Установлено образование четверного соединения состава $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$, которое образуется по перитектической реакции при 1110 К и кристаллизуется в орторомбической сингонии.

Выводы

1. Методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА, измерением плотности и микротвердости) построена T - x -диаграмма системы $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$. Установлено, что при соотношении $\text{AgGaSe}_2\text{:PbSe} = 1\text{:}2$ образуется по перитектической реакции четверное соединение состава $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$. Соединение $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$ кристаллизуется в орторомбической сингонии с параметрами $a = 8,5201$, $b = 7,2311$, $c = 6,9203$ Å, пр.гр. $\text{Pmm}2_1$.

2. В системе $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$ обнаружено образование твердых растворов на основе исходных компонентов. Растворимость на основе титгаллата серебра при комнатной температуре составляет 12 мол. % PbSe , а на основе селенида свинца – 8 мол. % AgGaSe_2 .

Литература

1. Jager-Waldau A. Progress in Chalcopyrite Compound Semiconductor Research for Photovoltaic Applications and Transfer of Results into Actual Solar Cell Production // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2011. Vol. 95. P. 1509–1517.
2. Uhl A.R., Koller M., Wallerand A.S., Fella C.M., Kranz L., Hagendorfer H., Romanuk Y.E., Tiwari A.N., Yoon S., Weidenkaff A., Friedlmeier T.M., Ahlswede E.D., Van Genechten D., Stassin F. Cu(In, Ga)Se₂ Absorbers from Stacked Nanoparticle Precursor Layers // Thin Solid Films. 2013. Vol. 535. P. 138–142.
3. Karg F. High Efficiency CIGS Solar Modules // Energy Proc. 2012. Vol. 15. P. 275–282.
4. Grima Gallardo P. Order-Disorder Phase Transitions in D^{II}_{2x}(A^IB^{III})_{1-x}C^{VI}₂ Alloy Systems // Phys. Stat. Sol. A. 1992. Vol. 134. P. 119–125.
5. Wagner G., Fleischer F., Schorr S. Extension of the Two-Phase Field in the System 2(ZnS)_x(CuInS₂)_{1-x} and Structural Relationship Between the Tetragonal and Cubic Phase // J. Cryst. Growth. 2005. Vol. 283. P. 356–366.
6. Wagner G., Lehmann S., Schorr S., Spemann D., Doering Th. The Two-Phase Region in 2(ZnSe)_x(CuInSe₂)_{1-x} Alloys and Structural Relation Between the Tetragonal and Cubic Phases // J. Solid State Chem. 2005. Vol. 178. P. 3631–3638.
7. Bodnar' I.V., Chibusova L.V. Phase Diagram of the CuInSe₂–2ZnSe System // Rus. J. Inorg. Chem. 1998. Vol. 43. P. 1783–1785.
8. Parasyuk O.V., Voronyuk S.V., Gulay L.D., Davidyuk G.Ye., Halka V.O. Phase Diagram of the CuInS₂–ZnS System and Some Physical Properties of Solid Solutions Phases // J. Alloys Compd. 2003. Vol. 348. P. 57–64.
9. Schorr S., Tovar M., Sheptyakov D., Keller L., Geandier G. Crystal Structure and Cation Distribution in the Solid Solution Series 2(ZnX)–CuInX₂ (X = S, Se, Te) // J. Phys. Chem. Solids. 2005. Vol. 66. P. 1961–1965.
10. Schorr S., Tovar M., Stüßer N., Bente K. Investigation of Structural Anomaly and Metal Ordering in the Solid Solution 2ZnS–CuInS₂ by Neutron Diffraction // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 350. P. E411–E414.
11. Olekseyuk I.D., Davidyuk H.Ye., Parasyuk O.V., Voronyuk S.V., Halka V.O., Oksyuta V.A. Phase Diagram and Electric Transport Properties of the Samples of the Quasi-Binary System CuInS₂–CdS // J. Alloys Compd. 2000. Vol. 309. P. 39–44.
12. Olekseyuk I.D., Parasyuk O.V., Dzham O.A., Piskach L.V. The Reciprocal CuInS₂ + 2CdSe, CuInSe₂ + 2CdS System. Part I. The Quasi-Binary CuInSe₂–CdSe System: Phase Diagram and Crystal Structure of Solid Solutions // J. Solid State Chem. 2006. Vol. 179. P. 315–322.
13. Halka V.O. Phase Equilibria in the A^I₂X–B^{II}X–C^{III}₂X₃ Quasiternary Systems (A^I–Cu, Ag; B^{II}–Zn, Cd, Hg; C^{III}–Ga, In; X–S, Se, Te) : doctoral thesis. L'viv, 2001.
14. Olekseyuk I.D., Halka V.O., Parasyuk O.V., Voronyuk S.V. Phase Equilibria in the AgGaS₂–ZnS and AgInS₂–ZnS Systems // J. Alloys Compd. 2001. Vol. 325. P. 204–209.
15. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений A^{IV}B^{VI}. М. : Наука, 1975. 195 с.
16. Шелимова Л.Е., Томашик В.Н., Грыцив В.И. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении (системы на основе халькогенидов Ge, Sn, Pb). М. : Наука, 1991. 368 с.
17. Mikkelsen J.C. Ag₂Se–Ga₂Se₃ Pseudobinary Phase Diagram // Mater. Res. Bull. 1977. Vol. 12. P. 497–502.
18. Bodnar' I.V., Orlova N.S. X-ray Evidence of Thermal-Expansion Anisotropy in AgGaSe₂ at 80–650 K) // Izv. Acad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 1987. Vol. 23. P. 758–761.
19. Deloume J.-P., Faure R. Un nouveau materiau, Ag₉GaSe₆: Etude structurale de la phase a // J. Solid State Chem. 1981. Vol. 36 (1). P. 112–117.
20. Olekseyuk I.D., Gulay L.D., Parasyuk O.V., Husak O.A., Kadykalo E.M. Phase Diagram of the AgGaSe₂–CdSe and Crystal Structure of the AgCd₂GaSe₄ Compound // J. Alloys Compd. 2002. Vol. 343. P. 125–131.

Информация об авторе:

Мамедов Шарафат Гаджиага оглы, доктор PhD по химии, доцент, Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева Национальной АН Азербайджана (Баку, Азербайджан). E-mail: azzim@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2020, 18, 27–34. DOI: 10.17223/24135542/18/3

Sh.H. Mammadov

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry M. Nagiyev National Academy of Sciences (Baku, Azerbaijan)

Quasibinary section of $\text{AgGaSe}_2\text{--PbS}$

In recent years, researchers in optoelectronics have been interested in investigating the compound $A^I B^{III} C^{VI}_2$ ($A^I\text{--Cu, Ag}$; $B^{III}\text{--Ga, In}$; $C^{VI}\text{--S, Se}$) with a chalcopyrite structure and the solid solutions. This attention is mainly due to the promising use of copper and silver-containing representatives of these compounds (CuInS_2 , CuInSe_2) with p-type conductivity as an absorbing layer of thin-film solar cells. The ligatures (AgGaSe_2 , PbSe) were synthesized in evacuated quartz ampoules from elements taken in appropriate ratios at 1150 and 1370 K for 3 h, followed by air cooling. Pb, Ag, Ga, and Se of high purity with a basic substance content of at least 99.999% were used as starting materials. The samples were annealed at 600 K for 300–350 h. Samples of the $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$ section were synthesized at 1150–1370 K. The samples obtained were annealed at 600 K for 350 h. The XRD, DTA, and metallographic analysis, micro-hardness and density measurements were used to study phase equilibria in the $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$ section of the $\text{Ag}_2\text{Se--Ga}_2\text{Se}_3\text{--PbSe}$ quasi-ternary system. The T-x phase diagram of the system was constructed, and the presence of a quaternary compound of the composition $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$, formed at 1110 K by the peritectic reaction, was established. The conditions of formation were determined, and the physicochemical properties of the $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$ compound were studied. It was found that the $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$ compound crystallized in the orthorhombic system with the crystal lattice parameters $a = 8.5201$, $b = 7.2311$, $c = 6.9203$ Å, Sp.gr. $\text{Pmn}2_1$. It was shown that the solubility based on AgGaSe_2 at room temperature reached 12 mol.% (β -phase), and on the basis of PbSe , 8 mol.% AgGaSe_2 .

Keywords: $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$ system, peritectic, $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$ compound, eutectic, solid solution.

References

1. Jager-Waldau, A. Progress in Chalcopyrite Compound Semiconductor Research for Photovoltaic Applications and Transfer of Results into Actual Solar Cell Production. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2011, 95, 1509–1517.
2. Uhl, A. R.; Koller, M.; Wallerand, A. S.; Fella, C. M.; Kranz, L.; Hagendorfer, H.; Romanuk, Y. E.; Tiwari, A. N.; Yoon, S.; Weidenkaff, A.; Friedlmeier, T. M.; Ahlswede, E. D.; Van Genechten; Stassin, F. Cu(In, Ga)Se_2 Absorbers from Stacked Nanoparticle Precursor Layers. *Thin Solid Films*. 2013, 535, 138–142.
3. Karg, F. High Efficiency CIGS Solar Modules. *Energy Proc.* 2012, 15, 275–282.
4. Grima Gallardo, P. Order-Disorder Phase Transitions in $D^{II}_{2x}(A^I B^{III})_{1-x} C^{VI}_2$ Alloy Systems. *Phys. Stat. Sol. A*. 1992, 134, 119.

5. Wagner, G.; Fleischer, F.; Schorr, S. Extension of the Two-Phase Field in the System $2(\text{ZnS})_x(\text{CuInS}_2)_{1-x}$ and Structural Relationship Between the Tetragonal and Cubic Phase. *J. Cryst. Growth*. 2005, 283, 356–366.
6. Wagner, G.; Lehmann, S.; Schorr, S.; Spemann, D.; Doering, Th. The Two-Phase Region in $2(\text{ZnSe})_x(\text{CuInSe}_2)_{1-x}$ Alloys and Structural Relation Between the Tetragonal and Cubic Phases. *J. Solid State Chem.* 2005, 178, 3631–3638.
7. Bodnar', I. V.; Chibusova, L. V. Phase Diagram of the CuInSe_2 - 2ZnSe System. *Rus. J. Inorg. Chem.* 1998, 43, 1783–1785.
8. Parasyuk, O. V.; Voronyuk, S. V.; Gulay, L. D.; Davidyuk, G. Ye.; Halka, V. O. Phase Diagram of the CuInS_2 - ZnS System and Some Physical Properties of Solid Solutions Phases. *J. Alloys Compd.* 2003, 348, 57–64.
9. Schorr, S.; Tovar, M.; Sheptyakov, D.; Keller, L.; Geandier, G. Crystal Structure and Cation Distribution in the Solid Solution Series $2(\text{ZnX})$ - CuInX_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). *J. Phys. Chem. Solids*. 2005, 66, 1961–1965.
10. Schorr, S.; Tovar, M.; Stüßer, N.; Bente, K. Investigation of Structural Anomaly and Metal Ordering in the Solid Solution 2ZnS - CuInS_2 by Neutron Diffraction. *Phys. Rev. B*. 2004, 350, E411–E414.
11. Olekseyuk, I. D.; Davidyuk, H. Ye.; Parasyuk, O. V.; Voronyuk, S. V.; Halka, V. O.; Oksyuta, V. A. Phase Diagram and Electric Transport Properties of the Samples of the Quasi-Binary System CuInS_2 - CdS . *J. Alloys Compd.* 2000, 309, 39–44.
12. Olekseyuk, I. D.; Parasyuk, O. V.; Dzham, O. A.; Piskach, L. V. The Reciprocal $\text{CuInS}_2 + 2\text{CdSe}$, $\text{CuInSe}_2 + 2\text{CdS}$ System. Part I. The Quasi-Binary CuInSe_2 - CdSe System: Phase Diagram and Crystal Structure of Solid Solutions. *J. Solid State Chem.* 2006, 179, 315–322.
13. Halka, V. O. Phase Equilibria in the $\text{A}^{\text{I}}_2\text{X}$ - $\text{B}^{\text{II}}\text{X}$ - $\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3$ Quasiternary Systems (A^{I} -Cu, Ag; B^{II} -Zn, Cd, Hg; C^{III} -Ga, In; X -S, Se, Te). Doctoral thesis, L'viv National University, L'viv, 2001, in Ukrainian.
14. Olekseyuk, I. D.; Halka, V. O.; Parasyuk, O. V.; Voronyuk, S. V. Phase Equilibria in the AgGaS_2 - ZnS and AgInS_2 - ZnS Systems. *J. Alloys Compd.* 2001, 325, 204–209.
15. Abrikosov, N. Kh.; Shelimova, L. E. Semiconductor materials based on $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ compounds. Moscow: Nauka, 1975; 195 p.
16. Shelimova, L. E.; Tomashik, V. N.; Grytsiv, V. I. Phase diagrams in semiconductor materials science (systems based on Ge, 5p, Pb chalcogenides). Moscow: Nauka, 1991; 368 p.
17. Mikkelsen, J. C. Ag_2Se - Ga_2Se_3 Pseudobinary Phase Diagram. *Mater. Res. Bull.* 1977, 12, 497–502.
18. Bodnar', I. V.; Orlova, N. S. X-ray Evidence of Thermal-Expansion Anisotropy in AgGaSe_2 at 80–650 K. *Izv. Acad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 1987, 23, 758–761, in Russian.
19. Deloume, J.-P.; Faure, R. Un nouveau materiau, Ag_9GaSe_6 : Etude structurale de la phase a (A New Material, Ag_9GaSe_6 : Structural Study of Phase a). *J. Solid State Chem.* 1981, 36 (1), 112–117, in French.
20. Olekseyuk, I. D.; Gulay, L. D.; Parasyuk, O. V.; Husak, O. A.; Kadykalo, E. M. Phase Diagram of the AgGaSe_2 - CdSe and Crystal Structure of the $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ Compound. *J. Alloys Compd.* 2002, 343, 125–131.

