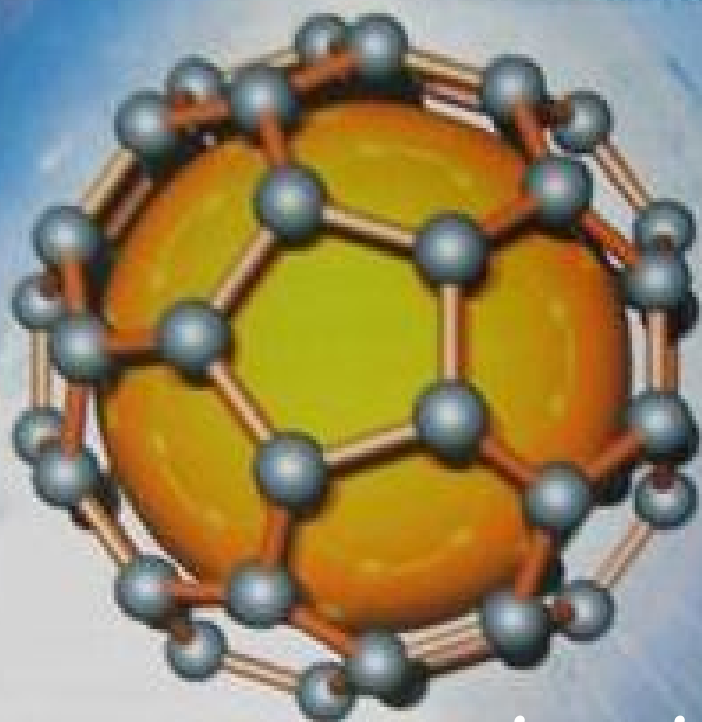


Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника



ВІСНИК
Прикарпатського
національного
університету
імені Василя Стефаника

ВИПУСК X

Серія Хімія

РАДІОХЕМІЯ

2010

УДК 544.7

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**ВІСНИК
ПРИКАРПАТСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО**

УНІВЕРСИТЕТУ

імені Василя Стефаника

СЕРІЯ ХІМІЯ

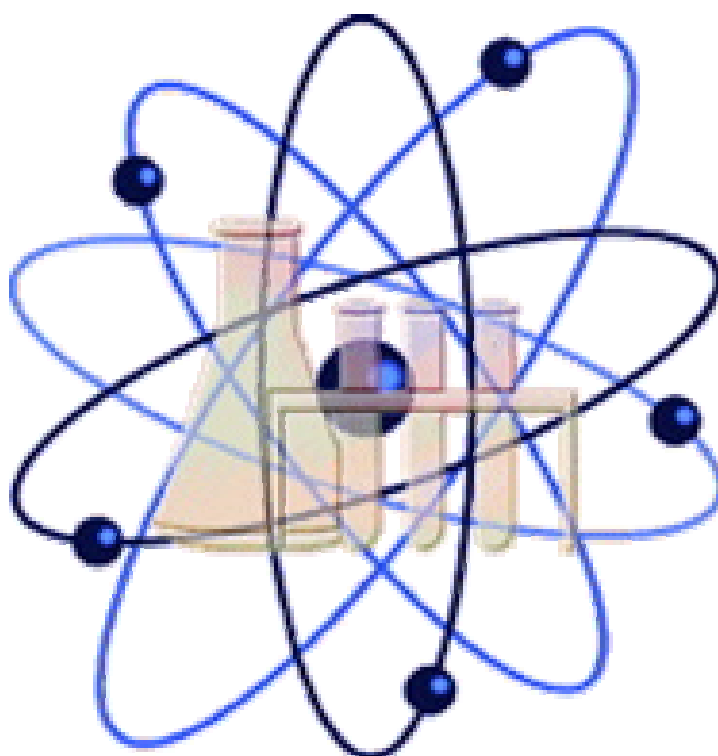
ВИПУСК X



Івано-Франківськ
2010

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника

ВІСНИК
Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника
Серія ХІМІЯ
ВИПУСК X



РАДІОХЕМІЯ
ФІЗИКА І ХЕМІЯ ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА
ХЕМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
АНАЛІТИЧНА ХЕМІЯ
НЕОРГАНІЧНА ХЕМІЯ
ОРГАНІЧНА ХЕМІЯ
МАТЕМАТИЧНІ МЕТОДИ В ХЕМІЇ
НАВЧАЛЬНІ ПРОГРАМИ З ХЕМІЇ
МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ
МЕДИЧНА ХЕМІЯ
ПЕРСОНАЛІЇ
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ

ББК 541
В53

*Друкується за ухвалою Вченої Ради Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника.
Протокол № 6 від 29.06.2010.*

Редакційна колегія: д.х.н. І.Ф. МИРОНЮК (*головний редактор*), д.т.н., проф. Г.О. СІРЕНКО (*заступник головного редактора*), Л.М. СОЛТІС (*відповідальний секретар*), д.х.н., проф. Б.М. ГУЦУЛЯК, д.х.н., проф. В.О. ЛАВРЕНКО, д.т.н., проф. П.І. МЕЛЬНИК, д.ф.-м.н., проф. Б.К. ОСТАФІЙЧУК, д.х.н., проф. З.Г. ПІХ, д.х.н., проф. Д.М. ФРЕЙК, д.х.н., проф. О.В. ШИЙЧУК, к.т.н., доц. В.П. БЕЖЕНАР к.х.н., доц. О.М. ВЕРСТА, к.т.н., доц. І.Ю. КОСТІВ, к.т.н., доц. С.А. КУРТА, к.х.н., доц. Б.Л. ЛИТВИН, к.х.н. А.В. ЛУЦАСЬ, к.х.н., доц. Є.Р. ЛУЧКЕВИЧ, к.т.н., доц. М.П. МАТКІВСЬКИЙ, к.х.н. Л.Я. МІДАК, к.х.н., доц. Т.М. ТАРАС, к.х.н. Т.Р. ТАТАР-ЧУК, к.т.н., доц. М.І. ХОМА.

Адреса редакційної колегії:

76000, м. Івано-Франківськ, вул. Галицька, 201, авд. 718.
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

**Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія
Хімія. – Івано-Франківськ: 2010. – Випуск X. – 176 с.**

Тематична спрямованість Вісника: за результатами досліджень і наукові оглядові статті та рецензії за розділами: неорганічна хемія, органічна хемія, аналітична хемія, фізична і колоїдна хемія, хемія високомолекулярних сполук, пластичні маси, радіохемія, трибохемія, хемія і технологія мастильних матеріалів, композиційні матеріали, хемічна технологія, біоорганічна хемія (хемічні науки), хемія твердого тіла (хемічні науки), фізика твердого тіла (фізико-математичні науки), математичні методи в хемії і хемічній технології, українська хемічна термінологія та номенклатура тощо.

Сфера розповсюдження – загальнодержавна. Вісник адресується викладачам, студентам, науковим співробітникам вищих навчальних закладів, науковим співробітникам науково-дослідних інститутів Національної Академії Наук України та Академії галузевих Міністерств України.

**Newsletter Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk. Herald. Chemisry. –
Ivano-Frankivsk: 2010. – Part X. – 176 p.**

The subject of Newsletter: the results of research and scientific review articles and reviews by section: Inorganic Chemistry, Organic Chemistry, Analytical Chemistry, Physical and Colloidal Chemistry, Chemistry of Highly Molecular Compounds, plastic material, Radiochemistry, Tribochemistry, Chemistry and Engineering of Lubrication Oil, Composite Materials, Chemical Technology, Bioorganic Chemistry (chemical sciences), Chemistry of Solid State (chemical sciences), Physics of Solid State (physical and mathematical sciences), mathematical methods in chemistry and chemical technology, Ukrainian chemical terminology and nomenclature etc.

Scope of dissemination is a national. Journal addressed teachers, students, researchers of higher education institutions, researchers of scientific and research institutes of the National Academy of Sciences of Ukraine and the Academy of sectoral Ministries of Ukraine.

Наукове видання зареєстроване Міністерством юстиції України. Свідectво про державну реєстрацію: Серія КВ № 13140-2024 від 25.07.2007 р.

Засновник: Державний вищий навчальний заклад «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

«Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія» затверджений Постановою Президії ВАК України № 1-05/2 від 27.05.2009 р. як фахове видання.

© Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2010

Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Наукове видання

ВІСНИК

Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника

Серія Хімія. Випуск X. 2010.

Видається з 1995 р.

Адреса редакційної колегії:

76000, м. Івано-Франківськ, вул. Галицька, 201, авд. 718 (7 поверх).

Тел. 0342.71.49.26; 0342.77.64.15; 096.813.93.53.

Ministry of Education and Science of Ukraine
Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk

NEWSLETTER

Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk

Herald. Chemistry. Part X. 2010.

Published since 1995

Editorial address:

Institute of Natural Sciences, Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk,

201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine.

Tel. 0342.71.49.26; 0342.77.64.15; 096.813.93.53.

Листування

Катедра теоретичної і прикладної хемії,

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,

вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна.

E-mail: sirenkog@ Rambler.ru

Correspondence

Department Theoretical and Applied Chemistry,

Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk,

57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine.

E-mail: sirenkog@ Rambler.ru

Головний редактор: Миронюк І.Ф.

Старший редактор: Головчак В.М.

Літературний редактор: Сіренко Г.О.

Відповідальний за випуск: Солтис Л.М.

Комп'ютерний набір: автори статей.

Правка і верстка: Солтис Л.М.

Технічний редактор: Кузишин О.В.

Коректор: Гриців Н.

Під загальною редакцією доктора технічних наук, професора Сіренка Г.О.

Наукове видання зареєстроване Міністерством юстиції України.

Свідоцтво про державну реєстрацію серія КВ № 13140-2024 від 25.07.2007 р.

«Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія»
затверджений Постановою Президії ВАК України № 1-05/2 від 27.05.2009 р. як фахове видання

Передполіграфічна підготовка – Солтис Л.М.

Підписано до друку 02.06.2010 р. Формат 60×84. Папір офсетний. Гарнітура «Times New Roman». Умовн. друк. арк. – 10,4. Обл. вид. арк. – 10,9. Замов. 137. Наклад 100 примір.

Видавець

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

76000, м. Івано-Франківськ, вул. С.Бандери, 1, тел. 0342.71.56.22

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК № 2718 від 12.12.2006.
Г.В. Васильєва

Фізико-хімія процесів вилучення продуктів ініційованого поділу ^{235}U із водних розчинів на неорганічних сорбентах

*Інститут сорбції і проблем ендоекології НАН України,
вул. Генерала Наумова, 13, м. Київ, 03164, Україна*

Представлені результати дослідження сорбції продуктів поділу ^{235}U : ^{92}Sr , ^{97}Zr , ^{97}Nb , ^{133}I , ^{135}I , ^{139}Ba , ^{142}La , ^{143}Ce із водних розчинів. Показано, що синтетичний неорганічний фосфат титану є оптимальним матеріалом для сорбційного вилучення продуктів поділу із водних розчинів. Встановлено головні закономірності процесу сорбції уламкових радіонуклідів. З використанням розробленої методики побудовані ізотерми сорбції лантану, церію і барію. Розроблена методика вилучення ізоотопів йоду із суми продуктів поділу та спосіб її застосування для визначення незалежного виходу ^{135}Xe .

Ключові слова: уламкові елементи, фосфат титана, коефіцієнти вилучення.

H.V. Vasylyeva

Physics and Chemistry of Processes of Removal of ^{235}U Initiated Fission Products from Water Solutions on Inorganic Sorbents

*Institute of Sorption And Endoecology Problems of National Academy of Science of Ukraine,
13, Gen. Naumova Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

The results of the research of sorption of fission fragments of ^{235}U : ^{92}Sr , ^{97}Zr , ^{97}Nb , ^{133}I , ^{135}I , ^{139}Ba , ^{142}La , ^{143}Ce from water solutions is devoted. It has been shown that synthetic inorganic titanium phosphate is the optimal material for removal sorption of fission products from water solutions. The principal regularities of process of the fission radioactive nuclides' sorption have been determined. The sorption isotherms of lanthanum, cerium and barium were outlined using developed method. The method of removal of iodine isotopes from the amount of fission products and method of its application for determining independent yield of ^{135}Xe was developed.

Key words: fission fragments, titanium phosphate, sorption coefficients.

Стаття постуила до редакції 30.04.2010; прийнята до друку 14.05.2010.

Вступ

У навколишнє середовище радіонукліди попадають: як відходи виробництва короткоживучих ізоотопів радіоелементів медичного призначення; в результаті аварій чи аварійних викидів; при руйнуванні паливовмісних мас внаслідок вимивання з частинок ядерного палива чи реакторного графіту. Екологічні проблеми, які виникають при цьому, можуть бути пов'язані не тільки з довгоживучими ізоотопами ^{137}Cs та ^{90}Sr , а і з короткоживучими ^{92}Sr , ^{95}Nb , ^{95}Zr , $^{137,134}\text{Cs}$, ^{144}Ce , ^{106}Ru .

Як правило, радіонукліди перебувають у мікрокількостях, і тому, залежно від мети досліджень, застосовують методи концентрування і розділення, що ґрунтуються на міжфазовому розподілі мікроелементів. Серед них належне

місце займають сорбційні методи, за допомогою яких можна не тільки розділяти чи концентрувати певні елементи, а і детально вивчати стан мікроелементів, ідентифікувати їх ступінь окиснення або визначати найближче оточення як у модельних, так і в природних водних системах. Крім того, сорбція та йонний обмін є одними з найефективніших та економічно доцільних методів глибокої очистки води. Вибір реакції поділу ядер ^{235}U тепловими нейтронами з метою отримання розчину уламкових радіонуклідів обумовлений двома причинами: реакція характеризується високим поперечним перерізом (у випадку теплових нейтронів близько 600 барн), завдяки чому широко застосовується в енергетиці; контроль її продуктів несе велике екологічне навантаження.

У ролі сорбентів доцільно використовувати неорганічні синтетичні сорбенти – нерозчинні полімерні фосфати ряду металів IV і V груп періодичної системи первнів. Великою перевагою цих сорбентів є простота їх отримання в порівнянні зі складним синтезом органічних смол. Використання неорганічних сорбентів для виділення, розділення продуктів поділу ^{235}U , а також очистки від них водних розчинів є актуальним не тільки для розв'язання екологічних проблем, а й з точки зору розвитку фундаментальних досліджень.

Метою даної роботи є встановлення можливості і загальних фізико-хімічних закономірностей сорбційного вилучення продуктів ініційованого поділу ядер ^{235}U із водних розчинів. Для досягнення мети було поставлено такі завдання:

- відповідно до особливостей реакції поділу ^{235}U тепловими нейтронами розробити експериментальну радіохімічну методику дослідження мікрокількостей елементів, яка включає в себе методику отримання водного розчину уламкових радіонуклідів ^{92}Sr , ^{97}Nb , ^{97}Zr , $^{131-135}\text{I}$, ^{139}Ba , ^{142}La , ^{143}Ce з концентрацією $\sim 10^{-14}$ моль/л; γ -спектрометричну ідентифікацію та кількісне визначення радіонуклідів з використанням Ge-Li-спектрометра;
- дослідити сорбцію радіонуклідів ^{92}Sr , ^{97}Nb , ^{97}Zr , $^{131-135}\text{I}$, ^{139}Ba , ^{142}La , ^{143}Ce з водних розчинів фосфатом титану, та деякими іншими синтетичними та природними органічними та неорганічними матеріалами;
- встановити загальні закономірності процесу сорбції продуктів поділу ^{235}U та впливу на процес сорбції кислотності середовища, вихідної низької концентрації уламкових первнів, їх ядерно-фізичних та хімічних характеристик;
- оцінити можливість застосування розробленої методики в хімічних дослідженнях та для підвищення ефективності фізичних методів дослідження процесу поділу ядер.

I. Експериментальна частина

Об'єкт дослідження – процеси вилучення мікрокількостей уламкових радіонуклідів із водних розчинів сорбційними методами. *Предмет дослідження* – сорбція елементів, що утворилися при ініційованому поділі ядер ^{235}U , таких, як ^{92}Sr , ^{97}Nb , ^{97}Zr , $^{131-135}\text{I}$, ^{139}Ba , ^{142}La , ^{143}Ce , синтетичним неорганічним сорбентом фосфатом титану.

Методи дослідження – для напрацювання уламкових радіонуклідів було використано циклічний прискорювач електронів (мікротрон) М-10, та мішень оксиду урану, збагачену ^{235}U , для ідентифікації та кількісного визначення вмісту уламкових радіонуклідів, використано Ge-Li-спектрометри γ -квантів ДГДК-50Б або ДГДК-80 у поєднанні з аналізатором імпульсів АІ-1024. Для

проведення досліджень впливу опромінених рідин на речовину було використано інтенсивне стронцій-ітрієве джерело β -частинок. Калібрування γ -спектрометра здійснювалося з допомогою стандартних зразкових джерел ^{241}Am , ^{137}Cs , ^{60}Co та ^{22}Na . Для визначення концентрації макрокількостей лантанідів застосовували спектрофотометер СФ-16, для визначення рН середовища використовували йономіри ЕЛС-41 та І-130; для визначення питомої площі використаних сорбентів використовувався метод низькотемпературної десорбції аргону з використанням хроматографічної установки «Хром-31», ексікаторний метод визначення поруватості сорбенту, метод ізотопного розведення, метод ізотопного обміну, сорбцію в статичних та динамічних умовах.

Описано принцип дії та основні характеристики прискорювача елементарних частинок мікротрону М-10; методику отримання розчину продуктів поділу ^{235}U , методику ідентифікації і кількісного визначення, яка ґрунтується на вимірюванні інтенсивності γ -випромінювання ядер-уламків поділу напівпровідниковим спектрометром з енергетичною роздільною здатністю близько 6 кеВ для лінії ^{137}Cs (~ 662 кеВ), подано таблицю уламкових елементів їх ядерно-фізичних характеристик і схеми ланцюгів розпаду.

У методиці сорбційних досліджень обґрунтовано умови проведення поділу ^{235}U , умови проведення сорбційних досліджень, вибір фосфату титану. Наведено формули розрахунку коефіцієнтів вилучення мікрокількостей уламкових елементів, в основу яких покладено формули визначення активності радіонукліду у певному піку γ -спектру (1), формула, що пов'язує кількість імпульсів та концентрацію певного радіонукліда, а також формула визначення коефіцієнта вилучення (2).

$$A = \frac{N}{q\epsilon T_m} \frac{1}{\exp(-\lambda t_1) - \exp(-\lambda t_2)} \quad (1)$$

$$K = \frac{N_k - N}{N_k}, \quad (2)$$

де кількість імпульсів N пов'язана з концентрацією C через сталу розпаду $N_p = \lambda C$. Описано можливі похибки при кількісному визначенні уламкових радіонуклідів.

Розділ містить методики сорбційних досліджень у статичних та динамічних умовах, аналітичних методів визначення вмісту елементів у розчині; коротко описано методику синтезу фосфату титану, визначення його пористості та питомої поверхні, насичення сорбенту СКС молекулярним йодом та методику проведення ізотопного обміну.

II. Результати та обговорення

1. За описом форми існування радіонуклідів у водних розчинах, утворення продуктів радіолізу розчинів, механізми, за якими мікрокількості радіонуклідів можуть сорбуватися на різних типах сорбентів, можна розглянути сорбційні матеріали, що застосовуються для виділення і розділення радіонуклідів, зокрема фосфат титану. Короткий опис сорбційних властивостей фосфату титану і його переваг перед іншими сорбційними матеріалами дозволив зробити висновок про те, що фосфат титану за його фізичними та хемічними характеристиками є одним з найперспективніших матеріалів для дослідження сорбції уламкових радіонуклідів, таких як ^{142}La , ^{97}Zr , ^{97}Nb , ^{139}Ba , ^{143}Ce , ^{92}Sr . За літературними даними, для ефективного вилучення ізоотопів ^{131}I , ^{133}I , ^{134}I , ^{135}I доцільно використовувати вугільні сорбенти, сорбенти, модифіковані сполуками срібла, елементарним сріблом чи іншими металами. Найбільшою вибірковістю характеризуються методи, що ґрунтуються на ізоотопному обміні з йодокрохмальними сполуками.

2. Результати дослідження сорбції продуктів поділу ^{235}U : ^{92}Sr , ^{97}Nb , ^{97}Zr , $^{131-135}\text{I}$, ^{139}Ba , ^{142}La , ^{143}Ce із водних розчинів (табл. 1) дозволили вибрати сорбент фосфат титану, як такий, що має найкращі сорбційні властивості відносно продуктів поділу порівняно з іншими дослідженими сорбентами. Досліджено сорбцію

ізоотопів $^{99}\text{Mo}^*$, хоча їх ймовірність утворення в першому акті поділу урану досить низька, що значно збільшує похибку визначення.

3. Було досліджено дві модифікації: кристалічний та аморфний фосфат титану, із співвідношенням $\text{P/Ti} = 0,8$ та $\text{P/Ti}=1$. Показано, що найбільш оптимальним сорбційним матеріалом відносно продуктів поділу, завдяки неоднорідній та гідрофільній поверхні є аморфний фосфат титану із співвідношенням $\text{P/Ti}=1$. Експериментально оцінено зменшення γ -активності розчинів після контакту з фосфатом титану і показано, що пропускання досліджених розчинів через фосфат титану зменшує їх γ -активність у 1,5–2 рази. Загальна активність розчину зменшується у 6–7 разів. Показано, що у межах від 20 мл до 600 мл коефіцієнти сорбції не залежать від об'єму розчину, пропущеного через фосфат титану, а зміна температури у температурних межах 291–373 К на перебіг сорбційних процесів суттєво не впливає.

Результати впливу рН розчину-колектора на сорбцію уламкових радіонуклідів: ^{137}Cs , ^{92}Sr , ^{97}Zr , ^{97}Nb , ^{133}I , ^{135}I , ^{139}Ba , ^{142}La , ^{143}Ce фосфатом титану наведено у табл. 2.

Показано, що фосфат титану добре поглинає ^{137}Cs при $\text{pH} \geq 9$; ^{92}Sr в інтервалі $\text{pH} \approx 6-12$; ^{142}La та ^{143}Ce (III) в інтервалі значень $\text{pH} \approx 2-7$; ^{97}Zr , та ^{143}Ce (IV) – із сильнокислих розчинів при $\text{pH} < 2$. Сорбція мікрокількостей ^{139}Ba спостерігається у межах значень $\text{pH} 2-12$ (табл. 3).

Таблиця 1

Сорбція уламкових радіонуклідів – продуктів поділу ^{235}U на різних типах сорбентів

Радіо-нуклід	Фосфат титану (аморфний)	Природний морденіт	Гідратований діоксид цирконію	Піролізат стиролдивініл-бензоатного кополімеру	Фосфат титану (кристалічний)
^{92}Sr	0,84	0,09	0,06	0,02	0,42
^{97}Zr	0,13	0,04	0,21	0,06	0,10
^{97}Nb	0,13	0,0	0,18	0,0	0,12
$^{99}\text{Mo}^*$	0,12	0,17	0,27	0,0	0,06
^{135}I	0,18	0,23	0,08	0,2	0,02
^{139}Ba	0,64	0,15	0,31	0,1	0,34
^{142}La	0,43	0,3	0,27	0,05	0,23
^{143}Ce	0,12	0,17	0,28	0,04	0,15

Таблиця 2

Сорбція продуктів поділу ^{235}U із розчинів із різними значеннями рН

Радіо-	К
--------	---

нукліди	Розчини-колектори уламкових первнів						
	HCl pH=2	HNO ₃ pH=2	Na ₂ CO ₃ pH=7,2	H ₂ O (дист.) pH=7	Етанол/ H ₂ O(42%) pH=6,9	Амоніачна буферна суміш pH=10	КОН pH=12
¹⁴² La	0,54	0,57	0,50	0,43	0,535	0,01	0,12
⁹⁷ Zr	0,17	0,27	0,02	0,13	0,16	0,11	0,04
⁹⁷ Nb	0,39	0,50	0,27	0,13	0,63	0,22	0,25
¹⁴⁰ Ba	0,44	0,35	0,35	0,64	0,66	0,63	0,47
¹⁴³ Ce	0,08	0,12	0,00	0,12	0,52	0,03	0,10
⁹² Sr	0,24	0,24	0,78	0,84	0,79	0,91	0,71
¹³⁷ Cs	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,89	0,67

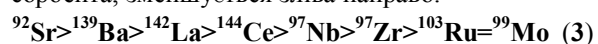
Таблиця 3

Залежність сорбції уламкових первнів від pH

Радіонуклід	¹³⁷ Cs	⁹² Sr	¹³⁹ Ba	¹⁴² La, ¹⁴³ Ce(III)	¹⁴³ Ce(IV), ⁹⁷ Zr, ⁹⁹ Mo
pH	≥9	6–12	2–12	2–7	≤2

Висловлено припущення про те, що при сорбції уламкових первнів ¹⁴²La відбувається комплексоутворення з фосфатними групами поверхні сорбенту. Це припущення підтверджує його хороша сорбція при таких значеннях pH, при яких дисоціюють дигідрофосфатні (pH=1–4) і фосфатні групи (pH=4–7). Але різке і значне зменшення сорбції даного радіонукліду в лужному середовищі доводить, що значна кількість ізоотопів лантану з'єднується з вільною фосфорною кислотою в порах сорбенту, яка в лужному середовищі перша вимивається в розчин. Двовалентний ¹³⁹Ba (так само, як і ⁹²Sr) може існувати у водних розчинах у вигляді гідратованого катіону Ba(H₂O)₄²⁺ (Sr (H₂O)₄²⁺). Коефіцієнти сорбції даного первня у кислому середовищі вищі, ніж у стронцію. Крім того, на сорбцію ізоотопів барію певною мірою впливає зміна pH. Висловлено припущення, що сорбція ¹³⁹Ba відбувається за рахунок фази гідратованого

діоксиду титану, яка за [1] присутня в аморфному фосфаті титану. Це спричиняє підвищену сорбцію макрокількостей йонів Ba²⁺ і може бути також причиною стабільної сорбції уламкового елементу ¹³⁹Ba. Під час сорбції в динамічних умовах такі первні, як цирконій, ніобій, церій, затримуються в нижній третині сорбційної колонки. Їх сорбція незначна і неспецифічна, про що свідчить наведений нижче мінорантний ряд, у якому сорбованість ізоотопів, оцінена за γ-спектром сорбента, зменшується зліва направо:



Таким чином, механізми взаємодії уламкових радіонуклідів з поверхнею фосфату титану є різні.

4. Окремо розглянуто сорбцію уламкового радіонукліду ⁹⁷Nb, відмінність якого від інших досліджених радіонуклідів полягає у наявності довгоживучого попередника у ланцюгу β-розпадів (рис. 1).

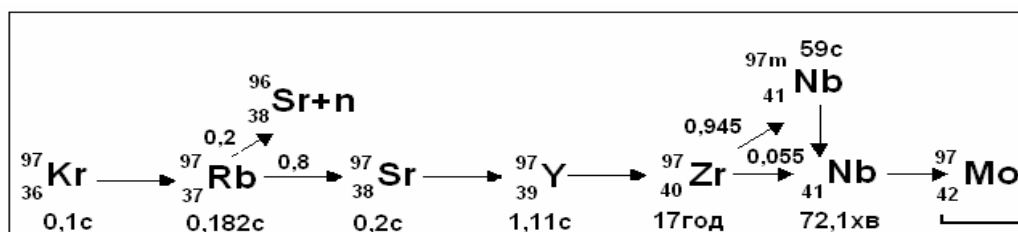


Рис. 1. Схема ланцюга β-розпадів нуклідів з атомною масою A=97.

Розраховано середню енергію ядер ⁹⁷Nb, показано, що близько половини ядер ніобію мають E_{97Nb} ≥ 9-10 eВ, що помітно вище енергії теплового руху атомів і пов'язано з радіаційно-хімічними ефектами, що супроводжують розпад

довгоживучого попередника ⁹⁷Zr (T_{1/2} = 1020 хв.). Проведено сорбцію елементів – продуктів поділу через 17 год. після опромінення. Отриманий коефіцієнт сорбції ⁹⁷Nb (≈0,6) є експериментально

обчисленим коефіцієнтом сорбції уламкового елемента, що утворився в ланцюгу β-розпадів.

5. Окремо обговорено вплив на фосфат титану опромінених рідин, а саме поживітнія фосфату титану при сорбції уламкових радіонуклідів у нейтральному середовищі, причиною якого є радіолітичні перетворення води з утворенням молекул гідроген пероксиду. Радіолітичні перетворення води відбуваються при опроміненні водних розчинів. Щоб визначити частку вкладу в даний процес розпаду уламкових радіонуклідів вода піддавалась дії радіації на інтенсивному стронцій-ітрієвому джерелі β-частинок протягом доби. Було обчислено концентрацію гідроген пероксиду, утвореного в різних ядерних реакціях. Показано, що головна його частка утворюється при опроміненні на мікротроні. Вплив кислотности розчину у даному випадку проявляється у тому сенсі, що у кислому або лужному середовищі утворені молекули гідроген пероксиду взаємодіють з йонами водню чи **ОН** і руйнуються. У середовищі зі значенням рН, близьким до нейтрального, молекули пероксиду взаємодіють з атомами титану матриці сорбенту з утворенням координаційних сполук

жовтого кольору. Було проведено сорбцію уламкових радіонуклідів фосфатом титану синтезованим в присутности молекул гідроген пероксиду, тобто сорбентом, який вже мав у своїй структурі пероксид водню. Отримані коефіцієнти вилучення дуже добре співпадають з тими, що були отримані на звичайному фосфаті титану. Отже, взаємодія **H₂O₂** з **Ti** не впливає на сорбційну здатність фосфату титану відносно продуктів поділу.

6. Оцінено вплив хемічних властивостей уламкових радіонуклідів продуктів ініційованого поділу ²³⁵U на їх сорбцію фосфатом титану (табл. 4).

Показано, що найвищі коефіцієнти вилучення з більшости досліджуваних розчинів у ізотопів ⁹²Sr, ¹³⁹Ba та ¹⁴²La, в той час як ⁹⁷Zr, ⁹⁹Mo, ¹⁴³Ce та ізотопи йоду характеризуються відносно низькими коефіцієнтами вилучення. Як вже було сказано, хемічний стан радіонуклідів у розчині визначає його хемічну і сорбційну поведінку, який в свою чергу залежить від радіуса йону та ступеня окиснення уламкових радіонуклідів (табл. 5).

Таблиця 4

Сорбція уламкових радіонуклідів із різних розчинів при рН ~ 7

Розчин-колектор	К							
	¹⁴² La	⁹⁹ Mo*	¹³³ I	⁹⁷ Zr	⁹⁷ Nb	¹³⁹ Ba	⁹² Sr	¹⁴³ Ce
Дистильована вода	0,43	0,12	0,18	0,13	0,13	0,64	0,84	0,12
Природна мінеральна вода	0,85	0,33	0,0	0,42	0,46	0,64	0,75	0,22
Na ₂ CO ₃	0,50	0,19	0,0	0,02	0,27	0,35	0,78	0,0
Етанол:H ₂ O(42%)	0,54	0,09	0,315	0,16	0,63	0,66	0,79	0,52
Етанол:H ₂ O (50%)	0,54	0,11	0,22	0,15	0,55	0,67	0,81	0,45
Етанол:H ₂ O (75%)	0,16	0,03	0,06	0,1	0,12	0,23	0,23	-
Ацетатна б.с.	0,45	0,46	-	0,12	0,0	0,53	0,35	0,0
Цитратна б.с.	0,0	0,0	-	0,0	0,0	0,53	0,0	0,31

Таблиця 5

Залежність коефіцієнтів вилучення уламкових радіонуклідів від їх йонних радіусів

Радіонуклід	Йонний радіус, нм	К	рН
¹³⁷ Cs	0,165	0	≥9
¹³⁹ Ba	0,138	0,64	2 – 12
⁹² Sr	0,120	0,84	6 – 12
¹⁴² La,	0,104	0,43	2 – 7
¹⁴³ Ce(III),	0,102	0,12	2 – 7
¹⁴³ Ce(IV),	0,088		≤2
⁹⁷ Zr	0,082	0,13	≤2
⁹⁹ Mo* (IV)	0,068	0,12	≤2
⁹⁹ Mo (VI)	0,065		

Показано, що елементи з більшими йонними радіусами (0,104–0,165 нм) поглинаються фосфатом титану у більшій кількості і краще. Зі зростанням величини йонного радіусу

досліджуваного первня зростає рН його максимальної сорбції. У лужному середовищі уламкові радіонукліди, ймовірно за все, існують не у формі гідратованих катіонів, а у формі менш

здатних до дисоціації гідроксокомплексів. З іншої сторони, співвідношення P/Ti у сорбенті зменшується за рахунок вимивання фосфорної кислоти, внаслідок чого збільшується питома площа фосфату титану, що сприяє сорбції первнів з більшими радіусами. Оскільки досліджувані радіонукліди є продуктами ядерної реакції поділу, вони попадають у розчин з дефіцитом електронів. За [2] невідомо, в якому саме ступені окиснення стабілізується той чи інший радіонуклід. Однак атомні електронні рівні досліджуваних первнів будуть заповнені і варіанти різних ступенів окиснення будуть коливатися у межах валентних електронів (табл. 6).

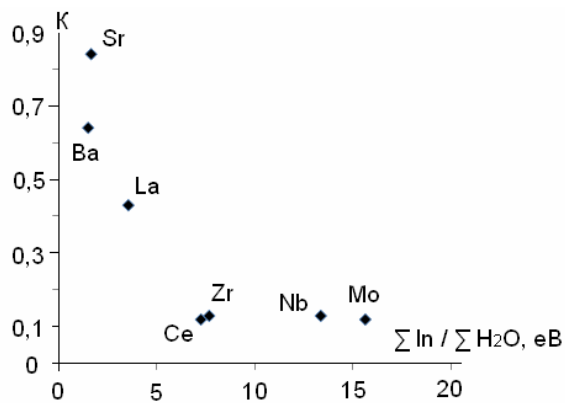
Відношення ΣI_n до I_{H_2O} характеризує інтенсивність взаємодії уламкового радіонукліду з молекулами розчинника.

Показано, що добре поглинаються Sr ($I_n = 16,725$ eB), Ba ($I_n=15,216$ eB), La ($I_n= 35,8$ eB) з дистильованої води (рис. 2) та з водно-спиртової суміші (рис. 3). Енергії йонізації води в рідкому стані дорівнює 10,06 eB; вільних молекул води – 12,56 eB. Отже, енергії йонізації води і уламкових радіонуклідів, які добре сорбуються фосфатом титану із водних розчинів, приблизно однакові. Результатом невеликої різниці між ними є те, що електронна пара води, за рахунок якої здійснюється аква- чи гідроксоутворення, залишиться, в основному, у володінні води, тобто ліганда. У такому випадку в зв'язку Me – ліганд буде переважати йонно-дипольний характер і енергія дегідратації буде також невисокою, що сприяє взаємодії з поверхнею сорбенту.

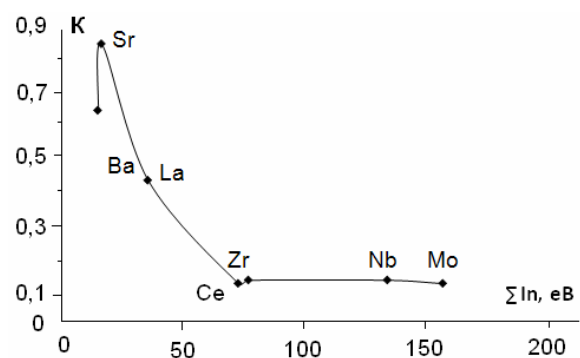
Таблиця 6

Електронні конфігурації первнів

Первень	Заряд ядра (Z)	Електронні конфігурації					
		інертного газу	валентних електронів			n	ΣI_n , eB
			4d	5s	5p		
^{92}Sr	38	Kr		2		2	16,725
^{97}Zr	40	Kr	2	2		4	77,267
^{97}Nb	41	Kr	4	1		5	134,55
$^{99}Mo^*$	42	Kr	5	1		6	157,4
			4f	5d	6s		
^{137}Cs	55	Xe			1	1	3,894
^{139}Ba	56	Xe			2	2	15,216
^{142}La	57	Xe		1	2	3	35,8
^{143}Ce	58	Xe	2		2	4	73,04



а)



б)

Рис. 2. Залежність коефіцієнта вилучення уламкових радіонуклідів K фосфатом титану від величини $\Sigma I_n / I_{H_2O}$ (а) та від суми енергій йонізації валентних електронів (б) із середовища дистильованої води при рН=7.

7. Розраховано коефіцієнт кореляції для систем $[42\% C_2H_5OH] - [H_2O]$. Числове значення його близьке до одиниці ($r= 0,9632$), що вказує на подібність механізмів сорбційних процесів у

дистильованій воді та 42%-ній водно-спиртовій суміші, якщо припустити, що у водно-спиртовій суміші церій відновлюється до тривалентного стану, а ніобій до двовалентного стану, що в

принципі досить ймовірно, зважаючи на те, що для церію характерними є обидва ступені окиснення, а ніобій постійно напрацьовується і володіє надлишковою, порівняно з іншими уламковими радіонуклідами, енергією при тому, що водно-спиртові суміші здатні відновлювати йони металів. При опроміненні розчинів кислот чи лугів графіки описаних залежностей змінюють свою форму при переході від кислої води (рН=2) (рис. 4а) до лужної (рН=12) (рис. 4б).

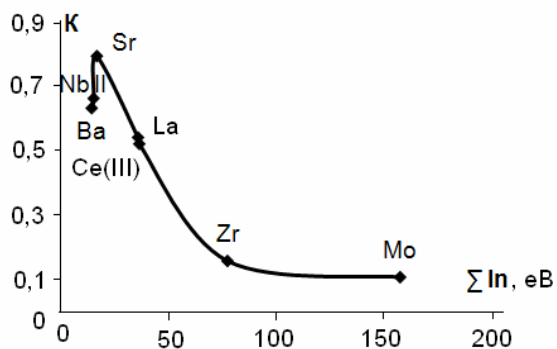


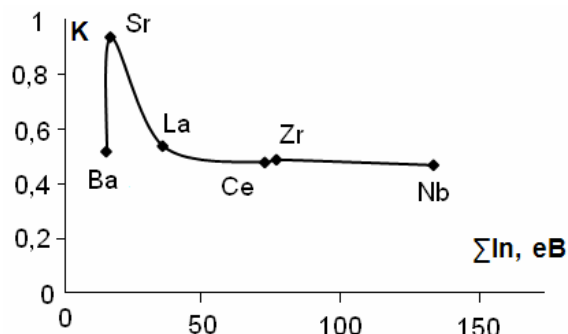
Рис. 3. Залежність коефіцієнта вилучення уламкових радіонуклідів K від ΣI_n для сорбції з водно-спиртової суміші.

8. Досліджено вплив властивостей розчину-колектора на сорбційну поведінку уламкових радіонуклідів і визначено, що для випадку опромінення дистильованої води з подальшим додаванням кислоти у реакційну суміш форма кривої залежності $K=f(\Sigma I_n)$ подібна до залежності $K=\psi(\Sigma I_n)$ з дистильованої води при рН=7 (рис. 1), що підтверджує висновок про те, що домінуючу роль при стабілізації уламкових радіонуклідів відіграють хемічні властивості молекул розчину-колектора та продуктів його радіолізу, навіть при подальшій зміні рН. Було проведено дослідження сорбції уламкових радіонуклідів із дистильованої води при великих тривалостях контакту розчину з сорбентом ($t > 6$ год.) (табл. 7).

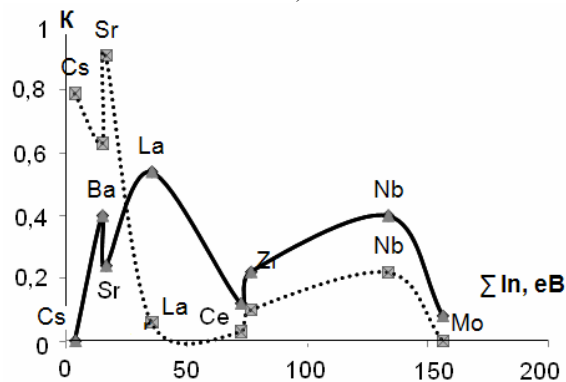
Таблиця 7

Коефіцієнти сорбції уламкових радіонуклідів на фосфаті титану із дистильованої води (тривалість контакту розчину з сорбентом $t > 6$ год.)

Елемент	K
^{140}La	0,47
$^{97}\text{Zr}^*$	0,4
$^{143}\text{Ce}^*$	0,3
^{92}Sr	0,81
^{139}Ba	0,62



а)



б)

Рис. 4. Залежність коефіцієнта вилучення K від ΣI_n на фосфаті титану при сорбції радіонуклідів із дистильованої води, яка підкислена після опромінення HCl для досягнення рН=2(а); при сорбції радіонуклідів із опроміненого розчину HCl, рН=2 (суцільна лінія) та KOH, рН=12 (пунктирна лінія) (б).

9. Показано, що на сорбцію барію, лантану і стронцію тривалість контакту розчину з сорбентом не впливає. Незначно зростає сорбція цирконію і церію, але похибки їх визначення також зростають і, можна вважати, що у межах похибки дані величини не змінюються. Внаслідок сильної закомплексованості ^{143}Ce , ^{97}Zr , ^{99}Mo у розчині, ефективна взаємодія з поверхнею сорбенту не відбувається і, відповідно, сорбція даних елементів є незначною. При додаванні кислоти у дистильовану воду з акумульованими в ній уламковими радіонуклідами відбувається часткова дисоціація утворених комплексів радіонуклідів з молекулами розчинника, що відразу підвищує сорбцію ^{143}Ce та ^{97}Zr (рис. 4(а)).

10. Розглянуто питання використання реакції поділу ядер ^{235}U в хемічних та ядерно-фізичних дослідженнях. Отримані ізотерми адсорбції лантану, барію та церію фосфатом титану за методикою, яка ґрунтується на методі ізотопного розведення, де у якості радіоактивної мітки виступав уламковий радіонуклід. При дослідженні сорбції лантану була використана радіоактивна мітка ^{142}La ; церію – ^{143}Ce ; барію – ^{139}Ba (рис. 5). Для концентрацій досліджуваних елементів, які

можна аналізувати хемічними методами проводились паралельні дослідження спектрофотометричним (для лантану), комплексонометричним (для барію) та гравіметричним (для церію) методами. Дані, що отримані різними методами, добре узгоджуються між собою, що свідчить про можливість широкого застосування розробленої методики в радіохемічних дослідженнях.

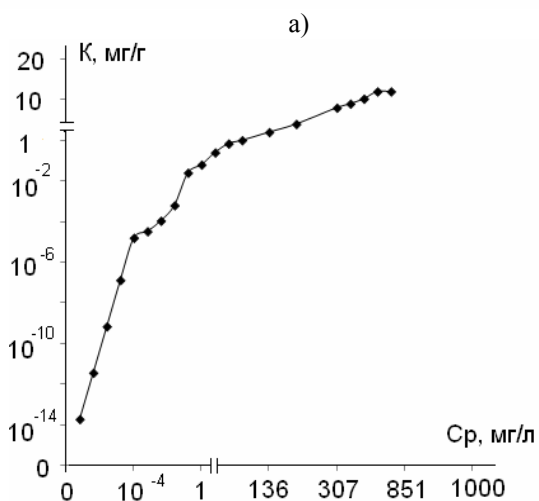
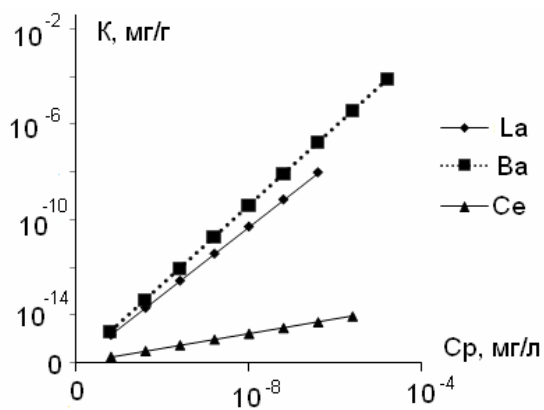


Рис. 5. Ізотерми сорбції на фосфаті титану мікрокількостей лантану, барію та церію у відносно вузьких концентраційних межах (а) та ізотерма сорбції лантану на фосфаті титану в широких концентраційних межах (рН=2) (б).

11. При низьких концентраціях лантану у розчині спостерігається прямолінійна залежність між коефіцієнтом сорбції і рівноваговою концентрацією. Кути нахилу прямолінійної ділянки ізотерм свідчить про значну взаємодію «адсорбат-адсорбент» для ізоотопів лантану і, найвищу серед вивчених ізоотопів, для барію.

З максимальних коефіцієнтів сорбції лантану видно, що адсорбційний шар досягає насичення при нижчих емпіричних значеннях $K = 10,77$ мг/г, ніж теоретично обчислених ($K_{теор} = 16$ мг/г). Перегин на графіку ізотерми в ділянці рівновагових концентрацій ($\sim 10^{-4}$ мг/л) може

свідчити про димеризацію лантану (початок полімеризації), яка сильно впливає на процес сорбції. Зважаючи на неоднорідність поверхні фосфату титану, це може також свідчити про заповнення певних поверхнево-активних відносно лантану центрів, наприклад, під час процесу завершення комплексоутворення лантану з фосфорною кислотою, зв'язаною з поверхнею сорбенту водневими зв'язками.

Отримані результати показують, що запропонована методика може бути успішно використана для фундаментальних радіохемічних досліджень, зокрема для уточнення стану первня при низьких концентраціях та вивчення його поведінки, або дослідження реакційної здатності функціональних груп сорбентів відносно певних первнів, присутніх у мікро кількостях зразків.

12. Обговоримо процес сорбційного вилучення ізоотопів йоду $^{131-135}\text{I}$. Для вилучення ізоотопів йоду із всієї суми уламкових елементів запропоновано метод ізоотопного обміну з йодовмісними сполуками. У ролі йодовмісних сполук запропоновано використати сорбент, насичений молекулярним йодом. Проведено дослідження сорбції молекулярного йоду з розчину калій йодиду на різних типах вугільних сорбентів (СКНО, лігносульфонатному (LS) та окисленому (LS(o)) вугіллі, карбонізіті із стиролдивінілбензоатному кополімері СКС та активованому СКС(а), а також на неорганічних фосфаті титану і гідратованому діоксиді цирконію. Показано, що найкращі сорбційні властивості по відношенню до молекулярного йоду проявляє сорбент СКС(а). Було експериментально встановлено, що протягом 20 хв. СКС(а) поглинає $\sim 0,047$ г-екв молекулярного йоду при вихідній концентрації 0,05 г-екв/л. Процес поглинання молекулярного йоду відбувається за механізмом фізичної сорбції.

Було проведено реакцію ізоотопного обміну між радіоактивними ізоотопами $^{132-135}\text{I}$ та стабільним йодом, сорбованим сорбентом СКС(а). Одержані коефіцієнти вилучення ізоотопів йоду, приведені в табл. 8.

Таблиця 8

Експериментальні значення ступенів вилучення ізоотопів йоду

Ізотоп	^{132}I	^{133}I	^{134}I	^{135}I
$E_{\gamma\text{-квантів}}$, кеВ	667,7 772,6	529,9	847; 884	1131
K	0,80	0,85	0,92	0,90

Коефіцієнти сорбції ізоотопів йоду у межах похибки співпадають. Результати досліджень показали, що активований СКС, насичений молекулярним йодом забезпечує $\sim 90\%$ вилучення радіоактивних ізоотопів йоду.

13. Описано використання процесу сорбції уламків ^{135}I та ізоотопного обміну йоду для визначення незалежного виходу ^{135}Xe в реакції поділу ^{235}U .

Було проаналізовано можливість використання процесу сорбції та ізоотопного обміну для γ -спектрометричного визначення незалежного виходу уламків ^{135}Xe (рис. 6). Показано, що при контактуванні двох систем в динамічних умовах, одна з яких містить радіоактивні ізотопи йоду (досліджуваний розчин), а інша – стабільні (сорбент насичений

молекулярним йодом), ізоотопний обмін відбувається таким чином, що значна частка ^{135}I перейде в сорбент. У розчин же перейде деяка частка стабільних ізоотопів йоду, які визначенню незалежного виходу ^{135}Xe не заважають. Розчин-накопичувач уламків відразу після опромінення пропустили через шар сорбенту, який селективно поглинає ^{135}I , мало впливаючи на вміст ^{135}Xe з незалежним виходом. Була виміряна залежність від часу «охолодження» інтенсивності γ -лінії ^{135}Xe , яка суттєво змінила свою форму.

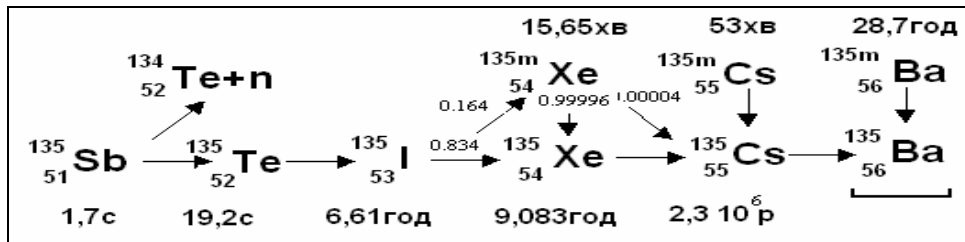
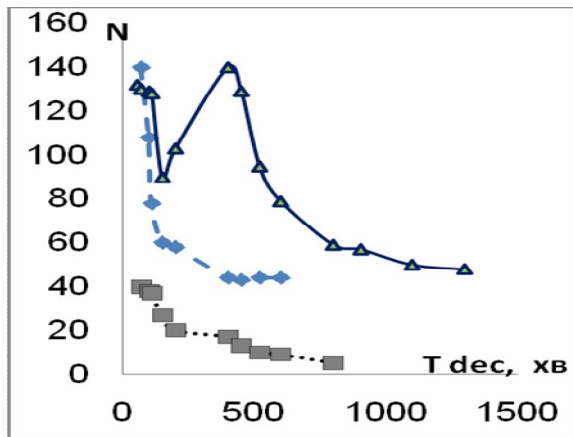
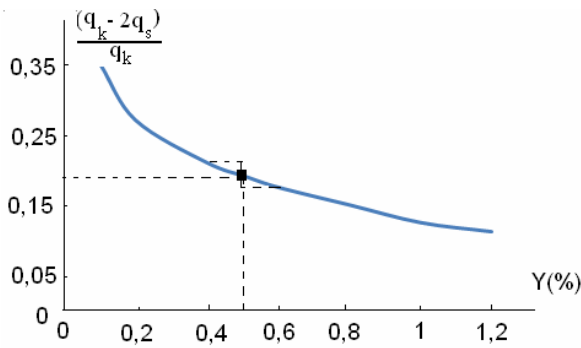


Рис. 6. Схема ланцюг β -розпадів первнів з масовим числом 135.

За коефіцієнтом вилучення ^{135}I 0,80 коефіцієнт вилучення ^{135m}Xe становив 0,5 (рис. 7а) і основний вклад у досліджуваний пік належав ^{135}Xe з незалежним виходом (рис. 7б).



а)



б)

Рис. 7. Криві розпаду ^{135}Xe , ^{135}I та ізомеру ^{135m}Xe (а); експериментальне значення незалежного виходу ^{135}Xe (б).

Емпіричний розподіл незалежних виходів за зарядом ядра підпорядкований теоретичному розподілу Гаусса:

$$P(z) = \frac{k}{\sqrt{2\pi\left(\sigma + \frac{1}{12}\right)}} \exp\left[-\frac{\left(z - z_p\right)^2}{2\left(\sigma + \frac{1}{12}\right)}\right] \quad (4)$$

Теоретично він очікується рівним 0,51 для ^{135}Xe , а експериментально визначений за запропонованою нами методикою $0,5 \pm 0,15$.

Висновки

1. Відповідно до особливостей реакції поділу ^{235}U тепловими нейтронами розроблено експериментальну радіохемічну методику дослідження сорбції продуктів поділу ^{235}U , яка включає методику отримання водного розчину уламкових радіонуклідів ^{92}Sr , ^{97}Nb , ^{97}Zr , $^{131-135}\text{I}$, ^{139}Ba , ^{142}La , ^{143}Ce з концентрацією $\sim 10^{-14}$ моль/л; γ -спектрометричну ідентифікацію та кількісне визначення радіонуклідів з використанням Ge-Li-спектрометра.

2. Досліджено сорбцію радіонуклідів ^{92}Sr , ^{97}Nb , ^{97}Zr , $^{131-135}\text{I}$, ^{139}Ba , ^{142}La , ^{143}Ce із водних розчинів фосфатом титану, гідратованим диоксидом цирконію, морденітом та карбонізом стиролдівінілбензоатного кополімера. Показано, що фосфат титану характеризується найкращими сорбційними властивостями відносно продуктів поділу, ніж інші досліджені матеріали. Досліджено декілька модифікацій фосфату титану із співвідношенням P/Ti=0,8 та P/Ti=1. Показано, що найбільш оптимальним сорбційним матеріалом відносно продуктів поділу є аморфний

фосфат титану із співвідношенням $P/Ti=1$.

3. Встановлено загальні закономірності протікання процесу сорбції продуктів поділу ^{235}U та вплив на процес сорбції кислотності розчину. Показано, що фосфат титану добре поглинає ^{137}Cs при $pH \geq 9$; ^{92}Sr - при $pH \approx 6-12$; ^{142}La та ^{143}Ce (III) – при $pH \approx 2-6$; ^{97}Zr , ^{97}Nb та ^{143}Ce (IV)) – із сильноокислих розчинів при $pH < 2$. Підвищена сорбція ізоотопів ^{97}Nb фосфатом титану обумовлена наявністю в системі довгоживучого попередника ^{97}Zr , β -розпад якого приводить до утворення ^{97}Nb .

4. Показано, що внаслідок низької концентрації та початкової надлишкової енергії домінуючу роль при стабілізації уламкових радіонуклідів відіграють хемічні властивості молекул розчину-колектора та продуктів його радіолізу, які впливають на сорбційну поведінку радіонуклідів, навіть при подальшій зміні pH . Експериментально визначені коефіцієнти вилучення продуктів поділу показують, що добре сорбуються в нейтральному середовищі з дистильованої води уламкові первні ^{92}Sr , ^{139}Ba , ^{143}La , які утворюють з молекулами розчинника нестійкі координаційні структури з переважно йонно-дипольним характером зв'язку, завдяки чому реалізується можливість їх взаємодії з поверхнею сорбенту. Через стабільність та інертність координаційних сполук ^{143}Ce , ^{97}Zr , ^{99}Mo з молекулами розчинника, ефективна взаємодія цих первнів з поверхнею сорбенту не відбувається і, відповідно, сорбція їх є незначною.

5. Показано можливості ефективного застосування розробленої методики в хемічних та ядерно-фізичних дослідженнях. Розроблено експресний метод модифікації γ -спектрів для визначення незалежного виходу ^{135}Xe з використанням обміну радіоактивних ізоотопів ^{135}I та стабільного йоду, сорбованого синтетичним вугільним сорбентом. Розраховано незалежний вихід ^{135}Xe при ініційованому поділі ядер ^{235}U , який рівний $0,5 \pm 0,15$.

Наукова новизна одержаних результатів

1. Розроблено експериментальну радіохемічну методику дослідження сорбції продуктів ініційованого поділу урану та створено програму обчислення коефіцієнтів сорбції радіонуклідів з урахуванням можливої сорбованості попередни-

ка, його періоду напіврозпаду, а також періоду напіврозпаду досліджуваного радіонукліду.

2. Встановлено залежність сорбції уламкових радіонуклідів фосфатом титану від кислотності розчину. Показано, що фосфат титану добре поглинає ^{137}Cs при $pH \geq 9$; ^{92}Sr – при $pH \approx 6-7$; ^{142}La та ^{143}Ce (III) – при $pH \approx 5$; ^{97}Zr , ^{97}Nb та ^{143}Ce (IV)) – із сильноокислих розчинів при $pH < 2$.

3. Показано, що домінуючу роль при стабілізації уламкових радіонуклідів відіграють хемічні властивості молекул розчину-колектора та продуктів його радіолізу, які впливають на сорбційну поведінку радіонуклідів, навіть при подальшій зміні pH .

4. Розроблено експресний метод модифікації γ -спектрів для визначення незалежного виходу ^{135}Xe , з використанням обміну радіоактивних ізоотопів ^{135}I та стабільного йоду, сорбованого синтетичним вугільним сорбентом СКС.

Практичне значення одержаних результатів

1. Розробка та використання методик дослідження процесу концентрування нестабільних ізоотопів радіонуклідів з використанням їх малих концентрацій є практично важливими не тільки з точки зору розвитку фундаментальних досліджень, а й для вирішення екологічних проблем вилучення радіонуклідів з водного середовища, оскільки роботи з використанням значних мас радіоактивних ізоотопів з огляду на техніку безпеки повинні проводитись у спеціально обладнаних лабораторіях, що обмежує доступ до подібних досліджень широкого кола дослідників.

2. Запропонована методика експериментального визначення незалежних виходів може бути корисна для ядерно-фізичних досліджень енергетичної залежності формування уламків при фотоподілі ядер. З використанням розробленої методики здійснено обмін радіоактивних ізоотопів ^{135}I та стабільного йоду, сорбованого синтетичним вугільним сорбентом для модифікації γ -спектрів і визначення незалежного виходу ^{135}Xe . Отримано значення незалежного виходу ^{135}Xe : $Y=0,5 \pm 0,15$, яке добре узгоджується з даними, отриманими з використанням інших більш дорогих, складних і енергомістких методик.

Література

1. **Селективная сорбция** и катализ на активных углях и неорганических ионитах. Під ред. Академіка НАН України В.В. Стрелко.– Київ, «Наукова думка», 2008.–303с.
2. **Состояние радионуклидов** в растворах. Давыдов Ю.П. –Минск, «Наука и техника», 1978.– 222с.
3. **Vasilieva H.V., Strelko V.V., Osypenko A.P., Kuts V.S.** Sorption investigation of fission fragments of uranium nuclei by titanium phosphate in water solution // Uzhgorod Univ. Scient. Herald, Ser. Physics. – 2000. – Issue 8. – P. 313–315.

4. **Васильєва Г.В., Стрелко В.В., Осипенко В.А.** Дослідження сорбції мікрокількостей радіонуклідів із багатокомпонентних розчинів // Науковий вісник УжДУ. Серія “Хімія”. –2000.– №5.–С.130-133.
5. **Васильєва Г.В., Осипенко В.А.** Використання різних типів вугільних сорбентів для концентрування та радіоаналітичного визначення йоду // Науковий вісник УжДУ. Серія “Фізика”. – 2001.–№10.–С.111-114.
6. **Васильєва Г.В., Пилипченко В.А., Хіміч І.В.** Використання процесу сорбції для визначення незалежного виходу ^{135}Xe // Науковий вісник УжДУ. Серія “Фізика”.– 2004.– №16.–С.123-128.
7. **Vasylyeva H.V., Strelko V.V., Patrylyak S.M., Yakovlyev N.N., Pylypchenko V.A., Khimich I.V.** Radiochemical studies of state of lanthanum microamounts in water solution // Journal of Molecular Liquids. – 2005. – V.118. – P. 41–44.
8. **Васильєва Г.В., Куць В.С., Пилипченко В.А., Осипенко А.П.** Визначення виходів уламків поділу з використанням процесу сорбції // Ядерна Фізика та Енергетика.–2007.–№4.–С.104-108.
9. **Васильєва Г.В., Стрелко В.В., Осипенко А.П.** Вплив кислотності розчину на сорбцію уламкових радіонуклідів фосфатом титану // Фізика і хімія твердого тіла.– 2010.– №1.–С.195-199.
10. **Vasilieva H.V., Strelko V.V., Kuts V.S.** Radiochemical investigation of heavy elements nucleus fission fragments in water-selective sorbent system //”Intern. Seminar Endoecology–2000”, 14-17 July, Kiev: Abstracts.–2000.–P.74.
11. **Vasilieva H.V., Strelko V.V., Kuts V.S.** Radiochemical investigation of heavy elements nucleus fission fragments in water solution-selective sorbent system // The 3th Intern. Conf. On Carpatian Euroregion Ecology, “CERECO”, 21-24 May, 2000, Hungary: Abstracts. –Miskolc-Lillafured.–2000.–P.106.
12. **Vasylyeva H.V., Strelko V.V.** Radiochemical research of micro quantities of lanthanum in water solution // 28th International Conference on Solution Chemistry. August 23-28, 2003. Debrecen, Hungary. Book of Abstract– A-P50– p.173.
13. **Васильєва Г.В., Пилипченко В.А., Осипенко А.П.** Дослідження впливу фізико-хімічних характеристик ряду продуктів поділу ^{235}U на їх сорбцію фосфатом титану із водних розчинів // 20 років чорнобильської катастрофи: Науково-практична конференція – Ужгород 2006.– С.43-44.
14. **Васильєва Г.В., Куць В.С., Пилипченко В.А., Осипенко А.П.** Визначення виходів уламків поділу з використанням процесу сорбції // Міжнар. Конф. “Актуальні проблеми ядерної фізики та атомної енергії. 29 травня - 3 червня 2006. Київ НРАЕ-Київ2006. Book of Abstracts.– Київ.–2006.–С.177.
15. **Васильєва Г.В., Стрелко В.В., Осипенко А.П., Пилипченко В.А., Фрадкін О.М.** Дослідження сорбції уламкових елементів з використанням випромінювання мікротрона // Тези, Харків, 26 лютого-2 березня 2007р.– С.42.

Васильєва Г.В. – аспірант Інституту сорбції і проблем ендоекології (ІСПЕ НАН України, м. Київ).

Рецензент

Мазена І.В. – професор, доктор медичних наук, професор кафедри біохемії та біотехнології Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

ФІЗИКА І ХЕМІЯ ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА

УДК 661.68:667.633.222.6

Н.Є. Шолух

Розробка технології отримання нових органосилікатних композитних матеріалів

*Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля,
кв. Молодіжний, 20а, м. Луганськ, 91034, Україна*

Проведена аналіза літературних джерел з питання отримання органосилікатних композицій, проаналізовано сучасний стан отримання органосилікатних композицій на основі натрієвого рідкого скла. Вивчена кінетика гідролізу ряду естерів карбонових кислот у середовищі рідкого скла. Розраховані константи швидкості реакції гідролізу естерних груп досліджених речовин, визначені кінетичні характеристики реакції. Досліджено вплив структуроутворювачів на властивості рідкоскляних композицій. Отримані нові органосилікатні композити на основі натрієвого рідкого скла, модифікованого амінами. Вивчені фізико-механічні властивості покриттів фасадних лакофарбових матеріалів на основі розроблених органосилікатних композитів. За експериментальними дослідженнями розроблена рецептура та технологія виготовлення фасадних лакофарбових матеріалів на основі натрієвого рідкого скла, модифікованого триетилентетраміном. Розроблені клеєві композиції на основі натрієвого рідкого скла, модифікованого амінами. Результати експериментальних досліджень розробленого композиційного лакофарбового матеріалу підтверджені під час випуску дослідної партії фасадного органосилікатного лакофарбового матеріалу. Фасадний органосилікатний лакофарбовий матеріал пройшов повний цикл експлуатаційних випробувань на ТОВ «Дніпропромрезерв». Покриття на основі розробленого лакофарбового матеріалу мали високі фізико-механічні показники.

Ключові слова: композиційний матеріал, рідкоскляні композиції, натрієве рідке скло, структуроутворювачі, модифікатори, фасадні органосилікатні лакофарбові матеріали, гідроліз естерних груп.

N.Ye. Sholukh

Development of Technology of Receipt of New Organic Silicate Composite Materials

*East Ukraine Volodymyr Dahl National University,
20a, Molodizhny Bl., Luhansk, 91034, Ukraine*

Analysis of references as for the problem of manufacturing organic silicate compositions has been made, up-today situation of manufacturing organic compositions on the basis of sodium liquid glass has been analyzed. Kinetics of hydrolysis of complex ether of hydrocarboxylic acids in the environment of liquid glass has been studied. Constants of hydrolysis rate of complex ether groups of investigated substances have been calculated, reaction energetic parameters have been determined. Influence of investigated substances as solidifiers on liquid glass compositions has been studied. New organic silicate compositions on the basis of sodium liquid glass modified by amines have been produced. Physical and mechanical properties of paint coating on the basis of developed organic silicate compositions have been studied. As a result of experimental investigations formula and technology of facade paints on basis of sodium liquid glass modified by 3-ethylene tetra amine have been developed. Results of experimental investigation carried out as for the basis of sodium liquid glass modified by 3-ethylene tetra amine proved correct during manufacturing a trial lot of facade organic silicate painting. Facade organic silicate painting has been full tested at "Dnepropromreserv" Ltd. Coatings on the basis the paint developed are characterized by high physical and technical properties.

Key words: composite material, liquid glass compositions, sodium liquid glass, solidifiers, modifiers, facade organic silicate paints, hydrolysis of complex ether groups.

Стаття поступила до редакції 18.03.2010; прийнята до друку 14.05.2010.

Вступ

Практично будь-який сучасний будівельний матеріал уявляє собою складну композицію, яка містить полімерний матеріал і низку цільових доданків. Створення нових композиційних матеріалів має на меті поліпшення комплексу їх фізико-механічних та фізико-хімічних властивостей. На сьогодні проводяться роботи з отримання нових композитних матеріалів для зовнішньої обробки будівель і споруд. Це обумовлено, з одного боку, бажанням надійно захистити будівлі від руйнівної дії зовнішнього середовища, а, з іншого боку, надати їм на тривалий час досить привабливий естетичний вигляд. Для цього використовують лакофарбові матеріали на основі органічних плівкоутворювачів, таких як перхлорвінілові, акрилові, клейові та інші композиції. Але такі плівкоутворювачі мають достатньо високу вартість і, до того ж, тривалість їх експлуатації в атмосферних умовах не перевищує 5 – 6 років. Найбільш довговічною можна вважати обробку фасадів будівель лакофарбовими матеріалами на основі рідкого скла. Такі лакофарбові матеріали зберігаються на будинках значно довше, а їх вартість у декілька разів нижча, від вартості лакофарбових матеріалів на основі синтетичних плівкоутворювачів. Крім того, застосування лакофарбових матеріалів на основі рідкого скла дозволяє не використовувати токсичні органічні розчинники і, таким чином, зменшувати небезпеку забруднення навколишнього середовища. У той же час, для надання їм більш високих експлуатаційних і фізико-механічних властивостей пропонується модифікувати їх активними органічними добавками з отриманням органосилікатних композицій. Відома велика кількість органічних сполук та полімерів, які використовуються як **модифікатори рідкого скла**: ізоціанати, фенолформальдегідні та епоксидні смоли, амінопохідні, зокрема, сечовина, триацетати гліцерину тощо.

На основі аналізу науково-технічної літератури та патентно-інформаційних джерел проведений огляд наукових досягнень у галузі одержання композиційних матеріалів на основі рідкого скла та докладний розгляд властивостей рідкого скла та композицій на його основі, активні доданки, які входять до складу органосилікатних композицій, та їх вплив на фізико-механічні властивості одержаних матеріалів дозволили зробити певні висновки щодо впливу на органомінеральні композиції ізоціанатів, як структуроутворювачів рідкого скла, механізму структуроутворення суміші ізоціанатів з натрієвим рідким склом тощо. Структуроутворювачі рідкого скла органічного походження в широких межах змінюють тривалість

індукційного періоду структуроутворення. Рідке скло використовують для одержання органосилікатних плівкоутворювачів. З-за високих показників властивостей рідкого скла композиції на його основі знаходять застосування у хімічній і лакофарбовій промисловостях, у виробництві будівельних матеріалів, а також для захисту криць від корозії. Вогнезахисні, теплоізоляційні, хімічностійкі та термостійкі властивості покриттів на основі рідкого скла дозволяють використати їх за призначенням. Взаємодію компонентів органосилікатних композицій з поверхнею, що фарбується, вивчено недостатньо. Недоліки силікатних лакофарбових матеріалів, до яких відносяться двопакувальний склад фарби, низька водостійкість, оксидокарбонізація рідкого скла на повітрі та деякі інші, вимагають їх усунення. Перспективність застосування модифікованого рідкого скла у складі лакофарбових композицій в галузі будівництва наявна.

Одним із завдань одержання лакофарбових композитів на основі рідкого скла є вивчення процесу перетворення естерів карбонових кислот у даних композиціях, оскільки останні можуть піддаватися гідролізу в середовищі рідкого скла і, таким чином, брати участь в структуроутворенні рідкоскляних композицій. Вирішення цих завдань дозволить усунути ряд технічних і технологічних труднощів при використанні даного виду композитів. Модифікація рідкого скла аміносполуками і сполуками, що містять естерні групи має визначальний вплив на властивості створюваних органосилікатних композицій, тому її вивчення становить значний науковий та практичний інтерес з метою одержання лакофарбових композицій та покриття, на основі яких вони мають високі експлуатаційні і фізико-механічні властивості.

Метою дослідження була розробка композиційних матеріалів на основі модифікованого рідкого скла для отримання лакофарбових та клейових композицій з високими показниками фізико-механічних властивостей.

Для досягнення зазначеної мети у роботі сформульовані та вирішені наступні основні завдання:

1. Дослідити кінетику гідролізу ряду естерів дикарбонових кислот у середовищі рідкого скла, з метою пошуку нових сполук із властивостями структуроутворювачів рідкоскляних композицій.

2. Дослідити вплив природи аміносполук на властивості рідкоскляних композицій.

3. Дослідити фізико-механічні властивості лакофарбових композиційних матеріалів та клейових складів на основі модифікованого рідкого скла.

4. Розробити технології одержання лакофарбового матеріалу на основі модифікованого рідкого скла.

I. Експериментальна частина

1. Об'єкти дослідження:

- технічне натрієве рідке скло (ГОСТ 13078-67);
- технічне калієве рідке скло (ГОСТ 13078-81);
- **естери:**
 - дикарбонових кислот аліфатичного і ароматичного ряду;
 - аміносполуки;
 - органосилікатні композиції та продукти, які були отримані на їх основі для лакофарбової та інших галузей промисловості.
- **структуроутворювачі:**
 - поліестерна смола П-7М (ТУ 6-48-05800159-257-0-93);
 - біс-діетиленгліколевий естер янтарної кислоти, який синтезовано з діетиленгліколю (ГОСТ 10136-77) та янтарної кислоти (ГОСТ 6341-75);
 - біс-етиленгліколевий естер малеїнової кислоти, який синтезовано з етиленгліколю (ГОСТ 19710-81) та малеїнового ангідриду (ГОСТ 10558-80);
 - біс-діетиленгліколевий естер глутарової кислоти, який синтезовано з діетиленгліколю та глутарової кислоти (ТУ 6-09-4712-79);
 - біс-гліцериновий естер адипінової кислоти, який синтезовано з гліцерину (ГОСТ 6259-75) та адипінової кислоти (ГОСТ 10558-80);
 - біс-поліетиленгліколевий естер себацінової кислоти, який синтезовано з поліетиленгліколю-9 (ПЕГ-9) (АНД Р.05.02/04664) та себацінової кислоти (ГОСТ 15582-70);
 - біс-поліетиленгліколевий естер о-фталевої кислоти, який синтезовано з ПЕГ-9 та ортофталевої кислоти (ГОСТ 4556-78);
 - біс-поліетиленгліколевий естер терефталевої кислоти, який синтезовано з ПЕГ-9 та диметилтерефталату (ГОСТ 11363-91);
 - поліетиленгліколевий естер бензойної кислоти, який синтезовано з ПЕГ-9 та бензойної кислоти (ГОСТ 10521-78);
- **модифікатори:**
 - триетилентетраамін (ТУ 6-09-05-805-83);
 - гексаметилендіамін (ТУ 6-09-36-73);
 - анілін (ГОСТ 5819-70);
 - N,N-диметиланілін (ГОСТ 2168-71);
- **каучуковий латекс** СКД-1С (ГОСТ 11604-79);
- **наповнювачі:**
 - карбонат кальцію (ГОСТ 12085-88);
 - тальк (ГОСТ 19284-73);
 - каолін (ГОСТ 19608-74);
- **пігменти:**
 - діоксид титану (ГОСТ 9808-75);
 - оксид хрому (ГОСТ 2912-73);
 - фталоціаніновий блакитний (ГОСТ 6220-76).

2. Методи дослідження: основні результати роботи отримані з використанням широкого набору сучасних методів досліджень: кінетичних, аналітичних, віскозиметричних, хроматографіч-

них, методів ІЧ-спектроскопії та протонно-магнітного резонансу. Властивості органосилікатних композицій та покриттів на їх основі досліджені методами випробувань лакофарбових та клейових плівок (визначення ступеню перетиру, укривистості, відносної густини, життєздатності, твердості покриття, міцності плівки під час згину, водостійкості покриття, міцності клейових з'єднань та ін.).

II. Результати та обговорення

1. У цій частині наведені загальні принципи отримання органосилікатних композицій, представлено експериментальні результати дослідження кінетики гідролізу сполук, які містять естерні групи. Досліджувались біс-діетиленгліколевий естер янтарної кислоти (ЕЯК), біс-етиленгліколевий естер малеїнової кислоти (ЕМК), біс-діетиленгліколевий естер глутарової кислоти (ЕГК), біс-гліцериновий естер адипінової кислоти (ЕАК), біс-поліетиленгліколевий естер себацінової кислоти (ЕСК), біс-поліетиленгліколевий естер ортофталевої кислоти (ЕФК), біс-поліетиленгліколевий естер терефталевої кислоти (ЕТФК), поліетиленгліколевий естер бензойної кислоти (ЕБК), поліестерна смола П-7М. У результаті гідролізу естерних груп сполук, що були досліджені, утворюються карбоксильні групи. Останні знижують рН розчинів рідкоскляних композицій, що приводить до їх тужавіння. Кінетика реакції досліджувалась в інтервалі температур від 288 до 303 К.

Лінійний характер анаморфоз кінетичних кривих свідчить про перший порядок реакції за естерними групами. На рис. 1 і 2 показані анаморфози кінетичних кривих для реакції гідролізу ЕМК (рис. 1) та П7-М (рис. 2). Анаморфози кінетичних кривих гідролізу інших досліджених естерів в розчині натрієвого рідкого скла мають аналогічний лінійний характер.

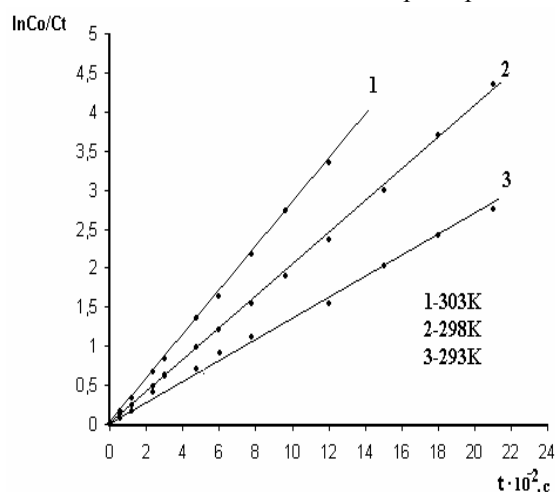


Рис. 1. Анаморфози кінетичних кривих гідролізу естерних груп ЕМК у середовищі калієвого рідкого скла.

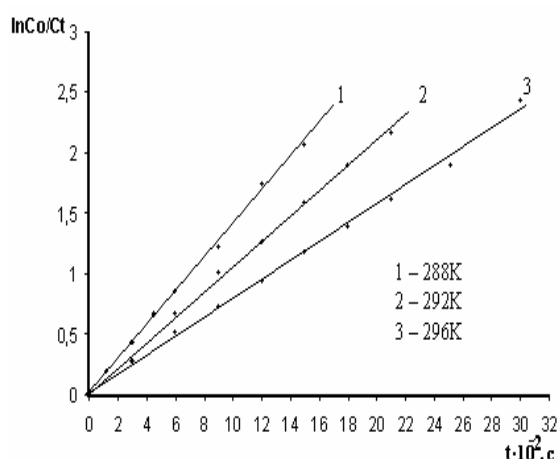


Рис. 2. Анаморфози кінетичних кривих гідролізу естерних груп смоли П-7М у середовищі натрієвого рідкого скла.

Експериментальні константи швидкості реакції гідролізу сполук, що містять естерні групи наведені у табл. 1-3.

Ареніусовська залежність $\ln K$ від $1/T$ для реакції гідролізу естерів, що були досліджені, є прямолінійною, що свідчить про відсутність побічних процесів. На рис. 3, 4 показані залежність $\ln K$ від $1/T$ для реакції гідролізу ЕМК (рис. 3) та П7-М (рис. 4). Залежність $\ln K$ від $1/T$ для реакції гідролізу інших естерів, що були досліджені, також є прямолінійною і має аналогічний вигляд.

Значення енергії активації, величина передекспоненційного множника A та рівняння константи швидкості реакції гідролізу сполук, що містять естерні групи наведені в табл. 4.

Таблиця 1

Константа швидкості гідролізу естерів дикарбонових кислот аліфатичного ряду в середовищі рідкого скла за температур 293 – 303 К

Температура, К	Константа швидкості, $K_{cp} \cdot 10^3, c^{-1}$				
	ЕМК	ЕЯК	ЕГК	ЕАК	ЕСК
303	$2,79 \pm 0,03$	$0,80 \pm 0,05$	$0,755 \pm 0,02$	$0,72 \pm 0,03$	$0,60 \pm 0,01$
298	$2,00 \pm 0,06$	$0,70 \pm 0,03$	$0,63 \pm 0,02$	$0,59 \pm 0,02$	$0,43 \pm 0,01$
293	$1,319 \pm 0,02$	$0,61 \pm 0,03$	$0,53 \pm 0,03$	$0,47 \pm 0,02$	$0,29 \pm 0,02$

Таблиця 2

Константа швидкості гідролізу естерів дикарбонових кислот ароматичного ряду в середовищі рідкого скла за температур 293 – 303 К

Температура, К	Константа швидкості, $K_{cp} \cdot 10^3, c^{-1}$		
	ЕТФК	ЕФК	ЕБК
303	$2,29 \pm 0,05$	$1,73 \pm 0,04$	$0,60 \pm 0,02$
298	$1,72 \pm 0,03$	$1,04 \pm 0,05$	$0,36 \pm 0,02$
293	$1,40 \pm 0,03$	$0,57 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,02$

Таблиця 3

Константа швидкості гідролізу поліестерної смоли П-7М у середовищі рідкого скла за температур 288 – 296 К

Температура, К	Константа швидкості, $K_{cp} \cdot 10^3, c^{-1}$
296	$1,44 \pm 0,06$
292	$1,04 \pm 0,07$
288	$0,78 \pm 0,04$

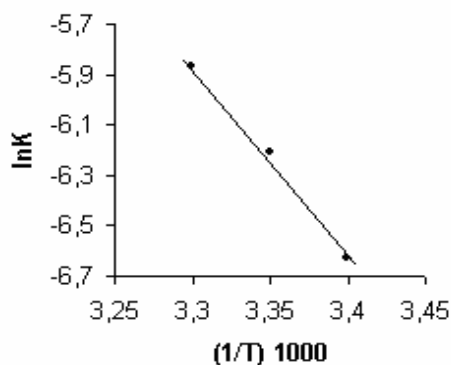


Рис. 3. Залежність $\ln K$ від $1/T$ для реакції гідролізу естерних груп ЕМК.

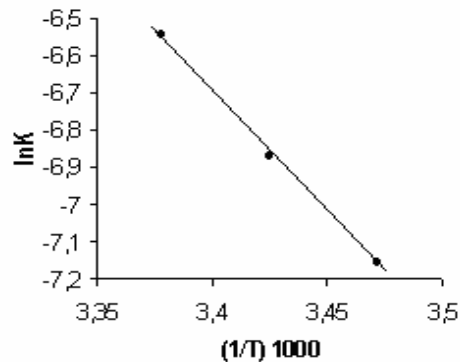


Рис. 4. Залежність $\ln K$ від $1/T$ для реакції гідролізу естерних груп поліестерної смоли П-7М.

Таблиця 4

Енергетичні характеристики та рівняння для констант швидкості реакцій гідролізу досліджених естерів

Сполука	Енергія активації E_{cp} , кДж/моль	Передекспоненційний множник A , c^{-1}	Рівняння константи швидкості реакції гідролізу сполук, що містять естерні групи
ЕМК	55 ± 5	$8,67 \cdot 10^6$	$k = 8,67 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{55000}{RT}\right)$
ЕЯК	$20,1 \pm 2$	$2,35 \cdot 10^0$	$k = 2,35 \cdot \exp\left(-\frac{20100}{RT}\right)$
ЕГК	27 ± 3	$3,45 \cdot 10^1$	$k = 3,45 \cdot 10^1 \cdot \exp\left(-\frac{27000}{RT}\right)$
ЕАК	32 ± 3	$2,39 \cdot 10^2$	$k = 2,39 \cdot 10^2 \cdot \exp\left(-\frac{32000}{RT}\right)$
ЕСК	$54,5 \pm 1$	$1,53 \cdot 10^6$	$k = 1,53 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{54500}{RT}\right)$
ЕТФК	$36,5 \pm 7$	$3,88 \cdot 10^3$	$k = 3,88 \cdot 10^3 \cdot \exp\left(-\frac{36500}{RT}\right)$
ЕФК	82 ± 5	$2,44 \cdot 10^{11}$	$k = 2,44 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{82000}{RT}\right)$
ЕБК	74 ± 3	$3,53 \cdot 10^9$	$k = 3,53 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(-\frac{74000}{RT}\right)$
П7-М	54 ± 4	$4,89 \cdot 10^6$	$k = 4,89 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{54000}{RT}\right)$

Таким чином, результати кінетичних досліджень дозволяють прогнозувати підбір естерів дикарбонових кислот з метою скорочення або збільшення пролонгуючої дії естерів у залежності від їх будови та природи під час структуроутворення рідкоскляних композицій.

2. Розглянуто процес модифікування натрієвого рідкого скла амінами. Були обрані такі аміни аліфатичного та ароматичного ряду: триетилентетраамін (ТЕТА), гексаметилендіамін (ГМДА), анілін (АН), N,N'-диметиланілін (ДМАН). У процесі модифікації натрієвого рідкого скла триетилентетрааміном утворювалося два шари. Верхній шар (приблизно 1 – 5% від загальної маси) був сумішшю лугу, води і модифікатора, а нижній шар – власне модифіковане рідке скло.

Знайдено, що зміна в'язкісних властивостей рідкого скла, що модифікується вищезазначеними сполуками, залежить від умов модифікації, співвідношення амін : рідке скло та концентрації рідкого скла в композиції. Показано, що зростання умовної в'язкості (в подальшому в'язкість) натрієвого рідкого скла при введенні модифікатора відбувається дуже швидко. Вже через 10 хв. в'язкість модифікованого натрієвого рідкого скла зростає вдвічі, через 1 год. модифікації в'язкість становить 260 с. Через 2 год. модифікації в'язкість досягає максимального значення (рис. 5).

Вплив концентрації ТЕТА та густини рідкого скла на в'язкість модифікованого рідкого скла наведені на рис. 6,7.

Як видно з рис. 6, введення модифікатора у кількості 3% від сухого залишку рідкого скла збільшило в'язкість рідкого скла вдвічі, при введенні 5% в'язкість рідкого скла збільшилась у 6,5 разів. Подальше збільшення вмісту модифікатора вело до втрати текучості композиції. На рис. 7 наведена залежність в'язкості від густини натрієвого рідкого скла. В інтервалі густин 1280–1400 kg/m^3 в'язкість зростає мало. Це пов'язано із вмістом великої кількості води в композиції. Вода утворює асоціації із силанольними групами рідкого скла і амініними групами модифікатора, які заважають взаємодії останніх між собою. Подальше зростання густини рідкого скла приводить до помітного росту в'язкості композиції. Найбільше зростання в'язкості модифікованого натрієвого рідкого скла спостерігалось при густині вихідного рідкого скла 1470 kg/m^3 .

Аналогічні результати було одержано з рідким склом модифікованим ГМДА, АН та ДМАН. Таким чином, результати досліджень модифікування рідкого скла амінами показали, що всі аміни збільшують в'язкість рідкоскляних композицій, навіть у випадку з ДМАН, який не має рухомих атомів водню. Дослідження зміни в'язкісних властивостей під час розведення

рідкоскляних композицій водою при однаковому ступені показали, що в'язкість рідкого скла та продуктів його модифікування прямує до

однакових значень при розведенні розчину до 18 – 22% концентрації (рис. 8).

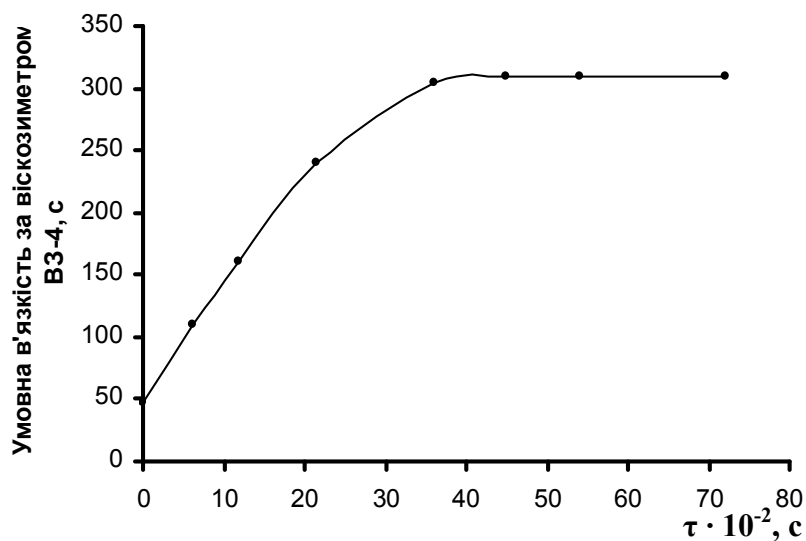


Рис. 5. Зміна в'язкости натрієвого рідкого скла, модифікованого ТЕТА, у часі (концентрація ТЕТА $c=5\%$; $T=363 \text{ К}$; густина натрієвого рідкого скла $\rho=1470 \text{ кг/м}^3$).