Information about the author:

Mammadov Sharafat Gadzhiaga, PhD in Chemistry, Associate Professor, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry Academician M.F. Nagiyev National Academy of Sciences of Azerbaijan (Baku, Azerbaijan). E-mail: azxim@mail.ru

УДК 691.327.333

DOI: 10.17223/24135542/18/4

**И.А. Прищепа¹, А.И. Кудяков¹, Ю.С. Саркисов¹, Н.П. Горленко¹,
В.А. Журавлев², В.И. Суслиев², Д.О. Угоденко²**

¹ *Томский государственный архитектурно-строительный университет
(г. Томск, Россия)*

² *Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

Формирования структуры пенобетона с термомодифицированной торфяной добавкой в ранние сроки твердения

Представлены результаты исследований по влиянию термомодифицированной торфяной добавки ТМТ600 на свойства пен. Установлено, что добавка ТМТ600 обеспечивает формирование устойчивой пенной системы. Отмечаются интенсивная миграция микрочастиц торфа по границам раздела фаз пены, формирование агрегатов крупных размеров, особенно в узлах ребер Плато–Гиббса. Представлены результаты влияния добавки ТМТ600 на свойства цементного теста и цементного камня. Установлено, что при введении добавки ТМТ600 в портландцемент при близких значениях нормальной густоты цементного теста ускоряются сроки схватывания и повышается прочность при сжатии цементного камня в 28-суточном возрасте на 54,2%. Исследованы электрофизические свойства (электрическая емкость и сопротивление) цементного теста контрольных образцов и с добавкой ТМТ600. Показано, что при введении добавки ТМТ600 в цементное тесто наблюдается снижение емкости и увеличение сопротивления образцов по сравнению с контрольными, что обусловлено изменением подвижности ионов OH^- и H^+ , диполей воды и увеличением доли связанных между собой новообразований. Представлены результаты влияния добавки ТМТ600 на свойства пенобетонной смеси и пенобетона. Установлено, что при введении ТМТ600 в пенобетонную смесь в концентрации 0,5 мас. % в сравнении с контрольными составами увеличивается показатель пластической прочности на 65%, а прирост прочности в 28 суток твердения – на 43%. При этом наблюдается увеличение общей и закрытой пористости, а также уменьшение теплопроводности.

Ключевые слова: *пенобетон, пенообразователь, пена, термомодифицированная торфяная добавка, прочность, цементный камень, импедансная спектроскопия.*

Введение

Согласно развиваемой концепции современного строительного материаловедения, все строительные материалы и технологии их получения должны отвечать семи фундаментальным критериям. К ним относятся: технологическая доступность и эффективность; ресурсоэнергосбережение; экологи-

ческая безопасность, природная сбалансированность и биосовместимость; экономическая целесообразность; этическая приемлемость применения на практике; эстетическая выразительность и социальная направленность. Всем этим требованиям в полной мере отвечают пенобетоны [1–3]. Однако до сих пор остаются актуальными вопросы регулирования физико-химических, физико-механических и эксплуатационных характеристик изделий на их основе. Сдерживающим фактором в производстве пенобетона неавтоклавного твердения является неоднородная и трудно регулируемая пористая структура. Основная причина – это расслоение пенобетонной смеси из-за большой средней плотности цементной матрицы, формирующей межпоровые перегородки [4, 5]. Управляя вязкостью, пористостью и структурообразованием, можно обеспечивать параметры качества стеновых материалов в широких пределах [6].

В настоящей работе выдвинута следующая гипотеза: направленно изменяя электрофизические характеристики строительной смеси модифицированного торфяной добавкой пенобетона, можно эффективно управлять его свойствами как в ранние, так и в поздние сроки структурообразования.

Цель исследования заключается в выявлении закономерностей влияния синтезированной торфяной добавки на процессы твердения цементного камня и свойства пенобетона.

Материалы и методика эксперимента

При проведении лабораторных исследований цементного камня и пенобетона использовались: портландцемент Топкинского цементного завода ЦЕМ I 42,5 Б (ГОСТ 31108–2003); вода водопроводная (ГОСТ 23732–2011), пенообразователь Бенотех ПБ-С (ГОСТ 24211–2008, ТУ 2481-010-58771162–2007), термомодифицированная торфяная добавка ТМТ600, полученная путем термообработки низинного торфа в реакторе с ограниченным доступом воздуха при температуре 600°C [6]. По химическому составу термомодифицированная добавка представляет собой комплекс углеродных и температуроустойчивых органоминеральных соединений, обеспечивающих армирующий и структурирующий эффекты при твердении цементного камня пенобетона [7, 8].

При определении кратности пенообразования и стабильности пены готовился водный раствор с добавкой пенообразователя в металлическом сосуде, а пена взбивалась пеногенератором в течение трех минут. Подбор состава пенобетонной смеси проводился с учетом требований СН 277–80. Параметры качества пенобетона в соответствии с требованиями следующих национальных стандартов: предел прочности на сжатие – ГОСТ 10180–2012; плотность – ГОСТ 12730.1–78; водопоглощение – ГОСТ 12730.3–78; показатель пористости – ГОСТ 12730.4–78; коэффициент теплопроводности – ГОСТ 7076–99. Определение коэффициента теплопроводности проводилось с помощью прибора ИТС-1.

Электрическая емкость и сопротивление в начальные сроки структурообразования цементного теста нормальной густоты исследовались на прецизионном измерителе RLC Agilent E4890A в диапазоне частот 20 Гц – 2 МГц с помощью самодельной конденсаторной измерительной ячейки. Ячейка представляет собой плоский конденсатор, состоящий из двух прямоугольных пластин из нержавеющей стали толщиной 1 мм размерами $51,0 \times 39,5$ мм. Расстояние между пластинами 9,5 мм. Измерения проводились в течение суток с интервалом 30 мин с помощью программы, написанной в среде LabVIEW. Фото- и киносъемку процессов пенообразования осуществляли с помощью микроскопа EAKINS HD720P. Оценка качества пенобетона осуществлялась по ГОСТ 25485–2019.

Результаты и обсуждение

Образование припленочного слоя из минеральных частиц (так называемый процесс минерализации пен) связано с механическим упрочнением, или «бронированием», пленок пены частицами твердой фазы и хемосорбционными процессами между молекулами ПАВ и заряженными минеральными частицами. Эффективность действия минеральных добавок на пенную пленку определяется их зарядом поверхности, дисперсностью и формой частиц, наибольшим допустимым расстоянием между ними. Наблюдается сильное хемосорбционное взаимодействие между заряженными воздушными пузырьками и минеральными частицами, которое подтверждается данными по кратности пены (рис. 1).

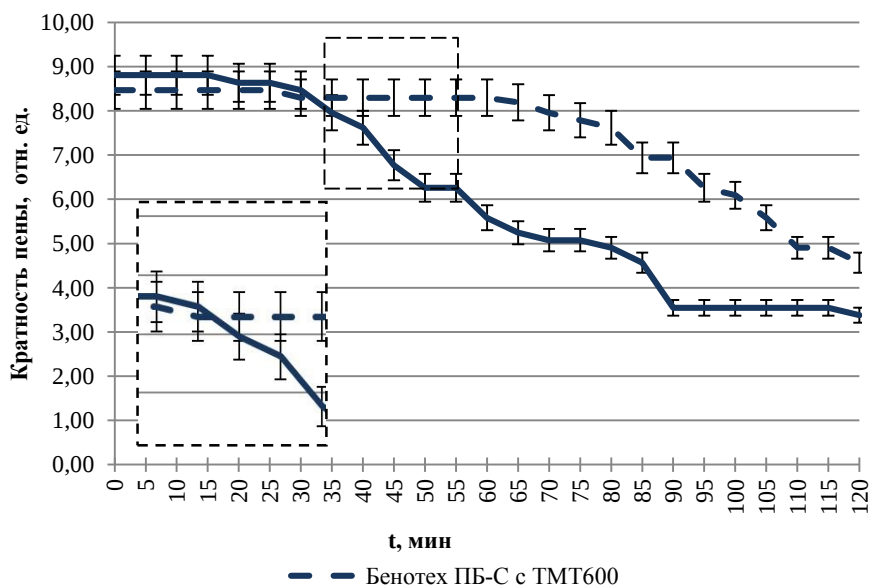


Рис. 1. Зависимость значений кратности пены от времени выдержки

Установлено, что при введении добавки ТМТ600 в пену значения ее кратности в течение 30 мин сопоставимы в сравнении с пеной без добавки. В дальнейшем этот показатель сохраняется в течение времени, соответствующего началу схватывания цементного теста, что является важным фактором в процессе формирования структуры цементного камня.

По данным фото- и киносъемки процесса формирования пены с добавкой ТМТ600, микрочастицы торфа интенсивно мигрируют по границам раздела фаз пены, формируются агрегаты достаточно крупных размеров, особенно в узлах ребер Плато–Гиббса (рис. 2).

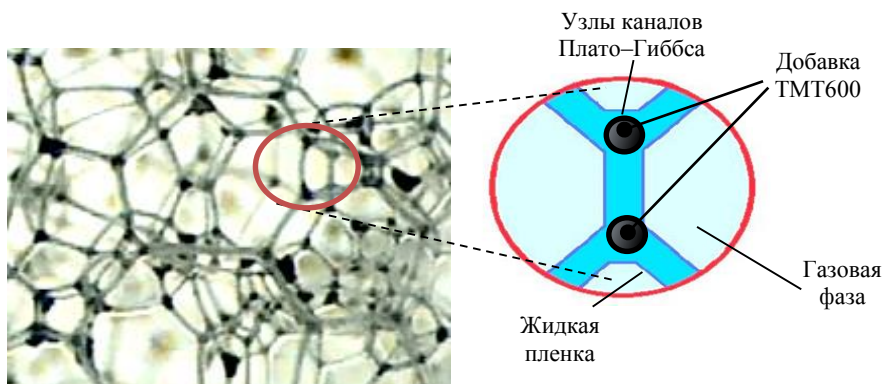


Рис. 2. Формирование структуры пены с добавкой ТМТ600

Добавка ТМТ600 распределяется на границах раздела фаз пенообразователя, где сосредоточена наибольшая нескомпенсированная энергия сил поверхностного натяжения. Массоперенос частиц осуществляется не только диффузионным, но и конвективным путем. Ускоренное перемещение частиц, на наш взгляд, может осуществляться также за счет электростатического взаимодействия зарядов на поверхности как пены, так и торфяной добавки. Геометрия пены имеет преимущественно вид пяти- и шестиугольников. При этом концентрация добавки ТМТ600 в узлах и на поверхности границы раздела фаз пены обеспечивает ее устойчивость.

Портландцемент является полиминеральным веществом. В процессе гидратационного твердения портландцемента с модифицирующей добавкой ТМТ600 минералы вступают в химическое взаимодействие с водой. Степень энергетической связи полярных молекул воды в системе и упорядоченность ее структуры определяют важнейшие свойства цементного камня, матрицы пенобетона и в первую очередь механическую прочность. В табл. 1 представлены свойства цементного теста и цементного камня с добавкой ТМТ600.

Как видно из табл. 1, при введении добавки ТМТ600 в портландцемент при близких значениях нормальной густоты цементного теста ускоряются сроки схватывания и повышается прочность при сжатии цементного камня в 1, 14, 28-суточном возрасте соответственно на 13,7, 25,6 и 54,2%.

Уменьшение сроков схватывания и существенное повышение прочности цементного камня позволяют предполагать, что на ранней стадии гидратации минералов цемента образуются продукты с более высокой степенью дисперсности и кристалличности. Так как концентрация добавки ТМТ600 составляет всего 0,5 мас. % от массы цемента, то можно предположить и ее каталитическое действие на процесс гидратации цемента.

Таблица 1

Влияние добавки ТМТ600 на свойства цементного теста и цементного камня

Состав	ТМТ600, мас. %	Нормальная густота, %	Сроки схватыва- ния цементного теста, ч:мин		Кинетика набора проч- ности цементного камня, МПа		
			начало	конец	1 сутки	14 суток	28 суток
Контрольный образец	–	26,0	01:20	04:10	14,6	30,9	32,3
С добавкой ТМТ600	0,5	25,6	01:00	03:40	16,6	38,8	49,8

В процессе гидратации цемента, самопроизвольного диспергирования частиц цемента в воде и последующего структурообразования происходят существенные изменения концентрации и подвижности ионов, образующихся на определенной стадии твердения, а также изменения свойств и состава самой жидкой фазы [9–11]. В силу этого измерения электропроводности и диэлектрической проницаемости или связанных с ними величин электрической емкости и сопротивления измерительной ячейки, заполненной твердеющими цементными системами, позволяют достаточно точно оценивать протекающие в них процессы, определять временные интервалы соответствующих этапов структурообразования [12, 13]. Этот метод чувствителен к изменениям водотвердого отношения, температуры смеси и к другим факторам, влияющим на скорость твердения.

Электрическая емкость в системе «цемент–вода» является результатом возникновения двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела фаз «зерно цемента – электролит». Поверхность зерна в первоначальный момент затворения вяжущего водой представляет собой продукты гидратации цемента, а электролит – подвижную водную фазу растворенных ионов. Твердотельная поверхность цементной частицы заряжена отрицательно, а приэлектродный ионный слой, состоящий из плотной положительно заряженной (гельмгольцевской) и диффузной частей, компенсирует избыточный отрицательный заряд поверхности.

Следует отметить, что исследования взаимосвязей электрофизических параметров с технологическими и физико-механическими свойствами цементного теста (каменя) с добавкой термомодифицированного торфа не проводились.

В данной работе представлены результаты суточных измерений изменения электрической емкости (C) и сопротивления (R) цементного теста

контрольных образцов (рис. 3, а) и с добавкой термомодифицированного торфа (рис. 3, б) через часовые интервалы времени.

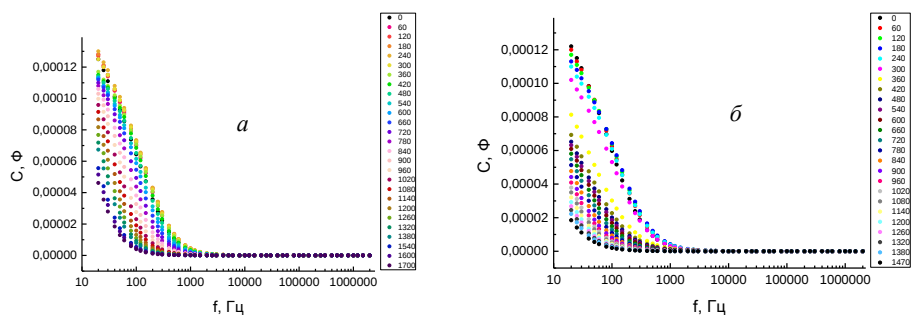


Рис. 3. Зависимости значений электрической емкости (C) ячейки от частоты (f): а – контрольный образец; б – образец с добавкой ТМТ600 в концентрации 0,5 мас. %

Согласно рис. 3, наибольшие временные изменения электрической емкости обоих образцов происходят на частотах до $\sim 1\,000$ Гц. Далее они существенно снижаются.

Величины сопротивления R (рис. 4, а, б) в обоих случаях быстро уменьшаются на частотах до ~ 100 Гц, а затем меняются слабо с ростом частоты. Минимальные величины $R \sim 17$ Ом на частотах > 200 Гц имеют контрольные образцы.

С ростом времени выдержки наблюдается увеличение сопротивления у обоих образцов, однако у образца с добавкой ТМТ600 сопротивление растет быстрее и после суточной выдержки в два раза превышает величину R контрольного образца (см. рис. 4, б).

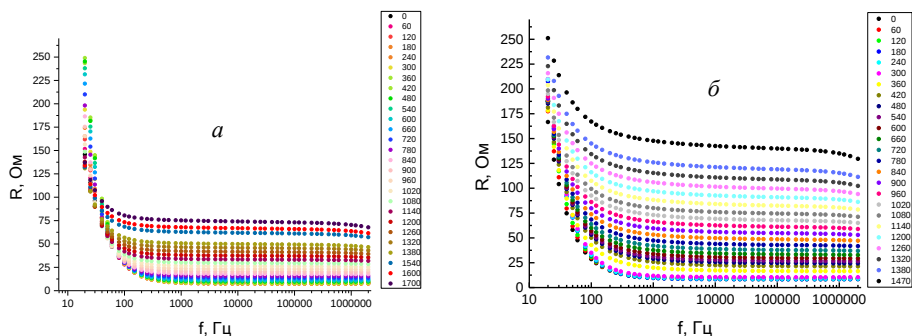


Рис. 4. Зависимости значений сопротивления (R) ячейки от частоты (f): а – контрольный образец; б – образец с добавкой ТМТ600 в концентрации 0,5 мас. %. Разное время измерений выделено цветом маркеров

В связи с вышеизложенным анализ временных зависимостей емкости и сопротивления для исследованных образцов был проведен для частоты 200 Гц. Результаты измерений представлены на рис. 5.

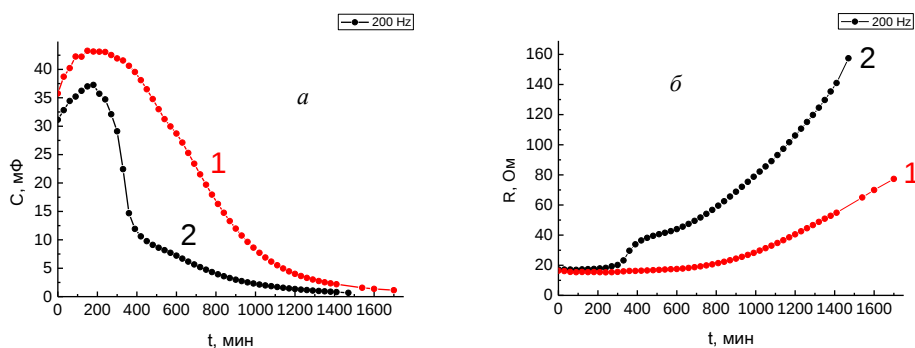


Рис. 5. Кинетика изменения емкости (*а*) и сопротивления (*б*) в системе «цемент–вода» в первоначальные сроки твердения: 1 – контрольный образец; 2 – образец с добавкой ТМТ600 в концентрации 0,5 мас. %. Разное время измерений выделено цветом маркеров

Согласно рис. 5, *а*, в начале выдержки (с момента затворения цемента водой) наблюдается рост емкости как контрольного образца, так и образца с добавкой до времени ~ 200 мин. После прохождения максимума величины C наблюдается снижение в течение всего времени эксперимента. Причем если у контрольного образца емкость убывает плавно, то у образца с добавкой ТМТ600 процесс убывания величины емкости происходит гораздо быстрее, с резким падением при временах выдержки ~ 300 мин. Меньшее значение электрической емкости образца с добавкой ТМТ600 по сравнению с контрольным в первоначальный момент времени можно объяснить тем, что в плотный слой Гельмгольца наряду с противоионами первоначально встраиваются и объемные частицы торфяной добавки. При этом в электролите уменьшается число заряженных частиц. Это подтверждается данными рис. 5, *б*, который показывает существенное увеличение сопротивления раствора электролита при введении добавки ТМТ600. На зависимости $R = f(t)$ образца с добавкой в момент времени ~ 300 мин наблюдается скачок сопротивления образца, тогда как зависимость $R = f(t)$ контрольного образца не имеет особенностей.

В основе этих явлений лежат процессы растворения, гидратации, гидролиза, диспергирования, кристаллизации, ионного обмена, адсорбции и укрупнения частиц. Увеличивается доля связанных между собой новообразований, изменяется состояние воды, и, как следствие, концентрация высокоподвижных OH^- и H^+ ионов уменьшается [12]. Указанные и ряд других многочисленных процессов, протекающих в твердеющей системе, могут совершаться скачкообразно, по мере накопления критической массы химических продуктов в коллоидном и (или) аморфно-кристаллическом состояниях, что и отражается на кривых рис. 5, особенно заметных на образцах с торфяной добавкой. Следует отметить, что в настоящее время сложно выделить процессы, наиболее ответственные за изменение электрической емкости и сопротивления твердеющей цементной системы. Что касается изменений значений емкости и частоты, то здесь как для контрольного, так

и для модифицированного образца наблюдается существенное уменьшение значений электрической емкости на частотах выше 1 200 Гц (см. рис. 4, а, б). Учитывая этот факт, можно предположить, что поворот таких частиц в ДЭС не успевает следовать за частотой изменения внешнего потенциала.

Для пенобетонных смесей важной характеристикой является показатель удобоукладываемости. Однако в ряде случаев не менее важным показателем является и пластическая прочность, например для определения момента распулубли отформованных изделий, что на практике поможет существенно скоординировать временные интервалы при проведении пенобетонных работ или по реологическим кривым выполнить анализ структуры композитных систем [14, 15] и др. Оценку влияния добавки ТМТ600 на интенсивность межчастичных взаимодействий, возникающих сразу после завершения перемешивания компонентов в исследуемых дисперсно-зернистых системах, осуществляли по величине пластической прочности (P) (рис. 6).

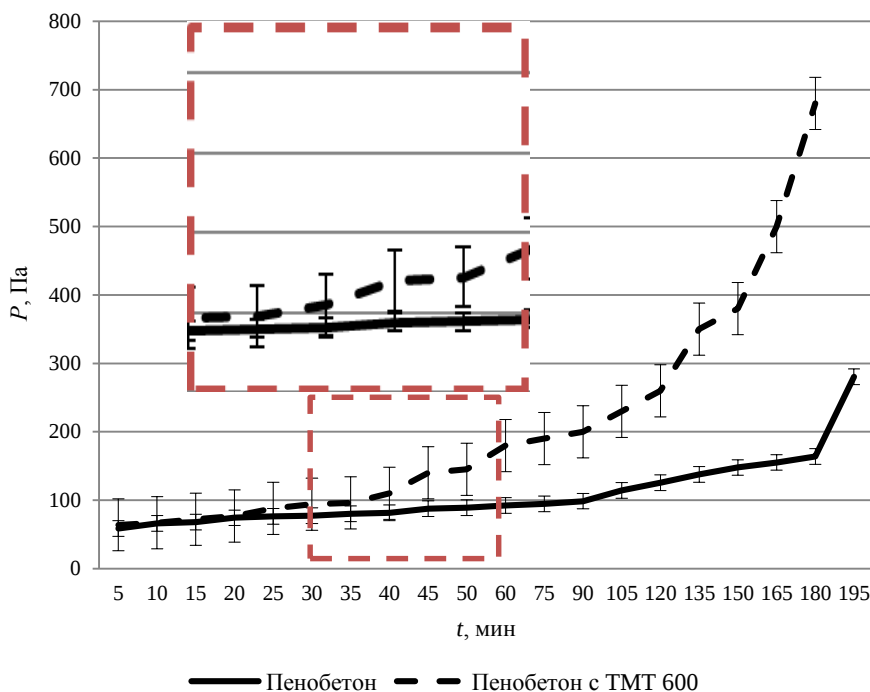


Рис. 6. Пластическая прочность пенобетонной смеси

Из полученных результатов можно сделать вывод, что пенобетонные смеси с добавкой ТМТ600 в начальные сроки твердения имеют более высокие показатели пластической прочности, которые через 3 ч твердения увеличиваются по сравнению с контрольными составами на 65%.