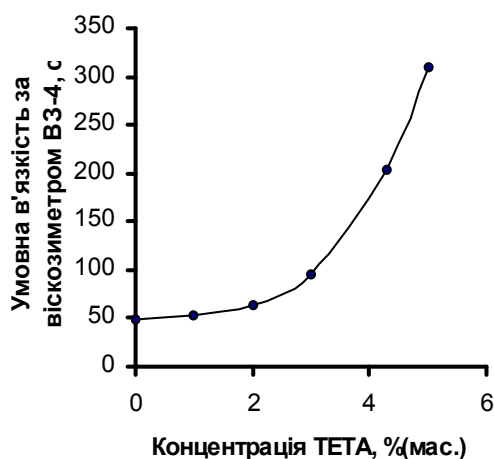


Рис. 6. Залежність в'язкости від вмісту модифікатора ТЕТА. Густина натрієвого рідкого скла $\rho=1470 \text{ кг/м}^3$; $T=363 \text{ К}$; час синтезу – 2 год.

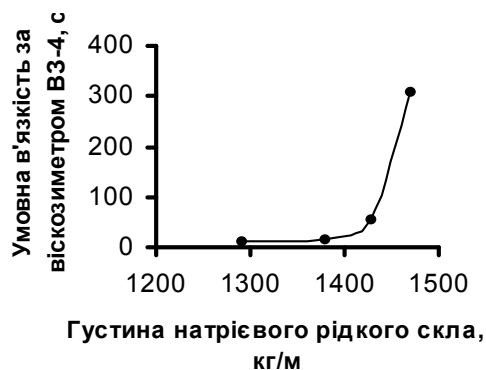


Рис. 7. Залежність в'язкости від густини натрієвого рідкого скла. Концентрація ТЕТА $c=5\%$; $T=363 \text{ К}$; час синтезу – 2 год.

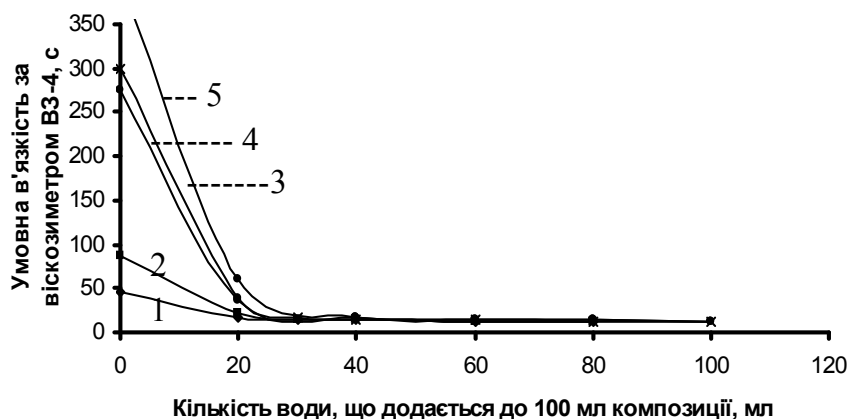


Рис. 8. Реологічні властивості натрієвого рідкого скла (НПС), модифікованого різними амінами при розчиненні водою: 1 – НПС; 2 – НПС, модифіковане ТЕТА (3%); 3 – НПС, модифіковане ТЕТА (5%); 4 – НПС, модифіковане ГМДА (10%); 5 – НПС, модифіковане АН (1%).

3. Для з'ясування причин, які зумовлюють модифікуючу дію, зняті ІЧ-спектри та спектри протонно-магнітного резонансу зразків модифікованого амінами натрієвого рідкого скла, а також проведено аналіз на вміст нітрогену. На рис. 9 та 10 показано ІЧ-спектри зразків натрієвого рідкого скла, модифікованого ТЕТА (нижній та верхній шари), а на рис. 11 показано ІЧ-спектр зразка вихідного натрієвого рідкого скла.

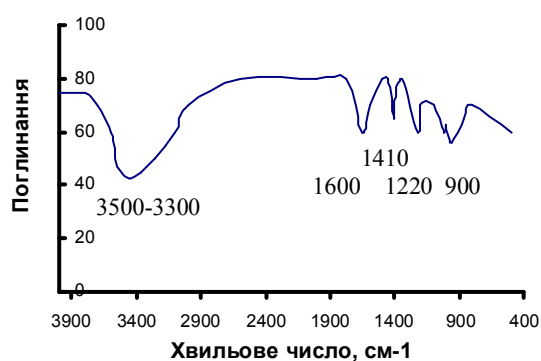


Рис. 9. ІЧ спектр натрієвого рідкого скла, модифікованого ТЕТА (нижній шар).

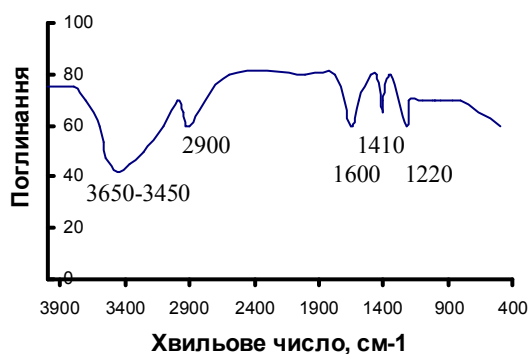


Рис. 10. ІЧ спектр натрієвого рідкого скла, модифікованого ТЕТА (верхній шар).

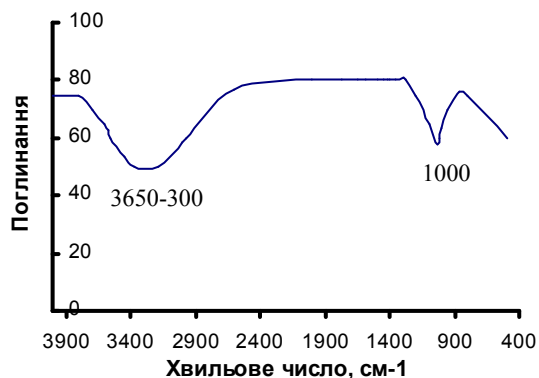


Рис. 11. ІЧ спектр натрієвого рідкого скла.

Аналіза наведених вище результатів показала, що спектри проб натрієвого рідкого скла, модифікованого ТЕТА (нижній шар) (рис. 9), мають наступні смуги: в ділянці $3500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ спостерігаються валентні коливання NH-груп,

характерні для первинних амінів. Частоти деформаційних коливань первинних амінів (NH-груп) лежать в ділянці $1650\text{--}1590\text{ см}^{-1}$. Коливання зв'язку C-N-груп для аліфатичних амінів знаходяться в ділянці $1220\text{--}1020\text{ см}^{-1}$ і в околі 1410 см^{-1} . Інтенсивне поглинання в ділянці $1100\text{--}900\text{ см}^{-1}$ характерне для коливань зв'язку Si-O. Спектри проб натрієвого рідкого скла, модифікованого ТЕТА (верхній шар) (рис. 10), мають наступні смуги: в ділянці $1220\text{--}1020\text{ см}^{-1}$ і в околі 1410 см^{-1} , де спостерігаються коливання зв'язку C-N-груп для аліфатичних амінів. У ділянці $3650\text{--}3450\text{ см}^{-1}$ спостерігається широка смуга, яка характерна для OH-груп, що робить цю область недосяжною для виявлення валентних коливань NH-груп. Аналіза спектрів проб вихідного натрієвого рідкого скла (рис. 11) виявила інтенсивне поглинання в ділянці $1100\text{--}900\text{ см}^{-1}$, характерне для зв'язку Si-O і поглинання, що відноситься до коливань OH-груп (широка смуга в ділянці $3650\text{--}3450\text{ см}^{-1}$).

На підставі аналізу спектрів поглинання можна зробити висновок, що в результаті взаємодії натрієвого рідкого скла з ТЕТА не утворюються нові ковалентні зв'язки. Зростання в'язкості можливо пояснити тим, що утворюються міжмолекулярні водневі зв'язки. На це вказує також падіння в'язкості модифікованого рідкого скла при розбавленні його водою та за присутністю нітрогену в системі у кількості 1,75%.

4. Розглянуто застосування органосилікатних композицій. Розроблено фасадний однопакувальний органосилікатний лакофарбовий матеріал на основі модифікованого амінами натрієвого рідкого скла. У результаті експериментальних досліджень відзначено, що покриття органосилікатного лакофарбового матеріалу на основі натрієвого рідкого скла, модифікованого ТЕТА має кращі фізико-механічні показники в порівнянні з покриттями на основі натрієвого рідкого скла, модифікованого іншими амінами. Покриття на основі розробленої лакофарбової композиції мають високі фізико-механічні показники. Це пов'язано з наявністю в лакофарбовій композиції триетилтетраміну, молекули якого можуть орієнтуватися атомом нітрогену до гідроксильних груп кварцу та утворювати водневі зв'язки. Також триетилтетрамін прискорює окиснювальну полімеризацію каучукового латексу СКД-1С, який входить до складу композиції. Амін вбудовується до структури каучуку і, тим самим, ущільнює структуру лакофарбового покриття. Каучуковий латекс СКД-1С, що входить до складу органосилікатної композиції, утворює при окиснювальній полімеризації різні кисневмісні групи (карбоксильні, альдегідні, гідроксильні, епоксидні), які можуть реагувати як з триетилтетраміном, так і з поверхнею, що

фарбується, з утворенням ковалентних зв'язків. Покриття на основі таких композицій більш стійкі до процесів адсорбції та поглинання вологи.

Фізико-механічні показники покриттів фасадного органосилікатного лакофарбового матеріалу наведені у табл. 5.

Як видно з табл. 5, розроблений лакофарбовий матеріал має досить високі фізико-механічні показники: високу міцність плівки на вигин, твердість покриття, хорошу укривистість та водостійкість. Були проведені дослідження на довговічність покриттів розробленого лакофарбового матеріалу. Зразки покриттів досліджувались у кліматичній камері впродовж 50 циклів (кожний цикл тривав 8 год.). Результати цих досліджень вказують на високу довговічність покриттів. У порівнянні зі зразком силікатної фарби (ГОСТ 18958), що серійно впроваджена у промисловості, довговічність розробленого лакофарбового матеріалу вища на п'ять циклів.

В табл. 6 наведено деякі фізико-механічні показники покриттів силікатної фарби (ГОСТ 18958) (зразок 1) та отриманого органосилікатного лакофарбового матеріалу на основі натрієвого рідкого скла, модифікованого триетилтетраміном (зразок 2). Для порівняння

властивостей лакофарбових композицій на основі натрієвого рідкого скла були одержані аналогічні композиції на основі калієвого рідкого скла (зразок 3). Як видно з табл. 6, розроблені лакофарбові композиції на основі натрієвого та калієвого рідкого скла мають приблизно однакові фізико-механічні показники покриттів, кращі ніж у зразка 1. Але, оскільки калієве рідке скло значно дорожче від свого натрієвого аналогу, то для подальшого промислового виробництва лакофарбового матеріалу доцільно застосовувати модифіковане натрієве рідке скло.

5. Отриманий лакофарбовий матеріал може бути використаний для фарбування фасадів будинків по бетону, тиньку, цеглі, а також внутрішньої обробки приміщень. Лакофарбовий матеріал добре наноситься на поверхню, яка фарбується пензлем, валиком, розприскувачем, швидко сохне, утворює однорідну, рівну матову плівку.

6. На підставі проведених промислових випробувань пропонується технологічна схема отримання однопакувального органосилікатного лакофарбового матеріалу на основі модифікованого триетилтетраміном натрієвого рідкого скла (рис. 12).

Таблиця 5
Фізико-механічні показники органосилікатного лакофарбового матеріалу на основі НРС, модифікованого ТЕТА, і покриттів на його основі

Показник властивостей	Зразок1	Зразок 2	Зразок3	Зразок4
Зовнішній вигляд	однорідна маса без грудок та сторонніх включень			
Колір	білий	жовтий	зелений	блакитний
Умовна в'язкість за температури 293 К (віскозиметр ВЗ-4) (с)	15-20	15-20	15-20	15-20
Ступінь перетиру (мкм), не більше	80	80	80	80
Масова частка нелетких речовин (%)	60,1	60,0	56,8	57,1
Час висихання за 293±2 К та вологости повітря не більше 65% до ступеня 3 (хв.), не більше	60	60	60	60
Укривистість висушеної плівки (кг/м ²), не більше	0,210	0,210	0,200	0,200
Міцність плівки на вигин (мм), не більше	3	3	3	3
Твердість покриття за методом маятника (у.о.)	0,36	0,36	0,38	0,35
Стійкість плівки ЛФМ до статичної дії води за 293 К (год.), не менше	24	24	24	24

Таблиця 6

Фізико-механічні показники лакофарбових композицій

Показник властивостей	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3
Колір	білий		
Масова частка нелетких речовин (%)	50,0	60,1	60,8
Укривистість висушеної плівки (кг/м ²), не більше	0,400	0,210	0,207
Міцність плівки на вигин (мм), не більше	20	3	3
Твердість покриття за методом маятника (у.о.)	0,50	0,36	0,34
Стійкість плівки ЛФМ до статичної дії води за 293 К (год.)	10	не менше 24	не менше 24

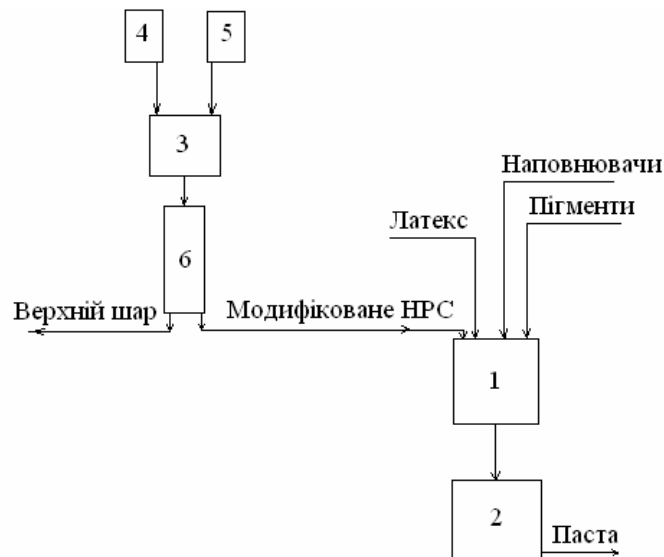


Рис. 12. Технологічна схема одержання однопакувальної органосилікатної фарби на основі модифікованого триетилтетраміном натрієвого рідкого скла: 1 – швидкохідний змішувач; 2 – кульовий млин; 3 – реактор для модифікування натрієвого рідкого скла; 4 – мірна ємність для подачі натрієвого рідкого скла; 5 – мірна ємність для подачі триетилтетраміну; 6 – відстійник для розшарування модифікованого натрієвого рідкого скла.

7. Досліджено вплив сполук, які містять естерні групи, на фізико-механічні властивості покриттів на основі органосилікатних фарб. У силікатний лакофарбовий матеріал на основі натрієвого рідкого скла, модифікованого амінами, додавали поліестерну смолу П-7М або біс-етиленгліколевий естер малеїнової кислоти у кількості 5% від вмісту сухого залишку натрієвого рідкого скла. Процес тужавіння тривав 24 год. за температури 291–297 К. Результати дослідження показали, що при додаванні структуроутворювачів змінювались фізико-механічні показники покриттів (табл. 7 та 8).

При введенні структуроутворювачів П-7М і ЕМК спостерігалось збільшення водостійкості покриття, що є важливим показником лакофарбових матеріалів, які застосовуються для зовнішнього використання. При цьому спостерігалось незначне зменшення еластичності покриттів. Зменшення еластичності, що спостерігається не може якось вплинути на експлуатаційні властивості покриття на основі фасадних лакофарбових матеріалів. Таким чином, введення сполук, що містять естерні групи до лакофарбових силікатних композицій підвищує захисні властивості покриттів.

Таблиця 7

Фізико-механічні показники органосилікатного лакофарбового матеріалу на основі НРС, до складу якої входить ЕМК, та покриттів на її основі

Показник властивостей	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3
Зовнішній вигляд	однорідна маса без грудок та сторонніх включень		
Колір	білий		
Масова частка нелетких речовин (%)	60,9	61,7	59,2
Укривистість висушеної плівки (кг/м ²), не більше	0,210	0,210	0,213
Міцність плівки на вигин (мм), не більше	15	20	20
Твердість покриття за методом маятника (у.о.)	0,47	0,52	0,50
Стійкість плівки ЛФМ до статичної дії води за 293 К (год.), не менше	48	30	15

У табл. 7:

- зразок 1 – органосилікатна фарба на основі НРС, модифікованого ТЕТА (5% від вмісту сухого залишку НРС);
- зразок 2 – органосилікатна фарба на основі НРС, модифікованого ГМДА (10% від вмісту сухого залишку НРС);
- зразок 3 – органосилікатна фарба на основі НРС, модифікованого АН (1% від вмісту сухого залишку НРС).

Таблиця 8

Фізико-механічні показники органосилікатного лакофарбового матеріалу на основі НРС, до складу якої входить П-7М, та покриттів на її основі

Показник властивостей	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3
Зовнішній вигляд	однорідна маса без грудок та сторонніх включень		
Колір	білий		
Масова частка нелетких речовин (%)	61,3	62,2	59,7
Укривистість висушеної плівки (кг/м ²), не більше	0,210	0,210	0,213
Міцність плівки на вигин (мм), не більше	15	20	20
Твердість покриття за методом маятника (у.о.)	0,46	0,54	0,49
Стійкість плівки ЛФМ до статичної дії води за 293 К (год.), не менше	48	34	15

Зразки 1, 2, 3 відповідають зразкам, які наведені в табл. 7.

8. Перевірена можливість застосування розроблених зразків модифікованого натрієвого рідкого скла для приготування клейових композицій. Досліджено вплив концентрації модифікатора при різних кількостях структуроутворювача на фізико-механічні властивості клейових складів. Показано, що органосилікатні композиції на основі натрієвого рідкого скла, модифікованого триетилентетраміном та гексаметилендіаміном, можуть бути застосовані у клейових складах. Як структуроутворювач було взято натрій гексафторосилікат, який широко використовують в силікатних композиціях та ЕМК і поліестерну

смоли П-7М. У табл. 9 наведені характеристики міцності клейового шва кращих клейових композицій.

У даних клейових композиціях, як отверджувач, можливо використовувати, як широко вживаний натрій гексафторосилікат, так і запропоновані нами ЕМК і поліестерну смоли П-7М. Розроблені клейові композиції можуть бути використані для склеювання паперу, картону, шкіри, скла, дерева, кераміки, порцеляни. Вони не вимагають особливої технології склеювання, високої температури, тиску та ін., легко наносяться на поверхні і мають малу тривалість склеювання.

Таблиця 9

Характеристика міцності клейових з'єднань для різних матеріалів

Матеріал	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3	Зразок 4	Зразок 5	Зразок 6
	Межа міцності при зсуві, МПа					
Деревина – деревина	3,95	3,75	4,00	3,75	4,12	3,57
Скло – скло	Через 24 год. руйнується при розриві не за місцем склеювання					
Папір – папір	Через 5 хв. після приклеювання папір руйнується по фактурі					
Деревина – тканина	Через 10 хв. після приклеювання тканина руйнується не за місцем склеювання					
Картон – картон	Через 10 хв. після приклеювання папір руйнується по фактурі					

У табл. 9:

- зразок 1 – клейова композиція на основі НРС, модифікованого ТЕТА (5% від вмісту сухого залишку НРС), до складу якої входить натрій гексафторосилікат (7% від вмісту сухого залишку НРС);
- зразок 2 – клейова композиція на основі НРС, модифікованого ГМДА (10% від вмісту сухого залишку НРС), до складу якої входить натрій гексафторосилікат (7% від вмісту сухого залишку НРС);
- зразок 3 – клейова композиція на основі НРС, модифікованого ТЕТА (5% від вмісту сухого залишку НРС), до складу якої входить ЕМК (5% від вмісту сухого залишку НРС);
- зразок 4 – клейова композиція на основі НРС, модифікованого ГМДА (10% від вмісту сухого залишку НРС), до складу якої входить ЕМК (5% від вмісту сухого залишку НРС);
- зразок 5 – клейова композиція на основі НРС, модифікованого ТЕТА (5% від вмісту сухого залишку НРС), до складу якої входить П-7М (5% від вмісту сухого залишку НРС);
- зразок 6 – клейова композиція на основі НРС, модифікованого ГМДА (10% від вмісту сухого залишку НРС), до складу якої входить П-7М (5% від вмісту сухого залишку НРС).

Висновки

1. Наукові розробки та результати експериментальних досліджень автора дозволили вирішити конкретну прикладну задачу, а саме: розробити рецептуру та технологію одержання однопакувальних фасадних лакофарбових матеріалів на основі органосилікатних композицій.

2. Вивчено кінетику гідролізу ряду естерів карбонових кислот у середовищі рідкого скла, розраховано константи швидкості гідролізу та визначено енергію активації розглянутих реакцій. Показано, що швидкість гідролізу естерних груп досить висока навіть при низьких температурах, що дозволяє запропонувати ці сполуки як структуроутворювачі рідкоскляних композицій.

3. Досліджено вплив сполук, які містять естерні групи, на захисні властивості покриттів на основі розроблених фасадних фарб. Показано, що введення до рецептури органосилікатного лакофарбового матеріалу цих сполук, підвищують водостійкість покриттів.

4. У результаті вивчення процесу модифікації натрієвого рідкого скла різними амінами, дослідження реологічних властивостей та спектрального аналізу одержаних органосилікатних композицій, визначено, що процес модифікації відбувається без утворення ковалентних зв'язків.

5. Вивчено фізико-механічні властивості лакофарбових покриттів на основі розроблених органосилікатних композицій. Запропоновано розроблені лакофарбові матеріали для фарбування фасадів будинків по тиньку, цеглі та бетону та внутрішній обробці приміщень.

6. На основі розроблених зразків натрієвого рідкого скла, модифікованого амінами, одержані клеєві композиції з високими фізико-механічними властивостями, які застосовували для склеювання паперу, картону, деревини, скла, порцеляни, кераміки.

7. Результати виконаних експериментальних досліджень по застосуванню розробленого композиційного лакофарбового матеріалу на основі натрієвого рідкого скла, модифікованого триетилентетраміном, підтверджені під час випуску дослідної партії фасадного

органосилікатного лакофарбового матеріалу. Фасадний органосилікатний лакофарбовий матеріал пройшов повний цикл експлуатаційних випробувань на ТОВ «Дніпропромрезерв». Покриття на основі розробленого лакофарбового матеріалу мали високі фізико-механічні показники.

Наукова новизна роботи

1. Розроблені нові лакофарбові композиційні матеріали та клейові композити на основі модифікованого натрієвого рідкого скла.

2. Вперше була досліджена кінетика гідролізу естерів дикарбонових кислот аліфатичного і ароматичного ряду в середовищі рідкого скла, при цьому доведено, що швидкість гідролізу досить велика, що обумовлюється низьким значенням енергії активації фізико-хімічних процесів.

3. Вперше використаний як модифікатор рідкого скла триетилентетрамін.

Практичне значення одержаних результатів

1. Дослідження кінетичних закономірностей реакції гідролізу естерів дикарбонових кислот аліфатичного та ароматичного ряду в середовищі рідкого скла показали на можливість використання сполук з естерними групами як отверджувачів рідкоскляних композицій, які можна зарахувати до групи структуроутворювачів на основі органічних та мінеральних кислот. Процес структуроутворення рідкого скла такими сполуками розтягнутий у часі, що технологічно має ряд переваг з точки зору життєздатності композицій.

2. Розроблена технологія одержання однопакувальної органосилікатної лакофарбової композиції на основі натрієвого рідкого скла, модифікованого триетилентетраміном.

3. Результати роботи впроваджені у виробництво у вигляді технології отримання фасадних органосилікатних лакофарбових матеріалів на основі натрієвого рідкого скла, модифікованого триетилентетраміном.

Література

1. **Королькова Н.Е., Кудюков Ю.П., Белкина С.Д., Кудюкова Г.П., Часнык О.Ф., Рымар Т.Э.** Кинетика гидролиза сложноэфирных групп полиэфирной смолы в присутствии жидкого стекла // Пластические массы. – 2003. - №10. – С. 38 – 40.
2. **Королькова Н.С.** Фасадні органосилікатні фарби на основі модифікованого натрієвого рідкого скла // Хімічна промисловість України. – 2004. - №3. – С. 3 – 5.
3. **Королькова Н.Е., Кудюков Ю.П., Семененко С.В., Кудюкова Г.П.** Модифицирование жидких стекол аминами и изучение их свойств // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. - № 3. – С. 109 – 111.
4. **Королькова Н.Е., Кудюков Ю.П., Кудюкова Г.П.** Кинетика гидролиза сложноэфирных групп полного эфира малеиновой кислоты и этиленгликоля в присутствии жидкого стекла // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. - № 4. – С. 113 – 116.

5. **Королькова Н.Е., Кудюков Ю.П., Семененко С.В., Часник О.Ф.** Исследование процесса модификации натриевого жидкого стекла триэтилтетраамином // Вестник национального технического университета «ХПИ». – 2004. - № 32. – С. 147 – 151.
6. **Шолух Н.Е., Кудюков Ю.П., Ржецкий Е.А.** Кинетические закономерности гидролиза диэфиров дикарбоновых кислот в среде жидкого стекла // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. - № 5. – С. 173 – 176.
7. **Шолух Н.Е., Кудюков Ю.П., Ржецкий Е.А.** Взаимодействие компонентов органосиликатного материала с окрашиваемой поверхностью // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2010. - № 2 (44).
8. **Королькова Н.Е., Кудюков Ю.П., Толоч Е.А., Клименко Д.В., Мякухина В.Т.** Модификация жидкого стекла аминами и композиционные материалы на его основе // Материалы двадцать второй ежегодной международной научно-практической конференции «Композиционные материалы в промышленности» (Славполикком), 1-5 июня 2002 года, Ялта. – 2002. – С. 57.
9. **Королькова Н.Е., Кудюков Ю.П., Рымар Т.Э., Часнык О.Ф., Белкина С.Д.** Кинетика гидролиза сложноэфирных групп в присутствии жидкого стекла // Матеріали міжнародної науково-практичної конференції “Динаміка наукових досліджень”, 28 жовтня – 4 листопада 2002 року, Дніпропетровськ – Дніпродзержинськ – Харків, Т.16. – Хімія. Дніпропетровськ: Наука і освіта, 2002. – С. 27 – 29.
10. **Королькова Н.Е., Кудюков Ю.П., Полякова Е.А., Кудюкова Г.П., Белкина С.Д.** Модификация жидкого стекла триэтилтетраамином // Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції “Наука і освіта 2003” 20 – 24 січня 2003 року, Дніпропетровськ – Львів, Т.16 – Хімія та хімічні технології. Дніпропетровськ: Наука і освіта, 2003. – С. 7.
11. **Королькова Н.Е., Кудюков Ю.П., Белкина С.Д., Толоч Е.А.** Фасадные краски на основе органосиликатных композиций // Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції “Захист від корозії і моніторинг залишкового ресурсу промислових будівель, споруд та інженерних мереж”, 9 – 12 червня 2003 р., Донецьк: УАМК, 2003. – С. 278 – 280.
12. **Королькова Н.Е., Кудюков Ю.П., Семененко С.В., Гак В.С.** Модификация натриевого жидкого стекла гексаметилендиамином // Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції “Україна наукова 2003”, 16 – 20 червня 2003 року, Дніпропетровськ – Одеса – Львів, Т.14. – Хімія та хімічні технології. – Дніпропетровськ: Наука і освіта, 2003. – С. 13 – 14.
13. **Королькова Н.Е., Кудюков Ю.П., Гак В.С.** Анилин как активная добавка – регулятор свойств жидкостекольных композиций // Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції “Україна наукова 2003”, 16 – 20 червня 2003 року, Дніпропетровськ – Одеса – Львів, Т.14. – Хімія та хімічні технології. – Дніпропетровськ: Наука і освіта, 2003. – С. 12.
14. **Королькова Н.Е., Кудюков Ю.П., Семененко С.В.** Свойства жидких стекол, модифицированных аминами // Матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції “Динаміка наукових досліджень 2003”, 20 – 27 жовтня 2003 року, Дніпропетровськ – Чернівці - Рубіжне. Том 17. Хімія та хімічні технології. – Дніпропетровськ: Наука і освіта, 2003. – С. 13.
15. **Шолух Н.Е., Кудюков Ю.П., Гак В.С.** Клеевые композиции на основе натриевого жидкого стекла, модифицированного аминами // Материалы Двадцать пятой Юбилейной международной конференции и выставки «Композиционные материалы в промышленности» 30 мая – 3 июня 2005 г., г. Ялта, Крым, 2005. – С. 229 – 230.
16. **Шолух Н.Е., Кудюков Ю.П., Ржецкий Е.А.** Отвердители для лакокрасочных композиций на основе жидких стекол // Матеріали другої міжнародної науково-практичної конференції “Розвиток наукових досліджень 2006”, м. Полтава, 27 – 29 листопада 2006 року.: - Полтава: Вид-во «ІнтерГрафіка», 2006. – Т. 5.– С. 85 – 86.
17. **Шолух Н.Е., Кудюков Ю.П., Ржецкий Е.А.** Устойчивость к воздействию воды покрытий на основе органосиликатных красок // Матеріали четвертої міжнародної науково-практичної конференції “Наукові дослідження – теорія та експеримент 2008”, м. Полтава, 19 – 21 травня 2008 року.: - Полтава: Вид-во «ІнтерГрафіка», 2008. – Т. 9.– С. 101-102.
18. **Пат. 20031213402 UA, 7 C09D101/00, Однокомпонентна органосилікатна фарба.** Кудюков Ю.П., Королькова Н.Е., Толоч О.Я., Шапран Є.М., Мазніченко В.Г. №70901; Заявл. 31.12.2003; Опубл. 15.10.2004, Бюл. № 10. – 2 с.

Шолух Н.Е. – асистент катедри технології високомолекулярних сполук Інституту хемічних технологій.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач катедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

УДК 535.3, 535.51

Д.М. Фреїк, Л.В. Туровська, Л.Д. Юрчишин, В.М. Бойчук

Зарядовий стан катйонних вакансій та термодинамічний n-p-перехід у твердому розчині $Pb_{1-x}Sn_xTe$

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Аналіза дефектної підсистеми твердого розчину n-PbTe-p-SnTe методами кристалоквазіхімічної формалізації визначено вплив хемічного складу та відхилення від стехіометрії відносно телуру на співвідношення між дво- (V_M^{2-}) і чотиризарядними (V_M^{4-}) вакансіями у катйонній підґратці та на процес термодинамічного n-p-переходу.

Ключові слова: плумбум телурид, станум телурид, тверді розчини, точкові дефекти, кристалоквазіхімічна формалізація, термодинамічний n-p-перехід.

D.M. Freik, L.V. Turovska, L.D. Yurchyshyn, V.M. Boychuk

The Charge State of Cation Vacancies and Thermodynamic n-p-Conversion of $Pb_{1-x}Sn_xTe$ Solid Solution

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The influence of chemical composition and deviation from stoichiometry of the tellurium side on the relation between two- (V_M^{2-}) and fourfold-charged (V_M^{4-}) vacancies in cationic sublattice and realization of thermodynamic n-p-conversion are specified by the analysis of the defect subsystem of n-PbTe-p-SnTe solid solution by methods of crystal-quasichemical formalism.

Key words: lead telluride, tin telluride, solid solutions, point defects, crystal-quasichemical formalism, thermodynamic n-p-conversion.

Стаття постуила до редакції 29.04.2010; прийнята до друку 28.05.2010.

Вступ

Плюмбум телурид є ефективний терморелектричний матеріал за температур (500–900) К [1]. Це особливо стосується чистого n-PbTe, який має високу термоелектричну добротність Z ($Z = \alpha^2 \sigma / \chi$, де α – коефіцієнт термо-Е.Р.С., σ – коефіцієнт питомої електропровідності, χ – коефіцієнт теплопровідності) і характеризується високою технологічністю і задовільними механічними властивостями [1]. Останні є суттєвим при створенні відповідних віток у термоелектричних модулях. Але, разом з тим, матеріали р-типу мають низку недоліків, які пов'язані із їх фізико-

хемічними та технологічними властивостями. Так, зокрема, для отримання р-PbTe необхідне глибоке легування натрієм, що значно погіршує його механічні властивості [2]. А станум телурид, ділянка гомогенності якого повністю зміщена у бік халькогену, має незначну термоелектричну добротність [3].

З погляду відзначеного, перспективним є твердий розчин PbTe-SnTe, у якому за рахунок введення стануму можна створити значну концентрацію вакансій в катйонній підґратці базової матриці і, таким чином, сформувати матеріал із дірковою провідністю. При цьому, залишаються актуальними питання щодо визначення виду катйонних вакансій та їх

зарядового стану. У роботі [1] показано, що припущення про однакову поведінку металічної вакансії у твердому розчині $Pb_{1-x}Sn_xTe$ не є правдивим. Автори [1] переконані, що введення навіть малої концентрації SnTe змінює характер акцепторного впливу дефектів. Так, зокрема, на основі вивчення залежності межі ділянки гомогенності відносно телуру для стопів із різним вмістом стануму зроблено висновок про перезарядку металевих вакансій (V_M^{2-} , V_M^{4-}) (рис. 1) [1]. При цьому стверджується, що для $x \geq 0,35$ домінують чотиризарядні вакансії V_M^{4-} .

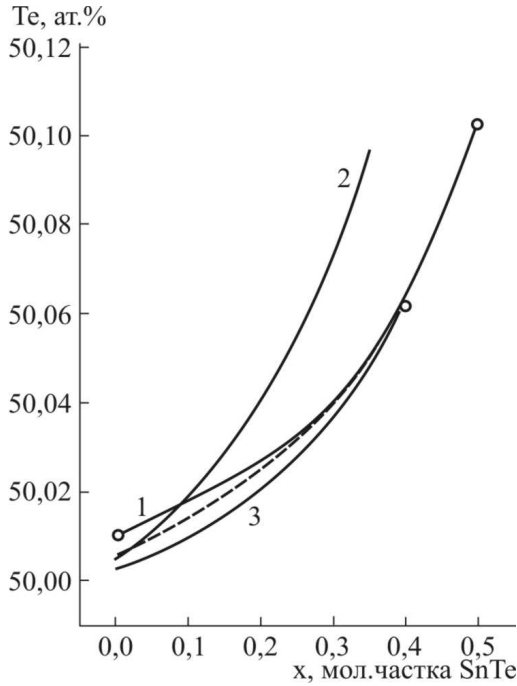


Рис. 1. Межі ділянки гомогенності відносно Te для $Pb_{1-x}Sn_xTe$: 1 – експеримент; 2 – розрахунок у випадку існування V_M^{2-} ; 3 – розрахунок тільки для V_M^{4-} [1].

Мета даної роботи полягала у тому, щоби з позицій кристалоквазіхімічної формалізації проаналізувати поведінку катйонних вакансій твердого розчину n-PbTe-p-SnTe.

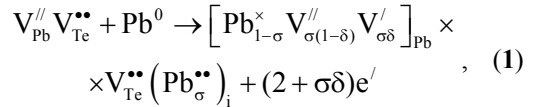
I. Кристалоквазіхімічні формули

В основу методу кристалоквазіхімічної аналізу дефектної підсистеми покладено суперпозицію кристалоквазіхімічних кластерів базової і легуючої сполук, утворених на основі антиструктури базової матриці [4].

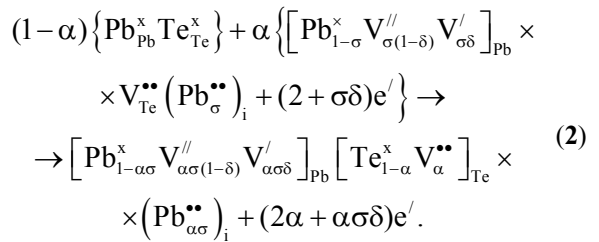
1.1. Плюмбум телурид. Результати проведеної аналізу залежності концентрації дірок від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} вказують на однократну йонізацію вакансій Плюмбуму (V_{Pb}^-) [5]. З іншого боку, розгляд енергетичного спектра електронів дав привід авторам [6, 7] стверджу-

вати, що вакансії – двозарядні (V_{Pb}^{2-}) і дають дві дірки відповідно.

Враховуючи, що антиструктурою плюмбум телуриду є галеніт $V_{Pb}^{//} V_{Te}^{**}$ (де $V_{Pb}^{//}$ і V_{Te}^{**} – двократно заряджені негативна вакансія Плюмбуму і позитивна вакансія Телуру, де негативний (') і позитивний (•) заряди відповідно), кристалоквазіхімічний кластер n-PbTe (надлишок Плюмбуму у межах ділянки гомогенності) з врахуванням диспропорціювання вакансій у катйонній підґратці буде мати вигляд:

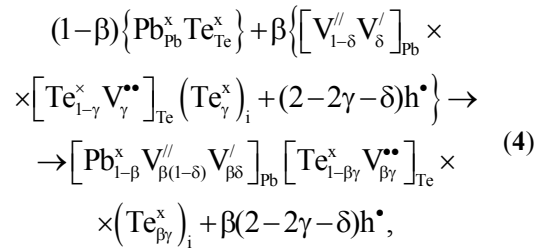
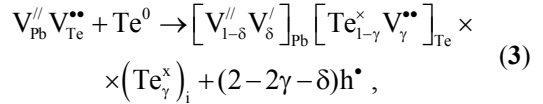


а кристалоквазіхімічна формула n-PbTe відповідно:



Тут $[V_{\alpha\sigma}^{//}]_{Pb} \rightarrow [V_{\alpha\sigma(1-\delta)}^{//}]_{Pb} + [V_{\alpha\sigma\delta}^/]_{Pb} + \alpha\sigma\delta e^/$.

Аналогічно кристалоквазіхімічне представлення нестехіометричного p-PbTe (надлишок телуру у межах ділянки гомогенності) описується так:

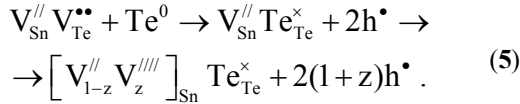


де $[V_{\beta}^{//}]_{Pb} \rightarrow [V_{\beta(1-\delta)}^{//}]_{Pb} + [V_{\beta\delta}^/]_{Pb} + \beta\delta e^/$.

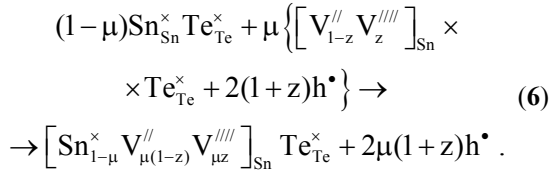
Тут α (β) – величина вихідного відхилення від стехіометричного складу відносно Pb (Te), δ – коефіцієнт диспропорціювання зарядового стану вакансій Плюмбуму, σ (γ) – частка міжвузлових атомів Pb_i (Te_i), $e^/$ – електрони, h^* – дірки, Pb_{Pb}^x , Te_{Te}^x – Плюмбум і Телур у вузлах кристалічної ґратки, “x” – ефективний нейтральний заряд, “o” – нульовий заряд.

Таким чином, електронна провідність плюмбум телуриду пов'язана із домінуванням вакансій в аніонній V_{Te}^{**} (2), а діркова – у катйонній $V_{Pb}^{//}$, $V_{Pb}^/$ (4) підґратках кристалічної структури плюмбум телуриду.

1.2. Станум телурид. Що стосується SnTe, то на основі холлівських вимірювань вакансії Стануму проявляються як двічі йонізований акцептор (V_{Sn}^{2-}), так і у стані V_{Sn}^{4-} [8]. Враховуючи складний спектр вакансій Стануму, кристалоквазіхімічний кластер p-SnTe (надлишок телуру в межах ділянки гомогенності) за умови, що $V_{Sn}^{2-} \rightarrow (V_{1-z}^{2-})_{Sn} + (V_z^{4-})_{Sn} + 2zh^+$, можна представити так:

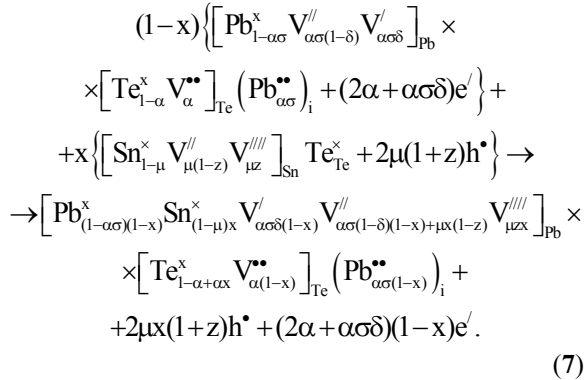


Тоді, кристалоквазіхімічна формула p-SnTe, за умови існування дво- та чотирьохкратно йонізованих вакансій в катйонній підґратці, запишеться наступним чином:



Тут μ – відхилення від стехіометричного складу в базовій матриці відносно телуру, z – коефіцієнт диспропорціонування зарядового стану вакансій Стануму.

1.3. Тверді розчини n-PbTe-p-SnTe. Кристалоквазіхімічні формули твердих розчинів можна отримати, маючи на увазі представлення їх базових вихідних сполук згідно (2) та (6). Тоді, для n-PbTe-p-SnTe отримаємо:



Тут x – мольна частка сполуки SnTe у твердому розчині.

На основі кристалоквазіхімічної формули (7) з урахуванням рівняння електронейтральності

$$\begin{aligned} n + q_{V_{M}^{\prime}} [V_{M}^{\prime}] + q_{V_{M}^{//}} [V_{M}^{//}] + \\ + q_{V_{M}^{////}} [V_{M}^{////}] = p + q_{V_{Te}^{**}} [V_{Te}^{**}] + [Pb_i^{**}] \end{aligned} \quad (8)$$

можна розрахувати концентрацію точкових дефектів і вільних носіїв заряду, а також холлівську концентрацію від величини відхилення від стехіометрії на боці телуру та складу твердого розчину:

$$\begin{aligned} n &= A(2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x); \\ p &= 2A\mu x(1+z); \\ [V_{M}^{\prime}] &= A\alpha\sigma\delta(1-x); \\ [V_{M}^{//}] &= A(\alpha\sigma(1-\delta)(1-x) + \mu x(1-z)); \\ [V_{M}^{////}] &= A\mu z x; \\ [V_{Te}^{**}] &= A\alpha(1-x); \\ [Pb_i^{**}] &= A\alpha\sigma(1-x); \\ n_H &= A[(2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) - 2\mu x(1+z)]; \end{aligned} \quad (9)$$

$$q_{V_{M}^{\prime}} = 1, q_{V_{M}^{//}} = q_{V_{Te}^{**}} = q_{Pb_i^{**}} = 2, q_{V_{M}^{////}} = 4.$$

Тут $A = \frac{2Z}{a^3}$, де a – параметр елементарної комірки, Z – число структурних одиниць в елементарній комірниці ($Z = 4$).

II. Результати та обговорення

Одержані кристалоквазіхімічні формули (2)–(6) дають можливість розрахувати концентрації точкових дефектів у катйонній та анійонній підґратках і вільних носіїв заряду (n , p) від складу та відхилення від стехіометрії.

2.1. Плюмбум телурид. Для n-PbTe із збільшенням надстехіометричного Плюмбуму (α) зростають значення холлівської концентрації (n_H), концентрації вільних носіїв заряду (n) та концентрації таких дефектів як одно- і двозарядні вакансії Плюмбуму (V_{Pb}^{\prime} , $V_{Pb}^{//}$), міжвузлові атоми Плюмбуму (Pb_i^{**}). При цьому концентрація двозарядних вакансій Телуру (V_{Te}^{**}) змінюється незначно. Зі зростанням величини диспропорціонування (δ) збільшується концентрація міжвузлового Плюмбуму, одно- і двозарядних вакансій Плюмбуму; значення холлівської концентрації носіїв заряду, а концентрації вільних носіїв струму та вакансій Телуру залишається практично без змін.

Відповідно для r-типу із зростанням вмісту надстехіометричного Телуру зростають холлівська концентрація носіїв заряду, концентрація вільних носіїв струму та концентрації одно- і двозарядних вакансій Плюмбуму і вакансій Телуру. При збільшенні величини диспропорціонування вакансій у катйонній підґратці зменшується холлівська концентрація носіїв заряду та концентрація вільних носіїв, зростають концентрації однозарядних вакансій Плюмбуму, а концентрації двозарядних вакансій Плюмбуму і Телуру залишаються без змін.

2.2. Станум телурид. На основі холлівських вимірювань та кристалоквазіхімічних даних проведено розрахунок кількості носіїв, що припадають на одну вакансію (n_H/N_v) із врахуванням відхилення від стехіометрії, визначені аналітичні залежності концентрації

вакансій V_{Sn}^{2-} і V_{Sn}^{4-} та холлівської концентрації носіїв струму n_H від вмісту телуру. Результати експерименту і розрахунків для станум телуриду представлені на рис. 2. Встановлено, що при лінійному зростанні концентрації дірок зі збільшенням вмісту телуру у межах ділянки гомогенності сполуки SnTe зростає концентрація вакансій. При цьому кількість носіїв, які припадають на одну вакансію ($n_H/N_{V_{Sn}}$) суттєво залежить від вмісту телуру (рис. 2). Якщо при незначному відхиленні від стехіометричного складу на боці телуру домінують чотиризарядні вакансії Стануму V_{Sn}^{4-} , то збільшення вмісту надлишкового телуру обумовлює зростання частки двозарядних вакансій V_{Sn}^{2-} (рис. 2).

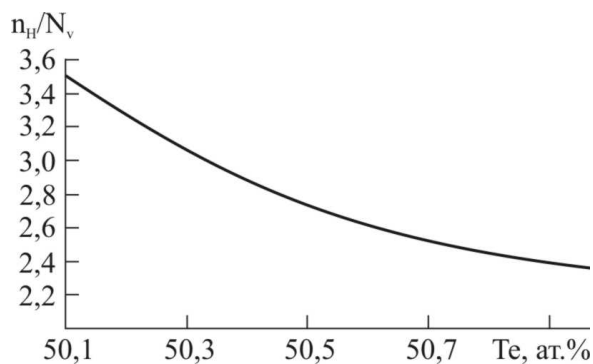


Рис. 2. Залежність кількості носіїв у SnTe, що припадають на одну вакансію Стануму ($n_H/N_{V_{Sn}}$) від вмісту телуру.

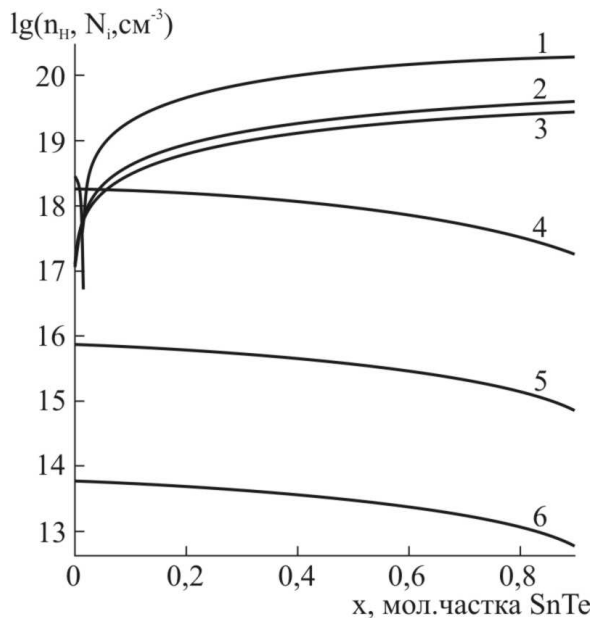


Рис. 3. Залежність холлівської концентрації (1 - n_H) та концентрації точкових дефектів (2 - V_M^{4-} , 3 - V_M^{2-} , 4 - V_{Te}^{2+} , 5 - Pb_i^{2+} , 6 - V_M^-) від складу (x) твердого розчину $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Величина вихідного відхилення від стехіометрії відносно Телуру в p-SnTe $\mu = 0,25$ ат. % Te.

2.3. Тверді розчини. У твердих розчинах n-PbTe-p-SnTe спостерігається конверсія провідності з n- на p-тип при малому вмісті станум телуриду (рис. 3–5). При цьому крива n-p-переходу зміщується в сторону збільшення вмісту SnTe для більшого значення відхилення від стехіометрії відносно Плюмбуму в базовій матриці n-PbTe (рис. 4) і в бік зменшення x при збільшенні вмісту надстехіометричного Телуру в базовій матриці p-SnTe (рис. 5). Залежність холлівської концентрації від складів вихідних сполук також представлена на просторовій діаграмі (рис. 6).

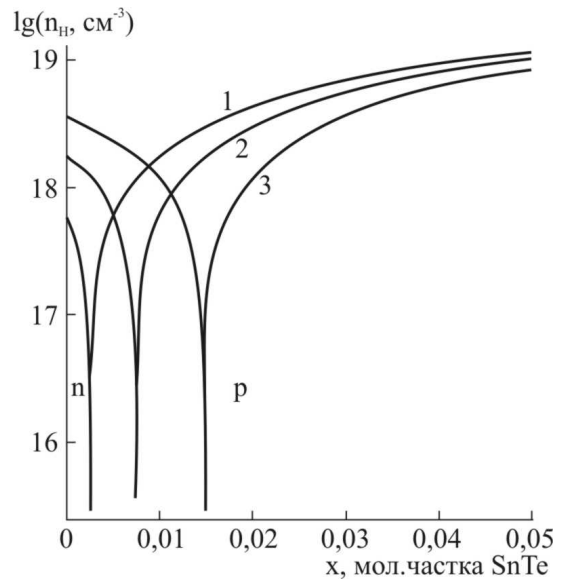


Рис. 4. Залежність холлівської концентрації (n_H) твердого розчину $Pb_{1-x}Sn_xTe$ від складу (x) для різного значення вихідного відхилення від стехіометрії відносно Плюмбуму в n-PbTe (α , ат. % Pb): 0,001 (1); 0,003 (2); 0,006 (3).

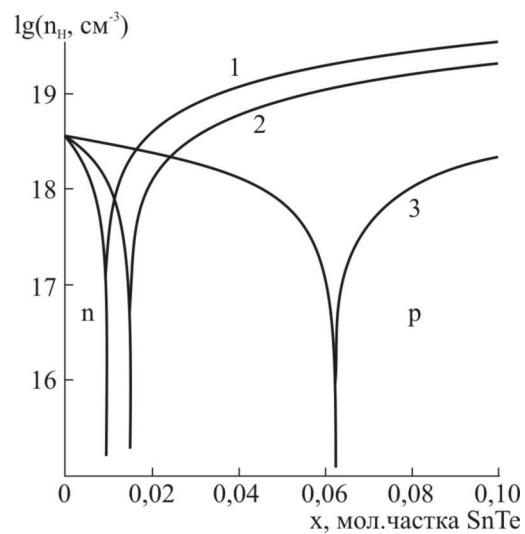


Рис. 5. Залежність холлівської концентрації (n_H) твердого розчину $Pb_{1-x}Sn_xTe$ від складу (x) для різного значення вихідного відхилення від стехіометрії відносно Телуру в p-SnTe (μ , ат. % Te): 0,45 (1); 0,25 (2); 0,05 (3).

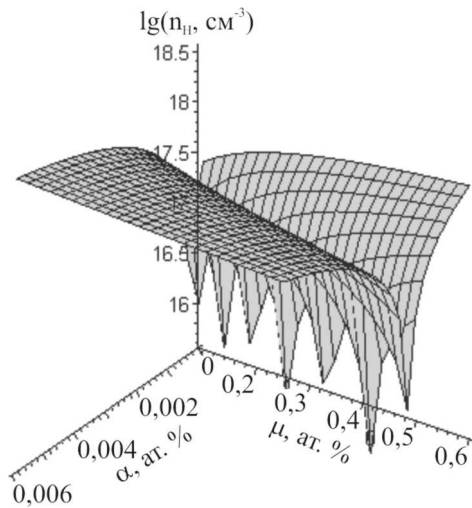


Рис. 6. Просторова діаграма залежності холівської концентрації (n_H) твердого розчину $Pb_{1-x}Sn_xTe$ від величин вихідного відхилення від стехіометрії в n - $PbTe$ (α) та p - $SnTe$ (μ).

Тверді розчини $Pb_{1-x}Sn_xTe$ на основі n - $PbTe$ мають складну залежність концентрації катйонних вакансій як від складу (x), так і відхилення від стехіометрії відносно Телуру (μ) (рис. 7–9). Так, для різних складів твердого розчину n - $PbTe$ - p - $SnTe$ при надлишку над стехіометрією Телуру в базовій матриці $SnTe$ до $\sim 0,35$ ат. % Te домінують чотиризарядні V_M^{4-} (рис. 7 – криві 1, 3, 5), то при більшому його вмісті – двозарядні вакансії V_M^{2-} (рис. 7 – криві 2, 4, 6). Останнє співвідношення між зарядовими станами цих точкових дефектів співпадає із відповідною залежністю для чистого p - $SnTe$ (рис. 2).

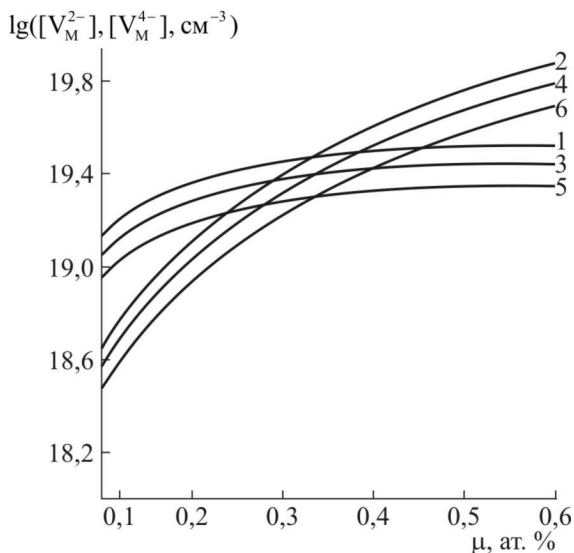


Рис. 7. Залежність концентрації катйонних вакансій (1, 3, 5 – V_M^{4-} , 2, 4, 6 – V_M^{2-}) твердого розчину $Pb_{1-x}Sn_xTe$ від величини вихідного відхилення від стехіометрії відносно Телуру p - $SnTe$ (μ) для складів (x): 0,6 (1, 2); 0,5 (3, 4); 0,4 (5, 6).

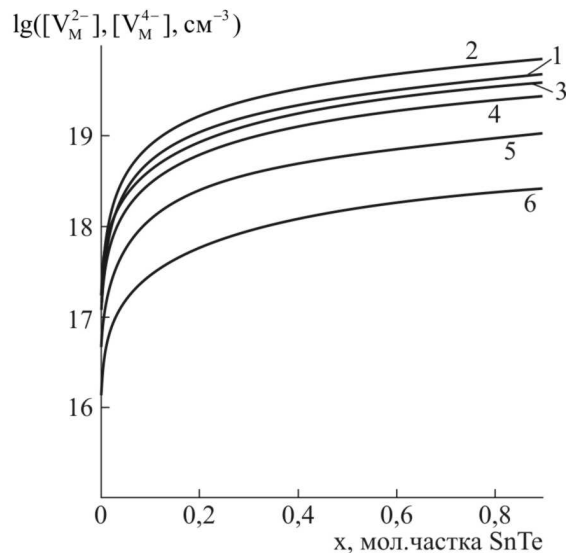


Рис. 8. Залежність концентрації катйонних вакансій (1, 3, 5 – V_M^{4-} , 2, 4, 6 – V_M^{2-}) від складу (x) твердого розчину $Pb_{1-x}Sn_xTe$ при величині вихідного відхилення від стехіометрії відносно Телуру в p - $SnTe$ (μ , ат. % Te): 0,45 (1, 2); 0,25 (3, 4); 0,05 (5, 6).

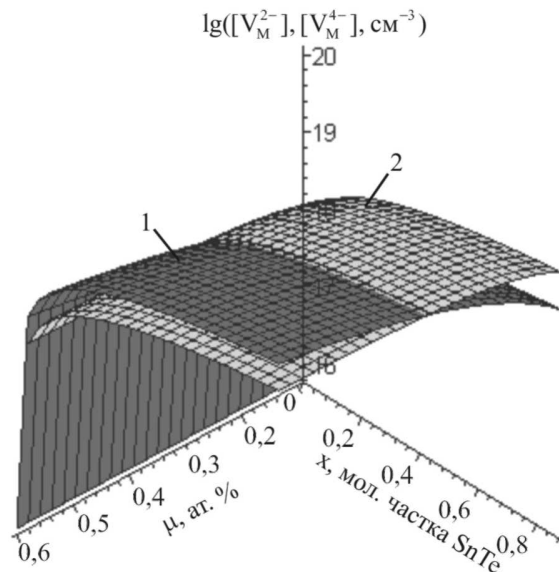


Рис. 9. Просторова діаграма залежності концентрації катйонних вакансій твердого розчину $Pb_{1-x}Sn_xTe$ від складу (x) та величини вихідного відхилення від стехіометрії відносно Телуру в p - $SnTe$ (μ): 1 – V_M^{2-} , 2 – V_M^{4-} .

Аналогічна залежність характерна і при зміні складу твердого розчину. Так, якщо при віхиленні від стехіометрії відносно Телуру $\mu = 0,25$ ат. % домінують чотиризарядні вакансії металу V_M^{4-} (рис. 8 – криві 3, 4), то збільшення вмісту $SnTe$ у твердому розчині призводить до зростання концентрації двозарядних катйонних вакансій V_M^{2-} (рис. 8 – криві 1, 2). Причому концентрація вакансій V_M^{2-} , V_M^{4-} зростає з ростом x для всіх

варіацій (рис. 7 – рис. 8).

Зауважимо, що концентрації інших точкових дефектів (V_{Te}^{2+} , Pb_i^{2+} , V_M^-) менші за величиною і спадають при зростанні x (рис. 3 – криві 4, 5, 6 відповідно).

Відзначені вище особливості поведінки вакансій у катйонній підґратці твердого розчину показово ілюструються на просторовій діаграмі (рис. 9).

Висновки

1. Проведена кристалоквазіхімічна аналіза дефектної підсистеми для нестехіометричного п्लомбум телуриду n - та p -типу провідності, станом телуриду та твердого розчину $Pb_{1-x}Sn_xTe$ на основі n - $PbTe$. Встановлено, що домінуючими точковими дефектами в даному випадку є дво- та чотиризарядні металічні вакансії.

2. Показано, що, якщо для малих значень відхилення від стехіометрії відносно Телуру (до 0,35 ат. % Te) домінують чотиризарядні катйонні вакансії, для більших його значень – двозарядні металічні вакансії. При цьому концентрація цих вакансій зростає на всьому діапазоні зміни складу твердого розчину.

3. Визначено умови реалізації термодинамічного n - p -переходу твердого розчину від величин вихідного відхилення від стехіометричного складу в n - $PbTe$ та p - $SnTe$.

4. Визначено залежності концентрації точкових дефектів для $Pb_{1-x}Sn_xTe$ на основі n - $PbTe$ із врахуванням диспропорціонування зарядового стану катйонних вакансій від складу.

Робота виконується в рамках проектів МОН України (державні реєстраційні номери 0109U007537, 0107U006768).

Література

1. **Алексеева Г.Т.** Концентрация дырок и термоэлектрическая эффективность твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe <Te>$ / Г.Т. Алексеева, М.В. Ведерников, Е.А. Гуриева, Л.В. Прокофьева, Ю.И. Равич // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34, № 8. – С. 935–939.
2. **Алексеева Г.Т.** Природа центров локализации дырок в халькогенидах свинца с примесью натрия / Г.Т. Алексеева, Е.А. Гуриева, П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева, Ю.Н. Равич // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31, № 5. – С. 528–532.
3. **Шперун В.М.** Телурид олова. Фізико-хімічні властивості. За заг. ред. Фреїка Д.М. / В.М Шперун, Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів. – Івано-Франківськ: Плай, 2002. – 250 с.
4. **Лисняк С.С.** Кристаллохимическая модель исследований в химии твердого тела // Неорганические материалы. – 1992. – Т. 29, № 9. – С. 1913–1917.
5. **Абрикосов Н.Х.** Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$ / Н.Х. Абрикосов, Л.М. Шалимова. – Москва: Наука, 1975. – 196 с.
6. **Parada N.J.** New model for vacancy states in $PbTe$ / N.J. Parada, O.W. Pratt // Phys. Rev. Lett. – 1969. – V. 22, № 5. – P. 180–182.
7. **Волков Б.А.** Электронная структура точечных дефектов в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ / Б.А. Волков, О.А. Панкратов // ЖЭТФ. – 1985. – Т. 88, № 1. – С. 280–293.
8. **Фреїк Д.М.** Зарядовий стан вакансій і власні точкові дефекти монотелуриду олова / Д.М. Фреїк, І.М. Іванишин, Л.Й. Межиловська // Фізика і хімія твердого тіла. – 2003. – Т. 4, № 4. – С. 700–706.

Фреїк Д.М. – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізики і хемії твердого тіла.

Туровська Л.В. – аспірант кафедри фізики і хемії твердого тіла.

Юрчишин Л.Д. – редактор журналу «Фізика і хемія твердого тіла».

Бойчук В.М. – кандидат хімічних наук, доцент.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Д.М. Фреїк, Г.Я. Гургула

Нестехіометричні точкові дефекти у кристалах цинк телуриду

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Запропоновано кристало-квазіхімічні формули для нестехіометричних та самолегованих кристалів р- і n-ZnTe. Розраховано концентрації дефектів, вільних носіїв заряду та холлівської концентрації від ступеня нестехіометрії та вмісту легуючої компоненти.

Ключові слова: цинк телурид, точкові дефекти, кристалохемія.

D.M. Freik, G.Ya. Gurgula

The Self-doping Point Defects an Crystals Tellurid of Zinc

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The crystal-quasichemical formulae of self-doping at the Crystals n-ZnSe:Se and-ZnSe:Zn are suggested. The dependence on point defects concentration, on free charge carrier concentration and Hall concentration of the degree of nonstoichiometry and impurities contents are calculated.

Key words: tellurid of zinc, point defects, crystal-chemical.

Стаття поступила до редакції 29.04.2010; прийнята до друку 28.05.2010.

Вступ

Цинк телурид – перспективний матеріал світлодіодних діодів з високою яскравістю [1]. Для розробки науково-обґрунтованої технології отримання матеріалу ZnTe необхідні достовірні відомості про їх дефектний стан. Монокристалічний ZnTe (з параметром ґратки $a = 0,61037$ нм) кристалізується у структурі сфалериту і є прямозонною напівпровідниковою сполукою з шириною забороненої зони 2,3 еВ при 300 К [1].

У системі Zn–Te (рис. 1) існує одна сполука ZnTe, яка топиться конгруентно за 1512 К і утворює вроджені евтектики зі своїми компонентами [1]. Ділянка гомогенності сполуки ZnTe повністю зміщена відносно Телуру і сягає 50,02 ат.%, що відповідає $\sim 10^{18}$ атом./см³ (рис.2) [2]. Крім того, згідно даних [3], виявлено також явну нестехіометрію відносно надлишку Цинку [4]. Це означає, що ZnTe у досліджуваному інтервалі температур є двосторонньою, а не односторонньою фазою, як вважалося раніше на основі даних електрофізичних вимірювань [2].

За квазірівновагових умов росту цих кристалів

далеко не завжди забезпечується пряма залежність їх фізичних властивостей від складу, оскільки, внаслідок ретроградного характеру лінії солідус на перетині Т–х (температура–склад) фазової діаграми (рис. 2), концентрація вільних носіїв визначається важко контрольованою взаємодією стехіометричних дефектів і легуючих (фонових) домішок.

Згідно високотемпературних досліджень ефекту Холла і провідності [5], домінуючими акцепторними дефектами є двозарядні вакансії цинку V_{Zn}^{2-} і міжвузловий телур Te_i^{2-} . Публікацій про донорні власні дефекти в цинк телуриді є обмежена кількість. Вважається, що донорний рівень з енергією йонізації 0,6 еВ, визначений за результатами люмінесценції і фотопровідності, відповідає двозарядним вакансіям телура (V_{Te}^{2+}) [5].

Метою роботи є дослідження точкових дефектів у нестехіометричному та самолегованому цинк телуриді за допомогою кристало-квазіхімічних формул, а також розрахунок концентрації переважаючих дефектів, основних носіїв та холлівської концентрації носіїв струму.

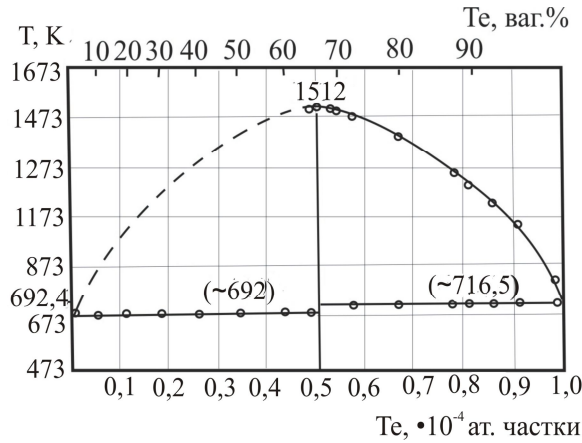


Рис. 1. Фазова T-x-діаграма рівноваги системи Zn-Te [2].

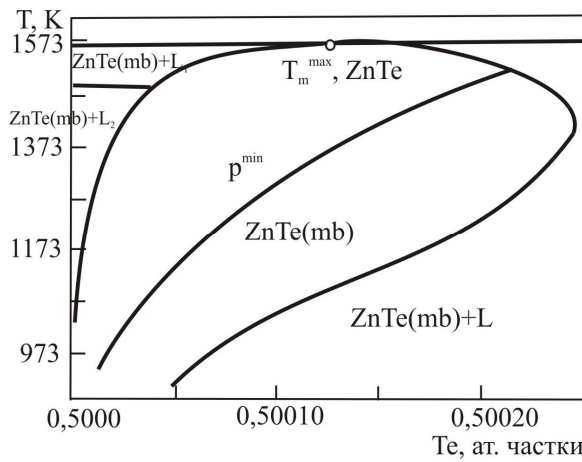
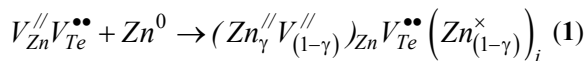


Рис. 2. Фазова T-x-діаграма рівноваги для ділянки гомогенності сполуки цинк телуриду [4].

I. Кристалоквазіхімічні формули

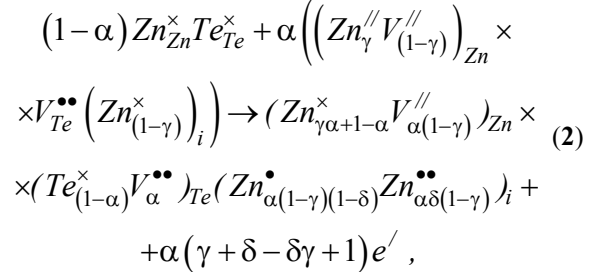
1.1. Нестехіометричний ZnTe. Кристалоквазіхімічні формули дають можливість опису дефектного стану сполуки із нестехіометрією в ділянці гомогенності. В основу методу покладено поняття про антиструктуру [6], якою для цинк телуриду є $V_{Zn}^{//}V_{Te}^{**}$, де $V_{Zn}^{//}$ і V_{Te}^{**} – двозарядна негативна вакансія цинку і двозарядна позитивна вакансія телуру. При цьому здійснюється суперпозиція кристалохімічної формули досліджуваної сполуки $Zn_{Zn}^{\times}Te_{Te}^{\times}$ із кристалоквазіхімічним кластером.

Кристалоквазіхімічне уявлення легуючого кластера для n-ZnTe (надлишок Цинку у межах ділянки гомогенності), за умови часткового (γ) заміщення Цинком вакансій у катйонній підґратці (Zn_{Zn}^{\times}) і утворення міжвузлового Цинку (Zn_i^{\times}), описується так:

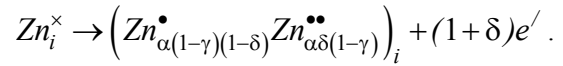


Тут Zn_{Zn}^{\times} , Te_{Te}^{\times} – Цинк і Телур у вузлах кристалічної ґратки, “ \times ” – нейтральний заряд, α – мольна доля легуючого компонента, e^- – концентрація електронів.

Кристалоквазіхімічна формула буде виглядати так:



де h^{\bullet} – концентрація дірок. Зауважимо, що тут враховано диспропорціонування (δ) зарядового стану міжвузлового Цинку Zn_i^{\times} :



У хемії вигідно використовувати мольні долі – кількість дефектів, які припадають на один моль речовини. Але у зонній моделі концентрацію електронів і дірок природно виражати числом частинок в одиниці об’єму, тобто у вигляді дійсних концентрацій. Враховуючи цю обставину, виразимо концентрацію дефектів (N) через їхні мольні долі α (β). Концентрація дефектів визначатиметься залежностями:

$$\begin{aligned} [V_{Zn}^{//}] &= A\alpha(1-\gamma), [Zn_i^{\bullet}] = A\alpha(1-\gamma)(1-\delta); \\ [V_{Te}^{**}] &= A\alpha; [Zn_i^{**}] = A\alpha\delta(1-\gamma); \\ n &= A\alpha(\gamma + \delta - \delta\gamma + 1), n_H = |n - p|. \end{aligned} \quad (3)$$

У нашому випадку рівняння електро-нейтральності матиме вигляд:

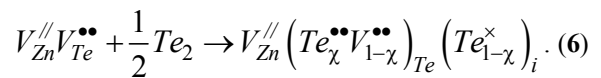
$$2[V_{Zn}^{//}] + n = [V_{Te}^{\bullet}] + [Zn_i^{\bullet}] + 2[Zn_i^{**}] + p, \quad (4)$$

а холлівська концентрація носіїв струму, з врахуванням (3) і (4), дорівнює:

$$n_H = 2[V_{Te}^{**}] + [Zn_i^{\bullet}] + 2[Zn_i^{**}] - 2[V_{Zn}^{//}]. \quad (5)$$

Тут $A = 2Z/a^3$, Z – число структурних одиниць (молекул) в елементарній комірниці ($Z=4$).

Аналогічно, кристалоквазіхімічний кластер p-ZnTe (надлишок Телуру у межах ділянки гомогенності):



Накладання кластера (6) на кристалохімічну формулу ZnTe за умови, що спектр точкових дефектів містить двозарядні вакансії Цинку $V_{Zn}^{//}$, двозарядні вакансії Телуру V_{Te}^{**} і двозарядні

міжвузлові атоми Телуру $[Te_i^{//}]$, приводить до наступного результату:

$$(1-\beta)Zn_{Zn}^{\times}Te_{Te}^{\times} + \beta V_{Zn}^{//}(Te_{\chi}^{\bullet\bullet}V_{1-\chi}^{\bullet\bullet})_{Te} \times \\ \times (Te_{1-\chi}^{\times})_i \rightarrow (Zn_{(1-\beta)}^{\times}V_{\beta}^{//})_{Zn} \times \\ \times (Te_{1-\beta+\beta\chi}^{\times}V_{\beta(1-\chi)}^{\bullet\bullet})_{Te} (Te_{\beta(1-\chi)}^{//})_i + \beta(1+\chi)e' . \quad (7)$$

Тут β – відхилення від стехіометричного складу відносно Телуру, χ – частка атомів телуру у міжвузлях. При цьому концентрація дефектів набуває такого значення:

$$\begin{aligned} [V_{Zn}^{//}] &= A\beta; [Te_i^{//}] = A(1-\chi); \\ [V_{Te}^{\bullet\bullet}] &= A(1-\chi); p = A\beta(1+\chi). \end{aligned} \quad (8)$$

Рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$2[V_{Zn}^{//}] + 2[Te_i^{//}] + n = p + 2[V_{Te}^{\bullet\bullet}], \quad (9)$$

а холівська концентрація:

$$n_H = 2[V_{Te}^{\bullet\bullet}] - 2[V_{Zn}^{//}] - 2[Te_i^{//}] \quad (10)$$

1.2. Процеси самолегуювання. Для випадку кристалів p-ZnTe:Te накладання кластера (6) на кристалоквазіхімічну формулу p-ZnTe (2) за умови, що спектр точкових дефектів містить двозарядні вакансії Цинку $V_{Zn}^{//}$, двозарядні вакансії Телуру $V_{Te}^{\bullet\bullet}$, однозарядні Zn_i^{\bullet} і двозарядні $Zn_i^{\bullet\bullet}$ міжвузлові атоми Цинку, приводить до наступного результату:

$$\begin{aligned} (1-x) [(Zn_{\gamma\alpha+1-\alpha}^{\times}V_{\alpha(1-\gamma)}^{//})_{Zn} \times \\ \times (Te_{(1-\alpha)}^{\times}V_{\alpha}^{\bullet\bullet})_{Te} (Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)}^{\bullet} Zn_{\alpha\delta(1-\gamma)}^{\bullet\bullet})_i + \\ + \alpha(\gamma + \delta - \delta\gamma + 1)e'] + x(V_{Zn}^{//}Te_{Te}^{\bullet\bullet}) \rightarrow \\ \rightarrow (Zn_{(\gamma\alpha+1-\alpha)(1-x)}^{\times}V_{\alpha(1-\gamma)(1-x)+x}^{//})_{Zn} \times \\ \times (Te_{(1-\alpha)(1-x)+x}^{\times}V_{\alpha(1-x)}^{\bullet\bullet})_{Te} \times \\ \times (Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)}^{\bullet} Zn_{\alpha\delta(1-\gamma)(1-x)}^{\bullet\bullet})_i + \\ + \alpha(\gamma + \delta - \delta\gamma + 1)(1-x)e' + 2xh^{\bullet}, \end{aligned} \quad (11)$$

де x – атомна частка надлишкового Телуру, α – мольна частка легуючого компонента, γ – частка атомів Цинку у катйонних вузлах, δ – диспропорціонування зарядового стану міжвузлового Цинку Zn_i^{\times} , e' – концентрація електронів, h^{\bullet} – концентрація дірок.

Концентрація дефектів визначатиметься залежностями:

$$\begin{aligned} [V_{Te}^{\bullet\bullet}] &= A\alpha(1-x); \\ [V_{Zn}^{//}] &= A(\alpha(1-\gamma)(1-x) + x); \\ [Zn_i^{\bullet}] &= A\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x); \\ [Zn_i^{\bullet\bullet}] &= A\alpha\delta(1-\gamma)(1-x); p = 2Ax; \\ n &= A\alpha(\gamma + \delta - \delta\gamma + 1)(1-x). \end{aligned} \quad (12)$$

Рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$2[V_{Zn}^{//}] + n = 2[V_{Te}^{\bullet\bullet}] + [Zn_i^{\bullet}] + 2[Zn_i^{\bullet\bullet}] + p, \quad (13)$$

а холівська концентрація носіїв:

$$n_H = 2[V_{Te}^{\bullet\bullet}] + [Zn_i^{\bullet}] + 2[Zn_i^{\bullet\bullet}] - 2[V_{Zn}^{//}] \quad (14)$$

Для кристалів p-ZnTe:Zn, накладаючи кластер $V_{Zn}^{//}V_{Te}^{\bullet\bullet}$ на кристалоквазіхімічну формулу p-ZnTe (7), за умови, що спектр точкових дефектів містить двозарядні вакансії Цинку $V_{Zn}^{//}$, двозарядні вакансії Телуру $V_{Te}^{\bullet\bullet}$ та двозарядні міжвузлові атоми Телуру $Te_i^{//}$, отримаємо:

$$\begin{aligned} (1-y) \left\{ (Zn_{(1-\beta)}^{\times}V_{\beta}^{//})_{Zn} (Te_{1-\beta+\beta\chi}^{\times}V_{\beta(1-\chi)}^{\bullet\bullet})_{Te} \times \right. \\ \left. \times (Te_{\beta(1-\chi)}^{//})_i + \beta(1+\chi)e' \right\} + y(Zn_{Zn}^{//}V_{Te}^{\bullet\bullet}) \rightarrow \\ \rightarrow (Zn_{(1-\beta)(1-y)+y}^{\times}V_{\beta(1-y)}^{//})_{Zn} \times \\ \times (Te_{(1-\beta+\beta\chi)(1-y)}^{\times}V_{\beta(1-\chi)(1-y)+y}^{\bullet\bullet})_{Te} \times \\ \times (Te_{\beta(1-\chi)(1-y)}^{//})_i + \beta(1+\chi)(1-y)h^{\bullet} + 2ye'. \end{aligned} \quad (15)$$

Концентрації дефектів будуть рівні:

$$\begin{aligned} [Te_i^{//}] &= A\beta(1-\chi)(1-y); \\ [V_{Zn}^{//}] &= A\beta(1-y); \\ [V_{Te}^{\bullet\bullet}] &= A(\beta(1-\chi)(1-y) + y); \\ p &= A\beta(1+\chi)(1-y); n = 2Ay. \end{aligned} \quad (16)$$

Рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$2[V_{Zn}^{//}] + 2[Te_i^{//}] + n = 2[V_{Te}^{\bullet\bullet}] + p, \quad (17)$$

а холівська концентрація:

$$n_H = \left| 2[V_{Te}^{\bullet\bullet}] - 2[V_{Zn}^{//}] - 2[Te_i^{//}] \right|. \quad (18)$$

II. Результати та обговорення

З отриманих кристалоквазіхімічних формул (1) – (17) можна визначити не тільки переважаючі типи точкових дефектів, але і залежності їх концентрацій від хемічного складу – величини відхилення від стехіометрії (α , β), вмісту легуючих елементів (Zn, Te) відповідно. Результати проведених розрахунків наведено на рис. 3-4. Так, зокрема, для кристалів n-ZnTe, домінуючими дефектами в яких є вакансії Телуру (V_{Te}^{**}) та міжвузлові атоми Цинку (Zn_i^{\bullet} , Zn_i^{**}), із збільшенням відхилення від стехіометрії (α) відбувається зростання усіх типів точкових дефектів та носіїв заряду (рис. 3, а). Для кристалів p-ZnTe, в якому домінують двозарядні вакансії Цинку ($V_{Zn}^{//}$) і Телуру (V_{Te}^{**}) та міжвузлові атоми Телуру ($Te_i^{//}$), збільшення відхилення від стехіометрії відносно Телуру (β) обумовлює зростання концентрації всіх дефектів та холлівської концентрації (рис. 3, б).

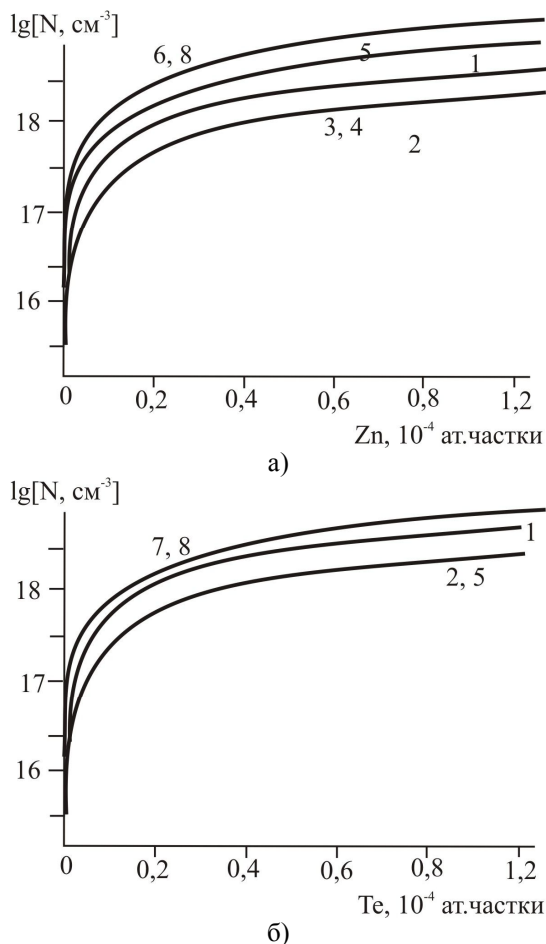


Рис. 3. Залежність концентрації переважаючих дефектів: $V_{Zn}^{//}$ (1), $Te_i^{//}$ (2), Zn_i^{\bullet} (3), Zn_i^{**} (4), V_{Te}^{**} (5), основних носіїв n (6), p (7) та холлівської концентрації n_H (8) у n-ZnTe (а) та в p-ZnTe (б) від відхилення від стехіометрії.

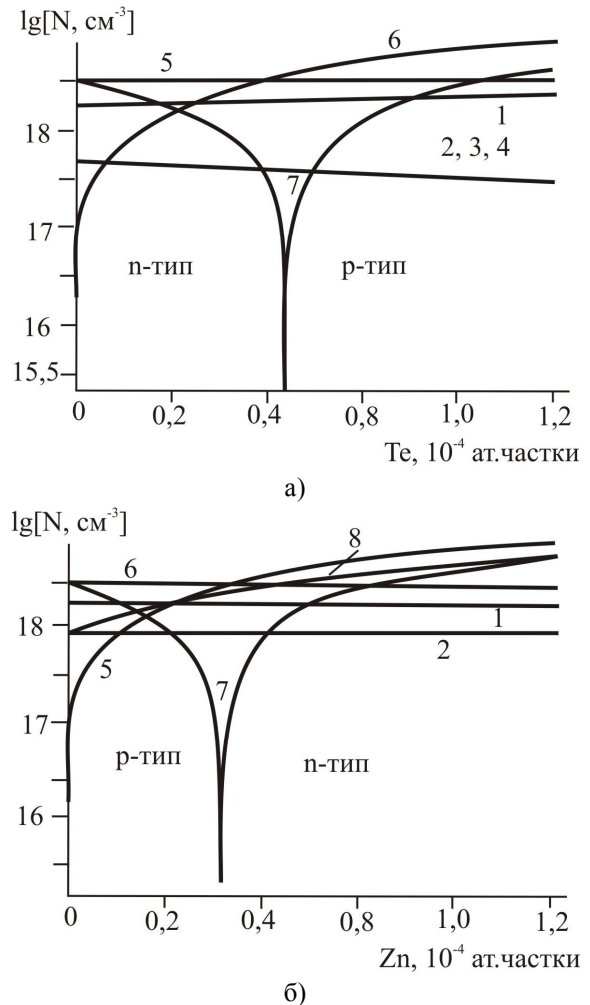


Рис. 4. Залежність концентрації переважаючих точкових дефектів $V_{Zn}^{//}$ (1), $Te_i^{//}$ (2), Zn_i^{\bullet} (3), Zn_i^{**} (4), V_{Te}^{**} (8), основних носіїв n (6), p (7) та холлівської концентрації n_H (8) у n-ZnTe:Te (а) від концентрації легуючого компонента [Te] ($\alpha=10^{-5}$ ат.частки, $\gamma=0,5$, $\delta=0,5$) та p-ZnTe:Zn (б) від концентрації [Zn] ($\beta=10^{-5}$ ат.частки, $\chi=0,5$).

Кристали n-ZnTe, самолеговані Телуром (рис. 4, а), при незначному вмісті Телуру (менше $0,42 \cdot 10^{-4}$ ат.частки) володіють n-типом провідності, за який відповідальними є двозарядні вакансії Телуру (V_{Te}^{**}). Із збільшенням концентрації Телуру відбувається повільне зменшення концентрації вакансій Телуру (V_{Te}^{**}) (рис.4, а, крива – 2) за рахунок їх “заліковування”. При цьому зростає концентрація вакансій Цинку ($V_{Zn}^{//}$) (рис.4, а – крива 1) і їх внесок у провідність матеріалу є домінуючим. При збільшенні вмісту Телуру концентрація електронів зменшується, відбувається конверсія провідності матеріалу з n- на p-тип і подальше зростання дірок (рис.4, а).

Аналогічно для кристалів p-ZnTe, самолегованих Цинком (рис. 4, б), при незначній концентрації (менше $0,3 \cdot 10^{-4}$ ат.частки) зберіга-

ється р-тип провідності, відповідальними за який є двозарядні вакансії Цинку ($V_{Zn}^{//}$) та міжвузлові атоми Телуру ($Te_i^{//}$). Збільшення вмісту Цинку зумовлює зменшення концентрації дірок та відбувається конверсія провідності матеріалу з р- на n-тип з подальшим зростанням концентрації електронів (рис. 4, б). Останнє обумовлено зменшенням вакансій Цинку ($V_{Zn}^{//}$).

Висновки

1. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули, які визначають дефектну підсистему як нестехіометричних, так і самолегованих кристалів цинк телуриду.

2. Показано, що для нестехіометричного ZnTe при збільшенні відхилення від стехіометрії відносно металу чи халькогену концентрація

власних дефектів і холлівська концентрація носіїв струму зростають.

3. Для самолегованих кристалів n-ZnTe:Te із збільшенням концентрації телуру має місце зменшення концентрації вакансій в аніонній підґратці, при цьому зростає концентрація вакансій Цинку і їх внесок у провідність матеріалу є домінуючим.

4. Для кристалів p-ZnTe:Zn із збільшенням вмісту Цинку концентрація дірок зменшується, відбувається конверсія провідності з р-типом провідності на n-тип і подальше зростання концентрації електронів.