Данные результаты можно объяснить тем, что при введении добавки ТМТ600 в пенобетонную смесь дополнительно поризуются межпоровые

перегородки, что, с одной стороны ведет к увеличению пластической прочности смеси, а с другой – к уплотнению частиц в межпорowych перегородках, т.е. к появлению стесненного состояния при гидратации цемента.

Таким образом, введение в пенобетонную смесь добавок ТМТ600 позволяет ускорить процесс начального структурообразования пенобетона, повысить агрегативную устойчивость пенобетонных смесей. Смесей, содержащих тонкодисперсную добавку, не имеют признаков расслоения и усадки.

Таблица 2

Физическо-механические свойства пенобетона

Свойства пенобетона	Контрольный	С добавкой ТМТ600
Средняя плотность, кг/м ³	660,0	633,0
Пористость, %:		
общая	37,2	50,2
открытая	33,2	22,5
закрытая	4,2	27,7
Водопоглощение, %:		
по объему	33,2	22,5
по массе	50,8	39,2
Теплопроводность, Вт/м·К	0,12	0,09
Предел прочности при сжатии, МПа	2,6	3,45

Экспериментальные исследования влияния добавки ТМТ600 на свойства пенобетона представлены в табл. 2.

Заключение

Исследованы физико-химические и электрофизические свойства пенобетонной смеси при введении активного пористого минерального дисперсного наполнителя в виде термомодифицированного торфа в концентрации 0,5 мас. %. Показано, что путем регулирования электрофизических параметров строительной смеси можно эффективно управлять свойствами пенобетона как в ранние, так и в поздние сроки структурообразования. По результатам проведенных исследований установлено, что введение термомодифицированной добавки приводит к ускорению сроков схватывания цементного теста, повышению прочности при сжатии цементного камня, увеличению общей и закрытой пористости, уменьшению теплопроводности пенобетона.

Литература

1. Семенов А.А. Строительство и промышленность строительных материалов в 2017 году : краткосрочный прогноз // Строительные материалы. 2018. № 4. С. 4–8.
2. Машкин Н.А.; Кудяков А.И.; Бартеньева Е.А. Неавтоклавный пенобетон, дисперсно-армированный минеральными и волокнистыми добавками // Известия вузов. Строительство. 2018. № 8. С. 58–68.
3. Селютина Л.Г. Конкурентные процессы в современном строительстве // Вестник ИНЖЭКОНа. 2013. № 1. С. 101–106.

4. Zhang Z., Provis J.L., Reid A., Wang H. Geopolymer foam concrete: an emerging material for sustainable construction // Construction and Building Materials. 2014. Vol. 56. P. 113–127.
5. Копаница Н.О.; Кудяков А.И.; Саркисов Ю.С. Стеновые строительные материалы на основе модифицированных торфов Сибири. Томск : Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2013. 294 с.
6. Кудяков А.И., Копаница Н.О., Прищепа И.А., Шаньгин С.Н. Конструкционно-теплоизоляционные пенобетоны с термомодифицированной торфяной добавкой // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2013. № 1. С. 172–177.
7. Пат. РФ RU 2393128 С2. Теплоизоляционная композиция для производства строительных материалов на основе торфа / Н.О. Копаница, А.И. Кудяков, М.А. Калашникова. 27.06.2010; Заявка № 2008101233/03 от 09.01.2008.
8. Саркисов Ю.С., Горленко Н.П., Наумова Л.Б., Кудяков А.И., Копаница Н.О. Физико-химические особенности процессов активации и модифицирования торфа в технологии строительных материалов // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2008. № 4. С. 26–30.
9. Бердов Г.И., Плетнев П.М., Бернацкий А.Ф., Хританков А.Ф., Виноградов С.А. Исследование влияния дисперсных минеральных добавок на свойства строительных материалов на цементных вяжущих диэлькометрическим методом // Известия вузов. Строительство. 2017. № 6. С. 15–22.
10. Краснянский Г.Е., Азнаурян И.А., Дугинов В.Е., Кучерова Г.В. Электрофизические исследования формирования структуры твердеющих цементных систем // Містобудування та територіальне планування. 2014. Вип. 51. С. 261–267.
11. Капранов В.В. Твердение вяжущих веществ и изделий на их основе. Челябинск : Южно-Урал. кн. изд-во, 1970. 190 с.
12. Liu K., Cheng X., Li J., Gao X., Cao Y., Guo X., Zhuang J., Zhang C. Effects of microstructure and pore water on electrical conductivity of cement slurry during early hydration // Composites. Part B. 2019. Vol. 177. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107435
13. Лотов В.А. Периодичность процессов гидратации и твердения цемента // Строительные материалы. 2018. № 7. С. 55–59. DOI: 1031659/0585-430X-2018-761-7-55-59
14. Сахаров Г.П., Корниенко П.В. Образование оптимальной структуры ячеистого бетона // Строительные материалы. 1973. № 1. С. 7–12.
15. Шахова Л.Д. Технология пенобетона : теория и практика. М. : АСВ, 2010. 246 с.

Информация об авторах:

Прищепа Инга Александровна, старший преподаватель кафедры строительных материалов и технологий Томского государственного архитектурно-строительного университета (Томск, Россия). E-mail: ingaprishepa@mail.ru

Кудяков Александр Иванович, доктор технических наук, профессор кафедры строительных материалов и технологий Томского государственного архитектурно-строительного университета (Томск, Россия). E-mail: kudyakow@mail.tomsknet.ru

Саркисов Юрий Сергеевич, доктор технических наук, профессор кафедры физики, химии и теоретической механики Томского государственного архитектурно-строительного университета (Томск, Россия). E-mail: sarkisov@tsuab.ru

Горленко Николай Петрович, доктор технических наук, профессор кафедры физики, химии и теоретической механики Томского государственного архитектурно-строительного университета (Томск, Россия). E-mail: gorlen52@mail.ru

Журавлев Виктор Алексеевич, доцент кафедры радиоэлектроники Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: ptica@mail.tsu.ru

Суслев Валентин Иванович, доцент кафедры радиоэлектроники Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: susl@mail.tsu.ru

Угоденко Дмитрий Олегович, аспирант кафедры радиоэлектроники Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: Ugodenko_ne@inbox.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2020, 18, 35–46. DOI: 10.17223/24135542/18/4

I.A. Prishchepa¹, A.I. Kudyakov¹, Yu.S. Sarkisov¹, N.P. Gorlenko¹,
V.A. Zhuravlev², V.I. Suslyayev², D.O. Ugodenko²

¹ Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russia)

² National research Tomsk state University (Tomsk, Russia)

Formation of foam-concrete structure with thermomodified peat additive at early period of hardening

Studies of the influence of thermally modified peat additive TMT600 on the properties of foam are presented. It was found that the addition of TMT600 provides the formation of a stable foam system. Intensive migration of peat microparticles along the boundaries of the foam phase interface and the formation of large aggregates, especially in the nodes of the Plateau-Gibbs ribs, are noted. Results of the influence of TMT600 additive on properties of cement dough and cement stone are presented. When pre-baking TMT600 was introduced into Portland cement at values close to the normal density of cement dough, the setting time was accelerated and the compression strength of cement stone at 28 days of age was increased by 54.2%. Electrophysical properties (electrical capacity and resistance) of cement dough control samples and samples with the addition of TMT600 were investigated, showing that when TMT600 was added to the cement dough, there was a decrease in capacity and an increase in the resistance of the samples compared to the controls, which were also due to a change in the mobility of the O- and H⁺ ions and dipoles of water, and an increase in the proportion of bonded new growths. Results of the effect of TMT600 additive on properties of foam-concrete mixture and foam concrete are presented. It was found that when the TMT600 was administered at a concentration of 0.5 mass. % in foam-concrete mixture, plastic strength index increases by 65% in comparison with control compositions, and strength at 28 days of hardening by 43%. At the same time, an increase in volume and closed porosity is observed, as well as a decrease in thermal conductivity.

Keywords: foam concrete, foaming agent, foam, thermomodified peat additive, strength, cement stone, impedance spectroscopy.

References

1. Semenov, A. A. Stroitel'stvo i promyshlennost' stroitel'nykh materialov v 2017 godu. *Kratkosrochnyy prognoz. Stroitel'nye materialy*. 2018, 4, 4–8.
2. Mashkin, N. A.; Kudyakov, A. I.; Barten'eva, E. A. Neavtoklavnyj penobeton, dispersno-armirovannyj mine-ral'nymi i voloknistymi dobavkami. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo*. 2018, 8, 58–68.
3. Selyutina, L.G. Konkurentnye processy v sovremennom stroitel'stve. *Vestnik INZHEKONa*. 2013, 1, 101–106.
4. Zhang, Z.; Provis, J. L.; Reid, A.; Wang, H. Geopolymer foam concrete: an emerging material for sustainable construction. *Construction and Building Materials*. 2014, 56, 113–127.
5. Kopanica, N. O.; Kudyakov, A. I.; Sarkisov, Yu. S. Stenovye stroitel'nye materialy na osnove modificirovannykh torfov Sibiri. Tomsk: Izd-vo Tom. gos. arhit.-stroit. un-ta, 2013; 294 s.

6. Kudyakov, A. I.; Kopanica, N. O.; Prishchepa, I. A.; SHan'gin, S. N. Konstrukcionno-teploizolyacionnye penobetonny s termomodificirovannoj torfyanoj dobavkoj. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2013, 1, 172–177.
7. Kopanica, N. O.; Kudyakov, A. I.; Kalashnikova, M.A. Teploizolyacionnaya kompoziciya dlya proizvodstva stroitel'nykh materialov na osnove torfa. Patent RF RU 2393128 C2, 27.06.2010. Zayavka № 2008101233/03 ot 09.01.2008.
8. Sarkisov, Yu. S.; Gorlenko, N. P.; Naumova, L. B.; Kudyakov, A. I.; Kopanica, N. O. Fiziko-himicheskie osobennosti processov aktivacii i modifizirovaniya torfa v tekhnologii stroitel'nykh materialov. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2008, 4, 26–30.
9. Berdov, G. I.; Pletnev, P. M.; Bernackij, A. F.; Hritankov, A. F.; Vinogradov, S. A. Issledovanie vliyaniya dis-persnykh mineral'nykh dobavok na svoystva stroitel'nykh materialov na cementnykh vyazhushchih diel'kometricheskim metodom. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo*. 2017, 6, 15–22.
10. Krasnyanskiy, G. E.; Aznauryan, I. A.; Duginov, V. E.; Kucherova, G. V. Elektrofizicheskie issledovaniya formirovaniya struktury tverdeyushchih cementnykh system. *Mistobuduvannya ta teritorial'ne planuvannya*. 2014, 51, 261–267.
11. Kapranov, V. V. Tverdenie vyazhushchih veshchestv i izdelij na ih osnove. Chelyabinsk: Yuzhno-Ural'skoe knizhnoe izd-vo, 1970; 190 s.
12. Liu, K.; Cheng, X.; Li, J.; Gao, X.; Cao, Y.; Guo, X.; Zhuang, J.; Zhang, C. Effects of microstructure and pore water on electrical conductivity of cement slurry during early hydration. *Composites Part B*. 15 November 2019, V. 177. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107435.
13. Lotov, V. A. Periodichnost' processov gidratatsii i tverdeniya cementa. *Stroitel'nye materialy*. 2018, 7, 55–59. DOI: 1031659/0585-430X-2018-761-7-55-59.
14. Saharov, G. P.; Kornienko, P. V. Obrazovanie optimal'noj struktury yacheistogo betona. *Stroitel'nye materialy*. 1973, 1, 7–12.
15. Shahova, L. D. Tekhnologiya penobetona. Teoriya i praktika. Moskva: Izd-vo Assoc. stroitel'nykh vuzov, 2010; 246 s.

Information about the authors:

Prishchepa Inga, Senior Lecturer Department of Building Materials and Technologies of Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russian Federation). E-mail: ingaprishepa@mail.ru

Kudyakov Alexander, PhD, Professor of the Department of Building Materials and Technologies of Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russian Federation). E-mail: kudyakow@mail.tomsknet.ru

Sarkisov Yuri, PhD, Professor of the Department of physics, chemistry and theoretical mechanics of Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russian Federation). E-mail: sarkisov@tsuab.ru

Gorlenko Nikolai, PhD, Professor of the Department of physics, chemistry and theoretical mechanics of Tomsk State University of architecture and Building (Tomsk, Russian Federation). E-mail: gorlen52@mail.ru

Zhuravlev Viktor, Associate Professor of the Department radioelectronics of the National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: ptica@mail.tsu.ru

Suslyayev Valentin, Associate Professor of the Department radioelectronics of the National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: susl@mail.tsu.ru

Ugodenko Dmitry, graduate student of the Department radioelectronics of the National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: Ugodenko_ne@inbox.ru

УДК 543.423:595.42-026.86
DOI: 10.17223/24135542/18/5

В.И. Отмахов, Е.В. Петрова, И.С. Кускова, И.С. Черепанова

*Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

Исследование содержания токсичных элементов в составе клещей методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с целью оценки их влияния на зараженность возбудителями природно-очаговых инфекций

В последние годы внимание экологов и эпидемиологов привлечено к новому направлению исследований природноочаговых инфекций – прогнозированию их распространения в условиях глобального потепления климата, ведущего к расширению ареала иксодовых клещей, и техногенного загрязнения окружающей среды. К настоящему времени получено достаточно данных, показавших, что выбросы от автотранспорта, содержащие ионы тяжелых металлов – Cd, Zn, Cu, Pb, Ni, Mn, Fe, Co – приводят к деградации экосистем в результате загрязнения атмосферного воздуха, воды и почвы, особенно вдоль автотрасс. Выбросы от автотранспорта составляют до 79% общего количества выбросов в окружающую среду. Установлено, что загрязнение почв тяжелыми металлами влияет на биологию и морфологию клещей, приводит к снижению иммунитета кровососов, что ведет к повышению восприимчивости клещей к патогенным агентам. Наиболее пагубное влияние на флору и фауну оказывают тяжелые металлы. В настоящей работе проведены исследования по возможности использования метода дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии путем испарения сухого остатка пробы с торца графитового электрода для количественного определения микроэлементов в таких биологических объектах, как клещи. Исследования проводили в аккредитованной лаборатории мониторинга окружающей среды, входящей в состав Томского регионального центра коллективного пользования НИИ ТГУ. Цифровой спектрографический анализ осуществляли на спектрометре «Гранд» с многоканальным анализатором эмиссионных спектров. На основании проведенных исследований предложена методика анализа индивидуальной особи клеща на содержание токсичных и потенциально токсичных элементов с использованием для градуировки государственных стандартных образцов водных растворов их солей. Отсутствие систематической погрешности доказано на модельных образцах методом удвоения пробы. По предложенной методике можно количественно определять до 18 микроэлементов, содержание которых в клеще составляет $n \cdot 10^{-6}$ мкг и выше, с относительным стандартным отклонением результатов 20–25% отн.

Ключевые слова: *тяжелые металлы, биологические объекты, клещи, атомно-эмиссионный анализ, сухой остаток пробы, методика выполнения измерений.*

Введение

В последние годы на территории Российской Федерации отмечается значительный рост количества клещей. В Томской области из всех клещей рода *Ixodes* особенно распространены таежный клещ (*Ixodes persulcatus*

Sch.) [1], Павловского (*Ix. pavlovskiy* Pom.), реже – луговой клещ (*Dermacentor reticulatus* Fabr. и *Haemaphysalis concinna* Koch.) [2]. Иксодовые клещи (иксодиды) – специфические переносчики возбудителей таких болезней, как клещевой энцефалит, сыпной клещевой тиф, возвратный клещевой тиф, туляремия, эрлихиоз, бабезиоз, клещевой боррелиоз (болезнь Лайма), геморрагическая лихорадка, риккетсиоз, лихорадка [3]. Сегодня отмечается тенденция к формированию стойких очагов клещевых инфекций на городских и пригородных территориях. Поэтому основное внимание экологов и эпидемиологов привлечено к поиску причин возникновения природноочаговых инфекций, одной из которых является техногенное загрязнение окружающей среды. В результате техногенной деятельности человека в природную среду попадает большое количество ионов тяжелых и токсичных металлов, которые оседают в почве, попадают в поверхностные и грунтовые воды. Далее происходит их продвижение от растений к животным и птицам, а затем – к клещам, питающимся кровью последних. Накопление в клещах токсичных и условно токсичных элементов, особенно таких, которые участвуют в процессах метаболизма в живых организмах (Cd, Pb и др.), влияет на биологию и морфологию клещей, приводя к снижению иммунитета кровососов, что способствует повышению восприимчивости клещей к патогенным агентам. В результате появляется и быстро увеличивается популяция клещей-мутантов рода *Ixodes* [4–6]. В них чаще встречаются вирусы и бактерии, причем возбудителей опасных для человека заболеваний в несколько раз больше, чем в обычных клещах. Кроме того, такие клещи становятся более агрессивными и могут одновременно переносить сразу несколько опасных для человека инфекций [6].

Таким образом, актуальность исследования элементного состава клещей несомненна, поскольку позволяет оценить не только эпидемиологическую обстановку в регионе, но и техногенное загрязнение окружающей среды. Ранее на кафедре аналитической химии НИ ТГУ была разработана классическая унифицированная методика анализа одной клещевой особи с применением метода дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии (ДАЭС–МАЭС), заключающаяся в переводе элементов пробы на графитовый коллектор в процессе термической минерализации клеща в кратере графитового электрода (анод) с последующим испарением из него полученного концентрата (глубина, диаметр кратера – 0,004, 0,0045 м). Катодом служил электрод, заточенный в форме конуса. Условия регистрации спектров: постоянный ток 13 А; расстояние между электродами – 0,003 м; ширина щели – $3,0 \cdot 10^{-5}$ м; диафрагма – 0,005 м; накоплений – 160; длительность накоплений – 125 мс; полная экспозиция – 20 с [7]. Количественное определение 13 микроэлементов проводили с использованием спектроаналитического комплекса «Гранд» [8–10] относительно государственных стандартных образцов на основе графитового порошка СОГ-37 [11] с чувствительностью $n \cdot 10^{-4}$ мкг и выше и относительным стандартным отклонением результатов 25–30% отн.

Для расширения круга контролируемых элементов, снижения пределов их обнаружения может быть использован другой аналитический метод –

масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) [12], но для этого необходимо полное переведение пробы в раствор. Процедура эта длительная и трудоемкая. Она включает обработку клеща концентрированными HNO_3 и H_2O_2 (7 и 2 мл соответственно) в системе микроволнового разложения Milestone Start D (200°C, 700 Вт), высушивание растворов до состояния влажных солей на электрической плите при температуре $(110 \pm 10)^\circ\text{C}$, последующее их растворение в 10 мл 15%-ной HNO_3 со следами HF (на 1 л 15%-ной HNO_3 – 2 мл HF) и с введением 0,1 мл раствора In в качестве внутреннего стандарта. Полученные таким образом растворы анализируют методом ИСП-МС на приборе Agilent 7500cx (выходная мощность генератора – 1 500 Вт, тип распылителя – MicroMist (микроаэрозольный), распылительная камера – охлаждаемая, расход вспомогательного потока Ar – 0,2 л/мин, скорость подачи пробы – 0,1 об/мин), что позволяет количественно определить до 40 микроэлементов с содержанием в клеще $n \cdot 10^{-6}$ мкг и выше. Относительное стандартное отклонение результатов определения ряда микроэлементов, содержание которых в клещах находится на пределе чувствительности, может превышать 30% отн.

Несмотря на явные преимущества индуктивно связанной плазмы, метод ИСП-МС является дорогостоящим, к тому же он требует довольно длительного и трудоемкого процесса переведения пробы в раствор. На сегодняшний день самым доступным по стоимости проводимых анализов и простым в обращении источником возбуждения спектров является дуга постоянного тока. Поэтому в данной работе было решено использовать метод дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с цифровой регистрацией спектров (МАЭС). Анализ клещей парами и даже колониями, состоящими из 4–6 особей, объединенных по ареалам их обитания, не дал существенного снижения пределов обнаружения микроэлементов. Однако внимания заслуживает давно известный способ анализа сухих остатков проб с торцов графитовых электродов, который был использован Н.С. Соломенцевой и О.В. Шуваевой для определения микроэлементов (Cu, Mn, Pb, Zn, Cd, Fe, Al, Mg, Ca) в природных водах [13]. Метод заключается в том, что жидкую неорганическую пробу малого объема (начиная с 10 мкл) помещают на торец графитового электрода, высушивают, а затем регистрируют спектр полученного сухого остатка. Преимущества метода очевидны: простота пробоподготовки, снижение величины холостого опыта и пределов обнаружения микроэлементов, возможность градуировки с использованием ГСО водных растворов солей определяемых элементов. Поэтому целью данной работы явилась разработка более чувствительной методики количественного определения микроэлементов в индивидуальных особях клещей методом ДАЭС–МАЭС путем испарения сухого остатка пробы с торца электрода.

Материалы и методы исследования

Все применяемые в работе реактивы имели квалификацию не ниже ос.ч., графитовые электроды использовали марки ос.ч.–7–4.

Анализ проводили методом ДАЭС с использованием спектроаналитического комплекса «Гранд», включающего многоканальный анализатор эмиссионных спектров, полихроматор «Роуланд» и генератор «Везувий-3» [14, 15]. Комплекс зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений под № 33011-06 и проходит ежегодную поверку (свидетельство о поверке № 55586/203 от 07.11.2018 г, действительно до 07.11.2019 г.). Рабочий спектральный диапазон 160–1 100 нм, пределы спектрального разрешения 0,005–0,3 нм, диапазон определения массовой концентрации элементов состава веществ и материалов 10^{-7} –100%, предел допустимого значения среднеквадратического отклонения результатов определения массовой концентрации элементов состава веществ и материалов не более 10 мас. %

Подготовка электродов к анализу. Электроды изготавливали из графитовых стержней: один электрод затачивали на конус, другой – на плоский торец. Для удобства нанесения растворов торец изготавливали слегка вогнутым, в виде лунки. Для снижения величины холостого опыта заточенную поверхность электродов очищали от поверхностных загрязнений и содержащихся в них примесей путем обжига в дуговом разряде в течение 8 с. Время обжига было выбрано экспериментально после изучения зависимости интенсивности (I) спектральных линий ряда элементов в чистом электроде от времени его предварительного обжига ($\tau_{\text{обж}}$) (рис. 1). Из рис. 1 видно, что при силе тока 13 А достаточным временем обжига является 8 с. Более длительное воздействие дугового разряда на электрод ухудшает структуру его поверхностного слоя, который становится более рыхлым и пористым.