5. Розраховано залежності концентрацій власних точкових дефектів, вільних носіїв та холлівської концентрації носіїв від величини відхилення від стехіометрії в n- і p-ZnTe, а також самолегованих кристалах n-ZnTe:Te і p-ZnTe:Zn.

Робота виконується в рамках наукового проекту МОН України (реєстраційний номер 0107U006768).

Література

1. **Медведев А.С.** Физика и химия соединений A^{II}B^{IV} / А.С. Медведев – Москва: Мир., 1970. – 624 с.
2. **Soxman E. J.** Hollow Crystals of Hexagonal ZnS //J.Appl. Phys. – 1963. – №4. – P.948.
3. **Аветисов И.Х.,** Геско Е.Н., Хариф Я.Л. // Тезисы докладов III Всесоюзной конференции “Материаловедение халькогенидных полупроводников”. – Черновцы, 1991. – С.54.
4. **Smith J.** A high temperature study of native defects in ZnTe. / Smith J. // J. Phys. Chem. Solids. Pergamon Press. – 1971. – V.32. – P.2201 – 2209.
5. **Морозова Н.К.** Сульфид цинка. Получение и оптические свойства // Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов – Москва: Наука, 1987. – 200 с.
6. **Лисняк С.С.** Кристаллоквазіхіміческая модель исследований в химии твердого тела / С.С. Лисняк // Неорганические материалы. – 1992. – Т. 32, №2. – С. 1913-1917.

Фреїк Д.М. – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізики і хемії твердого тіла.

Гургула Г.Я. – науковий співробітник Фізико-хімічного інституту.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

УДК 556.314:54(477+075.8)

О.М. Верста-Ядлош, М.В. Копилюк

Головні йони у водах Закарпаття

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Проведено опис вмісту карбонатаніонів, сульфатаніонів, хлориданіонів та гідрокарбонатно-натрієвих-, кальцієвих- чи карбонатнатрієвих асоціатів у водах Закарпатських джерел.

Ключові слова: мінеральна вода, джерело, свердловина, мінералізація, глибина, дебіт, температура, газовий склад, йонний склад, мікроелементи, породи, аналіза, розчин.

O.M. Versta-Yadlosh, M.V. Kopylyuk

The Basic Ions in Water of Zaccarpathian

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The review of concentration of carbonate anions, sulphate anions, chloride anions and hydrocarbonatenatrium, calcium or carbonatenatrium associates in water of Zaccarpathian has been researched.

Key words: mineral water, spring, borehole, mineralization, depth, debit, temperature, gas composition, ionic composition, microelements, sorts, analysis, solution.

Стаття поступила до редакції 15.04.2010; прийнята до друку 28.05.2010.

Вступ

На території України знаходиться більшість відомих у світі різновидів мінеральних лікувальних вод. Згідно з уявленнями про закономірності формування і поширення основних типів природних мінеральних вод, а також з особливостями лікувального використання їх на території України виділяються такі провінції мінеральних вод:

1. Вуглекислих вод ділянок молоді магматичної діяльності в регіоні внутрішніх Карпат.

2. Азотних, азотно-метанових і метанових вод артезіанських басейнів, крайових прогинів і складчастих зон. Ця найбільша провінція охоплює зону сірководневих вод, поширених уздовж західної окраїни платформи.

3. Радонових киснево-азотних вод у межах Українського кристалічного масиву.

У кожній провінції виділяються ділянки поширення основних типів мінеральних вод залежно від їхнього хемічного складу,

властивостей і лікувального значення. Критеріями віднесення мінеральних вод до певної провінції є:

а) загальний вміст розчинених речовин (загальна мінералізація вод);

б) йонний склад;

в) газовий склад і газонасиченість (розчинені і спонтанні гази);

г) вміст фармакологічно (терапевтично) активних мінеральних і органічних мікрокомпонентів;

д) вміст радону;

е) активна реакція (рН);

ж) температура.

Згідно із запропонованою В.В. Івановим та Г.Л. Невраєвим класифікацією мінеральних вод усі їх різновиди, які зустрічаються в Україні, діляться на дві групи:

1. Води без специфічних компонентів і властивостей, лікувальне значення яких визначається головним чином їх йонним складом і загальною мінералізацією.

2. Води специфічного складу, особливості лікувальної дії і використання яких визначаються

наявністю підвищених концентрацій біологічно активних компонентів. До цієї групи належать вуглекислі, сульфідні, радонові води, а також води з високим вмістом бромиду, йоду та органічних речовин. Мінеральні води цієї групи широко використовуються на курортах і в місцевих лікувальних закладах.

Мета роботи полягала в систематизації даних про мінеральні води Закарпаття карбонатного, сульфатного та хлоридного типів.

I. Мінеральні води карбонатного типу

Води, що віднесені до карбонатного типу, різносторонні як за мінералізацією, так і за йонним складом. Для в'яснення ролі окремих солей у підвищенні мінералізації вивчено співвідношення між вмістом солей у сухому залишку та ступенем мінералізації. Виявилось, що основними солями, що утворюють мінералізацію вод, являються гідрокарбонати натрію, магнію та кальцію, хлориди натрію, а вплив на мінералізацію вод карбонатного типу сульфатів натрію і хлоридів калію несуттєва.

Таким чином, серед вод карбонатного типу можна виділити групи, для яких визначальними будуть наступні співвідношення:

$$\frac{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2}{\text{NaCO}_3 + \text{NaCl}} > 1, \quad (1)$$

$$\frac{\text{NaHCO}_3}{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 + \text{NaCl}} > 1, \quad (2)$$

$$\frac{\text{NaCl}}{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 + \text{NaHCO}_3} > 1. \quad (3)$$

У той же час виявлено, що содові води формуються у вулканічних породах, пісковиках і глинистих відкладах. Вони відрізняються між собою ступінню мінералізації, газовим складом і кількістю специфічних мікрокомпонентів. Аналогічно води з переважанням у складі хлоридів натрію різко відмінні між собою мінералізацією, газовим складом, мікрокомпонентами і умовами виходу.

Води карбонатного типу за хемічним складом, літологічними і геохімічними умовами утворення поділені на шість груп. Гідрокарбонатні кальцієві води формуються в добре промитих флішевих відкладах Складчастої частини Карпат. Це є води, у яких переважають гідрокарбонати натрію – у вивержених і осадових породах різного ступеня промитості, хлоридні натрієві води карбонатного і хлоридного типів – в осадових породах, але на різних глибинах і в результаті різноманітних гідрохімічних процесів.

1. Гідрокарбонатні кальцієві води. Другим катіоном поперемінно виступають магній і натрій. Мінералізація вод цього складу не перевищує 3,0 г/л, газовий склад представлений різними кількостями вуглекислоти і сірководню – від слідів до 2,4 г/л і від слідів до 3 мг/л відповідно. Для вод цього складу характерний високий вміст купруму, цинку, мангану, феруму, кремнієвої кислоти.

Холодні вуглекислі води гідрокарбонатного кальцієвого складу відносяться до найбільш поширених в Закарпатті, особливо часто вони зустрічаються в Складчастих Карпатах і утворюють високодебітні родовища дуже смачної води, яку використовує населення для пиття.

У **Кросненській зоні** розташовані великі родовища: Голятин, Заньки, Латирка, Міжгір'я, Пилипець, Річка, Верхній Студений; у **Дуклянській** – Драчино, Костева Пастиль, Нелепіно; у **Рахівській** – Білин, Богдан-Луки, Нижній Бистрий, Кобилецька Поляна, Кваси; у **Мармарошській і Пісінській** – Драгово, Косівська Поляна, Костилівка, Рахів, Тарасівка, Широкий Луг, Вугілька.

У всіх тектонічних зонах ці води формуються у вапняках або терігенних породах, які містять карбонатний розчин у вигляді вапнякового цементу.

Формування вод з малою мінералізацією в ділянці інтенсивного водообміну проходить за активної участі атмосферних опадів. За даними І.Ф. Вовк у Закарпатті щорічно випадає 500 – 2000 мм опадів. Це води змішаного йонного складу з рН 4,5-7,5, які містять вуглекислоту і кисень (табл. 1).

Дощова вода, потрапляючи в ґрунт, збагачується CO_2 . При розчиненні в дощовій воді вугільна кислота дисоціює, швидко збільшуючи концентрацію H^+ . Під дією утвореної кислоти розпадаються алюмосилікати порід, з яких вимивається натрій, калій, кремній. Осадкові породи, особливо глинисті, мають компоненти морського походження – сульфати, хлориди, магній, кількість яких в породі залежить від ступеня його промитості. В результаті простого вимивання і хемічного розкладання осадкової породи появляються води – продукт первинного взаємозв'язку атмосферних опадів і породи. У порівнянні від атмосферних опадів вони більш лужні, в їх складі знаходяться магній, сульфати, кремнієва кислота, вміст яких постійно зростає. Добра водопроникність порід Складчастих Карпат сприяє проникненню в надра тих «первинних» вод і подальшому виходу їх на поверхню в іншому якісному складі.

Разом з цим відбувається збагачення води первинними, які утворюються в результаті розкладання породи. Для вод цієї групи характерні підвищення вмісту купруму, цинку, алюмінію, титану, мангану, феруму, кобальту, нікелю, кремнієвої кислоти.

Хемічний склад атмосферних опадів

Опади	Формула хемічного складу	CO ₂ , мг/л	O ₃ , мг/л
Дощ	M _{0,03} $\frac{\text{HCO}_3 \ 67 \ \text{Cl} \ 33}{\text{Na} \ 46 \ \text{Ca} \ 36 \ \text{NH}_4 \ 14 \ \text{K} \ 4}$ pH 5,7	13,2	0,96
Дощ	M _{0,01} $\frac{\text{HCO}_3 \ 67 \ \text{Cl} \ 33}{\text{Ca} \ 63 \ \text{Na} \ 13 \ \text{K} \ 12 \ \text{NH}_4 \ 12}$ pH 7,5	2,2	2,2
Дощ	M _{0,01} $\frac{\text{HCO}_3 \ 50 \ \text{Cl} \ 50}{\text{Ca} \ 65 \ \text{NH}_4 \ 35}$ pH 4,5	н/об	н/об
Дощ	M _{0,01} $\frac{\text{HCO}_3 \ 50 \ \text{Cl} \ 50}{\text{Ca} \ 65 \ \text{NH}_4 \ 35}$ pH 5,5	13,2	0,8
Дощ	M _{0,05} $\frac{\text{HCO}_3 \ 38 \ \text{Cl} \ 38 \ \text{SO}_4 \ 24}{\text{Ca} \ 43 \ \text{NH}_4 \ 39 \ \text{Na} \ 14 \ \text{K} \ 4}$ pH 5,4	8,8	0,6
Сніг	M _{0,04} $\frac{\text{HCO}_3 \ 44 \ \text{Cl} \ 44 \ \text{SO}_4 \ 12}{\text{Na} \ 32 \ \text{Ca} \ 24 \ \text{NH}_4 \ 24 \ \text{K}_9}$ pH 4,5	8,8	6,7
Сніг	M _{0,03} $\frac{\text{Cl} \ 46 \ \text{HCO}_3 \ 46 \ \text{SO}_4 \ 8}{\text{Ca} \ 58 \ \text{Mg} \ 15 \ \text{Na} \ 10 \ \text{NH}_4 \ 10 \ \text{K} \ 7}$ pH 5,5	13,2	5,1

2. Гідрокарбонатні натрієві води (групи 2, 3, 4). У складі більшості мінеральних вод карбонатного типу переважають гідрокарбонати натрію. Мінералізація вод коливається в межах 0,2 – 30,5 г/л. Максимальний відносний вміст гідрокарбонату натрію становить 92%. Вміст вуглекислоти досягає 3,6 г/л, азот, сірководень і метан становлять незначну частину.

3. Гідрокарбонатні натрієві води вулканічних порід (група 2). Є.К. Лазаренко, Е.А. Лазаренко та ін. виділяють три смуги розподілу вулканічних порід. Перша смуга прослідковується від річки Шопурки по річці Косовці, струмку Тростянець (північно-західна частина с. Кваси) до південно-західного схилу гори Петрос і правому берегу р. Чорний Черемош північніше Чивчинських гір. Ефузивні породи представлені спілітами, які чергуються з туфами в основі розділу, а в верхній частині – кератофірами, також чергуються з туфами. До вулканічних порід цієї смуги належать мінеральні води родовищ Богдан, Богдан-Луки, Говерла, Кобилецька Поляна, Косівська Поляна, Рахів, Пидил, Кваси.

Друга смуга віднесена до Драгово-Новосільської південної зони. Вулканічні породи залягають серед мергелів пухівської гряди і

представлені калієвими діабазами, які перемістилися з туфами і пухівськими мергелями.

Води цієї групи виявлені також серед інтрузивних порід району Варгедь, Вишково, Шаян, в південно-східній частині Вигорлат-Гітинської гряди (третя смуга).

Гідрокарбонатні натрієві води, належать до вулканічних порід, мають невисоку мінералізацію (до 6,7 г/л), в них перевищує вуглекислота з домішкою сірководню. Ці води багаті мікропервнями, мають підвищену кількість кремнієвої кислоти, Мангану, Феруму, Ніколу.

4. Гідрокарбонатні натрієві води піщаних відкладів (3 група) належать до відкладів лютської гряди Дуклянсько-Чорногірської тектонічної зони, представленим в основному піщаниками.

Порівняно висока для води такого складу мінералізація – до 30 г/л при вмісті гідрокарбонату натрію приблизно 90% – виводить ці води в число унікальних. У їх газовому складі встановлена більша кількість вуглекислоти з домішкою сірководню і Нітрогену. Із мікрокомпонентів переважають Літій, Калій, Купрум, Цинк, Барій, Бор, Алюміній, кремнієва кислота, Плюмбум, Молібден і Флуор (табл. 2).

Таблиця 2

Хемічний склад ґрунтових маломінералізованих вод карбонатного типу

Родовище	Формула хемічного складу	Вміст H ₂ SiO ₂ , мг/л
с. Дереновка	M _{0,2} $\frac{\text{HCO}_2 \ 86 \ \text{SO}_4 \ 12 \ \text{Cl} \ 12}{\text{Ca} \ 43 \ \text{Mg} \ 20 \ \text{Na} \ 32 \ \text{K} \ 6}$ pH 7,5	50,0
м. Виноградів	M _{0,2} $\frac{\text{HCO}_2 \ 86 \ \text{SO}_4 \ 10 \ \text{Cl} \ 4}{\text{Na} \ 50 \ \text{Ca} \ 33 \ \text{Mg} \ 17}$ pH 6,8	50,0
с. Цигановці	M _{0,03} $\frac{\text{HCO}_3 \ 94 \ \text{Cl} \ 5 \ \text{SO}_4 \ 1}{\text{Ca} \ 43 \ \text{Mg} \ 41 \ \text{Na} \ 5 \ \text{K} \ 6}$ pH 7,0	42,0

5. Гідрокарбонатні натрієві води глинисто-піщаникових відкладів (VI група).

Води, в складі яких перевищує гідрокарбонат натрію, винайдені також в відкладах Солотвинської і Чоп-Мукачівської впадини.

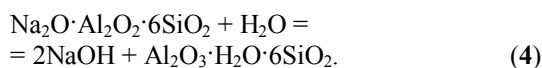
Води цього складу незначні і утворюють родовища: Білки, Боронява, Водиця, Верхне Водяне, Крива, Ганичі, Копашнево, Крайниково, Лумшори, Нанково.

Мінералізація вод досягає 2,6 г/л, переважає сірководень, вміст вуглекислоти незначний, води – слабокислотні. Із мікрокомпонентів містять літій, мідь, цинк, алюміній.

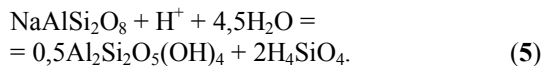
Таким чином, встановлені три групи вод гідрокарбонатного натрієвого складу, які формуються в різних геологічних, літологічних, гідродинамічних і кліматичних умовах.

При формуванні гідрокарбонатних натрієвих вод розглядаються процеси, пов'язані зі збагаченням їх йонами натрію і гідрокарбонатів. Експериментальні дослідження показали, що при взаємодії кварцового альбітофіра з водою за температури 723 К і тиску 58,9 МПа через 60-70 г знижується вміст SiO_2 в розчині і збільшується вміст Al_2O_3 і Na_2O .

Гідроліз натрієвого польового шпату можна представити наступним чином:



При взаємодії кислоти з вуглекислою виходить сода. І. Пачес на великому фактичному матеріалі показав процес обміну Na^+ альбіту на H^+ атмосферної води:



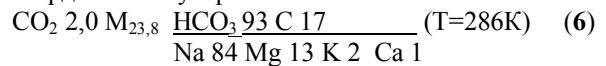
Е.В. Посохов на основі великої кількості польового матеріалу прийшов до висновку, що в тектонічних розломах гірські породи порушені, а це сприяє протіканню обмінних реакцій, в яких головна роль належить йонам водню, спостерігається хемічне вивітрювання. При хемічному вивітрюванні відбуваються реакції розпаду мінералів під впливом йонів водню, які проявляються у воді при розчиненні вуглекислоти.

Прослідкуємо етапи формування содових вод в умовах Закарпаття. Згідно з палеографічним дослідженням, в ранньому міоцені Складчаті Карпати кінцево становляться сушею. У більш ранній період тут накопичувались піщано-глинисті флішові відклади. Разом з ними збереглась незначна кількість морських вод. У континентальний період розвитку Складчатих Карпат відбувалася інфільтрація атмосферних відкладів, які розбавили, а в деяких місцях витіснили остаточні морські води, чому сприяли тріщини, гірськоутворюючі процеси.

Висока ступінь промитості порід, їх літологічний склад, переважна кількість

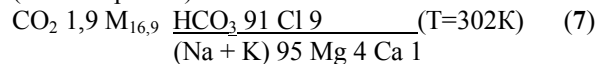
вуглекислоти при значних температурах і тисках приводять до хемічної зміни як осадових, так і вулканогенних порід, в руйнації чого в останніх генеруються води невисокої мінералізації, що складаються із гідрокарбоната натрію. У піщаниках, механічно і хемічно більш зруйнованих, ніж вулканічні породи, утворюються води того ж йонного складу, але більш високої мінералізації. Для вод обох груп характерні підвищення вмісту одних і тих же мікропервнів, але в піщаниках їх вміст вищий.

Аналогічними по складу і генезису, являються води, які формуються в других районах Карпат. Хемічний склад мінеральної води свердловини Зубер 1:



Згідно з дослідженнями Х. Свидзинського, утворення вод цього родовища зв'язано з товщиною магурських піщаників.

Води родовища Лоуни, які формуються в вивітрілій і тектонічно порушеній зоні гранітів, аналогічні водам II групи. Їх хемічний склад (М. Коларжова):



Складно відбуваються формування гідрокарбонатних натрієвих вод в Закарпатському прогині. За будовою і інтенсивністю водообміну це більш-менш промита ділянка, ніж Складчаті Карпати. Хоча в соляному складі вод, як і в попередніх двох груп, переважає гідрокарбонат натрію, за вмістом інших компонентів вони відрізняються. Води цього району мають незначний вміст вуглекислоти, низький середній вміст сірководню, хоча зустрічається у водах часто.

У більш промитих ділянках спостерігаються процеси хемічного розкладання порід, які підсилені вуглекислою, в менших кількостях, що просочуються із зон його генерації. Вторинними являються складні мікробіологічні та біологічні процеси, які сприяють появі у водах сірководню і в невеликих кількостях вуглекислоти.

6. Гідрокарбонатно-хлоридні натрієві води (IV група) зон розломів знайдені в Складчатих Карпатах.

Максимальна мінералізація вод цієї групи складає до 48,6 г/л з еквівалентною кількістю хлоридів і гідрокарбонатів, частіше в яких переважають йони хлору й натрію, вміст сульфатів дуже низький (6,6 мг/л). У газовому складі переважає більша кількість вуглекислоти з домішкою сірководню. Характерними для вод цієї групи є аномально висока кількість арсену, бору, амоніаку. Ці води багаті також літєм, ферумом, титаном, манганом, силіцієм тощо. Склад бромю і йоду, а також частота їх зустрічей значно вищі, ніж в других водах.

Таблиця 3

Середній вміст сульфатів і хлоридів у водах карбонатного типу, мг/л

Група вод	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
I	10,3	11,7
II	6,7	65,9
III	4,7	164,5
IV	6,6	2678,4
V	15,5	1396,5
VI	4,3	18,4

Вперше арсен був знайдений в родовищах Кваси, які розміщені в Рахівській тектонічній зоні. Води виведені джерелами і буровими свердловинами з максимальної глибини до 100 м. Виходи мінеральних вод належать до двох поперечних розломів, які проходять паралельно один одному по обох берегах р. Тиси. Водовмістимою є велика товща шару з більшістю піщаників – буркутова свита. Піщаники мають тріщини, які заповнені кальцитом, на поверхні якого знайдені жовто-червоні плями реалгару.

У Кросненській зоні води такого складу утворюють родовища Верхній Бистрий, Вучково, Майдан, Міжгір'я, Сойми. Їх виходи належать до розлому, який розділяє Грабовську і Лопушанську ділянку.

У північно-західній частині Дуклянсько-Чорногірської зони розміщені родовища Косторино, Ростіцька Пастиль, Сіль, Черногорова. Виходи мінеральних вод контролюються Велико-Березнянським розломом, водоносні чорні аргіліти і піщаники з товщиною піщано-глинистого шару в середній частині.

У 1983 р. в Ужгороді з глибини 1100 м було добуто хлоровану натрієву воду з температурою на виході 326 К, мінералізацією 47,6 г/л із метаморфічних сланців, кварцоподібних піщаників, вапняків. Також води добули із свердловини 5-Т.

Із збільшенням глибини промітість порід зменшується, сильніше проявляється вплив морського комплексу.

Просте промивання таких порід атмосферними водами приводять до появи слабосірководневих, мало і середньомінералізованих вод хлоридного натрієвого складу з незначною кількістю сірководню і малим набором мікропервнів. Термометаморфізм цих порід і його продукти різко збагачують циркулюючі тут води вуглекислою і гідрокарбонатами, хлоридами, амонієм, бором, кремнієвою кислотою і всіма тими компонентами, якими багаті водовміщуючі породи, міграції і збільшенню яких цей процес допомагає.

7. Хлоридні натрієві води (V група) розміщені в Закарпатському внутрішньому прогині. У Солотвинській впадині вони виходять на поверхню на родовищах Водиця, Ганичі, Липча, Руське Поле, Тербля, Тячево-Лазі. До сарматських відкладів Чоп-Мукачівської впадини належать родовища Баркасово, Мала Бігань та ін. Мінералізація вод невелика в середньому 3,5 г/л, в одному випадку доходить 19,4 г/л, в газовому складі переважає сірководень, вміст вуглекислоти невеликий, рН 6,7-7,9 (табл. 3).

II. Мінеральні води сульфатного типу

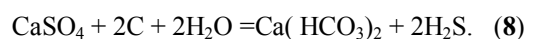
До сульфатного типу відносяться 19 проб мінеральних вод, розповсюджених тільки в Закарпатському прогині.

Найбільш цікаві у бальнеологічному відношенні води сульфатно-натрієвого підтипу відносяться до тріщинних андезито-базальтів Вигорлат-Гутинського берегу. Основне родовище розміщено в районі гори Синяк на розмитому боці давньої кальдери вулкану. Родовище розміщено в полі розвитку туфів і андезитобазальтових лав матековського комплексу. Ці утворення на значній площі району родовища піддане поствулканічним метасоматичним змінам за зонами тектонічних тріщин. У змінених породах у значній кількості відмічаються такі мінеральні новоутворення, як алуніт, карбонати кальцію, монтморилоніт, пірит, марказит, сидерит, флюорит та ін. Е.А. Лазаренко встановив, що процеси окиснення в змінених породах проходять до глибини 40-45 м. На глибині 150-250 м від поверхні знайдені змінні породи каолін-ангїдритової мінералізації, які мають значну кількість гіпсу і ангїдриту, тісно асоціюють з кальцитом.

У складі вод переважають сульфати кальцію, мінералізація 0,6-1,3 г/л, в газовому складі переважає сірководень (54-68 мг/л) при невеликій кількості вуглекислоти (0,2-0,3 г/л). У водах цього родовища знаходиться високий вміст титану (0,1-0,5 мг/л), фтору (1,6 мг/л) і невеликий – двохвалентного феруму (0,2-3,7 мг/л).

Літологічний склад водовмістимих порід і хемічний склад дозволяють нам представити подальший етап формування цих вод. Багаті киснем атмосферні опади, які фільтруються в глибині землі, окиснюють сульфїди, утворюючи сульфати феруму і сірчану кислоту. При взаємодії сірчаної кислоти з карбонатними породами утворюються сульфати кальцію і вуглекислота.

На глибині 200-300 м в анаеробних умовах проходить мікробіологічне відновлення сульфатів з участю органічного карбону за хемічною реакцією:



Джерелами С_{орг} можуть бути газові вуглеводи, які піднімаються по зонах тріщин із осадових відкладів похованих під вулканічними утвореннями Вигорлат-Гутинської гряди. Район Синяка знаходиться на продовженні Пієнінської зони, відомою газо- і нафтовиявленнями на Свалявській території.

Серед вод сульфатно-магнієвого підтипу можна виділити води родовища Олександріївка в Солотвинській западині. Їх виходи належать до Данилово-Олександрівського розлому. Води холодні з рН 6,1-7,4, мінералізацією 9,5-11,5 г/л. В одній із проб знайдена найбільш висока для Закарпаття вмістимість фтору (51,2 мг/л), літію (40 мг/л), а також калію, бромю, кремнієвої кислоти.

III. Мінеральні води хлоридного типу

Мінеральні води цього типу представлені 13 пробамі, частину яких отримали із свердловини глибиною 800-2700 м в Закарпатському прогині. В Чоп-Мукачівській впадині це площі Боржава, Гараздивки, Доробратово, Залужи, Лалово, Негрово, Росток, в Солотвинській – Добрянське, Новоселиця та ін.

Води хлоридного типу відрізняються високою мінералізацією, яка досягає 156,5 г/л незначною вмістимістю вуглекислоти і сірководню, мають в складі гази метану і азоту. Для них характерна велика кількість Калію, Купруму, Стронцію, Алюмінію, кремнієвої кислоти, Молібдену, Флуору, Бромю, Іоду, Купруму, Кобальту і Ніколу.

Для виявлення належності цих вод до седиментальних або окиснювання, розраховують характерні співвідношення – бромхлорне, магнійхлорне і натрійхлорне – за методами М.Г. Валяшко. За даними аналізу на Br^- , Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} йони знаходять залежності цих співвідношень ξ від концентрацій хлор-йона $\text{C}(\text{Cl}^-)$ [г/л]. За кривими $\xi = f[\text{C}(\text{Cl}^-)]$ проводять аналізу і відносять мінеральні води до певного типу. Так, аналіза розсолів морського типу за бромхлорним співвідношенням $\xi (\text{Br}^-/\text{Cl}^-) = f[\text{C}(\text{Cl}^-)]$ показує, що $\xi = 3 \cdot 10^{-3} = \text{const}$ в межах концентрацій Cl^- – йона $\text{C}(\text{Cl}^-) = 15 - 150$ г/л, а при $\text{C}(\text{Cl}^-) = 150$ г/л співвідношення $\xi (\text{Br}^-/\text{Cl}^-)$ різко зростає до $15 \cdot 10^{-3}$ і далі до $25 \cdot 10^{-3}$ під час зміни концентрації $\text{C}(\text{Cl}^-)$ від 150 до 250 г/л. Зліва і зверху від тієї кривої розміщені дані щодо розсолів, що збагачені бромом, справа і знизу – дані щодо розсолів, що об'єднані бромом в порівнянні з морською водою. Із дослідів М.Г. Валяшко витікає, що при випаровуванні морської води і кристалізації із неї солей бромю не утворює своїх мінералів, а, підмішуючись ізоморфно, осідає із всіма хлоридами.

Цей коефіцієнт розподілу бромю між кристалами і розчином менший одиниці. Це

означає, що в тверду фазу завжди захоплюється менше бромю, ніж залишається в розчині. Значить, всі розсоли окиснення бідніші за бромом, ніж маточні розчини, і на графіку будуть розміщені нижче і правіше від кривої $\xi = f(\text{C})$. Дослідники підкреслюють, що при окисненні відкладів галітової зони величина бромхлорного відношення рідко буде перевищувати 0,2-0,3.

Залежності $\xi (\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-) = f[\text{C}(\text{Cl}^-)]$ магнійхлорного співвідношення також характеризують співрозсоли морського типу. Ця залежність показує, що $\xi = 0,15 = \text{const}$ в межах концентрацій Cl^- – йона $\text{C}(\text{Cl}^-) = 50 - 150$ г/л, а при $\text{C}(\text{Cl}^-) = 150$ г/л співвідношення $\xi (\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-)$ різко зростає до 0,6 і далі до 1,0 під час зміни концентрації $\text{C}(\text{Cl}^-)$ від 150 до 250 г/л. Зліва і вверху від тієї кривої знаходяться фігуративні точки магнійхлорного відношення для розсолів, найбільш багатих, ніж морська вода. Розчини окиснення будуть попадати в ділянку розсолів, більш бідних на Магній.

Залежності натрій хлорного співвідношення $\xi (\text{Na}^+/\text{Cl}^-) = f[\text{C}(\text{Cl}^-)]$ теж характеризує розсоли морського типу. Ця залежність показує, що $\xi (\text{Na}^+/\text{Cl}^-) = 0,85$ в межах концентрацій $\text{C}(\text{Cl}^-) = 15 - 150$ г/л, а при $\text{C}(\text{Cl}^-) = 150$ г/л співвідношення $\xi (\text{Na}^+/\text{Cl}^-)$ різко спадає до 0,3 і далі до 0,02 під час зміни концентрації $\text{C}(\text{Cl}^-)$ від 150 до 250 г/л.

На кривій залежності $\xi = f(\text{C})$ розміщені точки, які характеризують розсоли морського типу, точки вище і правіше кривої позначають води, більш багаті натрієм, і це співвідношення для таких вод і розсолів буде більше, ніж для морської води. Лівіше і нижче цієї кривої знаходяться точки для води з більш низьким значенням співвідношення ξ . Точки для води обезлужування будуть завжди вище і правіше цієї кривої, оскільки морські відложення представлені головним чином хлористим натрієм.

Розміщення фігуративних точок на даних графіках підтверджують, що всі води хлоридного типу являються водами обезлужування. Висока засоленість порід Солотвинської впадини не викликає сумнівів. Наше заключення підтверджує аналіза ізотопного складу водню і кислот розсолів.

Висновки

Проведено опис вмісту карбонатаніонів, сульфатаніонів, хлориданіонів та гідрокарбонатнатрієвих-, кальцієвих- чи карбонатнатрієвих асоціатів у водах Закарпатських джерел.

Література

1. **Алекин О.А., Моричева Н.П.** К изучению сорбции микроэлементов карбонатной системы природных вод // Докл. Ан СРСР. – 1960.
2. **Бабинец А.Е., Гордиенко Е.Е., Денисова В.Р.** Лечебные минеральные воды и курорты Украины. – Київ: Наук. думка, 1963. – 165 с.

3. **Бабинец А.Е., Мариус В.И., Койнов И.М.** Минеральные и термальные воды Советских Карпат. – Київ: Наук. думка, 1978. – 157 с.
4. **Билак С.П., Кирей Е.Я., Чекотило В.М.** Микроэлементы в минеральных водах Закарпаття // Микроэлементы в медицине: Материалы Первой Всесоюзной науч. конф. – Ивано-Франковск, 1969.
5. **Билак С.П., Кирей Е.Я., Чекотило В.М.** Физико-химическая характеристика минеральных вод Закарпаття // Материалы итоговой науч.-практ. конф. Одесского НИИ курортологии. – Київ: Здоров'я, 1970.
6. **Билак С.П.** Геохимия минеральных вод Закарпаття // Материалы XI конгр. КУГА. – Київ: Наук. думка, 1970.
7. **Бикова Л.М., Сочка А.А., Тронь Г.Л.** Курорты Закарпаття. – Київ: Здоров'я, 1977.
8. **Валяшко М.Г.** Основы геохимии природных вод // Сб. науч. ст. – Москва, 1971.
9. **Вартамян Г.С.** Месторождение углекислых вод горно-складчатых регионов. – Москва: Недра, 1977.
10. **Войнар А.О.** Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. – Москва: Высш. шк., 1960.
11. **Горев Л.М., Пелешенко В.И., Хильчевський В.К.** Гідрохімія України: Підручник.
12. **Государственные стандарты союза ССР.** Вода питьевая. Методы анализа. Изд. Официальное. – Москва, 1984.
13. **Иванов В.В., Невраев Г.А.** Классификация подземных минеральных вод. – Москва: Недра, 1964. – 168 с.
14. **Колодий В.В., Койнов И.М.** Происхождение подземных вод Карпатського региона в свете изотопных исследований // Резюме докл. XII конгр. Карпато-Балкан. геол. асоц. – Бухарест, 1981.
15. **Крайнов С.Р.** Геохимия редких элементов в подземных водах. – Москва: Недра, 1973.
16. **Крайнов С.Р., Королькова М.Х.** Распространение лития в подземных минеральных водах // Бюл. научн.-техн. информ. – Москва: ОНТИ ВИЭМС, 1960.
17. **Красничева В.В.** О накоплении бора в минеральных водах в результате выделения его из осадочных пород // Пробл. гидрогеологии: Сб. научн. ст. – Москва, 1960.
18. **Лазаренко Е.О.** Метасоматичні утворення у вулканічних породах Закарпаття. – Львів: Вид. Львів. ун-ту, 1960. – 140 с.
19. **Лазаренко Е.К., Лазаренко Э.А.** Минералогия Закарпаття. – Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1963. – 612 с.
20. **Мищенко В.М.** Минеральные источники Закарпаття. – Ужгород: Закарпатское областное изд-во, 1956. – 59 с.

Верста-Ядлош О.М. – кандидат хімічних наук, доцент катедри теоретичної та прикладної хемії.
Копилюк М.В. – викладач хемії Рахівської філії.

Рецензент

Лучкевич Є.Р. – кандидат хімічних наук, доцент катедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

УДК 547.791.8

О.М. Дуда¹, І.Ю. Костів¹²

Збагачення каустифікованого доломіту активним магній оксидом

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна
²Державний науково-дослідний інститут галургії, м. Калуш

Приведені результати дослідження процесу каустифікації природного доломіту за різних температур та тривалости процесу. Визначені оптимальні умови проведення каустифікації та збагачення доломіту, необхідного для одержання магній оксиду. Визначено йонний склад утворених при цьому водних розчинів солей, основного продукту та неперероблених залишків.

Ключові слова: каустичний доломіт, збагачення, магній оксид.

О.М. Duda¹, I.Yu. Kostiv¹²

Concentration of Magnesium Oxide on the Caustic Dolomite

¹Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine
²The State Scientific Research Institute of Gallurgy, Kalush

The brought results over of research of process of synthesise of natural dolomite at different temperatures and duration of process. Certain optimal terms of realization of synthesise dolomite, necessity are for the receipt of magnesium oxide. Determined ionic composition of foods, solutions and solids.

Key words: caustic dolomite, concentration, magnesium oxide.

Стаття постуила до редакції 14.04.2010; прийнята до друку 14.05.2010.

Вступ

У процесі діяльності підприємств з виробництва мінеральних добрив, зокрема калійних фабрик, виникають завдання утилізації хлоридмагнієвих відходів. На калійних підприємствах, які переробляють карналітові руди постає питання утилізації хлормагнієвих відходів, зокрема на Калуському та Стебницькому калійних виробництвах, бо величезна маса хлормагнієвих відходів карналітового виробництва не знаходить застосування.

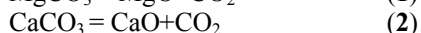
З таких розсолів карналітового виробництва частково електролітичним методом виділяють чистий магній та хлор, а також натрій хлорид. Але на сьогодні величезна маса цих розсолів не утилізується так, щоби повністю розв'язати економічну та екологічну складову цієї проблеми.

Щоби не забруднювати навколишнє середовище та не втрачати величезну масу цінних компонентів цих розсолів, у даний час гостро стоїть питання пошуку нових методів утилізації хлормагнієвих відходів. Зокрема можна використовувати ці відходи при виробництві високочистого магній оксиду.

Мета та завдання дослідження полягали в одержанні вискодисперсного магній оксиду доломітовим методом з хлормагнієвих відходів калійних виробництв з використанням мінімальної кількості промивних вод.

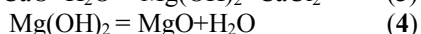
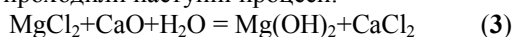
I. Експериментальна частина

За температури, що перевищує 1073 К природний доломіт розкладається на оксиди магнію та кальцію за такими схемами:



Одержаний за різних умов магній оксид (каустичний доломіт), має різну хемічну активність. Під час термічної обробки доломіту за температури, що перевищує 1173 К, утворюється каустифікована форма, яка інертна з боку магній оксиду, так як останній втрачає активність до гідролізу водою та реакцій із сольовими системами. Отже, високотемпературний магній оксид, утворений в результаті спікання за температур, що перевищують 1273 К, є індиферентний, а пасивність його зростає із збільшенням температури спікання. Промислове значення такі продукти знаходять у виробництві вогнетривких матеріалів. Тому, для хемічних синтезів та інших галузей народного господарства, а також медицини практичне значення має високочистий магній оксид, одержаний при значно нижчих температурах, який має високу активність до гідролізу та адсорбції, а також різних хемічних перетворень.

Для обробки природного доломіту та виділення концентрованого магній оксиду проводили термообробку при 1173 К на протязі 2 год. для активізації побічного процесу розкладу кальцій карбонату, а тим самим більш повного використання сировини та зменшення масової частки твердих нерозчинних у воді відходів. Після самовільного охолодження каустифікованої форми, змішували її з холодним розчином магній хлориду з концентрацією 25%, інтенсивно перемішували суспензію до утворення рівномірної пасти на протязі кількох хвилин та піддавали термообробці в муфельній печі за температури 873 К на протязі 2 год. Внаслідок цього проходили наступні процеси:

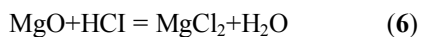


Проведено дослідження конверсії магній хлориду в гідроксид за нижчих температур в інтервалі від 473 до 873 К, однак за температури термообробки нижче 773 К фільтрат, після промивки продукту, стає каламутний і дає слаболужну реакцію середовища.

Однак, слід врахувати те, що залишковий магній хлорид за температури вище 873 К розкладається за реакцією:



Це дає додаткові можливості концентрування магній оксиду, але при контакті з водяною парою хлороводень утворює агресивне середовище та сприяє регенеруванню одержаного продукту у вихідний магній хлорид. Тому, для зміщення рівноваги вправо, необхідно кількісно видаляти водяну пару та хлороводень із системи за процесом:



Відповідно обрано температуру конверсії 873 К. За такої температури кальцій гідроксид у

повній мірі конвертується надлишком магній хлориду до кальцій хлориду, фільтрат, після промивки продукту, є прозорий (з кожним підвищенням температури стає прозорішим) і дає нейтральну реакцію середовища.

При наявності в комбінованих розсолах значної концентрації магній сульфату враховуємо процес:



Таким чином, збагачуємо доломіт, каустифікований за температури 1173 К, магній оксидом безпосередньо з розчинів магнієвих солей.

Каустифікацією природного доломіту масою 460 г одержали активовану форму масою 376 г, яка містить значний відсоток за масою магнію в перерахунку на оксид, а також кальцію у формі оксиду, при цьому загальна втрата маси становить 84 г або 18%. Після термообробки за температури 873 К з хлоридом, та в деякій мірі, сульфатом, доломіт збагачується магній оксидом за рахунок конверсії кальцій оксиду в хлорид та сульфат.

Для розділення магній оксиду та розчинних солей і непрореагованих карбонатів магнію та кальцію враховуємо те, що магній оксид розчиняється в гарячій воді. Тому, попередньо піддавши подрібненню до фракції 0,3 мм, його змішували з гарячою дистильованою водою та інтенсивно перемішували, після цього давали відстоюватися деякий час до появи чіткої межі розділу фаз. Нерозчинні карбонати та домішки сірого кольору відразу осаджуються в нижній, більш низькодисперсний шар. Основний суспензійний високодисперсний шар магній оксиду був білого кольору і в значній кількості займав верхній шар. Відділяли верхній шар і промивали його на фільтрі під вакуумом до негативної реакції фільтрату на хлорид-йони. Проводили кількісний аналіз кальцій хлориду в промивних водах. Оскільки кальцій хлорид у розчині не гідролізується, то реакція промивних вод нейтральна. За наявності в розчині магній хлориду реакція буде слабокислою.

Для аналізу промивних вод застосовували метод комплексонометрії, де стандартним розчином був ЕДТА динатрію (комплексон III). Метод був використаний для визначення суміші йонів кальцію і магнію при їхній спільній присутності в розчині за допомогою індикатора еріохрому чорного Т, а також буферного розчину амоніяка. Для окремого визначення йонів кальцію використаний той же титрант при допомозі індикатора мурексиду з хлористим натрієм та концентрованого їдкого натру.

II. Результати та обговорення

Хлорид-йони визначили за методом Мора за допомогою стандартного розчину нітрату срібла та індикатора хромата калію. Кількість та

концентрація кальцій хлориду у фільтратах, після промивання продуктів одержаних за різних температур, вказана у табл. 1, а залежність даної концентрації від температури одержання продукту – на рис. 1 і 2.

Пасту магній гідроксиду розчинили гарячою водою, підкисленою сильно розведеною хлоридною кислотою до рН 5,5–6, для визначення кількості магнію. Кількісний склад суспензійного шару оцінювали за методом комплексонометрії, за методикою спільного визначення кальцію і магнію в розчині при їх спільній присутності, нехтуючи окремим визначенням кальцію.

Низькодисперсний осад, в який входять карбонати, був визначений гравіметрично. У кислому середовищі осадили кальцій за

допомогою оксалату амоніака, осад розчинили в сірчаній кислоті та визначили перманганометрично. Магній визначили з попереднього фільтрату від осадження кальцію: в кислому середовищі при допомозі розчину амоніака осажували йони магнію гідрофосфатом амоніака. Осад термообробили за 1273 К і зважували. Йонний склад одержаних продуктів приведений в табл. 2 та 3.

Таким чином, розділено магній оксид у вигляді гідрату та тверду нерозчинну фазу, а високорозчинні солі відмиті перед цим холодною водою, після цього термічним розкладом за температури 773 К з одержаного гідроксиду видалено воду.

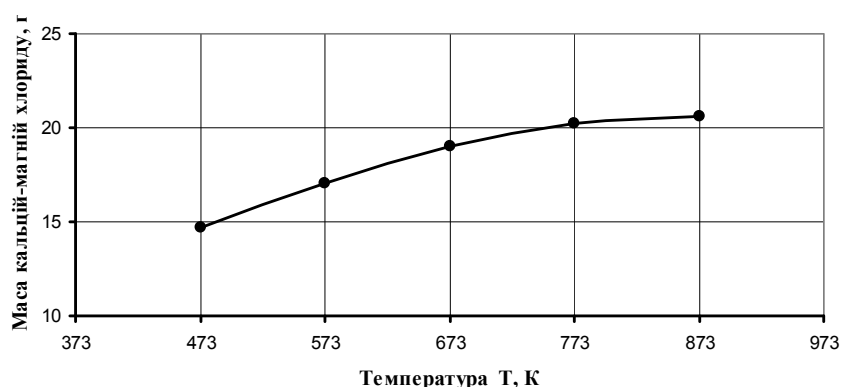


Рис. 1. Залежність маси кальцій хлориду в промивних водах збагаченого каустичного доломіту від температури (460 г доломіту + 17,6 г магній хлориду).

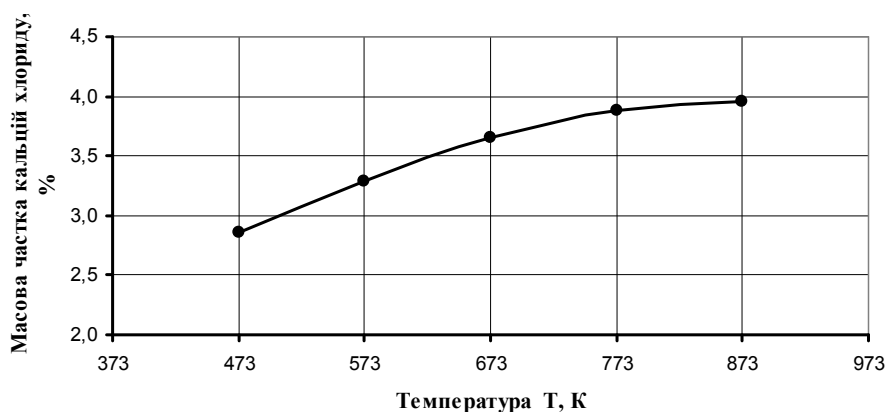


Рис. 2. Залежність концентрації кальцій хлориду в промивних водах збагаченого каустичного доломіту від температури.

Таблиця 1

Маса (в грамах) і концентрація кальцій хлориду в фільтраті після промивання продукту, одержаного за різних температур при витратах доломіту масою 460 г та магній хлориду масою 17,6 г

Т, К	473	573	673	773	873
Вміст, г CaCl ₂	14,7	17,03	19,02	20,2	20,6
Масова частка, % CaCl ₂	2,86	3,29	3,66	3,88	3,96

Таблиця 2

Склад каустичного доломіту та продуктів термообробки збагаченого доломіту, %

T, K	Ca (CaO) (в рідкій фазі)	Mg (MgO) (в рідкій фазі)	Ca (CaCO ₃) _{тв.}	Mg (MgCO ₃) _{тв.}
Каустичний доломіт				
1173	5,2	15,5	26,8	6,5
Суспензія каустифікованого за 1173 К доломіту з 25%-вим розчином магній хлориду				
873	0	20,7	26,8	6,5

Таблиця 3

Склад (в грамах) каустичного доломіту та продуктів термообробки збагаченого доломіту при витратах 460 г доломіту та 17,6 г магній хлориду

T, K	Ca (CaO) (в рідкій фазі)	Mg (MgO) (в рідкій фазі)	Ca (CaCO ₃) _{тв.}	Mg (MgCO ₃) _{тв.}
Каустичний доломіт				
1173	10,4	31	95,6	27,3
Суспензія каустифікованого за 1173 К доломіту з 25%-вим розчином магній хлориду				
873	0	41,4	95,6	27,3

Висновки

1. Знайдено, що каустичний доломіт одержаний за температури вище 1173 К містить значну кількість активного магній оксиду. Крім цього, частина кальцію за такої температури переходить з карбонатної форми в оксидну і, таким чином, відкривається можливість замістити такий кальцій з оксиду на магній і, тим самим, збагатити продукт магній оксидом, введенням у систему концентрованого розчину хлориду чи сульфату магнію та повторній термообробці за 873 К.

2. Виявлена необхідна кількість магнієвих солей в розчинах, які вводяться в систему для збагачення активним магній оксидом одержаного продукту еквівалентна кількості перетвореного кальцій карбонату з доломітової сировини в кальцій оксид і не залежить від кількості інших можливих побічних продуктів у процесі

паралельних перетворень сполук, що присутні в природному доломіті під час термообробки за високих температур.

3. Для одержання високочистого активованого магній оксиду раціонально використовувати розчини, в яких домінує магній хлорид над сульфатом, оскільки в процесі перетворень утворений кальцій хлорид легше відмити від оксидного субстрату, ніж малорозчинний сульфат, який у великих кількостях міг би забруднювати кінцевий продукт.

4. Проводити термообробку каустичного доломіту з розчином магній хлориду доцільніше за температури 873 К, оскільки за нижчих температур фільтрати, після промивання продукту, каламутні та забруднені, ймовірно, непрореагованим кальцій гідроксидом, а за вищих температур – відкривається ймовірність конверсії самого магній хлориду з водяною парою в хлороводень, і, як наслідок хлорування продукту – магній оксиду.

Література

1. Кузнецов А.М. Производство каустического магнезита. – Москва: Промстройиздат, 1948.
2. Крешков А.П. Основы аналитической химии. – Москва: Химия, 1970. – Т. 2. – 456 с.
3. Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. – Ленинград: Химия, 1970.
4. Зубович И.А. Неорганическая химия. – Москва: Высшая школа, 1989.
5. Эйдензон М.А. Магний. – Москва: Металлургия, 1969.

Дуда О.М. – аспірант кафедри органічної та аналітичної хемії.

Костів І.Ю. – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хемії, директор державного підприємства «Науково-дослідний інститут галургії».

Рецензент

Беженар В.П. – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

УДК 547.587.51: 547. 491

О.М. Ядлош-Верста, В.В. Левінський

Кванто-хімічні розрахунки величин порядків π -зв'язків у ланцюзі барвників, одержаних на основі четвертинних солей перхлоратів 1-Алкіл(Арил)-3,4-диметилхінолінію з N-етилхіноліном

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Розраховано величини порядків π -зв'язків у монометиновому ланцюзі синтезованих 1-Алкіл(арил)-3,4-диметил-4-[p-N¹-етилхіноліно]хіноліній перхлоратів та величини порядків π -зв'язків між атомом нітрогену та алкільними чи арильними замісниками біля позитивно зарядженого атома нітрогену у хіноліновому ядрі четвертинних солей хінолінію, а також величини порядків цих же зв'язків між незарядженим нітрогеном хінолінового ядра введеного за реакцією конденсації між четвертинними солями перхлоратами 1-алкіл(арил)-3,4-диметилхінолінію та 4-метилхіноліній йодиду відповідно до правила Порай-Кошиця у 4-положення хінолінового ядра солей перхлоратів 1-алкіл(арил)-3,4-диметилхінолінію.

Ключові слова: порядок зв'язку, монометини, етилхіноліни, четвертинні солі хінолінію, перхлорати диметилхінолінію.

O.M. Yadlosh-Versta, V.V. Levinsky

Quantum-Chemical Calculation of the Values of Orders π -bonds in the Chain of Dyes Derived based on Quaternary Salts of Perchlorate 1-Alk(Ar)-3,4-dimethylquinoline with N-ethylquinoline

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The values of orders π -bonds in the chain monomethyn synthesized 1-Alk(aryl)-3,4-dimethyl-4-[p-N¹-ethylquinoline] quinoline perchlorate and size of order π -bonds between nitrogen atom and alkyl or aryl substituents at the positively charged nitrogen atom in the quinoline nucleus of quaternary salts quinoline have been calculated. The values of orders the same bonds between uncharged nitrogen of quinoline nucleus imposed by the condensation reaction between the quaternary salts of perchlorates 1-alkyl(aryl)-3,4-dimethylquinoline and 4-methylquinoline iodide according to the rules Poray-Koshytsya in 4-position of quinoline nucleus of perchlorate salts 1-alkyl(aryl)-3,4-dimethylquinoline have been calculated.

Key words: order of bond, monomethyns, ethylquinolines, quaternary salts of quinoline, perchlorates of dimethylquinoline.

Стаття постуила до редакції 15.04.2010; прийнята до друку 28.05.2010.

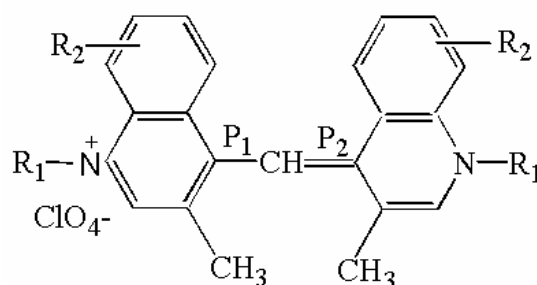
Вступ

Для розрахунку електронних параметрів солей 3,4-диметилхінолінію [1] (1-10) та їх похідних – метиленових основ (1a-10a) [1] був використаний метод молекулярних орбіталей Хюккеля (МОХ) [1], та Стрейтвізера [2], котрі були експериментально перевірені Р. Заградником і Р. Полаком [3], а пізніше А.Ф. Пожарським [4]. Для метильної групи була використана індукційна модель [1], а для метиленової групи, приєднаної до спряженої системи, була використана модель гетероатома [2-4]. На основі одержаних при розрахунках величин електронних густин, нами були розраховані ефективні заряди на атомах нітрогену; α - і γ -атомах карбону: $q_N = 2 - \pi\gamma$; $q = 1 - \pi\gamma$.

I. Розрахункова частина

Розраховано електронні параметри невідомих сполук (Сп.) четвертинних солей хінолінію (Сп. 1-10) і їх похідних. Для цих сполук представляло інтерес встановити вплив метильного замісника в 3-положенні хінолінового ядра (який ми зумисно вперше в синтезах хінолінів ввели в положення-3), що знаходиться в орто-положенні з 4-метиленовою групою на реакційну здатність цієї реакційно активної групи

(4- чи γ -CH₃) [2]. З метою встановлення впливу електродонорного 3-метильного замісника на розподіл електронної густини в піридиновім ядрі і на поліметиновому ланцюзі було проведено розрахунки величин ефективних зарядів та порядків зв'язків у цих сполуках. У табл. 1 представлені фізико-хімічні характеристики монометинових барвників одержаних із четвертинних солей 1-Алк-(Ar)-3,4-диметилхінолінію:



Для вивчення реакційної здатності цих сполук необхідно було розглянути величини порядків π -зв'язків у синтезованих монометинових барвниках та у їх аналогах без 3-метильного замісника у хіноліновім ядрі. Результати розрахунків представлені у табл. 2 і 3 (позначено: О. – основний кванто-хімічний стан; З. – стан збудження).

Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості 1-алкіл(арил)-3-метил-4-(1¹-етилхінолін)-монометинціанін перхлоратів

Сп.	R ¹	R ²	T _{топ.} , К	Брутто-формула	Ви-хід	Знай-дено Cl:N	Об-чис-лено Cl:N	$\Delta\lambda_{\max}$. lg ζ ДМФ А	λ_{\max} lg ζ хло-ро-форм
30	CH ₃	H	405-409	C ₂₃ H ₂₃ ClNO ₄	74	8,45: 6,62	8,30: 6,56	483: 247	–
31	CH ₃	6-OH	425-428	C ₂₃ H ₂₃ ClN ₂ O ₅	68	7,14: 5,39	7,22: 5,70	479: 2,30	493: 2,51
32	C ₂ H ₅	H	427-428	C ₂₄ H ₂₅ ClN ₂ O ₄	77	7,65: 6,07	7,73: 6,16	477: 3,03	496: 2,80
33	C ₆ H ₅ CH ₂	H	448-450	C ₂₉ H ₂₇ ClN ₂ O ₄	65	5,98: 4,38	6,12: 4,84	494: 2,71	488: 2,62
34	C ₆ H ₅ CH ₂	6-CH ₃	450-452	C ₃₀ H ₂₉ ClN ₂ O ₄	49	5,82: 4,51	5,84: 4,61	483: 2,36	482: 3,17
35	C ₆ H ₅ CH ₂	6-OCH ₃	431-433	C ₃₀ H ₂₉ ClN ₂ O ₅	64	6,08: 4,95	6,08: 4,80	468: 2,57	470: 2,63
36	C ₆ H ₅	H	433-435	C ₂₈ H ₂₅ ClN ₂ O ₄	38	6,32: 5,34	6,58: 5,20	461: 2,37	449: 2,64
37	C ₁₀ H ₇	H	451-453	C ₃₂ H ₂₇ ClN ₂ O ₄	76	7,47: 5,67	7,25: 5,73	517: 2,62	519: 3,15
38	C ₆ H ₅	бензо-f-	432-435	C ₃₂ H ₂₇ ClN ₂ O ₄	15	7,47: 5,67	7,25: 5,73	463: 2,18	481: 3,59
39	O-C ₆ H ₄ -	-S-	447-449	C ₂₈ H ₂₃ ClN ₂ O ₄ S	16	5,91: 4,43	5,80: 4,58	487: 2,28	481: 2,58

Таблиця 2

Величини ефективних зарядів на атомах азоту та атомі мезо-карбону сполук-аналогів 1-Alk-(Ar)-[п-N-етилхінолін] монометихіноліній перхлоратів без 3-метильного замісника в піридиновому ядрі

Сп.	R ¹	R ²	Кванто-хемічний стан	g-ефект. (заряд C _{мезо})	g-заряд на нітрогені N-etyl	g- заряд на нітрогені N-R ¹
1	CH ₃	H	О. 3.	-0,1383 0,1696	0,2787 0,2875	0,2487 0,2507
2	CH ₃	6-OH	О. 3.	-0,1502 0,1396	0,3772 0,3906	0,2725 0,2808
3	C ₆ H ₅ CH ₂	H	О. 3.	-0,1391 0,1679	0,2836 0,2932	0,2783 0,2871
4	C ₆ H ₅ CH ₂	6-CH ₃	О. 3.	-0,1403 0,1541	0,2830 0,2934	0,2771 0,2842
5	C ₆ H ₅ CH ₂	6-OCH ₃	О. 3.	-0,1399 0,1464	0,2837 0,2943	0,2774 0,2829
6	C ₆ H ₅	H	О. 3.	-0,1336 0,1496	0,3445 0,3683	0,2786 0,2846
7	C ₆ H ₅	бензо-f-	О. 3.	-0,1426 0,1500	0,3516 0,3567	0,2745 0,2878
8	1-o-C ₆ H ₄ S-	-	О. 3.	-0,1409 0,0102	0,3556 0,3746	0,2745 0,2580

Таблиця 3

Величини порядків зв'язків у 1-Alk(Ar)-3,4-диметил-4-монометин-[пара¹-N¹-етилхінолін]хіноліній перхлоратів

Сп.	R ¹	R ²	Кванто-хемічний стан	P ₁	P ₂	P	P _(N-R)	P _(N-ct.)
43	CH ₃	H	О. 3.	0,5896 0,5726	0,6123 0,5354	0,0227 0,0372	0,3814 0,3226	0,0252 0,0245
44	CH ₃	6-OH	О. 3.	0,5940 0,5739	0,6091 0,5377	0,0150 0,0362	0,0314 0,0323	0,0292 0,0328
45	C ₂ H ₅	H	О. 3.	0,5970 0,5739	0,6067 0,5375	0,0967 0,0364	0,0323 0,0303	0,0327 0,0335
46	C ₆ H ₅ CH ₂	H	О. 3.	0,5970 0,5651	0,6067 0,5387	0,0097 0,0264	0,0357 0,0434	0,0298 0,0339
47	C ₆ H ₅ CH ₂	6-CH ₃	О. 3.	0,5696 0,5952	0,5379 0,6081	0,0317 0,0129	0,0305 0,0355	0,0293 0,0331
48	C ₆ H ₅ CH ₂	6-OCH ₃	О. 3.	0,5925 0,5980	0,6105 0,5496	0,0180 0,0484	0,0235 0,0334	0,0302 0,0337
49	C ₆ H ₅	H	О. 3.	0,5992 0,5715	0,6047 0,5435	0,0055 0,0280	0,3464 0,3387	0,0495 0,0472
50	C ₁₀ H ₇	H	О. 3.	0,5994 0,5793	0,6043 0,5498	0,0049 0,0295	0,3237 0,3744	0,0295 0,0319
51	C ₆ H ₅	бензо-f-	О. 3.	0,5825 0,5634	0,6165 0,6553	0,0341 0,0191	0,3610 0,4225	0,0295 0,0280
52	1-o-C ₆ H ₄ S	-	О. 3.	0,5868 0,6089	0,6149 0,5522	0,0281 0,0567	0,3071 0,3667	0,0292 0,0283

II. Результати та обговорення

Якщо розглянути величини порядків π -зв'язків p_1 як зв'язків між 4-положенням хінолінового ядра четвертинних солей Сп. 43-52 (з позитивним зарядом на нітрогені хінолінового ядра) та їх аналогів без 3-метильного замісника та між карбоном монометинового зв'язку, то можна стверджувати, що у збудженому стані вищі значення порядків зв'язків належать синтезованим монометинам Сп. 43-52 з 3-метильним замісником у хінолінієвій ядрі, а в основному стані вищі значення порядків зв'язків належать сполукам Сп. 1-10 – без 3-метильного замісника в хінолінієвому ядрі.

У загальному можна стверджувати про те, що дещо вищими є порядки зв'язків у синтезованих монометинових похідних четвертинних солей 3,4-диметилхінолінію із 3-метильним замісником в хіноліновому ядрі. Це підвищення π -густини проявляється в межах 0,4-0,2. Очевидно, що проявляється позитивний індукційний ефект 3-метильного замісника у сполуках Сп. 43-52, який за рахунок системи спряження посилює електронну густину на монометиновий ланцюг спряження. При порівнянні порядків зв'язків p_2 у монометиновому ланцюзі сполук Сп. 43-52 і сполук-аналогів Сп. 1-10 без 3-метильного замісника (а це подвійний зв'язок) було виявлено, що згідно з теорією цей зв'язок має дещо вищий порядок порівняно із зв'язком p_1 приблизно на 0,005 – 0,04, але на p_2 спотергаються вищі значення порядків зв'язків сполук Сп. 43-52 з 3-метильним замісником в основному стані.

Доцільно розглянути вплив замісників у хіноліновому ядрі на порядок π -зв'язку в монометиновому ланцюзі. Так, етильний замісник біля атома нітрогену в сполуці Сп. 45 (з 3-метильним замісником) призводить до вищого значення величини порядку зв'язку p_1 , які в сполуці Сп. 43 з N-етильним замісником. Звичайно тут проявляється вище значення позитивного індукційного ефекту етильного замісника порівняно з метильним у сполуці-аналозі (1) без 3-метильного замісника порядок цього ж зв'язку в збудженому стані, нижчий на 0,03. Це явище ще раз підкреслює позитивний індукційний ефект 3-метильного замісника у сполуці Сп. 43, що передає свою електронну густину через систему спряження. Коли ж порівнювати вплив ароматичного замісника – бензильного на p_1 , то варто відмітити, що ці величини вищі як у сполуки Сп. 1 і 43, напевно. Вплив арильного замісника і позитивний ефект спряження легше передається через систему спряження монометинового барвника як вплив

алкільного замісника. Введення метильного замісника в положення-6 хінолінієвого ядра приводить до незначного зростання величин порядків зв'язків p_1 і p_2 за рахунок позитивного індукційного ефекту 6-метильного замісника, якщо ж замість 6-метильного ввести 6-метеооксильний замісник порядки цих зв'язків незначно підвищуються за рахунок введення замісника з вищим значенням позитивного індукційного ефекту. Для сполуки Сп. 6 вплив фенільного замісника біля атома нітрогену проявляється дещо більше як для аналога Сп. 50 з 3-метильним замісником, очевидно, через просторові утруднення для передачі позитивного ефекту спряження N-фенільного замісника, які створюються 3-метильним замісником введеним у сполуки Сп. 43-52. При введенні окрім N-фенільного замісника, ще й бензо-f-замісника, в сполуки Сп. 7 та аналог з 3-метильним замісником Сп. 51, можна спостерігати незначне пониження величин порядків зв'язків p_1 у цих сполуках і, порівняно із Сп. 6 та 50, підвищення їх порядків зв'язків на p_2 в основному стані. Сполука Сп. 8 і сполука Сп. 50, особливої будови, які містять, окрім хінолінієвого, ще й фенотіазінове ядро, проявляє вплив введеного 3-метильного замісника у підвищенні π -густини як на p_1 , так і на p_2 , на p_1 у збудженому стані, а p_2 – в основному стані.

Висновки

1. Аналіза різниці величин порядків π -зв'язків $\Delta\rho$ для сполук Сп. 1-8 і Сп. 43-52 доводить, що введення 3-метильного замісника призводить до зростання цієї величини.

2. Введення 3-метильного замісника в монометинхіноціаніни веде до підвищення різниці порядків зв'язків між p_1 і p_2 .

3. Можна висловити припущення, що просторовий ефект 3-метильної групи, яка знаходиться поряд із монометиновою, створює деякі стеричні затруднення і заважає однаковою розподіленню π -густини в монометиновій системі.

4. Щодо величин порядків π -зв'язків N-етил, то варто зауважити, що їх величини на порядок нижчі від p_1 і p_2 і проявляють більші значення для сполук з замісниками в 6-положенні хінолінового ядра (Сп. 47 і 48).

5. Найбільший вплив позитивного індукційного ефекту введеного в хінолінієве ядро 3-метильного замісника проявляється на зв'язку N-R¹, який повністю приведений для сполук Сп. 43-52 і лише для трьох сполук-аналогів Сп. 6-8, власне, для них цей зв'язок має нижчі значення.

Література

1. **Корнилов М.Ю., Гуцуляк Б.М., Туров О.В., Верста О.М.** Взаимодействие ароматических аминов с формальдегидом и метилэтилкетонном в присутствии хлорной кислоты // Журнал органической химии. – 1982. – Т.17. – №6. – С. 1295-1303.
2. **Верста О.М.** Квантовохімічні параметри метиленових основ четвертинних солей 4-метилхінолінію // Вісник Прикарпатського університету. Серія “Хімія”, Випуск 1. – Івано-Франківськ: Плай, 2001. – С. 44-47.
3. **Корнилов М.Ю., Дядюша Г.Г., Замковой В.И., Дехтярь М.И., Качевский А.Д.** Направленный поиск ЭВМ гетероциклов для циониновых красителей // Химия гетероциклических соединений. – 1984. – №2.
4. **Scheuger P.J.** The Furoquinoline Alkaloids / New York. – 1970. – p. 355.
5. **Lunch B.N., Huckel M.O.** Calculations Correlating Amino Proton Shifts Basis Strengths and Hammett Substituent Anilines / Tetrahedron Letters, 1969. – N 17. – p. 1350-1360.
6. **Стреэйтвизер Э.** Теория молекулярных орбит для химиков-органиков. – Москва: Мир, 1965. – С. 435-440.
7. **Верста О., Гуцуляк Б., Ганущак М.** Електронна будова та спектральні параметри молекул похідних хіноліну з поліметиновим ланцюгом // Вісник Львівського університету. Серія “хімічних наук”, вип. 41. – Львів, 2002. – С. 145-151.
8. **Верста О.М., Гуцуляк Б.М., Мельник М.В., Новицький З.Л.** Влияние заместителей в пиридиновом кольце на максимумы поглощения хиноцианиновых красителей. – В кн.: Тезисы 5-Всесоюзного симпозиума "Физика и химия полиметиновых красителей" – Москва, 1989. – С. 83-84.
9. **Верста О.М.** Величини ефективних зарядів в поліметиновому ланцюзі симетричних і несиметричних поліметинів // Фізика і хімія твердого тіла. – Т. 3, №2. – Івано-Франківськ: Плай, 2002. – С. 541-544.

Ядлош–Верста О.М. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хемії.

Левінський В.В. – аспірант кафедри теоретичної та прикладної хемії.

Рецензент

Лучкевич Є.Р. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

МАТЕМАТИЧНІ МЕТОДИ В ХЕМІЇ

УДК 510;51:62

Б.М. Стефанюк

Межі зростання гармонійного ряду

*Новокузнецький державний університет,
м. Новокузнецьк, Російська Федерація*

Знайдено верхню межу, яка дорівнює $\ln 2$, зростання гармонійного ряду. Уточнено нижню межу, яка дорівнює 0,6055, зростання гармонійного ряду. Отримано вираз для функції частинної суми гармонійного ряду. Розраховані верхні та нижні межі зростання цієї суми. Показано, що існує зв'язок між характеристичними числами гармонійного ряду та числами Фібоначчі та сталою Ейлера.

Ключові слова: гармонійний ряд, межі зростання ряду, частинна сума ряду, числа гармонійності, числа Фібоначчі, стала Ейлера.

B.M. Stefanyuk

Limits of Growth of Harmonic Series

*Novokuznetsky State University,
Novokuznetsk, Russian Federation*

The upper limit of growth of harmonic series which equals to $\ln 2$ has been found. The lower limit of growth of harmonic series which equals to 0,6055 has been specified. An expression for function of partial sum of harmonic series has been obtained. The upper and lower limits of growth this sum have been calculated. It has been shown that there is a connection between characteristic numbers of harmonic series and Fibonacci numbers and Euler constant.

Key words: harmonic series, limits of growth of series, partial sum of series, harmonic numbers, Fibonacci numbers, Euler constant.

Стаття постуила до редакції 12.04.2010; прийнята до друку 28.05.2010.

Вступ

Гармонійний ряд [1]:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \quad (1)$$

застосовують для вирішення прикладних завдань в хемії та хемічній технології.

Чисельним узагальненням ряду (1) є ряд:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{\alpha}}, \quad (2)$$

який за $\alpha > 1$ збігається, а за $\alpha \leq 1$ розбігається. Між тим, за М.А. Муратовим [2] гармонійний ряд (1) є «якісним узагальненням» ряду (2), тобто являється основою всіх частинних випадків ряду (2) і, відповідно, основою гармонії Природи.

Ряд (2) за $\alpha=1$, тобто ряд (1), знаходиться на межі між збіжністю і розбіжністю, тобто на невичерпній межі гармонії та дисгармонії Природи.

Відомо [1], що різниця частинних сум гармонійного ряду (1) при як завгодно великих, але кінцевих числах N більше 0,5:

$$\left(\sum_{n=1}^{2N} \frac{1}{n} - \sum_{n=1}^N \frac{1}{n} \right) > 0,5. \quad (3)$$

З (3) витікає, що нижня межа зростання ряду (1) на інтервалі $[N; 2N]$ більша за 0,5.

Мета роботи полягала у тому, щоби дати відповідь на питання: чи існує верхня межа зростання гармонійного ряду на цьому ж інтервалі $[N; 2N]$, а також уточнити нижню межу зростання гармонійного ряду на проміжку $[N; 2N]$, знайти

3. Теорема 3. Для N=3 маємо

$$(S_6 - S_3) > 0,615 > q, \quad (19)$$

де q – певне число, що менше 0,615.

Запишемо нерівності (19) у вигляді (20) та візьмемо суму з них:

$$\left. \begin{aligned} S_{2N} - S_N &> q; \\ S_N - S_{N/2} &> q; \\ S_2 - S_{N/4} &> q; \\ \dots\dots\dots & \\ S_{N/K} - S_{N/2K} &> q; \\ \dots\dots\dots & \\ S_6 - S_3 &> q; \end{aligned} \right\} x \quad (20)$$

Сума : $S_{2N} - S_3 > xq,$

де

$$x = \log_2(2N) - \log_2(3) = \frac{\ln(2N)}{\ln 2} - \frac{\ln 3}{\ln 2}. \quad (21)$$

Згідно процедури, що аналогічна доведенню теореми 2, будемо мати:

$$2,0833(3) > S_3 \geq 1,8333(3). \quad (22)$$

Підставляючи (22) у (20), отримаємо:

$$S_{2N} > \frac{q}{\ln 2} \left\{ \frac{\ln 2}{q} 1,8333(3) - \ln 3 + \ln 2N \right\}. \quad (23)$$

Нехай

$$\frac{\ln 2}{q} 1,8333(3) - \ln 3 = 1, \quad (24)$$

тоді нижня межа зростання дорівнює:

$$q = \frac{\ln 2 \cdot 1,8333(3)}{1 + \ln 3} = 0,605528633\dots \quad (25)$$

І у підсумку будемо мати:

$$S_{2N} > \frac{1,8333(3)}{1 + \ln 3} (1 + \ln 2N) = 0,873593156(1 + \ln 2N), \quad (26)$$

що й необхідно було довести.

4. Висновок 1. Ширина коридору зростання гармонійного ряду на проміжку $[N; 2N]$ є сталою:

$$\ln 2 - q = 0,087618547\dots \quad (27)$$

5. Висновок 2. Виявлено, що частинна сума гармонійного ряду знаходиться у проміжку:

$$(0,873593156\dots)(1 + \ln 2N) < S_{2N} < (1 + \ln 2N). \quad (28)$$

6. Подамо фактичне значення частинної суми гармонійного ряду (1) рівністю:

$$S_{2N} = C_{2N} [1 + \ln(2N)], \quad (29)$$

де C_{2N} є функцією від аргументу $2N$, яка приймає певні значення у проміжку $0,877582767 < C_{2N} < 1$. Значення функції C_{2N} для деяких значень аргументу $2N$ приведені в табл. 1 та на рис. 1.

7. Піддаючи аналізу зростання функції C_{2N} , приходимо до висновку, що цю функцію можна представити у такому вигляді:

$$C_{2N} = \frac{a + \ln(2N)}{b + \ln(2N)}, \quad (30)$$

де a і b певні числа ($a < b$).

Для їх розрахунку використаємо дві точки А і В та контрольну точку С (рис. 1). Для цих точок значення функції C_{2N} , розрахованих за (29) та табличними (табл. 1) даними для S_{2N} , дорівнюють:

$$\left. \begin{aligned} (\bullet A) \quad C_6 &= 0,877582767 \quad \ln 6 = 1,791759469 \\ (\bullet B) \quad C_{210} &= 0,933764375 \quad \ln 210 = 5,347107531 \\ (\bullet C) \quad C_{300} &= 0,937182183 \quad \ln 300 = 5,703782475 \end{aligned} \right\} (31)$$

Таблиця 1

Значення функції C_{2N} від аргументу $2N$

№ точки	N	2N	$0,873593156(1 + \ln 2N) < S_{2N} < (1 + \ln 2N)$	C_{2N}
1	3	6	$2,438861966 < 2,450000000 < 2,791759469$	0,877582767
2	5	10	$2,885115734 < 2,9289682 < 3,302585093$	0,886871
3	16	32	$3,901236321 < 4,0584954 < 4,465735903$	0,908808
4	25	50	$4,291109680 < 4,4992054 < 4,912023005$	0,915958
5	40	80	$4,701701633 < 4,9654792 < 5,382026635$	0,922604
6	50	100	$4,896638313 < 5,1873776 < 5,605170186$	0,925463
7	75	150	$5,250849856 < 5,5911810 < 6,010635294$	0,930215
8	100	200	$5,502166946 < 5,8780315 < 6,298317367$	0,933270
9	105	210	$5,544789699 < 5,926702896 < 6,347107531$	0,933764375
10	110	220	$5,585429267 < 5,9731151 < 6,393627546$	0,93422949
11	128	256	$5,717822220 < 6,1243460 < 6,545177444$	0,935704
12	140	280	$5,796106789 < 6,2137910 < 6,634789603$	0,936547
13	150	300	$5,856378489 < 6,282665494 < 6,703782475$	0,937182183
14	160	320	$5,912758900 < 6,3505869 < 6,768320996$	0,93828005
15	500	1000	$6,908160891 < 7,4757334 < 7,907755279$	0,94536731*

* розрахункова величина

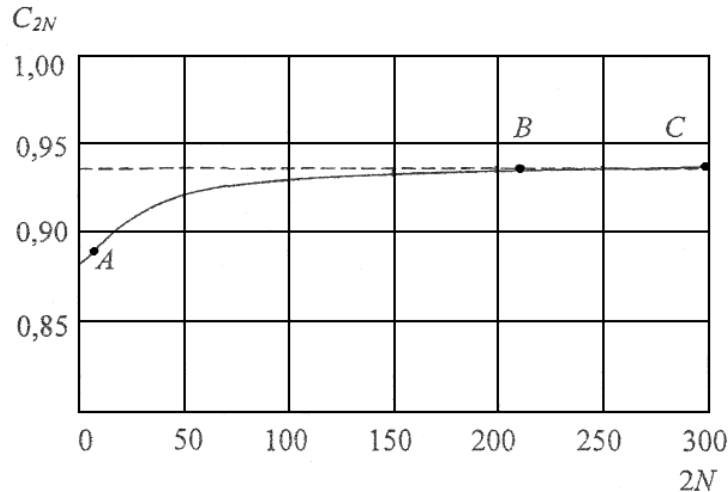


Рис. 1. Залежність функції C_{2N} від аргументу $2N$.

Із (30) для точок А та В будемо мати:

$$a = C_{2N}b - (1 - C_{2N}) \ln 2N. \quad (32)$$

Знайдемо розв'язок системи рівнянь:

$$\begin{cases} a_1 = C_6 b_1 - (1 - C_6) \ln 6 \\ a_1 = C_{210} b_1 - (1 - C_{210}) \ln 210 \end{cases} \quad (33)$$

Розрахункові дані за (33):

$$\begin{cases} a_1 = 0,877582767 \cdot b_1 - (1 - 0,877582767) \cdot 1,791759469 \\ a_1 = 0,933764375 \cdot b_1 - (1 - 0,933764375) \cdot 5,347107531 \end{cases}$$

Звідки:

$$\begin{cases} b_1 = 2,399838271 \\ a_1 = 1,886714474 \end{cases} \quad (34)$$

$$\begin{cases} \frac{a_1}{b_1} = 0,786184009 \\ \frac{b_1}{a_1} = 1,271966852 \end{cases} \quad (35)$$

8. За (30) та (34) розрахуємо $C_{2N}=C_{300}=0,936679687$, а за (29) (табл. 1) $C_{2N}=C_{300}=0,937182183$. Тоді, відносна похибка за C_{300} буде становити:

$$\begin{aligned} |\eta_C| &= \left| \frac{C_{300}[(30); (34)] - C_{300}[(29); \text{табл. 1}]}{C_{300}[(29); \text{табл. 1}]} \right| = \\ &= 5,361775 \cdot 10^{-4} \quad (\text{або } 0,053618\%). \end{aligned}$$

За (30) та (34) за формулою (29) будемо мати $S_{2N}=S_{300}=6,279296875$, а за табл. 1 та (29) $S_{2N}=S_{300}=6,282665$. Тоді, відносна похибка за S_{300} буде становити:

$$\begin{aligned} |\eta_S| &= \left| \frac{S_{300}[(30); (34); (29)] - S_{300}[(29); \text{табл. 1}]}{S_{300}[(29); \text{табл. 1}]} \right| = \\ &= 5,360982 \cdot 10^{-4} \quad (\text{або } 0,053610\%). \end{aligned}$$

Для вирішення прикладних завдань така відносна похибка є задовільною.

9. Відома гармонійність чисел a та b , яка виявляється у таких співвідношеннях:

• числа Фібоначчі (число «золотого перерізу») [5]:

$$\Phi = 1,618033989. \quad (36)$$

Числа a і b гармонійного ряду (1) пов'язані з числом Фібоначчі Φ співвідношеннями:

$$\frac{a}{b} = \sqrt{\Phi^{-1}} = 0,786151377. \quad (37)$$

$$\frac{b}{a} = \sqrt{\Phi} = 1,272019651 \quad (38)$$

Похибка визначення a/b за (35) порівняно з (37) складає:

$$\begin{aligned} |\eta_{a/b}| &= \left| \frac{a/b(35) - a/b(37)}{a/b(37)} \right| = 4,150855 \cdot 10^{-5} \\ &(\text{або } 0,004151\%); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} |\eta_{b/a}| &= \left| \frac{b/a(35) - b/a(38)}{b/a(38)} \right| = 4,150801 \cdot 10^{-5} \\ &(\text{або } 0,004151\%); \end{aligned}$$

• сталої Ейлера за [3, 4]:

$$E = 0,57721564 \quad (39)$$

$$\Phi = \exp[2(1 - \sqrt{E})] = 1,616892055. \quad (40)$$

Похибка визначення числа Фібоначчі Φ за (40) порівняно з (36) складає:

$$\begin{aligned} |\eta_\Phi| &= \left| \frac{\Phi(39) - \Phi(36)}{\Phi(36)} \right| = 7,057541 \cdot 10^{-4} \\ &(\text{або } 0,070575\%). \end{aligned}$$

Стала Ейлера дорівнює:

$$E = \left(1 + \ln \sqrt{\Phi^{-1}}\right)^2 = 0,576679378, \quad (41)$$

де $\Phi^{-1} = 0,618033988$.

Похибка визначення сталої Ейлера E за (41) порівняно з (39) складає:

$$\eta_E = \left| \frac{E(40) - E(38)}{E(38)} \right| = 9,290497 \cdot 10^{-4}$$

(або 0,092905%).

дорівнює $\ln 2 = 0,69314718\dots$

2. Уточнено нижню межу зростання гармонійного ряду в проміжку $[N; 2N]$, де $N \geq 3$, яка більше за 0,5 і дорівнює 0,605528633...

3. Введено у науковий обіг вираз для аналітичної функції частинної суми гармонійного ряду.

4. Знайдені верхні та нижні межі зростання частинної суми гармонічного ряду.

Висновки

1. Знайдено верхню межу зростання гармонійного ряду в проміжку $[N; 2N]$, яка

Переклад з рос. Сіренка Г.О.

Література

1. **Маркушевич А.И.** Ряды. – Москва: Наука, 1979. – 192 с.
2. **Шевелев И.Ш., Марутаев М.А., Шмелев И.Т.** Золотое сечение. Три взгляда на природу гармонии. – Москва: Стройиздат, 1990. – 343 с.
3. **Математический энциклопедический словарь.** – Москва: Советская энциклопедия, 1988. – С. 641.
4. **Каргавов С.А.** Математические термины. Справочно-библиографический словарь. – Киев: Высшая школа, 1988. – С. 280.
5. **Золотое сечение** // Математическая энциклопедия. – Т.2. – Москва: Сов. энциклопедия, 1979. – 1103 с.: ил. – С. 466–467.

Стефанюк Б.М. – доктор фізико-математичних наук, автор понад ста наукових статей і монографій, винахідник, математик, кібернетик, розробник нових методів вуглевидобутку. А ще – самобутній поет і політкаторжанин комуністичного тоталітаризму. Народився він 1 січня 1930 року в селі Суботіві Галицького району на Станіславщині (сучасна Івано-Франківська область) в селянській родині. У 1948 році, завершивши середню освіту у Галичі, вступає до Львівського держуніверситету на фізико-математичний факультет. У квітні 1952 року заарештований за написання «націоналістичних творів» і засуджений військовим трибуналом до 25 років позбавлення волі. Ув'язнення відбував у сумнозвісній Інті, працював на шахтах. 1 липня 1956 року був звільнений за відсутності складу злочину зі зняттям судимости, але продовжити навчання у Львові йому було заборонено. У грудні цього ж року прибув у місто Новокузнецьк Кемеровської області в Росії, де проживає дотепер. З того часу беззмінно працює у Науково-дослідному інституті з видобутку вугілля гідравлічним способом.

Референт Солтис Л.М.

Рецензенти:

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Солтис Л.М. – аспірант кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис Уточнення та зауваги до статті Б.М. Стефанюка «Межі зростання гармонійного ряду»

1. Гармонійний ряд. Числовий ряд

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \quad (1)$$

носить назву гармонійного [1], кожний член якого, починаючи з $n=2$, є гармонійним (h) середнім [2]:

$$\bar{n}_h = \frac{1}{\sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{n_i} \right) / N} \quad (2)$$

двох сусідніх членів ряду (1), наприклад, член $1/n$ є гармонійним середнім $1/(n-1)$ та $1/(n+1)$, де $N=2, 3, 4, \dots$. Гармонійна середня чисел не перевершує такі середні цих же чисел:

• **геометричну**

$$\bar{n}_g = \sqrt[N]{\prod_{i=1}^N n_i} = \sqrt[n_1 \cdot n_2 \cdot \dots \cdot n_i \cdot \dots \cdot n_N]}; \quad (3)$$

• **аритметичну**

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^N n_i}{N} = \frac{n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots + n_N}{N}; \quad (4)$$

• **квадратичну**

$$\bar{n}_q = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N n_i^2}{N}} = \sqrt{\frac{n_1^2 + n_2^2 + \dots + n_i^2 + \dots + n_N^2}{N}}; \quad (5)$$

• **кубічну**

$$\bar{n}_Q = \sqrt[3]{\frac{\sum_{i=1}^N n_i^3}{N}} = \sqrt[3]{\frac{n_1^3 + n_2^3 + \dots + n_i^3 + \dots + n_N^3}{N}}, \quad (6)$$

що можна подати мажорантним рядом:

$$\bar{n}_h < \bar{n}_g < \bar{n} < \bar{n}_q < \bar{n}_Q. \quad (7)$$

2. Гармонійний ряд (1) розбігається (G. Leibniz, 1673) [1], а його частинні суми

$$S_N = \sum_{n=1}^N \frac{1}{n} \quad (8)$$

зростають як $\ln N$ [1] (L. Euler, 1740) [або за означення автора статті частинні суми

$$S_{2N} = \sum_{n=1}^{2N} \frac{1}{n} \quad (9)$$

зростають як $\ln(2n)$]: існує така константа $E>0$ (стала Ейлера), що

$$S_N = \ln N + E + \varepsilon_N, \quad (10)$$

де

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \varepsilon_N = 0. \quad (11)$$

3. Ряд

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^\alpha} \quad (12)$$

носить назву узагальненого гармонійного ряду [1]. Цей ряд збігається за $\alpha>1$, а за $\alpha\leq 1$ розбігається [1].

4. Тому, дійсно, за $\alpha>1$ ряд (12), що перетворюється у ряд (1), який розбігається, але знаходиться на межі «збіжності – розбіжності», тому знаходження нижньої та верхньої межі зростання гармонійного ряду є актуальним завданням.

5. Автор статті доводить, що ці межі зростання гармонійного ряду у проміжку $[N; 2N]$ дорівнюють:

0,60552863... (нижня межа)

0,69314718... (верхня межа).

6. Тоді ряд (1) знаходиться на невичерпній межі «гармонії – дисгармонії» Природи, Всесвіту. При ідеалізації межі вона відповідає межі «абсолютної гармонії (абсолютного порядку)», коли ентропія, прагнучи $S\rightarrow 0$, досягає $S=0$, та «абсолютної дисгармонії (абсолютного хаосу)», коли ентропія, прагнучи $S\rightarrow\infty$, досягає свого абсолютного максимуму $S=\infty$.