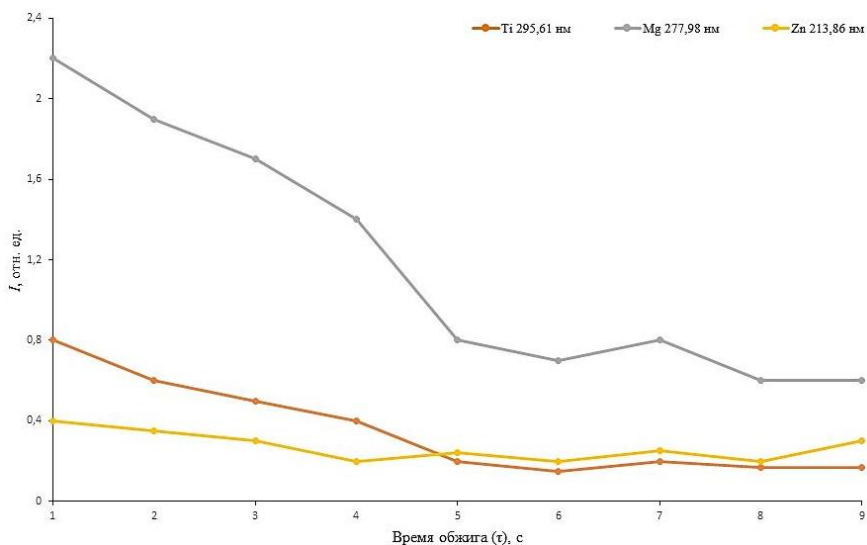


Рис. 1. Зависимость интенсивностей спектральных линий ряда элементов (Ti, Zn, Mg) в чистом электроде от времени его предварительного обжига (от 0 до 16 с)

При нанесении стандартного раствора или раствора пробы на электрод может произойти диффузия элементов в объем электрода. Уменьшить диффузию удастся полированием электрода, но, чтобы исключить ее полностью, необходимо создать на поверхности электрода сплошную непроницаемую защитную пленку. С этой целью электроды пропитывают (импрегнируют) растворами полимерных органических веществ в летучих органических растворителях с последующим их высушиванием. Наиболее универсальной считается полистирольная защита, так как полистирол обладает высокой кислото- и щелочестойкостью [16]. В данной работе для обеспечения защитного слоя, предотвращающего диффузию раствора в объем электрода, на поверхность каждого из электродов, заточенных на плоскость и подвергшихся обжигу, наносили по 20 мкл 1%-ного раствора полистирола в толуоле и высушивали под ИК-лампой при температуре не выше 60°C. Образованная защитная пленка не только предотвращает диффузию, но и удерживает каплю на торце электрода.

Выбор времени регистрации спектра (экспозиции). Время экспозиции выбирали на основании изучения кривых «испарения–возбуждения», отражающих временную динамику формирования аналитического сигнала. Исследование проводили на модельных образцах. Для этого 10 мкл стандартного раствора, содержащего 0,0001 г/л определяемых элементов, в первом случае наносили на торец предварительно обожженного и импрегнированного полистиролом электрода, а в другом – на навеску графитового порошка массой 0,0150 г, помещенную в кратер графитового электрода (глубина, диаметр кратера – 0,004, 0,0045 м).

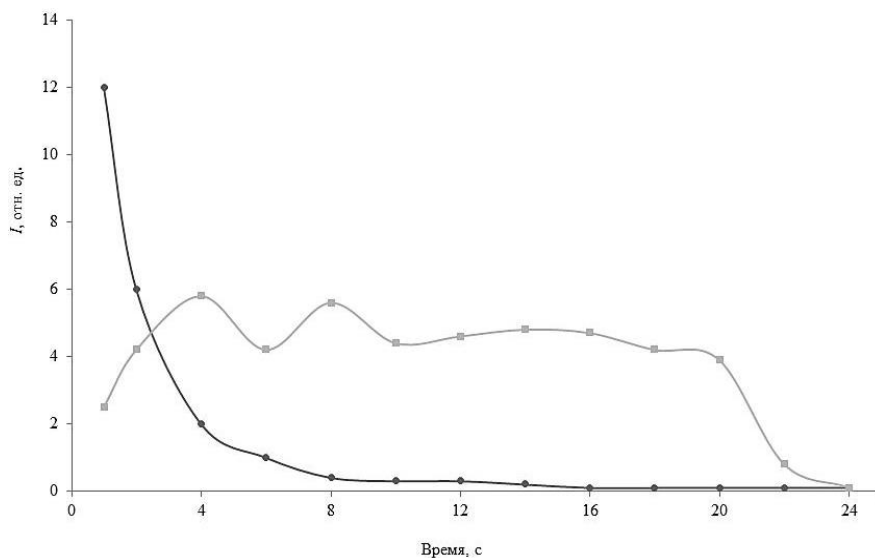


Рис. 2. Зависимости интенсивности аналитической линии Cu (327,39 нм) от времени регистрации спектра: ● – испарение сухого остатка с торца электрода; ■ – классический способ испарения графитового концентрата из канала электрода

Противоэлектродом служил электрод, заточенный в форме конуса. При этом содержание элементов в исследуемых образцах составляло 0,001 мкг. Изучение процессов поступления атомов из канала электрода в зону разряда и с торца электрода осуществляли с помощью построения кривых «испарения–возбуждения», полученных путем регистрации спектра каждые 2 с до полного выгорания пробы. На рис. 2, 3 приведены зависимости интенсивности аналитической линии Cu (327,39 нм) и Zn (213,86 нм) от времени регистрации спектра при различных способах испарения.

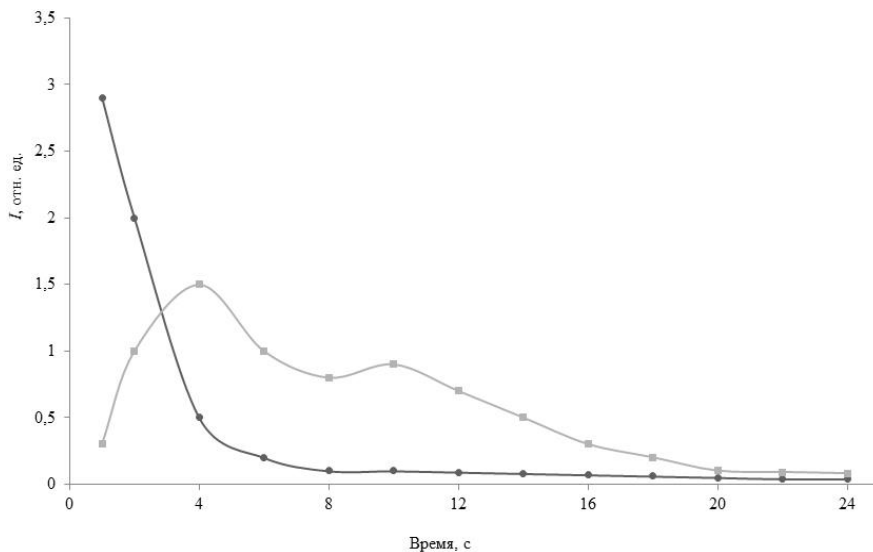


Рис. 3. Зависимости интенсивности аналитической линии Zn (213,86 нм) от времени регистрации спектра: ● — испарение сухого остатка с торца электрода; ■ — классический способ испарения графитового концентрата из канала электрода

Как следует из рис. 2, 3, при классическом способе испарения графитового концентрата из канала электрода характерно постепенное поступление элементов в разряд в течение 20 с, а в случае испарения сухого остатка с торца электрода элементы поступают в зону разряда за 8 с. Поэтому регистрацию спектров при испарении сухого остатка с торца электрода следует осуществлять в течение 8 с. При меньшем времени экспозиции уменьшается накопление фона, что положительно сказывается на соотношении полезный сигнал/шум.

Результаты и обсуждение

Подготовка особи клеща к анализу методом сухого остатка. На электрод с защитной пленкой (раствор полистирола в толуоле) помещали особь клеща, предварительно взвесив ее на аналитических весах. Для устранения органической составляющей пробу минерализовали. Для разложения клеща можно использовать концентрированную H_2SO_4 или смесь концентри-

рованной HNO_3 с добавкой H_2O_2 . Из литературных данных известно, что полистирол обладает высокой кислото- и щелочестойкостью. Однако он стоек к неорганическим неокисляющим кислотам (HCl , H_2SO_4 , HF) и довольно легко окисляется. Поэтому для минерализации органической составляющей клеща была выбрана H_2SO_4 . В литературе изучался вопрос возможности образования водорастворимой полистиролсульфокислоты. В [16] показано, что при обработке полистирола серной кислотой образуется водонерастворимый гелеобразный полимер, в котором содержание серы превышает содержание сульфогрупп, что говорит о возможности возникновения поперечных связей между макромолекулами за счет образования сульфоновых групп. Следовательно, защитная полимерная пленка электрода остается такой же водонепроницаемой после обработки серной кислотой, как и до обработки. На этом основании для устранения органической составляющей на электрод с клещом вносили 10 мкл концентрированной H_2SO_4 и высушивали под ИК-лампой при температуре не выше 60°C .

Выбор концентрации легкоионизируемой добавки NaCl. В эмиссионном анализе для стабилизации температуры плазмы дугового разряда широко применяется NaCl . При классическом способе испарения в кратер электрода с пробой или стандартным образцом (СО) вносят 20 мкл полуспиртового раствора натрия хлорида с концентрацией 2,25 мас. % по Na . При этом в пробе или СО массой 0,015 г, находящемся в кратере электрода, создается концентрация Na , равная 3 мас. %, что вполне достаточно для стабилизации плазмы дугового разряда. Однако при испарении проб сухих остатков с торца электрода оптимальное количество натрия может быть другим. Для выбора количества вносимой добавки NaCl на торцы 4 электродов, предварительно подготовленных к анализу, вносили сначала по 10 мкл стандартного раствора элемента с концентрацией 0,1 мг/л, высушивали под ИК-лампой, затем на один из электродов вносили 10, на другой – 20, на третий – 30 мкл 1%-ного раствора NaCl . После каждой добавки 10 мкл раствора NaCl электрод сушили под ИК-лампой при температуре не выше 60°C . В один из электродов хлорид натрия не добавляли. Спектры полученных таким образом проб регистрировали в течение 8 с при постоянном токе 13 А на спектрометре «Гранд». Измеряли относительную интенсивность спектральных линий контролируемых элементов (Mg , Al , Cu , Zn) и строили графики зависимости интенсивности их спектральных линий от массы NaCl на торце электрода (рис. 4).

Как видно из рис. 4, уже при добавлении 10 мкл 1%-ного раствора NaCl интенсивность линий контролируемых элементов достигает максимума. Поэтому введение нескольких добавок NaCl нецелесообразно. Однако состав клещей сложный, они могут содержать макрокомпоненты, влияющие на интенсивность определяемых микроэлементов. Поэтому необходимо было количественно их определить в отдельной особи клеща.

Количественное определение макроэлементов в пробе клеща. Для определения макроэлементов использовали ранее разработанную унифицированную методику анализа одной особи клеща с применением метода

ДАЭС–МАЭС. Подготовку проб выполняли следующим образом: в чистую прокаленную до постоянной массы кварцевую чашку помещали часть графитового порошка (ГП), на поверхности которого размещали предварительно взвешенную особь клеща и присыпали другой частью графитового порошка (в сумме масса ГП составила 50 мг). Чашку с содержимым прокаливали при температуре 450°C в течение часа. После тщательной гомогенизации зольного остатка его навески массой 0,015 г помещали в графитовый электрод (не менее 3 параллельных) и испаряли из канала (анод) электрода (глубина, диаметр кратера – 0,004, 0,0045 м). Катодом служил электрод, заточенный в форме конуса.

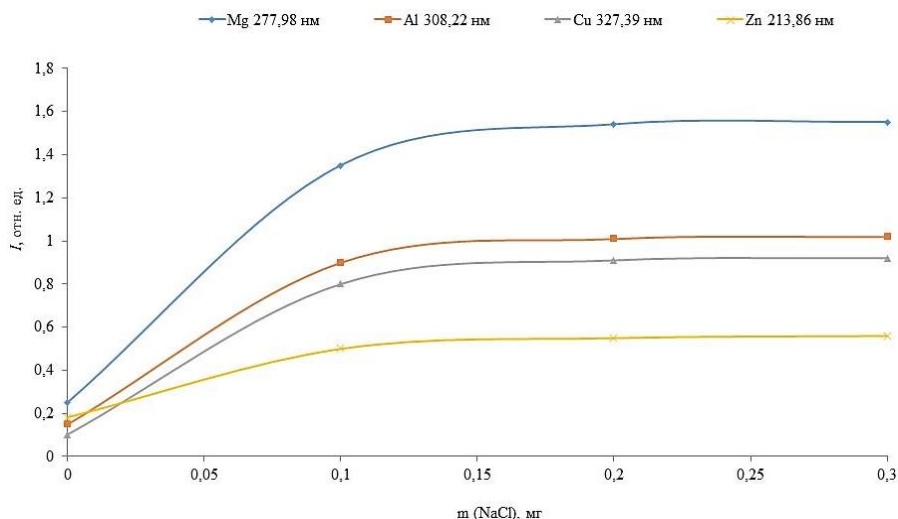


Рис. 4. Зависимость интенсивности аналитических линий Mg 277,98 нм, Al 308,22 нм, Cu 327,39 нм, Zn 213,86 нм от массы NaCl на торце электрода

Анализ проводили на спектрометре «Гранд» относительно ГСО СОГ-37 [11]. В электроды с пробами и образцами сравнения в качестве стабилизирующей добавки вводили 20 мкл полуспиртового раствора натрия хлорида с массовой долей 2,25 мас. %, так чтобы концентрация в пробе Na соответствовала 3 мас. %. Содержание элементов в клеще (табл. 1) рассчитывали по формуле:

$$c(\text{мкг/г}) = \frac{(\bar{x}_{\text{пр}} - \bar{x}_{\text{хол}}) m_{\text{аналита}} \cdot 10^6}{q_{\text{клеща}} \cdot 100},$$

где $\bar{x}_{\text{пр}}$ – среднее содержание элемента (%), найденное по графику в анализе; $\bar{x}_{\text{хол}}$ – среднее содержание элемента (%), найденное по графику в холостой пробе; $m_{\text{аналита}}$ – масса аналита (0,0500 г угольного порошка + 1 клещевая особь) после озоления; $q_{\text{клеща}}$ – исходная навеска клеща (г); $10^6/100 = 10^4$ – переводной множитель для пересчета массовой доли (%) в мкг/г.