Відповідно, ця невичерпна межа знаходиться між абсолютною рівновагою та абсолютною нерівновагою, абсолютною оборотністю та абсолютною необоротністю термодинамічних процесів, термодинамічного стану ідеального та реального газів, стану термодинамічних систем, який характеризується мінімумом ентропії та максимумом термодинамічних потенціалів Гіббса і Гельмгольца.

А тому межа між абсолютною термодинамічною оборотністю та абсолютною необоротністю потребує ретельного теоретичного дослідження.

7. Автором знайдені за виразом функції

$$C_{2N} = \frac{a + \ln(2N)}{b + \ln(2N)} \quad (13)$$

та значеннями C_{2N} , що входить у рівняння

$$S_{2N} = C_{2N}(1 + \ln 2N) \quad (14)$$

характеристичні числа \mathbf{a} і \mathbf{b} ($a < b$), що пов'язані з числами Фібоначчі [3] та сталою Ейлера, за двома точками:

(•1) А (C_6) та (•9) В (C_{210}):

$$\begin{cases} b_1 = 2,399838271 \\ a_1 = 1,886714474, \end{cases} \quad (15)$$

а співвідношення $\mathbf{a:b}$ дорівнюють:

$$\begin{cases} \frac{a_1}{b_1} = 0,786184009 \\ \frac{b_1}{a_1} = 1,271966852. \end{cases} \quad (16)$$

8. Розрахуємо характеристичні числа \mathbf{a} і \mathbf{b} за двома точками (•1) А (C_6) та (•13) С (C_{300}); (•9) В (C_{210}) та (•13) С (C_{300}) (табл. 1 та рис. 1 рец. статті):

а) за точками (•1) А (C_6) та (•13) С (C_{300}):

$$\begin{cases} a_2 = C_6 b_2 - (1 - C_6) \ln 6 \\ a_2 = C_{300} b_2 - (1 - C_{300}) \ln 300, \end{cases} \quad (17)$$

$$\begin{cases} a_2 = 0,877582767 \cdot b_2 - (1 - 0,877582767) \cdot 1,791759469 \\ a_2 = 0,937182183 \cdot b_2 - (1 - 0,937182183) \cdot 5,703782475. \end{cases} \quad (18)$$

Звідки:

$$\begin{cases} b_2 = 2,331514909 \\ a_2 = 1,826755069, \end{cases} \quad (19)$$

$$\begin{cases} \frac{a_2}{b_2} = 0,783505634 \\ \frac{b_2}{a_2} = 1,276315007. \end{cases} \quad (20)$$

б) за точками (•9) В (C_{210}) та (•13) С (C_{300}):

$$\begin{cases} a_3 = C_{210} b_3 - (1 - C_{210}) \ln 210 \\ a_3 = C_{300} b_3 - (1 - C_{300}) \ln 300, \end{cases} \quad (21)$$

$$\begin{cases} a_3 = 0,933764375 \cdot b_3 - (1 - 0,933764375) \cdot 5,347107531 \\ a_3 = 0,937182183 \cdot b_3 - (1 - 0,937182183) \cdot 5,703782475. \end{cases} \quad (22)$$

Звідки:

$$\begin{cases} b_3 = 1,208421889 \\ a_3 = 0,774212301, \end{cases} \quad (23)$$

$$\begin{cases} \frac{a_3}{b_3} = 0,640680467 \\ \frac{b_3}{a_3} = 1,560840466. \end{cases} \quad (24)$$

9. Відносна різниця між характеристичними числами та їх співвідношеннями становить:

а) між числами, розрахованими за сукупностями точок (1 – 9) та (1 – 13):

$$\Delta_{12}^a = \left| \frac{a_1 - a_2}{a_1} \right| \cdot 100 = 3,177980 \% ; \quad (25)$$

$$\Delta_{12}^b = \left| \frac{b_1 - b_2}{b_1} \right| \cdot 100 = 2,846999 \% ; \quad (26)$$

$$\Delta_{12}^{a/b} = \left| \frac{a_1/b_1 - a_2/b_2}{a_1/b_1} \right| \cdot 100 = 0,340680 \% ; \quad (27)$$

$$\Delta_{12}^{b/a} = \left| \frac{b_1/a_1 - b_2/a_2}{b_1/a_1} \right| \cdot 100 = 0,341845 \% ; \quad (28)$$

б) між числами, розрахованими за сукупностями точок (1 – 9) та (9 – 13):

$$\Delta_{13}^a = \left| \frac{a_1 - a_3}{a_1} \right| \cdot 100 = 58,965052 \% ; \quad (29)$$

$$\Delta_{13}^b = \left| \frac{b_1 - b_3}{b_1} \right| \cdot 100 = 49,645695 \% ; \quad (30)$$

$$\Delta_{13}^{a/b} = \left| \frac{a_1/b_1 - a_3/b_3}{a_1/b_1} \right| \cdot 100 = 18,507568 \% ; \quad (31)$$

$$\Delta_{13}^{b/a} = \left| \frac{b_1/a_1 - b_3/a_3}{b_1/a_1} \right| \cdot 100 = 22,710782 \% . \quad (32)$$

10. Таким чином, від вибраних точок (табл. 1 рец. статті) значно залежать величини характеристичних чисел **a** і **b** гармонійного ряду та їх співвідношення.

11. За результатами C_{2N} та $\ln(2N)$ (табл. 1 рец. статті) розраховували величини **a** і **b** за (13):

$$\begin{cases} a_i = C_{2N(i)} \cdot b_i - [1 - C_{2N(i)}] \ln[2N(i)] \\ a_j = C_{2N(j)} \cdot b_j - [1 - C_{2N(j)}] \ln[2N(j)] \end{cases}, \quad (33)$$

за двома методами:

(А) між точками (**•1**) ($2N=6$) та (**•i**) ($2N=10, 32, \dots, 1000$) (табл. 1);

(Б) між сусідніми точками (**•1**) ($2N=6$) та (**•2**) ($2N=10$); (**•2**) ($2N=10$) та (**•3**) ($2N=32$); ... (**•14**) ($2N=320$) та (**•15**) ($2N=1000$) (табл. 2).

Як видно з табл. 1, величини b_{ij} (рис. 1), a_{ij} (рис. 2) та співвідношення $a_{ij}:b_{ij}$ (рис. 3), що розраховані за методом (А), спадають при зростанні $(2N)_j$ та $\text{const } (2N)_i=6$:

• для b_{ij} : від 4,430004 до 2,251802 під час зміни $(2N)_j$ від 10 до 320 (при $(2N)_i=1000$ $b_{ij}=2,331608$);

• для a_{ij} : від 3,668353 до 1,756800 під час зміни $(2N)_j$ від 10 до 320 (при $(2N)_i=1000$ $a_{ij}=1,826837$);

• для $a_{ij}:b_{ij}$: від 0,828070 до 0,780175 під час зміни $(2N)_j$ від 10 до 320, а при $(2N)_j=1000$ $a_{ij}:b_{ij}=0,783509$;

• для $b_{ij}:a_{ij}$ величини співвідношення (рис. 4) зростають від 1,207628 до 1,281763 під час зміни $(2N)_j$ від 10 до 320 та $\text{const } (2N)_i=6$, а при $(2N)_j=1000$ $b_{ij}:a_{ij}=1,276309$.

Як видно з табл. 2, величини b_{ij} (рис. 5), a_{ij} (рис. 6) та співвідношення $a_{ij}:b_{ij}$ (рис. 7), що розраховані за методом (Б), спадають при зростанні парних сусідніх точок $(2N)_i - (2N)_j$:

• для b_{ij} : від 4,430004 до 1,888412 під час зміни $(2N)_i - (2N)_j$ від 6–10 до 280–300 (а потім зростають від 2,075552 до 3,015096 під час зміни $(2N)_i - (2N)_j$ від 300–320 до 320–1000);

• для a_{ij} : від 3,668353 до 0,755459 під час зміни $(2N)_i - (2N)_j$ від 6–10 до 280–300 (а потім зростають від 1,591429 до 2,472984 під час зміни $(2N)_i - (2N)_j$ від 300–320 до 320–1000);

• для $a_{ij}:b_{ij}$: від 0,828070 до 0,635688 під час зміни $(2N)_i - (2N)_j$ від 6–10 до 280–300 (а потім зростають від 0,766750 до 0,820201 під час зміни $(2N)_i - (2N)_j$ від 300–320 до 320–1000);

• для $b_{ij}:a_{ij}$ величини співвідношення (рис. 8) зростають від 1,207628 до 1,573099 під час зміни $(2N)_i - (2N)_j$ від 6–10 до 280–300 (а потім спадають від 1,304207 до 1,219214 під час зміни $(2N)_i - (2N)_j$ від 300–320 до 320–1000).

12. Порівняння розрахунків характеристичних чисел ряду **a** і **b** та їх співвідношень за табл. 1 і табл. 2 [за двома методами (А) і (Б)] показує, що на ці величини значно впливають $(2N)_i$ та $(2N)_j$ та розмах між ними. Вплив величини розмаху суттєвий на функцію C_{2N} та суму S_{2N} (табл. 3).

Як видно з табл. 3, функція C_{2N} і, відповідно, сума S_{2N} , які розраховані за характеристичними числами a_{ij} та b_{ij} , зростають:

•**метод (А):** від $C_{2N}=0,877582$ до $0,944870$ (рис. 9) та від $S_{2N}=2,450$ до $7,471804$ (рис. 11) під час збільшення $(2N)_i$ від 6 до 1000, при цьому відносна похибка η_C зменшується від $0,4522$ до $0,0080\%$ під час зростання $(2N)_i$ від 10 до 200 [при $(2N)_9=210 - \eta_C=0\%$], а потім зростає від $0,0075$ до $0,1172\%$ (рис. 10) під час збільшення $(2N)_i$ від 220 до 320 [при $(2N)_{15}=1000 - \eta_C=0,0526\%$], а відносна похибка η_S (рис. 12) зменшується від $0,4521$ до $0,0080\%$ під час зростання $(2N)_i$ від 10 до 200 [при $(2N)_9=210 - \eta_S=0\%$], а потім зростає від $0,0075$ до $0,1173\%$ під час збільшення $(2N)_i$ від 220 до 320 [при $(2N)_{15}=1000 - \eta_S=0,0526\%$] {для a_{ij}, b_{ij} за точками $1(2N=6)\sim 9(2N=210)$ };

•**метод (Б):** від $C_{2N}=0,877583$ до $0,945958$ (рис. 13) та від $S_{2N}=2,450$ до $7,480404$ (рис. 15) під час збільшення $(2N)_i$ від 6 до 1000, при цьому відносна похибка η_C зменшується від $0,5009$ до $0,0637\%$ (рис. 14) під час зростання $(2N)_i$ від 10 до 300 [при $(2N)_{14}=320 - \eta_C=0\%$, а при $(2N)_{15}=1000 - \eta_C=0,0625\%$], а відносна похибка η_S зменшується від $0,5008$ до $0,0637\%$ (рис. 16) під час зростання $(2N)_i$ від 10 до 300 [при $(2N)_{14}=320 - \eta_S=0,0001\%\approx 0\%$, а при $(2N)_{15}=1000 - \eta_S=0,0625\%$] {для a_{ij}, b_{ij} за точками $1(2N=6)\sim 14(2N=320)$ }.

Таблиця 1

Розрахункові дані величин характеристичних чисел **a** і **b** гармонійного ряду та їх співвідношень **a:b** і **b:a** між точками $i=1$ та j за методом (А)

№ точок $i-j$	$(2N)_i - (2N)_j$	b_{ij}	a_{ij}	$a_{ij} \cdot b_{ij} = (a:b)_{ij}$	$b_{ij} \cdot a_{ij} = (b:a)_{ij}$
1-2	6-10	4,430004394	3,668353278	0,828069896	1,207627526
1-3	6-32	3,097019388	2,498548608	0,806759111	1,239527371
1-4	6-50	2,851630920	2,283199918	0,800664595	1,248962431
1-5	6-80	2,661168720	2,116053573	0,795159494	1,257609332
1-6	6-100	2,587985192	2,051828970	0,792828713	1,261306488
1-7	6-150	2,476143241	1,953678401	0,789000558	1,267426225
1-8	6-200	2,410148139	1,895762237	0,786574985	1,271334607
1-9	6-210	2,399838271	1,886714474	0,786184009	1,271966852
1-10	6-220	2,390242380	1,878293286	0,785817079	1,272560786
1-11	6-256	2,360419505	1,852121244	0,784657659	1,274441137
1-12	6-280	2,343828809	1,837561536	0,783999893	1,275510378
1-13	6-300	2,331514909	1,826755069	0,783505634	1,276315007
1-14	6-320	2,251801732	1,756800159	0,780175329	1,281763165
1-15	6-1000	2,331608491	1,826837195	0,783509410	1,276308856

Таблиця 2

Розрахункові дані величин характеристичних чисел **a** і **b** гармонійного ряду та їх співвідношень **a:b** і **b:a** між сусідніми точками i та j за методом (Б)

№ точок $i-j$	$(2N)_i - (2N)_j$	b_{ij}	a_{ij}	$a_{ij} \cdot b_{ij} = (a:b)_{ij}$	$b_{ij} \cdot a_{ij} = (b:a)_{ij}$
1-2	6-10	4,430004394	3,668353278	0,828069896	1,207627526
2-3	10-32	2,532627023	1,985624311	0,784017659	1,275481474
3-4	32-50	1,779978881	1,301611659	0,731251181	1,367519159
4-5	50-80	1,561404755	1,101406939	0,705394892	1,417645649
5-6	80-100	1,435549843	0,985292694	0,686352131	1,456978065
6-7	100-150	1,349245370	0,905421098	0,671057406	1,490185476
7-8	150-200	1,273169558	0,834654236	0,655571939	1,525385606
8-9	200-210	1,238517320	0,802314342	0,647802278	1,543680893
9-10	210-220	1,231147136	0,795432326	0,646090384	1,547771061
10-11	220-256	1,214704546	0,780071174	0,642190051	1,557171430
11-12	256-280	1,199971530	0,766285432	0,638586344	1,565958948
12-13	280-300	1,188411844	0,755459242	0,635688079	1,573098556
13-14	300-320	2,075551957	1,591428511	0,766749541	1,304206845
14-15	320-1000	3,015095961	2,472983906	0,820200729	1,219213742

Таблиця 3

Залежність функції C_{2N} та суми S_{2N} від $(2N)$, розрахованих за величинами a_{ij} та b_{ij} для двох розмахів точок

№ точки	$(2N)_i$	a_{ij}, b_{ij} розраховані за точками [$\cdot 1(2N=6)$] та [$\cdot 9(2N=210)$] (метод А)				a_{ij}, b_{ij} розраховані за точками [$\cdot 1(2N=6)$] та [$\cdot 14(2N=320)$] (метод Б)			
		C_{2N}	$\eta_C, \%$	S_{2N}	$\eta_S, \%$	C_{2N}	$\eta_C, \%$	S_{2N}	$\eta_S, \%$
1	6	0,877582767	0,0	2,450000000	0,0	0,877582767	0,0	2,450000000	0,0
2	10	0,890880986	0,452150	2,942210264	0,452107	0,891313234	0,500888	2,943637800	0,500845
3	32	0,912519425	0,408384	4,075070758	0,408411	0,913423993	0,507917	4,079110320	0,507945
4	50	0,918704836	0,299887	4,512699289	0,299917	0,919692464	0,407711	4,517550541	0,407742
5	80	0,924338835	0,188037	4,974816230	0,188039	0,925382215	0,301128	4,980431729	0,301130
6	100	0,926749011	0,138959	5,194585926	0,138959	0,927810471	0,253654	5,200535590	0,253654
7	150	0,930756949	0,058261	5,594440568	0,058298	0,931840844	0,174782	5,600955465	0,174819
8	200	0,933344580	0,007991	5,878500378	0,007977	0,934437086	0,125142	5,885381327	0,125039
9	210	0,933764375	0,0	5,926702897	0,0	0,934858865	0,117213	5,933649742	0,117213
10	220	0,934159742	0,007466	5,972669459	0,007461	0,935255228	0,109795	5,979673588	0,109795
11	256	0,935415634	0,030818	6,122461308	0,030774	0,936513672	0,086531	6,129648162	0,086575
12	280	0,936135959	0,043889	6,211065128	0,043868	0,937235042	0,073466	6,218357312	0,073487
13	300	0,936679687	0,053618	6,279296870	0,053618	0,937779356	0,063720	6,286668812	0,063720
14	320	0,937179996	0,117242	6,343135044	0,117341	0,938280050	0,0	6,350580563	0,000099
15	1000	0,944870412	0,052561	7,471803988	0,052562	0,945957913	0,062473	7,480403680	0,062473

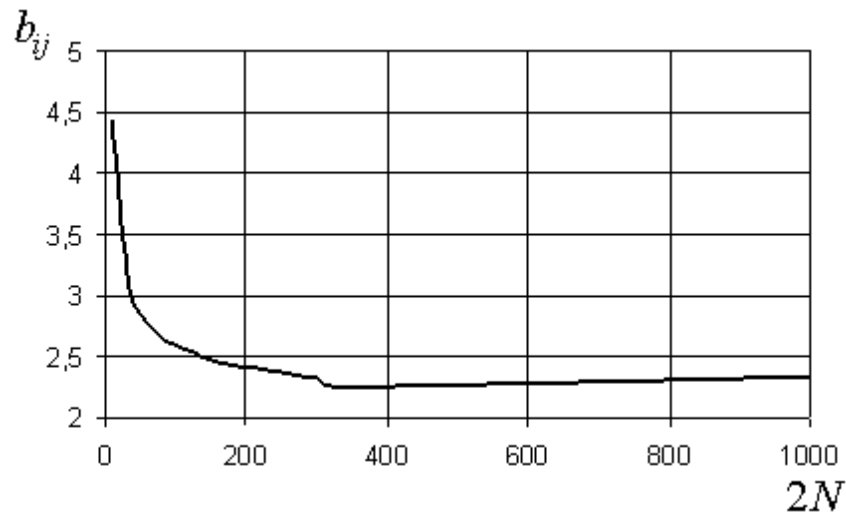


Рис. 1

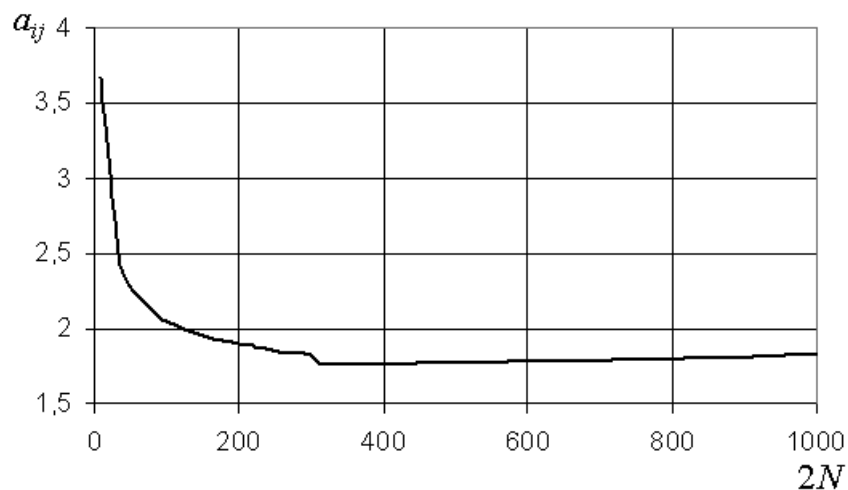


Рис. 2

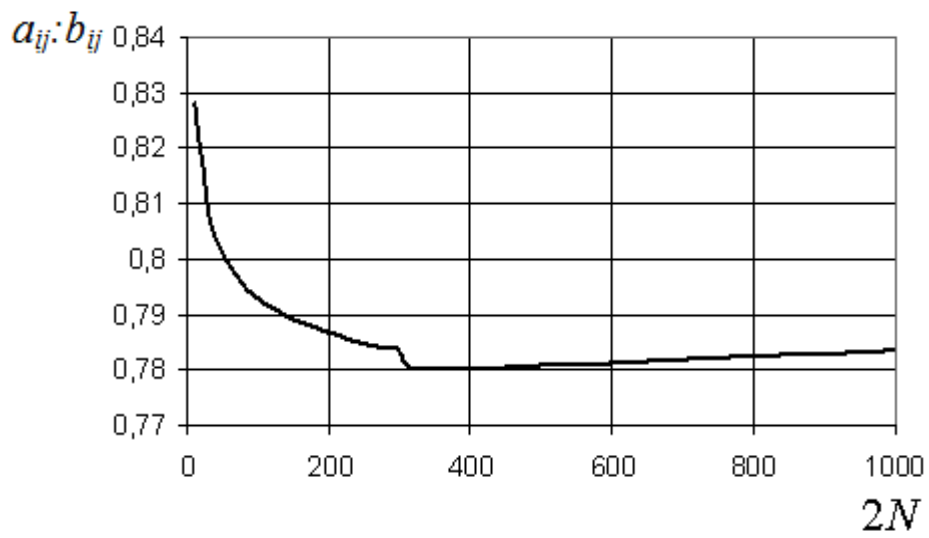


Рис. 3

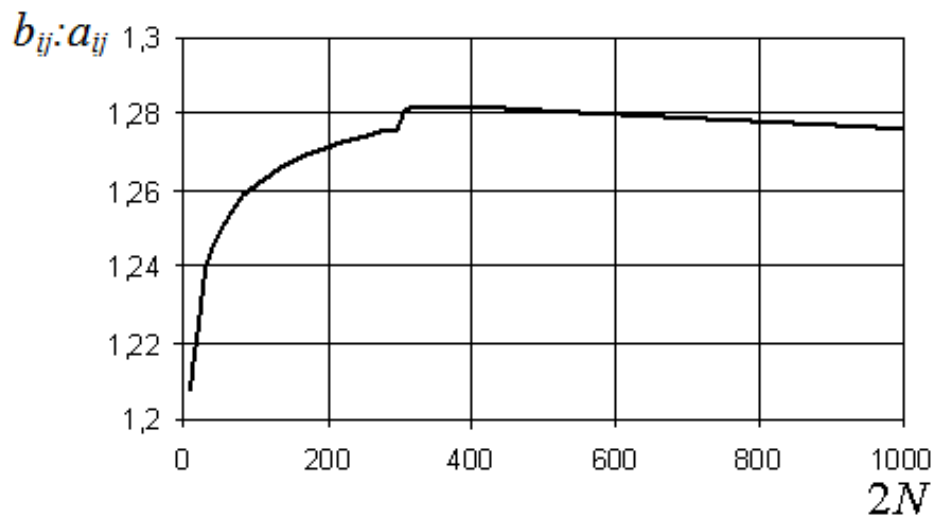


Рис. 4

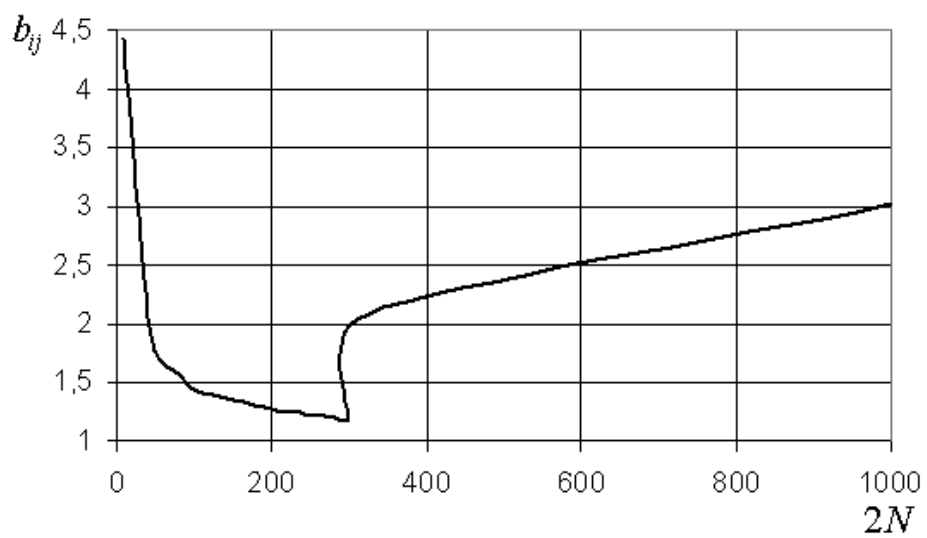


Рис. 5

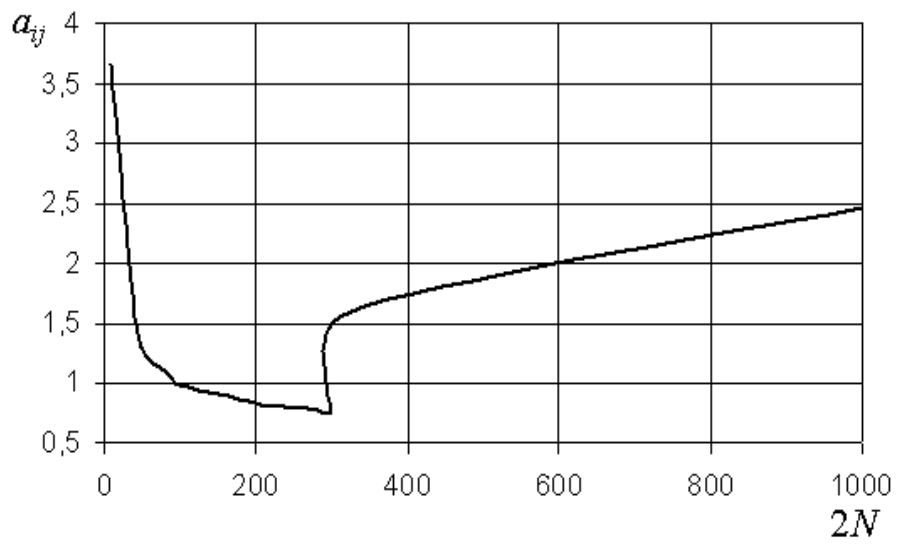


Рис. 6

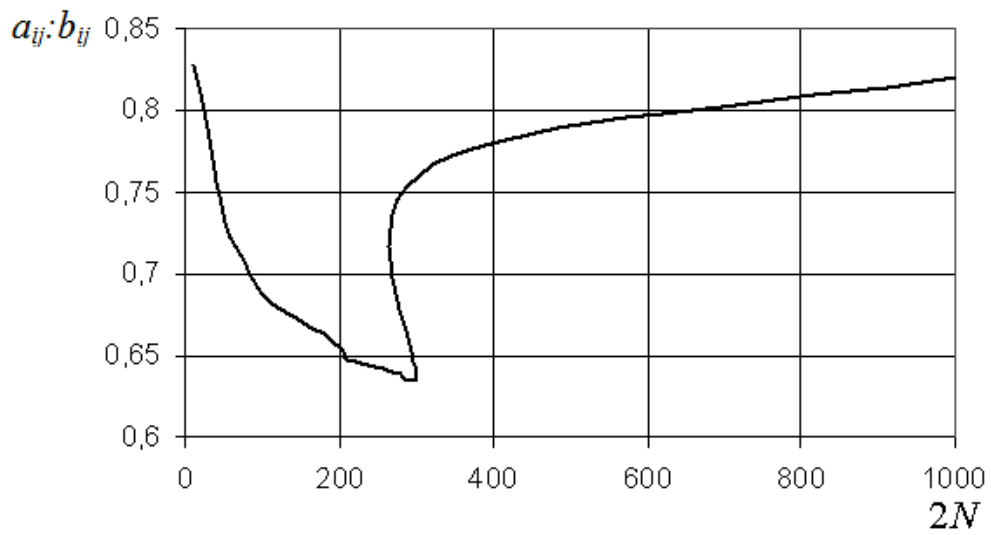


Рис. 7

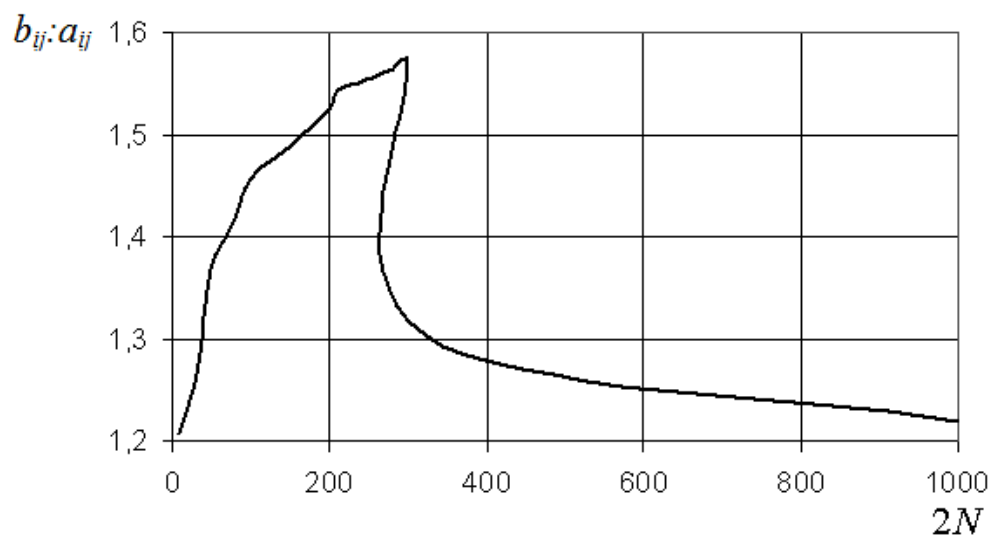


Рис. 8

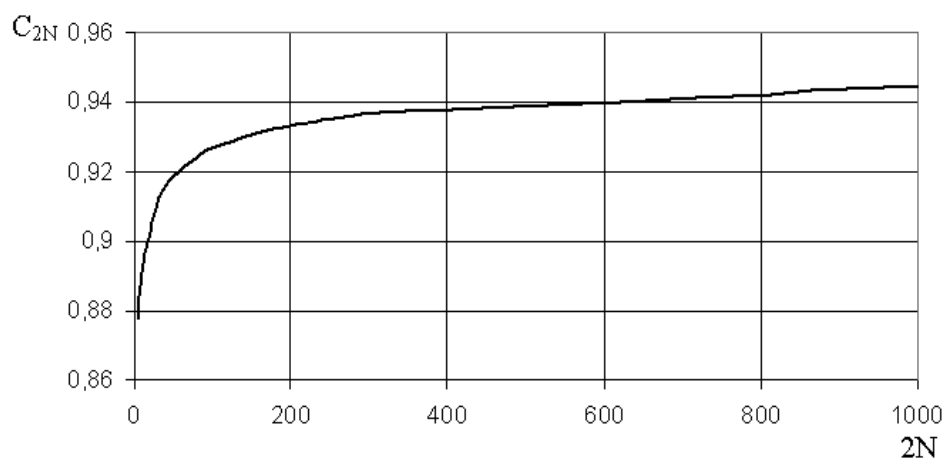


Рис. 9

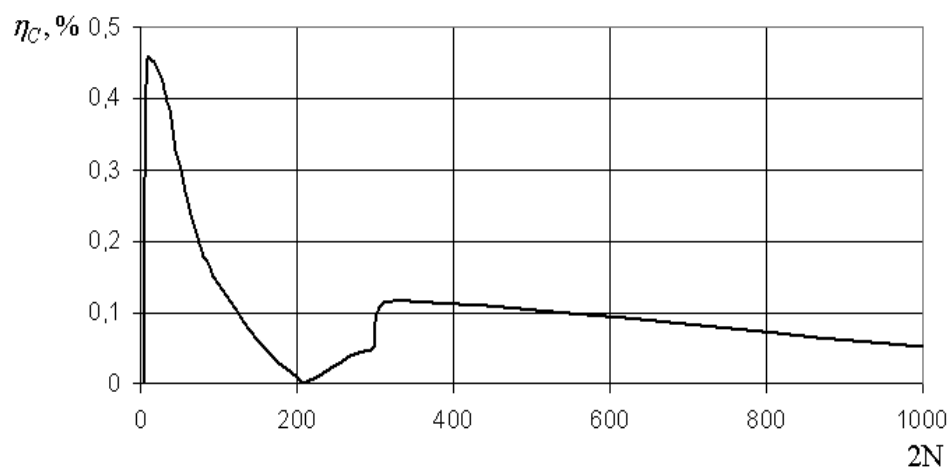


Рис. 10

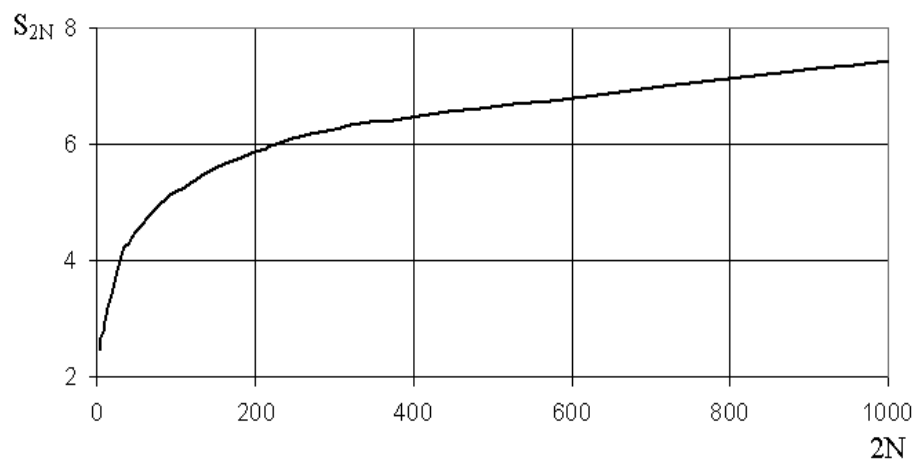


Рис. 11

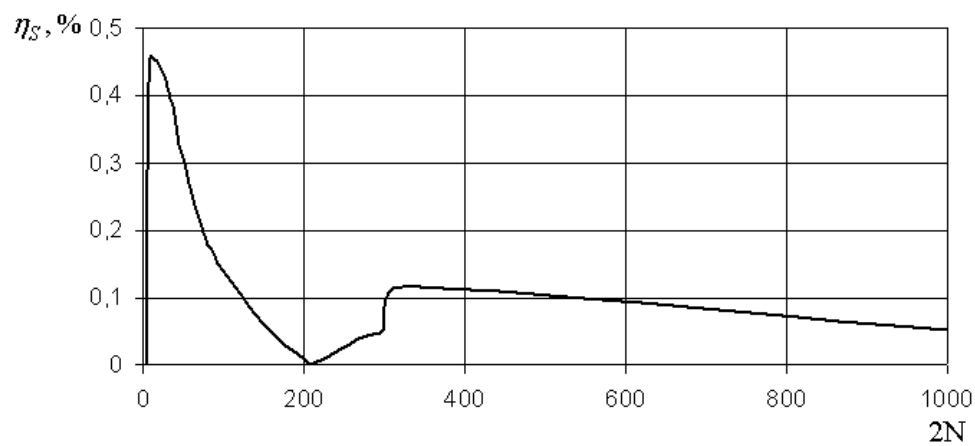


Рис. 12

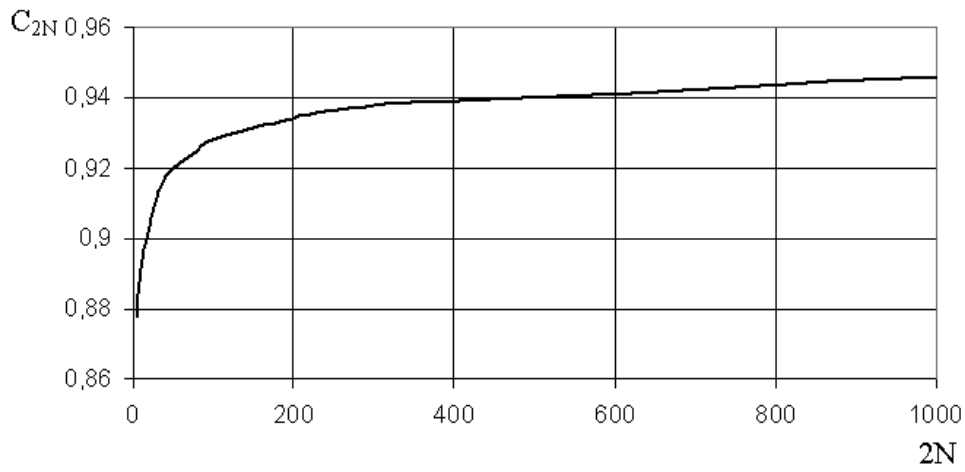


Рис. 13

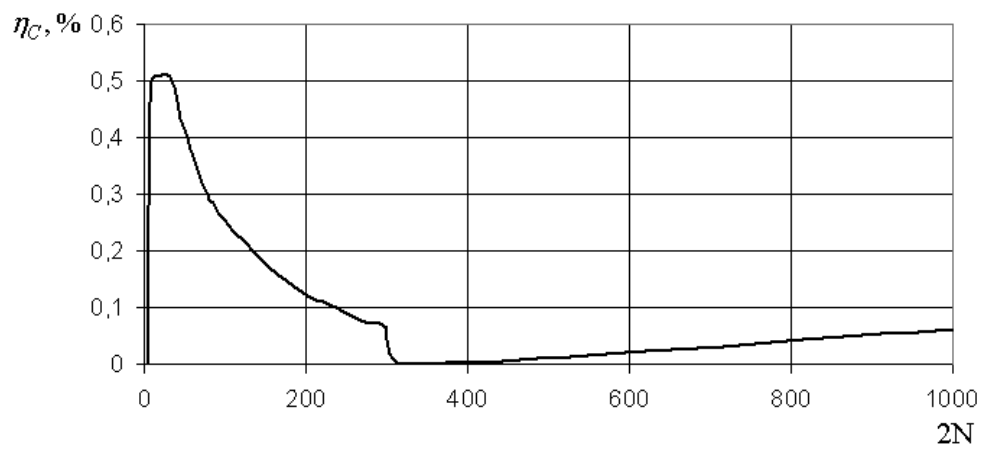


Рис. 14

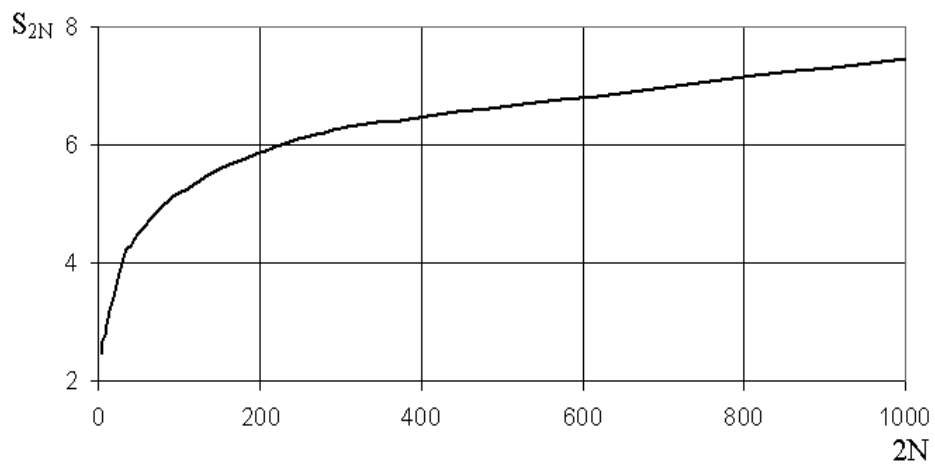


Рис. 15

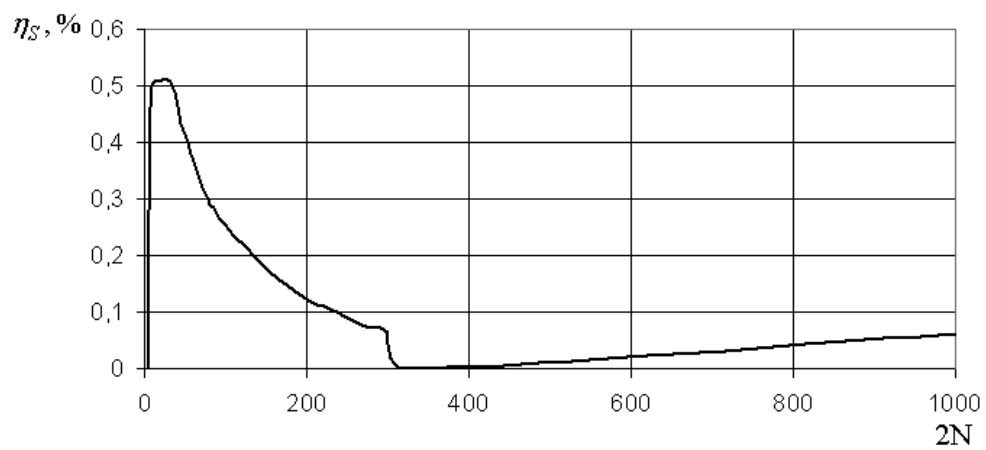


Рис. 16

13. Числа Фібоначчі (Fibonacci) [3] – елементи числової зворотної послідовности

$$1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, 89, \dots \quad (34)$$

(ряду Фібоначчі), у якій кожний з наступних членів ряду дорівнює сумі двох попередніх [4, 5] названі за іменем італійського математика XIII ст. Леонардо Пізанського (Фібоначчі) [3, 6]. Леонардо Пізанський (Leonardo Pisano) (1170–1228) на Сході познайомився з арабською математикою. Його основні праці: «Liber Abaci» (1202) – трактат про арифметику (числа та цифри) та алгебру (до квадратичних рівнянь включно); «Practica Geometriale» (1220) – прикладні задачі від алгебри до геометрії [3, 6].

14. «Золотий переріз» (гармонійне ділення; ділення у крайньому та середньому співвідношеннях [7, 8]) – ділення відрізка b , при якому більша його частина a є середньою пропорційною між цілим відрізком b та меншою його частиною ($b-a$), тобто [7, 8]:

$$\frac{b}{a} = \frac{a}{b-a} \quad (35)$$

Геометрично «золотий переріз» визначається за співвідношеннями [7] (див. рис. 17):

$$\left. \begin{aligned} AB = b; AC = a; CB = (b-a); \\ BE = 1/2 AB = r = 1/2 b; \\ ED = EB = 1/2 AB = r = 1/2 b; \\ AD = AC = R = a; \\ AB : AC = AC : CB; \\ b : a = a : (b-a). \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

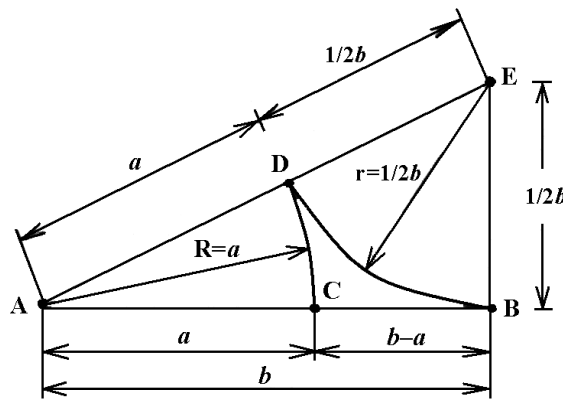


Рис. 17. Геометричне означення співвідношень «золотого перерізу» [8].

Для знаходження a з (35) отримаємо квадратичне рівняння [8]:

$$a^2 + ab - b^2 = 0, \quad (37)$$

рішення якого приводить до [8]:

$$a = \frac{(\sqrt{5}-1)}{2} b = 0,618033988 \cdot b. \quad (38)$$

З (38) випливають співвідношення:

$$\Phi^{-1} = \left(\frac{a}{b} \right)_{\Phi} = 0,618033988; \quad (39)$$

$$\Phi = \left(\frac{b}{a} \right)_{\Phi} = 1,618033989, \quad (40)$$

де Φ – число «золотого перерізу» (число Фібоначчі).

Означення «золотого перерізу» (35) можна записати у такому вигляді [8]:

$$\frac{a}{b} \left(1 + \frac{a}{b} \right) = 1, \quad (41)$$

або
$$a = \frac{b}{1 + a/b}, \quad (42)$$

або у вигляді неперервного дроби, наприклад [8]:

$$a = b \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{1 + \frac{1}{1 + \frac{1}{1 + \dots}}}}, \quad (43)$$

сприятливі дроби до якої є:

$$\frac{1}{1}, \frac{1}{2}, \frac{2}{3}, \frac{3}{5}, \frac{5}{8}, \frac{8}{13}, \frac{13}{21}, \frac{21}{34}, \frac{34}{55}, \frac{55}{89}, \dots, \quad (44)$$

де 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, 89... – числа Фібоначчі (34).

15. Співвідношення «золотого перерізу» (36) були відомі з античних часів, наприклад за [8] до нас дійшли «Начала» Евкліда (3 ст. до н.д.), які містять (36). Означення «золотого перерізу» у науковий та мистецький обіги ввів Леонардо да Вінчі (Leonardo da Vinci) (1452–1519) [9]. Принципи та співвідношення «золотого перерізу» або близькі до нього пропорції були покладені в основи композиційної побудови багатьох творів світового мистецтва, головним чином архітектури античного періоду та епохи Відродження [7, 8].

16. Числа a та b гармонійного ряду (1) пов'язані з числом Фібоначчі співвідношеннями:

$$\frac{a}{b} = \sqrt{\Phi^{-1}} = \sqrt{0,618033988} = 0,786151377 \quad (45)$$

$$\frac{b}{a} = \sqrt{\Phi} = \sqrt{1,618033989} = 1,272019651 \quad (46)$$

Відносна похибка між співвідношенням характеристичних чисел (чисел гармонійності) гармонійного ряду (1), розрахованих за методом А і Б (за даними табл. 1 і 2), та цими ж числам, розрахованими за числами гармонійності ряду Фібоначчі (45), (46) складає:

$$\Delta_{a/b} = \left| \frac{a_{ij}/b_{ij} - (a/b)_{\Phi}}{(a/b)_{\Phi}} \right| \cdot 100\% \quad (47)$$

$$\Delta_{b/a} = \left| \frac{b_{ij}/a_{ij} - (a/b)_{\Phi}}{(a/b)_{\Phi}} \right| \cdot 100\% \quad (48)$$

Результати оцінки відносної похибки за (47), (48) зведені в табл. 4 та показані на рис. 18 (a:b) і рис. 19 (b:a) для методу А та на рис. 20 (a:b) і рис. 21 (b:a) для методу Б.

Таблиця 4

Оцінка відносної похибки відношень чисел гармонійності a і b гармонійного ряду (1), розрахованих за функцією C_{2N} , відносно цих чисел, розрахованих за числом Фібоначчі для двох методів вибору точок для розрахунків (за табл. 1 та табл. 2)

Метод (А) (табл. 1)				Метод (Б) (табл. 2)			
№ точок $i-j$	$(2N)_i - (2N)_j$	$\Delta_{a/b}^1, \%$	$\Delta_{b/a}^1, \%$	№ точок $i-j$	$(2N)_i - (2N)_j$	$\Delta_{a/b}^2, \%$	$\Delta_{b/a}^2, \%$
1-2	6-10	5,332118	5,062196	1-2	6-10	5,332118	5,062196
1-3	6-32	2,621344	2,554385	2-3	10-32	0,271413	0,272152
1-4	6-50	1,846110	1,812647	3-4	32-50	6,983413	7,507707
1-5	6-80	1,145850	1,132869	4-5	50-80	10,272384	11,448408
1-6	6-100	0,849370	0,842217	5-6	80-100	12,694660	14,540531
1-7	6-150	0,362421	0,361113	6-7	100-150	14,640179	17,151136
1-8	6-200	0,053884	0,068504	7-8	150-200	16,609961	19,918399
1-9	6-210	0,004151	0,004151	8-9	200-210	17,598277	21,356685
1-10	6-220	0,042523	0,042541	9-10	210-220	17,816034	21,678235
1-11	6-256	0,190004	0,190365	10-11	220-256	18,312164	22,417246
1-12	6-280	0,273673	0,274424	11-12	256-280	18,770562	23,108078
1-13	6-300	0,336544	0,337680	12-13	280-300	19,139227	23,669360
1-14	6-320	0,760165	0,765988	13-14	300-320	2,467952	2,530401
1-15	6-1000	0,336063	0,337196	14-15	320-1000	4,331144	4,151344

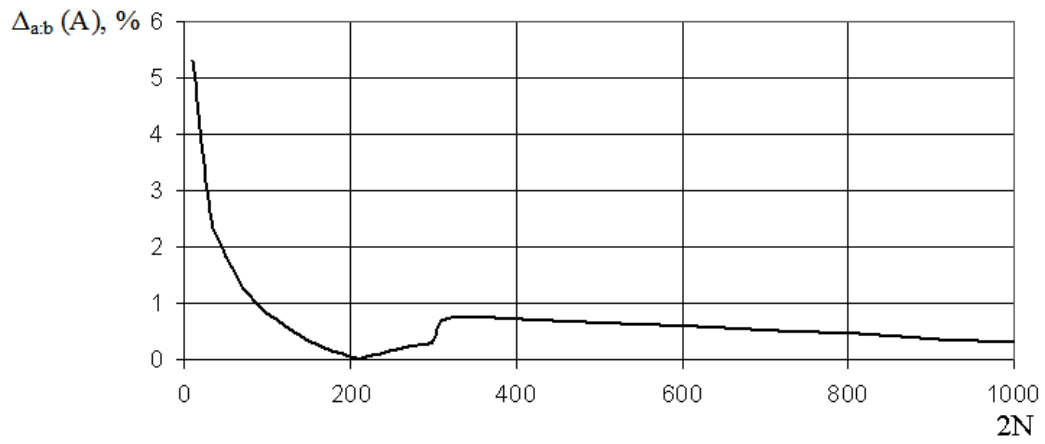


Рис. 18

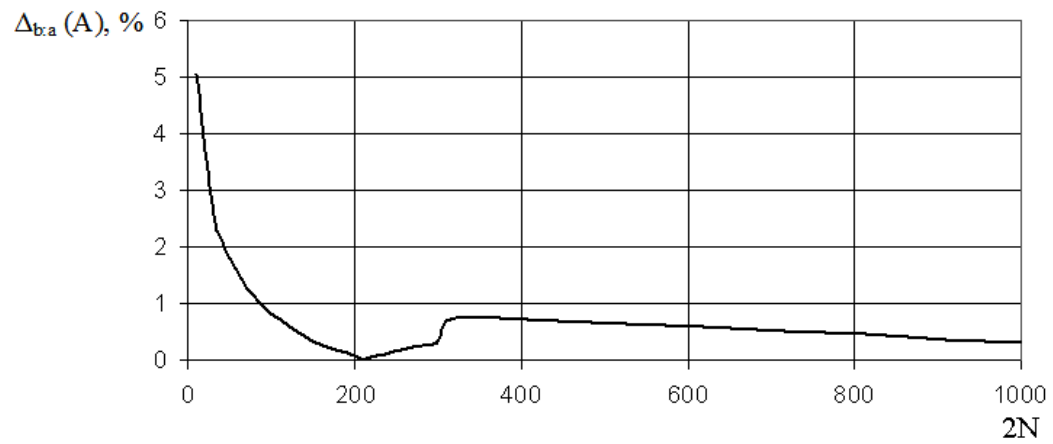


Рис. 19

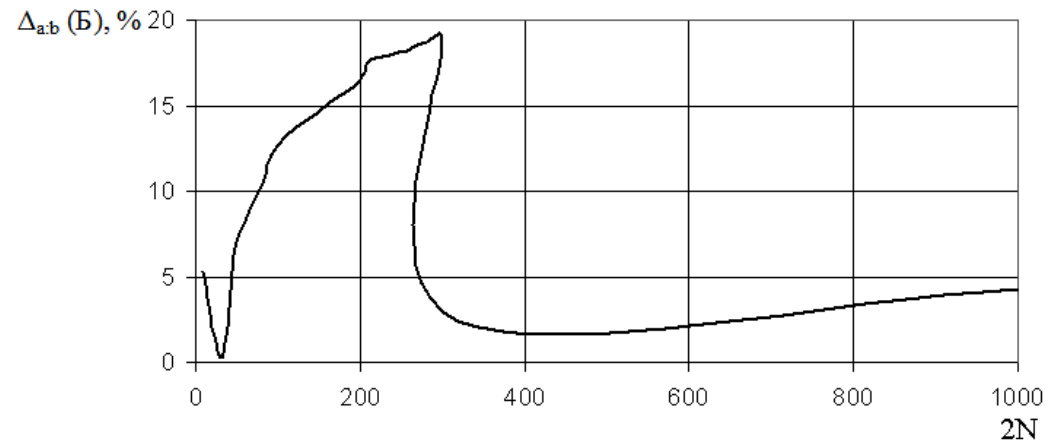


Рис. 20

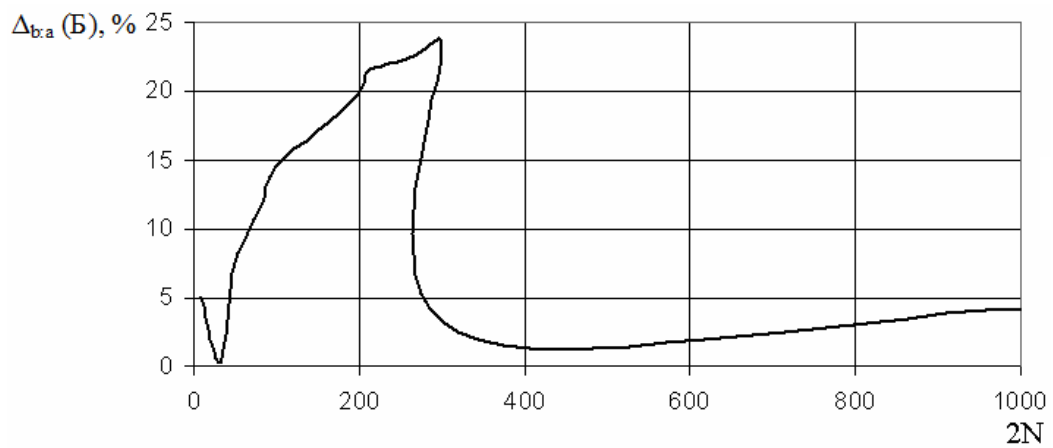


Рис. 21

Післямова: Все і Ніщо, кінечність та нескінченність, множинність форм і перетворень, невичерпаність, гармонія та дисгармонія, порядок і хаос, мінімальна та максимальна ентропія замкнутої та ізольованої самої в себе термодинамічної системи – це і є Природа – Всесвіт. І пошук межі та границь гармонії Природи – завдання неймовірної складності. Всі, хто прилучилися до цього пошуку, заслуговують на повагу!

Література

1. **Кудрявцев Л.Д.** Гармонический ряд // Математическая энциклопедия. – Т.1. – Москва: Сов. энциклопедия, 1977. – (Энциклопедии. Словари. Справочники). – Стб. 887.
2. **Кудрявцев Л.Д.** Гармоническое среднее // Математическая энциклопедия. – Т.1. – Москва: Сов. энциклопедия, 1977. – (Энциклопедии. Словари. Справочники). – Стб. 890.
3. **Фибона́ччи (Fibonacci)** // БСЭ. – Т.27. – Москва: Сов. энциклопедия, 1977. – 624 с.: ил. – С. 328.
4. **Фибона́ччи числа** // БСЭ. – Т.27. – Москва: Сов. энциклопедия, 1977. – 624 с.: ил. – С. 328.
5. **Воробьёв Н.Н.** Числа Фибоначчи. – 3-е изд. – Москва: Наука, 1969.
6. **Леонардо Пізанський (Leonardo Pisano), Фибоначчи (Fibonacci)** // БСЭ. – Т.14. – Москва: Сов. энциклопедия, 1973. – 624 с.: ил. – С. 339.
7. **Золото́е сече́ние** // БСЭ. – Т.9. – Москва: Сов. энциклопедия, 1972. – 624 с.: ил. – С. 566.
8. **Золотое сечение** // Математическая энциклопедия. – Т.2. – Москва: Сов. энциклопедия, 1979. – 1103 с.: ил. – С. 466–467.
9. **Соколов М.Н.** Леона́рдо да Винчи (Leonardo da Vinci) (1452–1519) // БСЭ. – Т.14. – Москва: Сов. энциклопедия, 1973. – 624 с. – С. 337–338.

НАВЧАЛЬНІ ПРОГРАМИ З ХЕМІЇ

УДК 615.9:54(075.8); 504.054:543:662.75(075.8); 504.75(075.8); 581.524.1

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, І.В. Мазепа, М.П. Матківський

Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Екологічна хемія»

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Сіренко Г.О., Солтис Л.М., Мазепа І.В., Матківський М.П. Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Екологічна хемія». – Методична розробка. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В.Стефаника, 2010. – 15 с.

Репрезентовано навчальну програму поглибленого вивчення спеціального курсу «Екологічна хемія». Теоретична частина програми містить розділи: «Вступ: основні означення, екологія людини, хемія навколишнього середовища»; «Екологічна біогеохемія»; «Екологічна біохемія: біохемічні основи взаємодії живих організмів, обмін речовин як основа адаптації біологічних систем до мінливих умов зовнішнього середовища, механізми інтеграції клітинного обміну, взаємодія живих організмів з хемічними чинниками зовнішнього середовища, основи водної токсикології, водна екологічна мікробіологія, адаптація водних рослин до стресових абіотичних факторів середовища, важкі метали у ґрунті та рослинах, загальні механізми токсичної дії»; «Радіобіологічна екологія»; «Біометрична інженерія»; «Інженерна екологія»; «Моніторинг і методи вимірювання параметрів зовнішнього середовища»; «Основи статистичного обліку та банки інформації в екології»; «Моделювання і прогнозування стану довкілля»; «Екологічна безпека та природоохоронне інспектування». Затверджено на засіданні кафедри теоретичної і прикладної хемії 19 квітня 2010 року (протокол № 9).

Навчальна програма спеціального курсу «Екологічна хемія» адресується студентам зі спеціальності «Хемія» в університетах класичного типу. Можливе використання частин цієї програми для студентів спеціальностей «Біологія», «Біохемія», «Екологія». Літ. джерел 143.

Ключові слова: екологія, біохемія, організм, зовнішнє середовище, обмін речовин, клітинний обмін, метаболізм, ферменти, каталізатори, генетичний контроль, токсифікація, адаптація, важкі метали, біометрія, інженерія, моніторинг, статистичний облік, банк інформації, моделювання, прогнозування, екологічна безпека, природоохоронне інспектування.

Програма постуила до редакції 11.05.2010; прийнята до друку 28.05.2010.

I. Екологічна хемія

Вступ

1. Основні поняття, терміни та базові означення в екологічній хемії навколишнього середовища. **Екологічні чинники середовища.** Класифікація небезпечних хемічних речовин. Типи реакцій хемічних речовин у їх природньому та техногенному кругообігу. Хемічні та фізичні методи моніторингу хемічного забруднення навколишнього середовища. Екологічна хемія сфери. Екологічна хемія літосфери. **Екологічна хемія атмосфери.** Склад і будова атмосфери. Вільні радикали в атмосфері та тропосфері. Парниковий ефект та фізико-хемічний кругообіг CO₂. Хемія вихлопних газів – головних забруднювачів атмосфери. Хемія аерозолів атмосфери. Хемізм фотохемічного смогу в атмосфері великих міст. Екологічна хемія

гідросфери. Аномальні властивості води та склад природних вод. Процеси формування хемічного складу природних вод. Процеси розчинення газів та твердих речовин у природних водах. Твердість природних вод. Кислотно-лужна рівновага в природних водоймищах. Кислотно-лужна рівновага в океані. Окисно-відновні процеси в гідросфері. Процеси окиснення – відновлення у природі. Неорганічні речовини у воді. Важкі метали у воді. Оцінювання забруднення води. **Екологічна хемія ґрунтів та хемія основних розповсюджених забруднювачів.** Екологічна хемія ґрунтів. Сполуки азоту в ґрунті. Сполуки фосфору в ґрунті. Антропогенні забруднення ґрунту. Хемічна класифікація пестицидів. Хемія розповсюджених забруднювачів. Мінеральні добрива як джерело забруднення ґрунтів. Головні проблеми, які виникають у наслідок забруднення довкілля хемічними речовинами та їх розв'язання.

2. Екологія людини. Зародження та історичний розвиток науки. Розвиток екологічних уявлень у науках, що вивчають людину і людське суспільство. Зв'язок екології людини з іншими науками. Становлення екологічного світогляду. Історія взаємовідносин людини і природи. Людство і людина як велика система. **Сучасні проблеми екології людини.** Зовнішнє середовище і здоров'я людини. Внутрішнє середовище людини і здоров'я. Біологічне та соціальне у природі людини. Індивід і особистість. Фізична цілісність людини. Психічна та моральна цілісність людини. Предмет і завдання екології людини. **Екологія людських популяцій і соціальних груп.** Народжуваність і плідність. Загальна смертність. Приріст населення. Динаміка кількості населення. Обмеженість зростання (деякі протилежні точки зору): мальтузіанський контроль за популяцією; марксистські позиції в демографії; Маркс, Мальтус і сьогодення; чи добре, коли людей більше? Етнічний, расовий та релігійний склад населення. Населення у XXI столітті: демографічна ситуація в Україні; населення і бідність. Розв'язання проблеми народонаселення: поліпшення життя людей; зниження народжуваності; ефективність планування сім'ї, охорона здоров'я та освіта. Сімейна, вікова та статева структури населення: структура родини, одруження й розлучення; вікова структура; статевий склад населення; відмінності між статями. Міграції. Розташування населення. **Вплив урбанізованого навколишнього середовища на здоров'я людини. Епідеміологія інфекційних та неінфекційних захворювань.** Особливості екологічних проблем міст на різних історичних етапах. Темпи урбанізації. Епідеміологія інфекційних захворювань. Епідеміологія неінфекційних захворювань. **Екологічні проблеми харчування людини. Забруднення продуктів харчування і їх надходження по харчових ланцюгах.** Харчові добавки та їх гігієнічна регламентація: консерванти; антиоксиданти; емульгатори, стабілізатори; кислоти, луки, солі, соле- і цукрозамінники; ароматизатори та речовини, що підсилюють смак і аромат; речовини для відбілювання борошна; барвники; ферментні препарати; гігієнічний контроль за застосуванням харчових добавок. Метали та інші мікропервні. Канцерогенні речовини: поліциклічні ароматичні вуглеводні; нітрозосполуки; мікотоксини; компоненти, що потрапляють у продукти харчування з мінеральних та інших добрив. Пестициди як забруднювачі продуктів харчування: хлорорганічні отрутохімікати; фосфорорганічні отрутохімікати; ртутьорганічні отрутохімікати; миш'яковисті препарати; похідні синильної кислоти (ціаніди); похідні карбамінової кислоти, сечовини, оцтової і масляної кислот; сполуки міді

і сірки; препарати рослинного походження. Радіоактивні ізотопи в продуктах харчування. Забруднення продуктів харчування домішками, що мігрують з устаткування, інвентарю, тари й пакувальних матеріалів. Лікувальні препарати та інші чужорідні речовини в продуктах тваринництва і птахівництва. Генетичні наслідки забруднення довкілля. Роль імунної системи у підтриманні гомеостазу організму. **Система гігієнічного нормування й регламентації небезпечних факторів навколишнього середовища та оцінка факторів ризику.** Оцінка впливу антропогенних забруднювачів на здоров'я населення. Групи ризику, чутливі контингенти. Оцінка потенційного ризику здоров'ю населення, пов'язаного із забрудненням довкілля. Оцінка величини потенційного ризику негайної, тривалої і специфічної дії. Управління процесами формування здоров'я людини на популяційному рівні. Завдання оптимізації взаємодії людини і живої природи – стратегія на майбутнє. **Право людини на здорове життя в середовищі.** Ставлення до життєвого середовища людини (сучасні аспекти). Загальні принципи охорони життєвого середовища, соціальна психологія та поведінка людини.

3. Хемія навколишнього середовища. Хемія забруднюючих речовин і поведінка людини. Хемія очищення стічних вод. Природні ресурси. Утворення речовин, які забруднюють повітря, і технологія очищення газових викидів. Вплив забрудненої атмосфери на поверхню землі. Контроль складу вихлопних газів двигунів внутрішнього згорання. Можливі зміни клімату, які викликані збільшенням вмісту вуглекислого газу в атмосфері. Утворення аерозолів у атмосфері. Хемія забруднення води. Забруднення органічними речовинами (нафта, пестициди та поверхнево-активні речовини). Забруднення мікроелементами. Радіоактивність. Джерела енергії, які не забруднюють навколишнє середовище. Воднева енергетика. Паливо, яке не забруднює навколишнє середовище. Транспорт, який працює на електрохемічних джерелах енергії. Опріснення води. Аналітична хемія забруднюючих речовин.

II. Екологічна біогеохемія

1. Біогенний обмін речовин у біосфері. Поняття про природну систему. Біобезживні системи. Біосфера як природна система. Типи біогенного обміну речовин.

2. Жива речовина біосфери та її біогеохемічні функції. Загальна характеристика живої речовини. **Енергетична функція живої речовини:** Фотосинтез – основний процес акумуляції енергії живою речовиною, баланс потоку енергії у наземній сукупності організмів,

потік енергії в інші оболонки Землі. **Газова функція живої речовини** та біогенний кругообіг води: утворення та споживання кисню живою речовиною, участь диоксиду карбону в геохімічних та біогеохімічних процесах, нітроген у біосфері, трансформація сполук сульфуру в біосфері, обіг вуглеводнів в оболонках Землі, біогенний кругообіг води. **Концентраційна функція живої речовини:** концентраційні функції 1-го та 2-го роду, організми-концентратори та наслідки їх діяльності, формування хемічного складу рослин і тварин. **Окисно-відновна функція живої речовини:** загальна характеристика окисно-відновної функції, мікроорганізми-відновники та окисники, результати здійснення живою речовиною окисно-відновної функції. **Деструкційна функція живої речовини:** загальна характеристика та значення деструкційної функції, розклад і мінералізація органічних решток у наземних ділянках біосфери, деструкція у водоймах.

3. Значення хемічних первнів у житті живих організмів. Загальна характеристика ролі первнів для організмів. Біогеохемія та фізіологічна роль макропервнів. Біогеохемія та фізіологічна роль мікропервнів. Особливості поведінки мікропервнів у ґрунтах.

4. Вплив геохімічного середовища на розвиток та хемічний склад рослин. Фізіологічні та морфологічні форми рослин. Еволюція хемічного складу рослин. Фактори формування хемічного складу рослин. Розподіл хемічних первнів в органах рослин і їх часова динаміка. Біогеохімічні методи пошуку покладів корисних копалин та оцінки стану середовища. Вплив рослин на хемічні зміни у довкіллі та біотестування стану екосистем.

5. Біогеохімічне районування. Поняття про районування та його таксономію. Принципи біогеохімічного районування. Біогеохімічне районування України. Особливості регіонального картографування і районування. Біогеохімічні ендемії.

6. Біологічний та біогеохімічний кругообіг первнів у біосфері. Біогенна міграція первнів та її закономірності. Кругообіг речовини в біосфері та його біогеохімічні параметри. Біогеохімічні особливості гумусосфери. Біогеохімічні цикли окремих первнів.

7. Ноосфера як етап розвитку біосфери. Поняття про ноосферу. Етапи еволюції біосфери. Вплив техногенезу на біосферні процеси.

III. Екологічна біохемія

Вступ

Екологічна біохемія як наука про біохімічні механізми взаємодії живих організмів і зовнішнього середовища. Адаптація біохімічних

процесів. Біохімічні основи захисту живих організмів від хемічних чинників зовнішнього середовища. Функції детоксифікації.

1. Біохімічні основи взаємодії живих організмів.

1.1. Екологічна адаптація рослин до зовнішнього середовища. Роль кліматичних умов. Адаптація до тепла. Цикл Хеча-Слека. Адаптація до холоду. Рослини в умовах засухи і паводку. Біохімічна адаптація до ґрунтів. Механізми формування стійкості рослин до важких металів. Імобілізація важких металів у клітинній стінці. Роль плазмалем в розвитку толерантності. Металотіонеїни і хелатини. Зміни метаболізму в клітинах рослин у присутності важких металів. Стресові білки рослин. Убіквітин. Галофітні рослини. Механізми детоксифікації фенолів, фунгіцидів, гербіцидів.

1.2. Біохімічні реакції організмів на вірусну інфекцію, еколого-біологічні взаємодії мікроорганізмів, грибів, нижчих і вищих рослин, безхребетних і хребетних тварин. Сучасні уявлення стосовно стійкості до адаптації організмів до різноманітних чинників довкілля, у тому числі дії йонізуючої радіації. Механізми біодеградації ксенобіотиків, зв'язки біохімічної екології з біотехнологією. Вірусні інфекції та реакції на них організмів (загальні уявлення). Еколого-біохімічні взаємодії прокариотів, мікроскопічних грибів і водоростей з вищими рослинами та тваринами. **Загальні уявлення про патогенність мікроорганізмів.** Особливості одновидових і міжвидових взаємодій мікроорганізмів. Взаємодія нижчих рослин, грибів і дріжджів. Механізми дії мікроорганізмів на рослини. Засоби стійкості рослин до дії мікроорганізмів. Токсична дія мікроорганізмів на організм тварин. Мікрофлора травного тракту людини та її функції. Захворювання шлунково-кишковиківого тракту людини, які пов'язані з порушенням нормальної мікрофлори. **Алелопатична взаємодія вищих рослин.** Хемічна будова алелопатично-активних речовин. Механізми дії алелопатично-активних речовин. Нітрогенне живлення рослин та інгібування нітрифікації рослинністю. Роль алелопатії в екології агросистем. **Еколого-біохімічні взаємодії рослин і тварин.** Рослинні токсини, їхня екологічна роль у взаємодії рослин і тварин. Харчові детеренти, антифіданти, атрактанти та стимулятори. Гормональні взаємодії між рослинами і тваринами. Хемостериланти. Біохімічні механізми запилення рослин. **Біохімічні основи формування смаку та аромату рослин, які вживаються ссавцями.** Формування смаку й аромату рослинами, які вживаються в їжу свійськими й дикими тваринами. Вибір людиною рослинних продуктів харчування за смаковими, нюховими і, загалом, органолептичними ознаками. **Еколого-біохімічна взаємодія між тваринами.**

Феромони безхребетних тварин. Феромони хребетних тварин. Взаємодія між тваринами різних видів. Отрути-аломони як хемічний засіб захисту та мисливства. Аломони паразитуючих організмів. Кайромони. **Дія отрут грибів на людину.** Загальна характеристика синдромів отруєння людини грибами. Структура сильнодіючих отрут грибів та прояв їхньої дії. **Стійкість та адаптація рослин і тварин.** Загальні уявлення про стійкість, адаптацію, стабільність організмів та стрес-реакцій. Стійкість та адаптація рослин до несприятливих факторів довкілля. Стійкість та адаптація тварин до умов існування. Дихання тварин у воді та повітрі. Осморегуляція. Запобігання переохолодженню та перегріванню. Адаптація до зміни тиску. Зміна зовнішнього забарвлення. Біолюмінесценція. **Радіорезистентність організмів.** Загальна характеристика явища радіоактивності, джерел і доз йонізуючої радіації. Радіорезистентність вірусів. Радіорезистентність мікроорганізмів. Радіорезистентність рослин. Радіорезистентність тварин. Радіорезистентність людини. **Біотрансформація ксенобіотиків.** Окиснення, відновлення, деградація і кон'югація ксенобіотиків. Поведінка ксенобіотиків в екосистемах. **Екологічна біохемія та біотехнологія.** Біотехнологія та медицина. Біотехнологія та генетика. Біосенсори. Хемічна біотехнологія. Біогеотехнології. Основні проблеми сучасної екологічної біохемії.

1.3. Біохемія запилення рослин. Роль забарвлення квітки. Антоціанідини. Чинники, що впливають на забарвлення квітки. Еволюція забарвлення квітки. Роль запаху в запиленні рослин. Монотерпени і сесквітерпени, моноаміни і діаміни. Показники нектару і пилку в запиленні.

1.4. Вторинні метаболіти рослин в адаптаційних процесах. Рослинні токсини та їх дія на тварин. Класи токсинів. Небілкові амінокислоти. Ціаногенні глікозиди і алкалоїди. Токсини в організмі тварини. Поліморфізм ціаногенезу. Адаптація тварин до ціанідів. Серцеві глікозиди і піролізидинові алкалоїди у взаємодії рослин і тварин.

1.5. Гормональні взаємодії між рослинами і тваринами. Гормони рослин. Синтез гормонів у дрозоді з скотенулу кактусів. Рослинні гормони в боротьбі з комахами.

1.6. Харчові речовини для комах. Харчові аттрактанти і детергенти. Еволюція харчових детергентів у вищих рослин. Аллелопатія рослин.

1.7. Харчові речовини для хребетних, зокрема людини. Хемія смаку.

1.8. Феромони і захисні речовини тварин.

2. Обмін речовин як основа адаптації біологічних систем до мінливих умов зовнішнього середовища.

2.1. Означення обміну речовин. Стадії обміну, їх характеристика.

2.2. Функціональні блоки в системі метаболізму та їх сполучення. Катаболізм: гліколіз, окиснення жирних кислот, цикл Кребса. Адаптивні перебудови на ділянках гліколізу. Роль гліцеролфосфат дегідрогенази. Регуляція на рівні фосфогліцератів, ФЕП і пірувату. Окиснювальний метаболізм. Катаболізм ліпідів. Білки і амінокислоти як потенційні джерела енергії. Дезамінування і трансамінування. Роль циклу Кребса в катаболічних і анаболічних процесах. Анаплеротичні реакції. Реакції декарбоксілювання, пов'язані з перенесенням енергії на НАД+ і ФАД+. Роль дегідрогеназ у метаболічних процесах. Дихальний ланцюг у мітохондріях ссавців. Човникові механізми перенесення водню. Синтез АТФ. Об'єднання гліколізу і дихання. Регульовані компоненти мітохондріального метаболізму. Адаптаційні зміни шляхів перенесення електронів. Анаболізм (процеси біосинтезу). Ріст і диференціювання (синтез складних макромолекул).

2.3. Ферменти як каталізатори та регулятори біохемічних процесів. Роль модуляторів у регуляції активності ферментів на прикладі фосфофруктокінази. Тонкі та грубі механізми регуляції ферментів. Ключові ферменти метаболізму та їх регуляція позаклітинними сигналами. Аденілатциклазна система.

2.4. Зміна ферментативної активності як основа пристосування до метаболічних функцій. Адаптація ферментів до метаболічних функцій. Рівні регуляції ферментативної активності. Транскрипція, трансляція, стабілізація. Кінетичні параметри. Позитивна та негативна кооперація в роботі ферментів. Аллостерія.

2.5. Обхідні шляхи метаболізму.

2.6. Виключення активного метаболізму. Метаболічний стан живих організмів при ангідробіозі. Діапауза у комах. Глікоген як попередник багатоатомних спиртів. Зимівля у гризунів. Роль амінокислот. Метаболізм у період пробудження. Кетоніві тіла та їх окиснення. Зимівля у ведмедів. Контроль придушення метаболізму.

3. Механізми інтеграції клітинного обміну.

3.1. Динамічні, структурні та генетичні фактори інтеграції обміну. «Стандартизація» первнів клітинного обміну. Надмолекулярна організація ферментативних процесів. Градація надмолекулярних структур. Ланцюги ферментативних реакцій. Мультиензимні комплекси. Інтегральні функції мембран. Інтеграція ендергонічних процесів. Матричні функції і авторепродукція органодів. Шляхи та механізми зв'язку в клітинному обміні. Механізми дистантної дії і локальні механізми зв'язку. Аллостеричне регулювання. Роль мембран у механізмах зв'язку. Внутрішня передача сигналів у мембранах. Ефект далекодії. Проблема реконструювання органодів клітини. Загальна

організація процесу. Самозбирання органодів і матрична гіпотеза. Участь ферментів у формуванні органодів.

3.2. Структурна організація біологічного окиснення і суміжних процесів. Інтеграція реакцій окиснення субстратів. Регуляція циклу трикарбонових кислот. Регуляція циклу Кребса на рівні утворення і використання ацетил-КоА. Контроль циклу трикарбонових кислот на рівні ізоцитратдегідрогенази. Структура мітохондрій і регуляція циклу трикарбонових кислот. Регуляція окиснення жирних кислот. Структура та функція дихального ланцюга. Фосфорилування в дихальному ланцюзі. Локалізація пунктів фосфорилування. Механізми енергетичної суміжності. Проміжні продукти оксидативного фосфорилування. Парціальні реакції оксидативного фосфорилування. Виділення суміжних факторів і реконструювання системи оксидативного фосфорилування. Регулювання транспорту електронів і оксидативного фосфорилування. Позамітохондріальні системи біологічного окиснення.

3.3. Генетичний контроль за синтезом структурних елементів дихального ланцюга. Експериментальне обґрунтування наявності генетичних функцій у мітохондрій. Мутації мітохондрій. Утворення мітохондрій у клітині. Синтез білка. Нуклеїнові кислоти. Можливі функції мітохондріальної ДНК. Структурна і енергетична інтеграція дихальної системи мітохондрій. Інтеграція генетичних функцій клітини. Генетичний контроль ядра за формуванням компонентів дихального ланцюга мітохондрій. Можливі механізми регулювання ядерною ДНК синтезу дихальних ферментів. Генетичний контроль мітохондріальної ДНК за синтезом компонентів дихального ланцюга мітохондрій. «Спадкові хвороби» мітохондрій. «Трансформація» мітохондрій.

3.4. Координація дихання і гліколізу. Лімітуючі реакції дихання і гліколізу – основні пункти регуляції. Гліколіз як саморегулююча метаболічна система. Елементи хемічної автоматики в гліколітичному ланцюгу. Часова послідовність роботи регулюючих контурів гліколітичного ланцюга. Алостеричні ензими гліколізу – «нелінійні» регулятори контурів зворотного зв'язку. Структурна організація гліколітичного фосфорилування в клітині. Механізми хемічної інтеграції дихального та гліколітичного фосфорилування у клітині. Ефект Пастера. Мембранна гіпотеза регулювання енергетичного обміну клітини. Ефект Кребтрі. Структурна інтеграція гліколітичних ферментів на мембранах. Механізми координованого синтезу гліколітичних ферментів у клітині. Енергетичні системи клітинного ядра.

3.5. Суміжності енергії окиснення і мембранного транспорту. Молекулярна

організація мембран. Проникливість мембран. Фазова або сорбційна гіпотеза. Мембранна гіпотеза транспорту. Транспорт за допомогою переносників. Активний транспорт (загальні положення). Активне акумулювання речовин мітохондріями. Активний транспорт через зовнішню мембрану. Механізм активного транспорту. Генетичний контроль активного транспорту.

4. Взаємодія живих організмів з хемічними чинниками зовнішнього середовища.

4.1. Зовнішнє середовище як джерело ксенобіотиків для людини. Різноманітність вмісту ксенобіотиків у їжі, медикаментах, у продуктах хемічного виробництва та інших сферах життєдіяльності людини. Неорганічні і органічні ксенобіотики природного та синтетичного походження. Канцерогени як ксенобіотики та їх класифікація.

4.2. Вплив чужорідних сполук. Визначення I і II фази метаболізму. Метаболічне перетворення. Детоксифікація як функція хемічного захисту. Посилення токсичності (токсифікація) як негативний прояв дії ксенобіотиків.

4.3. Структура та функція мікосомальної монооксигеназної системи (МОС). Загальні уявлення про функціонування ферментів монооксигеназної системи тварин і людини. Активація кисню як універсальний механізм дії ферментів МОС. Мікосомальний ланцюг перенесення електронів. Основні реакції, що здійснюються цитохромом P450. Сучасні уявлення про будову P450. Генна класифікація цитохрому P450. Родини 1 і 2 як основні в метаболізмі ксенобіотиків. Індукція ферментів МОС. Молекулярні механізми активації генів P450 та інших ферментів, що метаболізують ксенобіотики. Рецепторний механізм активації генів CYP1A. Молекулярна характеристика Ah-рецептора. Роль чинників транскрипції в активації генів деяких P450. Тканино-специфічність індукції.

4.4. Індукція ферментів МОС як біохемічний параметер для біомоніторингу забруднення зовнішнього середовища. Індукція ферментів детоксифікації хемічними компонентами забруднення зовнішнього середовища. Використання диких тварин і риб для екологічного біомоніторингу. Вплив чинників зовнішнього середовища на ферментні системи людини.

4.5. Ферменти 2-ої фази метаболізму ксенобіотиків. Глюкуронідація як один з основних механізмів кон'югації ксенобіотиків і ендогенних сполук. Роль трансфераз у процесах детоксифікації. Реакції ацетилювання. Мікосомальна епоксидгідролаза в каталізі особливо токсичних сполук.

4.6. Взаємозв'язок метаболізму ендогенних сполук і ксенобіотиків. Цитохром P450 і метаболізм стероїдних гормонів, роль чинників

зовнішнього середовища. Ароматаза як ключовий фермент у біосинтезі стероїдів. Метаболізм арахідонової кислоти та простагландинів.

4.7. Ліки як чужорідні для людини сполуки. Метаболізм ліків множинними формами цитохрому P450 людини. Основні фармакокінетичні параметри при дослідженні метаболізму ліків. Ліки-маркери. Генетичний поліморфізм у метаболізмі ліків. Зв'язок з патологіями людини. Використання тестових ліків у біомоніторингу зовнішнього середовища.

4.8. Метаболізм пестицидів та інших промислових хемікалій. Пестициди та інсектициди. Поліхлоровані вуглеводні. Дихлорбензоли. Фосфорорганічні сполуки. Карбамати. Феноли. Природні речовини (нікотин, стрихнін). Продукти промислового виробництва. Хлоровані аліфатичні сполуки і аліфатичні спирти. Ароматичні вуглеводні, нітросполуки і аміни. Харчові токсини. Біологічні ефекти та наслідки.

4.9. Токсифікація як негативний прояв дії ксенобіотиків. Біоактивація і детоксифікація промислових забруднювачів середовища. Роль реактивних метаболітів у процесах токсифікації (на прикладі метаболізму бензпірену як потенційного канцерогену). Механізми тератогенезу. Утворення аддуктів метаболітів з біологічними макромолекулами. Механізми зв'язування реактивних метаболітів з ДНК і білками. Використання методів реестрації аддуктів у біомоніторингу. Сучасні уявлення про механізми хемічного канцерогенезу. Ферменти мітросомальної монооксигеназної системи в активації проканцерогенів. Роль аддуктів у виникненні мутацій. Мутації і пістряк. Активація онкогенів у механізмах онкогенезу. Оцінка чинників ризику в канцерогенезі. Поліморфізм ферментів I і II фази метаболізму ксенобіотиків і пістряк. Генетичний поліморфізм цитохрому P4501A1 і частота виникнення пістряку легень. Роль глутатіон S-трансферази у виникненні онкологічних захворювань. Оксидативний стрес, окиснення ДНК і пістрякові супресорні гени.

5. Основи водної токсикології.

5.1. Джерела надходження токсичних речовин у водне середовище. Природні джерела. Антропогенні джерела. Основні компоненти забруднення водойм. Metали. Нафта та нафтопродукти. Пестициди. Поліхлоровані біфеніли. Діоксини. Синтетичні поверхнево-активні речовини. Компоненти та відходи сировини біологічного походження. Стійкі органічні речовини. Перетворення речовин у водному середовищі. Перетворення під впливом абіотичних факторів. Перетворення за участі водних організмів. Надходження токсичних речовин у тканини гідробіонтів і шляхи детоксикації.

5.2. Шляхи та закономірності проникнення речовин у тканини і клітини. Показники накопичення і розподілу токсичних речовин. Біомагніфікація. Процеси біотрансформації чужорідних речовин. Шляхи видалення і захоронення чужорідних речовин. Дія чужорідних речовин на водні організми.

5.3. Первинні механізми токсичного ураження. Порушення біохемічних процесів при токсичному впливі. Порушення фізіологічних систем, що викликані токсикантами. Структурно-морфологічні порушення при інтоксикації. Вплив токсичності на процеси росту та обміну. Порушення розмноження. Вплив токсикантів на розвиток організму. Летальна дія токсикантів. Віддалені індивідуальні наслідки інтоксикації. Особливості дії речовин різної хемічної приналежності.

5.4. Вплив факторів середовища та властивостей організму на ступінь токсичного ефекту. Вплив властивостей зовнішнього середовища на токсичність. Сучасна дія токсичних речовин. Значення властивостей організму для прояву токсичного ефекту.

5.5. Основні закономірності динаміки токсичної дії. Параметри біологічних систем і показники токсичності. Доза, концентрація, час, ефект. Складові токсичного ефекту. Адаптація до токсичної дії.

5.6. Фундаментальні поняття токсикології. Поняття норми та патології, поняття чутливості та стійкості. Кумуляція та її оцінка. Гранично допустимі концентрації (ГДК).

6. Водна екологічна мікробіологія.

6.1. Відбір проб для мікробіологічних досліджень. Загальні вимоги до відбору мікробіологічних проб. Порядок, частота та способи відбору проб води. Частота та способи відбору проб донних відкладень.

6.2. Загальна чисельність і розподіл мікроорганізмів у водоймах. Визначення загальної чисельності мікроорганізмів у воді та донних відкладеннях. Вивчення вертикального і добового розподілу мікроорганізмів у товщі води. Вивчення чисельності мікроорганізмів у зоні заростей і на вищих водних рослинах. Вивчення вертикального розподілу мікроорганізмів у товщі донних відкладень.