Таблица 1

**Содержание макроэлементов в одной особи клеща,
найденное методом ДАЭС–МАЭС ($n = 3$; $P = 0,95$)**

№ п/п	Элемент	Содержание элемента	
		В концентрате (аналит), $(\bar{x}_{\text{пр}} - \bar{x}_{\text{хол}})$, мас. %	В клеще, мкг/г
1	P	$0,018 \pm 0,004$	$9\ 200 \pm 1\ 840$
2	Na*	$0,008 \pm 0,002$	$4\ 200 \pm 1\ 050$
3	Ca	$0,0064 \pm 0,0016$	$3\ 200 \pm 800$
4	K*	$0,0051 \pm 0,0013$	$2\ 550 \pm 638$
5	Mg	$0,0015 \pm 0,0005$	750 ± 225
6	Fe	$0,0011 \pm 0,0003$	565 ± 170
7	Si	$0,0007 \pm 0,0002$	340 ± 102
8	Al	$0,00031 \pm 0,00009$	155 ± 47

* Результаты определения элемента получены методом ПФ.

Как следует из данных табл. 1, суммарное содержание в одной особи клеща макроэлементов Na, Ca, K, P ($0,004$, $0,0032$, $0,0026$, $0,009$ мг соответственно) не превышает содержания вводимой добавки NaCl ($0,1$ мг Na). Поэтому эффективные параметры плазмы дугового разряда, условия испарения и возбуждения будут задаваться преобладающим элементом (натрий). Они будут одинаковыми как для проб, так и для стандартных образцов и не будут зависеть от макросостава анализируемого объекта.

Приготовление стандартных образцов и построение градуировочных характеристик для метода сухого остатка. Образцы сравнения для количественного определения микроэлементов в клещах готовили аналогично пробам, но без клещей: электрод импрегнировали 20 мкл 1%-ного раствора полистирола в толуоле, затем высушивали. Наносили на электрод 10 мкл стандартного раствора суммы элементов определенной концентрации (табл. 2), 10 мкл концентрированной H_2SO_4 , 10 мкл 1%-ного раствора NaCl. После каждой процедуры нанесения раствора высушивание проводили под ИК-лампой при температуре, не превышающей 60°C . Спектры полученных таким образом СО регистрировали в течение 8 с при постоянном токе 13 А на спектрометре «Гранд».

Таблица 2

Данные для построения градуировочного графика Zn 213,86 нм

№	$\lg I$, отн. ед.	Ст. раствора, г/л	$V_{\text{ст. раствора}}$, мкл	m , мкг на электроде	$\lg m$, отн. ед.
1	3,5	0,01	10	0,1	–1
2	2,8	0,001	10	0,01	–2
3	1,6	0,0001	10	0,001	–3
4	0,7	0,00001	10	0,0001	–4
5	–0,8	0,000001	10	0,00001	–5

Растворы сравнения для построения градуировочных графиков готовили путем разбавления бидистиллированной водой стандартных многоэле-

ментных растворов ГСО РМ-2 [17] и ГСО РМ-3 [18] с концентрацией элементов 1 мг/мл. При приготовлении градуировочных растворов использовали способ последовательного разбавления стандартного раствора бидистиллированной водой с уменьшением концентрации в 10 раз. На рис. 5 в качестве примера приведен градуировочный график для количественного определения Zn 213,86 нм.

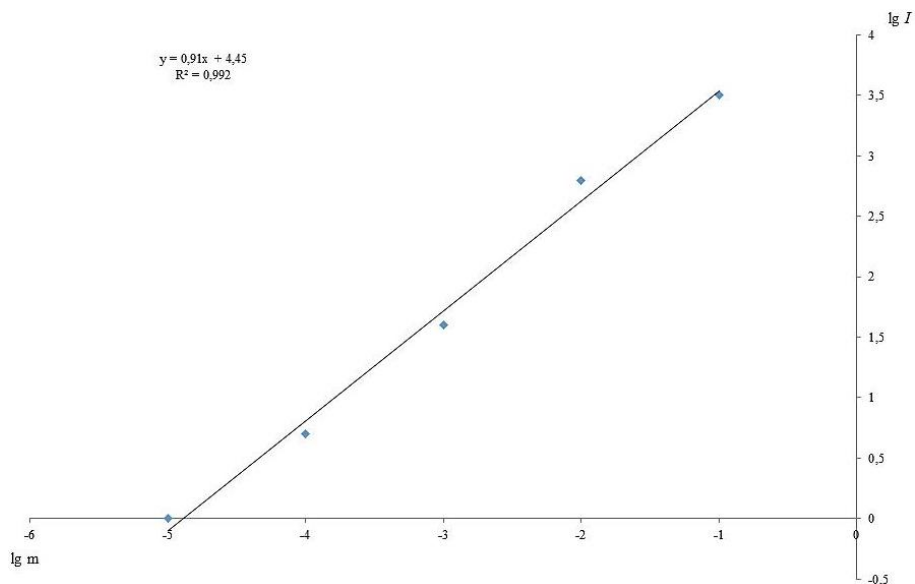


Рис. 5. Градуировочный график для аналитической линии Zn 213,86 нм

Проверка правильности методики определения микроэлементов методом ДАЭС путем испарения сухого остатка с торца электрода. Так как каждая проба клеща является уникальной, то проверить правильность результатов ее анализа методом сухого остатка возможно только с использованием стандартных растворов. Для исключения наличия систематической погрешности воспользовались методом удвоения аликвоты одного и того же образца. При отсутствии систематической погрешности при увеличении аликвоты в 2 раза содержание определяемого элемента должно увеличиться также в 2 раза, т.е. должно выполняется равенство

$$2m_1 = m_2,$$

где m_1 – содержание определяемого элемента при $V_{\text{аликвоты 1 (элемента)}} = 10$ мкл (мкг); m_2 – содержание определяемого элемента при $V_{\text{аликвоты 2 (элемента)}} = 20$ мкл (мкг).

При наличии систематической погрешности (A) такое равенство будет получено только после вычитания:

$$\frac{m_1 - A}{V_{a1}} = \frac{m_2 - A}{V_{a2}}.$$

Поскольку $V_{a2} = 2V_{a1}$, то $A = 2m_1 - m_2$. Для нахождения величины A анализировали несколько проб (не менее трех). Вычисляли среднее арифметическое значение $\bar{A}$ и сравнивали его с нулевым значением по t -критерию

$$t_A = \frac{|A - 0|}{S_A} \sqrt{m},$$

где m – число проанализированных проб; S_A – стандартное отклонение величины A :

$$S_A = \sqrt{\frac{\sum (A_i - \bar{A})^2}{m - 1}}.$$

Вычисленное значение t_A сравнивали с табличным $t_{(P=0,95; n=3)} = 4,3$. Если $t_A < t_{\text{табл}}$, то постоянная систематическая погрешность отсутствует.

Для проверки правильности методики образцы готовили аналогично пробам, но без клещей. Электроды импрегнировали 20 мкл 1%-ного раствора полистирола в толуоле, затем высушивали. На одну серию электродов наносили 10 мкл стандартного раствора определяемого элемента с $c(M) = 0,0001$ г/л, 10 мкл концентрированной H_2SO_4 , 10 мкл 1%-ного раствора NaCl. На вторую серию электродов – 20 мкл стандартного раствора того же элемента с $c(M) = 0,0001$ г/л, 10 мкл концентрированной H_2SO_4 , 10 мкл 1%-ного раствора NaCl. После каждой процедуры нанесения проводили высушивание под ИК-лампой при температуре, не превышающей $60^\circ C$. Спектры полученных таким образом проб регистрировали в течение 8 с при постоянном токе 13 А на спектрометре «Гранд». По градуировочным характеристикам для контролируемых элементов определяли их содержание в стандартных образцах и по полученным данным проводили проверку правильности (т.е. определяли наличие / отсутствие систематической погрешности) (табл. 3).

Таблица 3

**Проверка правильности определения Co 242,49 нм, Pb 280,19 нм,
Be 234,86 нм методом сухого остатка ($n = 3$; $P = 0,95$; $t_{\text{табл}} = 4,3$)**

Элемент	Введено $c(M) = 0,0001$ г/л		Найдено на электроде		$A = 2m_1 - m_2$	S_A	t_A
	V_1 , мкл	V_2 , мкл	m_1 , мкг	m_2 , мкг			
Co	10	20	0,00092	0,0019	$6 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	3,5
			0,00101	0,0020	$2 \cdot 10^{-5}$		
			0,00102	0,0021	$6 \cdot 10^{-5}$		
Pb	10	20	0,00085	0,00180	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	1,1
			0,00990	0,00210	$1,8 \cdot 10^{-2}$		
			0,00111	0,00214	$8,0 \cdot 10^{-5}$		
Be	10	20	0,0009	0,0019	$1 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	4,0
			0,0011	0,0020	$2 \cdot 10^{-4}$		
			0,0012	0,0023	$1 \cdot 10^{-4}$		

Как следует из данных табл. 3, $t_A < t_{\text{табл}}$, следовательно систематическая погрешность определения микроэлементов методом сухого остатка отсутствует.

Результаты количественного определения микроэлементов в единичной особи клеща, полученные по разработанной методике. Учитывая условия, подобранные выше, можно предложить следующую методику анализа пробы одной особи клеща методом ДАЭС–МАЭС путем возбуждения сухого остатка с торца электрода.

Графитовые стержни марки ос. ч–7–4 обтачивали с помощью металлических фрез для придания им нужной формы: один электрод затачивали на конус, другой – на плоский торец, слегка вогнутый, в виде лунки. Электроды обжигали в дуге постоянного тока при $I = 13$ А в течение 8 с. После обжига электрод, заточенный на плоский торец, импрегнировали 20 мкл 1%-ного раствора полистирола в толуоле, высушивали. После испарения толуола на электрод с защитной пленкой помещали предварительно взвешенную на аналитических весах особь клеща, вносили 10 мкл концентрированной H_2SO_4 , высушивали. И в конце наносили на электрод 10 мкл 1%-ного раствора NaCl. После каждой процедуры высушивание проводили под ИК-лампой при температуре, не превышающей 60°C.

Таблица 4

Содержание микроэлементов в единичной особи клеща, найденное методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии путем возбуждения сухого остатка с торца электрода

№	Элемент	Содержание в клеще, мкг	№	Элемент	Содержание в клеще, мкг
1	Mn	$0,064 \pm 0,016$	10	Sn	$0,0034 \pm 0,0010$
2	Zn	$0,0045 \pm 0,0014$	11	Pb	$0,0013 \pm 0,0004$
3	B	$0,0037 \pm 0,0011$	12	Mo*	$< 0,0010$
4	Ba	$0,0026 \pm 0,0009$	13	Sb	$0,0007 \pm 0,0002$
5	Ti*	$< 0,0010$	14	Co	$0,00060 \pm 0,00018$
6	Cr	$0,0021 \pm 0,0006$	15	Li	$0,00025 \pm 0,00008$
7	Ni	$0,0017 \pm 0,0005$	16	Be	$0,000010 \pm 0,000003$
8	Cu	$0,009 \pm 0,002$	17	Cd	$< 0,00001$
9	Rb	$0,0054 \pm 0,0016$	18	Se	$< 0,00001$

* Содержание указанных элементов ограничено величиной холостого опыта.