6.3. Елективні середовища для визначення чисельності мікроорганізмів, що беруть участь у кругообігу біогенних первнів. Методи та техніка мікробіологічних посівів. Середовища для культивування бактерій кругообігу вуглецю. Середовища для культивування бактерій кругообігу азоту. Середовища для культивування бактерій кругообігу фосфору. Середовища для культивування бактерій кругообігу сірки. Середовища для культивування залізобактерій.

6.4. Вивчення мікробних ценозів водойм. Мета вивчення мікробних ценозів. Методика та прилади для вивчення мікробних ценозів водойм.

6.5. Вивчення біохемічної активності бактеріопланктону і бактеріобентосу. Біохемічна активність мікроорганізмів води. Біохемічна активність мікроорганізмів донних відкладень.

6.6. Роль бактерій у мінералізації органічних речовин фітопланктону, комбікормів і метаболітів риб. Загальний принцип проведення досліджень. Визначення чисельності специфічних груп мікроорганізмів.

6.7. Роль мікрофлори у продукційних процесах. Визначення величини біомаси мікроорганізмів. Визначення швидкості розмноження мікроорганізмів. Визначення величини продукції бактеріопланктону і бактеріальної деструкції. Вихідні дані для аналізу зв'язку між бактеріо-, фіто- і зоопланктоном у водоймах.

6.8. Роль бактерій у формуванні кисневого режиму водойм. Визначення витрат кисню на бактеріальні процеси. Використання показників інтенсивності дихання бактеріопланктону для оцінки токсичної дії окремих речовин. Прогнозування предзаморного стану у водоймах. Визначення величини окисно-відновного потенціалу.

6.9. Визначення санітарного стану водойм за бактеріологічними показниками. Оцінка санітарного стану водойм за загальною чисельністю мікроорганізмів і кількістю гетеротрофних (сапрофітних) бактерій. Оцінка санітарного стану водойм за чисельністю індикаторних мікроорганізмів. Визначення колітиту та колі-індексу методом бродильних проб. Визначення найбільш ймовірної чисельності мікроорганізмів різних фізіолого-трофічних груп.

6.10. Основні закономірності формування та функціонування мікробних угруповань у водоймах.

7. Адаптація водних рослин до стресових абіотичних факторів середовища.

7.1. Адаптація водних рослин до зміни кількості та якості світла. Адаптація рослин до зміни якості світла. Комплементарна хроматична адаптація. Адаптація рослин до зміни кількості світла. Аклімація світлозбираючих пігментних систем і фотосистем. Адаптація до ультрафіолетового випромінювання. Вплив сонячного ультрафіолетового випромінювання на ціано-бактерії. Вплив ультрафіолетового випромінювання на мікро- і макроводорості. Вплив ультрафіолетового випромінювання на вищі рослини.

7.2. Рослинні організми та метали. Важливість металів для клітини та їх біодоступність. Токсичність металів для рослинних організмів та її механізми. Металотолерантність та метало-резистентність рослин.

Множинна та суміжна стійкість. Механізми стійкості рослин до металів. Позаклітинне комплексоутворення. Зв'язування йонів металів на поверхні клітин. Виділення метал-зв'язуючих лігандів. Стратегія виключення і виведення йонів металів. Зв'язування металів фітохелатинами та металотіонеїнами. Номенклатура та структура. Індукція і біосинтез фітохелатинів. Роль фітохелатинів у детоксикації металів і толерантність рослинних організмів. Інші внутрішньоклітинні сайти для комплексоутворення металів. Роль ензимів, метаболітів і стресових білків у протидії метал-індукованому пошкодженню. Біотрансформація металів. Ацидифікація і метало-толерантність.

7.3. Рослинні організми та пестициди. Йонізуюче та електромагнітне випромінювання і рослинні організми. Йонізуюче випромінювання. Електромагнітне випромінювання.

8. Важкі метали у ґрунті та рослинах.

Важкі метали – шляхи контамінації та форми знаходження у ґрунті. Контамінація важкими металами агроценозів в окремих регіонах України. Транспорт важких металів в організмі рослин. Вплив важких металів на онтогенез рослин. Рослинні механізми детоксикації важких металів та толерантності до них. Застосування контрзаходів на ґрунтах, контамінованих важкими металами.

9. Загальні механізми токсичної дії.

9.1. Поняття про хемічну патологію. Про співвідношення специфічного та неспецифічного в хемічній патології. Гомеостаз і хемічна патологія. Детоксикація як механізм гомеостазу і резистентності. Гостра хемічна патологія.

9.2. Синдроми гострих отруєнь. Клінічні фази отруєнь. Екстремальні токсичні впливи (загальні механізми). Екзотоксична кома. Токсичні порушення фізико-хемічного гомеостазу. Токсичні гіпоксії. Про участь фізіологічно-активних речовин у механізмах токсичної дії.

9.3. Фізіологічні механізми хронічної дії хемічних речовин. Інтегральні методи дослідження. Специфічні методи дослідження. Компенсаторні процеси в хемічній патології. Про механізми толерантності.

9.4. Процеси кумуляції. Критерії хронічної дії хемічних речовин. Імунотропна дія хемічних речовин.

9.5. Біохемічні механізми токсичності. Молекулярні механізми підтримки гомеостазу при дії хемічних речовин на організм. Мікросомальні механізми детоксикації. Оксидози зі змішаними функціями печінки та інших органів. Механізми кон'югації. Індуктори та інгібітори мікросомальних монооксигеназ. Молекулярні механізми підтримки гомеостазу при дії супероксидних радикалів і пероксидних сполук. Позамікросомальні механізми біотрансформації ксено-

біотиків. Метаболізм аліфатичних спиртів і альдегідів. Детоксикація ціанідів. Біохемічні механізми токсичної дії хемічних речовин. Механізми токсичності, що пов'язані з порушенням процесів біотрансформації отрут. Порушення процесів синтезу білка. Порушення біоенергетичних процесів. Пошкодження лізосом і порушення процесів катаболізму. Мембрано-токсична дія хемічних речовин.

9.6. Загальні принципи терапії отруєнь. Антидотна терапія. Імунологічні підходи до розробки засобів антидотної терапії. Засоби патогенетичної і симптоматичної терапії. Активація процесів природної детоксикації. Концепція токсичності в профілактичній токсикології і безпечні рівні впливу. Основні форми гомеостатичної регуляції при хемічних впливах. Безпечні рівні впливу хемічних сполук. Захист біосфери від хемічних сполук. Математичне моделювання механізмів адаптації і дезадаптації при повторюваному хемічному впливі. Математична модель процесів адаптації і дезадаптації. Оцінка реакцій організму, що адаптується. Практичне застосування математичної моделі.

IV. Радіобіологічна екологія

1. Проблеми радіобіології та їх розв'язання. Напрявні розвитку радіобіології. Означення радіобіології як науки. Розділи радіобіології. Дві методології радіобіології. Історія радіобіології.

2. Характеристика йонізуючих випромінювань і взаємодія їх із речовиною. Типи йонізуючих випромінювань. Електромагнітне випромінювання. Корпускулярне випромінювання. Пристрої для генерації йонізуючого випромінювання. Радіоактивні речовини як джерело йонізуючих випромінювань. Передавання енергії фотонів високих енергій атомам і молекулам. Взаємодія електрично заряджених частинок високих енергій із речовиною. Механізми взаємодії нейтронів із речовиною. Трек і його структура.

3. Фізичні параметри радіобіологічних процесів. Величини, що характеризують йонізуючі випромінювання. Дозиметричні величини й одиниці. Лінійне передавання енергії. Додаткові дозиметричні величини. Інструментальні методи дозиметрії й застосовувані прилади. Способи передавання дози опромінюваним об'єктам. Дози внутрішнього опромінення.

4. Джерела опромінення людини й біоти йонізуючою радіацією. Природні джерела опромінення. Озонові «діри» в атмосфері як причина зростання інтенсивності ультрафіолетового опромінення. Йонізуючі випромінювання в Космосі. Космічні промені. Антропогенні зміни радіоактивного фону. Чорнобильська катастрофа та її екологічні наслідки.

5. Міри радіобіологічних ефектів. Поняття міри. Рівні реалізації радіобіологічних ефектів. Типи дозових залежностей проявів радіобіологічних ефектів. Первинні й вторинні процеси у формуванні радіаційного ураження клітин і багатоклітинного організму. Вибір одиниці міри радіобіологічних ефектів.

6. Вживаність опромінених клітин і багатоклітинних організмів та її дозова залежність. Типи радіаційної загибелі клітин і кількісна оцінка виживаності. Проліферативна загибель клітин. Інтерфазна загибель клітин – апоптоз. Радіостійкість багатоклітинних організмів. Метаболічна виживаність.

7. Принципи кількісної радіобіології й теорія мішені. Тлумачення природи експоненціальних дозових залежностей виживаності клітин. Принципи теорії мішені. Ефективний об'єм мішені. Унікальні й масові структури клітини. Роль опромінення ядра й цитоплазми в розвитку радіаційного ураження клітини. Багатоударні мішені. Інактивація системи з кількома мішенями. Лінійно-квадратична функція виживаності клітин. Цитоскелет як мішень у разі дії йонізуючих випромінювань. Структурно-метаболічна теорія.

8. Радіаційно-хемічні й радіаційно-біохемічні процеси в опроміненій клітині. Методи радіаційно-хемічних досліджень. Перетворення молекул унаслідок опромінення. Стан речовин у клітинах. Кількісна оцінка радіаційно-хемічних реакцій. Радіаційно-хемічні перетворення молекул води. рН у тріці. Ефект розведення (закон Дейла). Радіаційно-хемічні uszkodження ДНК. Молекулярні uszkodження ДНК, індуковані ультрафіолетовими променями. Зміни структури хроматину під впливом йонізуючого випромінювання. Радіаційно-хемічні перетворення РНК. Радіаційно-хемічні перетворення амінокислот і білкових молекул. Радіаційно-хемічні перетворення вуглеводів. Радіаційно-хемічні перетворення ліпідів і компонентів їхніх молекул. Радіаційна хемія органічних кислот і гемовмісних сполук. Радіаційно-хемічні перетворення жиророзчинних вітамінів, стероїдів і коферментів. Біохемічні процеси в опромінених організмах.

9. Наслідки радіаційно-хемічних перетворень біологічно важливих молекул для клітинних процесів. Реалізація молекулярних uszkodжень ДНК. Хромосомні аберації. Геномні мутації. Точкові мутації. Спонтанний мутагенез. Функціональні порушення внаслідок uszkodжень білкових молекул. Дія радіації на мембрани.

10. Кисневий ефект. Поширеність кисневого ефекту. Кисневий ефект у радіаційно-хемічних реакціях. Коефіцієнт кисневого посилення. Залежність кисневого ефекту від концентрації кисню. ЛПЕ й кисневий ефект. Зворотний

кисневий ефект. Киснева післядія. Кисень у живих клітинах.

11. Репарація ДНК та інших молекул у клітинах. Формально-аналітична характеристика репараційних процесів у клітинах. Сублетальні ушкодження клітин. Потенційно летальні ушкодження клітин. Пряме відновлення молекули ДНК. Фотореактивація. Темнова (ексцизійна) репарація ДНК. Постреплікативна й індуцибельна (або SOS-) репарація. Репарація від зшивок ДНК – білок. Мутації з дефектами генів, що контролюють репарацію ДНК. Репарація ДНК як засіб корегування стану генетичних систем клітини. Репарація негенетичних структур клітини.

12. Радіобіологія клітинних популяцій. Поняття клітинних популяцій. Критичні тканини. Кінетика клітинних популяцій. Часові параметри клітинного циклу. Радіочутливість клітин у різні фази мітотичного циклу. Радіостійкість синхронних і асинхронних клітинних популяцій. Репопуляційне відновлення клітинних популяцій твірних тканин. Гетерогенність клітинних популяцій. Молекулярна регуляція клітинного циклу. Клітинна селекція. Кінетика клітинних популяцій у системі кровотворення.

13. Детерміністичні й стохастичні радіобіологічні ефекти. Імовірнісний характер радіобіологічних ефектів. Порогові й безпорогові ефекти опромінення.

14. Радіостійкість видів, що належать до різних таксонів. Радіостійкість вірусів і бактеріофагів. Радіостійкість бактерій. Радіостійкість грибів. Радіостійкість рослин. Радіостійкість тварин. Зв'язок між розмірами геному й радіочутливістю видів. Радіостійкість видів і філогенез.

15. Радіобіологія тварин і людини. Загальна схема формування відповіді тваринного організму на опромінення. Радіаційні синдроми у ссавців. Кістково-мозковий синдром. Гастроінтестинальний синдром. Синдром центральної нервової системи. Синдроми гострого опромінення у ссавців. Системна відповідь організму на опромінення. Вплив йонізуючих випромінювань на плід людини й тварин. Пізні ефекти опромінення. Біологічні фактори модифікації реакцій ссавців на опромінення. Вплив опромінення на регенерацію у тварин. Дія йонізуючих випромінювань на імунну систему тварин і людини. Радіаційний канцерогенез у людини. Принципи лікування при радіаційному ураженні.

16. Радіочутливість рослин. Критичні органи вищих рослин. Радіостійкість насіння рослин. Радіостійкість рослин у вегетаційний період. Репопуляційне відновлення меристем. Хронічне опромінення рослин. Радіостійкість пилкових зерен. Радіаційний синдром у рослин.

17. Модифікація радіобіологічних ефектів. Поняття модифікації променевого ураження. Природа модифікувальних факторів. Радіопротекторні ефекти. Механізми радіопротекторної дії. Протирадіаційний захист мембран. Фактори природної радіостійкості. Трансплантація стовбурних клітин як засіб відновлення організму від променевого ураження. Радіосенсибілізація. Радіоміметичні ефекти. Явища синергізму в дії йонізуючих випромінювань. Фактори фізичної природи як модифікатори променевого ураження.

18. Системні радіобіологічні реакції. Інтегративність радіобіологічних реакцій. Індукована опроміненням генетична нестабільність. Аплікація й зміни в експресії генів під впливом йонізуючого випромінювання. Радіоадаптація. Радіаційно-індукований апоптоз.

19. Дія малих доз йонізуючого випромінювання. Поняття малих доз. Ефекти опромінення в малих дозах. Радіаційний гормезис. Генетичні ефекти опромінення в малих дозах. Ефекти хронічного опромінення за низьких потужностей поглинутих доз.

20. Біологічне значення природної радіоактивності довкілля. Природна радіоактивність і життєдіяльність клітин. Природна радіоактивність і еволюція видів.

V. Біометрична інженерія

Основні питання біомедичної інженерії. Електричні та магнітні властивості біооб'єктів. Принципи функціонування базових технічних пристроїв для дослідження біологічних процесів з погляду фізики, хемії та математики. Методика спектрографії, реографії, електрокардіографії; оптичної мікроскопії, глюкозоометрії та рефрактометрії, електронно-мікроскопічної техніки, термографії та спектрофотометрії, ядерного магнітного резонансу та електронного парамагнітного резонансу; дії електромагнітного поля на біологічні об'єкти. Застосування лазерів у біології та медицині. Принципи біоніки. Біореологія і гідродинаміка. Типи сенсорних систем, реологія біологічних речовин, перетворення інформації в нейронних мережах; біокібернетика, методи обробки біомедичних сигналів; вплив радіації на біологічні об'єкти. Динамічні біологічні процеси. Нелінійні біологічні процеси. Біологічні ритми. Моделювання процесів біологічного розвитку. Проблеми екології.

VI. Інженерна екологія

Терміни та означення. Теоретичні основи інженерної екології. Інженерно-екологічна методологія. Регулятивні засади інженерно-екологічної діяльності. Теоретичні та прикладні основи екологічно збалансованого сталого розвитку виробництва, зміни моделей виробництва з упровадженням технологічних

систем запобігання забрудненню навколишнього природного середовища й ефективного поводження з відходами виробництва і споживання. Концептуальні, методологічні, нормативно-правові, технологічні й етичні основи інженерно-екологічного забезпечення переходу на екологічно чисті моделі виробництва; екологічні аспекти інноваційного розвитку з технологічним передбаченням та інвестиційних процесів створення продукції, нормативні екологічні механізми підвищення ефективності виробництва з урахуванням європейських і міжнародних вимог екологізації життєвого циклу продукції. Практичні приклади підвищення ефективності поводження з відходами, досягнення екологічної чистоти підприємств із використанням рекомендацій екологічного аудиту.

VII. Моніторинг і методи вимірювання параметрів зовнішнього середовища

1. Теоретичні основи моніторингу довкілля.

Поняття про моніторинг довкілля та основні етапи його становлення. Теоретичні основи та методики оцінювання матеріального та енергетичного забруднення довкілля, напрямки розроблення новітніх технологій для зниження впливу на довкілля. Класифікація видів моніторингу навколишнього середовища. Науково-методичне й технічне забезпечення системи моніторингу довкілля. Принципи організації моніторингу довкілля (організаційні, методологічні, технічні, фінансово-економічні). Моніторинг геологічного середовища. Моніторинг довкілля в зонах впливу технічних об'єктів. Моніторинг космічного простору.

2. Державна система моніторингу довкілля України. Державна політика у сфері моніторингу довкілля. Структурна організація державної системи моніторингу довкілля. Основні принципи побудови та реалізації державної системи моніторингу довкілля. Особливості здійснення кризового моніторингу довкілля. Забезпечення реалізації державної програми моніторингу довкілля. Міжнародне співробітництво у сфері моніторингу довкілля. Участь громадськості у здійсненні моніторингу довкілля. Методи вимірювання параметрів навколишнього середовища.

3. Екологічна експертиза й паспортизація підприємств. Розрахунок викидів забруднювальних речовин стаціонарними джерелами забруднення атмосферного повітря. Розрахунок шумового забруднення довкілля. Розрахунок еколого-економічних збитків від забруднення навколишнього природного середовища. Захист навколишнього середовища від електромагнітного забруднення. Забруднення та очищення вод. Оброблення відходів.

VIII. Основи статистичного обліку та банки інформації в екології

Базові поняття та означення статистичного обліку довкілля, принципи організації екологічної інформації, напрямки розвитку глобальної екоінформатики, основні статистичні методи обробки експериментальних даних, методологія використання кореляцій і регресій у статистичному описі впливу хемічних та фізичних забруднювачів на довкілля за допомогою авторегресійних моделей та факторний аналіз у прогнозуванні багатовимірних стохастичних процесів. Банки інформації в екології. Основні поняття статистики. Методи статистичного спостереження зведення і групування. Числові характеристики статистичної сукупності. Вибіркове спостереження. Ряди динаміки. Статистичні методи аналізу зв'язків між явищами.

IX. Моделювання і прогнозування стану довкілля

1. Основні поняття моделювання і прогнозування стану довкілля. Особливості та етапи моделювання в екології. Поняття і класифікація методів прогнозувань в екології. Основні принципи математичного моделювання стану навколишнього середовища. Системний підхід до побудови екологічних моделей.

2. Моделювання, прогнозування і оптимізація біологічних складових у довкіллі. Загальні диференціальні рівняння в біології. Рівняння теорії біологічних спільнот. Критичні точки біологічних систем. Задачі управління, оптимізації і розвитку біологічних об'єктів. Екстремальні принципи.

X. Екологічна безпека та природоохоронне інспектування

Охорона й захист від забруднень – одна з найважливіших глобальних проблем сучасності. Теоретичне вивчення та практичне засвоєння сукупності державних і громадських заходів зі спостереження за станом довкілля та перевірка виконання природоохоронного законодавства підприємствами, організаціями й громадянами. Історія розвитку природоохоронної справи у світі та в Україні. Правові питання природоохоронного інспектування. Загальна класифікація методів захисту довкілля. Державна екологічна інспекція Міністерства охорони навколишнього природного середовища України. Державне управління охорони навколишнього природного середовища в області. Інспекторські перевірки: загальна інформація. Приклади інспекторських перевірок деяких галузевих підприємств. Методичні вказівки про порядок притягнення до адміністративної відповідальності порушників

природоохоронного законодавства. Практичні рекомендації щодо застосування адміністративних санкцій до порушників природоохоронного законодавства.

Рекомендована література

1. **Азнакаєв Е.Г.** Біомедична інженерія (фундаментальні та прикладні аспекти): Навч. посіб. – Київ: НАУ – друк, 2006. – 392 с. – ISBN 978-966-598-380-4.
2. **Антипчук А.Ф., Кірєєва І.Ю.** Водна мікробіологія: Навчальний посібник. – Київ: Кондор, 2005. – 256 с. – ISBN 966-8251-33-4.
3. **Басманов Є.І., Ісаєнко В.М., Криворотько В.М.** Екологічна безпека та природоохоронне інспектування: Навч. посіб. – Київ: НАУ – друк, 2007. – 384 с. – ISBN 978-966-598-383-5.
4. **Биохимия животных:** Ученик / А.В. Четкин, И.Д. Головацкий, П.А. Калиман, В.И. Воронянский / Под ред. А.В. Четкина. – Москва: Высш. шк., 1982. – 512 с.: ил.
5. **Гродзинський Д.М.** Радіобіологія: Підручник. – 2-ге вид. – Київ: Либідь, 2001. – 448 с. – ISBN 966-06-0204-9.
6. **Дмитрук Ю.М., Бербець М.А.** Основи біогеохімії: Навчальний посібник. – Чернівці: Книги – XXI, 2009. – 288 с. – ISBN 978-966-2147-44-5.
7. **Іванов С.В., Новоселов Є.Ф., Спаська О.А.** Екологічна хімія: Навч. посібник. – Київ: НАУ – друк, 2010. – 172 с. – ISBN 978-966-598-637-9.
8. **Інженерна екологія:** Підручник / В.А. Баженов, В.М. Ісаєнко, Ю.М. Саталкін та ін. – Київ: НАУ – друк, 2006. – 492 с. – ISBN 978-966-598-283-4.
9. **Ісаєнко В.М., Войціцький В.М., Бабенюк Ю.Д. та ін.** Екологічна біохімія: Навч. посібник. – Київ: НАУ – друк, 2005. – 440 с. – ISBN 966-598-235-4.
10. **Ісаєнко В.М., Криворотько В.М., Франчук Г.М.** Екологія та охорона навколишнього середовища: Навч. посіб. – Київ: НАУ – друк, 2005. – 192 с. – ISBN 978-966-598-234-6.
11. **Ісаєнко В.М., Чумак А.А., Кононко І.В.** Екологія людини: навч. посіб. – Київ: НАУ – друк, 2009. – 184 с. – ISBN 978-966-598-414-6.
12. **Моделювання і прогнозування стану довкілля. Ч.1:** Підручник / Т.В. Михалевська, В.М. Ісаєнко, В.А. Гроза, В.М. Криворотько. – Київ: НАУ – друк, 2006. – 212 с. – ISBN 978-966-598-288-5.
13. **Моніторинг і методи вимірювання параметрів навколишнього середовища:** навч. посіб. / В.М. Ісаєнко, В.А. Гроза, В.М. Криворотько. – Київ: НАУ – друк, 2009. – 156 с. – ISBN 978-966-598-533-4.
14. **Основи статистичного обліку і банки інформації в екології:** Навч. посіб. / Т.В. Михалевська, В.М. Ісаєнко, В.А. Гроза, В.М. Криворотько. – Київ: НАУ – друк, 2006. – 212 с. – ISBN 978-966-598-288-5.
15. **Охрана окружающей среды:** Справочник / Состав. Л.П. Шариков. – Ленинград, 1978. – 560 с.
16. **Сологуб Л.І., Великий М.М.** Екологічна біохімія. Метаболізм ксенобіотиків у людини і тварин // Навчальний посібник. – Київ: ІСДО. – 1994. – 188 с.
17. **Химия окружающей среды /** Под ред. Дж.О.М. Бориса / Пер. с англ. О.Г. Скотниковой, Э.Г. Тетерина; под. ред. А.П. Цыганкова. – Москва: Химия, 1982. – 672 с.: пл. – 59 табл., 200 рис. – 1048 источ. инф. после гл. – Предмет. указ.: с. 657 – 671.

Використані джерела інформації

1. **Азнакаєв Е.Г.** Біомедична інженерія (фундаментальні та прикладні аспекти): Навч. посіб. – Київ: НАУ – друк, 2006. – 392 с. – ISBN 978-966-598-380-4.
2. **Алексеев С.В., Пивоваров Ю.П.** Экология человека: Ученик. – Москва: ГОУ ВУНМЦ МЗ РФ, 2001. – 640 с.
3. **Алексеев В.А.** Геохимия ландшафта и окружающая среда. – Москва: Недра, 1990. – 142 с.
4. **Алелопатично активні сполуки вищих рослин як основа для створення екологічно безпечних фіторегуляторів /** Орел Л.В., Бойченко Л.О., Головка Е.А., Грачов В.П. // Екологія та ноосферологія. – 2005. – Т. 16, №3-4. – С. 17-25.
5. **Алфимов Н.Н.** Простейший фильтровальный аппарат для прямого счета бактерий на мембранных фильтрах // Микробиология. – 1960. – XXIX, в. 6. – С. 603-605.
6. **Андріюк К.І., Іутинська Г.О., Антипчук А.Ф., Валогурова О.В., Козирицька В.Е., Пономаренко С.П.** Функціонування мікробних ценозів ґрунту в умовах антропогенного навантаження. – Київ: Обереги, 2001. – 239 с.
7. **Антипчук А.Ф.** Влияние минеральных удобрений и извести на биохимическую активность бактериопланктона и бентоса // Сб. Рыбное хозяйство. – Киев: Урожай. – 1973, №18. – С. 63-66.
8. **Антипчук А.Ф., Кірєєва І.Ю.** Водна мікробіологія: Навчальний посібник. – Київ: Кондор, 2005. – 256 с. – ISBN 966-8251-33-4.
9. **Аринушкина Е.В.** Руководство по химическому анализу почв. – Москва: Из-во МГУ, 1961. – 476 с.

10. **Ашмарин И.П., Воробьев А.А.** Статистические методы в микробиологических исследованиях. – Москва: Медгиз, 1962. – 180 с.
11. **Багнюк В.М., Щетинская Л.И.** Метод определения целлюлазной активности почв и донных отложений // Микробиологические и биохимические исследования почв. – Киев: Урожай, 1971. – С. 60-63.
12. **Бак З., Александер П.** Основы радиобиологии. – Москва: Изд-во иностр. лит., 1963. – 500 с.
13. **Бак З.** Химическая защита от ионизирующей радиации. – Москва: Атомиздат, 1968. – 263 с.
14. **Барбье М.** Введение в биохимическую экологию. – Москва: Мир, 1978. – 229 с.
15. **Басманов С.І., Ісаєнко В.М., Криворотько В.М.** Екологічна безпека та природоохоронне інспектування: Навч. посіб. – Київ: НАУ – друк, 2007. – 384 с. – ISBN 978-966-598-383-5.
16. **Богдановский Г.А.** Химическая экология / Г.А. Богдановский. – Москва: МГУ, 1994. – 213 с.
17. **Вахненко Д.В., Гарнизоненко Г.С., Колесников С.И.** Биология с основами экологии: Учебник для вузов / Под общ. ред. проф. В.Н. Думбая. – Ростов/нД: Феникс, 2003. – 512 с.
18. **Вернадский В.І.** Вибрані праці. – Київ: Наукова думка, 2005. – 302 с.
19. **Вернадский В.И.** Научная мысль как планетное явление. – Москва: Наука, 1991. – 270 с.
20. **Вернадский В.И.** Проблемы биогеохимии. Труды Биогеохимической лаборатории. Том XVI. – Москва: Наука, 1980. – 320 с.
21. **Вернадский В.И.** Химическое строение биосферы Земли и её окружения. – Москва: Наука, 1965. – 168 с.
22. **Виленчик М.М.** Нестабильность ДНК и отдаленные последствия воздействия излучений. – Москва: Энергоатомиздат, 1987. – 192 с.
23. **Винберг Г.Г., Анисимов С.И.** Опыт исследования математической модели водной экосистемы // Труды ВНИРО. – 1969, - в. 67. С. 49-76.
24. **Винберг Г.Г., Яровицина Л.И.** Размножение бактерий и поглощение кислорода в воде // Микробиология. – 1946. – XV, в. 6. – С. 499-508.
25. **Владимиров Ю.А., Арчаков А.И.** Перекисное окисление липидов в биологических мембранах. – Москва: Наука, 1972. – 252 с.
26. **Власюк П.А.** Микроэлементы в обмене веществ растений. – Киев: Наукова думка, 1976. – 208 с.
27. **Возможности использования** молекулярных компонентов с целью сохранения биологического разнообразия в условиях действия неблагоприятных факторов / Недзвецкий В.С., Тихомиров А.А., Кириченко С.В. и др. // Экологія та ноосферологія. – 2005. – Т. 16, №3-4. – С. 35-40.
28. **Возможности современных** и будущих фундаментальных исследований в почвоведении. – Москва: ГЕОС, 2000. – 138 с.
29. **Востров И.С., Петрова А.Н.** Определение биологической активности почвы различными методами // Микробиология. – 1961. – XXX, в. 4. – С. 665-672.
30. **Гаврилова И.П., Касимов Н.С.** Практикум по геохимии ландшафта. – Москва: Изд-во Московского ун-та, 1989. – 72 с.
31. **Гардашук Т.В.** Сучасний екологізм: теоретичні засади та практичні імплікації // Практична філософія. – 2001. – №1.
32. **Геохимические барьеры** в зоне гипергенеза / Под ред. Н.С. Касимова, А.Е. Воробьева. – Москва: Изд-во Московского ун-та, 2002. – 394 с.
33. **Геохимия ландшафтов** и география почв / Под ред. Л.И. Перельмана, И.А. Соколова. – Москва: Изд-во Московского ун-та, 1982. – 260 с.
34. **Геохимия ландшафтов** и география почв / Под ред. Н.С. Касимова, М.И. Герасимовой. – Смоленск: Ойкумена, 2002. – 456 с.
35. **Глазовская М.А.** Геохимические основы типологии и методики исследований природных ландшафтов. – Смоленск: Ойкумена, 2002. – 288 с.
36. **Голубець М.А.** Екосистемологія. – Львів: Поллі, 2000. – 315 с.
37. **Голубець М.А.** Вступ до геосоціосистемології. – Львів: Поллі, 2005. – 198 с.
38. **Гродзинский А.М.** Химическое взаимодействие растений. – Киев: Наук. думка, 1981. – 219 с.
39. **Гродзинский Д.М.** Биофизика растений. – Киев: Наук. думка, 1972. – 256 с.
40. **Гродзинський Д.М.** Радіобіологія: Підручник. – 2-ге вид. – Київ: Либідь, 2001. – 448 с. – ISBN 966-06-0204-9.
41. **Гродзинский Д.М.** Радиобиология растений. – Киев: Наук. думка, 1989. – 380 с.
42. **Гродзинський М.Д.** Основи ландшафтної екології. – Київ: Либідь, 1993. – 224 с.
43. **Гуляева Л.Ф.** Экологическая биохимия // Краткий курс лекций. – Из-во Новосибирского Гос. Ун-та. – 2003. – 131 с.
44. **Дажо Р.** Основы экологии. – Москва: Прогресс, 1975. – 415 с.
45. **Дертингер Р., Юнг Х.** Молекулярная радиобиология. – Москва: Атомиздат, 1973. – 248 с.

46. **Дмитрук Ю.М., Бербець М.А.** Основи біогеохімії: Навчальний посібник. – Чернівці: Книги – XXI, 2009. – 288 с. – ISBN 978-966-2147-44-5.
47. **Дмитрук Ю.М.** Біогеохімія ґрунтового покриву природно-антропогенних екосистем Західно-Українського краю та Українських Карпат. - Дис. на здобуття наук. ступеня д.б.н. – Чернівці, 2006. – 470 с.
48. **Дмитрук Ю.М.** Еколого-геохімічний аналіз ґрунтового покриву агроекосистем. – Чернівці: Рута, 2006. – 328 с.
49. **Добровольський В.В.** География микроэлементов: Глобальное рассеивание. – Москва: Мысль, 1983. – 272 с.
50. **Долгова Л.Г., Філіна Т.В.** Вплив забруднення ґрунтів на стан гумусу // Питання біоіндикації та екології. – Запоріжжя: ЗДУ, 2003. – Вип. 8, №1. – С. 104-109.
51. **Дубова О.В.** Короткий курс лекцій зі спецкурсу "Вступ в екологічну біохімію". – Запоріжжя: ЗДУ, 2002. – 48 с.
52. **Екологічне громадське здоров'я: від теорії до практики /** За заг. ред. К. Чу, Р. Сімпсона. – Кам'янець-Подільський: Абетка-Нова, 2002. – 289 с.
53. **Єгорова Т.М.** Ландшафтно-геохімічна структура території України як методологічна основа еколого-геохімічних досліджень // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – 2003. – № 3. – С. 71-76.
54. **Заграй Я.М.** Хімія навколишнього середовища / Я.М. Заграй. – Київ: КНУБА, 2002. – 68 с.
55. **Захаров И.А., Кривиский А.С.** Радиационная генетика микроорганизмов. – Москва: Атомиздат, 1972. – 295 с.
56. **Ивлев А.М.** Биогеохимия. – Москва: Высшая школа, 1986. – 128 с.
57. **Ильин В.Б.** Тяжелые металлы в системе почва – растение. Новосибирск: Наука, 1991. – 151 с.
58. **Инкина Г.А.** Бактерии как компонент взвешенного вещества водных экосистем // Микробиология. – 1984. – ЛIII, в. 4. — С. 686-689.
59. **Іванов С.В., Новоселов Є.Ф., Спаська О.А.** Екологічна хімія: Навч. посібник. – Київ: НАУ – друк, 2010. – 172 с. – ISBN 978-966-598-637-9.
60. **Інженерна екологія: Підручник /** В.А. Баженов, В.М. Ісаєнко, Ю.М. Саталкін та ін. – Київ: НАУ – друк, 2006. – 492 с. – ISBN 978-966-598-283-4.
61. **Ісаєнко В.М., Войціцький В.М., Бабенюк Ю.Д. та ін.** Екологічна біохімія: Навч. посібник. – Київ: НАУ – друк, 2005. – 440 с. – ISBN 966-598-235-4.
62. **Ісаєнко В.М., Криворотько В.М., Франчук Г.М.** Екологія та охорона навколишнього середовища: Навч. посіб. – Київ: НАУ – друк, 2005. – 192 с. – ISBN 978-966-598-234-6.
63. **Ісаєнко В.М., Чумак А.А., Кононко І.В.** Екологія людини: навч. посіб. – Київ: НАУ – друк, 2009. – 184 с. – ISBN 978-966-598-414-6.
64. **Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.** Микроэлементы в почвах и растениях. – Москва: Мир, 1989. – 439 с.
65. **Календо Г.С.** Ранние реакции клеток на ионизирующее излучение и их роль в защите и сенсбилизации. – Москва: Энергоиздат, 1982. – 97 с.
66. **Капутьцевич Ю.Г.** Количественные закономерности лучевого поражения клеток. – Москва: Атомиздат, 1978. – 230 с.
67. **Керженцев А.С.** Функциональная экология. – Москва: Наука, 2006. – 260 с.
68. **Ковда В.А.** Проблемы защиты почвенного покрова и биосферы планеты / Пушино: ОНТИ НЦБИ АН СССР, 1989. – 156 с.
69. **Коггл Дж.** Биологические эффекты радиации. – Москва: Энергоатомиздат, 1986. – 184 с.
70. **Ковальський В.В.** Геохимическая экология. – Москва: Знание, 1973. – 64 с.
71. **Ковальський В.В.** Геохимическая экология – основа системы биогеохимического районирования // Труды биогеохим. лаборатории. Том XV. – Москва: Наука, 1978. – С. 3-21.
72. **Коломийцева И.К.** Радиационная биохимия мембранных липидов. – Москва: Наука, 1982. – 181 с.
73. **Конев С.В., Волотовский И.Д.** Фотобиология. – Минск: Изд-во Белорус. ун-та, 1974. – 150 с.
74. **Коротяев А.И., Бабичев С.А.** Медицинская микробиология, иммунология, вирусология. – Санкт-Петербург: Специальная литература, 1998. – 592 с.
75. **Корте Ф.** Экологическая химия. Основы и концепции; пер. нем.; под. ред. Н.Б. Градовой / Ф. Корте. – Москва: Мир, 1977. – 395 с.
76. **Кудрин А.В. и др.** Иммунофармакология микроэлементов. – Москва: КМК, 2000. – 536 с.
77. **Кузин А.М.** Природный радиоактивный фон и его значение для биосферы Земли. – Москва: Наука, 1991. – 116 с.
78. **Кузин А.М.** Стимулирующее действие ионизирующего излучения на биологические процессы. – Москва: Атомиздат, 1977. – 133 с.
79. **Кузин А.М.** Структурно-метаболическая теория в радиобиологии. – Москва: Наука, 1986. – 284 с.

80. **Купревич В.Ф.** Биологическая активность почвы и методы ее определения // ДАН СССР. – 1951. – 79. - №5, - С. 863-866.
81. **Кутлахмедов Ю.О., Корогодін В.І., Кольтовер В.К.** Основи радіоекології. – Київ: Вища шк., 2003. – 319 с.
82. **Малишева Л.Л.** Ландшафтно-геохімічна оцінка екологічного стану територій. – Київ: Ред.-видавн. центр «Київський ун-т», 1998. – 132 с.
83. **Методичні вказівки** до лабораторних та семінарських занять з курсу "Екологічна біохімія" для студентів I курсу біологічного факультету денної форми навчання за спеціальністю "Екологія". – Запоріжжя: ЗДУ, 2003. – 33 с.
84. **Моделювання і прогнозування стану довкілля. Ч.1.: Підручник / Т.В. Михалевська, В.М. Ісаєнко, В.А. Гроза, В.М. Криворотько.** – Київ: НАУ – друк, 2006. – 212 с. – ISBN 978-966-598-288-5.
85. **Моніторинг і методи вимірювання параметрів навколишнього середовища: навч. посіб. / В.М. Ісаєнко, В.А. Гроза, В.М. Криворотько.** – Київ: НАУ – друк, 2009. – 156 с. – ISBN 978-966-598-533-4.
86. **Нечаева Е.Г.** Ландшафтно-геохимический анализ динамики таежных геосистем. – Иркутск: Наука, 218 с.
87. **Німії С.М.** Основи екологічної хімії навколишнього середовища / С.М. Німії, Л.М. Коневич. – Івано-Франківськ: Полум'я, 2000. – 180с.
88. **Новосад Н.В.** Екологічна біохімія. – Запоріжжя: ЗНУ, 2006. – 25 с.
89. **Окада Ш.** Радиационная биохимия клетки. – Москва: Мир, 1974. – 407 с.
90. **Омелянский В.Л.** Практическое руководство по микробиологии. Изд. 2-е. – Ленинград: Изд-во АН СССР. – 1940. – 432 с.
91. **Орлов В.Ю.** Химические основы экологии / В.Ю. Орлов. – Ярославль, 1998. – 139 с.
92. **Основи статистичного обліку і банки інформації в екології: Навч. посіб. / Т.В. Михалевська, В.М. Ісаєнко, В.А. Гроза, В.М. Криворотько.** – Київ: НАУ – друк, 2006. – 212 с. – ISBN 978-966-598-288-5.
93. **Остроумов С.А.** Введение в биохимическую экологию. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1986. – 176 с.
94. **Охрана окружающей среды: Справочник / Состав. Л.П. Шариков.** – Ленинград, 1978. – 560 с.
95. **Парк Д.В.** Биохимия чужеродных соединений. – Москва: Медицина, 1973. – 287 с.
96. **Перельман А.И.** Геохимия ландшафта. – Москва: Высшая школа, 1975. – 342 с.
97. **Перельман А.И.** Геохимия. – Москва: Высшая школа, 1989. – 528 с.
98. **Перельман А.И.** Геохимия ландшафта и учение о биогеохимических провинциях // Вестник Московского ун-та. – Сер. 5. География. – 1998. – № 3. – С. 3-7.
99. **Перепелиця О.П.** Властивості та екологічний вплив хімічних елементів: навч. посіб. / О.П. Перепелиця. – Київ: Вентурі, 1997. – 192 с.
100. **Перцов Л.А.** Природная радиоактивность биосферы. – Москва: Атомиздат, 1964. – 315 с.
101. **Пивоваров Ю.П., Королик В.В., Зиневич Л.С.** Гигиена и основы экологии человека. – Москва: Академия, 2004. – 527 с.
102. **Плешков Б.П.** Практикум по биохимии растений. – Москва: Колос, 1968. – 183 с.
103. **Плохинский Н.А.** Биометрия. – Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1961. – 362 с.
104. **Поздеев О.К.** Медицинская микробиология. Учебник для вузов. – Москва: ГЭТАР-МЕД, 2001. – С. 572-581.
105. **Радіаційна імунологія: Навч. посіб. / За ред. А.А. Чумака, Л.С. Холодної.** – Київ: Київський університет, 2001. – 90 с.
106. **Рассеянные элементы в бореальных лесах / Отв. ред. А.С. Исаев.** – Москва: Наука, 2004. – 410 с.
107. **Родина А.Г.** Методы водной микробиологии. Практическое руководство. – Москва-Ленинград: Наука, 1965. – 363 с.
108. **Рождественский Л.М.** Механизм радиозащитного эффекта и индикация эффективности радиопроекторов. – Москва: Энергоатомиздат, 1985. – 125 с.
109. **Скурлатов Ю.И.** Введение в экологическую химию / Ю.И. Скурлатов, Г.Г. Дука, А. Мизити. – Москва: Высш. шк., 1994. – 180 с.
110. **Смит К., Хенеуолт Ф.** Молекулярная фотобиология. – Москва: Мир, 1972. – 272 с.
111. **Современные проблемы радиобиологии: В 6 т. – Москва: Атомиздат, 1970. – Т.1: Пострадиационная репарация / Под. ред. А.М. Кузина. – 335 с.**
112. **Современные проблемы радиобиологии: В 6 т. – Москва: Атомиздат, 1970. – Т.3: Молекулярная радиобиология / Под. ред. А.М. Кузина. – 204 с.**
113. **Современные проблемы радиобиологии: В 6 т. – Москва: Атомиздат, 1970. – Т.4: Радиационная радиобиология / Под. ред. Е.Ф. Романцева. – 286 с.**
114. **Сологуб Л.І., Великий М.М.** Екологічна біохімія. Метаболізм ксенобіотиків у людини і тварин // Навчальний посібник. – Київ: ІСДО. – 1994. – 188 с.

115. **Сорочан О.О.** Біохімічні основи екотоксикології / Навч. посіб. – Д: ТОВ ВКФ Оксамит-Текс, 2006. – 80 с.
116. **Справочник по геохимии.** – Москва: Недра, 1990. – 480 с.
117. **Судницын И.И.** Рождение биогеохимии. – Москва: Изд-во Московского ун-та, 2002. – 49 с.
118. **Тарасова Н.П.** Задачи и вопросы по химии окружающей среды / Н.П. Тарасова, В.А. Кузнецов, Ю.В. Сметанникова. – Москва: Мир, 2002. – 368 с.
119. **Телитченко М.М., Остроумов С.А.** Введение в проблемы биохимической экологии. – Москва: Наука, 1990. – 288 с.
120. **Федоров М.В.** Руководство к практическим занятиям по микробиологии. – Москва: Сельхозгиз, 1957. – 231 с.
121. **Филина Т.В.** Влияние промышленного загрязнения на содержание гумусовых веществ в черноземе обыкновенном // Тез. Докл. второй Междунар. конф. «Гуминовые вещества в биосфере». – Москва: С.Пб., 2003. – С. 81-82.
122. **Філіна Т.В.** Активність деяких гідролаз у промислових едафотопах // Вісн. ДДУ. – Сер. Біологія. Екологія. – 2000. – Вип. 7. – С. 202-206.
123. **Філіна Т.В., Вінниченко О.М.** Вплив промислових викидів на активність ґрунтових ферментів // Матеріали першої Міжнар. наук. конф. «Проблеми фундаментальної та прикладної екології», Кривий Ріг, 22-23 груд., 1999. – Кривий Ріг, 1999. – С. 54-55.
124. **Філіна Т.В.** Вплив промислових викидів на активність оксидоредуктаз ґрунтів лісостепових біогеоценозів // Питання степового лісознавства та лісової рекультивациі земель. – Д: ДДУ, 2000. – Вип. 4. – С. 142-147.
125. **Філіна Т.В.** Еколого-біохімічні особливості забруднених важкими металами урбоедафотопів в межах м. Дніпропетровська : Автореф. дис... канд. біол. наук. – Дніпропетровськ, 2006. – 20 с.
126. **Філіна Т.В.** Зміна активності деяких ферментів ґрунту під впливом металів // Вісн. ДДУ. – Сер. Біологія. Екологія. – 1999. – Вип. 6. – С. 114-118.
127. **Фононий вміст** мікроелементів у ґрунтах України / За ред. А.І. Фадєєва, Я.В. Пашенко. – Харків: ННЦ «Ін-т ґрунтознавства та агрохімії». – 117 с.
128. **Францевич Л.И., Гайченко В.А., Крыжановский В.И.** Животные в радиоактивной зоне. – Київ: Наук. думка, 1991. – 128 с.
129. **Харборн Дж.** Введение в экологическую биохимию. – Москва: Мир, 1985. – 308 с.
130. **Химия окружающей среды** / Под ред. Дж. О.М. Бориса / Пер. с англ. О.Г. Скотниковой, Э.Г. Тетерина; под. ред. А.П. Цыганкова. – Москва: Химия, 1982. – 672 с.: пл. – 59 табл., 200 рис. – 1048 источ. инф. после гл. – Предмет. указ.: с. 657 – 671.
131. **Хочачка П., Сомеро Дж.** Биохимическая адаптация. – Москва: Мир, 1988. – 568 с.
132. **Хромых Н.А.** Аспекты последействия гербицидной обработки амброзии полыннолистной (*Ambrosia artemisiifolia* L.) // Екологія та ноосферологія. – 2005. – Т. 16, №3-4. – С. 58-62.
133. **Хуг О., Келлерер А.М.** Стохастическая радиобиология. – Москва: Атомиздат, 1969. – 267 с.
134. **Чибисова Н.В.** Экологическая химия: учеб. пособие / Н.В. Чибисова, Е.К. Долгань. – Калининград: Калинингр. ун-т, 1998. – 88 с.
135. **Штреффер К.** Радиационная биохимия. – Москва: Атомиздат, 1972. – 199 с.
136. **Эйдус Л.Х.** Физико-химические основы радиобиологических процессов и защиты от излучений. – 2-е изд. – Москва: Атомиздат, 1979. – 216 с.
137. **Экологическая экспертиза** и экологическая инспекция: Учеб. пособие для вузов / А.И. Кораблёва, Л.Г. Чесанов, Т.И. Долгова и др. – 2-е изд., дополн. – Днепропетровск: Днепрпрот, 2004. – 232 с.
138. **Ярмоненко С.П.** Радиобиология человека и животных. – Москва: Высш. шк., 1988. – 424 с.
139. **Bell E.A.** Ecological biochemistry and its development // *Phytochemistry*, 2001. – Vol. 53, №3. – P. 223-227.
140. **Introduction to Ecological Biochemistry**, Fourth Edition / J. B. Harborne, N-Y, 1993. – P. 318.
141. **Paul E.A.** Soil Microbiology, Ecology and Biochemistry, (Hardcover - Jan. 5, 2005). – P. 552.
142. **Peter W. Hochachka, Mommsen T.P.** Environmental and ecological biochemistry. – 1995 – P. 455.
143. **Tahara S.** A Journey of Twenty-Five Years through the Ecological Biochemistry of Flavonoids // *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*. – Vol. 71 (2007), No. 6. – pp. 1387-1404.

Укладачі:

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної та прикладної хемії.

Солтис Л.М. – аспірант кафедри теоретичної та прикладної хемії.

Мазепа І.В. – професор, доктор медичних наук, професор кафедри біохемії та біотехнології.

Матківський М.П. – кандидат технічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хемії.

Рецензент

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, Л.М. Солтис

Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Металознавство»

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Сіренко Г.О., Мідак Л.Я., Солтис Л.М. Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Металознавство». – Методична розробка. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2010. – 9 с.

Репрезентовано навчальну програму поглибленого вивчення спеціального курсу «Металознавство». Програма містить теоретичну частину та програму практичних та лабораторних занять. Затверджено на засіданні кафедри теоретичної і прикладної хемії 19 квітня 2010 року (протокол № 9).

Навчальна програма призначена для підготовки студентів за спеціальністю «Хемія» в університетах класичного типу. Літ. джерел 155.

Ключові слова: метал, металевий стоп, кристалізація, фізико-механічні властивості, термічна обробка.

Програма постуила до редакції 19.04.2010; прийнята до друку 28.05.2010.

I. Теоретична частина

1. Атомно-кристалічна будова металів.

Основні означення. Природа сил міжатомного зв'язку: йонний зв'язок; ковалентний зв'язок; ван дер Валсів зв'язок; металевий зв'язок. Атомно-кристалічна будова металів: характеристики кубічної та гексагональної систем. Анізотропія кристалів. Поліморфізм металів. Дефекти кристалічної будови: точкові дефекти; дислокації; поверхневі дефекти; об'ємні дефекти.

2. Кристалізація металів.

Характеристика рідкого металу. Термодинаміка та кінетика кристалізації: термодинамічні умови кристалізації; кінетичні умови кристалізації. Гетерогенне (недовільне) зародкоутворення. Ріст кристалів. Форма і розміри кристалів. Будова металевих зливка. Ліквіація. Усадка при кристалізації. Газу та газові пухирі. Неметалеві включення. Вторинні перетопні процеси та неоднорідність литого металу.

3. Пластична деформація та рекристалізація.

Пружна та пластична деформація. Дотичні напруження у кристалі. Системи ковзання у кристалах. Дислокаційний механізм ковзання. Джерела Франка-Ріда. Наклеп металів. Двійникування. Пластична деформація полікристалічних тіл. Зміни структури та властивостей металу під час пластичної деформації. Вплив нагрівання на структуру та властивості деформованого металу. Повернення

та рекристалізація: повернення у деформованому металі (відпочинок; полігонізація); рекристалізація (первинна, збиральна та вторинна рекристалізація); холодна, тепла та гаряча обробка тиском.

4. Механічні властивості і конструкційна міцність металічних матеріалів.

Властивості металів під час стандартних випробувань на розтягування, твердість, вигин при ударі, втому, повзучість. Теоретична і реальна міцність металів. Конструкційна міцність металів та її показники. Механізм руйнування металів. Фактори, що впливають на опір металу до крихкого руйнування. Надійність матеріалу в роботі. Знос та корозія металів та матеріалів на їх основі. Основні напрямки підвищення конструкційної міцности металів та матеріалів на їх основі.

5. Металеві стопи.

Загальні положення. Хемічні сполуки. Тверді розчини: тверді розчини заміщення; тверді розчини проникнення; тверді розчини вилучення; упорядковані тверді розчини. Проміжні фази: електронні фази; фази нікель-арсенідного типу; сигма-фази; фази проникнення; фази Лавеса.

6. Діаграми стану подвійних систем.

1. Основні означення.
2. Діаграми стану системи, компоненти якої утворюють неперервний ряд рідких і твердих розчинів: механізм кристалізації стопів, що мають структуру необмеженого твердого розчину; діаграми стану з екстремальними

- точками на лініях ліквідусу і солідусу; діаграми стану з бінодальною кривою; діаграми стану систем з упорядкованими твердими розчинами.
3. Діаграма стану системи з відсутністю взаємної розчинності компонентів у твердому стані: механізм евтектичної кристалізації.
 4. Діаграми стану систем з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані: діаграма стану системи з евтектичним перетворенням (трикутник Таммана); діаграма стану системи з перитектичним перетворенням (механізм перитектичного перетворення).
 5. Діаграми стану систем з хемічними сполуками та проміжними фазами: діаграми стану систем зі стійкими проміжними фазами; діаграми стану систем з нестійкими проміжними фазами; діаграми стану систем з проміжними фазами, які утворюються без участі рідкої фази; діаграми стану систем з упорядкованими проміжними фазами.
 6. Діаграми стану систем з повною нерозчинністю або обмеженою розчинністю компонентів у рідкому стані: діаграма стану систем з повною нерозчинністю компонентів у рідкому і твердому станах; діаграма стану систем з обмеженою розчинністю компонентів у рідкому стані (обмежена розчинність в усьому інтервалі концентрацій; обмежена розчинність у певному інтервалі концентрацій; обмежена розчинність компонентів у твердому стані); діаграма стану системи з синтектичним перетворенням.
 7. Діаграми стану систем з поліморфними компонентами і проміжними фазами: діаграма стану системи, один з компонентів якої має дві поліморфні модифікації, другий – мономорфний і розчинності у твердому стані немає; діаграма стану системи, мономорфний компонент якої є ізоморфним низькотемпературній модифікації другого компонента; діаграма стану системи, мономорфний компонент якої є ізоморфним високотемпературній модифікації другого компонента; діаграма стану системи, високотемпературні модифікації компонентів якої ізоморфні одна одній, а низькотемпературні – неізоморфні; діаграма стану системи з поліморфною проміжною фазою; діаграма стану системи з монотектоїдним перетворенням; діаграма стану системи з метатектичним перетворенням.
 8. Загальні закономірності будови подвійних систем та їх діаграм стану: зображення фазових рівноваг; загальні закономірності, яким підпорядковуються подвійні системи.
 9. Зв'язок між діаграмами стану різних типів.
 10. Зв'язок між типом діаграми стану і властивостями стопів (правила Курнакова).
- 7. Діаграми стану потрійних систем.**
1. Геометричні основи діаграм стану потрійних систем.
 2. Основні закономірності будови потрійних систем та їх діаграм стану: правило фаз Гіббса; правило відрізків (важеля); правило Мазінга; правило метастабільних продовжень; інші закономірності, загальні для подвійних і потрійних систем; правило центру маси конодного трикутника.
 3. Діаграма стану системи з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому та твердому станах: загальний опис діаграми; кристалізація потрійних стопів; ізотермічні розрізи; політермічні розрізи.
 4. Діаграма стану системи з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому стані та відсутністю розчинності у твердому стані: кристалізація типових стопів; ізотермічні розрізи; політермічні розрізи.
 5. Діаграми стану систем з проміжними фазами: діаграма стану системи з однією подвійною проміжною фазою (загальний опис; кристалізація типових стопів; ізотермічні (горизонтальні) розрізи; політермічні (вертикальні) розрізи; квазібінарні розрізи); діаграми стану систем з декількома проміжними фазами (метод виключення розрізу; сингулярна триангуляція систем з декількома проміжними фазами).
 6. Діаграми стану систем, компоненти яких обмежено розчиняються один в одному у твердому стані: діаграми стану системи з обмеженою постійною взаємною розчинністю компонентів у твердому стані (кристалізація типових стопів; вертикальні (політермічні) розрізи); діаграма стану системи з обмеженою змінною взаємною розчинністю компонентів у твердому стані (загальний опис діаграми; кристалізація типових стопів; вертикальні розрізи).
- 8. Ферум та його стопи.**
- Основні властивості феруму. Діаграми стану ферум-карбон. Формування структур ферум-карбонівих (залізо-вуглецевих) стопів. Вуглецеві криці. Вплив вуглецю на властивості криці. Вплив постійних домішок на властивості криці. Класифікація вуглецевих криць. Чавуни. Основні принципи термічної обробки стопів: відпал 1-го роду; відпал 2-го роду; гартування із поліморфним перетворенням і відпуск криць; гартування без поліморфного перетворення та старіння стопів; особливості термічної обробки чавунів.
- 9. Теорія термічної обробки криці.**
- Зв'язок між діаграмою стану Fe – Fe₃C та режимами термічної обробки криці. Основні перетворення під час термічної обробки криці.

Перетворення криці під час нагріву. Утворення австеніту ($\text{P} \rightarrow \text{A}$). Перетворення австеніту в перліт ($\text{A} \rightarrow \text{P}$) під час охолодження криці. Перетворення австеніту в мартенсит ($\text{A} \rightarrow \text{M}$). Перетворення при відпуску криці.

10. Технологія термічної обробки криці.

Основні складові технологічного процесу термічної обробки. Класифікація видів термічної обробки за А.А. Бочваром. Відпал криці. Загартування криці. Відпуск криці. Термомеханічна обробка криці. Поверхнєве зміцнення крицевих деталей. Хеміко-термічна обробка криці (ХТО). Цементация криці. Азотування криці. Інші види ХТО крицевих деталей. Зміцнення методом пластичної деформації (наклепом).

11. Конструкційні криці.

Загальні відомости. Вуглецеві криці. Леговані конструкційні криці. Низьколеговані криці. Цементовані конструкційні криці. Покрашені конструкційні криці. Автоматні криці. Криці для виробів, що працюють за низьких температур. Зносостійкі криці і стопи. Корозійно-стійкі (нержавіючі) криці. Жаростійкі криці і стопи. Криці і стопи з особливими фізичними властивостями: магнітні криці і стопи; криці і стопи з високим електричним опором для нагрівальних елементів; стопи із заданим температурним коефіцієнтом лінійного розширення; криці та стопи з особливими пружними властивостями.

12. Інструментальні криці і стопи.

Класифікація і властивості інструментальних криць. Основні властивості інструментальних криць. Криці для ріжучих інструментів. Штампові криці. Криці для вимірювальних інструментів. Тверді стопи і алмазні інструменти.

13. Купрум та мідні стопи на його основі.

Купрум, мідь, її властивості. Взаємодія купруму з легуючими первнями і домішками. Вплив домішок на структуру і властивості мідних стопів. Класифікація стопів на основі міді. Мосяжі (латуні). Цинові спижі (бронзи). Алюмінієві спижі (бронзи). Берилієві спижі (бронзи). Силіцієві спижі (бронзи). Манганові спижі (бронзи). Оливні спижі (бронзи). Мідно-ніколеві стопи. Спеціальні мідні стопи.

14. Алюміній та алюмінієві стопи.

Алюміній. Основні властивості. Взаємодія алюмінію з легуючими первнями і домішками. Будова алюмінієвих стопів у литому стані. Будова алюмінієвих стопів після гарячої і холодної обробки тиском. Принцип вибору режимів термічної обробки алюмінієвих стопів: відпал; гомогенізація; рекристалізаційний відпал; відпал термічно зміцнених стопів з метою їх знеміцнення; відпал для зняття залишкових

напружень (низький відпал); гартування; старіння; повернення під час старіння; структурне знеміцнення алюмінієвих стопів. Класифікація алюмінієвих стопів: термічно незміцнювані стопи, що деформуються. Технічний алюміній. Деформівні алюмінієві стопи, що зміцнюються термообробкою. Ливарні алюмінієві стопи: вплив умов топлення й обробки алюмінієвих ливарних стопів на їхню структуру і властивості; рафінування ливарних алюмінієвих стопів; модифікування алюмінієвих стопів. Особливості топлення стопів різних систем. Спеціальні алюмінієві стопи.

15. Магній і стопи на його основі.

Магній, його властивості. Взаємодія магнію з легуючими первнями і домішками. Класифікація магнієвих стопів. Деформівні магнієві стопи. Ливарні магнієві стопи.

16. Титан і стопи на його основі.

Титан, його властивості. Корозійна стійкість титану та стопів на його основі. Вплив домішок на властивості титану. Фазові перетворення, термічна обробка і властивості титанових стопів. Структура і властивості легованого титану. Класифікація і характеристика конструкційних і ливарних стопів на основі титану. Воднева крихкість титану і його стопів. Технічний титан. Деформівні α -стопи. Деформівні псевдо- α -стопи. Деформівні $\alpha+\beta$ -стопи. Деформівні псевдо- β - і β -стопи. Стопи на основі інтерметалідів.

17. Берилій і його стопи.

Берилій, його фізико-хімічні властивості. Механічні властивості берилію. Стопи на основі берилію.

18. Підчипникові стопи (стопи для вальниць).

Основні підчипникові стопи (стопи для вальниць), їх характеристика. Антифрикційні чавуни. Бабіти. Цинкові підчипникові стопи (стопи для вальниць). Алюмінієві підчипникові стопи (стопи для вальниць).

19. Нікол та його стопи.

Нікол, його властивості. Взаємодія ніколу з легуючими первнями і домішками. Технічний нікол. Класифікація стопів на основі ніколу. Жаростійкі ніколеві стопи. Принципи легування ніколевих стопів. Термічна обробка жаростійких ніколевих стопів. Стопи системи нікол-мідь. Стопи системи нікол-хром. Стопи ніколу із залізом.

20. Тугоплавкі метали та їх стопи.

Загальні відомости. Фізичні і механічні властивості тугоплавких металів. Корозійна стійкість тугоплавких металів. Взаємодія тугоплавких металів з легуючими первнями і домішками. Холодноламкість тугоплавких металів. Тугоплавкі метали технічної чистоти.

Принципи легування тугоплавких металів. Термічна обробка тугоплавких металів і стопів. Ніобій та його стопи. Хром та його стопи. Молібден та його стопи. Вольфрам та його стопи.

21. Композиційні спечені антифрикційні матеріали на основі металів.

Загальні означення антифрикційних матеріалів та умов їх роботи. Основні фактори, які впливають на властивості антифрикційних композиційних матеріалів. Вибір основи антифрикційних матеріалів та способів впливу на їх фізико-механічні властивості. Роль антифрикційних присадок та їх взаємодія з матеріалом основи. Технологія виготовлення композиційних антифрикційних матеріалів. Основні типи композиційних антифрикційних матеріалів та їх властивості (на основі міді, заліза, нікеля, кобальта, алюмінію, тугоплавких металів тощо). Композиційні антифрикційні матеріали спеціального призначення.

II. Програма практичних та лабораторних занять

Розділ 1. Методи дослідження і випробування металів.

Тема 1. Загальна характеристика методів дослідження і випробування металів.

Тема 2. Визначення будови металів методами макроскопічної аналізи (макроаналіза).

1. Характеристика макроаналізи. Галузь застосування.
2. Макроаналіза зламу металу.
3. Макроаналіза шліфів.

Тема 3. Визначення структури металів методами мікроаналізи.

1. Методи оптичної мікроскопії.
2. Електронна мікроскопія.
3. Метод мікро-Х-променевої аналізи.

Тема 4. Визначення температур перетворень (критичних точок) металів.

1. Термічна аналіза.
2. Дилатометрична аналіза.

Тема 5. Визначення фазового складу металічних стопів фізичними методами.

1. Методи вимірювання електричних властивостей (резистометрична аналіза).
2. Методи вимірювання магнітних властивостей.

Тема 6. Дослідження механічних властивостей металів.

1. Характеристика і види механічних випробувань.
2. Статичні і втомні випробування.

3. Динамічні випробування і визначення вязкості руйнування.

Тема 7. Визначення твердості металів.

1. Твердість як характеристика властивостей металів.
2. Вимірювання твердості втискуванням кульки (твердість за Бринеллем).
3. Вимірювання твердості втискуванням конуса або кульки (твердість за Роквеллом).
4. Вимірювання твердості втискуванням алмазної піраміди (твердість за Віккерсом).
5. Вимірювання мікротвердості.

Тема 8. Дослідження фізичних та хемічних властивостей.

1. Дослідження фізичних властивостей.
2. Дослідження хемічних властивостей.

Тема 9. Пластична деформація і рекристалізація металів і стопів.

Розділ 2. Властивості чавунів і криці.

Тема 10. Структура криці і чавуну в рівноваговому стані.

1. Структура криці.
2. Структура чавуну.

Тема 11. Перетворення в криці під час нагрівання. Визначення температур критичних точок.

1. Визначення температур критичних точок.

Тема 12. Структура вуглецевої криці в нерівноваговому стані (в результаті термічної обробки).

1. Структура загартованої криці.
2. Структура криці після відпуску.

Тема 13. Термічна обробка конструкційних та інструментальних криць.

1. Дослідження властивостей конструкційних криць.
2. Дослідження властивостей інструментальних криць.

Розділ 3. Властивості кольорових металів і стопів.

Тема 14. Мікроаналіза кольорових стопів.

1. Дослідження структури кольорових металів і стопів.
2. Мікроструктура кольорових металів і стопів.

Тема 15. Металеві стопи та їх застосування.

1. Криці, основи класифікації та позначення марок.
2. Чавуни.
3. Мідні стопи.
4. Алюмінієві стопи.
5. Магнієві стопи.
6. Титанові стопи.
7. Підчпникові стопи (бабіти) (стопи для вольниць).

Рекомендована література

1. **Геллер Ю.А., Рахштадт А.Г.** Материаловедение: Методы анализа, лабораторные работы и задачи. – Москва: Металлургия, 1983. – 384 с.: ил. (292 рис.). – Табл. 49. – Библиогр.: С. 384 (10 назв.).
2. **Колачев Б.А., Ливанов В.А., Елагин В.И.** Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. – Изд. 2-е, испр. и доп. – Москва: Металлургия, 1981. – 415 с.: ил. (162 рис.). – Табл. 71. – Предмет. указ.: С. 410-411. – Библиогр.: С. 409 (8 назв.).
3. **Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П.** Материаловедение: Учебник. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Машиностроение, 1980. – 494 с.: ил. (240 рис.). – Табл. 58. – Предмет. указ.: С. 487-489. – Библиогр.: С. 485-486 (57 назв.).
4. **Металознавство:** Підручник/ О.М. Бялік, В.С. Черненко, В.М. Писаренко, Ю.Н. Москаленко. – 2-ге вид., перероб. і доп. – Київ: Політехніка, 2002. – 384 с.: іл. (206 рис.). – Табл. 25. – Контрольні питання: після гл. – Бібліогр.: С. 383 (8 назв.). – ISBN 966-622-090-3.
5. **Мозберг Р.К.** Материаловедение: Учебное пособие. – 2-е изд., перераб. – Москва: Высш. шк., 1991. – 448 с.: ил. (179 рис.). – Табл. 46. – ISBN 5-06-001-909-8.

Використані джерела інформації

1. **Антонов-Романовский В.В.** Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. – Москва: Наука, 1966.
2. **Бартенев Г.М., Зеленов Ю.В.** Курс физики полимеров/ Под ред. С.Я. Френкеля. – Ленинград: Химия, 1976. – 288 с.
3. **Берг А., Дин П.** Светодиоды. – Москва: Мир, 1979.
4. **Бернштейн М.Л.** Прочность стали. – Москва: Металлургия, 1974. – 199 с.
5. **Бернштейн М.Л.** Термомеханическая обработка металлов и сплавов в 2-х т. – Москва: Металлургия, 1968. – Т. 1. – 586 с; Т. 2. – 575 с.
6. **Бернштейн М.Л., Займовский В.А.** Механические свойства металлов. – Москва: Металлургия, 1979. – 494 с.
7. **Блантер М.Е.** Фазовые превращения при термической обработке стали. – Москва: Металлургиздат, 1962. – 268 с.
8. **Блатт Ф.** Физика электронной проводимости в твердых телах. – Москва: Мир, 1971.
9. **Бокштейн С.З.** Строение и свойства металлических сплавов. – Москва: Металлургия, 1971. – 496 с.
10. **Болтакс Б.И.** Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. – Ленинград: Наука, 1972.
11. **Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г.** Физика полупроводников. – Москва: Наука, 1990.
12. **Булярский С.В., Фистуль В.И.** Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках. – Москва: Наука, 1997.
13. **Бунин К.П., Баранов А.А.** Металлография. – Москва: Металлургия, 1970. – 253 с.
14. **Бушманов Б.Н., Хромов Ю.А.** Физика твердого тела. – Москва: Высш. школа, 1971.
15. **Бындин В.М., Добровольская В.И., Ратников Д.Г.** Индукционный нагрев при производстве особо чистых материалов. 4 л., ил. (Б-чка высокочастотника-термиста).
16. **Вавилов В.С., Кекелидзе Н.П., Смирнов Л.С.** Действие излучений на полупроводники. – Москва: Наука, 1988.
17. **Вейс Р.** Физика твердого тела. – Москва: Атомиздат, 1968.
18. **Верещагин И.К.** Электр люминесценция кристаллов. – Москва: Наука, 1974.
19. **Верещагин И.К., Косяченко Л.А., Кокин С.М.** Введение в оптоэлектронику. – Москва: Высш. школа, 1991.
20. **Вихман Э.** Квантовая физика. – Москва: Наука, 1977.
21. **Геллер Ю.А.** Инструментальные стали. – Москва: Металлургия, 1983. – 525 с.
22. **Геллер Ю.А.** Инструментальные стали. 4-е изд. – Москва: Металлургия, 1975. – 584 с.
23. **Геллер Ю.А., Рахштадт А.Г.** Материаловедение. – Москва: Металлургия, 1975. – 448 с.
24. **Геллер Ю.А., Рахштадт А.Г.** Материаловедение: Методы анализа, лабораторные работы и задачи. – Москва: Металлургия, 1983. – 384 с.: ил. (292 рис.). – Табл. 49. – Библиогр.: С. 384 (10 назв.).
25. **Горелик С.С.** Рекристаллизация металлов и сплавов. – Москва: Металлургия, 1967. – 402 с.
26. **Горелик С.С., Дашевский М.Я.** Материаловедение полупроводников и металловедение. – Москва: Металлургия, 1973. – 496 с.
27. **Грибковский В.П.** Полупроводниковые лазеры. – Минск: Универс. изд., 1988.
28. **Гринберг Б.Г., Иващенко Т.М.** Лабораторный практикум по металловедению и термической обработке. – Москва: Высшая школа, 1968. – 320 с.
29. **Гудремон Э.** Специальные стали. Пер. с нем. – Москва: Металлургиздат, 1959. – Т. 1. – 801 с; Т. 2. – 1638 с.

30. Гуляев А.П. *Металловедение*. – Москва: Металлургия, 1978. - 480 с.
31. Гуляев А.П. *Металловедение*. 5-е изд. – Москва: Металлургия, 1977. - 664 с.
32. Гуляев А.П. *Чистая сталь*. – Москва: Металлургия, 1975. - 183 с.
33. Гурвич А.М. *Введение в физическую химию кристаллофосфоров*. – Москва: Высш. шк., 1982.
34. Гуревич С.Г., Моргун В.В. *Источники питания средней частоты установок индукционного нагрева*. 4 л., ил. (Б-чка высокочастотника-термиста).
35. Гусева М.Б., Дубинина Е.М. *Физические основы твердотельной электроники*. – Москва: Изд. МГУ, 1986.
36. Дашкевич И.П. *Высокочастотные разряды в электротермии*. 4 л., ил. (Б-чка высокочастотника-термиста).
37. Денис В., Пожела Ю. *Горячие электроны*. – Вильнюс: Минтис, 1971.
38. Детлаф А.А., Яворский Б.М. *Курс физики*. – Москва: Высш. школа, 2000.
39. Дринберг С.А., Верхоланцев В.В. *Органодисперсные лакокрасочные материалы и покрытия*. – Москва: Химия, 1976. - 144 с.
40. Дубинин Г.Н., Авраамов Ю.С. *Конструкционные проводниковые и магнитные материалы*. – Москва: Машиностроение, 1973. - 295 с.
41. Епифанов Г.И. *Физика твердого тела*. – Москва: Высш. школа, 1977 (и 1965).
42. Епифанов Г.И. *Физические основы микроэлектроники*. – Москва: Сов. радио, 1971.
43. Епифанов Г.И., Мома Ю.А. *Твердотельная электроника*. – Москва: Высш. школа, 1986.
44. Захаров А.М. *Диаграммы состояния двойных и тройных систем*. – Москва: Металлургия, 1990. – 240 с.
45. Захаров М.В., Захаров А.М. *Жаропрочные сплавы*. – Москва: Металлургия, 1972. - 384 с. - ил.
46. Захаров М.В., Захаров А.М. *Жаропрочные сплавы*. – Москва: Металлургия, 1972. -384 с.
47. Захарова М.И. *Атомно-кристаллическая структура и свойства металлов и сплавов*. – Москва: Изд-во МГУ, 1972. - 215 с.
48. Зеегер К. *Физика полупроводников*. – Москва: Мир, 1977.
49. Зи С. *Физика полупроводниковых приборов*. – Москва: Мир, 1984.
50. Кидин И.Н. *Физические основы электротермической обработки металлов и сплавов*. – Москва: Металлургия, 1969. - 375 с.
51. Киреев П.С. *Физика полупроводников*. – Москва: Высшая школа, 1969.
52. Кирпичников П.А., Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О. *Химия и технология синтетического каучука*. 2-е изд. – Ленинград: Химия, 1975. - 480 с.
53. Киттель Ч. *Введение в физику твердого тела*. – Москва: Наука, 1978.
54. Княжевская Г.С., Фирсова М.Г. *Высокочастотный нагрев диэлектрических материалов*. 6 л., ил. (Б-чка высокочастотника-термиста).
55. Коган Л.М. *Полупроводниковые светоизлучающие диоды*. – Москва: Энергоатомиздат, 1983.
56. Козловский И.С. *Химико-термическая обработка шестерен*. – Москва: Машиностроение, 1970. – 232 с.
57. Колачев Б.А., Ливанов В.Л., Елагин В.И. *Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов*. – Москва: Металлургия, 1981. - 416 с.
58. Колачев Б.А., Ливанов В.А., Елагин В.И. *Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов*. – Изд. 2-е, испр. и доп. – Москва: Металлургия, 1981. – 415 с.: ил. (162 рис.). – Табл. 71. – Предмет. указ.: С. 410-411. – Библиогр.: С. 409 (8 назв.)
59. Колачев Б.А., Ливанов В.А., Елагин В.И. *Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов*. – Москва: Металлургия, 1972. - 480 с.
60. Копецкий Ч.В. *Структура и свойства тугоплавких металлов*. – Москва: Металлургия, 1974. - 208 с. – ил.
61. Корицкий Ю.В. *Основы физики диэлектриков*. – Москва: Энергия, 1979.
62. Крейдер К. *Композиционные материалы в 8 том.: Том 4. Композиционные материалы с металлической матрицей/ ред. Л. Браутман, Р. Крок/ ред. тома 4 К. Крейдер/ Пер.с англ. под ред. К.И. Портного*. – Москва: Машиностроение, 1978. – 503 с.
63. Кузьмина И.П., Никитенко В.А. *Окись цинка. Получение и оптические свойства*. – Москва: Наука, 1984.
64. *Лакокрасочные покрытия в машиностроении/ Под ред. М.М. Гольдберга*. – Москва: Машиностроение, 1974. - 575 с.
65. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. *Теоретическая физика. Т. III*. – Москва: Наука, 1989.
66. Лахтин Ю.М. *Металловедение и термическая обработка*. – Москва: Машиностроение, 1990. - 528 с.
67. Лахтин Ю.М. *Металловедение и термическая обработка металлов*. – Москва: Металлургия, 1977. – 406 с.
68. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. *Азотирование стали*. – Москва: Машиностроение, 1976. - 256 с.

69. **Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П.** Материаловедение. – Москва: Машиностроение, 1972. - 510 с.
70. **Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П.** Материаловедение: Учебник. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Машиностроение, 1980. – 494 с.: ил. (240 рис.). – Табл. 58. – Предмет. указ.: С. 487-489. – Библиогр.: С. 485-486 (57 назв.).
71. **Лившиц Б.Г.** Металлография. – Москва: Металлургия, 1971. - 405 с.
72. **Лившиц Б.Г.** Металлография. – Москва: Металлургия, 1990. - 336 с.
73. **Любарский Й.М., Палатник Л.С.** Металлофизика трения. – Москва: Металлургия, 1975. - 175 с.
74. **Мальцев М.В.** Металлография тугоплавких, редких и радиоактивных металлов и их сплавов. – Москва: Металлургия, 1971. - 488 с. - ил.
75. **Мальцев М.В.** Металлография промышленных цветных металлов и сплавов. – Москва: Металлургия, 1970. - 367 с.
76. **Материалы** в машиностроении. Т. 1-5. – Москва: Машиностроение, 1969-1970.
77. **Металлография** железа: В 3-х т. – Москва: Металлургия, 1972.
78. **Металлознавство:** Підручник/ О.М. Бялік, В.С. Черненко, В.М. Писаренко, Ю.Н. Москаленко. – 2-ге вид., перероб. і доп. – Київ: Політехніка, 2002. – 384 с.: іл. (206 рис.). – Табл. 25. – Контрольні питання: після гл. – Бібліогр.: С. 383 (8 назв). – ISBN 966-622-090-3.
79. **Меткаф А.** Композиционные материалы в 8 том.: Том 1. Поверхности раздела в металлических композитах/ ред. Л. Браутман, Р. Крок/ ред. тома 1 А. Меткаф/ Пер.с англ. С.С. Гинзбурга, Э.Я. Ольшанской; под ред. И.Л. Светлова. – Москва: Мир, 1978. – 440 с.
80. **Милнс А., Фойхт Д.** Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник. – Москва: Мир, 1975.
81. **Минкевич А.Н.** Химико-термическая обработка металлов и сплавов. – Москва: Машиностроение, 1965. - 491 с.
82. **Мозберг Р.К.** Материаловедение: Учебное пособие. – 2-е изд., перераб. – Москва: Высш. шк., 1991. – 448 с.: ил. (179 рис.). – Табл. 46. – ISBN 5-06-001-909-8.
83. **Назаров Г.И., Сушкин В.В., Дмитриевская Л.В.** Конструкционные пластмассы. Справочник. – Москва: Машиностроение, 1973. - 192 с.
84. **Немков В.С., Полеводов Б.С.** Математическое моделирование на ЭВМ устройств высокочастотного нагрева. 4 л., ил. (Б-чка высокочастотника-термиста).
85. **Новик Ф.С., Арсов Я.Б.** Оптимизация процессов технологии металлов методами планирования экспериментов. 18 л., ил.
86. **Новиков В.В.** Теоретические основы микроэлектроники. – Москва: Высш. школа, 1972.
87. **Новиков И.И.** Теория термической обработки металлов. Изд. 3-е. – Москва: Металлургия, 1978. - 392 с. – ил.
88. **Новиков И.И.** Дефекты кристаллического строения металлов. – Москва: Металлургия, 1975. - 207 с.
89. **Новиков И.И.** Теория термической обработки металлов. – Москва: Металлургия, 1978. - 391 с.
90. **Носов Ю.Р.** Оптоэлектроника. – Москва: Радио и связь, 1989.
91. **Овечкин Ю.А.** Микроэлектроника. – Москва: Радио и связь, 1982.
92. **Орешкин П.Т.** Физика полупроводников и диэлектриков. – Москва: Высш. школа, 1977.
93. **Основы материаловедения** / Под ред. И.И. Сидорина. – Москва: Машиностроение, 1976. - 436 с.
94. **Павлов П.В., Хохлов А.Ф.** Физика твёрдого тела. – Москва: Высшая школа, 2000.
95. **Панков Ж.** Оптические процессы в полупроводниках. – Москва: Мир, 1973.
96. **Пасынков В.В., Сорокин В.С.** Материалы электронной техники. – Москва: Высш. школа, 1986.
97. **Пикин С.А., Блинов Л.М.** Жидкие кристаллы. – Москва: Наука, 1982.
98. **Пихтин А.Н.** Физические основы квантовой электроники и оптоэлектроники. – Москва: Высш. школы, 1983.
99. **Пластики** конструкционного назначения (реактопласты)/ Под ред. Е.Б. Тростянской. – Москва: Химия, 1974. – 304 с.
100. **Портной К.И., Бабич Б.Н.** Дисперсноупрочненные материалы. – Москва: Металлургия, 1974. – 199 с.
101. **Преображенский А.А.** Магнитные материалы и элементы. – Москва: Высш. школа, 1976.
102. **Прикладная** электролюминесценция /Под ред. М.В. Фока. – Москва: Сов. радио, 1974.
103. **Райцес В.Б.** Термическая обработка: В помощь рабочему-термисту. 10л., ил.
104. **Рахштадт А.Г.** Пружинные стали и сплавы. – Москва: Металлургия, 1982. - 400 с.
105. **Рахштадт А.Г.** Пружинные стали и сплавы. 2-е изд. – Москва: Металлургия, 1971. – 496 с.
106. **Ржанов А.Б.** Электронные процессы на поверхности полупроводников. – Москва: Наука, 1971.
107. **Рывкин С.М.** Фотоэлектрические явления в полупроводниках. – Москва: Физматгиз, 1962.
108. **Савицкий Е.М., Бурханов Г.С.** Металловедение тугоплавких металлов и сплавов. Изд. 2-е. – Москва: Наука, 1971. - 352 с. - ил.
109. **Савицкий Е.М., Поварова К.Б., Макаров П.В.** Металловедение вольфрама. – Москва: Металлургия, 1978. - 224 с. - ил.

110. **Свечников С.В.** Основы оптоэлектроники. – Киев: Вища школа, 1989.
111. **Сидоренко В.Д.** Применение индукционного нагрева в машиностроении: Справочник/ А.П. Гуляев, И.С. Козловский, Ю.М. Лахтин и др.; Под ред. Ю.М. Лахтина. 72 л., ил.
112. **Симе Ч., Хагель В.** Жаропрочные сплавы /Пер. с англ. – Москва: Металлургия, 1976. - 568 с. - ил.
113. **Слэтер Дж.** Диэлектрики, полупроводники, металлы. – Москва: Мир, 1969.
114. **Смит Р.** Полупроводники. – Москва: Мир, 1982.
115. **Современные композиционные материалы.** Пер.с англ./ Под ред. Л.Браутмана и Р.Крока. – Москва: Мир, 1970. – Т.1. – 672 с.
116. **Соколов В.А., Горбань А.Н.** Люминесценция и адсорбция. – Москва: Наука, 1969.
117. **Сплавы молибдена** /Я. Я. Моргунова, Б. А. Клыпин, В. А. Бояршинов и др. – Москва: Металлургия, 1975. - 392 с. - ил.
118. **Справочник металлста.** Т. 2. – Москва: Машиностроение, 1976. - 718 с.
119. **Справочник металлста/** Под ред. А.Г. Рахштадта, В.А. Брострема. 3-е изд. – Москва: Машиностроение, 1976. – Т.2. – 720 с.
120. **Справочник по пластическим массам/** Под ред В.М. Катаева, В.А. Попова, Б.И. Сажина. 2-е изд. – Москва: Химия, 1975. – Т.1 – 448 с.
121. **Справочник по пластическим массам/** Под ред В.М. Катаева, В.А. Попова, Б.И. Сажина. 2-е изд. – Москва: Химия, 1975. – Т.2 – 568 с.
122. **Спроул Р.** Современная физика. Квантовая физика атомов, твердого тела и ядер. – Москва: Наука, 1974.
123. **Стильбанс Л.С.** Физика полупроводников. – Москва: Сов. радио, 1967.
124. **Страховский Г.М., Успенский А.В.** Основы квантовой электроники. – Москва: Высш. школа, 1973.
125. **Тареев Б.М.** Физика диэлектрических материалов. – Москва: Энергоиздат, 1982.
126. **Термопласты** конструкционного назначения/ Под ред. Е.Б. Тростянской. – Москва: Химия, 1975. – 233 с.
127. **Технология** термической обработки в машиностроении. Справочник. – Москва: Машиностроение, 1980. - 784 с.
128. **Туннельные явления в твердых телах** / Под ред. Э.Бурнштейна и С.Лундквиста. – Москва: Мир, 1973.
129. **Ульянин Е.А.** Коррозионностойкие стали и сплавы. – Москва: Металлургия, 1980. – 208 с.
130. **Уэрт У., Томсон Р.** Физика твердого тела/ Пер. с англ. – Москва: Мир, 1969. – 558 с.
131. **Федорова И.Г., Безменов Ф.В.** Высоочастотная сварка пластмасс. 6 л., ил. (Б-чка высоочастотника-термиста).
132. **Федорченко И.М., Пугина Л.И.** Композиционные спеченные антифрикционные материалы. – Киев: Наукова думка, 1980. – 404 с.
133. **Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М.** Фейнмановские лекции по физике. Т. 8. – Москва: Мир, 1966.
134. **Физика микромира** (мал. энцикл.). – Москва: Сов. энцикл., 1980.
135. **Физика твердого тела: Учеб.пособие/** И.К. Верещагин, С.М. Кокин, В.А. Никитенко и др./ Под ред. И.К. Верещагина. – 2-е изд., испр. – Москва: Высш.шк., 2001. – 237 с.: ил. (66 рис.). – Библиогр.: С.235-237 (61 назв.). – Контр. вопросы – после гл.– ISBN 5-06-004024-0.
136. **Физический энциклопедический словарь.** – Москва: Советская энциклопедия, 1984.
137. **Физическое металловедение.** Пер. с англ./ Под ред. Р.М. Кана. – Москва: Мир, 1967. – 333 с.
138. **Физическое металловедение.** Пер. с англ./ Под ред. Р.М. Кана. – Москва: Мир, 1968. – Вып. 2. – 490 с.
139. **Физическое металловедение.** Пер. с англ./ Под ред. Р.М. Кана. – Москва: Мир, 1968. – Вып. 3. – 484 с.
140. **Физическое металловедение: В 3-х т.** /Под ред. Р.У. Кана, П. Хаазена. – Москва: Металлургия, 1987.
141. **Фрезер А.Г.** Высокотермостойкие полимеры. Пер. с англ./Под ред. А.Н. Праведникова. – Москва: Химия, 1971. – 296 с.
142. **Харрисон У.** Теория твердого тела. – Москва: Мир, 1972.
143. **Химушин Ф.Ф.** Жаропрочные стали и сплавы. Изд. 2-е. – Москва: Металлургия, 1969. - 749 с.
144. **Храмов Ю.А.** Физики: библиографический справочник. – Москва: Наука, 1983.
145. **Шалабутов Ю.К.** Введение в физику полупроводников. – Москва: Наука, 1969.
146. **Шалимова К.В.** Физика полупроводников. – Москва: Энергия, 1971.
147. **Шепеляковский К.З.** Упрочнение деталей машин поверхностной закалкой при индукционном нагреве. – Москва: Машиностроение, 1972. - 287 с.
148. **Шетц М.** Силиконовый каучук. Пер. с чешск. – Ленинград: Химия, 1975. – 192 с.
149. **Шмыков А.Д.** Справочник термиста. Изд. 4-е. – Москва: Машиностроение, 1961. – 392 с.