Спектры полученных таким образом проб регистрировали в течение 8 с при постоянном токе 13 А на спектрометре «Гранд». Данные количественного анализа из программного обеспечения «Атом» экспортировали в MS Excel, где пересчитывали содержание микроэлементов в микрограммах. Полученные результаты анализа пробы клеща представлены в табл. 4.

Заключение

Методами ДАЭС–МАЭС, ФП определено содержание макроэлементов в клещах. Показано, что основными элементами (в порядке убывания, в мкг/г) являются Р ($9\,200 \pm 1\,050$), Na ($4\,200 \pm 1\,050$), Са ($3\,200 \pm 800$), К ($2\,550 \pm 638$). Для повышения чувствительности метода ДАЭС, как одного из самых доступных и простых, проведены исследования по возможности анализа единичной особи клеща на содержание микроэлементов путем испарения сухого остатка с торца электрода. Выбраны оптимальные условия: время обжига электрода дугой постоянного тока 13 А – 8 с; время экспозиции – 8 с; количество усиливающей добавки NaCl – 0,1 мг на электрод. Предложена методика количественного определения микроэлементов в индивидуальных особях клещей методом ДАЭС путем испарения сухого остатка с торца электрода. Правильность методики доказана путем анализа стандартного образца методом удвоения аликвоты. По предложенной методике проведен анализ единичной пробы, показана возможность количественного определения до 18 микроэлементов, содержание которых в клеще составляет $n \cdot 10^{-6}$ мкг и выше, с воспроизводимостью результатов 20–25% отн.

Предложенная методика может быть использована для определения влияния элементного состава отдельных особей клещей на зараженность возбудителями природно-очаговых инфекций.

Литература

1. Романенко В.Н. Мониторинг видового состава и численности иксодовых клещей (Parasitiformes, Ixodidae) в антропогенных биотопах // Вестник Томского государственного университета. 2009. № 324. С. 376–379.
2. Романенко В.Н., Чекалкина Н.Б. Видовой состав иксодовых клещей на территории г. Томска // Вестник Томского государственного университета. Сер. Естественные науки, приложение. 2004. № 11. С. 680–683.
3. Балашов Ю.С. Иксодовые клещи – паразиты и переносчики инфекций. СПб. : Наука, 1998. 287 с.
4. Чичерина Г.С., Морозова О.В., Панов В.В и др. Сравнительный анализ зараженности голодных иксодовых клещей *Ixodes pavlovskyi* и *Ixodes persulcatus* вирусом клещевого энцефалита в зоне симпатрии их ареалов // Эпидемиология и инфекционные болезни. 2015. Т. 20, № 1. С. 20–26.
5. Алексеев А.Н., Дубинина Е.В., Юшкова О.В. Функционирование паразитарной системы «клещ–возбудители» в условиях усиливающегося антропогенного пресса. СПб. : Инсанта, 2008. 146 с.
6. Мишаева Н.П., Горбунов В.А., Алексеев А.Н. Влияние тяжелых металлов на биологию иксодовых клещей и их зараженность возбудителями природно-очаговых ин-

- фекций // Медико-биологические проблемы жизнедеятельности. 2013. № 1 (9). С. 83–86.
7. Отмахов В.И., Рабцевич Е.С., Горст Д.А., Петрова Е.В., Бабенков Д.Е. Создание методики определения элементного состава клещей для оценки их восприимчивости к возбудителям клещевых инфекций // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2018. № 11. С. 23–31.
 8. Отмахов В.И. Методологические особенности создания методик атомно-эмиссионного анализа различных объектов // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9, № 3. С. 245–249.
 9. Отмахов В.И., Петрова Е.В. Атомно-эмиссионный анализ биологических объектов с целью проведения экомониторинга районов Томской области и Горного Алтая // Известия Томского политехнического университета. 2004. Т. 307, № 1. С. 73–77.
 10. Отмахов В.И. Методика оценки экологической безопасности водного бассейна по загрязнению донных отложений // Известия Томского политехнического университета. 2004. Т. 306, № 6. С. 39–41.
 11. ГСО 8487–2003. Стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей (комплект СОГ-37). Екатеринбург : УГТУ–УПИ, 2003.
 12. МУК 4.1.1482–03. Определение химических элементов в биологических средах и препаратах методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой : методические указания / Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрав России. М., 2003. 56 с.
 13. Соломенцева Н.С., Шуваева О.В. Определение микроэлементов в природных водах методом атомно-эмиссионной спектрометрии сухих остатков на торцах графитовых электродов // Журнал аналитической химии. 2007. № 7. С. 719–723.
 14. Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Зарубин И.А. Новые спектральные комплексы на основе аналитических анализаторов МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 1-II. С. 15–20.
 15. Отмахов В.И., Петрова Е.В. Оптимизация условий проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб сложного состава на графитовой основе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-2. С. 82–85.
 16. Тевлина А.С., Тростянская Е.Б. Синтез растворимых полиэлектролитов сульфированием полистирола // Высокомолекулярные соединения. 1963. Т. 5, № 8. С. 1178–1182.
 17. ГСО 7272–96. Стандартный образец состава водного раствора ионов металлов РМ-2 (железо, никель, свинец, марганец, цинк) . Екатеринбург : УГТУ–УПИ, 2016.
 18. ГСО 7325–96. Стандартный образец состава водного раствора ионов металлов РМ-3 (алюминий, мышьяк, кадмий, кобальт, хром, медь) . Екатеринбург : УГТУ–УПИ, 2016.

Информация об авторах:

Отмахов Владимир Ильич, доктор технических наук, профессор кафедры аналитической химии Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: otmahov2004@mail.ru

Петрова Елена Васильевна, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: elena1207@sibmail.com

Кускова Ирина Сергеевна, кандидат химических наук, инженер-исследователь лаборатории мониторинга окружающей среды Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: kuskova.i@mail.ru

Черепанова Инна Сергеевна, студентка Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: tcherepanova.inna.97@gmail.com

V.I. Otmakhov, E.V. Petrova, I.S. Kuskova, I.S. Cherepanova

National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)

**Toxic elements in ticks determined by atomic emission spectrometry
to assess their effect on infectious diseases with natural foci**

In recent years, the attention of ecologists and epidemiologists has been attracted to new research into infectious diseases with natural foci, namely the prediction of their spread in the conditions of global warming leading to the expansion of the ixodic tick habitat and industrial environmental pollution. To date, the obtained sufficient data show that vehicle emissions containing such heavy metal ions as Cd, Zn, Cu, Pb, Ni, Mn, Fe, and Co lead to a degradation of ecosystems due to atmospheric air, water and soil pollution, along highways, in particular. Vehicle emissions reach 79% of the total environmental release. It is found that the soil contamination with heavy metals affects the biology and morphology of ticks, decreases their immunity, resulting in the increased susceptibility of ticks to pathogens. Heavy metals have the most harmful effect on flora and fauna. This paper studies the possibility of using the atomic emission spectroscopy by evaporating the dry residue from the end of the graphite electrode to quantify the trace elements in ticks. Research is carried out in the accredited Environmental Monitoring Laboratory of the Tomsk Regional Core Facility Centre at National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). The spectrographic analysis is performed on a Grand atomic emission spectrometer with a fast multichannel analyzer of the emission spectra. Based on the results obtained, the analytical procedure is proposed for the toxic and potentially toxic element concentration in an individual tick, with the use of state standard reference samples of an aqueous solution of salts. The doubling method is used to prove no accuracy error on the model samples. The proposed analytical procedure allows quantifying up to 18 trace elements, the content of which in a tick is $n \cdot 10^{-6} \mu\text{g}$ and higher, with a relative standard deviation of 20–25%.

Keywords: heavy metals, biological object, tick, atomic emission spectrometry, dry residue, measurement procedure.

References

1. Monitoring of the species composition and abundance of ixodid ticks (Parasitiformes, Ixodidae) in anthropurgic biotopes. *Vestnik TGU*. 2009; 324; 376–379.
2. Romanenko V.N.; Chekalkina N.B. Species composition of ixodid ticks in the territory of Tomsk. *Vestnik TGU. Seriya «Estestvennye nauki», prilozhenie*. 2004; 11; 680–683.
3. Balashov Yu.S. Ixodid ticks – parasites and vectors of infections; Nauka: SPb, 1998; s. 287.
4. Chicherina G.S.; Morozova O.V.; Panov V.V i dr. Comparative analysis of the infection of hungry ixodid ticks *Ixodes pavlovskyi* and *Ixodes persulcatus* with tick-borne encephalitis virus in the sympatric zone of their ranges. *Epidemiologiya i infektsionnye bolezni*. 2015; 20; № 1; 20–26.
5. Alekseev A.N.; Dubinina E.V.; Yushkova O.V. [The functioning of the parasitic system \"mite-pathogens\" in the conditions of an intensifying anthropogenic pressure. SPb., 2008; c. 146.
6. Mishaeva N.P.; Gorbunov V.A.; Alekseev A.N. The influence of heavy metals on the biology of ixodid ticks and their infection with pathogens of natural focal infections. *Mediko-biologicheskie problemy zhiznedeyatel'nosti*. 2013; № 1 (9); 83–86.

7. Otmakhov V.I.; Rabcevic E.S., Gorst D.A., Petrova E.V., Babenkov D.E. Creation of a method for determining the elemental composition of ticks to assess their susceptibility to pathogens of tick-borne infections. *Vestnik TGU. Himiya*. 2018; 11; 23–31.
8. Otmakhov V.I. Methodological features of creating techniques for atomic emission analysis of various objects. *Analitika i kontrol'*. 2005; T. 9; № 3; 245–249.
9. Otmakhov V.I.; Petrova E.V. Atomic emission analysis of biological objects for the purpose of environmental monitoring of the regions of the Tomsk region and Gorny Altai. *Izvestiya TPU*. 2004; T. 307; № 1; 73–77.
10. Otmakhov V.I. Methodology for assessing the ecological safety of a water basin for pollution of bottom sediments. *Izvestiya TPU*. 2004; T. 306; № 6; 39–41.
11. GSO 8487–2003. Standard samples of the composition of the graphite collector of trace impurities (set SOG-37). UGTU-UI: Ekaterinburg, 2003.
12. MUK 4.1.1482–03. Determination of Chemical Elements in Biological Media and Preparations by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Guidelines. Federal'nyj centr gossanepidnadzora Minzdrav Rossii: Moskva, 2003; s. 56.
13. Solomentceva N.S.; O.V. Shuvaeva. Determination of trace elements in natural waters by atomic emission spectrometry of dry residues at the ends of graphite electrodes. *Zhurnal analiticheskoy himii*. 2007; 7; 719–723.
14. Labusov V.A.; Garanin V.G.; Zarubin I.A. New spectral complexes based on MAES analytical analyzers. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2017; 83; № 1-II; 15–20.
15. Otmakhov V.I.; Petrova E.V. Optimization of conditions for atomic emission spectral analysis of powder samples of complex composition on a graphite base. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2012; 78; № 1–2; 82–85.
16. Tevlina A.S.; Trostyanskaya E.B. Synthesis of soluble polyelectrolytes by sulfonation of polystyrene. High molecular weight compounds. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*. 1963; 5; № 8; 1178–1182.
17. GSO 7272–96. Standard sample of the composition of an aqueous solution of metal ions PM-2 (iron, nickel, lead, manganese, zinc). UGTU-UI: Ekaterinburg, 2016.
18. GSO 7325–96. Standard sample of the composition of an aqueous solution of metal ions PM-3 (aluminum, arsenic, cadmium, cobalt, chromium, copper)]. UGTU-UI: Ekaterinburg, 2016.

Information about the authors:

Otmakhov Vladimir, PhD, professor, Analytical Chemistry Department, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: otmahov2004@mail.ru

Petrova Elena, PhD, assistant professor, Analytical Chemistry Department, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: elena1207@sibmail.com

Kuskova Irina, PhD, engineer-researcher, Laboratory of environment monitoring, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: kuskova.i@mail.ru

Cherepanova Inna, 5th year student, Analytical Chemistry Department, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: tcherepanova.inna.97@gmail.com