150. **Шульпе Г.** Металлофизика. Пер. с нем. – Москва: Мир, 1971. – 503 с.
151. **Электролюминесцентные** источники света / И.К.Верещагин, Б.А. Ковалев, Л.А. Косяченко, С.М. Кокин; Под ред. И.К. Верещагина. – Москва: Энергоатомиздат, 1990.
152. **Энциклопедия** неорганических материалов: В 2-х т. – Киев: Изд-во УРЕ, 1977.
153. **Энциклопедия** полимеров. – Москва: Советская энциклопедия, 1972. - Т. 1.-1224 с.
154. **Энциклопедия** полимеров. – Москва: Советская энциклопедия, 1974. - Т. 2.-1032 с.
155. **Энциклопедия** полимеров. – Москва: Советская энциклопедия, 1977. - Т. 3.-1152 с.

Укладачі:

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної та прикладної хемії.

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хемії.

Солтис Л.М. – аспірант кафедри теоретичної та прикладної хемії.

Рецензент

Матківський М.П. – кандидат технічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Г.О. Сіренко, Д.М. Фреїк, Л.М. Солтис, О.В. Кузишин

Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Фізика і хемія поверхні твердих тіл»

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Сіренко Г.О., Фреїк Д.М., Солтис Л.М., Кузишин О.В. Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Фізика і хемія поверхні твердих тіл». – Методична розробка. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В.Стефаника, 2010. – 18 с.

Репрезентовано навчальну програму поглибленого вивчення спеціального курсу «Фізика і хемія поверхні твердих тіл». Програма містить розділи: основи квантової хемії та термодинаміки; фізика твердого тіла; структура поверхні твердих тіл; фізико-хемічні процеси на поверхні твердих тіл; одержання твердих тіл з заданими поверхневими властивостями та діагностика поверхневих станів, високодисперсні тверді тіла; тертя та машеня, адгезія, перехідні (проміжні) шари на поверхні твердого тіла і рідини та граничне тертя; хемічні реакції за участю поверхні дисперсних твердих тіл; методи дослідження поверхні твердих тіл. Затверджено на засіданні кафедри теоретичної і прикладної хемії 19 квітня 2010 року (протокол № 9).

Навчальна програма призначена для підготовки студентів за спеціальністю «Хемія» в університетах класичного типу. Літ. джерел 280.

Ключові слова: фізико-хемічні процеси, адсорбція, дисперсні тверді тіла, поверхня твердого тіла.

Програма постуила до редакції 19.04.2010; прийнята до друку 28.05.2010.

Вступ

Предмет та проблеми фізики та хемії процесів на поверхні твердих тіл. Роль поверхневих явищ в науці та техніці. Історія розвитку уявлень про поверхню твердих тіл.

I. Основи квантової хемії та термодинаміки

1. Основи квантової механіки. Хвильова механіка. Хвильові властивості мікрочастинок. Принципи квантової механіки. Рівняння Шредінгера. Співвідношення невизначености. Спін електрона. Принцип Паулі. Рівняння Дірака. Тунельний ефект. Частинка у прямокутній потенціальної ямі. Квантовий осцилятор. Електрони в атомах. Випромінювання атомів.

2. Атом водню. Квантові числа. Енергетичні рівні, основний та збуджений стани. Атомні орбіталі. Принцип виключення при заповненні орбіталей. Електронні конфігурації. Будова багатоелектронних атомів. Періодична система первнів. Валентність.

3. Будова молекул. Ковалентний зв'язок. Теорія Гайтлера-Лондона. Молекулярні орбіталі двоатомних молекул з однаковими ядрами. Квантовомеханічний опис багатоатомних молекул

за методом молекулярних орбіталей. Полярний зв'язок. Дипольні моменти молекул. Йонний зв'язок. Водневий зв'язок. Сили ван дер Валса.

4. Взаємодія атомів і молекул. Взаємодія двох ізольованих частинок. Взаємодія двох систем частинок (конденсованих фаз). Електромагнітна теорія молекулярних сил. Вимірювання молекулярних сил.

5. Випромінювання та поглинання світла атомами та молекулами. Правило частот Бора. Спектри поглинання двоатомних молекул. Електронні, коливальні та обертальні складові рівнів енергії. Ангармонічність коливань, потенціальної криві двоатомних молекул. Спектри поглинання багатоатомних молекул. Комбінаційне розсіяння світла. Вимушене випромінювання, лазери.

6. Методи квантової механіки в теорії поверхні. Моделі слабозв'язаного електрона та сильного зв'язку в теорії поверхні. Модель желе. Одномірна зонна теорія. Поверхневі стани. Поверхнева зона Бриллюена. Положення рівня Фермі в об'ємі та на поверхні твердих тіл.

7. Квантовомеханічні методи розрахунку.

8. Основи статистичної фізики. Макростани та мікростани. Мікроканонічний та канонічний розподіли Гіббса. Ідеальний, неідеальний та

реальний газу малої густини. Двовірний ідеальний газ. Розподіл Максвелла, Больцмана, Саха. Нульове, перше, друге та третє начала термодинаміки.

9. Основи квантової статистики. Квантовий ансамбль мікрочастинок. Ферміони та бозони. Фазовий простір. Щільність кількості станів. Розподіл частинок за квантовими станами. Види статистик. Розподіли Фермі-Дірака та Бозе-Айнштейна. Ідеальні квантові гази. Електрони в металах. Бозе-конденсація. Застосування статистики Фермі-Дірака до електронного газу в металах. Прикладення статистики Бозе-Айнштейна до фотонного газу.

10. Великий канонічний розподіл. Термодинамічні потенціали Гіббса та Гельмгольца. Хемічний потенціал. Термодинамічний принцип рівноваги. Рівняння Гіббса-Дюгема. Правило фаз Гіббса. Термодинаміка хемічних реакцій. Тепловий ефект хемічної реакції за сталого тиску та сталої температури, сталого об'єму та сталої температури.

11. Основи фізико-хемічної кінетики. Рівняння Фоккера-Планка і Больцмана.

12. Фізичні основи процесів розсіяння та поглинання електромагнітного випромінювання в дисперсних системах. Пряме та обернене завдання розсіяння. Електромагнітна теорія. Вектори поля та рівняння Максвелла. Вектор Умова-Пойнтінга. Поляризація.

13. Відбивання та заломлення електромагнітної хвилі на плоскій межі розділу. Відбивання та пропускання світла шаром.

14. Поглинання та розсіяння світла кулею. Теорія Мі. Матриця розсіяння.

15. Поглинання та розсіяння світла частинками (кулею та еліпсоїдом), малими в порівнянні з довжиною хвилі. Електростатичне наближення. Матриця розсіяння.

16. Теорія Релея-Ганса. Метод геометричної оптики. Перерізи поглинання та розсіяння.

II. Фізика твердого тіла

1. Кристали. Ідеальний і реальний кристали. Елементи симетрії кристалів. Сингонії: кубічна, гексагональна та ін. Індокси Міллера. Типи кристалічних ґраток: ґратка хлористого натрію, ґратка алмазу, кубічні гранецентровані та щільноупаковані гексагональні ґратки. Металічний стан.

2. Електрони в металах. Модель вільних електронів – теорія Зоммерфельда. Основні поняття зонної теорії твердих тіл. Металічна провідність. Ізолятори. Напівпровідники.

Електронна та дірочна провідність. Кінетичні явища в напівпровідниках. Елементарні збудження в твердих тілах: магнони, полярони, екситони, плазмони та інші. Квантовий ефект Холла.

3. Структура та теплові властивості твердих тіл. Зв'язок атомів у твердих тілах. Кристалічні та аморфні тверді тіла. Рідкі кристали. Коливання кристалічної ґратки. Фонони. Теплоємність твердих тіл. Дефекти кристалічної ґратки. Дифузія дефектів у кристалах.

4. Енергія електронів у кристалах. Енергетичні зони. Локальні енергетичні рівні електронів. Концентрація електронів у зоні провідності власного напівпровідника. Домішкові напівпровідники. Заповнення локальних рівнів.

5. Електричні та магнітні властивості твердих тіл. Рух електронів у кристалах під дією електричного поля. Електропровідність кристалів у слабкому електричному полі. Електропровідність кристалів у сильному електричному полі. Надпровідність. Електричні властивості діелектриків. Магнітні властивості твердих тіл.

6. Явище надпровідності. Надпровідники в магнітному полі. Ефект Мейснера. Ізотропний ефект. Основи теорії надпровідності. Надпровідники I та II роду. Високотемпературна надпровідність. Високотемпературні металооксидні надпровідники. Основні класи високотемпературних надпровідників (ВТНП) сполук та методи їх одержання. Керамічні зразки, монокристали та тонкі плівки. Застосування ВТНП-матеріалів.

7. Контактні явища. Контакт металу та напівпровідника. p-n-перехід. Тунельні та лавинні діоди. Транзистори. Поверхневі явища.

8. Оптичні властивості твердих тіл. Поглинання світла в кристалах. Фотопровідність, фотоефект у p-n-переходах і МДП-структурах. Люмінесценція твердих тіл. Фотолюмінесценція. Катодо- та електролюмінесценція кристалів. Примусове випромінювання. Лазери. Нелінійна оптика. Системи передачі та відображення інформації.

III. Структура поверхні твердих тіл

1. Поверхні твердих тіл.

1.1. Поверхнева енергія. Термодинаміка кристалів. Теоретичні оцінки поверхневої енергії та вільної поверхневої енергії. Фактори, які впливають на поверхневу енергію і поверхневий натяг реальних кристалів. Експериментальна оцінка поверхневої енергії та вільної поверхневої енергії. Методи визначення структури та складу поверхні.

1.2. Далекодіючі сили. Сили, які діють між атомами та молекулами. Якісні дані, які вказують

на існування далекодіючих сил. Далекодіючі сили. Експериментальне підтвердження існування далекодіючих сил.

1.3. Структурні елементи поверхні кристалів: молекулярно-рівні та молекулярно-шорсткі грані, ступені росту, вершини та ребра кристалів. Структура приповерхневої зони кристалу, міжатомні відстані та особливості орієнтації молекул поблизу поверхні. Поверхнева гратка. Дефекти.

1.4. Кристалографія металів. Основні точкові гратки. Кристалічна структура металів. Індекс Міллера. Кристалографічні проекції. Орієнтація монокристалів. Зворотня гратка. Поверхня монокристалів металу. Моделі поверхні. Щільність упаковки та координація атомів на поверхні. Стійкість кристалічних поверхонь. Дефекти кристалів. Дифузія у твердих тілах і на їх поверхні.

1.5. Дефекти будови реальних твердих тіл. Мікротріщини. Субмікроскопічні тріщини. Мозаїчна будова кристалів. Тріщини Цвіккі. Пустоти Смекала. Шарові структури. Інородні вклучення.

1.6. Фазові поверхні реального металу. «Зовнішня» і «внутрішня» поверхні. Технічна чистота та якість поверхні. Кристалічна структура. Зв'язок між мікрокристалічною і мікрогеометричною будовою. Мікростереометрія поверхонь. Фізичний стан поверхневих шарів. Фізична чистота поверхні. «Ювенільна поверхня». Силоне поле поверхні твердої фази. Основні види адсорбційних шарів. Внутрішні поверхні металу.

1.7. Динаміка теплового руху приповерхневих атомів. Рівновагова розупорядкованість приповерхневої зони. Перехід молекулярно-рівних поверхонь до шорстких. Критерій Джексона.

2. Капілярність. Поверхневий натяг. Поверхневий натяг і поверхнева вільна енергія. Рівняння Юнга-Лапласа. Деякі досліди з мильними плівками. Капілярне підняття. Метод максимального тиску в бульбашках. Метод зважування крапель. Метод відриву кільця. Метод платівки Вільгельмі. Методи, що основані на визначенні форми нерухомих крапель або бульбашок. Динамічні методи вимірювання поверхневого натягу. Деякі інші прояви капілярності. Величини поверхневих натягів, які виміряні різними методами.

3. Електричні властивості поверхонь. Подвійний електричний шар та електроповерхневі явища.

3.1. Гідрофобні колоїдні системи. Електричні явища в колоїдних системах. Основні означення. Електрокапілярні явища. Механізми виникнення електричного заряду колоїдних частинок. Утворення і будова подвійного електричного шару (ПЕШ).

3.2. Будова ПЕШ: теорія Гельмгольца-Перрена, класична теорія Гуї-Чемпена, модифікована теорія Гуї, теорія Штерна. Уявлення Грама. Висліди з теорії ПЕШ. Вільна енергія дифузного подвійного шару. Відштовхування між двома плоскими подвійними шарами. Природа різних частин «подвійного» шару. Розвиток теорії подвійного шару.

3.3. Дзета-потенціал. Вплив різних факторів на електричний потенціал.

3.4. Міцелярна теорія будови колоїдних частинок. Схеми будови колоїдних міцел ліофобних золів: агрегат, ядро, потенціалтвірний шар, адсорбційний шар, протіони адсорбційного та дифузного шарів. Колоїдна частинка та міцела. Приклади схем будови міцел за результатами реакцій: обміну, гідролізу тощо: $[AgI]$, $[PbI_2]$, $[BaSO_4]$, $[Fe(OH)_3]$, $[Al(OH)_3]$, $\{Fe_4[Fe(CN)_6]_3\}$, $[Au]$, $[As_2S_3]$, $[SiO_2]$, $[S]$, $[Si_3N_4]$, $[AlN]$, $[TiN]$.

3.5. Електротермодинамічний та електрокінетичний потенціали і методи їх вимірювань. Ізоелектричний стан та ізоелектрична точка колоїдних систем. В'язкість гідрофобних золів. Стійкість гідрофобних золів. Вплив температури і розведення на ζ -потенціал. Вплив електролітів на електрокінетичний потенціал. Явище перезарядки поверхні колоїдних частинок. Електрокінетичні явища в колоїдних системах. Електрофорез. Електроосмос. Потенціали плину і седиментації. Електрофоретичний і електроосмотичний методи визначення ζ -потенціалу. Практичне використання електрофоретичних явищ.

4. Поверхня рідини та аморфних тіл. Функції радіального розподілу атомів поблизу поверхні.

IV. Фізико-хімічні процеси на поверхні твердих тіл

1. Поверхневі дифузія та електропровідність. Модель двомірної дифузії зі стоком дифузанта біля ступенів росту.

2. Електронні явища на поверхні. Робота виходу електрона з металу. Фотоэффект. Рівняння Айнштайна. Червона границя фотоэффекту (класична та квантова). Термоелектронна емісія, формула Річардсона-Дешмена. Контактна різниця потенціалів, її зв'язок з роботою виходу. Ефект Шотткі. Вплив адсорбованих шарів на роботу виходу.

3. Взаємодія електронного пучка з поверхнею твердого тіла. Пружне розсіювання. Вторинна електронна емісія. Емісія Оже-електронів. Фотоемісія. Катодолюмінесценція, електронно-йонна емісія. Електронна мікроскопія. Фотоелектронна спектроскопія.

4. Взаємодія молекулярних та йонних пучків з поверхнею твердих тіл. Розсіяння

пучка. Термічна акомодация та прилипання молекул до поверхні. Відбивання йонів без зміни заряду. Конверсія. Йонізація швидких нейтральних атомів та молекул. Теплова емісія йонів монокристаллами та полікристалічними емітерами. Польова десорбція йонів. Поверхневі фотохімічні перетворення. Фотоадсорбція та фотодесорбція.

5. Адгезія.

5.1. Основні означення. Адгезія частинок. Оцінка величини адгезії. Число адгезії. Сила адгезії. Адгезія і тертя.

5.2. Адгезія, молекулярна взаємодія, шорсткість поверхні. Молекулярна взаємодія при невеликих щілинах між контактуючими тілами. Молекулярна взаємодія при відносно великих щілинах між контактуючими тілами. Константи молекулярної взаємодії конденсованих тіл. Площа контакту частинок з поверхнею. Особливості молекулярної взаємодії в рідкому середовищі. Зміна адгезії під дією молекулярних сил.

5.3. Методи визначення сил адгезії. Визначення сил адгезії шляхом відриву великої кількості частинок. Визначення сил адгезії шляхом відриву окремих частинок. Методи, які моделюють адгезію мікрочастинок. Методи приготування і нанесення частинок на поверхню.

5.4. Адгезія у газовому середовищі. Причини адгезії. Електричні сили, які залежать від властивостей контактуючих тіл. Електричні сили, які виникають під дією заряду частинок. Капілярні сили. Вплив зовнішнього середовища на сили адгезії. Співвідношення і вклад різних складових сил адгезії. Залежність сил адгезії від розмірів частинок.

5.5. Адгезія частинок різної форми на шорстких поверхнях. Вплив шорсткості поверхні на адгезію частинок. Адгезія частинок різних розмірів на шорсткій поверхні. Адгезія циліндричних частинок на шорсткій поверхні. Адгезія частинок неправильної форми.

5.6. Адгезія в рідких середовищах. Вплив на адгезію гідродинамічного і механічного факторів. Розклинюючий тиск тонкого шару рідини. Адгезія в розчинах електролітів. Адгезія в розчинах поверхнево-активних речовин і розчинниках. Залежність адгезії від форми частинок і властивостей поверхні. Вплив розмірів частинок на силу адгезії в рідких середовищах.

5.7. Відривання частинок, які прилипли, при накладанні електричного поля. Відривання частинок під дією постійного електричного поля. Відривання частинок під дією змінного електричного поля. Особливості відривання частинок, які прилипли, під дією електричного поля в рідкому середовищі.

5.8. Адгезія частинок до лакофарбових покриттів. Особливості адгезії частинок до лакофарбових покриттів. Залежність адгезії частинок від фізико-хімічних властивостей

лакофарбових покриттів. Зміна адгезії під дією електричних сил і пружних властивостей лакофарбових покриттів. Зменшення адгезії частинок шляхом ізоляції вихідної поверхні. Адгезія до лакофарбових покриттів, які мають олівні забруднення.

5.9. Адгезія частинок у повітряному потоці. Адгезія частинок в залежності від швидкості запиленого потоку. Адгезія частинок на внутрішніх поверхнях повітрягонів. Адгезія пилу до перешкод, які знаходяться в повітряному потоці. Деякі особливості адгезії частинок у повітряному потоці.

5.10. Відривання частинок, які прилипли, повітряним потоком. Відривання моношару. Відрив частинок, які прилипли. Відривання частинок, які прилипли, з врахуванням форми і розмірів поверхонь. Відривання шару. Адгезія і видалення частинок різних розмірів, які прилипли.

5.11. Адгезія частинок у водяному потоці. Видалення частинок, які прилипли, під дією водяного потоку. Адгезія і відривання частинок різних розмірів. Особливості відривання частинок водним потоком. Адгезійні процеси при очистці води і перемішуванні.

5.12. Особливості адгезійних процесів в умовах промислового виробництва. Адгезія пилу в електрофільтрах. Адгезія при очистці газів у фільтруючих апаратах. Адгезія в процесах збагачення. Адгезійні процеси в електрографії. Адгезія золи, шлаку і нагару. Деякі особливості адгезії в умовах сільськогосподарського виробництва. Адгезія при ерозії ґрунту в руслових процесах.

6. Сорбція. Абсорбція та адсорбція.

6.1. Поверхневі явища на межі розділу фаз. Загальні характеристики та означення сорбційних явищ. Явища адсорбції та абсорбції. Адсорбції на межі поверхонь «рідина – газ». Адсорбції на межі поверхонь «тверде тіло – газ», «тверде тіло – рідина», «рідина – рідина». Визначення питомої поверхні. Адсорбція у бінарних рідких системах. Адсорбція електролітів.

6.2. Абсорбція газів рідинами. Газообмін між рідинами та газовим середовищем. Коефіцієнти абсорбції ван Слайка, Бунзена, Освальда. Залежність абсорбції газів рідинами від природи газу, природи рідини, тиску газу і температури. Застосування закону Генрі для малорозчинних газів. Залежність ступеня розчинності газів як компонентів суміші газів від парціального тиску над розчином (закон Дальтона). Залежність сорбції газів від концентрації солей в рідинах. Розрахунок величини абсорбції на поверхні рідини, на межі з газом або іншою рідиною за рівнянням Гіббса. Практичне застосування явища абсорбції.

6.3. Адсорбція газів і парів на поверхні твердих тіл. Поверхня розділу тверде тіло – газ: питома поверхня твердих тіл; структура та

хемічна природа твердої поверхні; природа комплексів типу твердий адсорбент – адсорбат. Основні означення. Адсорбтив і адсорбат. Фізична та хемічна адсорбція. Сукупний процес адсорбції та абсорбції, адсорбції та хемосорбції, адсорбції та конденсації пари адсорбтиву у порах адсорбента. Десорбція. Роль поверхневої енергії при адсорбції. Природа адсорбційних сил. Час адсорбції. Ізотерма адсорбції Ленгмюра та Фрейндліха. Експериментальні методи. Ізотерма БЕТ і її модифікації. Ізотерми, які основані на рівнянні стану адсорбованого шару. Потенціально теорія Поляні. Порівняння питомих поверхонь, які знайдені за допомогою різних моделей полімолекулярної адсорбції. Полярizaційна теорія. Характеристична ізотерма. Застосування потенціальної теорії для опису адсорбції при заповненнях нижче моношарного. Ступінчаста адсорбція і фазові переходи. Термодинаміка адсорбції. Порівняння різних моделей адсорбції. Адсорбція на неоднорідних поверхнях. Швидкість адсорбції. Адсорбція на пористих тілах. Ускладнення адсорбції капілярною конденсацією. Адсорбція з розчинів сильних електролітів. Еквівалентна вибіркова та йонообмінна адсорбція. Адсорбенти та їх характеристики. Йоніти. Гістерезис. Адсорбція на мікро- та наношорстких поверхнях. Практичне застосування процесів адсорбції. Теорія Васильєва. Адсорбція на поверхні кристала графіту.

6.4. Адсорбція на межі «рідина-газ». Рівняння адсорбції Гіббса. Експериментальна перевірка рівняння Гіббса. Прямі вимірювання величин поверхневих надлишків. Моношари Гіббса. Адсорбція електролітів. Поверхнева активність. Ізотерми адсорбції Ленгмюра та закон діяння мас. Робота адсорбції. Правило Траубе. Рівняння стану поверхневого шару розведених розчинів.

6.5. Емульсії та піни. Загальні властивості емульсій. Фактори, які визначають стійкість емульсій. Старіння та перетворення емульсій. Спонтанне емульгування. Міцелярні емульсії і мікроемульсії. Гідрофільно-ліпофільний баланс. Застосування емульсій. Піни. Структура пін. Стоншення пін. Стійкість пін. Піноутворювачі та піни, що мають практичне значення.

6.6. Адсорбція на межі «тверде тіло-рідина». Поверхня розділу тверде тіло – рідина. **Крайовий кут змочування:** визначення величини вільної поверхневої енергії за зміною розчинності; визначення різниць поверхневої енергії та вільної поверхневої енергії із даних за теплотами змочування і адсорбції; явища, які пов'язані з виникненням крайового кута; деякі теоретичні аспекти явищ, які пов'язані з утворенням крайового кута. **Змочування.** **Флотація та миючі дії:** змочування; гідрофобність і водонепроникність; флотація; миючі дії. **Адсорбція з розчинів:** адсорбція чистих

рідин; граничні шари; класифікація явищ адсорбції з розчинів; адсорбція неелектролітів (молекулярна адсорбція); адсорбція електролітів; виникнення подвійного електричного шару; йонний обмін; адсорбція полімерів; визначення питомої поверхні за адсорбцією.

6.7. Хемосорбція і каталіз. Основні означення. Хемосорбція. Молекулярні механізми хемосорбції. Ізотерми хемосорбції. Кінетика хемосорбції. Поверхнева рухливість. Хемосорбційний зв'язок. Механізми гетерогенного каталізу. Вплив характеру адсорбції на кінетику гетерогенного каталізу. Механізми каталітичних реакцій. Адсорбенти. Природні мінеральні сорбенти. Активоване вугілля. Природа адсорбційних сил. Адсорбція на поверхні поділу «рідина – газ». Зв'язок між адсорбцією і поверхневим натягом. Поверхнево-активні речовини. Адсорбція на поверхні твердих тіл. Полімолекулярна адсорбція. Адсорбція на межі поділу «тверде тіло – рідина». Адсорбція електролітів. Практичне використання явища адсорбції. Хроматографія. Гель-хроматографія. Хроматографія у фармації. Адсорбція в біологічних системах. Утворення нової фази. Зародкоутворення і ріст кристалів: класична теорія зародкоутворення; результати експериментальних досліджень процесу зародкоутворення; ріст кристалів.

6.8. Поверхневі плівки нерозчинних речовин. Типи поверхневих плівок. Газові плівки. Суцільні плівки. Хемічні реакції в поверхневих плівках. Багатокомпонентні плівки. Плівки полімерів і білків. Використання плівок. Водневі плівки на твердих поверхнях. Неводневі плівки на твердих поверхнях.

7. Адсорбція на поверхні дисперсних твердих тіл (порошків).

7.1. Фізична адсорбція газів непористими дисперсними твердими тілами. Рівняння БЕТ. Визначення питомої поверхні за ємністю моношару.

7.2. Фізична адсорбція газів на пористих дисперсних твердих тілах. Розподіл пор за розмірами. Рівняння Кельвіна. Типи пор. Петля гістерезису. Краєвий кут змочування. Товщина адсорбованого шару в ділянці капілярної конденсації. Визначення питомої поверхні.

7.3. Фізична адсорбція газів мікропористими дисперсними адсорбентами.

7.4. Хемосорбція на поверхні дисперсних твердих тіл. Основні особливості хемосорбції. Хемосорбція водню, кисню, оксиду вуглецю, азоту, амоніяку та амінів. Ізотерма хемосорбції. Теплота хемосорбції.

7.5. Методи визначення об'єму пор (метод Дубініна) та визначення питомої поверхні (метод Каганера). Теорія Поляні. Адсорбційна формула Гіббса. Ізотерма Ленгмюра. Константа Генрі.

7.6. Адсорбція з розчинів низькомолекулярних речовин. Визначення питомої поверхні адсорбції з розчинів та за теплою змочування. Адсорбція високомолекулярних речовин на поверхні дисперсних твердих тіл. Імобілізація біологічно активних сполук на поверхні.

7.7. Оптичні властивості дисперсних систем та розчинів високомолекулярних сполук (ВМС). Світлопоглинання у дисперсних системах. Світлорозсіювання у дисперсних системах. Розсіяне відбиття. Оптичні властивості золів металів та органічних барвників. Дихроїзм дисперсних систем. Світлорозсіювання розчинами полімерів. Інші оптичні методи дослідження мікрогетерогенних систем та ВМС.

8. Елементарні збудження на поверхні твердих тіл. Екситони, плазмони, фонони та магнони.

9. Поверхневі групи атомів. Одно- та двоатомні поверхневі групи. Двомірна ґратка диполів. Взаємодія поверхневих груп атомів з фононами підложки. Взаємодія двох поверхневих груп атомів. Багаточастинкові стани поверхневих груп атомів.

10. Поверхнева конденсація. Нуклеація в адсорбційному шарі. Ріст кристалів та крапель на підложці. Епітаксія. Поверхнева коалесценція крапель.

11. Дисперсні сили Дерягіна-Ландау-Фервея-Овербека. Розклинюючий тиск. Кінетичні прояви сил дальності: капілярний осмос, термоосмос, дифузійний осмос, електроосмос, термофорез, електрофорез.

V. Одержання твердих тіл з заданими поверхневими властивостями та діагностика поверхневих станів. Високодисперсні тверді тіла

1. Монокристалічні матеріали. Вирощування монокристалів з газової фази, розтопу та розчину. Твердофазний синтез. Техніка сколювання, різання та травлення монокристалів. Очистка поверхні йонним бомбардуванням. Епітаксійне нарощування. Фізичне модифікування поверхні монокристалів. Високотемпературний відпал та поверхнева рекристалізація.

Радіаційне модифікування поверхні електронними та йонними пучками. Йонна імплантація. Хемічне модифікування. Хемосорбційна зміна складу поверхневих шарів кристалів.

2. Дисперсні матеріали. Синтез високодисперсних матеріалів методом конденсації. Ультрадисперсні матеріали та особливості їх фізико-хемічних властивостей.

3. Основи одержання сорбентів із заданою питомою поверхнею та каталізаторів із заданим рельєфом поверхні. Технологія одержання дисперсних оксидів кремнію, заліза, титану та алюмінію.

4. Методи вирощування і фізико-хемічні властивості тонких плівок.

5. Методи морфологічної аналізи поверхневих утворень: растрова електронна мікроскопія, оптична мікроскопія відбивання. Методи вивчення структури поверхні: дифракція повільних електронів, автойонна та автоелектронна мікроскопія.

6. Визначення хемічного складу приповерхневої зони твердих тіл: електронна Оже-спектроскопія, мас-спектроскопія, тунельна мікроскопія.

7. Методи визначення стану речовини на поверхні: термостимульована десорбція, УФ-спектроскопія, ІЧ-спектроскопія, спектроскопія комбінаційного розсіювання, спектроскопія Манделштам-Бриллюєнівського розсіювання, еліпсометрія, метод ізотропного обміну, лазерна та польова десорбція, кондуктометрія.

8. Методи фізико-хемічних досліджень тонких плівок. Струми тунелювання. Струми, обмежені об'ємним зарядом. Розмірні ефекти в тонких плівках. Квантові дротини.

9. Оксиди. Вуглецеві матеріали. Зовнішня та внутрішня поверхні. Класифікація пор за розмірами. Мікропори, перехідні пори та макропори. Сили адсорбції і енергія адсорбції. Методи одержання різних дисперсних твердих тіл: кристалічні та аморфні різновидності кремнезему (пірогенного та осадженого методів отримання), а також оксиди алюмінію і титану, алюмосилікати (окиснене і активоване вугілля, вуглецеві матеріали, фулерени, графітовані монокристали («вуси»), драбинні структури, частинно-карбонізовані, карбонізовані та графітовані вуглецеві волокна, графіт, ацетиленова та канална чадь), їх фізико-хемічні властивості та практичне використання.

VI. Тертя та мащення. Адгезія. Перехідні (проміжні) шари на поверхні твердого тіла і рідини та граничне тертя

Вступ. Тертя та мащення. Адгезія. Тертя незмащених поверхонь. Два частинних випадки тертя між металами. Вплив оксидних плівок. Тертя між неметалами. Деякі додаткові відомості по теорії тертя незмащених поверхонь. Тертя між змащеними поверхнями. Адгезія.

1. Структура та деформації ланцюгових молекул вуглеводнів. Структура метиленових ланцюгів. Деформації метиленових ланцюгів. Моделі ідеального ланцюга. Утворення поворотних ізомерів: вільне внутрішньомолекулярне обертання; гальмування внутрішньомолекулярних обертів; ефективна довжина поворотного ізомеру, ізомерна аналіза, вплив температури, ефект виморожування поворотних ізомерів. Деформації тетраедричних кутів. Метиленовий ланцюг як пружна система. Модуль Юнга метиленового ланцюга. Осьові квазіпружні натяги в метиленових ланцюгах. Гусеничний механізм руху метиленового ланцюга. Теорії пружності лінійних макромолекул.

2. Кристали вуглеводнів. Сили взаємодії: міжмолекулярні (когезійні) і адсорбційні сили; водневий зв'язок. Структура монокристалів парафінів. Теорія надщільної упаковки: аліфатичні (метиленові) ланцюги; нормальні парафіни; найближчі похідні нормальних парафінів, насичені жирні кислоти. Шаруваті молекулярні структури. Поліморфізм кристалів вуглеводнів і рухливість молекул. Енергія кристалічної ґратки. Енергія тяжіння метиленових (CH_2) і метильних (CH_3) груп: формула Лондона-Кірквуда; поляризуємість і діаманітна сприйнятливість атомних груп CH , CH_2 , CH_3 ; апроксимація атомних систем на основі уявлення про точкові центри сил; енергія тяжіння двох ізольованих атомних груп CH_2 - CH_2 і CH_3 - CH_3 ; енергія тяжіння CH_2 -груп у кристалах парафінів. Енергія відштовхування метиленових (CH_2) і метильних (CH_3) груп: вимірювання стисливості парафінів; теоретичний розрахунок лінійної пружності метиленових ланцюгів у кристалах парафінів; осьові модулі пружності метиленових ланцюгів. Структура граничних шарів. Енергія граничних шарів: модель граничного шару; енергія кристалічної ґратки граничного шару; енергія взаємодії граничних шарів.

3. Класичне вчення про перехідний шар. Перехідний шар термодинамічної фази. Поверхневий натяг і молекулярний тиск. Вільна енергія поверхні. Ідеальний цикл змін стану поверхні. Граничний шар як термодинамічна фаза. Термодинамічна рівновага між граничним шаром і об'ємною фазою. Перехідний шар конденсованої твердої фази. Адгезія між конденсованими фазами. Явище змочування твердих тіл і розтікання рідин.

4. Граничні шари на поверхні рідини. Експериментальні докази існування мономолекулярного шару. Лінійний (двовимірний) тиск. Робота Ленгмюра. Точні методи вимірювання лінійного тиску. Ізотерми стану, фазові перетворення і механічні властивості мономолекулярного шару. Кінетична теорія мономолекулярного шару. **Природа та**

термодинаміка рідких поверхонь розділу: однокомпонентні системи; структура поверхонь розділу; орієнтація на поверхнях розділу; поверхневий натяг розчинів; термодинаміка бінарних систем, рівняння Гіббса; експериментальна перевірка рівняння Гіббса, прямі вимірювання величин поверхневих надлишків; Гіббсові моношари. **Плівки на рідких поверхнях:** розтікання однієї рідини по поверхні іншої; експериментальні методи дослідження мономолекулярних плівок; стан мономолекулярних плівок; відповідність між π та тривимірним тиском; подальший розгляд стану мономолекулярних плівок; термодинаміка моношарів; змішані плівки; швидкості випаровування через мономолекулярні плівки; швидкість розчинення моношарів; реакція у мономолекулярних плівках; білкові та полімерні плівки; плівки на поверхнях типу рідина – рідина та неводних поверхнях; заряджені плівки; капілярні хвилі; плівки, які осажені на поверхні твердих тіл.

5. Граничні шари на поверхні твердої фази. Методи дослідження: дифракційні методи; електричні методи; дослідження детекторного ефекту; оптичні методи; метод коливань; радіометричні методи; метод «стопи шарів». Адсорбція в граничному шарі. Орієнтація асиметричних ланцюгових молекул при адсорбції. Адаптація молекул при адсорбції. Формування граничного шару. Структура граничних шарів. Сили атомно-молекулярних взаємодій. Фізичний стан граничних шарів. Міграція молекул по поверхні твердих тіл.

6. Фізичні властивості граничних мастильних шарів. Критична товщина граничного шару, яка визначає появу первинних актів ковзання (ламінарного потоку). Вимірювання межі текучості граничного мастильного шару критичної товщини методом коливань. Залежність напруги текучості граничного шару від його товщини і поперечного тиску. Механічні та антифрикційні властивості тонких шарів твердої стеаринової кислоти при великих тисках. Зрушення і ковзання. Про пружний стиск необмежено великого шару. Отримання діаграм пружності одностороннього стиску граничних шарів методом «стопи шарів». Пружність одностороннього стиску граничних шарів стеаринової кислоти. Молекулярний механізм одностороннього стиску граничних шарів. Роздавлення при стиску (зосереджене навантаження). Вітиснення під тиском (розподілене навантаження). Пружна деформація розтягу, розрив (адгезія). Співвідношення сил граничного тертя і адгезії. Молекулярний механізм пружності граничних мастильних шарів. Механічні властивості граничних шарів неполярних вуглеводнів. Процеси сольватації граничних шарів. Гранична в'язкість і структура молекул.

Електричні властивості граничних шарів.
Механо-хімічні явища.

7. Граничне тертя. Основні види тертя. Функціональні залежності граничного тертя. Закон адитивності сил граничного тертя. Залежність від площі зіткнення. Закон Амонтона-Кулона. Огляд теоретичних уявлень про тертя. Теорія тертя Б.В. Дерягіна. Теорія Г.І. Епіфанова. Теорія граничного тертя А. Камерона. Залежність сил тертя від швидкості: залежність сил граничного тертя від швидкості; вплив мікрогеометричної будови поверхонь на вигляд залежності сил тертя від швидкості; теорія тертя Е.І. Адировича та Д.І. Блохінцева; явище удару в процесах тертя; фактори, які визначають вид залежності сил тертя від швидкості. Залежність граничного тертя від структури молекул мастила: дослідження В. Гарді; дослідження Боудена, Тейбора та Сісмана; аналіза експериментальних результатів. Рубіжний режим граничного тертя: первинні явища граничного мащення; латентний період граничного тертя. Молекулярний механізм граничного тертя: стан питання; молекулярний механізм граничного тертя за В. Гарді; хімічна терія граничного тертя Ф. Боудена; врахування взаємодії конденсованих твердих фаз у процесах граничного тертя; нематичний механізм ковзання граничних мастильних шарів. Рубіжний режим гідродинамічного тертя (первинні явища гідродинамічного тертя).

VII. Хімічні реакції за участю поверхні дисперсних твердих тіл

1. Природа поверхні оксидів, силікатів, вуглецевих матеріалів.

2. Природа поверхні кремнезему. Структура приповерхневого шару кремнезему. Гідроксильована поверхня. Дегідратація та регідратація. Поверхнева енергія. Теплота змочування поверхні кремнезему. Активні центри поверхні кремнезему.

3. Фізична адсорбція нейонних сполук з низькою молекулярною масою. Адсорбція парів та вплив дегідроксильованої поверхні. Адсорбція з розчинів у нейонних системах. Неводні розчини. Водні розчини, нейонні системи, водневий зв'язок.

4. Йонізація та поверхневий заряд. Гідроксильована поверхня. Дегідроксильована поверхня. Природа йонних заряджених центрів. Сили, що обумовлюють адсорбцію йонів. Реакції йонного обміну на поверхні кремнезему. Криві титрування кислотних та основних груп поверхні. Константа йонізації твердих кислот та основ. Повна, статична та динамічна об'ємні ємності.

Селективність йонного обміну. Теорія скляного електроду.

5. Хімічні реакції за участю поверхні кремнезему. Типи гетеролітичних реакцій за участю центрів поверхні кремнезему. Хімічна взаємодія кремнезему з алкілхлорсиланами, алкосиланами, гексаметилдисилазаном, галогенідами елементів III – IV груп Періодичної системи первнів. Взаємодія кремнеземів з галогеноводнями, спиртами. Реакції ізотопного обміну. Участь силосанових зв'язків поверхні у хімічних реакціях. Багатостадійні хімічні реакції на поверхні дисперсних твердих тіл. Функціональні органокремнеземи, їх протолітичні, окиснювально-відновні, сорбційні та каталітичні властивості. Гідрофільні та гідрофобні покриття на кремнеземі.

6. Фотохімічні процеси за участю поверхні кремнезему та інших оксидних систем.

7. Каталіз та хімія поверхні. Синтез закріплених на поверхні комплексів перехідних металів та їх реакційна здатність. Нанесені металічні каталізатори, одержані розкладом поверхневих комплексів. Моделювання активних центрів біокаталізаторів. Адсорбція ферментів на оксидних та вуглецевих носіях. Хімічне конструювання активних центрів на поверхні дисперсних твердих тіл.

8. Хімічні реакції на поверхнях розділу в металевих композиціях, армованих металевими та керамічними волокнами. Системи метал – метал. Системи кераміка – метал.

VIII. Методи дослідження поверхні твердих тіл

1. Електронна адсорбційна спектроскопія. Коливальна та оберտальна спектроскопії: інфрачервона, комбінаційного розсіяння та мікрохвильова. Спектроскопія ядерного магнітного резонансу. Спектроскопія електронного парамагнітного резонансу. Мессбауерівська спектроскопія. Мас-спектрометрія Фотоелектронна спектроскопія. X-промінева кристалографія.

2. Об'ємний метод дослідження адсорбції. Ваговий метод визначення адсорбції. Вимірювання величини адсорбції динамічними методами. Вимірювання теплоти змочування. Визначення адсорбції криптону. Визначення питомої поверхні твердих тіл методом теплової десорбції. Визначення структурних характеристик твердих тіл із вимірювання адсорбції парів. Метод електронної мікроскопії. Ртутна порометрія.

3. Хімічна і елементна аналізи поверхні. Термічна і термогравіметрична аналізи поверхні. Десорбційна мас-спектрометрія поверхні.

4. Методи вивчення протолітичних, сорбційних і каталітичних властивостей дисперсних твердих тіл. Адсорбція тестових молекул, рН-метрія. Прямий радіометричний метод. Визначення сорбції йонів чи молекул із розчинів. Визначення повної обмінної ємності. Методи визначення констант йонізації функціональних груп поверхні. Вимірювання

редокс-потенціалу поверхні.

5. Хроматографічна аналіза. Типи хроматографії. Визначення ізотерм і теплот адсорбції за хроматографічними даними. Визначення коефіцієнтів активності і коефіцієнтів розподілу розчинених речовин методом газорідинної хроматографії.

Рекомендована література

1. **Адамсон А.** Физическая химия поверхностей / Пер. с англ. И.Г. Абидора; под ред. З.М. Зорина и В.М. Муллера. – Москва: Мир, 1979. – 568с.: ил. (307 рис.). – Табл. 39. – Библиогр.: в конце гл. (всего 1741 назв.). – Упражнения: в конце гл. – Предмет. указ.: с. 553-564.
2. **Ахматов А.С.** Молекулярная физика граничного трения. – Москва: Физматгиз, 1963. – 472 с.: ил. (рис. 347). – Табл. 13. – Библиогр.: с. 448-458 (481 назв.). – Прилож.: с. 459-463 (табл. IV). – Имен. указ.: с. 464-468. – Предмет указ.: с. 468-472.
3. **Біофізична та колоїдна хімія** / А.С. Мороз, Л.П. Яворська, Д.Д. Луцевич та ін. – Вінниця: Нова книга, 2007. – 600с.: іл. (162 рис.). – Табл. 35. – Контр. Запит. І задачі в кінці гл. – Бібліогр.: с. 598-599 (29 назв.). – Предм. Показчик: с. 590-597. – Авт. Показчик законів. – с. 576-589. – ISBN 978-966-382-024-8.
4. **Гомонай В.І.** Фізична та колоїдна хімія. – Підручник. – Вінниця: Нова книга, 2007. – 496с.: іл. (93 рис.). – Табл. 26. – Бібліогр.: с. 486 (18 назв.). – Предмет. показчик: с. 477-485. – Додаток: с. 473-476 (5 табл.). – ISBN 978-966-382-056-9.
5. **Грег С., Синг К.** Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Пер. с англ. В.А. Эльтекова, Ю.А. Эльтекова; под ред. К.В. Чмутова. – Москва: Мир, 1970. – 408 с.
6. **Кононський О.І.** Фізична і колоїдна хімія: Підручник. – 2-е вид., доп. і випр. – Київ: Центр учбової л-ри, 2009. – 312 с.: іл. (117 рис.). – Табл. 35. – Бібліогр.: с. 299 (7 назв.). – Додатки: с. 300-301 (3 табл.). – Предмет. показчик: с. 302-307. – ISBN 978-966-364-921-4; ISBN 978-966-7417-98-5.
7. **Лебідь В.І.** Фізична хімія. – Харків: Фоліо, 2005. – 478с.
8. **Мчедлов-Петросян М.О.** Колоїдна хімія / М.О.Мчедлов-Петросян, В.І.Лебідь, О.М.Глазкова та ін. / За ред. М.О. Мчедлова-Петросяна – Харків: Фоліо, 2005. – 304с.: іл. (66 рис.). – Табл. 37. – Задачі: с. 231-298. – Бібліогр.: с. 300-301 (26 назв.). – ISBN 966-03-2740-4.
9. **Нижник В.В., Волошинець В.А., Усков І.О.** Фізична хімія дисперсних систем та полімерів: Підручник. – Київ: Фітосоціоцентр, 2009. – 248 с.: іл. (119 рис.). – Табл. 5. – Бібліогр.: с. 244 (18 назв.). – Перелік умовних позначень: с. 3-4. – ISBN 978-966-306-151-9.
10. **Фізика твердого тела:** Учебное пособие / И.К. Верещагин, С.М. Кокин, В.А. Микитенко и др. / Под ред. И.К. Верещагина. – Москва: Высш.шк., 2001. – 237 с. – ISBN 5-06-004024-0.
11. **Фізична і колоїдна хімія** / В.І.Кабачний, Л.К.Осіпенко, Л.Д.Грицан та ін. – Харків: Прапор, вид-во Укр.ФА, 1999. – 368 с.: іл. (137 рис.). – Табл. 8. – Бібліогр.: с. 358 (25 назв.). – Предмет. показчик: с. 359-363. – Контрол. питання і задачі: після гл. – ISBN 5-7766-0765-5; ISBN 966-615-021-2.

Використані джерела інформації

1. **Агибалов Ю.В., Будковская Н.Г., Цыпин А.Б.** Микроскоп // БМЭ. – Москва: Сов. энциклопедия, 1981. – Т. 15. – 576 с. – С. 191-198.
2. **Аверина А.П., Григорьев А.М., Хавкин Л.П.** Вакуумметрия // БСЭ. – 1971. – Т. 4. – С. 241-243.
3. **Адамсон А.** Физическая химия поверхностей / Пер. с англ. И.Г. Абидора; под ред. З.М. Зорина и В.М. Муллера. – Москва: Мир, 1979. – 568с.: ил. (307 рис.). – Табл. 39. – Библиогр.: в конце гл. (всего 1741 назв.). – Упражнения: в конце гл. – Предмет. указ.: с. 553-564.
4. **Адсорбция и смазочная способность масел:** обзор // Трение и износ. – 1983. – Т. 4., № 3. – с. 398-414.
5. **Айвазов Б.В.** Практическое руководство по хроматографии. – Москва: Высш. шк., 1968. – 280 с.: ил. (48 рис.). – Табл. 19. – Список принятых обозн.: с. 275-276. – Библиогр.: после гл. (212 назв.).
6. **Айвазов В.В.** Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции: Учеб. пособие для ин-тов. – Москва: Высш. шк., 1973. – 208 с.: ил. (58 рис.). – Прилож.: с. 188-203 (17 табл.). – Библиогр.: после гл. (146 назв.).
7. **Айлер Р.** Химия кремнезема. – Москва: Мир, 1982, т.1 й т.2.
8. **Акопян А.А.** Химическая термодинамика: Учебное пособие. – Москва: Высш. шк., 1963. – 527 с.: ил. (164 рис.). – 3.4. Поверхностное натяжение и его работа: с. 44-49; 23. Поверхностное натяжение и адсорбция: с. 508-522. – Предмет. указ.: с. 523-527.

9. **Аксенов С.И., Крутских В.И.** Ядерный магнитный резонанс // БМЭ. – Москва: Сов. энциклопедия, 1986. – Т. 283. – 544 с. – С. 434-435.
10. **Алиев Р.А., Сапожников Ю.А., Калмыков С.Н.** Гамма-спектрометрический анализ. Методическое руководство к курсу "Основы радиохимии и радиозоологии". – Москва: Химический факультет МГУ, 2004. – С.1-31.
11. **Астров Д.Н.** Термопара // БСЭ. – 1976. – Т. 25. – С. 491.
12. **Афонский С.И.** Физическая и коллоидная химия. – Москва: Совет. наука, 1954. – 268с.
13. **Ахматов А.С.** Молекулярная физика граничного трения. – Москва: Физматгиз, 1963. – 472 с.: ил. (рис. 347). – Табл. 13. – Библиогр.: с. 448-458 (481 назв.). – Прилож.: с. 459-463 (табл. IV). – Имен. указ.: с. 464-468. – Предмет указ.: с. 468-472.
14. **Ахметов Б.В., Новиченко Ю.П., Чапурин В.И.** Физическая и коллоидная химия. – Ленинград: Химия, 1986. – 320с.: ил. (101 рис.). – Табл. 5. – Библиогр.: с. 305 (18 назв.). – Упраж. после гл. – Предмет. указ.: с. 307-315.
15. **Бабко А.К., Пилипенко А.Т.** Фотометрический анализ: Методы определения неметаллов. – Москва: Химия, 1974. – 360 с.: ил. (78 рис.). – Табл. 12. – Библиогр.: после гл. (1500 назв.).
16. **Балезин С.А., Парфенов Г.С.** Основы физической и коллоидной химии. – Москва: Просвещение, 1964. – 456с.
17. **Балицкий А.В.** Вакуумная арматура // БСЭ. – 1971. – Т. 4. – С. 243.
18. **Баском В.** Химия поверхности композитов, подвергнутых воздействию влаги // Поверхности раздела в полимерных композитах. – Т.6 / Под ред. Э. Плюдемана / Пер. с англ. под ред. Г.М. Гуняева. – Москва: Мир, 1978. – С. 88 – 118.
19. **Беллами Л.** Инфракрасные спектры сложных молекул / Пер. с англ. В.М. Акимова, Ю.А. Пентина, Э.Г. Тетерина: Под ред. Ю.А. Пентина с издания: The infra-red spectra of complex molecules by L.J. Bellamy. – London: Methuen and co.LTD; New York: John Willey and Sons, Inc. – Москва: Издательский центр, 1963. – 591 с.: ил. (35 рис.). – Табл. 22. – Библиогр.: после гл. (1687 назв.).
20. **Бенуэлл К.** Основы молекулярной спектроскопии. – Москва: 1985.
21. **Бехштед Ф., Эндерлайн Р.** Поверхности и границы раздела полупроводников. – Москва: Мир, 1990.
22. **Білий О.В., Біла Л.М.** Фізична і колоїдна хемія. – Київ: Вища шк., 1981. – 128 с.
23. **Біофізична та колоїдна хімія / А.С. Мороз, Л.П. Яворська, Д.Д. Луцевич та ін.** – Вінниця: Нова книга, 2007. – 600с.: ил. (162 рис.). – Табл. 35. – Контр. Запит. І задачі в кінці гл. – Бібліогр.: с. 598-599 (29 назв.). – Предм. Показчик: с. 590-597. – Авт. Показчик законів. – с. 576-589. – ISBN 978-966-382-024-8.
24. **Блатт Ф.** Физика электронной проводимости в твердых телах. – Москва: Мир, 1971.
25. **Болдырев А.И.** Физическая и коллоидная химия. – Москва: Высш. шк., 1974. – 504с.: ил. (210 рис.). – Табл. 94. – Библиогр.: с. 495-496 (54 назв.). – Предмет. указ.: с. 497-500.
26. **Болдырев А.И.** Физическая и коллоидная химия. – Москва: Высш. шк., 1983. – 408с.
27. **Борен К., Хафмен Д.** Поглощение и рассеяние света малыми частицами. – Москва: Мир, 1986.
28. **Булатов М.И., Калинин И.П.** Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. – Изд. 4-е, пер., доп. – Ленинград: Химия, 1976. – 376 с.: ил. (117 рис.). – Табл. 40. – Библиогр.: с. 360-368 (388 назв.). – Предмет. указ.: с. 369-371. – Прилож.: с. 336-359.
29. **Бушманов Б.Н., Хромов Ю.А.** Физика твердого тела. – Москва: Высш. школа, 1971.
30. **Вакуумная спектроскопия // БСЭ.** – 1971. – Т. 4. – С. 243.
31. **Васильев М.А.** Структура и динамика поверхности переходных металлов. – Киев: Наукова Думка, 1988.
32. **Васильев Ю.Н.** Природа смазочной способности графита // Трение и износ. – 1983. – Т. 4., № 3. – с. 483-491.
33. **Вейс Р.** Физика твердого тела. – Москва: Атомиздат, 1968.
34. **Веницианов Е.В., Рубинштейн Р.Н.** Динамика сорбции из жидких сред. – Москва: Наука, 1983. – 237 с.
35. **Воловенко Ю.М., Туров О.В.** Ядерний магнітний резонанс: Підручник для студентів вищих навчальних закладів. – Київ – Ірпінь: Перун, 2007. – 476 с.: ил. (315 рис.). – Табл. 42.– Предмет. показчик: с. 463-469. – ISBN 978-966-569-246-1.
36. **Волькенштейн Ф.Ф.** Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. – Москва: Наука, 1987.
37. **Вонсовский С.В.** Ферромагнитный резонанс // БСЭ. – Т. 27. – Москва: Сов. Энциклопедия, 1977. – 624 с. – С. 319.
38. **Вонсовский С.В.** Ферромагнетизм // БСЭ. – Т. 27. – Москва: Сов. энциклопедия, 1977. – 624 с. – С. 317-318.

39. **Вонсовский С.В.** Ферромагнетики // БСЭ. – Т. 27. – Москва: Сов. энциклопедия, 1977. – 624 с. – С. 318-319.
40. **Воюцкий С.С.** Курс коллоидной химии. – Москва: Химия, 1974. – 512 с.
41. **Вудраф Д., Делгар Т.** Современные методы исследования поверхности. – Москва: Мир, 1989.
42. **Галинкер И.С., Медведев П.И.** Физическая и коллоидная химия. – Москва: Высшая школа, 1972. – 304 с.
43. **Галяс В.Л., Колотницький А.Г.** Фізична і колоїдна хімія. – Львів: Стрийська міська друкарня, 2004. – 272 с.
44. **Гамеева О.С.** Физическая и коллоидная химия. – Москва: Высш. шк., 1977. – 328с.
45. **Гаранин В.К., Кудрявцев Г.П., Посухова Т.В., Сергеева Н.Е.** Электронно-зондовые методы изучения минералов. // Москва: Издательство Московского университета, 1987.
46. **Гетман Ф., Даниельс Ф.** Основы физической химии: Учеб. пособие / Пер с англ. «Outlines of theoretical chemistry» Б. Веселовского, Л. Ченцовой, Л. Шварцмана, Л. Шамовского; под ред. А. Капустинского. – Москва-Ленинград: Госнаучтеххимиздат, 1941. – 628 с.: ил. (170 рис.). – Табл. 82. – X. Коллоиды: с. 188-224. – Библиогр.: после гл. (132 назв.). – Задачи: после гл. – Прилож.: с. 593-617 (Физ. и мат. формулы). – Имен. Указ.: с. 616-620. – Предмет указ.: с. 620-627. – Символы, сокращ.: с. 627.
47. **Гомонай В.І.** Фізична та колоїдна хімія. – Підручник. – Вінниця: Нова книга, 2007. – 496с.: іл. (93 рис.). – Табл. 26. – Бібліогр.: с. 486 (18 назв.). – Предмет. показчик: с. 477-485. – Додаток: с. 473-476 (5 табл.). – ISBN 978-966-382-056-9.
48. **Грассели Дж., Снайвили М., Балкин Б.** Применение спектроскопии КР в химии. – Москва: 1984.
49. **Грег С., Синг К.** Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – 2-е изд. – Пер. с англ. – Москва: Мир, 1984. – 306 с.
50. **Грег С., Синг К.** Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Пер. с англ. В.А. Эльтекова, Ю.А. Эльтекова; под ред. К.В. Чмутова. – Москва: Мир, 1970. – 408 с.
51. **Гречанюк В.І.** Фізична хімія і хімія силікатів: Підручник. – Київ: Кондор, 2006. – 434 с.: іл. (123 рис.). – Табл. 17. – Тверді тіла і рідини: с. 11-58; Поверхневі явища: с. 261-297; Дисперсні системи: с. 335-383. – Бібліогр.: с. 423-424 (37 назв.). – Предмет. показчик: с. 425-431. – ISBN 966-8251-90-3.
52. **Григорьев О.Н.** Электрокинетические явления. – Ленинград: ЛГУ, 1973. – 199 с.: ил.
53. **Грин Х., Лейн В.** Аэрозоли – пыли, дымы, туманы. – Ленинград: Химия, 1972. – 428 с.: ил.
54. **Гуцуляк Б.М.** Класифікація та характеристика дисперсних систем (курс лекцій «Колоїдна хімія»). – Івано-Франківськ: Держ. техніч. ун-т нафти і газу, 1994. – 40 с.
55. **Гуцуляк Б.М., Мельник О.Д.** Поверхневі явища (курс лекцій «Колоїдна хімія»). – Івано-Франківськ: Держ. техніч. ун-т нафти і газу, 1998. – 52 с.
56. **Гуцуляк Б.М., Мельник О.Д.** Поверхневі явища, що супроводжуються зменшенням поверхневого натягу (курс лекцій «Колоїдна хімія»). – Івано-Франківськ: Держ. техніч. ун-т нафти і газу, 2001. – 90 с.
57. **Гуцуляк Б.М., Мельник О.Д.** Поверхнево-активні речовини (курс лекцій «Колоїдна хімія»). – Івано-Франківськ: Держ. техніч. ун-т нафти і газу, 1998. – 53 с.
58. **Гуцуляк Б.М., Мельник О.Д.** Фізична та колоїдна хімія. Міжнародні фізико-хімічні одиниці та величини: Навчальний посібник. – Івано-Франківськ: Факел, 2000. – 212с.
59. **Давыдов А.С.** Високотемпературная сверхпроводимость. – Киев, 1990.
60. **Давыдов А.С.** Квантовая механика. – Москва: Наука, 1978.
61. **Давыдов А.С.** Теория твердого тела. – Москва: Наука, 1979.
62. **Даниельс Ф., Олберти Р.** Физическая химия / Пер с англ. «Physical chemistry» под ред. К.В. Топчиевой. – Москва: Мир, 1978. – 647 с.: ил. (168 рис.). Табл. 68. – 8. Термодинамика поверхностных явлений: с. 240-256; 9.12. Коэффициент вязкости: с. 278-279; 20. Макромолекулы: с. 601-625. – Задачи: в конце гл. – Библиогр.: в конце гл. – Прилож.: с. 626-630. – Предмет. указ.: с. 631-638.
63. **Дерягин Б.В., Кротов Н.А., Смилга В.П.** Адгезия твердых тел. – Москва: Наука, 1973. – 280 с.: ил. (136 рис.). – Табл. 38. – Библиогр.: после гл. (339 назв.). – Прилож. I (Методы тензометрии): с. 254-271; Прилож. II (О форме отрываемой полоски): с. 271-276.
64. **Десорбция** // БСЭ. – Т. 8. – Москва: Сов. энциклопедия, 1972. – 592 с. – С. 135.
65. **Диспергирование** // БСЭ. – Т. 8. – Москва: Сов. энциклопедия, 1972. – 592 с. – С. 305.
66. **Дисперсионная среда** // БСЭ. – Т. 8. – Москва: Сов. энциклопедия, 1972. – 592 с. – С. 305.
67. **Дисперсная фаза** // БСЭ. – Т. 8. – Москва: Сов. энциклопедия, 1972. – 592 с. – С. 308.
68. **Дисперсность** // БСЭ. – Т. 8. – Москва: Сов. энциклопедия, 1972. – 592 с. – С. 308.
69. **Дисперсные системы** // БСЭ. – Т. 8. – Москва: Сов. энциклопедия, 1972. – 592 с. – С. 309.
70. **Дмитрук М.Л., Литовченко В.Г., Стрижевський В.Л.** Поверхнева поляризонна спектроскопія напівпровідників. – Київ: Наукова Думка, 1990.

71. **Добровольський В.М., Литовченко В.Г.** Процеси переносу на поверхні напівпровідників. – Київ: Наукова Думка, 1985.
72. **Драго Р.** Физические методы в химии. – Москва: Мир, 1981, т.1 й т. 2.
73. **Духин С.С.** Электрокинетические явления // БСЭ. – Т. 30. – Москва: Сов. энциклопедия, 1978. – 632 с. – С. 60-61.
74. **Духин С.С.** Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. – Киев: Наукова думка, 1975. – 248 с.: ил. (40 рис.). – Табл. 3. – Библиогр.: в конце гл. (всего 685 назв.). – Приложения: с. 235-243 (мат. формулы).
75. **Духин С.С., Дерягин Б.В.** Электрофорез. – Москва: Наука, 1976. – 328 с.: ил.
76. **Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е.** Физическая и коллоидная химия. – Москва: Высш. шк., 1990. – 487с.
77. **Ельяшевич М.А.** Фотоэлектронная спектроскопия // БСЭ. – Т. 27. – Москва: Сов. Энциклопедия, 1977. – 624 с. – С. 605.
78. **Епифанов Г.И.** Физика твердого тела. – Москва: Высш. школа, 1977 (и 1965).
79. **Ерлыкина М.Е.** Полиэлектролиты // БСЭ. – Т. 20. – Москва: Сов. энциклопедия, 1975.–608с. – С. 230.
80. **Єфремов И.Ф.** Периодические коллоидные структуры. – Ленинград: Химия, 1971. – 192 с.: ил.
81. **Жданов В.П.** Элементарные физико-химические процессы на поверхности. – Москва: Наука, 1989.
82. **Жуховецкий А.А., Шварцман Л.А.** Физическая химия. – Москва: Металургія, 1976. – 544 с.: ил. (127 рис.). – Табл. 18. – Явления переноса в газах, твердых телах и гидкостях: с. 258-291; Поверхностные явления: с. 291-317. – Библиогр.: с. 540-541 (39 назв.). – Указ. Определений: с. 542-543.
83. **Зайцев Е.И., Сотсков Ю.П., Резников Р.С.** Нейтронно-активационный анализ горных пород на редкие элементы. – Москва, 1978.
84. **Застудневание** // БСЭ. – Т. 9. – Москва: Сов. энциклопедия, 1972. – 623 с. – С. 382.
85. **Захарченко В.Н.** Вязкость // Большая медицинская энциклопедия. – В 30-ти том. [АН СССР] / Гл. ред. Б.В. Петровский. – 3-е изд. – Москва: Сов. энциклопедия, 1977. – Т. 6. – 632 с.: ил. (16 л.). – с. 525-526.
86. **Захарченко В.Н.** Коллоидная химия. – Москва: Высш. шк., 1974. – 216с.: ил. (95 рис.). – Табл. 3.
87. **Захарченко В.Н.** Коллоидная химия. – Москва: Высш. шк., 1989. – 238с.
88. **Зенгуил Э.** Физика поверхности. – Москва: Мир, 1990.
89. **Зимон А.Д.** Адгезия жидкостей и смачивание. – Москва: Химия, 1974. – 416 с.: ил.
90. **Зимон А.Д.** Адгезия пыли и порошков. – Изд. 2-е пер. и доп. – Москва: Химия, 1976. – 432 с.: ил. (132 рис.). – Табл. 38. – Библиогр.: с. 416-427 (352 назв.). – Предмет. указ.: с. 428-431.
91. **Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф.** Коллоидная химия. – Москва: Химия, 1995. – 336 с.
92. **Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф.** Коллоидная химия. 2-е изд. – Москва: ВЛАДМО, 1999. – 320 с.
93. **Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф.** Физическая химия. – Москва: Химия, 2000. – 320с.
94. **Зóбли** // БСЭ. – Т. 9. – Москва: Сов. энциклопедия, 1972. – 623 с. – С. 560.
95. **Зонтаг Г., Штринге К.** Коагуляция и устойчивость дисперсных систем / Пер. с нем. – Л.: Химия, 1973. – 152с.: ил. (60 рис.). – Табл. 23. – Библиогр.: с. 137-146 (405 назв.). – Предмет. указ.: 147-150.
96. **Ионный обмен** (под ред. Я.Маринского). – Москва: Мир, 1968.
97. **Ионов Н.И.** Поверхностная ионизация // БСЭ. – Т. 20. – Москва: Сов. энциклопедия, 1975. – 608с. – С. 73-74.
98. **Исимару А.** Распространение и рассеяние волн в случайно-неоднородных средах. – Москва: Мир, т.1-2, 1981.
99. **Исследование** основных закономерностей трения графита / В.И. Апарин, Е.А. Духовский, Л.М. Зайцев и др. // Трение и износ. – 1981. – Т. 2., № 5. – с. 771-778.
100. **Каданер Л.П.** Фізична і колоїдна хемія. – 2е вид., перероб і доп. – Київ: Вища шк., 1983. – 288 с.: іл. (110 рис.). – Табл. 4. – Додатки: с. 282-283 (2 табл.).
101. **Каргин В.А.** Избранные труды: Коллоидные системы и растворы полимеров. – Москва: Наука, 1978. – 330 с.: ил. (144 рис.). – Табл. 72. – Библиогр.: после статей (544 назв.).
102. **Карнаухов В.П., Смольянинов В.М.** Микроспектральный анализ // БМЭ. – Москва: Сов. энциклопедия, 1981. – Т. 15. – 576 с. – С. 200-202.
103. **Касаточкин В. И., Пасынский А. Г.** Физическая и коллоидная химия. – Москва: Медгиз, 1960. – 292 с.
104. **Кельцев Н.В.** Основы адсорбционной техники. – Москва: Химия, 1994.
105. **Киреев В.А.** Краткий курс физической химии. – Москва: Госхимиздат, 1959. – 596 с.: ил. (195 рис.). – Табл. 70. – Коллоидное состояние: с. 458-499; Высокополимеры и пластмассы: с. 515-569. Библиогр.: с. 570-574 (150 назв.). – Предмет. указ.: с. 580-595. – Прилож.: с. 575-579.
106. **Киреев В.А.** Краткий курс физической химии. – Москва – Ленинград: Химия, 1975. – 630с.

107. **Киселев В.Ф., Крылов О.В.** Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. – Москва: Наука, 1978.
108. **Кисилев А.В., Лыгин В.И.** Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. – Москва: Наука, 1972.
109. **Кисилев А.В.** Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. – Москва: Высшая школа, 1986.
110. **Киселев А.В.** Поверхностные явления и адсорбция // Курс физической химии / Под ред. Я.И. Герасимова. – Москва: Госхимиздат, 1963. – Т. 1. – 624 с.
111. **Кислюк М.У.** Хемосорбция // БСЭ. – Т. 28. – Москва: Сов. энциклопедия, 1978. – 616 с. – С. 236.
112. **Киттель Ч.** Введение в физику твердого тела. – Москва: Наука, 1978.
113. **Клюковский Г.И., Мануйлов Л.А.** Физическая химия и химия кремния. 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Промстройиздат, 1957. – 264 с.: ил. (102 рис.). – Табл. 26. – Дисперсные системы: с. 160-193.
114. **Клюковский Г.И., Мануйлов Л.А., Чичагова Ю.Л.** Физическая и коллоидная химия, химия кремния. – Москва: Высш. шк., 1979. – 336с.
115. **Клячко Ю.А.** Нефелометрический анализ // БСЭ. – Т. 17. – Москва: Сов. энциклопедия, 1974. – 616с. – С. 527.
116. **Клячко Ю.А.** Нефелометрия // БСЭ. – Т. 17. – Москва: Сов. энциклопедия, 1974. – 616с. – С. 527.
117. **Кожевников А.В.** Электрон-ионообменники. – Ленинград: Химия, 1972. – 128 с.: ил. (20 рис.). – Табл. 29. – Библиогр.: с. 125-127 (91 назв.).
118. **Коагулянты** // БСЭ. – Т. 12. – Москва: Сов. энциклопедия, 1973. – 624 с. – С. 347.
119. **Коагуляция акустическая** // БСЭ. – Т. 12. – Москва: Сов. энциклопедия, 1973. – 624 с. – С. 348.
120. **Коалесценция** // БСЭ. – Т. 12. – Москва: Сов. энциклопедия, 1973. – 624 с. – С. 348.
121. **Колоїдна хімія** / За ред. В.В. Манка. – Київ: Вища шк., 1999. – 238с.
122. **Коллоидная химия** // Большая медицинская энциклопедия. – В 30-ти том. [АМН СССР] / Гл. ред. Б.В. Петровский. – 3-е изд. – Москва: Сов. энциклопедия, 1979. – Т. 11. – 544 с.: ил. (10 л.). – С. 147-148.
123. **Кононський О.І.** Фізична і колоїдна хімія: Підручник. – 2-е вид., доп. і випр. – Київ: Центр учбової л-ри, 2009. – 312 с.: іл. (117 рис.). – Табл. 35. – Бібліогр.: с. 299 (7 назв.). – Додатки: с. 300-301 (3 табл.). – Предмет. покажчик: с. 302-307. – ISBN 978-966-364-921-4; ISBN 978-966-7417-98-5.
124. **Корн М.Я., Варшавський В.А., Хесин Я.Е.** Люминесцентная микроскопия // БМЭ. – Москва: Сов. энциклопедия, 1980. – Т. 13. – 552 с. – С. 329-332.
125. **Костюк П.Г., Агибалов Ю.В., Цыпин А.Б.** Микроэлектродный метод исследования // БМЭ. – Москва: Сов. энциклопедия, 1981. – Т. 15. – 576 с. – С. 223-225.
126. **Красовский И.В., Вайль Е.И., Безуглый В.Д.** Физическая и коллоидная химия. – Киев: Вища шк., 1983. – 296с.
127. **Кремлев Г.И., Пексель В.А.** Флокуляция // Большая медицинская энциклопедия. – В 30-ти том. [АМН СССР] / Гл. ред. Б.В. Петровский. – 3-е изд. – Москва: Сов. энциклопедия, 1985. – Т. 26. – 560 с.: ил. (10 л.). – с. 349-350.
128. **Кузнецов В.В.** Физическая и коллоидная химия. – Москва: Высш. шк., 1964. – 387с.
129. **Кузнецов Р.А.** Активационный анализ, 2 изд. – Москва, 1974.
130. **Ландау Л.Д., Лифшиц Е.И.** Статистическая физика. ч.1. – Москва: Наука, 1976.
131. **Лебідь В.І.** Фізична хімія: Підручник. – Харків: Фоліо, 2005. – 480с.: іл. (125 рис.). – Табл. 18. – 8.5. Осмос: с. 115-118; 12. Поверхневі явища та адсорбція: с. 166-174. – Контрол. Запит.: після гл. – Предмет. покаж.: с. 470-477. – Бібліогр.: с. 478- (21 назва). – ISBN 966-03-2751-X.
132. **Лившиц Е.М., Питаевский Л.П.** Статистическая физика. ч.2. – Москва: Наука, 1978.
133. **Лившиц Е.М., Питаевский Л.П.** Физическая кинетика. – Москва: Наука, 1979.
134. **Лиофилизация** // БСЭ. – Т. 14. – Москва: Сов. энциклопедия, 1973. – 624с. – С. 479-480.
135. **Липатников В.Е., Козаков К.М.** Физическая и коллоидная химия. – Москва: Высш. шк., 1975. – 200 с.
136. **Ліпатников В.Є., Козаков К.М.** Фізична і колоїдна хімія. – Київ: Вища шк., 1983. – 198с.
137. **Липатов Ю.С.** Коллоидная химия полимеров. – Киев: Наукова думка, 1984. – 344 с.: ил. (101 рис.). – Табл. 4. – Библиогр.: в конце гл. (всего 663 назв.).
138. **Липатов Ю.С.** Физико-химия наполненных полимеров. – Киев: Наукова думка, 1967. – 234 с.: ил. (244 назв.). – Табл. 127. – Библиогр.: с. 222-231 (364 назв.).
139. **Лисичкин Г.В., Юффа А.Я.** Гетерогенные металлокомплексные катализаторы. – Москва: Химия, 1981.
140. **Литвин Б.Л., Шийчук О.В.** Хімія і технологія поверхнево-активних речовин. – Івано-Франківськ: Плай, 2001. – 100 с.: іл. (16 рис.). – Табл. 14. – Бібліогр.: с. 99 (10 назв.).

141. **Лобанов В.В., Стрижак П.Е.** Курс лекцій з теорії хімічного зв'язку та основ хемосорбції. – Київ: Наукова думка, 2007. – 284 с.: іл. (рис. 118). – Табл. 18. – Бібліогр.: с. 284 (24 назви). – ISBN 978-966-00-0653-9.
142. **Лукьянов А.Б.** Физическая и коллоидная химия. – Москва: Химия, 1980. – 224с.
143. **Лукьянов А.Б.** Физическая и коллоидная химия. – Москва: Химия, 1988. – 288с.
144. **Малахова А.Я.** Физическая и коллоидная химия. – Минск: Высшая шк., 1981. – 304 с.
145. **Маленков А.Г.** Поверхностные явления // БСЭ. – Т. 20. – Москва: Сов. энциклопедия, 1975. – 608с. – С. 75-76.
146. **Малюшицький І.П.** Фізична і колоїдна хімія : колоїдна хімія. – Київ: Радянська школа, 1964. – 184 с.
147. **Маршелл Э.** Биофизическая химия: Принципы, техника и приложения. – В 2-х том. / Пер. с англ. Б.Ю. Заславского; под ред. С.В. Рогожина. – Москва: Мир, 1981. – Т. 1. – 359 с.: ил.
148. **Мельник О.Д.** Молекулярно-кінетичні властивості дисперсних систем (курс лекцій «Колоїдна хімія»). Івано-Франківськ: Держ. техніч. ун-т нафти і газу, 2000. – 20 с.
149. **Менковский М.А., Шварцман Л.А.** Физическая и коллоидная химия. – Москва: Химия, 1981. – 296 с.
150. **Меткалф А.Дж.** Вопросы физической химии поверхности раздела // Поверхности раздела в металлических композитах. – Т.1 / Ред. А.Дж.Меткалф / Пер. с англ. С.С.Гинзбурга, Э.Я. Ольшевской; под ред. И.Л. Светлова. – Москва: Мир, 1978. – С. 77 – 136.
151. **Милнс А., Фойхт Д.** Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник. – Москва: Мир, 1975.
152. **Мишин В.П.** Адсорбция // Большая медицинская энциклопедия. – В 30-ти том. [АН СССР] / Гл. ред. Б.В. Петровский. – 3-е изд. – Москва: Сов. энциклопедия, 1974. – Т. 1. – XVI. – 576 с.: ил. (7 л.). – с. 116-117.
153. **Мишин В.П.** Адсорбция // Большая медицинская энциклопедия. – В 30-ти том. [АН СССР] / Гл. ред. Б.В. Петровский. – 3-е изд. – Москва: Сов. энциклопедия, 1974. – Т. 1. – XVI. – 576 с.: ил. (7 л.). – с. 18.
154. **Мишин В.П.** Гели // Большая медицинская энциклопедия. – В 30-ти том. [АН СССР] / Гл. ред. Б.В. Петровский. – 3-е изд. – Москва: Сов. энциклопедия, 1977. – Т. 5. – XVI. – 568 с.: ил. (9 л.). – с. 82.
155. **Мишин В.П.** Дисперсные системы // Большая медицинская энциклопедия. – В 30-ти том. [АН СССР] / Гл. ред. Б.В. Петровский. – 3-е изд. – Москва: Сов. энциклопедия, 1977. – Т. 7. – 548 с.: ил. (8 л.). – с. 364.
156. **Мишин В.П.** Золи // Большая медицинская энциклопедия. – В 30-ти том. [АН СССР] / Гл. ред. Б.В. Петровский. – 3-е изд. – Москва: Сов. энциклопедия, 1978. – Т. 8. – 528 с.: ил. (9 л.). – с. 466.
157. **Мишин В.П.** Пептизация // Большая медицинская энциклопедия. – В 30-ти том. [АН СССР] / Гл. ред. Б.В. Петровский. – 3-е изд. – Москва: Сов. энциклопедия, 1982. – Т. 18. – 528 с.: ил. (9 л.). – с. 472-473.
158. **Мишин В.П.** Растворы // Большая медицинская энциклопедия. – В 30-ти том. [АН СССР] / Гл. ред. Б.В. Петровский. – 3-е изд. – Москва: Сов. энциклопедия, 1984. – Т. 22. – 544 с.: ил. (9 л.). – с. 8-10.
159. **Мишин В.П.** Сольватация // Большая медицинская энциклопедия. – В 30-ти том. [АН СССР] / Гл. ред. Б.В. Петровский. – 3-е изд. – Москва: Сов. энциклопедия, 1984. – Т. 23. – 544 с.: ил. (11 л.). – с. 501-502.
160. **Мишин В.П., Волкова З.А.** Растворители // Большая медицинская энциклопедия. – В 30-ти том. [АН СССР] / Гл. ред. Б.В. Петровский. – 3-е изд. – Москва: Сов. энциклопедия, 1984. – Т. 22. – 544 с.: ил. (9 л.). – с. 7-8.
161. **Мишин В.П., Осиповский С.А.** Осмотическое давление // Большая медицинская энциклопедия. – В 30-ти том. [АН СССР] / Гл. ред. Б.В. Петровский. – 3-е изд. – Москва: Сов. энциклопедия, 1981. – Т. 17. – 512 с.: ил. (10 л.). – с. 447-449.
162. **Модифицированные кремнеземи в сорбции, катализе й хроматографии** (под ред. Г.В. Лисичкина). – Москва: Химия, 1986.
163. **Мороз А.С., Ковальова А.Г.** Фізична та колоїдна хімія. – Львів: Світ, 1994. – 278с.
164. **Моррисон С.** Химическая физика поверхности твердого тела. – Москва: Мир, 1980.
165. **Мчедлов-Петросян М.О.** Колоїдна хімія / М.О.Мчедлов-Петросян, В.І.Лебідь, О.М.Глазкова та ін. / За ред. М.О. Мчедлова-Петросяна – Харків: Фолю, 2005. – 304с.: іл. (66 рис.). – Табл. 37. – Задачі: с. 231-298. – Бібліогр.: с. 300-301 (26 назв). – ISBN 966-03-2740-4.
166. **Наточин Ю.В.** Осморегуляция // БСЭ. – Т. 18. – Москва: Сов. энциклопедия, 1974. – 632 с. – С. 563-564.
167. **Наточин Ю.В., Кабанов В.В.** Осмотическое давление // БСЭ. – Т. 18. – Москва: Сов. энциклопедия, 1974. – 632 с. – С. 564-565.

168. **Неймарк И.Е.** Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. – Киев: Наукова думка, 1982.
169. **Нестеренко Б.А., Снитко О.В.** Физические свойства атомарно-чистой поверхности полупроводников. – Киев: Наукова Думка, 1983.
170. **Нижник В.В., Волошинец В.А., Усков І.О.** Фізична хімія дисперсних систем та полімерів: Підручник. – Київ: Фітосоціоцентр, 2009. – 248 с.: іл. (119 рис.). – Табл. 5. – Бібліогр.: с. 244 (18 назв). – Перелік умовних позначень: с. 3-4. – ISBN 978-966-306-151-9.
171. **Огенко ВМ., Розенбаум В.М., Чуйко А.А.** Теория колебаний и переориентаций поверхностных групп атомов. – Киев: Наукова Думка, 1991.
172. **Оно С., Кондо С.** Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. – М.: ИЛ, 1963.
173. **Основные сведения по физической и коллоидной химии //Теплоэнергетика и теплотехника: Общие вопросы. Справочник в 4-х кн. /Под ред. В.А. Григорьева, В.М. Зорина. – Кн. 1. – Москва: Энергоатомиздат, 1987. – С. 239 – 276.**
174. **Остафійчук Б.К., Рувінський М.А., Фреїк Д.М., Яцура М.М.** Курс фізики. Хвильова оптика. – Київ-Івано-Франківськ: Плай, 1998.
175. **Павлов В.П.** Броуновское движение // БСЭ. – Т. 4. – Москва: Сов. энциклопедия, 1971.–600 с. – С. 57.
176. **Павлов П.В., Хохлов А.Ф.** Физика твёрдого тела. – Москва: Высшая школа, 2000.
177. **Пасынский А.Г.** Гидратация // Большая медицинская энциклопедия. – В 30-ти том. [АМН СССР] / Гл. ред. Б.В. Петровский. – 3-е изд. – Москва: Сов. энциклопедия, 1977. – Т. 5. – XVI. – 568 с.: ил. (9 л.). – с. 365-366.
178. **Пасынский А.Г.** Коллоидная химия. – Москва: Высш. шк., 1968. – 232 с.: ил.
179. **Пебалк В.Л.** Абсорбция // БСЭ. – Т. 1. – Москва: Сов. энциклопедия, 1970. – 608 с. – С. 36.
180. **Пека Г.П.** Физика поверхности полупроводников. – Киев: изд. КГУ, 1967.
181. **Пеккель В.А.** Электроосмос // Большая медицинская энциклопедия. – В 30-ти том. [АМН СССР] / Гл. ред. Б.В. Петровский. – 3-е изд. – Москва: Сов. энциклопедия, 1986. – Т. 28. – 544 с.: ил. (12 л.). – с. 97-98.
182. **Пермяков Н.К., Могилевский Г.М.** Микроскопические методы исследования // БМЭ. – Москва: Сов. энциклопедия, 1981. – Т. 15. – 576 с. – С. 198-200.
183. **Петров Ю.И.** Физика малых частиц. – Москва: Наука, 1982.
184. **Писаренко А.П., Поспелова К.А., Яковлев А.Г.** Курс коллоидной химии. – Москва: Высшая шк., 1969. – 248 с.
185. **Поверхностно-активные вещества: Справочник / Под ред. А.А. Абрамзона, Г.М. Гаевого. – Ленинград: Химия, 1979. – 376с.**
186. **Поверхностное давление // БСЭ. – Т. 20. – Москва: Сов. энциклопедия, 1975. – 608с. – С. 75.**
187. **Поверхностное натяжение // БСЭ. – Т. 20. – Москва: Сов. энциклопедия, 1975. – 608с. – С. 75.**
188. **Путилова И.Н.** Коагуляция // Большая медицинская энциклопедия. – В 30-ти том. [АМН СССР] / Гл. ред. Б.В. Петровский. – 3-е изд. – Москва: Сов. энциклопедия, 1979. – Т. 10. – XVI. – 528 с.: ил. (9 л.). – с. 487-488.
189. **Путилова И.Н.** Коллоидная защита // Большая медицинская энциклопедия. – В 30-ти том. [АМН СССР] / Гл. ред. Б.В. Петровский. – 3-е изд. – Москва: Сов. энциклопедия, 1979. – Т. 11. – 544 с.: ил. (10 л.). – С. 146-147.
190. **Путилова И.Н.** Коллоиды // Большая медицинская энциклопедия. – В 30-ти том. [АМН СССР] / Гл. ред. Б.В. Петровский. – 3-е изд. – Москва: Сов. энциклопедия, 1979. – Т. 11. – 544 с.: ил. (10 л.). – С. 148-152.
191. **Равич – Щербо М.И., Новиков В.В.** Физическая и коллоидная химия. – Москва: Высш. шк., 1975. – 256с.: ил. (115 рис.). – Табл. 44. – Библиогр.: с. 245 (17 назв.). – Предмет. указ.: с. 246-251.
192. **Раменский Е.В., Улащик В.С.** Электрофорез // Большая медицинская энциклопедия. – В 30-ти том. [АМН СССР] / Гл. ред. Б.В. Петровский. – 3-е изд. – Москва: Сов. энциклопедия, 1986. – Т. 28. – 544 с.: ил. (12 л.). – с. 115-119.
193. **Ребиндер П.А.** Гомогенные системы // Большая медицинская энциклопедия. – В 30-ти том. [АМН СССР] / Гл. ред. Б.В. Петровский. – 3-е изд. – Москва: Сов. энциклопедия, 1977. – Т. 6. – 632 с.: ил. (16 л.). – с. 313.
194. **Ребиндер П.А.** Диспергирование // Большая медицинская энциклопедия. – В 30-ти том. [АМН СССР] / Гл. ред. Б.В. Петровский. – 3-е изд. – Москва: Сов. энциклопедия, 1977. – Т. 7. – 548 с.: ил. (8 л.). – с. 362-363.
195. **Ребиндер П.А.** Поверхностные явления в дисперсных системах: Коллоидная химия. – Москва: Наука, 1978. – 368с.
196. **Ребиндер П.А.** Поверхностные явления в дисперсных системах: Физико-химическая механика. – Москва: Наука, 1979. – 384с.

197. **Ребиндер П.А., Шиц Л.А.** Коллоидная химия / БСЭ. – Т. 12. – Москва: Сов. энциклопедия, 1973. – С. 435-436.
198. **Робертс М., Макки Ч.** Химия поверхности раздела металл-газ / Пер. с англ. И.В. Важениной; под ред. В.М. Грязнова. – Москва: Мир, 1981. – 540 с.: ил.: – Рис. 242. – Табл. 43. – Гл. 4. Электронная спектроскопия: с. 169-209. – Гл. 5. Инфракрасная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния и спектроскопия с электронным и ионным возбуждением: с. 210-229. – Приложения: Волновая теория: с. 524-529. – Библиогр.: после гл. (978 назв.). – Предмет. указ.: с. 530-534.
199. **Рувінський М.А., Остафійчук Б.К., Галушак М.О., Фреїк Д.М., Яцура М.М.** Курс фізики. Квантова фізика атомів і конденсованих середовищ. – Київ-Івано-Франківськ: Плаї, 1998.
200. **Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш.** Термодинамика и статистическая физика и кинетика. – Москва: Наука, 1977.
201. **Русанов А.И.** Фазовые равновесия и поверхностные явления. – Ленинград: Химия, 1967. – 388 с.: ил.
202. **Рюмцев Е.И.** Жидкие кристаллы // БСЭ. – Т. 9. – Москва: Сов. энциклопедия, 1972. – 624с. – С. 196.
203. **Седиментация** // БСЭ. – Т. 23. – Москва: Сов. энциклопедия, 1976. – 640 с. – С. 167.
204. **Серов В.В.** Смазочно-охлаждающие жидкости // БСЭ. – Т. 23. – Москва: Сов. энциклопедия, 1976. – 640 с. – С. 500-601.
205. **Синицын В.В.** Смазка в технике // БСЭ. – Т. 23. – Москва: Сов. энциклопедия, 1976. – 640 с. – С. 600.
206. **Смазочные материалы** // БСЭ. – Т. 23. – Москва: Сов. энциклопедия, 1976. – 640 с. – С. 601.
207. **Смит А.** Прикладная ИК-спектроскопия. – Москва: Мир, 1982.
208. **Современные композиционные материалы** / Под ред. Л. Браутмана, Р. Крока / Пер с англ. Г.С. Петеленой, В.Н. Грибкова, С.И. Троянова; под ред. И.Л. Светлова. – Москва: Мир, 1970. – 627 с.
209. **Соллобилизация** // БСЭ. – Т. 24 (I). – Москва: Сов. энциклопедия, 1976. – 608 с. – С. 166.
210. **Сорбенты** // БСЭ. – Т. 24 (I). – Москва: Сов. энциклопедия, 1976. – 608 с. – С. 191.
211. **Сорбция** // БСЭ. – Т. 24 (I). – Москва: Сов. энциклопедия, 1976. – 608 с. – С. 191-192.
212. **Спроул Р.** Современная физика. Квантовая физика атомов, твердого тела и ядер. – Москва: Наука, 1974.
213. **Стрельцов О.А., Вовкотруб М.П.** Коллоидная химия: Практикум. – Киев: Изд-во УСХА, 1990. – 71 с.
214. **Строение и свойства** адсорбентов и катализаторов (под ред. Б.Г. Линсена). – Москва: Мир, 1973.
215. **Стромберг А.Г., Семченко Д.П.** Физическая химия: Учебник / Под ред. А.Г. Стромберга. – 3-е изд., исправ. и доп. – Москва: Высш. шк., 1999. – 528 с.: ил. (151 рис.). – Табл. 5. – Строение двойного электрического слоя на границе электрод-раствор электролита: с. 275-283. – Библиогр.: с. 511-515 (176 назв.). – Предмет. указ.: с. 516-522. – Приложение: с. 489-510. – 1. Введение в теорию самоорганизацию материи. Элементы синергетики: с. 489-506; 2. Введение в теорию фракталов: с. 506-510. – ISBN 5-06-003627-8.
216. **Суворов А.Л.** Структура и свойства поверхностных атомных слоев металлов. – Москва: Энергоатомиздат, 1989.
217. **Сумаруков Г.В.** Электрокинетические явления // Большая медицинская энциклопедия. – В 30-ти том. – 3-е изд. – Москва: Сов. энциклопедия, 1986. – Т. 28. – 544 с.: ил. (12 л.). – С. 77.
218. **Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В.** Физико-химические основы смачивания и растекания. – Москва: Химия, 1976. – 232 с.: ил.
219. **Тагер А.А.** Физико-химия полимеров. – Москва: Химия, 1968. – 536 с.: ил. (240 рис.). – Табл. 35. – Библиогр.: после гл. (430 назв.). – Предмет. указ.: с. 522-536.
220. **Тертых В.А., Беляков Л.А.** Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – Киев: Наукова думка, 1991.
221. **Тимофеев К.Н.** Электронный парамагнитный резонанс // БМЭ. – Москва: Сов. энциклопедия, 1986. – Т. 28. – 544с. – С. 96-97.
222. **Тихоненко Т.И.** Сорбция // Большая медицинская энциклопедия. – В 30-ти том. – 3-е изд. – Москва: Сов. энциклопедия, 1984. – Т. 23. – 544 с.: ил. (11 л.). – С. 527-528.
223. **Уиллис Р., Ньонс Д.** Физика поверхности: колебательная спектроскопия адсорбатов. – Москва: Мир, 1984.
224. **Усков И.А., Еременко Б.В., Пелишенко С.С., Нижник В.В.** Коллоидная химия. – Киев: Вища шк., 1988. – 167с.
225. **Успехи** коллоидной химии: Збірник наук. праць / Отв. ред. П.А. Ребиндер, Г.И. Фукс / Авт. статей: Г.М. Бартнев, С.С. Воюцкий, С.Ю. Жуховицкий, Г. Зоннтаг, Ю.С. Липатов, П.А. Ребиндер,

- Г.М. Синицына, Д.А. Фридрихсберг, Г.И. Фукс, Е.Д. Шукин и др. – Москва: Наука, 1973. – 368 с.: ил. (237 рис.). – Табл. 37. – Библиогр.: после статей (всего 1226 назв.).
226. **Уэрт Ч., Томсон Р.** Физика твердого тела. – Москва: Мир, 1966.
227. **Фелдман Л., Майер Д.** Основы анализа поверхности и тонких пленок. – Москва: Мир, 1989.
228. **Физика твердого тела:** Учебное пособие / И.К. Верещагин, С.М. Кокин, В.А. Микитенко и др. / Под ред. И.К. Верещагина. – Москва: Высш.шк., 2001. – 237 с. – ISBN 5-06-004024-0.
229. **Физика тонких пленок:** Современное состояние исследований и технические применения. – Т.IV / Под общ. редакцией Г. Хасса, Р.Э. Туна / Пер. с англ. под ред. В.Б. Сандомирского, А.Г. Ждана. – Москва: Мир, 1970. – 440 с.
230. **Физико-химическая** механика дисперсных структур. – Москва: Наука, 1966.
231. **Фирсов Н.Н.** Вязкость // БСЭ. – Т. 5. – Москва: Сов. энциклопедия, 1971. – 640 с. – С. 604-605.
232. **Фишер И.З.** Жидкость // БСЭ. – Т. 9. – Москва: Сов. энциклопедия, 1972. – 624с. – С. 199-201.
233. **Фізична і колоїдна хімія** / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. – Харків: Прапор, вид-во Укр.ФА, 1999. – 368 с.: іл. (137 рис.). – Табл. 8. – Бібліогр.: с. 358 (25 назв.). – Предмет. покажчик: с. 359-363. – Контрол. питання і задачі: після гл. – ISBN 5-7766-0765-5; ISBN 966-615-021-2.
234. **Фізична та колоїдна хімія.** Збірник задач: Навч. посібник / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. / За ред. В.І. Калачного. – Харків: НФАУ; Золоті сторінки, 2001. – 208 с.: іл. (22 рис.). – Додатки: с. 195-203 (11 табл.). – Відповіді до задач: с. 181-194. – ISBN 966-615-074-3, ISBN 966-95981-1-7.
235. **Фізична та колоїдна хімія.** – Вип. III. – Метод. вказівки до проведення лаб.-практ. занять студ. агробіол. / Уклад. Я.П. Меженний. – Київ: Урожай, 1964. – 146с. – Додатки: с. 138-144 (10 табл.).
236. **Френк Д.М., Галушак М.А., Межиловская Л.И.** Физика и технология полупроводниковых пленок. – Ленинград: Вища школа, 1988.
237. **Фридрихсберг Д.А.** Курс коллоидной химии.– Ленинград: Химия, 1974. – 352с.: ил. (135 рис.). – Табл. 135. – Библиогр.: с. 342 (25 назв.). – Предмет. указ.: с. 343-347. – Авт. указ.: с. 347-348.
238. **Фридрихсберг Д.А.** Курс коллоидной химии: учеб. для вузов / изд. 2-е перераб и доп. – Ленинград: Химия, 1984. – 368с.: ил. (121 рис.). – Табл. 13. – Библиогр.: с. 357 (32 назв.). – Список обознач.: с. 358-360. – Авт. указ.: с. 361-363. – Предмет. указ.: с. 364-368.
239. **Фролов Ю.Г.** Курс коллоидной химии. – Москва: Химия, 1982. – 400с.: ил. (115 рис.). – Табл. 11. – Библиогр.: с. 395 (6 назв.). – Предмет. указ.: с. 396-400.
240. **Фролов Ю.Г.** Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – Москва: Химия, 1988. – 464с.
241. **Фукс Н.А.** Аэрозоли // БСЭ. – Т. 2. – Москва: Сов. энциклопедия, 1970. – 632 с. – С. 485-486.
242. **Харрисон У.** Теория твердого тела. – Москва: Мир, 1972.
243. **Черепин В.Т., Васильев М.А.** Методы и приборы для анализа поверхности материалов. Справочник. – Киев: Наукова думка, 1982.
244. **Черепин В.Т.** Ионный микрондовый анализ. – Киев: Наукова думка, 1992.
245. **Чернов А.А.** Кристаллизация // БСЭ. – Т.13. – С. 435-438.
246. **Чернов Н.Н.** Электрофорез // БСЭ. – Т. 30. – Москва: Сов. энциклопедия, 1978. – 632 с. – С. 121.
247. **Чуйко А.А., Горлов Ю.И., Лобанов В.В.** Строение и химия поверхности кремнезема / Под ред. П.П. Горбика. – Киев: Наук. Думка, 2007. – 354 с.: ил. (рис. 74). – Табл. 5. – Библиогр.: с. 285-335 (801 назва). – ISBN 966-00-0800-7.
248. **Чуйко А.А., Горлов Ю.И.** Химия поверхности кремнезема. Строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции – Киев: Наукова думка, 1992.
249. **Чурбаков В.Ф., Осташкова И.В., Русихина Л.П.** Химия поверхностных явлений. – Москва: Моск. горный ин-т, 1988. – 76 с.: ил. (27 рис.). – Табл. 7.
250. **Чурюканов В.В.** Адсорбирующие вещества // Большая медицинская энциклопедия. – В 30-ти том. [АН СССР] / Гл. ред. Б.В. Петровский. – 3-е изд. – Москва: Сов. энциклопедия, 1974. – Т. 1. – XVI. – 576 с.: ил. (7 л.). – с. 116.
251. **Шелудко А.** Коллоидная химия / Пер. с болг. – Москва: Мир, 1984. – 320с.
252. **Шимулис В.И.** Адгезия // БСЭ. – Т. 1. – Москва: Сов. энциклопедия, 1970. – 608 с. – С. 219-220.
253. **Шимулис В.И.** Адсорбенты // БСЭ. – Т. 1. – Москва: Сов. энциклопедия, 1970. – 608 с. – С. 238.
254. **Шимулис В.И.** Адсорбция // БСЭ. – Т. 1. – Москва: Сов. энциклопедия, 1970. – 608 с. – С. 239-240.
255. **Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т.** Коллоидные поверхностно-активные вещества /Пер. с англ. Под ред А.Б. Таубмана, З.Н.Маркиной. – Москва: Мир, 1966. – 320 с.
256. **Шиц Л.А.** Дисперсная структура // БСЭ.–Т. 8.– Москва: Сов. энциклопедия, 1972.– 592 с. – С. 307-308.
257. **Шиц Л.А.** Коагуляция // БСЭ. – Т. 12. – Москва: Сов. энциклопедия, 1973. – 624 с. – С. 347.
258. **Шиц Л.А.** Коцервация // БСЭ. – Т. 12. – Москва: Сов. энциклопедия, 1973. – 624 с. – С. 348-349.

259. **Шиц Л.А.** Коллоидные системы // БСЭ. – Т. 12. – Москва: Сов. энциклопедия, 1973. – С. 436.
260. **Шиц Л.А.** Лиофильность и лиофобность // БСЭ.–Т.14.– Москва: Сов. энциклопедия,1973.–624с.– С.480.
261. **Шиц Л.А.** Лиофильные и лиофобные коллоиды // БСЭ.– Т.14.– Москва: Сов. энциклопедия,1973. – 624с. – С.480.
262. **Шиц Л.А.** Мицелла // БСЭ. – Т. 16. – Москва: Сов. энциклопедия, 1974. – 616с. – С. 351-352.
263. **Шиц Л.А.** Осмос // БСЭ. – Т. 18. – Москва: Сов. энциклопедия, 1974. – 632 с. – С. 564.
264. **Шиц Л.А.** Поверхностная энергия // БСЭ. – Т. 20. – Москва: Сов. энциклопедия, 1975. – 608с. – С. 74.
265. **Шиц Л.А.** Поверхностно-активные вещества // БСЭ. – Т. 20. – Москва: Сов. энциклопедия, 1975. – 608с. – С. 74-75.
266. **Шиц Л.А.** Поверхностный слой // БСЭ. – Т. 20. – Москва: Сов. энциклопедия, 1975. – 608с. – С. 77.
267. **Шиц Л.А.** Поверхность удельная // БСЭ.–Т. 20.– Москва: Сов. энциклопедия, 1975. – 608с. – С. 77-78.
268. **Шиц Л.А.** Смазочное действие // БСЭ. – Т. 23. – Москва: Сов. энциклопедия, 1976. – 640 с. – С. 600.
269. **Шиц Л.А.** Смачивание // БСЭ. – Т. 23. – Москва: Сов. энциклопедия, 1976. – 640 с. – С. 601-602.
270. **Шиц Л.А.** Суспензии // БСЭ. – Т. 25. – Москва: Сов. энциклопедия, 1976. – 600 с. – С. 96.
271. **Шлефер Г.Л.** Комплексообразование в растворах: Методы определения состава и констант устойчивости комплексных соединений в растворах. – Пер. с нем. М.И. Гельфмана; под ред. А.А. Гринберга. – Москва -Ленинград: Химия, 1964. – 380 с.: ил. (73 рис.). – Табл. 29. – Библиогр.: после гл. + подстроч. (734 назв.). – Предмет. указ.: с. 374-379.
272. **Щукин Е.Д.** Физико-химическая механика // БСЭ. – Т. 27. – Москва: Сов. энциклопедия, 1977. – 624 с. – С. 352-353.
273. **Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.** Коллоидная химия. – Москва: Изд-во МГУ,1982. – 348 с.
274. **Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии** (под ред. А.В. Киселева и В.П. Древинга). – Москва: Изд-во МГУ, 1973.
275. **Электрокинетический потенциал** // БСЭ. – Т. 30. – Москва: Сов. энциклопедия, 1978. – 632 с.– С. 61.
276. **Электрокоагуляция** // БСЭ. – Т. 30. – Москва: Сов. энциклопедия, 1978. – 632 с. – С. 61.
277. **Электроосмос** // БСЭ. – Т. 30. – Москва: Сов. энциклопедия, 1978. – 632 с. – С. 99.
278. **Я. де Бур.** Динамический характер адсорбции. – Москва: Изд-во иностр. лит., 1962.
279. **De Soete D., Gijbels R., Hoste J.,** Neutron activation analysis, L., 1972.
280. **Nondestructive activation analysis**, ed. by S. Amiel, Amst.-[a. o.], 1981.

Укладачі:

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної та прикладної хемії.

Фреїк Д.М. – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізики і хемії твердого тіла.

Солтис Л.М. – аспірант кафедри теоретичної та прикладної хемії.

Кузишин О.В. – викладач кафедри теоретичної та прикладної хемії.

Рецензент

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Є.Р. Лучкевич

Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Хемія діазосполук»

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Лучкевич Є.Р. Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Хемія діазосполук». – Методична розробка. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В.Стефаника, 2010. – 4 с.

Репрезентовано навчальну програму поглибленого вивчення спеціального курсу «Хемія діазосполук». Програма містить розділи: реакція діазотування, кислотно-основні та стереоізомерні перетворення діазосполук, хемічні властивості діазосполук, реакція азосполучення. Затверджено на засіданні кафедри теоретичної і прикладної хемії 19 квітня 2010 року (протокол № 9).

Навчальна програма призначена для підготовки студентів за спеціальністю «Хемія» в університетах класичного типу. Літ. джерел 40.

Ключові слова: діазотування, діазосполуки, азосполучення.

Програма постуила до редакції 19.04.2010; прийнята до друку 28.05.2010.

I. Реакція діазотування

1. Номенклатура діазосполук і споріднених структур. Основні означення. Протолітична система Ганча. Сучасна номенклатура діазосполук і споріднених структур. Діазоречовини та діазосполуки.

2. Механізм реакції діазотування. Історичний розвиток науки хемії діазотування. Експериментальні кінетичні методи розкриття механізму реакції діазотування. Визначення концентрації утвореної діазосполуки. Механізм діазотування в розведеній перхлоратній кислоті. Реакція N-нітрозування. Стадії діазотування. Атака вільного аміну електрофільним компонентом. Нітрозування аліфатичних амінів і діазотування аніліну та його похідних. Електрофільна реакційна здатність частинок. Кінетичні рівняння для нітрозування в розчинах перхлоратної кислоти. Залежність швидкості діазотування від кислотности середовища. Вплив концентрації кислоти на порядок реакції діазотування. Вплив хлор- та бром-йонів на швидкість реакції діазотування. Схема перебігу реакції діазотування. Діазотування в сильноокислих розчинах. Механізм діазотування в органічних розчинниках. Нітрозування амоніяку і первинних аліфатичних амінів.

3. Практика проведення реакції діазотування. Діазотування ароматичних амінів. Діазотування аліфатичних амінів. Означення діазотуючих реагентів. Використання натрій

нітриту як діазотуючого реагента. Діазотування слабоосновних амінів. Вплив температури на хід реакцій діазотування. Прямий та зворотній методи діазотування. Діазотування в концентрованих кислотах. Нітрозування в середовищі розведеної сульфатної кислоти. Особливості та вплив концентрації кислоти на перебіг реакції діазотування. Метод діазотування нітрозилсульфатною кислоту. Особливості перебігу діазотування в органічних розчинниках. Метод Кневенагеля. Отримання діазосполук іншими методами. Оптимальні умови проведення реакції діазотування. Причини виникнення ускладнень під час діазотування. Методи впливу на перебіг процесів.

II. Кисотно-основні та стереоізомерні перетворення діазосполук

1. Кислотність катйону діазонію у водному середовищі. Кисотно-основні перетворення діазосполук. Кислотність діазоній-катйону. Рівновагова система процесу утворення діазогідрату. Перехід діазогідрату в діазотат-аніон. Кінетика процесів. Властивості катйону діазонію як двохосновної кислоти.

Загальна методика визначення кислотно-основних і кінетичних параметрів перетворення діазосполук. Кінетичні параметри та термодинамічні константи, які характеризують перетворення похідних бензендіазонію. Кінетичні параметри і термодинамічні константи, які

характеризують перетворення 4-заміщених 4-фенілазобензендіазоніїв, похідних нафтален- та антрахіноїлдіазонію.

2. Схема перетворень діазосполук Ганча. Стереοізомерія діазоречовин. Z- та E-ізомери. Будова і властивості ізомерів. Солі діазонію. Діазогідроксиди, діазотати і діазоангідриди. Отримання і виділення E-діазотатів. Отримання ізомерних діазоціанідів. Отримання та технічне значення діазосульфонатів. Схема кислотно-основних і стереοізомерних перетворень діазосполук за Цолінгером.

3. Будова діазоній-катиону. Історія дослідження будови катиону діазонія. Формули Бломстранда, Бамберга та Ганча. Поняття спряженої кислоти. Будова діазоній-катиону. Будова і реакційна здатність аліфатичних діазосполук.

III. Хемічні властивості діазосполук

1. Розклад діазосполук. Поняття про процес розкладу діазосполук. Типи реакцій розкладу. Гетероциклічні, гомолітичні і каталітичні реакції. Методика кінетичних досліджень процесів. Вплив замісників на швидкість розкладу йона діазонія. Основні поняття про діазосмоли. Походження та умови отримання. Дослідження будови азосмол.

Вплив кислот на стійкість йонів діазонія. Стабілізація арилсульфокислотами. Стійкі діазосолі.

2. Реакції солей діазонію без виділення азоту. Діазоціаніди. Діазосульфонати і діазотати. Реакції C та N-азосполучення. Утворення нітрогеновмісних гетероциклів. Реакції стійких діазосполук.

3. Реакції солей діазонію з виділенням азоту. Заміщення діазогрупи на гідроксил, на флуор, на йод і тіоціанатгрупу, на хлор-, бром- і ціан- і нітрогрупу, на азидо- і тіольну групу, на

метал, на гідроген. Взаємодія діазосолей з карбоніл- і сульфонілпохідними, з алкенами і алкінами. Отримання біарилів з діазосполук. Реакція внутрішньомолекулярного арилювання. Фотохемія діазосполук. Перетворення зі зменшенням кільця. Діазотипія.

IV. Реакція азосполучення

1. Механізм реакції азосполучення. Кислотно-основна рівновага в реакції азосполучення. Оптимальна ділянка значення рН. Комбінації рівновагових форм. Кінетичні дослідження реакцій. Залежність між швидкістю процесу та йонною силою розчину. Поняття про азоскладову. Швидкість реакції азосполучення з амінами і фенолами за різної кислотності середовища. Азосполучення у неводних середовищах.

2. Практика проведення азосполучення. Загальні відомості про реакції азосполучення. Ароматичні і гетероароматичні діазоскладові. Ароматичні і гетероароматичні азоскладові. Азоскладові, які містять активовані метильну, метиленову і метинову групи.

Сполучення ароматичних сполук із замісником в орто- і пара-положенні. Реакції сполучення фенолів та ароматичних амінів.

Отримання аліфатичних і ароматичних азосполук. Спосіб Циглера. Конденсація нітросполук з амінами за Бамбергером. Реакція Міхаеліса, Зюккеля-Дітмера, метод Пищимуки.

3. Діазоаміносполуки. Реакції аліфатичних і аліциклічних амінів з катионом діазонія. Діазоаміносполуки. Бісдіазоаміносполуки. Отримання діазоаміносполук за реакцією Гріса. Утворення триазенів. Явище прототропії. Встановлення будови діазоаміносполук. Поведінка діазоаміносполук у розчинах. Перегрупування діазоаміносполук у присутності кислот. Комбінації діазо- і азоскладових. Використання діазоаміносполук.

Рекомендована література

1. **Казицина А.Л.** Структура diazonиевих солей. – Ленинград: Химия, 1981. – 204 с.
2. **Коробицына И.К.** Ароматические diaзосоединения. – Ленинград: Химия, 1985. – 251 с.
3. **Курц А.Л., Грандберг К.И., Сагинова Л.Г.** Nitro- и diaзосоединения. – Москва: Химия, 1998. – 329 с.
4. **Саундерс К.** Ароматические diaзосоединения и их техническое применение: Пер. с англ. - Ред. хим. л-ры ГОНТИ-НКТП, Москва: - 1938. – 260 с.
5. **Saunders K.H., Allen R.L.M.** Aromatic Diazo Compounds. – London: Edward Arnold, 1985.
6. **Zollinger H.** Diazo Chemistry II. Aliphatic, Inorganic and Organometallic Compounds. – Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1995. – 522 p.
7. **Zollinger H.** Diazo Chemistry I. Aromatic and Heteroaromatic Compounds. – Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1994. – 453 p.

Використані джерела інформації

1. **Альберт А., Сержент Е.** Константы ионизации кислот и оснований: Пер. с англ. – Ленинград: Химия, 1980. – 179 с.
2. **Багал И.Л.** Ароматические diazosоединения. Кислотно-основные свойства. – Ленинград: Ленинградский технологический институт им. Ленсовета. Кафедра технологии органических красителей и фототропных соединений, 1983. – 51 с.
3. **Багал И.Л., Лучкевич Е.Р., Ельцов А.В.** Превращения солей нафталиндиазония. III. Превращения, кислотно-основные свойства и реакционная способность солей нитронафталиндиазония // Журнал общей химии.- 1996.-Т.66, Вып.1.-С. 122-136.
4. **Багал И.Л.** Основные закономерности химии ароматических diazosоединений: Авторефер. дис. д-ра хим. наук: 02.00.03.– Ленинград: Ленинградский технологический институт им. Ленсовета, 1988.
5. **Брюске Л.З.** Кислотно-основные свойства ароматических diazosоединений и некоторые проблемы их строения: Авторефер. дис. д-ра хим. наук: 05.17.05. – Ленинград: Ленинградский технологический институт им. Ленсовета. Кафедра технологии органических красителей и фототропных соединений, 1986. – 40 с.
6. **Вацуро К.В., Мищенко Г.Л.** Именные реакции в органической химии.– Москва: Химия, 1976. - 528 с.
7. **Венкатараман К.** Химия синтетических красителей. Пер. с англ. под ред. Вульфсона Н.С., Госхимиздат, 1957р. – 1530 с.
8. **Винюкова Г.Н.** Химия красителей. Москва: Химия, 1979. – 296 с.
9. **Ворошцов Н.Н.** Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. ГОНТИ-НКТП, Москва-Ленинград: - 1934. – 540 с.
10. **Гаммет Л.** Основы физической химии. – Москва: Мир, 1972. – 236 с.
11. **Гордон П., Грегори П.** Органическая химия красителей: Пер. с англ.– Москва: Химия, 1987.–344 с.
12. **Евстигнеева Р.П.** Тонкий органический синтез.– Москва: Химия, 1991.– 80 с.
13. **Казицина А.Л.** Структура diaзониевых солей. – Ленинград: Химия, 1981. – 204 с.
14. **Кетлинский В.А., Багал И.Л., Порай-Кошиц Б.А.** Кислотно-основные свойства diaзогидрата // Реакц. способн. орган. соед.–1971.–Т.8.–№ 2.
15. **Кетлинский В.А., Багал И.Л., Порай-Кошиц Б.А.** Кислотные свойства катионов diaзония // Реакц. способн. орган. соед.–1971.–Т. 8.–№ 2.–С.305.
16. **Кетлинский В.А., Багал И.Л., Порай-Кошиц Б.А.** Раздельное определение констант равновесия первой и второй стадий реакции катионов diaзония с водной щелочью // Реакц. способн. орган. соед.–1971.– Т.8. - №2–С 463-474.
17. **Кислотно-основные** и стереоизомерные превращения нитробензена diaзониев в водной среде / Лучкевич Е. Р., Милейко В. Е., Багал И. Л., Ельцов А.В. // Журнал общей химии. – 1985. – Т.56. – Вып.7.–С. 560.
18. **Коган И.М.** Химия красителей. – Москва: Госхимиздат, 1956. – 369 с.
19. **Коробицына И.К.** Ароматические diazosоединения.– Ленинград: Химия, 1985.– 251с.
20. **Курц А.Л., Грандберг К.И., Сагинова Л.Г.** Нитро- и diazosоединения.– Москва: Химия,1998. – 329 с.
21. **Лаптев Н.Г. и Богословский Б.М.** Химия красителей. Москва: Химия, 1970. – 423 с.
22. **Лучкевич Е.Р., Багал И.Л., Ельцов А.В.** Механизм азосочетания. V. Кинетика азосочетания с гидроксисульфатонафталинами // Журнал общей химии.- 1991.-Т.61, Вып.7.-С. 1689-1697.
23. **Лучкевич Е.Р., Багал И.Л., Ельцов А.В.** УФ-, ИК- спектры и реакционная способность нитрозамещенных нафталиндиазониев. –Технол. ин-т им. Ленсовета, Ленинград, 1986 г. –С. 7. –Деп. в отделении НИИТЭХИМа, г. Черкассы. 20.05.1986 г, №758-ХП-86.
24. **Михеев В.В.** Химия красителей и крашения.–Казань.: КГТУ, 1998. 108 с.
25. **Номенклатурные правила ИЮПАК по химии.** Том 2, Органическая химия, полутом 2. – Москва, 1979. – 511-896 с.
26. **Порай-Кошиц Б.А.** Азокрасители. – Ленинград: Химия, 1972. – 160 с.
27. **Саундерс К.** Ароматические diazosоединения и их техническое применение: Пер. с англ.- Ред. хим. л-ры ГОНТИ-НКТП, Москва: - 1938. – 260 с.
28. **Спосіб одержання азобарвників.** Патент на корисну модель № 27118. Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі 25.10.2007 р.
29. **Спосіб виділення аніонних барвників:** А.с. 19197 СССР, МКИ С 09В 67/10/ Є.Р.Лучкевич, Т.Т.Озарків, И.Ф.Безділь, Г.Ф.Сльозко, В.Л.Беляев, О.С.Деев, Б.В.Галюк (Украина). – №96240192; Заявлено 23.01.90; Опубл. 25.12. 97; Бюл. №6.
30. **Степанов Б.И.** Введение в химию и технологию органических красителей. – Москва: Химия, 1984. – 589 с.

31. **Уайли Дж.** Аналитическая химия синтетических красителей: Пер. с англ.– Ленинград: Химия, 1979.–150 с.
32. **Фирц-Давид П.Э., Бланже Л.** Основные процессы синтеза красителей. -Издательство, 1957. –360 с.
33. **Цоллингер Г.** Химия азокрасителей: Пер. с нем. – Ленинград: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1960. –363 с.
34. **Чекалин М.А. и другие.** Технология органических красителей и промежуточных продуктов. Ленинград: Химия, 1980. – 471 с.
35. **A Guide to IUPAC.** Nomenclature of Organic Compounds. – 1995. – 190 p.
36. **Carey F.A., Sandberg R.J.** Advanced Organic Chemistry/ Part A: Structure and mechanisms. – New York: 2000. – 823 p.
37. **Carey F.A., Sandberg R.J.** Advanced Organic Chemistry/ Part B: Reactions and Synthesis. – New York: 2000. – 965 p.
38. **Saunders K.H., Allen R.L.M.** Aromatic Diazo Compounds. – London: Edward Arnold, 1985.
39. **Zollinger H.** Diazo Chemistry II. Aliphatic, Inorganic and Organometallic Compounds. – Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1995. – 522 p.
40. **Zollinger H.** Diazo Chemistry I. Aromatic and Heteroaromatic Compounds. – Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1994. – 453 p.

Укладач

Лучкевич Є.Р. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хемії.

Рецензент

Матківський М.П. – кандидат технічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин

Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Харчова хемія»

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Сіренко Г.О., Кузишин О.В. Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Харчова хемія». – Методична розробка. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2010. – 5 с.

Репрезентовано навчальну програму поглибленого вивчення спеціального курсу «Харчова хемія». Програма містить розділи: білкові речовини, вуглеводи, ліпіди (жири та олії), мінеральні речовини, вітаміни, харчові кислоти, ферменти, харчові і біологічно активні добавки, ароматизатори, вода, хемічні джерела їжі, безпека харчових продуктів, основи раціонального харчування, українська народна та традиційна кухні, лікувальне харчування, лікувальні та лікарські рослини України, лікувальні властивості меду і бджолоїної отрути тощо. Затверджено на засіданні кафедри теоретичної і прикладної хемії 19 квітня 2010 року (протокол № 9).

Навчальна програма призначена для підготовки студентів за спеціальністю «Хемія» в університетах класичного типу. Літ. джерел 35.

Ключові слова: білкові речовини, вуглеводи, ліпіди, мінеральні речовини, вітаміни, харчові кислоти, ферменти, харчові і біологічні активні добавки, вода, раціональне харчування, лікувальне харчування, лікувальні та лікарські рослини.

Програма поступила до редакції 19.04.2010; прийнята до друку 28.05.2010.

Теоретична частина

Вступ

Хемія харчових продуктів і харчування людини. Класифікація сучасних продуктів харчування. Основні напрямки харчової хемії. Харчування і життєдіяльність організму. Обмін речовин, енергії і життя. Ентропія, життя та харчування. Періодична система первнів, організм та їжа. Травлення та адаптація. Рефлекси і травлення. Мембранне травлення. Травна система та імунітет. Хемічний склад та харчова цінність продуктів харчування. Значення харчових речовин.

I. Білкові речовини

Білки у харчуванні людини. Проблема білкового дефіциту на Землі. Білково-калорійна недостатність і її наслідки. Харчові алергії. Амінокислоти та їх деякі функції в організмі. Незамінні амінокислоти. Харчова та біологічна цінність білків. Будова пептидів і білків. Фізіологічна роль пептидів. Білки харчової сировини. Білки злаків. Білки бобових культур. Білки олійних культур. Білки картоплі, овочів та

плодів. Білки м'яса та молока. Нові форми білкового харчування. Проблема збагачення білків лімітуючими амінокислотами. Функціональні властивості білків. Перетворення білків у технологічному потоці. Якісне та кількісне визначення білків.

II. Вуглеводи

Загальна характеристика вуглеводів. Моносахариди. Полісахариди. Фізіологічна роль вуглеводів. Засвоювані і незасвоювані вуглеводи. Вуглеводи у харчових продуктах. Перетворення вуглеводів при виробництві харчових продуктів. Гідроліз вуглеводів. Реакції дегідратації і термічної деградації вуглеводів. Реакції утворення коричневих продуктів. Окиснення в альдонові, дикарбонові і уронові кислоти. Процеси бродіння. Функції моносахаридів і олігосахаридів у харчових продуктах. Гідрофільність. Зв'язування ароматичних речовин. Утворення продуктів неферментативного потемніння і харчового аромату. Функції полісахаридів у харчових продуктах. Структурно-функціональні властивості полісахаридів. Крохмаль. Глікоген. Целюлоза. Геміцелюлози. Пектинові речовини. Методи визначення вуглеводів у харчових продуктах.

III. Ліпіди (жири та олії)

Будова та склад ліпідів. Жирнокислотний склад олій та жирів. Реакції ацилгліцеринів з участю естерних груп. Гідроліз триацилгліцеринів. Переестерифікація. Реакції ацилгліцеринів з участю вуглеводневих радикалів. Присднання водню (гідрування ацилгліцеринів). Окиснення ацилгліцеринів. Властивості та перетворення гліцерофосфоліпідів. Методи виділення ліпідів із сировини і харчових продуктів та їх аналізу. Харчова цінність олій та жирів. Перетворення ліпідів під час виробництва продуктів харчування. Калорійність харчових продуктів. Застосування закону Гесса та висновків з нього для практичних рекомендацій калорійності харчування.

IV. Мінеральні речовини

Роль мінеральних речовин в організмі людини. Роль окремих мінеральних первнів. Макропервні. Мікропервні. Вплив технологічної обробки на мінеральний склад харчових продуктів. Методи визначення мінеральних речовин. Спектральні методи аналізу. Електрохімічні методи аналізу.

V. Вітаміни

Водорозчинні вітаміни. Жиророзчинні вітаміни. Сполуки, що близькі до вітамінів. Вітамінізація продуктів харчування. Вітаміни та здоров'я.

VI. Харчові кислоти

Загальна характеристика кислот харчових об'єктів. Харчові кислоти та кислотність продуктів. Харчові кислоти та їх вплив на якість продуктів. Регулятори кислотності харчових систем. Харчові кислоти у харчуванні. Методи визначення кислот у харчових продуктах.

VII. Ферменти

Загальні властивості ферментів. Ферментативна кінетика. Механізм ферментативної реакції. Класифікація і номенклатура ферментів. Оксидоредуктази. Гідролітичні ферменти. Застосування ферментів у харчових технологіях. Борошномельне виробництво та процеси випікання хліба. Склади та технології хлібовиробництва. Виробництво крохмалю і крохмалопродуктів. Кондитерське виробництво. Виробництво плодово-ягідних соків, безалкогольних напоїв та вин. Спиртні напої та пивоваріння. Історія броварництва в Україні. Сорти,клади пива та сучасні технології.

Нефільтроване та безалкогольне пиво. Живе пиво. Імобілізовані ферменти. Ферментативні методи аналізу харчових продуктів.

VIII. Харчові та біологічні активні добавки, ароматизатори

Загальні відомості про харчові добавки. Визначення. Класифікація. Загальні підходи до підбору технологічних добавок. Безпека харчових добавок. Речовини, що покращують зовнішній вигляд харчових продуктів. Харчові барвники. Матеріяли, які коректують колір. Речовини, що змінюють структуру та фізико-хімічні властивості харчових продуктів. Згущувачі та гелеутворювачі. Емульгатори. Речовини, які впливають на смак та аромат харчових продуктів. Підсолоджуючі речовини. Ароматизатори. Харчові добавки, що посилюють та модифікують смак та аромат. Харчові добавки, які сповільнюють мікробіологічне та окисне псування харчової сировини і готових продуктів. Консерванти. Технології консервування та зберігання продуктів харчування. Антибіотики. Харчові антиокисники. Біологічно активні добавки.

IX. Вода

Фізичні та хімічні властивості води та льоду. Фізичні властивості води та льоду. Діаграма стану води. Будова молекули та властивості води. Взаємодія вода – розчинена речовина. Структура та властивості льоду. Вільна та зв'язана волога у харчових продуктах. Активність води. Ізотерми сорбції. Активність води та стабільність харчових продуктів. Роль льоду у забезпеченні стабільності харчових продуктів. Методи визначення вологи у харчових продуктах. Визначення загального вмісту вологи. Визначення вільної та зв'язаної вологи. Вода і життя.

X. Хімічні джерела їжі

Підхід до нових джерел харчування. Альтернативні джерела їжі. Білок одноклітинний. 1. Основи біосинтезу їжі з хімічних речовин: якість їжі, вибір продуцентів і сировини (вибір мікроорганізмів, вибір субстрату). 2. Технологія ферментації: підготовка сировини (вимоги до складу живильного середовища; спеціальні біохімічні вимоги до сировини; енергія, що необхідна для росту мікроорганізмів; стерилізація), процес ферментації (розроблення та підтримування складу середовища для росту культур; неперервне вирощування мікроорганізмів); теоретичні та прикладні аспекти методу (склад клітин при неперервному вирощуванні; насичення повітрям та

перемішування), теплотойом, зміна скелі виробництва, виділення продукту (сепарація клітин, центрифугування, фільтрація, промивка, сушка). 3. Економічні аспекти ферментації. 4. Перспектива біосинтезу їжі.

XI. Безпека харчових продуктів

Класифікація сторонніх речовин та шляхи їх поступлення в продукти. Навколишнє середовище – основне джерело забруднення сировини і харчових продуктів. Міра токсичності речовин. Токсичні первні. Радіоактивне забруднення. Діоксини та діоксинові сполуки. Поліциклічні ароматичні вуглеводні. Забруднення речовинами, які застосовуються в рослинництві. Забруднення продуктів харчування речовинами, які застосовуються у тваринництві. Природні токсиканти. Бактеріяльні токсини. Мікотоксини. Методи визначення мікотоксинів і контроль за забрудненням харчових продуктів. Антиаліментарні фактори харчування. Метаболізм сторонніх сполук. Загрози споживання харчових продуктів. Фальсифікація харчових продуктів. Фальсифікація: аспект безпеки. Генетично модифіковані продукти харчування. Невизначеність близької, дальньої та далекосяжної небезпек продуктів харчування з ГМО. Харчові алергії.

Причини псування харчових продуктів. Основні способи зберігання та консервування плодів та овочів. Зберігання овочів та плодів у свіжому вигляді. Принципи зберігання. Типи сховищ для овочів і плодів. Зберігання основних видів овочів. Зберігання в умовах активної вентиляції. Зберігання плодів. Тара для плодово-овочевих консервів. Загальні процеси консервування. Вимоги до технології консервування з врахуванням небезпеки ботулізму. Квашення та соління овочів, вимочування плодів і ягід. Маринування овочів та плодів. Виробництво плодово-ягідних соків.

XII. Основи раціонального харчування

Фізіологічні аспекти хемії харчових продуктів. Харчування і травлення. Основні процеси травлення. Схеми процесів травлення макронутрієнтів. Метаболізм макронутрієнтів. Теорії і концепції харчування. Перший принцип раціонального харчування. Другий принцип раціонального харчування. Третій принцип раціонального харчування. Рекомендовані норми споживання харчових речовин та енергії. Харчовий раціон сучасної людини. Основні групи харчових продуктів. Концепція збалансованого харчування. Концепції здорового харчування. Функціональні інгредієнти та продукти. Норми

контролю харчування. Модні дієти та раціональне харчування. Харчування, маса тіла і гормональний статус організму. Мігрень та харчування. Харчування та інфекційні захворювання. Жири, стрес та харчування. Антиоксиданти. Солодка їжа.

XIII. Українська народна та традиційна кухні. Лікувальне харчування

Історія української кухні. Традиційна кухня. Рецепти козацьких страв. Рецепти святкових страв і технології приготування їжі. Сучасна українська кухня. Основні способи приготування їжі. Смакові відчуття та інші показники якості їжі. Напої.

Лікувальне та профілактичне харчування. Їжа як фармакологічний фактор. Корисні мікроби. Спосіб харчування для забезпечення нормальної життєдіяльності організму. Роля харчування для попередження захворювань. Дієтичне харчування. Технологія приготування дієтичних страв у домашніх умовах. Попередження харчового отруєння. Лікувальне харчування при різних захворюваннях. Лікувальне харчування при гіпертонії. Вегетаріанський режим харчування. Режим сирі їжі. Харчові продукти та їх роль у раціональному та лікувальному харчуванні. Лікування дисбактеріозу кишківника дієтою.

XIV. Лікувальні та лікарські рослини України

Короткі відомости про історію використання лікарських рослин. Біологічна дія препаратів, одержаних з лікарських рослин. Правила збирання, сушіння та зберігання лікарської рослинної сировини. Фармакотерапевтичне використання лікарських рослин. Фітотерапія окремих соматичних та хірургічних захворювань. Спиртові композиції. Лініменти (композиції). Спиртові настоянки. Комплексні засоби, які застосовуються як найефективніші при лікуванні окремих недуг. Фітотерапевтичний захист від дії радіації. Фітодієтетика при підвищеній радіації. Лікувальна дія рослин, які використовуються в їжу: капустаї, плодови; бульбоплоди; цибулинові, коренеплоди; листяні, десертні і делікатесні однорічні та багаторічні овочі; пряні овочі, дієтичні страви. Невідомі, маловідомі й незвідані овочі. Звичаєве право як основа формування спадкоємних традицій народної медицини та харчування праукраїнців та сучасних українців.

Дикі та їстівні рослини України. Загальна характеристика лісів і корисних лісових рослин. Запаси, збирання і переробка корисних лісових рослин. Охорона корисних лісових рослин. Опис рослин. Їстівні та отруйні гриби. Загальні відомости про гриби. Збирання грибів. Заготівля грибів про запас. Охорона та відтворення грибів.

Їстівні та отруйні аскові гриби (клас Ascomycetes). Їстівні, умовно їстівні та отруйні базидіоміцети (клас Basidiomycetes). Пряно-духмяні рослини. Пряно-смакові рослини. Лісові делікатеси. Іванчай та інші. Олія з бур'янів.

XV. Лікувальні властивості меду та бджолоїної отрути

Сорти меду. Отруйний, або «п'яний», мед. Склад, харчова цінність і калорійність меду. Мед – продукт харчування з потенційною лужністю. Вміст вітамінів у меду. Кристалізація меду. Знезаражуючі властивості бджолоїної меду.

Антимікологічні (протиплісеневі) властивості бджолоїної меду. Зберігання меду. Купажування медів. Медовий хліб. Лікувальне застосування меду. Погляди стародавніх мислителів на властивості меду. Мед – важливий лікувальний засіб народної медицини. Застосування меду при різних захворюваннях. Застосування меду при лікуванні ран. Застосування меду при захворюваннях верхніх дихальних шляхів. Застосування меду при простудних захворюваннях. Застосування меду при захворюванні легень. Застосування меду при захворюваннях серця. Застосування меду при захворюванні шлунково-кишківникового тракту.

Рекомендована література

1. **Голубев В.Н.** Основы пищевой химии. – Москва: Биоинформсервис, 1997. – 223 с.
2. **Пищевая химия** / Нечаев А.П., Траубенберг С.Е., Кочеткова А.А. и др. Под ред. А.П. Нечаева. Издание 4-е, испр. и доп. – Санкт-Петербург: ГИОРД, 2007. – 640 с.
3. **Химия пищи** / В 2 книгах / Книга 1. Белки: структура, функции, роль в питании / Рогов И.А., Антипова Л.В., Дунченко Н.И. и др. – Москва: Колос, 2000. – 384 с.

Використані джерела інформації

1. **Воробьев Р.И.** Питание и здоровье. – Москва: Медицина, 1990. – 160 с.: ил. (Наук.-популяр. медицинская литература). – ISBN 5-225-00359-1.
2. **Голубев В.Н.** Основы пищевой химии. – Москва: Биоинформсервис, 1997. – 223 с.
3. **Дари лісів** / Ю.Я. Єлін, М.Я. Зерова, В.І. Лушпа, С.І. Шабарова. – Вид. 3-тє, доп. і перероб. – Київ: Урожай, 1983. – 352 с.
4. **Домбровский А.В., Найдан В.М.** Органическая химия. – Київ: Вища шк., 1992. – 503 с.
5. **Дудченко Л.Г., Козьяков А.С., Кривенко В.В.** Пряно-ароматические и пряно-вкусовые растения: Справочник. – Киев: Наукова думка, 1989. – 304 с.: ил. – ISBN 5-12-000483-0.
6. **Дудченко Л.Г., Кривенко В.В.** Пищевые растения – целители. – Киев: Наукова думка, 1986. – 128 с.
7. **Златоцвіт: Травник-волховник Гарасима Просьяника** / Відтворення та доп. І.Г. Просьяник. – Ніжин: Аспект-Поліграф, 2008. – 360 с. – ISBN 978-966-340-311-3.
8. **Йойриш Н.П.** Лікувальні властивості меду і бджолоїної отрути. – Київ: Держмедвидав, 1960. – 192 с.
9. **Квитницкий М.Е., Мотлях М.М.** Лечебное питание. – Киев: Знание, 1978. – 48 с.
10. **Козацькі страви** / Упор. Ярослав Мельничук, Богдан Карабін. – Львів: Обл. управ. по пресі, 1991. – 102 с. – ISBN 5-7707-0150-1.
11. **Кострицький А.І., Тищенко В.М., Калінков О.Ю., Берегова О.М.** Фізична і колоїдна хімія: Навч. Посібник / Під ред. А.І. Кострицького. – Київ: Центр учбової літ., 2008. – 496 с. – ISBN 978-966-364-572-8.
12. **Куни Ч.Л.** Химические источники пищи: подход к новым источникам питания // Химия окружающей среды / Под ред. Дж.О.М. Бокриса. – Пер. с англ. О.Г. Скотниковой, Э.Г. Тетерина; под ред. А.П. Цыганкова. – Москва: Химия, 1982. – с. 37-70.
13. **Лавров Ю.А.** Напитки здоровья. – Киев: Техніка, 1989. – 144 с. – ISBN 5-335-00344-3.
14. **Ластухін Ю.О., Воронов С.А.** Органическая химия. Підручник для вищих навчальних закладів. – Львів: Центр Європи, 2001. – 864 с.
15. **Маркевич Николай.** Обычаи, поверья, кухня и напитки малороссиян // Репринт. вид. 1860 г. – Киев: Добров. общ-во любителей книги, 1991. – 174 с. – ISBN 5-7707-0406-3.
16. **Нечаев А.П., Траубенберг С.Е., Попов М.П. и др.** Пищевая химия: Курс лекций: В 2 ч. – Москва: МГУПП, 1998. – 258 с.
17. **Носаль Іван.** Від рослини до людини: Розповіді про лікувальні та лікарські рослини України. – Київ, Веселка, 1992-1995. – 606 с. – ISBN 5-301-01436-6.
18. **Обычаи, поверья, кухня и напитки малороссиян** / Состав. Маркевич Н.А. – Репринт. – Киев: Добров. Общество любителей книги, 1991. – 173 с. – ISBN 5-7707-0406-3.
19. **Овчинников Ю.А.** Биоорганическая химия. – Москва: Просвещение, 1987. – 668 с.
20. **Органічна хімія: Підручник для студ. вищ. навч. закл.** / Л.Д. Бобрівник, В.М. Руденко, Г.О.Лезенко. – Київ; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2002. – 544 с.

21. **Пищевая химия** / Нечаев А.П., Траубенберг С.Е., Кочеткова А.А. и др. Под ред. А.П. Нечаева. Издание 4-е, испр. и доп. – Санкт-Петербург: ГИОРД, 2007. – 640 с.
22. **Популярно о питании** / А.И. Столмакова, И.О. Мартынюк, Б.М. Штабский и др. – Киев: Здоровье, 1989. – 271 с.: ил. – ISBN 5-311-00362-6.
23. **Просяник Іван**. Дивосил: Розповідь про чар-зілля. – Львів: Каменяр, 2001. – 224 с. – ISBN 966-7255-66-2.
24. **Просяник Іван**. Зело-таємниче: Травник-волховника. – Кн. 1. – Ніжин: Аспект-Поліграф, 2006. – 264 с. – ISBN 966-340-137-0 (повне зібрання); ISBN 966-340-152-4 (Книга 1).
25. **Просяник Іван**. Зело-таємниче: Травник-волховника. – Кн. 2. – Ніжин: Аспект-Поліграф, 2006. – 316 с. – ISBN 966-340-137-0 (повне зібрання); ISBN 966-340-153-2 (Книга 2).
26. **Пучеров Н.Н.** Все о кофе. – Киев: Наукова думка, 1988. – 105 с. – ISBN 5-12-000394-X.
27. **Рева М.Л., Рева Н.Н.** Дикі їстівні рослини України. – Київ: Наукова думка, 1976. – 167 с.
28. **Скурихин И.М., Нечаев А.П.** Все о пище с точки зрения химика. – Москва: Высшая школа, 1991. – 287 с.
29. **Страви української кухні в піст** / Упор. Є.П. Степанович / Заг. наук. ред. П.П. Панченко. – Київ-Житомир: Книга пам'яті України; Львонок, 1998. – 104 с. – ISBN 5-88500-075-1.
30. **Товстуха Є.С.** Українська народна медицина. – Вид. 2-ге. – Київ: Джерела М, 2001. – 456 с. – ISBN 966-7831-06X.
31. **Товстуха Є.С.** Фітотерапія. – Вид. 2-ге, перероб. і доп. – Київ: Здоров'я, 1995. – 368 с. – ISBN 5-311-02531-X.
32. **Химический состав** пищевых продуктов / Под ред. И.М. Скурихина, М.Н.Волгарева. – Москва: Агропромиздат, 1987. – 360с.
33. **Химия пиши** / В 2 книгах / Книга 1. Белки: структура, функції, роль в питанні / Рогов И.А., Антипова Л.В., Дунченко Н.И. и др. – Москва: Колос, 2000. – 384 с.
34. **Цвек Дарія**. На добрий вечір: Святкові рецепти. – Івано-Франківськ: Галичина-Перевал, 1993.–112 с.
35. **Шалімов С.А., Шадура О.А.** Сучасна українська кухня. – 5-е вид., доп. – Київ: Техніка, 1984. – 272 с.: іл.

Укладачі:

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної та прикладної хемії.

Кузишин О.В. – викладач кафедри теоретичної та прикладної хемії.

Рецензент

Мазена І.В. – професор, доктор медичних наук, професор кафедри біохемії та біотехнології Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

УДК 621.891+621.89+621.567; 539.62

Г.О. Сіренко¹, М.Ф. Семенюк², Л.М. Солтис¹

Методика експериментального дослідження нано- та мікрошорсткості поверхні за допомогою моделі випадкового поля

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна
²Хмельницький національний університет,
вул. Інститутська, 11, м. Хмельницький, 29016, Україна

Розглянуті методи та методика дослідження нано- та мікрошорстких поверхонь, змодельованих анізотропним та ізотропним випадковим полем.

Ключові слова: методика, метод, наношорсткість, мікрошорсткість, анізотропія, ізотропія, модель, випадкове поле, профілограма.

H.O. Sirenko¹, M.F. Semenyuk², L.M. Soltys¹

The Method of Experimental Research of Nano- and Microrough Surface Using the Model of Random Field

¹Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine
²Khmelnitsky National University,
11, Instytutska Str., Khmelnytsky, 29016, Ukraine

The methods and technique of research of nano- and microrough surfaces modeled by anisotropic and isotropic random field have been considered.

Key words: technique, method, nanoroughness, microroughnesss, anisotropy, isotropy, model, random field, profilogram.

Стаття постуила до редакції 14.04.2010; прийнята до друку 28.05.2010.

Вступ

Використовуючи модель випадкового поля шорсткої поверхні і не пов'язуючи її з автокореляційною функцією (АКФ) якогось певного виду, і не використовуючи припущення, які прийняті для опису поверхні одномірними випадковими функціями або поверхні з сильною анізотропією і орієнтованими мікронерівностями, а також не припускаючи певної форми нерівностей, в [1–42] отримано співвідношення для щільності ймовірності розподілу висот вершин, розподілу кривин у вершинах

нерівностей, розподілу градієнту анізотропної поверхні.

У [1–13, 16, 24, 38–42] показана придатність теорії випадкового поля для опису топографії гауссовських поверхонь і контактних явищ, при цьому порівняння розрахунків фактичної площі контакту (ФПК) пружного контакту шорсткої гауссовської анізотропної поверхні з рівною методом випадкового поля з результатами експериментального визначення ФПК оптико-акустичним методом показало на близькість експериментальних даних і результатів розрахунків.

Загальна теорія випадкового поля викладена в [43, 44]. Для інтегральних перетворень використали [45–46].

Мета роботи полягала в тому, щоби, на підставі математичного опису профілограми, розробити методику для розрахунків параметрів поверхні.

I. Теоретична частина

1. Опис випадкових процесів і випадкових полів для нано- та мікрошорстких поверхонь.

1.1. Автокореляційна функція шорсткої поверхні.

Нехай анізотропна шорстка поверхня описана рівнянням $z = z(x, y)$, де z – випадкова функція для двох змінних x і y (випадкове поле), а x, y – декартові координати на середній площині висот шорсткої поверхні, але разом з тим статистичні характеристики поверхні залежать від напрямків $\theta = \arctg(k_y/k_x)$ та інваріантні до переміщення початку координат на поверхні (однорідна поверхня). У якості поверхні, від якої здійснюється відлік висот, є площина, яка відповідає середній висоті шорсткої поверхні.

Випадкова функція z , яка описує таку шорстку статистично однорідну анізотропну поверхню, має автокореляційну функцію $R(x, y)$ і допускає її спектральний розклад Фур'є $\Phi(k_x, k_y)$ на гармонічні компоненти, де k_x, k_y – компоненти хвильового вектора \bar{k} , який дорівнює $\bar{k} = 2\pi / \lambda$ з довжиною хвилі λ .

Тоді автокореляційна функція за означенням дорівнює [16]:

$$R(x, y) = \lim_{\substack{L_1 \rightarrow \infty \\ L_2 \rightarrow \infty}} \frac{1}{4L_1L_2} \times \int_{-L_1}^{L_1} \int_{-L_2}^{L_2} z(x_1, y_1) z(x_1 + \Delta x, y_1 + \Delta y) dx_1 dy_1. \quad (1)$$

Якщо шорстка поверхня ізотропна, то функція $R(x, y)$ залежить лише від змінної $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ і не залежить від полярного кута $\theta = \arctg(y/x)$.

1.2. Спектральною щільністю (СЩ) шорсткої поверхні є перетворення Фур'є від функції $R(x, y)$ [16]:

$$\Phi(K_x, K_y) = \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} R(x, y) \times \exp[-i(xK_x + yK_y)] dx dy, \quad (2)$$

а зворотне перетворення $\Phi(k_x, k_y)$ [16]:

$$R(x, y) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(K_x, K_y) \times \exp[i(xK_x + yK_y)] dK_x dK_y. \quad (3)$$

З виразу (1) видно, що $R(0, 0) = \sigma^2$, де σ^2 – дисперсія, а σ – середнє квадратичне (стандартне) відхилення висоти нерівностей [16, 17]. Тому з (3) витікає [16, 17]:

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(k_x, k_y) dk_x dk_y. \quad (4)$$

Вираз (4) відбиває те, що функція $\Phi(k_x, k_y)$ визначає той внесок у величину дисперсії σ^2 , який додає різні спектральні компоненти, що відповідають хвилям з хвильовим числом k і довжинами [16]:

$$\lambda = 2\pi / |k| \quad (5)$$

та напрямками [16]:

$$\theta = \arctg(k_x / k_y). \quad (6)$$

Для ізотропних поверхонь функція Φ залежить тільки від змінної $k \equiv |k|$.

Моменти спектральної щільності шорсткої поверхні (СЩ) визначаються так [16, 17]:

$$m_{pq} = \text{Re} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(k_x, k_y) k_x^p k_y^q dk_x dk_y, \quad (7)$$

де Re – дійсна частина числа.

$$\text{Згідно (7) маємо: } m_{00} = \sigma^2. \quad (8)$$

1.3. Щільність ймовірностей розподілу висот вершин випадкової шорсткої поверхні.

1.3.1. Анізотропна поверхня. Залежність щільності ймовірностей розподілу висот вершин анізотропної поверхні [1, 5] від $\varepsilon'_1 = z/m_{00} = z/\sigma$ – безрозмірної (нормованої) висоти:

$$p_{sum}(\varepsilon'_1) = \frac{1}{4} D^{-1} \pi^{-3} \Delta^{-1/2} m_{00}^{1/2} m_{22}^{5/2} \times \exp\left[-\frac{\Delta_2 m_{00}}{2\Delta_{12}} (\varepsilon'_1)^2\right] \int_{-\infty}^0 \exp(A_1 t^2 + A_7 \varepsilon'_1 t) dt \times \int_0^{-t} (t^2 - \rho^2) \rho d\rho \int_0^{2\pi} \exp[A_4 \rho^2 \cos^2 \varphi + A_5 \rho^2 \cos \varphi \sin \varphi + A_6 \rho^2 \sin^2 \varphi + (A_2 t + A_8 \varepsilon'_1) \rho \cos \varphi + (A_3 t + A_9 \varepsilon'_1) \rho \sin \varphi] d\varphi, \quad (9)$$

де

$$A_1 = -\frac{m_{22}(\Delta_6 + 2\Delta_8 + \Delta_{11})}{2\Delta_{12}}; A_2 = -\frac{m_{22}(\Delta_6 - \Delta_{11})}{\Delta_{12}};$$

$$A_3 = \frac{m_{22}(\Delta_7 + \Delta_{10})}{\Delta_{12}}; A_4 = -\frac{m_{22}(\Delta_6 - 2\Delta_8 + \Delta_{11})}{2\Delta_{12}};$$

$$A_5 = \frac{m_{22}(\Delta_7 - \Delta_{10})}{\Delta_{12}}; A_6 = -\frac{\Delta_9 m_{22}}{2\Delta_{12}};$$

$$A_7 = \frac{(\Delta_3 + \Delta_5)(m_{00} m_{22})^{1/2}}{\Delta_{12}};$$

$$A_8 = \frac{(\Delta_3 - \Delta_5)(m_{00} m_{22})^{1/2}}{\Delta_{12}}; A_9 = -\frac{\Delta_4 (m_{00} m_{22})^{1/2}}{\Delta_{12}};$$

$\Delta, \Delta_1, \dots, \Delta_{12}, D, t, \rho, \varphi$ [1, 5].

1.3.2. Ізотропна поверхня. Розглядаючи ізотропну шорстку поверхню як поодинокий випадок анізотропної шорсткої поверхні, коли АКФ і моменти СЩ не залежать від напрямку, на підставі (7), будемо мати співвідношення:

$$\begin{aligned} m_{00} &= m_0; \quad m_{20} = m_{02} = m_2; \\ m_{11} &= m_{13} = m_{31} = 0; \\ 3m_{22} &= m_{40} = m_{04} = m_4. \end{aligned} \quad (10)$$

Звідки за (9) щільність ймовірностей розподілу висот вершин ізотропної поверхні [1, 5, 16]:

$$\begin{aligned} p_{sum}(\varepsilon'_1) &= \frac{\sqrt{3}C_1}{2\pi} \left[\left(\frac{1}{C_1} - 2 \right) J_0 + \varepsilon'_1 \sqrt{\frac{3}{\alpha}} J_1 + 2J_2 \right] = \\ &= \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \left\{ \exp[-C_1(\varepsilon'_1)^2] \sqrt{\frac{3(2\alpha-3)}{\alpha^2}} \varepsilon'_1 + \right. \\ &+ \exp\left[-\frac{(\varepsilon'_1)^2}{2}\right] (1 + \operatorname{erf}\beta) \frac{3\sqrt{2\pi}}{2\alpha} [(\varepsilon'_1)^2 - 1] + \\ &+ \left. \sqrt{2\pi} \exp\left[-\frac{\alpha(\varepsilon'_1)^2}{2(\alpha-1)}\right] (1 + \operatorname{erf}\gamma) \sqrt{\frac{\alpha}{3(\alpha-1)}} \right\}, \end{aligned} \quad (11)$$

де $\beta = \varepsilon'_1 \sqrt{\frac{3}{2(2\alpha-3)}}$; $\gamma = \varepsilon'_1 \sqrt{\frac{\alpha}{2(\alpha-1)(2\alpha-3)}}$;
 $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt$ – інтеграл ймовірностей похибок [46];

$$\begin{cases} C_1 = \frac{\alpha}{2\alpha-3}; \quad C_2 = C_1 \sqrt{\frac{12}{\alpha}}; \\ \alpha = \frac{m_0 m_4}{m_2^2} - \text{параметер ширококосмугастости} \end{cases} \quad (12)$$

спектру шорсткої ізотропної випадкової поверхні; $1,5 \leq \alpha < \infty$. Фізичний смисл параметра α пов'язаний з характеристичною шириною СЩ-поверхні: широкий спектр містить значний діапазон довжин хвиль (характеристична ширина зростає: $\alpha \rightarrow \infty$), а вузький спектр – всі хвилі мають приблизно однакову довжину (характеристична ширина зменшується: $\alpha \rightarrow 1,5$).

На рис. 1 приведена залежність щільності ймовірностей розподілу висот вершин $p(\varepsilon'_1)$ шорсткої ізотропної поверхні в залежності від безрозмірної (нормованої) висоти ε'_1 та параметра ширококосмугастости спектру α , який змінюється в межах $1,5 \dots \infty$ [16].

За [16] для опису ізотропних шорстких поверхонь необхідно використати три спектральні моменти (m_0 , m_2 і m_4) і один параметер ширококосмугастости спектру $\alpha = \frac{(m_0 m_4)}{m_2^2}$, який не залежить від орієнтації системи координат на поверхні.

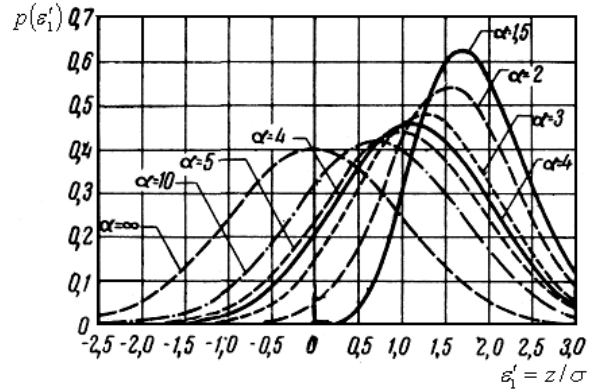


Рис. 1. Залежність щільності ймовірностей розподілу висот вершин ізотропної шорсткої поверхні, змодельованої випадковим полем, від безрозмірної (нормованої) висоти для параметра ширококосмугастости спектру СЩ-поверхні $\alpha=1,5; 2; 3; 4; 5; 10; \infty$ [16].

Згідно [16], параметер ширококосмугастости СЩ α для ізотропної випадкової поверхні знаходиться в межах $1,5 \leq \alpha < \infty$. Для граничних значень α щільність ймовірностей розподілу висот вершин ізотропної поверхні дорівнює [16]:

- при $\alpha \rightarrow 1,5$ ($\beta \rightarrow \infty$; $\gamma \rightarrow \infty$; $C_1 \rightarrow \infty$)

$$p(\varepsilon'_1) = \begin{cases} \frac{2\sqrt{3}}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\varepsilon'_1)^2}{2}\right] \times \\ \times \left\{ (\varepsilon'_1)^2 - 1 + \exp[-(\varepsilon'_1)^2] \right\}, & \varepsilon'_1 \geq 0 \\ 0, & \varepsilon'_1 < 0 \end{cases} \quad (13)$$

тобто розподіл (11) близький до релеєвського розподілу;

- при $\alpha \rightarrow \infty$ ($\beta \rightarrow 0$; $\gamma \rightarrow 0$; $C_1 \rightarrow 1/2$)

$$p(\varepsilon'_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\varepsilon'_1)^2}{2}\right], \quad (14)$$

тобто розподіл (11) підпорядкований гауссовському розподілу.

У загальному випадку щільність ймовірностей висот вершин залежить від двох параметрів: α і ε'_1 , а в граничних випадках – від одного параметра ε'_1 .

Як видно з рис. 1, для $\alpha \rightarrow \infty$ спостерігається гауссовський розподіл щільності ймовірностей висот вершин при $\varepsilon'_1 = -3,5 \dots +3,5$, при цьому $0 \leq p(\varepsilon'_1) \leq 0,4$, а при $\alpha=1,5$ маємо релеєвський розподіл в межах $0 \leq \varepsilon'_1 \leq +3,5$, при цьому $0 \leq p(\varepsilon'_1) \leq 0,627$.

Щільність ймовірностей висот $\varepsilon_1 = z$ поверхні [1, 5]:

$$p(\varepsilon_1) = \sqrt{(2\pi\sigma^2)} \exp\left(-\frac{\varepsilon_1^2}{2\sigma^2}\right). \quad (15)$$

Таким чином, розподіл висот поверхні підпорядкований гауссовському закону.

1.4. Функція розподілу висот вершин ізотропної шорсткої поверхні [16], яка визначає частку тих вершин, у яких величини висот не перевищують значення ε'_1 :

$$f(\varepsilon'_1) = \int_{-\infty}^{\varepsilon'_1} p(\varepsilon'_1) d\varepsilon'_1, \quad (16)$$

де $0 \leq f(\varepsilon'_1) \leq 1$ при $0 \leq \varepsilon'_1 < 3,5$ та $1,5 \leq \alpha < \infty$.

На рис. 2 приведена залежність функції розподілу висот вершин $f(\varepsilon'_1)$ шорсткої ізотропної поверхні [16] від нормованої висоти ε'_1 , яка змінюється від 0 до 3,0 для значень параметра широкосмугастості спектру $\alpha=1,5; 2; 3; 4; 5; 10; \infty$.

Як видно з рис. 2, при $\alpha \rightarrow 1,5$ відбувається зменшення відносного числа тих вершин, висоти яких не перевищують рівень $+3\sigma$ (при $\varepsilon'_1 < 3$) [16].

1.5. Середня кривина шорсткої поверхні у вершині виступів висотою ε'_1 .

1.5.1. Анізотропна поверхня [1, 6]:

$$\begin{aligned} EK_{sum}(\varepsilon'_1) = & -m_{22}^{1/2} \left\{ \frac{m_{00}^{1/2} m_{22}^{5/2}}{4D\pi^3 \Delta^{1/2}} \times \right. \\ & \times \exp \left[-\frac{\Delta_2 m_{00}}{2\Delta_{12}} (\varepsilon'_1)^2 \right] \int_{-\infty}^0 t \exp(A_1 t^2 + A_7 \varepsilon'_1 t) dt \times \\ & \times \int_0^{-t} (t^2 - \rho^2) \rho d\rho \int_0^{2\pi} \exp[A_4 \rho^2 \cos^2 \varphi + \\ & + A_5 \rho^2 \cos \varphi \cdot \sin \varphi + A_6 \rho^2 \sin^2 \varphi + \\ & + (A_2 t + A_8 \varepsilon'_1) \rho \cos \varphi + (A_3 t + A_9 \varepsilon'_1) \times \\ & \times \rho \sin \varphi] d\varphi \Big/ \left(\frac{1}{4} D^{-1} \pi^{-3} \Delta^{-1/2} m_{00}^{1/2} m_{22}^{5/2} \times \right. \\ & \times \exp \left[-\frac{\Delta_2 m_{00}}{2\Delta_{12}} (\varepsilon'_1)^2 \right] \int_{-\infty}^0 \exp(A_1 t^2 + A_7 \varepsilon'_1 t) dt \times \\ & \times \int_0^{-t} (t^2 - \rho^2) \rho d\rho \int_0^{2\pi} \exp[A_4 \rho^2 \cos^2 \varphi + \\ & + A_5 \rho^2 \cos \varphi \sin \varphi + A_6 \rho^2 \sin^2 \varphi + (A_2 t + \\ & + A_8 \varepsilon'_1) \rho \cos \varphi + (A_3 t + A_9 \varepsilon'_1) \rho \sin \varphi] d\varphi \Big\}. \end{aligned} \quad (17)$$

1.5.2. Ізотропна поверхня [16]:

$$EK_{sum}(\varepsilon'_1) = \sqrt{\frac{m_4}{3}} \cdot \frac{J_3(\varepsilon'_1) - 2J_1(\varepsilon'_1) + 2J_5(\varepsilon'_1)}{J_2(\varepsilon'_1) - 2J_0(\varepsilon'_1) + 2J_4(\varepsilon'_1)},$$

де J_0, \dots, J_5 – функції параметрів ε'_1 і α [16]:

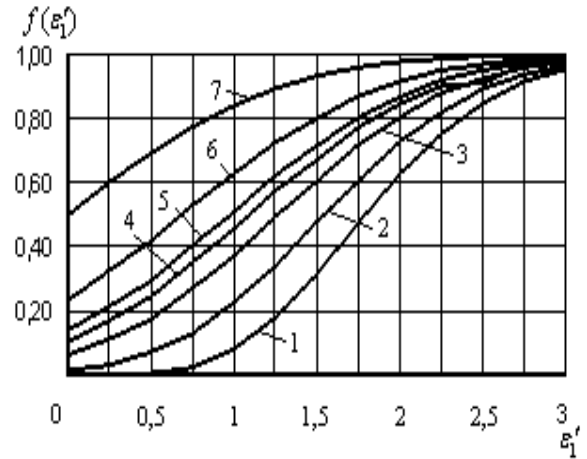


Рис. 2. Залежність функції розподілу $f(\varepsilon'_1)$ висот вершин ізотропної шорсткої поверхні, змодельованої випадковим полем, від безрозмірної (нормованої) висоти вершини ε'_1 для параметра широкосмугастості спектру СЩ-поверхні α : 1 – $\alpha=1,5$; 2 – $\alpha=2$; 3 – $\alpha=3$; 4 – $\alpha=4$; 5 – $\alpha=5$; 6 – $\alpha=10$; 7 – $\alpha \rightarrow \infty$.

$$\begin{aligned} J_0 &= \sqrt{\frac{\pi}{2C_1}} \exp \left[-\frac{(\varepsilon'_1)^2}{2} \right] (1 + \operatorname{erf} \beta); \\ J_1 &= \frac{1}{C_1} \left\{ \exp[-C_1 (\varepsilon'_1)^2] + \beta \sqrt{\pi} \exp \left[-\frac{(\varepsilon'_1)^2}{2} \right] (1 + \operatorname{erf} \beta) \right\}; \\ J_2 &= \sqrt{\frac{2}{C_1^3}} \left\{ \beta \exp[-C_1 (\varepsilon'_1)^2] + \sqrt{\pi} \exp \left[-\frac{(\varepsilon'_1)^2}{2} \right] \times \right. \\ & \times (1 + \operatorname{erf} \beta) (\beta^2 + 1/2) \Big\}; \\ J_3 &= \frac{2}{C_1^2} \left\{ \exp[-C_1 (\varepsilon'_1)^2] (1 + \beta^2) + \sqrt{\pi} \exp \left[-\frac{(\varepsilon'_1)^2}{2} \right] \times \right. \\ & \times (1 + \operatorname{erf} \beta) (\beta^3 + 3\beta/2) \Big\}; \\ J_4 &= \sqrt{\frac{\pi}{2(1+C_1)}} \exp \left[-\frac{\alpha (\varepsilon'_1)^2}{2(\alpha-1)} \right] (1 + \operatorname{erf} \gamma); \\ J_5 &= \frac{1}{C_1 + 1} \left\{ \exp[-C_1 (\varepsilon'_1)^2] + \gamma \sqrt{\pi} (1 + \operatorname{erf} \gamma) \times \right. \\ & \times \exp \left[-\frac{\alpha (\varepsilon'_1)^2}{2(\alpha-1)} \right] \Big\}. \end{aligned}$$

Цей же результат за [1, 6]:

$$\begin{aligned} EK_{sum}(\varepsilon'_1) = & \sqrt{\frac{m_4}{3}} \times \\ & \times \left[\frac{\frac{\varepsilon'_1}{C_1} \sqrt{\frac{3}{\alpha}} J_0 + \left(\frac{2}{C_1} + \frac{3(\varepsilon'_1)^2}{\alpha} - 2 \right) J_1 + 2J_3}{\left(\frac{1}{C_1} - 2 \right) J_0 + \varepsilon'_1 \sqrt{\frac{3}{\alpha}} J_1 + 2J_2} \right]. \end{aligned} \quad (18)$$

Граничні залежності для $\bar{K}_{sum}(\varepsilon'_1)$ [16]:

$$\bullet \text{ при } \alpha \rightarrow 1,5 \left. \begin{aligned} \bar{K}_{sum}(\varepsilon'_1) &= \varepsilon'_1 \sqrt{\frac{2}{3} m_4}, & \varepsilon'_1 \geq 0 \\ &0, & \varepsilon'_1 < 0 \end{aligned} \right\} (19)$$

$$\bullet \text{ при } \alpha \rightarrow \infty \quad \bar{K}_{sum}(\varepsilon'_1) = \frac{8}{3} \sqrt{\frac{m_4}{\pi}}. \quad (20)$$

На рис. 3 приведена залежність сподівання значення безрозмірної (нормованої) середньої кривини ізотропної шорсткої поверхні у вершині $\bar{K}_m / \sqrt{m_4}$ від безрозмірної (нормованої) висоти ε'_1 та параметра широкосмугастости спектру α .

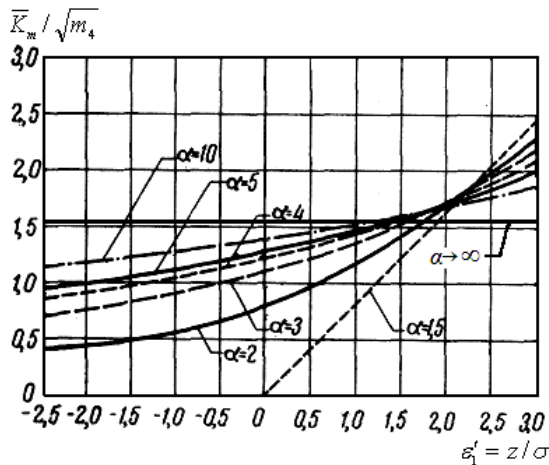


Рис. 3. Сподіване значення безрозмірної нормованої середньої кривини ізотропної шорсткої поверхні, змодельованої випадковим полем, у вершині нано- чи мікронерівностей від безрозмірної (нормованої) висоти для параметра широкосмугастости спектру СЩ-поверхні $\alpha=1,5; 2; 3; 4; 5; 10; \infty$ [16].

1.6. Градієнт випадкової шорсткої поверхні визначається за [1, 7, 13, 16].

1.6.1. Анізотропна поверхня:

$$Eq_{sum} = \sqrt[4]{\frac{4\Delta_1}{\pi^2}} \exp\left(\frac{\eta_1}{2}\right) E_1\left(\sqrt{1 - \exp(-2\eta_1)}\right), \quad (21)$$

де зворотній гіперболічний косинус [46]:

$$\eta_1 = \text{Arch} \frac{M_2}{2\sqrt{\Delta_1}},$$

де $\frac{M_2}{2\sqrt{\Delta_1}} \geq 1$;

$E_1(x)$ – повний еліптичний інтеграл Лежандра 2-го роду.

1.6.2. Для ізотропної поверхні [1] $\Delta_1 = m_2^2$; $M_2 = 2m_2$; $\eta_1 = 0$, тоді вираз (21) набуде вигляду [1, 7, 16]:

$$Eq_{sum} = \sqrt{\frac{\pi m_2}{2}}. \quad (22)$$

2. Опис профілограми випадкових процесів і полів шорсткої поверхні.

2.1. Автокореляційна функція (АКФ) профілограми. За [16], якщо профілограма поверхні вимірюється у довільному напрямку «зрізу» (перерізу) $\theta = \theta_i$, то висота $z(x, y)$ виступів профілограми залежить лише від відстані r точки профіля поверхні від начала координат (x, y) . Тоді, автокореляційна функція профілограми в площині $\theta = \theta_i$ за [16] визначається виразом:

$$R_{\theta_i}(r) = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{2L} \int_{-L}^L z(r_1) z(r_1 + r) dr_1. \quad (23)$$

2.2. Спектральна щільність (СЩ) профілограми. СЩ профілограми вимірної шорсткоти поверхні так визначається за перетворенням Фур'є [16]:

$$\Phi_{\theta_i}(k') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} R_{\theta_i}(r) \exp(-ik'r) du, \quad (24)$$

де індекс « θ_i » відносить статистичну характеристику до профілограми.

2.3. Співвідношення між спектральними щільностями поверхні (Φ) та її профілограми (Φ_{θ_i}) визначається за [41]:

$$\Phi_{\theta_i}(k') = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(k_x, k_y) dl, \quad (25)$$

де $l = \sqrt{(k_x^2 + k_y^2 - (k')^2)}$. (26)

За [16] співвідношення (25) має таке тлумачення (рис. 4): точка P на площині хвильових чисел має координати $P(k'\sin\theta_0; k'\cos\theta_0)$, що відповідає хвилям з хвильовим числом k' у напрямку «зрізу» профілограми шорсткої поверхні, при цьому пряма лінія NPR , яка перпендикулярна OP , уявляє собою геометричне місце тих точок площини хвильових чисел, для яких проекція хвильового вектора на пряму

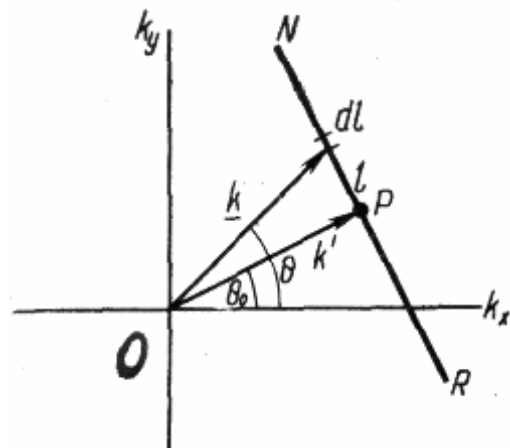


Рис. 4. Означення спектральної щільності (СЩ) профілограми, вимірної у довільному напрямку θ_i по СЩ-поверхні [16].

лінію ОР має довжину \mathbf{k}' [таким чином, будь-яка хвиля, для якої кінець хвильового вектора лежить на прямій NPR, має хвильове число \mathbf{k}' у напрямку ОР, тоді пряма лінія NPR уявляє собою шлях інтегрування у виразі (25)].

2.4. Моменти спектральної щільності профілограми шорсткої поверхні за [16] визначаються так:

$$m_{n\theta_i} = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{\theta_i}(k') (k')^n dk'. \quad (27)$$

Моменти СЩ анізотропної поверхні \mathbf{m}_{pq} та СЩ її профілограми пов'язані між собою такими залежностями [41] на основі виразів (7), (25), (27):

$$m_{n\theta_i} = m_{n0} \cos^n \theta_i + C_1^n m_{n-1,1} \cos^{n-1} \theta_i \sin \theta_i + C_2^n m_{n-2,2} \cos^{n-2} \theta_i \sin^2 \theta_i + \dots + m_{0n} \sin^n \theta_i, \quad (28)$$

$$\text{де } C_m^n = \frac{n!}{m!(n-m)!}. \quad (29)$$

Для ізотропної поверхні на підставі (7) і (28) можна отримати співвідношення (10).

2.5. Вибіркова аналіза випадкових ізотропних поверхонь.

2.5.1. Якщо виміряна профілограма ізотропної випадкової поверхні у довільному напрямку, то за [16] її АКФ можна розрахувати за (23), а за (24) – розрахувати СЩ профілограми і за формулою (27) – розрахувати моменти \mathbf{m}_0 , \mathbf{m}_2 , \mathbf{m}_4 .

2.5.2. За Лонге-Гігінсом [41] ця процедура спрощена:

1) Розраховується щільність нулів $\mathbf{D}_{zero, \theta}$ (перетин профілограми зі середньою арифметичною лінією) та екстремумів (максимумів + мінімумів профілограми шорсткої випадкової поверхні) за формулами [41]:

$$D_{zero, \theta} = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{m_2}{m_0}}; \quad (30)$$

$$D_{extr, \theta} = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{m_4}{m_2}}, \quad (31)$$

де індекс « θ » вказує, що статистична характеристика відноситься до профілограми, а не означає анізотропію (за профілограмою розраховують за МНК $\sigma = \sqrt{m_0}$).

2) Після цього визначають \mathbf{m}_2 за (30) та \mathbf{m}_4 за (31), підраховавши кількість «нулів» та «екстремумів» на одиницю базової довжини профілограми [16, 41]:

$$m_2 = \pi^2 \sigma^2 (D_{zero, \theta})^2 = \pi^2 m_0 (D_{zero, \theta})^2; \quad (32)$$

$$m_4 = \pi^4 \sigma^2 (D_{zero, \theta})^2 (D_{extr, \theta})^2 = \pi^4 m_0 (D_{zero, \theta})^2 (D_{extr, \theta})^2. \quad (33)$$

2.5.3. Параметр широкосмугастості спектру α визначається за (12):

$$\alpha = \frac{m_0 m_4}{m_2^2} = \left(\frac{D_{extr, \theta}}{D_{zero, \theta}} \right)^2. \quad (34)$$

2.5.4. З-за симетрії щільність піків (максимумів) профілограми дорівнює половині відповідної щільності екстремумів [16]:

$$D_{peak, \theta} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{m_4}{m_2}}. \quad (35)$$

За (32), (33) отримаємо:

$$D_{peak, \theta} = \frac{1}{2} D_{extr, \theta}. \quad (36)$$

За формулою (49) для щільності вершин шорсткої випадкової поверхні маємо вираз [16]:

$$D_{sum} = \frac{1}{6\pi\sqrt{3}} \left(\frac{m_4}{m_2} \right), \quad (37)$$

тоді, порівнюючи (35) з (37), отримаємо співвідношення між щільностями вершин поверхні \mathbf{D}_{sum} та її профілограми \mathbf{D}_{peak} :

$$D_{sum} = \frac{2\pi \cdot D_{peak}^2}{3\sqrt{3}} \approx 1,2092 D_{peak}^2 = \frac{\pi \cdot D_{extr}^2}{6\sqrt{3}} \approx 0,3023 \cdot D_{extr}^2.$$

Сучасні прилади дозволяють отримувати вихідний сигнал \mathbf{m}_0 , \mathbf{m}_2 , \mathbf{m}_4 .

2.5.5. Певними недоліками методу Лонге-Гігінса [41] по визначенню $\mathbf{D}_{zero, \theta}$; $\mathbf{D}_{extr, \theta}$; \mathbf{m}_2 , \mathbf{m}_4 ; α ; \mathbf{D}_{peak} ; \mathbf{D}_{sum} полягає у тому, що сигнал, який подолав фільтр високих частот, за профілограмою містить низькочастотні компоненти (тобто, які містять малі хвильові числа) – піки (максимуми), западини (мінімуми), перетини нульового рівня, а високочастотні компоненти (тобто, які містять великі хвильові числа) Φ_0 будуть відфільтровані і, навпаки, сигнал, який подолав фільтр низьких частот за профілограмою містить лише великі піки, западини і перетини нульового рівня [16].

2.5.6. Щільність ймовірностей розподілу висот піків профілограми (максимумів) ізотропної випадкової поверхні отримано в [47] за [48]:

$$p_{peak}(\varepsilon'_1) = \sqrt{\frac{\alpha-1}{2\pi\alpha}} \left\{ \exp\left[-\frac{\alpha(\varepsilon'_1)^2}{2(\alpha-1)}\right] + \varepsilon'_1 \sqrt{\frac{\pi}{2(\alpha-1)}} \exp\left[-\frac{(\varepsilon'_1)^2}{2}\right] \times \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\varepsilon'_1}{\sqrt{2(\alpha-1)}}\right) \right] \right\}, \quad (38)$$

де $\alpha = \frac{m_0 m_4}{m_2^2}$; $1 \leq \alpha < \infty$.

Фізичний зміст параметра α для профілограми відповідає α для ізотропної випадкової поверхні: малі значення α відповідають вузькосмуговому спектру, а великі значення α – широкосмуговому спектру [16]. Але для випадкового процесу, що представляє профілограму ізотропної випадкової шорсткої поверхні, можливі лише значення $\alpha > 1,5$ [16].

Для граничних значень α вираз для p_{peak} має такий вигляд [16]:

$$\bullet \alpha=1,0 \quad p_{peak}(\varepsilon'_1) = \begin{cases} \varepsilon'_1 \exp\left[-\frac{(\varepsilon'_1)^2}{2}\right], & \varepsilon'_1 \geq 0 \\ 0, & \varepsilon'_1 < 0 \end{cases} \quad (39)$$

$$\bullet \alpha \rightarrow \infty \quad p_{peak}(\varepsilon'_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\varepsilon'_1)^2}{2}\right] \quad (40)$$

[це відповідає (15) для $p_{sum}(\varepsilon'_1)$].

На рис. 5 показані графіки функції $p_{peak} = f(\varepsilon'_1)$ – щільності ймовірностей висот піків профілограми від нормованої величини ε'_1 , яка змінюється від $-2,5$ до $+3,0$, для значень параметра широкосмугастости спектру $\alpha=1; 1,5; 2; 3; 10; \infty$ [16].

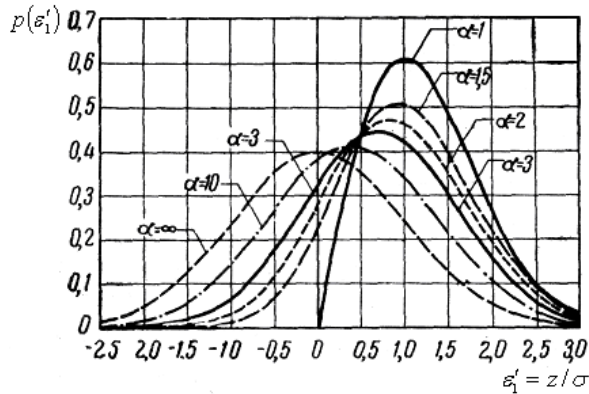


Рис. 5. Залежність щільностей ймовірностей розподілу висот піків профілограми шорсткої ізотропної поверхні від безрозмірної (нормованої) висоти для параметра широкосмугастости спектру профілограми $\alpha=1; 1,5; 2; 3; 10; \infty$ [16].

2.5.7. Функція розподілу висот піків профілограми ізотропної поверхні за [16] має вигляд:

$$f_{peak}(\varepsilon'_1) = \int_{-\infty}^{\varepsilon'_1} p_{peak}(\varepsilon'_1) d\varepsilon'_1, \quad (41)$$

де $0 \leq f(\varepsilon'_1) \leq 0,6$ при $-3,5 \leq \varepsilon'_1 \leq +3,5$ та $1 \leq \alpha < \infty$.

На рис. 6 показані залежності функції розподілу висот піків профілограми $f_{peak}(\varepsilon'_1)$ шорсткої ізотропної поверхні від нормованої висоти ε'_1 , яка змінюється від 0 до 3,0 для значень параметра широкосмугастости спектру $\alpha=1,0; 1,5; 2; 3; 4; 5; 10; \infty$.

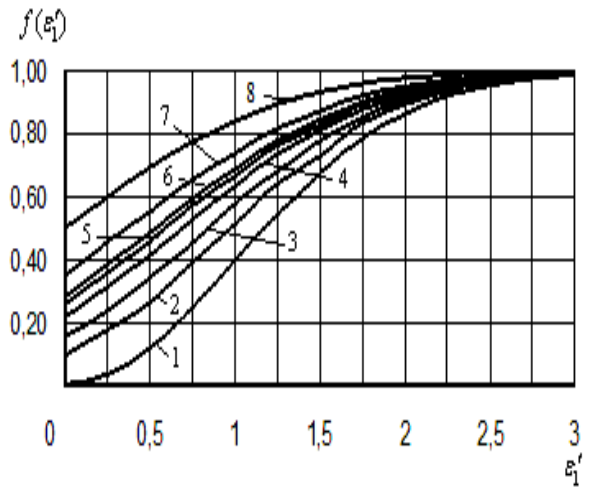


Рис. 6. Залежність функції розподілу висот піків профілограми шорсткої ізотропної поверхні від безрозмірної (нормованої) висоти для параметра широкосмугастости спектру профілограми $\alpha: 1 - \alpha=1,0; 2 - \alpha=1,5; 3 - \alpha=2; 4 - \alpha=3; 5 - \alpha=4; 6 - \alpha=5; 7 - \alpha=10; 8 - \alpha \rightarrow \infty$.

2.5.8. Кривина піків профілограми ізотропної поверхні.

Вираз для сподіваного значення середньої кривини піків профілограми ізотропної поверхні, отриманий аналогічно $E\bar{K}_{sum}(\varepsilon'_1)$ (18), за [1, 6, 16] має вигляд:

$$E\bar{K}_{peak}(\varepsilon'_1) = \sqrt{m_4} \sqrt{\frac{2(\alpha-1)}{\alpha}} \times \left\{ \left[\frac{\varepsilon'_1}{\sqrt{2(\alpha-1)}} + \sqrt{\pi} \exp\left[\frac{(\varepsilon'_1)^2}{2(\alpha-1)}\right] \times \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\varepsilon'_1}{\sqrt{2(\alpha-1)}}\right) \right] \left[\frac{(\varepsilon'_1)^2 + (\alpha-1)}{2(\alpha-1)} \right] \right] / \left[\left(1 + \frac{\varepsilon'_1 \sqrt{\pi}}{\sqrt{2(\alpha-1)}} \right) \exp\left[\frac{(\varepsilon'_1)^2}{2(\alpha-1)}\right] \times \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\varepsilon'_1}{\sqrt{2(\alpha-1)}}\right) \right] \right] \right\}. \quad (42)$$

На рис. 7 показані залежності безрозмірних (нормованих) середніх кривин піків профілограми ізотропної поверхні $E\bar{K}_{peak}(\varepsilon'_1)$ від безрозмірної (нормованої) висоти ε'_1 , яка змінюється від $-2,5$ до $+3,0$ для значень параметра широкосмугастости спектру $\alpha=1; 1,5; 2; 3; 4; 5; 10; \infty$ [16].

2.6. Порівняння властивостей ізотропної шорсткої поверхні та її профілограми.

Найяк [16] розглянув методику знаходження моментів спектральної щільності ізотропної поверхні за однією профілограмою, яка виміряна

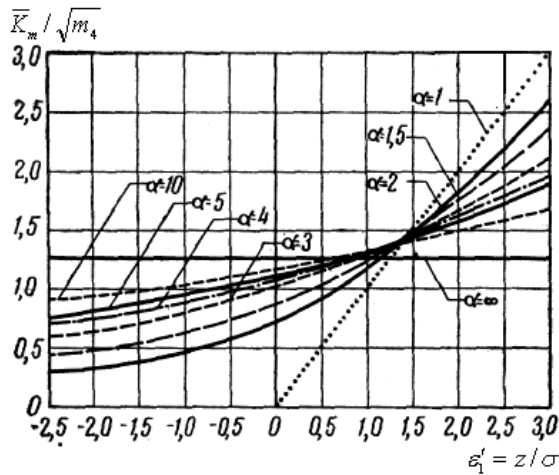


Рис. 7. Сподіване значення безрозмірної нормованої середньої кривини піків профілограми шорсткої ізотропної поверхні у вершині від безрозмірної (нормованої) висоти для параметра широкосмугастости спектру профілограми $\alpha=1$; 1,5; 2; 3; 4; 5; 10; ∞ [16].

у довільному напрямку, а також показав відмінності щільності ймовірностей висот вершин поверхні і піків профілограми від очікуваних значень, кривин вершин поверхні та кривин піків профілограми.

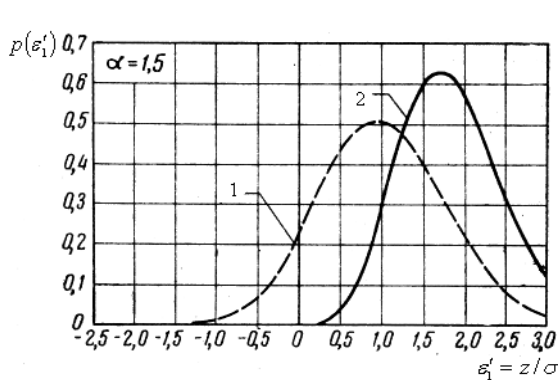
Крім того, у [16] показана відмінність характеристик шорсткості ізотропної поверхні від характеристик її профілограми.

Порівняння щільності ймовірностей розподілу висот піків профілограми (1) та вершин шорсткої ізотропної поверхні (2) для $\alpha=1,5$ (а), $\alpha=5$ (б), $\alpha=10$ (в), $\alpha \rightarrow \infty$ (г) приведені на рис. 8. Порівняння сподіваних значень кривин піків профілограми (1) та вершин шорсткої ізотропної поверхні (2) для $\alpha=1,5$ (а), $\alpha=5$ (б), $\alpha=10$ (в), $\alpha \rightarrow \infty$ (г) приведені на рис. 9.

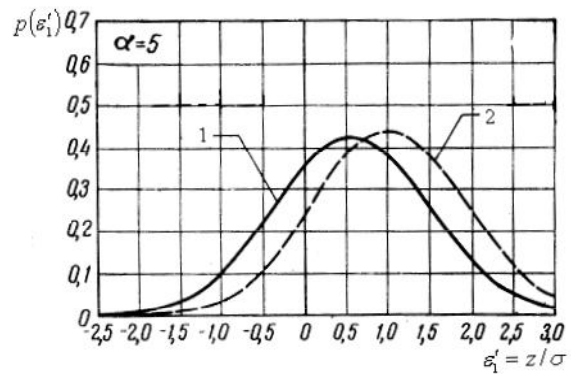
Порівняння сподіваних значень функцій розподілу висот піків профілограми (1) та вершин шорсткої ізотропної поверхні (2) для $\alpha=1,5$ (а); $\alpha=5$ (б); $\alpha=10$ (в); $\alpha \rightarrow \infty$ (г) приведені на рис. 10.

Як видно з рис. 8, 9, 10, є значна статистична різниця між даними профілограми та поверхні, яка зростає по мірі зміни параметра широкосмугастости α від ∞ до 1,5. Встановлена відмінність статистичних характеристик поверхні та профілограми ймовірно суттєва і для анізотропної поверхні та буде зростати при переході від ізотропної до анізотропної моделі.

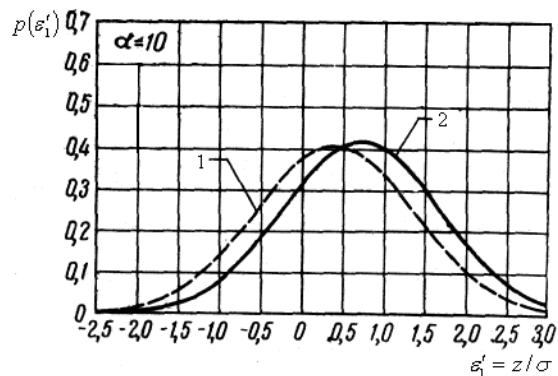
Як буде показано далі, наприклад, параметр широкосмугастости спектру α для поверхонь тертя металу і карбопластика дорівнював в основному 2,5–6,0 і не перевищував 15–20, а максимальне викривлення поверхні профілограмою спостерігається при $\alpha=1,5$ (при $\alpha \rightarrow \infty$ це викривлення відсутнє). Таким чином, вивчення навіть ізотропних шорстких поверхонь за допомогою лише параметрів її профілограми несе за собою значні неправдиві результати.



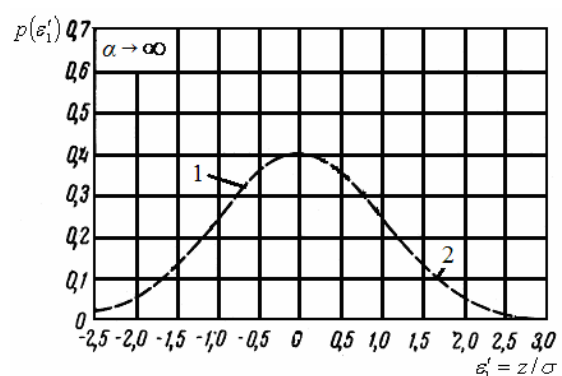
а



б



в



г

Рис. 8. Порівняння залежностей щільності ймовірностей розподілу висот піків профілограми (1) та висот вершин шорсткої ізотропної поверхні (2) для $\alpha=1,5$ (а); $\alpha=5$ (б); $\alpha=10$ (в); $\alpha \rightarrow \infty$ (г) [16].

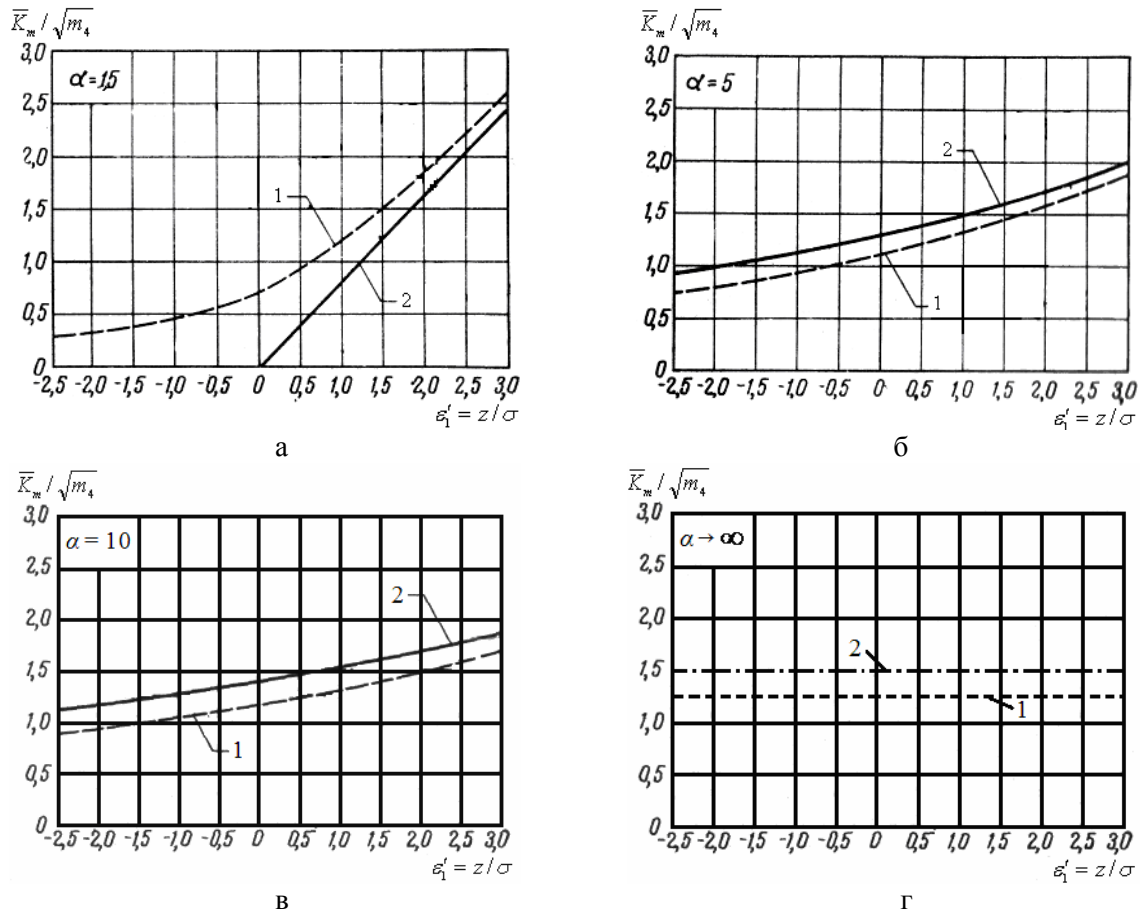


Рис. 9. Порівняння сподіваних значень кривин піків профілограми (1) та вершин ізотропної шорсткої поверхні (2) для $\alpha=1,5$ (а); $\alpha=5$ (б); $\alpha=10$ (в); $\alpha \rightarrow \infty$ (г) [16].

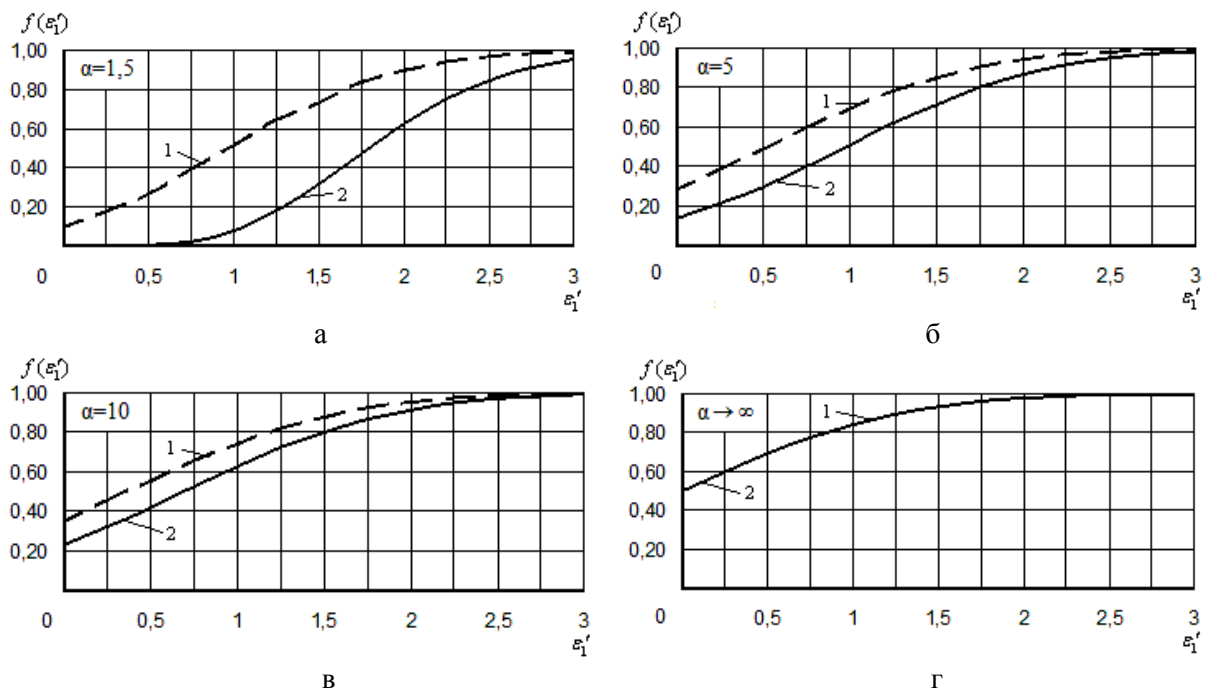


Рис. 10. Порівняння сподіваних значень функцій розподілу висот піків профілограми (1) та вершин ізотропних шорстких поверхонь (2), змодельованих випадковим полем, від безрозмірної (нормованої) висоти для значень параметра широкосмугастості спектру $\alpha=1,5$ (а); $\alpha=5$ (б); $\alpha=10$ (в); $\alpha \rightarrow \infty$ (г).

З рис. 8 видно, що профілограма спотворює поверхню: вона вказує на значно менше число високих піків і значно більше число низьких піків порівняно з тими вершинами (піками), які правдиво має поверхня (викривлення максимальне для $\alpha=1,5$, а при $\alpha \rightarrow \infty$ – відсутнє) [16]. Причина спотворення полягає у тому, що сигнал профілометра з набагато більшою ймовірністю проходить по схилу вершини, ніж по самій вершині, внаслідок чого на профілограмі з'являється пік меншої висоти, ніж це має місце на відповідній вершині поверхні [16].

Як видно з рис. 9, на профілограмі спостерігається викривлення властивостей кривини ізотропної шорсткої поверхні, але при $\alpha > 2,5$ це викривлення мале, а при $\alpha \leq 2,5$ сподівана кривина піків профілограми виявляється більшою, а при $\alpha > 2,5$ меншою, ніж у вершинах поверхні.

Як видно з рис. 10, число вершин поверхні з висотою більше $+3\sigma = +3\sqrt{m_0}$ значно перевищує те число, що виміряне профілограмою, якщо вилучити випадок $\alpha \rightarrow \infty$ [16].

2.7. Кутовий коефіцієнт профілограми ізотропної шорсткої поверхні.

1. Нехай профілограма виміряна у напрямках x та y . Сумісна щільність ймовірностей змінних ε_1 та ε_2 , ε_1 та ε_3 за [16] дорівнює:

• за напрямком x

$$p(\varepsilon_1, \varepsilon_2) = p(\varepsilon_1)p(\varepsilon_2); \quad (43)$$

• за напрямком y

$$p(\varepsilon_1, \varepsilon_3) = p(\varepsilon_1)p(\varepsilon_3), \quad (44)$$

де $\varepsilon_1 = z$; $\varepsilon_2 = \frac{\partial z}{\partial x}$; $E(\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2) = 0$; $\varepsilon_3 = \frac{\partial z}{\partial y}$;

$$E(\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_3) = 0.$$

З (43), (44) витікає, що кутові коефіцієнти поверхні в певному напрямку і висоти поверхні у відповідних точках статистично незалежні [16].

2. За методом [1, 6, 16] знаходимо:

• за напрямком x

$$p(\varepsilon_2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi m_2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_2^2}{2m_2}\right); \quad (45)$$

• за напрямком y

$$p(\varepsilon_3) = \frac{1}{\sqrt{2\pi m_2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_3^2}{2m_2}\right). \quad (46)$$

З виразів (45), (46) знайдено [16] сподіване значення модуля кутового коефіцієнта $E|\varepsilon_2|$ та $E|\varepsilon_3|$ профілограми при довільній висоті [16]:

• за напрямком x

$$E|\varepsilon_2| = \sqrt{\frac{2}{\pi m_2}} \int_0^\infty \varepsilon_2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_2^2}{2m_2}\right) d\varepsilon_2 = \sqrt{\frac{2m_2}{\pi}}; \quad (47)$$

• за напрямком y

$$E|\varepsilon_3| = \sqrt{\frac{2}{\pi m_2}} \int_0^\infty \varepsilon_3 \exp\left(-\frac{\varepsilon_3^2}{2m_2}\right) d\varepsilon_3 = \sqrt{\frac{2m_2}{\pi}}. \quad (48)$$

Порівнюючи сподіване значення середнього градієнта ізотропної поверхні [16]:

$$E\zeta_{sum} = \int_0^\infty \zeta p(\zeta) d\zeta = \sqrt{\frac{\pi m_2}{2}} \quad (49)$$

(нормоване значення $\zeta_{sum}/\sqrt{m_2} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \approx 1,2533 =$

const) з виразами для кутового коефіцієнта профілограми ізотропної поверхні (47), (48) знаходимо, що сподіване значення середнього кутового коефіцієнта профілограми [16]:

$$E\zeta_{peak} = \frac{\pi}{2} E|\varepsilon_2| = \frac{\pi}{2} |\varepsilon_3| \quad (50)$$

завжди менше середнього значення градієнта ізотропної поверхні:

$$|E\zeta_{peak}| < |E\zeta_{sum}|. \quad (51)$$

II. Методологічна частина

2.1. Для аналізу анізотропної поверхні необхідно визначити дев'ять моментів СЦ [16]:

нульового порядку – \mathbf{m}_{00} ;

другого порядку – $\mathbf{m}_{20}, \mathbf{m}_{02}, \mathbf{m}_{11}$;

четвертого порядку – $\mathbf{m}_{13}, \mathbf{m}_{22}, \mathbf{m}_{31}, \mathbf{m}_{04}, \mathbf{m}_{40}$.

З цією метою на поверхні тертя довільно вибирали нульовий напрямок, який не співпадав з напрямком слідів технологічної обробки, напрямком ковзання та інших напрямків технологічних чи природних впливів, і знімали профілограми в непаралельних перерізах $\theta_i = \theta_j, i \neq j$. Тоді можна записати для 3-х моментів СЦ профілограми \mathbf{n} співвідношень (28):

• для моменту нульового порядку – \mathbf{n} співвідношень виду: $m_{0\theta_i} = m_{00}$, де $i = 1, \dots, n$; (52)

• для моментів другого порядку – \mathbf{n} співвідношень виду:

$$m_{2\theta_i} = m_{20} \cos^2 \theta_i + 2m_{11} \cos \theta_i \sin \theta_i + m_{02} \sin^2 \theta_i, \quad (53)$$

де $i = 1, \dots, n$, причому будь-які три із \mathbf{n} рівнянь (53) лінійно незалежні;

• для моментів четвертого порядку – \mathbf{n} співвідношень виду:

$$m_{4\theta_i} = m_{40} \cos^4 \theta_i + 4m_{31} \cos^3 \theta_i \times \sin \theta_i + 6m_{22} \cos^2 \theta_i \sin^2 \theta_i + 4m_{13} \times \cos \theta_i \sin^3 \theta_i + m_{04} \sin^4 \theta_i, \quad (54)$$

де $i = 1, \dots, n$, причому будь-які п'ять із \mathbf{n} рівнянь (54) лінійно незалежні.

Таким чином, для визначення характеристик анізотропної поверхні необхідно зняти п'ять профілограм, виміряних в непаралельних напрямках, наприклад, $\theta_i=0^0; 30^0; 45^0; 60^0; 90^0$. Для кожного напрямку визначаємо три моменти $m_{0\theta_i}, m_{2\theta_i}, m_{4\theta_i}$ і, застосовуючи метод найменших квадратів (МНК) для обробки інформації, отримуємо формули:

$$m_{00} = \frac{1}{5}(m_{0,0^0} + m_{0,30^0} + m_{0,45^0} + m_{0,60^0} + m_{0,90^0}); \quad (55)$$

$$m_{20} = \frac{1}{10} \left[6m_{2,0^0} + \left(7 + \frac{5}{\sqrt{3}}\right) m_{2,30^0} - (1 + 2\sqrt{3}) \times \right. \\ \left. \times m_{2,45^0} - (3 + \sqrt{3}) m_{2,60^0} + \left(1 + \frac{4}{\sqrt{3}}\right) m_{2,90^0} \right]; \quad (56)$$

$$m_{11} = \frac{1}{10} \left[-\left(\frac{3}{2} + 2\sqrt{3}\right) m_{2,0^0} - (2 - \sqrt{3}) m_{2,30^0} + \right. \\ \left. + (7 + 2\sqrt{3}) m_{2,45^0} - (2 - \sqrt{3}) m_{2,60^0} - \right. \\ \left. - \left(\frac{3}{2} + 2\sqrt{3}\right) m_{2,90^0} \right]; \quad (57)$$

$$m_{02} = \frac{1}{10} \left[\left(1 + \frac{4}{\sqrt{3}}\right) m_{2,0^0} - (3 + \sqrt{3}) m_{2,30^0} - \right. \\ \left. - (1 + 2\sqrt{3}) m_{2,45^0} + \left(7 + \frac{5}{\sqrt{3}}\right) m_{2,60^0} + 6m_{2,90^0} \right]; \quad (58)$$

$$m_{40} = m_{4,0^0}; \quad (59)$$

$$m_{31} = -\left(\frac{1}{4} + \frac{1}{\sqrt{3}}\right) m_{4,0^0} + (1 + \sqrt{3}) m_{4,30^0} - \\ - \left(\frac{3}{2} + \sqrt{3}\right) m_{4,45^0} + \left(1 + \frac{1}{\sqrt{3}}\right) m_{4,60^0} - \frac{1}{4} m_{4,90^0}; \quad (60)$$

$$m_{22} = \frac{4\sqrt{3} + 3}{18} m_{4,0^0} - \frac{8\sqrt{3} + 12}{9} m_{4,30^0} + \\ + \frac{8 + 4\sqrt{3}}{3} m_{4,45^0} - \frac{8\sqrt{3} + 12}{9} m_{4,60^0} + \\ + \frac{4\sqrt{3} + 3}{18} m_{4,90^0}; \quad (61)$$

$$m_{13} = -\frac{1}{4} m_{4,0^0} + (1 + \sqrt{3}) m_{4,30^0} - \\ - \left(\frac{3}{2} + \sqrt{3}\right) m_{4,45^0} + (1 + \sqrt{3}) m_{4,60^0} - \\ - \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{\sqrt{3}}\right) m_{4,90^0}; \quad (62)$$

$$m_{04} = m_{4,90^0}. \quad (63)$$

2.2. Для ізотропної поверхні знаходили моменти нульового \mathbf{m}_0 , другого \mathbf{m}_2 і четвертого \mathbf{m}_4 порядків за методом [16, 41], визначивши щільність нулів \mathbf{D}_0 і екстремумів (мінімумів і максимумів) \mathbf{D}_{extr} за профілограмою, виміряної в одному напрямку, яке не співпадає з напрямком ковзання та направленням обробки поверхні:

$$m_0 = m_{00}; \quad (64)$$

$$m_2 = m_0 (\pi D_{0,\theta})^2; \quad (65)$$

$$m_4 = m_0 (\pi^2 D_{0,\theta} D_{extr,\theta})^2. \quad (66)$$

Так як $\mathbf{m}_0 = \sigma^2$, то безпосереднім вимірюванням середньоарифметичного відхилення профілю поверхні R_a , визначаємо середньогогеометричне відхилення профілю поверхні:

$$\sigma = \sqrt{\sigma^2} = R_q = R_a \sqrt{\frac{\pi}{2}}. \quad (67)$$

2.3. Використовуючи метод [16, 41] визначаємо моменти СЩ профілограми:

$$m_{00} = \sigma^2 = \frac{1}{n} \frac{\pi}{2} \sum_{i=1}^n R_{a\theta_i}^2; \quad (68)$$

$$m_{2\theta_i} = m_{00} (\pi D_{0,\theta_i})^2; \quad (69)$$

$$m_{4\theta_i} = m_{00} (\pi^2 D_{0,\theta_i} D_{extr,\theta_i})^2, \quad (70)$$

що дозволяє розрахувати моменти СЩ поверхні.

2.4. Частина експериментальних даних анізотропних поверхонь отримана вимірюванням параметрів R_a, D_0, D_{extr} у дванадцяти непаралельних перерізах, які задані співвідношеннями $\theta_i = 15^0 (i-1), i=1, \dots, 12$. У цьому випадку \mathbf{m}_{00} визначали за (68). Величини моментів другого порядку СЩ профілограми за напрямками, які розраховували за (69), використовували для розрахунків спектральних моментів другого порядку:

$$m_{2-j,j} = \frac{2}{\pi} \int_0^\pi m_2(\theta) C_{2-j,j}(\theta) d\theta, \quad j = 0, 1, 2. \quad (71)$$

Після розрахунків скоригованих значень моментів другого порядку за напрямками (53), використовуючи (70), знаходили моменти четвертого порядку:

$$m_{4\theta_i} = m_{2\theta_i} (\pi D_{extr,\theta_i})^2, \quad i = 1, \dots, 12, \quad (72)$$

і далі знаходили спектральні моменти четвертого порядку:

$$m_{4-j,j} = \frac{2}{\pi} \int_0^\pi m_4(\theta) C_{4-j,j}(\theta) d\theta, \quad j = 0, 1, 2, 3, 4. \quad (73)$$

2.5. Для статистичної характеристики анізотропної поверхні використовували дев'ять моментів m_{pq} спектральної щільності, але ці моменти СЩ залежать від орієнтації системи координат.

2.6. При $p+q \leq 4$ існує сім інваріантних комбінацій цих моментів [16]. Для характеристики анізотропної поверхні будемо використовувати наступні сім інваріантних комбінацій моментів

СЩ, які не залежать від орієнтації системи координат:

інваріанти нульового порядку:

$$M_0 = m_{00}; \quad (74)$$

інваріанти другого порядку:

$$M_2 = m_{02} + m_{20}; \quad (75)$$

$$M_3 = m_{20}m_{02} - m_{11}^2 = \Delta_1; \quad (76)$$

інваріанти четвертого порядку:

$$M_4 = m_{40} + 2m_{22} + m_{04}; \quad (77)$$

$$M_5 = m_{40}m_{04} - 4m_{13}m_{31} + 3m_{22}^2; \quad (78)$$

$$M_6 = (m_{40} + m_{22})(m_{22} + m_{04}) - (m_{31} + m_{13})^2; \quad (79)$$

$$M_7 = m_{40}(m_{22}m_{04} - m_{13}^2) - m_{31}(m_{31}m_{04} - m_{13}m_{22}) + m_{22}(m_{31}m_{13} - m_{22}^2) = \Delta_2. \quad (80)$$

2.7. Введемо у науковий обіг параметри широкосмугастості спектру анізотропної поверхні:

$$\alpha_1 = \frac{M_0 M_4}{M_2^2} = \frac{m_{00}(m_{40} + 2m_{22} + m_{04})}{(m_{02} + m_{20})^2}; \quad (81)$$

$$\alpha_2 = \frac{M_0 M_5}{M_2^2} = \frac{m_{00}(m_{40}m_{04} - 4m_{13}m_{31} + 3m_{22}^2)}{(m_{02} + m_{20})^2}; \quad (82)$$

$$\alpha_3 = \frac{M_0 M_6}{M_2^2} = \frac{m_{00}[(m_{40} + m_{22})(m_{22} + m_{04}) - (m_{31} + m_{13})^2]}{(m_{02} + m_{20})^2}; \quad (83)$$

$$\alpha_4 = \frac{M_0 M_7}{M_2^2} = \frac{m_{00}[m_{40}(m_{22}m_{04} - m_{13}^2) - m_{31}(m_{31}m_{04} - m_{13}m_{22}) + m_{22}(m_{31}m_{13} - m_{22}^2)]}{(m_{02} + m_{20})^2}; \quad (84)$$

$$\alpha_5 = \frac{M_0 M_4}{M_3^2} = \frac{m_{00}(m_{40} + 2m_{22} + m_{04})}{(m_{20}m_{02} - m_{11}^2)^2}; \quad (85)$$

$$\alpha_6 = \frac{M_0 M_5}{M_3^2} = \frac{m_{00}(m_{40}m_{04} - 4m_{13}m_{31} + 3m_{22}^2)}{(m_{20}m_{02} - m_{11}^2)^2}; \quad (86)$$

$$\alpha_7 = \frac{M_0 M_6}{M_3^2} = \frac{m_{00}[(m_{40} + m_{22})(m_{22} + m_{04}) - (m_{31} + m_{13})^2]}{(m_{20}m_{02} - m_{11}^2)^2}; \quad (87)$$

$$\alpha_8 = \frac{M_0 M_7}{M_3^2} = \frac{m_{00}[m_{40}(m_{22}m_{04} - m_{13}^2) - m_{31}(m_{31}m_{04} - m_{13}m_{22}) + m_{22}(m_{31}m_{13} - m_{22}^2)]}{(m_{20}m_{02} - m_{11}^2)^2}. \quad (88)$$

2.8. Для статистичної характеристики ізотропної поверхні використовували три моменти СЩ (інваріанти):

нульового порядку $m_0 = m_{00} = M_0$;

другого порядку $m_2 = m_{20} = m_{02} = m_{11} = M_2$;

четвертого порядку $m_4 = m_{40} = m_{04} = m_{22} = m_{31} = m_{13} = m_{31} = m_{13} = M_4$.

Для ізотропної поверхні параметер α , який характеризує широкосмугастість спектру [16]:

$$\alpha = \frac{m_0 m_4}{m_2^2}, \quad \alpha = 1, 5, \dots, \infty. \quad (89)$$

Середньоквадратичне значення ширини спектру характеризує параметер [16]:

$$\Lambda = 1 - \frac{1}{\alpha} = \frac{m_0 m_4 - m_2^2}{m_0 m_4}, \quad \Lambda = 0,333(3); \dots; 1,0. \quad (90)$$

2.9. Вимірювання шорсткості криволінійних поверхонь. Відомо [54], що для оцінки шорсткості циліндричних та інших криволінійних поверхонь, а також внутрішніх циліндричних та торцевих поверхонь наскрізних та глухих отворів у діапазоні $R_a=0,08-10,0$ мкм, використовується малогабаритний прилад – індикатор шорсткості поверхні непрямої дії, який працює в режимі компаратора [54].

Для поверхонь циліндрів, штоків і ущільнювальних кілець можливе зняття профілограм тільки перпендикулярно слідам обробки в напрямку ковзання. У цьому випадку для анізотропної поверхні використовувалися співвідношення для ізотропної поверхні шляхом введення еквівалентних моментів:

$$m_{0e} = \sqrt{m_{0x} m_{0y}}; \quad (91)$$

$$m_{2e} = \sqrt{m_{2x} m_{2y}}; \quad (92)$$

$$m_{4e} = \sqrt{m_{4x} m_{4y}}; \quad (93)$$

де x, y відносяться до напрямків вздовж (x) і поперек (y) слідів обробки.

При цьому приймали, що поверхня має яскраво виражений напрямок слідів обробки. Тоді ширину просторового спектру мікронерівностей або нанонерівностей у напрямках x і y будуть характеризувати параметри широкосмугастості СЩ:

$$\alpha_1 = \frac{m_{00} m_{40}}{m_{20}^2}; \quad (94)$$

$$\alpha_2 = \frac{m_{00} m_{04}}{m_{02}^2}. \quad (95)$$

За еквівалентними параметрами визначали еквівалентні значення параметру широкосмугастості СЩ:

$$\alpha_e = \frac{m_{0e} m_{4e}}{m_{2e}^2}. \quad (96)$$

Внаслідок симетрії і припущення про концентричні еліпси, будемо мати $m_{11}=m_{13}=m_{31}=m_{21}\approx 0$; $m_{04}\gg m_{40}$; $m_{02}\gg m_{20}$, тоді $m_{0e}\approx m_{2y}$; $m_{2e}\approx m_{2y}$; $m_{4e}\approx m_{4y}$, а еквівалентне значення параметра широкосмугастості СЩ:

$$\alpha_e \approx \frac{m_{0y} m_{4y}}{m_{2y}^2}. \quad (97)$$

Таким чином, еквівалентне значення α_e для анізотропних поверхонь впливає із аналізу однієї профілограми, вимірної поперек слідів обробки. При цьому, статистичні характеристики поверхні,

які залежать від α_e вважаємо ізотропними характеристиками, еквівалентними характеристикам профілограми у напрямку нормалі до слідів обробки.

2.10. Методи дослідження мікросорсткості поверхні. Полімерні зразки діаметром 10 мм і висотою 15 мм або із стороною квадрата 10 мм і висотою 15 мм після токарної обробки або фрезерування, послідовно припрацьовували на шліфувальній шкурці та металевому контртілі. Металеве контртіло шліфували, а потім обробляли на шліфувальній шкурці в одному напрямку (для того, щоб отримати анізотропну поверхню) і у випадкових напрямках (для того, щоб отримати поверхню, яка була б близькою до ізотропної поверхні). Після припрацювання полімерних зразків металеве контртіло знову припрацьовували на шліфувальній шкурці.

Профілограми мікросорсткості знімали за допомогою профілометра-профілографа моделі ВЭИ «Калибр» і моделі «252». Для одного напрямку знімали 50-60 базових довжин профілограм для металевого контртіла і 10-15 базових довжин профілограм для полімерного зразка. Для ізотропної поверхні профілограму знімали під кутом $\sim 45^\circ$ до напрямку ковзання. Ділянки зйомки поверхні були рівнорозподілені за слідом тертя. Статистичні характеристики різних ділянок поверхні були однаковими в статистичному розумінні.

Профілограми оброблялися за методом МНК: знаходили середньоарифметичне відхилення профіля поверхні R_a , щільність нулів D_0 і щільність екстремумів D_{extr} . Вимірня R_a і розрахункова за профілограмами D_0 (для моделі «252» D_0 вимірня) були статистично рівні.

Великий об'єм виборки і рівномірний розподіл її по поверхні забезпечили рівень вмісту довгохвильових компонентів спектру, і, таким чином, показність m_{00} . Границя дрібно-масштабних мікронерівностей у ділянці малих довжин хвиль спектру була обмежена величиною, яка не перебільшувала у 2-3 рази похибку вимірювань. Параметер широкосмугастості α був більше 1,8, тобто тієї величини, яка характерна для «білого шуму».

2.11. Методи дослідження наношорсткості поверхні. Наношорсткість поверхонь досліджують за допомогою атомно-силової мікроскопії (АСМ) на приладі Nanoscope за Dimension 3000 (Digital Instruments, USA) у режимі періодичного контакту [49]. Вимірювання проводили в центральній частині зразків з використанням кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом закруглення вістря до 10 нм (NTOMDT) [49]. Профілограми поверхні знімали на приладі [49] WSxM 4.0 Develop 10.4. За результатами АСМ та профілограм визначали [49]: розміри нанокристалів у латеральному напрямку, максимальну висоту нанонерівностей та наношорсткість

поверхні за R_a (середнє арифметичне відхилення профіля поверхні від середньої площини [50]).

Для безконтактного оптичного вимірювання шорсткості поверхні твердого тіла використовують тривимірний поверхневий профілограф «New View 5022 S». Характеристика приладу: вимірювана висота мікронерівностей від середньої поверхні від 1 нм до 5000 мкм при швидкості сканування 10 мкм/с з роздільною здатністю за висотою 0,1 нм; площа досліджуваної поверхні сягала 50x50 мм (можливе зшивання зображень) [51].

Принцип роботи приладу: в основу покладено явище інтерферометрії, коли зображення темних і світлих ліній з'являється з-за різниці оптичного пробігу падаючого та відбитого потоку променя від поверхні (прилад працює, використовуючи скануючий білий потік променя світла інтерферометра і дає зображення високої роздільної здатності) [51]. Падаюче світло розділяється в інтерферометрі: один промінь направлений на шорстку, а другий – на еталонну поверхню; після відбиття потоки променів рекомбінуються в інтерферометрі, даючи зображення світлих і темних ділянок зразка (програмне забезпечення дозволяє проводити вимірювання одночасно в п'яти позиціях, що приводить до малої похибки) [51].

III. Деякі зауваги до АКФ профілограм у вигляді моделі експоненціальної функції

У [55] досліджується шорстка поверхня за профілограмами, АКФ яких змодельована експоненціальною функцією:

$$R(r) = m_0 \exp(-\beta|r|), \quad (98)$$

де β – параметер, який характеризує швидкість згасання кореляцій.

Використовуючи (24) [16], для випадку (98) будемо мати вираз для СЩ профілограми [55]:

$$\Phi(k') = \frac{m_0}{2\pi} \cdot \frac{2\beta}{\beta^2 + (k')^2}. \quad (99)$$

З (98) видно, що при великих значеннях β АКФ профілограми швидко згасає, а СЩ профілограми є сталою, навіть до великих значень k' [55].

Визначимо m_2 і m_4 за (27) [16] шляхом введення (99) у (27), при цьому отримаємо результат, який відомий з теорії марковських процесів [46, 56, 57]: у випадковому процесі з експоненціальною АКФ середні квадрати першої та другої похідних m_2 та m_4 прагнуть ∞ [16, 55], що видно з експоненціальної АКФ, яка немає другої та четвертої похідних при $x = 0$ [16, 55].

Зворотнє перетворення (24) [16] має вигляд:

$$R(r) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(k') \exp(ik'r) dk'. \quad (100)$$

Диференціювання (100) і використання (27) приводить до такого результату [16, 55]:

$$\left(\frac{d^2 R}{dr^2} \right)_{r=0} = - \int_{-\infty}^{+\infty} (k')^2 \Phi(k') dk' = -m_2; \quad (101)$$

$$\left(\frac{d^4 R}{dr^4} \right)_{r=0} = \int_{-\infty}^{+\infty} (k')^4 \Phi(k') dk' = m_4. \quad (102)$$

Таким чином, щоби m_2 і m_4 (та, відповідно, α) існували, необхідно, щоби АКФ профілограми була надзвичайно рівною на початку процесу (тобто, щоби АКФ на початку процесу мала 2-гу та 4-ту похідні) [16, 55]. Ймовірно, що при великих r АКФ $R(r)$ і є експонента, але її не можна екстраполювати до малих r [16].

Вислід з цього: теоретична експоненціальна модель АКФ відкидає існування кутів нахилу (m_2) та кривин (m_4) профілограм, але аналіза шорсткості поверхні за профілограмами, апроксимованої експоненціальною моделлю, практично можлива з-за кінечності інтервалу, так як при цьому малі хвильові компоненти СЩ (тобто компоненти з великими хвильовими числами) відфільтровуються і на самому початку змінюються властивості АКФ [16]. Відфільтровка малих хвильових компонент викликає такі результати.

Якщо СЩ профілограми має вигляд [16]:

$$\Phi(k') = \frac{C}{\beta^2 + (k')^2}, \quad (103)$$

де $|k'| \leq k_0$, то з (27) отримаємо [16]:

$$m_0 = \frac{2C}{\beta} \arctg\left(\frac{k_0}{\beta}\right); \quad (104)$$

$$m_2 = 2C \left[k_0 - \beta \arctg\left(\frac{k_0}{\beta}\right) \right]; \quad (105)$$

$$m_4 = 2C \left[\frac{k_0^3}{3} - \beta^2 k_0 + \beta^3 \arctg\left(\frac{k_0}{\beta}\right) \right]. \quad (106)$$

За (12) [16]:

$$\alpha = \arctg\left(\frac{k_0}{\beta}\right) \left[\frac{1}{3} \left(\frac{k_0}{\beta}\right)^3 - \left(\frac{k_0}{\beta}\right) + \arctg\left(\frac{k_0}{\beta}\right) \right] / \left[\left(\frac{k_0}{\beta}\right) - \arctg\left(\frac{k_0}{\beta}\right) \right]. \quad (107)$$

З (107) видно, що при $\left(\frac{k_0}{\beta}\right) \rightarrow \infty$, то й $\alpha \rightarrow \infty$

[16], тобто висоти вершин нерівностей мають розподіл Гаусса [16], що співпадає з [55]. Для інших $\left(\frac{k_0}{\beta}\right)$ параметер α визначають за (107),

після чого визначають статистичні характеристики профілограми і поверхні.

Модель анізотропної шорсткої поверхні у вигляді реалізації однорідного випадкового поля $z=z(x,y)$, отриманого із відповідного ізотропного поля шляхом розтягування за однією з координат, розглянута в [58, 59]. Ця модель являє собою рідкісний випадок анізотропної поверхні, яка може бути отримана при окремих видах абразивної обробки або фрикційного припрацювання.

Використовуючи апроксимації АКФ виду $R(x,y) = \exp[-(a_1x^2 + a_2y^2)]$, в [60] аналізується анізотропна поверхня. Вибір такої апроксимації пов'язаний з тим, щоби далі отримати матрицю кореляційних співвідношень для анізотропної поверхні, яка співпадала би зі структурою з матрицею кореляційних співвідношень для ізотропної поверхні. Це говорить про штучний підхід до опису анізотропної поверхні.

Цінність викладених методів у [1–7] та у цій статті полягає в тому, що використана модель шорсткої поверхні та профілограми випадкового поля, не пов'язуючи з АКФ якогось певного виду і не використовуючи припущення, які прийняті для опису поверхні іншими функціями або поверхні з сильною анізотропією і орієнтовними мікро- та нанонерівностями та не припускаючи певної форми нерівностей.

Висновки

1. Узагальнені теоретичні основи математичного опису нано- та мікроскорстких поверхонь випадковим полем. Приведені математичні формули та графічні залежності для щільності ймовірностей розподілу висот вершин випадкових анізотропної та ізотропної поверхонь, функції розподілу висот вершин, середньої кривини цих шорстких поверхонь у вершині виступів нано- та мікронерівностей та градієнтів цих поверхонь.

2. Дано означення автокореляційної функції та спектральної щільності профілограми випадкових шорстких поверхонь і приведені співвідношення між спектральними щільностями поверхонь та їх профілограмами. Дано означення моментів спектральної щільності поверхні та її профілограми.

3. Приведена процедура методу Лонге-Гітінса вибіркової аналізи ізотропної випадкової поверхні за її профілограмою та показані недоліки цього методу.

4. Узагальнені теоретичні основи математичного опису профілограм нано- та мікроскорстких випадкових поверхонь. Приведені математичні формули та графічні залежності щільності ймовірностей розподілу висот піків профілограми (максимумів), функції розподілу висот піків профілограми, кривини піків профілограми та кутового коефіцієнта профілограми ізотропної випадкової шорсткої поверхні.

5. Проведена порівняльна аналіза статистичних властивостей ізотропної випадкової шорсткої поверхні та її профілограми. Показано на значні відмінності статистичних властивостей поверхні та її профілограми при малих значеннях параметра широкосмугастости спектру (α) та малі відмінності – при великих значеннях цього параметру (α) (якщо $\alpha \rightarrow \infty$, то ці відмінності відсутні, а для кривин – малі).

6. Для аналізи анізотропної та ізотропної поверхонь знайдені математичні співвідношення та процедури знаходження моментів нульового, другого та четвертого порядків спектральної щільності профілограми та за цими результатами – розрахунків таких моментів для поверхні.

7. Розроблений метод вимірювання та статистичної аналізи шорсткоти криволінійних поверхонь за еквівалентними параметрами.

8. Описані інструментальні методи дослідження нано- та мікроскорсткості поверхонь.

9. Дискутується питання про обґрунтованість вибору експоненціальних моделей автокореляційної функції профілограми для статистичної аналізи випадкових шорстких поверхонь порівняно з методом вибору моделі шорсткої поверхні та її профілограми, яка не пов'язана з певним видом автокореляційної функції та певної форми нерівностей виступів висот поверхні та її піків профілограми.

Література

1. Семенюк Н.Ф., Сиренко Г.А. Описание топографии анизотропных шероховатых поверхностей трения с помощью модели случайного поля: 1. Распределение высот вершин, средняя кривизна в вершинах, градиент поверхности // Трение и износ. – 1980. – Т.1. – №3. – С. 465 – 471.
2. Семенюк Н.Ф., Сиренко Г.А. Описание топографии анизотропных шероховатых поверхностей трения с помощью модели случайного поля: 2. Полная кривизна, главные кривизны и отношение главных кривизн в вершинах микронеровностей, удельная площадь гауссовской поверхности и удельный объем зазора // Трение и износ. – 1980. – Т.1. – №5. – С. 815 – 823.

3. **Семенюк Н.Ф., Сиренко Г.А.** Описание топографии анизотропных шероховатых поверхностей трения при помощи модели случайного поля: 3. Фактическая площадь контакта, коэффициент трения, термическое сопротивление, адгезионное взаимодействие с учетом деформации в зоне контакта // Трение и износ. – 1980. – Т.1. – №6. – С. 1010 – 1019.
4. **Сіренко Г.О., Солтис Л.М.** Моделі нанометричної та мікрометричної шорсткості поверхні твердих тіл (Огляд) // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11. – № 2. – С. 423 – 446.
5. **Сіренко Г.О., Семенюк М.Ф., Солтис Л.М.** Щільність ймовірностей розподілу висот вершин шорстких поверхонь твердих тіл, змодельованих випадковим полем // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11. – № 3. – С. 768 – 779.
6. **Сіренко Г.О., Семенюк М.Ф., Солтис Л.М.** Розподіл кривин у вершинах мікро- та нанонерівностей шорстких поверхонь твердих тіл, змодельованих випадковим полем // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11. – № 4. – С. 914 – 927.
7. **Семенюк М.Ф., Сіренко Г.О., Солтис Л.М.** Градієнт анізотропної нано- та мікрошорсткої поверхні твердого тіла, змодельованої випадковим полем // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12. – № 1. – С. 200 – 207.
8. **Семенюк М.Ф., Сіренко Г.О., Солтис Л.М.** Означення ізотропності нано- та мікрошорстких поверхонь твердих тіл під час математичного опису контактних явищ // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія Хімія. – 2010. – Вип. ІХ. – С. 62 – 70.
9. **Айнбиндер С.Б., Андреева Н.Г., Тюнина Э.Л.** Параметры шероховатости контртела, определяющие износостойкость полиэтилена // Трение и износ. – 1981. – Т.11. – №1. – С. 12 – 21.
10. **Айнбиндер С.Б., Тюнина Э.Л.** Трение полимерных материалов. Расчет коэффициента трения при контакте изотропных поверхностей // Механика полимеров. – 1977. – №2. – С. 241.
11. **Айнбиндер С.Б., Тюнина Э.Л.** Трение полимерных материалов. Расчет коэффициента трения при контакте поверхностей с неровностями несферической формы // Механика полимеров. – 1977. – №4. – С. 651.
12. **Бачинская Н.К.** Исследования контактных характеристик шероховатых, сильно анизотропных поверхностей: Дис. ... канд. техн. наук: 05.02.04. – Хмельницкий, 1994. – 166 с.
13. **Лонге-Хиггинс М.С.** Статистическая геометрия случайных поверхностей // Гидродинамическая неустойчивость. – Москва: Мир, 1964. – С.124 – 167.
14. **Романишина О.В., Семенюк Н.Ф.** Предварительное смещение единичного выступа при различных режимах нагружения // Проблемы трибологии. – 1997. – №2. – С. 35–51.
15. **Романишина О.В.** Исследования предварительного смещения упругого контакта шероховатых изотропных поверхностей: Дис. ... канд. техн. наук: 05.02.04. – Хмельницкий, 1998. – 178 с.
16. **Найяк П.Р.** Применение модели случайного поля для исследования шероховатых поверхностей // Проблемы трения и смазки. – 1971. – Т.93. – Сер. F. – №3. – С. 85-95.
17. **Семенюк Н.Ф., Калмыкова Т.Ф.** Фактическая площадь упругого контакта анизотропной шероховатой поверхности с гладкой // Трение и износ. – 1983. – Т.4. – №3. – С. 467 – 475.
18. **Семенюк Н.Ф.** Плотность вероятности высот вершин. Характеристики вершин анизотропной шероховатой поверхности // Трение и износ. – 1986. – Т.7. – № 6. – С. 1017 – 1024.
19. **Семенюк Н.Ф., Романишина О.В.** Предварительное смещение шероховатых изотропных поверхностей. I. // Проблемы трибологии. – 1997. – №4. – С. 90 – 101.
20. **Семенюк Н.Ф., Романишина О.В.** Рассеяние энергии на единичном контакте в режиме предварительного смещения // Проблемы трибологии. – 1997. – №2. – С. 52–56.
21. **Семенюк Н.Ф., Сиренко Г.А.** Топография и контактные явления анизотропных шероховатых поверхностей трения // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конфер. «Трибоника и антифрикционное материаловедение». – Новочеркасск. 27-29.05.1980. – Новочеркасск: Изд-во Новочеркас. политех. ин-та, 1980. – С. 22.
22. **Семенюк Н.Ф., Соколан К.С.** Кривизна в вершинах выступів поверхонь тертя поршневих ущільнень // Проблемы трибологии. – 2000. – №2.
23. **Семенюк Н.Ф., Соколан Е.С.** Основное уравнение контактирования элементов бессмазочных поршневых уплотнений // Проблемы трибологии. – 2002. – №1.
24. **Семенюк Н.Ф.** Средние значения полной и средней кривизн в вершинах, высоты неровностей анизотропной шероховатой поверхности // Трение и износ. – 1986. – Т.7. – № 5. – С. 830 – 840.
25. **Семенюк Н.Ф.** Средняя высота выступов шероховатой поверхности и плотность пятен контакта при контактировании шероховатой поверхности с гладкой // Трение и износ. – 1986. – Т.7. – №1. – С. 85–90.
26. **Свирденко А.И., Калмыкова Т.Ф.** Исследование фактической площади фрикционного контакта полимер – металл с помощью акустических колебаний. Сооб. 1 // Трение и износ. – 1980. – Т.1. – №5. – С. 898 – 907.
27. **Свирденко А.И., Калмыкова Т.Ф., Холодилов О.В.** Исследование фактической площади

- фрикционного контакта полимер – металл с помощью акустических колебаний. Сооб. 2 // Трение и износ. – 1982. – Т.3. – №5. – С. 808 – 812.
28. **Семенюк Н.Ф., Бачинская Н.К.** Слияние пятен контакта при нагружении шероховатых, сильно анизотропных поверхностей // Проблемы трибологии. – 1998. – №3. – С. 103 – 107.
 29. **Семенюк Н.Ф., Калда Г.С., Соколан Е.С.** Использование метода случайных полей при расчете параметров шероховатости, влияющих на тепловые процессы в трущихся телах // Проблемы трибологии. – 1996. – №1.
 30. **Семенюк Н.Ф., Терлецкая Е.В.** Моделирование шероховатых изотропных поверхностей. Сообщение I // Проблемы трибологии. – 1998. – №1. – С. 83 – 89.
 31. **Семенюк Н.Ф., Терлецкая Е.В.** Моделирование шероховатых изотропных поверхностей. Сообщение II // Проблемы трибологии. – 1998. – №1. – С. 90 – 97.
 32. **Сиренко Г, Кедик М.** Вплив анізотропної шорсткості поверхонь, змодельованих випадковим полем, на контактні явища // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія Хімія. – 2004. – Вип. IV. – С. 50 – 53.
 33. **Сиренко Г., Семенюк М.** Адгезія з деформацією в зоні контакту анізотропних шорстких поверхонь, змодельованих випадковим полем // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія Хімія. – 2001. – Вип. I. – С. 66 – 85.
 34. **Сиренко Г.О.** Створення антифрикційних матеріалів на основі порошків термостійких полімерів та вуглецевих волокон: Дис. на здобуття наук. ступеня докт. технічних наук: спец. 05.16.06 – порошкова металургія та композиційні матеріали, Хмельницький технологічний ін-т. – Захищ. 8.12.1997 в Ін-ті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ – Київ, 1997. – 537 с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 432 – 451 (275 назв).
 35. **Сиренко Г.А.** Осложнение контактных явлений поверхности уплотнительных материалов анизотропной микрошероховатости // Тез. докл. 3-го Всесою. совещания по уплотнительной технике. ВНИИкомпрессормаш. – Сумы, 1982. – С. 44 – 45.
 36. **Сиренко Г.А., Семенюк Н.Ф.** Методика определения моментов спектральной плотности шероховатых поверхностей уплотнительной пары // Тез. докл. 3-го Всесою. совещания по уплотнительной технике. ВНИИкомпрессормаш. – Сумы, 1982. – С. 46 – 47.
 37. **Терлецкая Е.В.** Исследование характеристик фрикционного упругого контакта шероховатых изотропных поверхностей: Дис. ... канд. техн. наук: 05.02.03, Хмельницкий, 1996. – 195 с.
 38. **Longuet-Higgins M.S.** On the statistical distribution of the highs of sea waves // J. Marine Research. – 1952. – Vol.11. – N3. – P. 245.
 39. **Longuet-Higgins M.S.** Statistical Properties of a moving waveform // Proc. Cambridge Philos. Soc. – London, 1956. – N52. – P. 234.
 40. **Longuet-Higgins M.S.** Statistical Properties of an isotropic random surface // Philos. Trans. of the Royal Soc. – London, 1957. – Vol.250. – Ser. A. – P. 157-174.
 41. **Longuet-Higgins M.S.** The Statistical Analysis of a Random Moving Surface // Philos. Trans. of the Royal Soc. – London, 1957. – Vol.249. – Ser. A. – P. 321-387.
 42. **Longuet-Higgins M.S.** The Statistical distribution of the curvature of a random Gaussian surface // Proc. Cambridge Philos. Soc. – London, 1958. – N54. – P. 439.
 43. **Хусу А.П., Виттенберг Ю.Р., Пальмов В.А.** Шероховатость поверхностей. Теоретико-вероятностный подход. – Москва: Наука, 1975. – 344 с.
 44. **Ядренко М.И.** Спектральная теория случайных полей. – Київ: Вища шк., 1980. – 208 с.
 45. Двайт Г.Б. Таблицы интегралов и другие математические формулы. – Изд. второе, исп. / Пер. с англ. Н.В. Леви; под. ред. К.А. Семендяева. – Москва: Наука, 1966. – 228 с.
 46. **Корн Г., Корн Т.** Справочник по математике для научных работников и инженеров / Пер. И.Г. Арамановича, А.М. Березмана, И.А. Войнштейна и др. – Москва: Наука, 1978. – 832 с.
 47. **Gartwright D.E., Longuet-Higgins M.S.** The statistical distribution of the maxima of a random function // Proceedings of the Royal Soc. – London. – 1956. – Vol.237. – Ser. A., N1209 – P. 212.
 48. **Rice S.O.** Mathematical Analysis of Random Noise // Selected Paper on Noise and Stochastic.
 49. **Термоелектричні властивості тонких плівок PbTe при витримці на повітрі / Д.М. Фреїк, І.К. Юрчишин, В.В. Бачук та ін. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11. – № 3. – С. 598 – 603.**
 50. **Розмірні ефекти в термоелектричних властивостях наноструктурних плівок телуриду свинцю / Д.М. Фреїк, А.П. Шпак, Б.С. Дзундза та ін. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11. – № 2. – С. 356 – 360.**
 51. **Іваніцька В.Г.** Взаємодія поверхні CdTe різної кристалографічної орієнтації з розчинами на основі I₂ та H₂O₂ – Ні. – Дис.... к.х.н. – Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2008. – 161 с.
 52. **Сэйлс Р.С., Томас Т.Р.** Измерение статистических характеристик микрогеометрии поверхностей, вступающих в технику // Проблемы трения и смазки. – 1979. – № 4. – С. 16 – 28.
 53. **Дунин-Барковский И.В., Карташова А.Н.** Измерение и анализ шероховатости, волнистости и

- некруглости поверхности. – Москва: Машиностроение, 1978. – 232 с.
54. **Щербинский В.Г.** Индикатор шероховатости поверхности // Трение и износ. – 1991. – Т.12. – № 6. – С. 1133 – 1135.
 55. **Whitehouse D.J., Archard J.F.** The properties of random surfaces of significance in their contact // Proceedings of the Royal Society. – 1970. – Vol.316. – Ser. A. – P. 97 – 121.
 56. **Майн Х., Осаки С.** Марковские процессы принятия решений / Пер. с англ. В.В. Калашникова, В.С. Манусевича / Под ред. Н.П. Бусленко. – Москва: Наука, 1977. – 176 с.
 57. **Сигорский В.П.** Математический аппарат инженера. – Киев: Техніка, 1977. – 768 с.
 58. **Гупта П.К., Кук Н.Х.** Статистический анализ механического взаимодействия шероховатых поверхностей // Проблемы трения и смазки. – 1972. – Т.94, №1. – С. 14.
 59. **Kubo M., Peklenik J.** An analysis of micro-geometrical isotropy for random surfaces structures // Ann. of CIRP. – 1968. – Vol.16. – P. 235.
 60. **Кризберг Ю.Я., Кокин В.П., Рудзит Я.А.** Определение микро топографических параметров нерегулярной шероховатости // Технологические методы повышения качества поверхности деталей машин. – Ленинград: Ленинградский университет, 1978. – С. 152.

Сіренко Г.О. – професор, доктор технічних наук, завідувач кафедри теоретичної та прикладної хемії.

Семенюк М.Ф. – професор, доктор технічних наук, професор кафедри машинознавства.

Солтис Л.М. – аспірант кафедри теоретичної та прикладної хемії.

Рецензент

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

УДК 543.544:61

Н.В. Ковалишин¹, Х.В. Алмашина², О.В. Кузишин¹, Л.Я. Мідак¹

Біохемія цукрового діабету: 2. Експериментальна частина – 1

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

²Національний медичний університет імені О.О. Богомольця,
проспект Перемоги, 34, м. Київ, 01001, Україна

Робота присвячена виявленню кореляційних зв'язків між результатами вмісту глюкози в капілярній крові та плазмі крові, отриманих на низці приладів за певними методами. Показано: результати за вмістом глюкози в капілярній крові, артеріальний тиск та пульс підпорядковані нормальному закону розподілу Гаусса; розсіяння цих результатів за 9000 год. дослідження хворого на цукровий діабет, порівняно із середніми та інтервальними нормальними показниками.

Ключові слова: цукровий діабет, глюкоза, інсулін.

N.V. Kovalyshyn¹, Kh.V. Almashyna², O.V. Kuzyshyn¹, L.Ya. Midak¹

Biochemistry of the Diabetes: 2. Experimental Part – 1

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

²Bogomolets National Medical University,
34, Peremogy Av., Kyiv, 01001, Ukraine

The work is devoted to finding correlations between the results of glucose in capillary blood and plasma obtained on a number of devices for specific methods. It have been shown that the results for glucose in capillary blood, blood pressure and pulse controlling the normal Gaussian distribution law; the scattering of these results for 9000 hours of research of patient with diabetes compared with average and interval normal indices.

Key words: diabetes, glucose, insulin.

Стаття поступила до редакції 20.04.2010; прийнята до друку 28.05.2010.

Вступ

Кількість хворих людей на цукровий діабет у світі неперервно зростає. На сьогодні, за різними оцінками, ~120 – 240 млн. чоловік (~2 – 4% всього людства) на Землі страждають від цукрового діабету, тобто значна частина людства не живе повноцінним життям і раніше за інших вмирає від хвороб, спричинених цукровим діабетом.

У роботі [1] розглянуто історію хвороби, анатоμο-фізіологічні та біохемічні дані, роль глюкози в життєдіяльності організмів, причини виникнення, епідеміологію, класифікацію, клінічні симптоми і біохемію, діагностику, основні принципи лікування (дієтотерапія, фармакотерапія, інсулінотерапія) цукрового діабету,

діабетичні ангіопатії та нейропатії. У роботі [1] розглянуто також особливості механізмів дії на організм інсуліну та глюкози, цукровий діабет типу 1 і типу 2; вивчено, проаналізовано та обґрунтовано зміну фізіологічних параметрів, пов'язаних із захворюванням на цукровий діабет.

У даній роботі досліджується цукровий діабет 2 типу. Цукровий діабет типу 2 є гетерогенним захворюванням, основу якого становить інсулінорезистентність і недостатність функції β -клітин [2]. Базується цей тип захворювання на генетичній схильності, а основним провокуючим фактором є ожиріння. Генетична схильність до цього типу вища, ніж до цукрового діабету типу 1.

Зовнішні (пускові) фактори діабету типу 2 численні, серед них провідну роль відіграють:

ожиріння, особливо центральний або абдомінальний його типи, **вік**, **гіподинамія**, **вагітність та інші**. Відомі причини, наявність яких робить захворювання цукровим діабетом більш ймовірним. На сьогодні науковці не мають однозначних відповідей на причини захворювання цукровим діабетом, принаймні з різним ступенем ймовірності можна стверджувати про такі основні фактори ризику на захворювання цукровим діабетом [1–5]:

- спадкова обтяженість (наявність серед близьких родичів хворих на цукровий діабет), у тому числі й генетичні дефекти;
- вік понад 40 років (частота захворювань на цукровий діабет з віком, особливо після 60 років, зростає);
- надмірна маса тіла й ожиріння;
- патологія вагітності (плід масою понад 4 кг, природжені вродливості плода, мертвородження, глюкозурія під час вагітності);
- підвищена маса тіла на час народження;
- гормональні порушення, тривале вживання гормональних препаратів;
- виражений атеросклероз, гіпертонічна хвороба, інфаркт міокарду, порушення мозкового кровообігу, облітеруючий атеросклероз судин нижніх кінцівок;
- часте та тривале вживання сильних антибіотиків;
- епізодичні гіперглікемії та глюкозурії, виявлені під час стресових ситуацій (операцій, травм, інфекцій тощо);
- рани, які тривалий час не загоюються; ураження шкіри (піодермія, мікози, вульвіт, баланіт тощо), катаракта, ксантоми, ксантелазми;
- спонтанні гіпоглікемії;
- хронічні захворювання **печінки, підшлункової залози** (панкреатит, пістряк тощо), хвороби інших залоз внутрішньої секреції; нирок; пародонтоз, фурункульоз;
- супутні захворювання залоз внутрішньої секреції (дифузний токсичний зоб, акромегалія, гіперкортицизм, феохромоцитома тощо);
- тривале вживання медикаментів (глюкокортикоїдів, тіазидних діуретиків, **гіпотензивних препаратів**, оральних контрацептивів тощо); вживання сильнодіючих медикаментозних препаратів;
- хемічні отруєння, попадання в організм токсичних речовин через повітря, воду, їжу;
- інфекційні хвороби, в т.ч. і вірусні, включаючи і вірус грипу;
- виснаження імунної системи;
- систематичне нервово та психічне перенапруження;
- тривале зловживання алкогольними напоями, наркотичними речовинами; тютюно-куріння;
- вживання «сучасної» або «сурогатної» їжі –

рафінованої, з ГМО, з біологічно активними, смаковими, модифікуючими, консерваційними тощо добавками, а також їжа, що багата на легкозвсмюктуючі вуглеводи, та інші причини.

Інсулінорезистентність визначається як порушена метаболічна відповідь на екзогенний чи ендогенний інсулін. Вона призводить до підвищеного рівня інсуліну в плазмі крові в порівнянні з необхідним для даного рівня глюкози. **Інсулінорезистентність** як основа патогенезу цукрового діабету типу 2 виявляється у 85% хворих. Вона може бути генетично обумовленою, набутою або змішаною, унаслідок чого розвивається компенсаторна гіперінсулінемія, гіперглікемія. Це призводить до збільшення надходження глюкози в клітини, зниження чутливості, а потім – блокади інсулінових рецепторів. Гіперінсулінемія сприяє депонуванню глюкози та жиру в жирових депо, що збільшує інсулінорезистентність, завдяки чому розвивається ожиріння. Гіперглікемія пригнічує секрецію β -клітин (глюкозотоксичність), вони виснажуються, що призводить до розвитку абсолютної інсулінової недостатності.

Механізми розвитку інсулінорезистентності при цукровому діабеті типу 2 гетерогенні. Стан тривалої декомпенсації цукрового діабету з високою гіперглікемією сприяє глюкозотоксичності, яка спричинює зниження чутливості β -клітин, що супроводжується зменшенням їх секреторної активності. Це, поряд із порушенням інсулінорецепторної взаємодії (зменшення кількості рецепторів до інсуліну, зниження їх афінності), супроводжується посиленням клінічних проявів інсулінорезистентності.

Ожиріння є провідним зовнішнім фактором у розвитку цукрового діабету типу 2. Клінічні спостереження показали, що ризик розвитку цукрового діабету типу 2 при ожирінні I ступеня збільшується в 3 рази, при ожирінні II ступеня – у 5 разів, а за наявності ожиріння III ступеня – у 10 разів. Особливе значення має абдомінальне (андроїдне, вісцеральне) ожиріння. Останнім часом із жирової тканини виділено гормон лептин, який впливає на апетит і регулює кількість жирової тканини в організмі.

Основу патогенезу цукрового діабету типу 2 становить зниження чутливості до інсуліну і порушення його секреції. У здорових людей секреція інсуліну відбувається хвилеподібно у відповідь на збільшення рівня глюкози. Рівень інсуліну різко знижується через 10–20 хв., і відновлюється чутливість інсулінових рецепторів. У хворих на цукровий діабет типу 2 перша (швидка) фаза секреції інсуліну, яка полягає у вивільненні везикул від накопиченого інсуліну, уповільнена або відсутня. Друга фаза (уповільнена) проявляється гіперінсулінемією та гіперглікемією [2]. При цьому має місце гіперглюкагонемія. Важливу фізіологічну роль при

цьому відіграє передчасне вивільнення проінсуліну з везикул β -клітин, що призводить до появи в кров'яному руслі значної кількості проінсуліну, який не впливає на рівень глікемії, але має значні атерогенні властивості [2].

У м'язах здорових людей утилізується і відкладається у вигляді глікогену до 75% використаної глюкози. У зв'язку з інсуліно-резистентністю при цукровому діабеті типу 2 цей процес гальмується. Певну роль у цьому відіграє мутація в генах, що кодує білки-транспортери глюкози (ГЛЮТ), які забезпечують рух глюкози всередині клітини. Основним транспортером глюкози в ліпоцитах є ГЛЮТ-4. У хворих на цукровий діабет типу 2 з ожирінням вміст ГЛЮТ-4 знижується на 80%. З іншого боку, мутації гена ГЛЮТ-4 трапляються й у здорових людей. Високий рівень вільних жирних кислот гальмує функцію транспортера ГЛЮТ-2 у β -клітинах. Унаслідок цього порушується чутливість їх до глюкози, що відіграє провідну роль у розвитку гіперінсулінемії [2]. Обтяжливим елементом патогенезу цукрового діабету типу 2 є метаболічний синдром, який об'єднує інсуліно-резистентність, ожиріння, дисліпопротеїдемію та артеріальну гіпертензію [2].

На сьогодні механізм дії всіх цих факторів ризику по одинці, а тим більше у комплексі, залишається невиявленим. Вважається, що цукровий діабет є хворобою, яку неможливо вилікувати. Останні дослідження дають надію на розкриття та виліковність цукрового діабету типу 2 [3].

Тому будь-яке накопичення інформації, будь-які дослідження з проблеми цукрового діабету заслуговують на увагу.

Мета роботи полягала в проведенні статистичної обробки експериментальних результатів визначення рівня глюкози в крові, артеріального тиску та пульсу хворого С. на протязі 9000 год.

I. Експериментальна частина

Цукровий діабет хворого С. був виявлений 30.04.2008 року за різким погіршенням зору правого ока (тромбоз ЦВС, частинна атрофія здорового нерва) [1]. Вихідні дані на 30.04.2008 р.: вміст глюкози в цільній капілярній крові – 7,2 ммоль/л, глюкоза в сечі – 1 мг/л.

1. Об'єкт дослідження: хворий С. мав такі дані на 4.07.2010 р.: стать – чол.; вік 69 років; зріст 169 см; вага 94,4 кг; BF (відсоток жиру) = 31,9 %; BW (відсоток гідратації) = 46,8 %; останні параметри в N. для віку більше тридцяти років: BF = 19,6 – 24,0%; BW = 55,2 – 52,3%; оцінка «товстий»: BF = 28,6 – 45%; BW = 49,9 – 37,8%.

06.08.2010 р. проведені контрольні вимірювання:

- натще, до навантаження (8:00 год. ранку), вміст глюкози у плазмі крові $Hb_0 = 6,7$ ммоль/л; вміст глюкози у цільній крові $Hb_0 = 6,0$ ммоль/л; артеріальний тиск $p = 126/72$ мм Hg; частота пульса $N_0 = 73$ пошт./хв.;
- після навантаження натще (3000 рухів + 500 м бігу + 150 сходинок вгору на 9 поверх; через 1 хв. відпочинку, 9:45 год.): $Hb_1 = 6,0$ ммоль/л; $Hb_1 = 5,3$ ммоль/л; $p_1 = 169/76$ мм Hg; $N_0 = 130$ пошт./хв.;
- після сніданку, обіду о 20:00 год.: $Hb_2 = 11,8$ ммоль/л; $Hb_2 = 10,5$ ммоль/л; $p_2 = 141/75$ мм Hg; $N_0 = 87$ пошт./хв.

2. Прилади та методи дослідження.

• **Технічні характеристики приладів, які використані до 12.07.2010 р.**

2.1. Тонometr для вимірювання артеріального тиску і частоти пульсу UA-705 напів-автоматичний («A and D» Company Ltd., Tokyo, Japan, «AD» Com. Ltd.) [6, 7] (табл. 1).

Таблиця 1

Технічні характеристики тонометра для вимірювання артеріального тиску UA-705

Метод вимірювання		Осцилометричний
Межі вимірювань		20 – 280 мм.рт.ст. (тиск)
		40 – 200 пошт./хв.(пульс)
Похибка вимірювань	Тиск	≤ 3 мм.рт.ст. у діапазоні 40 – 150 мм.рт.ст. $\leq 2\%$ в діапазоні 150 – 280 мм.рт.ст
	Пульс	$\leq 5\%$ від показників
Інтервал \min тиску		1 мм.рт.ст
Спосіб помпування манжети		Ручний з допомогою помпи
Спосіб випускання повітря з манжети		Автоматичний
Джерело живлення		1 елемент типу AA, R6
Тривалість роботи від елемента живлення		2000 вимірювань
Умови експлуатації	зберігання та транспортування	
Температура	+10°...+40°C	-10°...+60°C
Вологість	$\leq 85\%$	$\leq 85\%$

• **Технічні характеристики приладів, які використані після 12.07.2010 р.**

2.2. Тонometr для вимірювання артеріального тиску і частоти пульсу цифровий LD автоматичний («Little Doctor» LD6 Int. (S) Pte. Ltd., Shanghai Int. Trading Corp. GmbH, Hamburg, Germany) [8]:

- Модель: LD – N057.
- Стабілізоване джерело електроживлення: AC/DC Adapter.
- Метод вимірювань: осцилометричний.
- Індикатор: рідкокристалічний чотири стрічковий.
- Діапазон вимірювань: $\Delta p = 40 - 260$ мм.рт.ст. (тиск); $\Delta N = 40 - 160$ пошт./хв. (частота пульсу). Індикація аритмії.
- Пам'ять: 2 блока пам'яті по 6 комірок кожний, 2×6 вимірювань + середнє значення трьох останніх вимірювань.
- Похибка вимірювань: $\Sigma(\Delta p) = \pm 3$ мм.рт.ст. (тиск); $\Sigma(\Delta N) = 5\%$ від показників (частота пульсу).
- Нагнітання та скидання тиску: автоматичне.
- Є час і дата вимірювання.
- Максимальна споживча потужність: 3,6 Вт.
- Електроживлення: 4 елемента живлення AA \times 1,5 В (LR6); або джерело електроживлення (6В; 600мА).
- Умови експлуатації:
 - а) температура: $+10 \dots +40^\circ\text{C}$;
 - б) відносна вологість: $\leq 85\%$.
- Умови зберігання та транспортування:
 - а) температура: $-20 \dots +50^\circ\text{C}$;
 - б) відносна вологість: $\leq 85\%$.
- Термін роботи:
 - а) приладу зі джерелом електроживлення: 7 років;
 - б) манжети: 3 роки.

2.3. Прилад для визначення вмісту глюкози у цільній капілярній та в плазмі крові «Accu-Chek Active» фірми «Roche Diagnostics» Компанії групи «Hoffmann-La Roche Ltd.» [9]:

- Принцип контролю: рефлексійний фотометричний свіжої капілярної крові, автоматичний.
- Діапазон контролю: 0,6 – 33,3 ммоль/л.
- Час вимірювання: 5 с (при нанесенні крові на тест-смужку, що встановлена в приладі).
- Мінімальний об'єм капілярної краплі крові: 2 мкл.
- Об'єм пам'яті: 200 значень рівня глюкози (+час і дата) за останні 7 або 14 днів.
- Дисплей: рідкокристалічний, 90 сегментів.
- Можливість нанесення краплі крові на тест-смужку в приладі та поза приладом.
- Кодування за допомогою кодової платівки тест-смужки.
- Візуальний контроль на екрані після проведення аналізу.

- Можливість розрахунку середнього значення і рівня глюкози за останні 7 та 14 днів.
- Можливість бездротової передачі даних у персональний комп'ютер через інфрачервоний портал.
- Зміна тест-смужок дозволяє визначити рівень глюкози в капілярній крові або плазмі крові (в першій Нв менше, ніж у другій на 11 – 12%).
- Умови експлуатації:
 - а) температура: $+10 \dots +40^\circ\text{C}$; ($+5 \dots +45^\circ\text{C}$ з меншою точністю).
 - б) відносна вологість: $\leq 85\%$.
- Умови зберігання та транспортування:
 - а) температура: $-40 \dots +70^\circ\text{C}$;
 - б) відносна вологість: $\leq 85\%$.
- Автоматичне відключення через 1-2 хв. після останнього натискання на пипку.
- Живлення: 1 літєва батарейка типу CR2032.
- Термін роботи: 1000 контролів-батарейки вимірювань протягом 1 року.

2.4. Біохемічні показники в нормі та при патології [5–9].

Світовим стандартом по відношенню до норм артеріального тиску є Класифікація Всесвітньої Організації Охорони Здоров'я, що створена в 1999 році при сумісній участі експертів Всесвітньої Організації Охорони Здоров'я (ВООЗ) та Міжнародної спілки по проблемах артеріальної гіпертензії (МОГ) на підставі результатів широкомасштабних досліджень.

Прилад UA-705 та («Little Doctor» LD6) дає оцінку величини артеріального тиску за класифікації ВОЗ (табл. 2) [7].

На величину артеріального тиску впливає багато факторів: фізичне навантаження, психоемоційний стан, вживання кави та міцних чаїв, різка зміна погоди, стрес тощо. Ці фактори приводять до різних коливань рівня артеріального тиску та викривляють інформацію про дійсний рівень артеріального тиску. Більш точним та інформативним показником дійсного рівня артеріального тиску є величина середнього тиску.

Осереднені значення вимірювань тиску у різні дні уявляють собою більш точну інформацію про навантаження на кровоносну систему, ніж значення разових вимірювань. Вимірювання рівня тиску на протязі доби зведені до рис. 1 [7].

Таблиця 2

Класифікації ВООЗ норм артеріального тиску (АТ) [7]

Категорія АТ	Систолічне (SIS) мм. рт. ст.	Діастолічне (DIS) мм. рт. ст.
Гіпертонія ступінь 3	>180	>110
Гіпертонія ступінь 2	160-179	100-109
Гіпертонія ступінь 1	140-159	90-99
Високий нормальний	130-139	85-89
Нормальний	<130	<85
Оптимальний	<120	<80

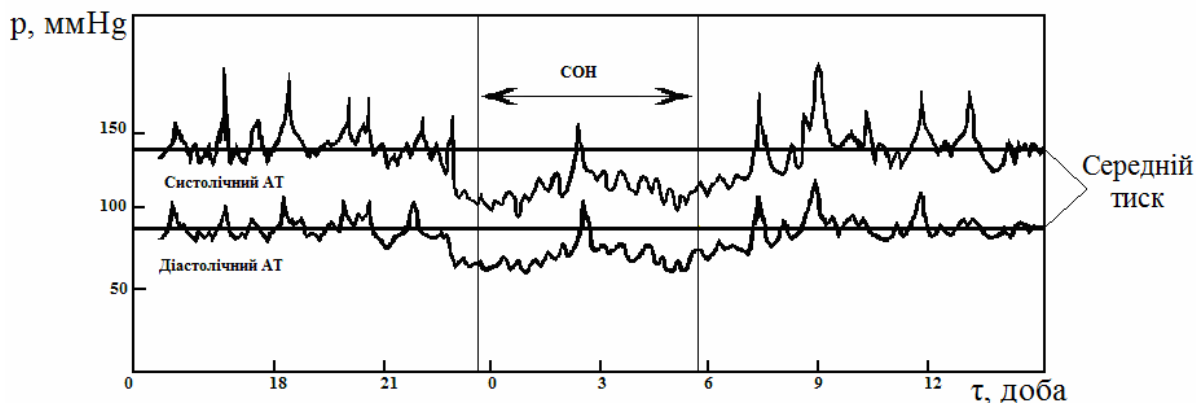


Рис. 1. Результати зміни артеріального тиску на протязі доби у хворого з категорією АТ «високий нормальний» [7].

Таблиця 3

Критерії діагностики цукрового діабету та інших категорій гіперглікемії (ВООЗ, 1999) [5]

Діагноз	Концентрація глюкози, ммоль/л			
	Цільна кров		Плазма	
	Венозна	Капілярна	Венозна	Капілярна
Цукровий діабет: • Натще • Через 2 год. після навантаження глюкозою (75г)	≥6,1 ≥10,0	≥6,1 ≥11,1	≥7,0 ≥11,1	≥7,0 ≥12,2
Порушена толерантність до глюкози: • Натще • Через 2 год. після навантаження глюкозою (75г)	<6,1 6,7-10,0	<6,1 7,8-11,1	<7,0 7,8-11,1	<7,0 8,9-12,2
Порушена глікемія: • Натще • Через 2 год. після навантаження глюкозою (75г)	5,6-6,1 <6,7	7,8-11,1 <7,8	7,8-11,1 <7,8	8,9-12,2 <8,9

2.5. Рівень глюкози в крові.

Рівень глюкози в крові (глікемія) є визначальним показником під час діагностики цукрового діабету і рекомендується експертами ВООЗ для визначення натще та протягом доби. Нормальний рівень глікемії в здорової людини натще коливається в межах 3,3-5,5 ммоль/л (80-120 мг%), а протягом доби від 4 до 8-9 ммоль/л залежно від функціонального стану органів і систем та вживання продуктів харчування [5].

У табл. 3 наведено критерії діагностики цукрового діабету та інших категорій гіперглікемії, згідно з даними ВООЗ (1999) [5]. Діагноз цукрового діабету встановлюють, якщо визначають глікемію натще (5,1 ммоль/л та більше (за умови попереднього голодування не менше як 8-12 год.) або випадково серед доби від 11 ммоль/л (за наявності класичних симптомів захворювання). Для підтвердження результатів аналізу необхідно повторити 2-3 рази в інші дні [5].

За наявності сумнівних, а також невизначених результатів під час проведення скринінгу цукрового діабету проводять глюкозну

провокацію – пероральний тест на толерантність до глюкози (глюкозо-толерантний тест) [5].

За даними фірми «Roche Diagnostics» (інструкція-реклама до приладу «Accu-Chek Active») інтервал нормальних значень рівня глюкози в крові натще для здорової дорослої людини дорівнює: 3,9 – 6,1 ммоль/л значень у плазмі, або 3,5 – 5,4 ммоль/л у цільній крові [9].

Добова динаміка нормальних показників обміну вуглеводів у крові здорових людей за [5] приведена в табл. 4.

За [5] контролю за вмістом глюкози в крові здійснюється шляхом узгодженої дії різних гормонів – інсуліну та контрегуляторних гормонів (глюкагону, кортизолу, катехоламінів, гормону росту тощо) та впливу нервової системи (табл. 5, 6). У табл. 5 приведені показники концентрації глюкози в крові за глюкозооксидазним та ортотолуїдиновим методами і за методом Хагедорна-Єнсена [5].

У табл. 6 приведені нормальні показники вмісту глюкози в сироватці крові здорових людей, яка визначена за глюкозооксидазним методом у залежності від віку людини [5].

Таблиця 4

Добова динаміка показників обміну вуглеводів у крові здорових людей [5]

Показник, одиниці СІ	Період доби, год.			
	2	9	15	21
Глюкоза, ммоль/л	5,32±0,2	5,22±0,14	4,51±0,15	4,31±0,11
Глікоген, г/л	0,21±0,01	0,28±0,013	0,29±0,015	0,22±0,009
Піровиноградна кислота (піруват), мкмоль/л	55,6±4,5	114,7±6,8	144,2±6,4	162,4±6,4
Молочна кислота (лактата), ммоль/л	0,66±0,04	0,63±0,005	1,04±0,06	0,92±0,07

Таблиця 5

Концентрація глюкози в крові [5]

Показник	Досліджуваний матеріал	Одиниці СІ, ммоль/л
Глюкоза:		
а) глюкооксидазний метод:	Сироватка, Плазма крові	1,67-2,77 3,6-7,1
• новонароджені		
• дорослі		
б) ортотолуїдиновий метод:	Кров	3,55-5,55 3,33-5,55
• новонароджені		
• дорослі		
в) за методом Хагедорна-Єнсена	Кров	4,4-6,6
• дорослі		

Таблиця 6

Вміст глюкози в сироватці крові здорових людей [5]

Показник	Вік, роки, стать	Досліджуваний матеріал	Одиниці СІ, ммоль/л
Глюкоза:	20-29	Сироватка крові	3,4-6,7 3,5-6,7 3,5-6,7 3,4-7,0 3,6-7,1 3,3-7,4 3,4-7,4 2,9-7,5
	Чоловіки		
	Жінки		
• метод глюкозооксидазний;	30-39		
• концентрація глюкози в сироватці крові на 12% вище, ніж у цільній крові	40-49		
	50-59		
	60-69		
	Чоловіки		
	Жінки		
	70 і старші		

Порушення обміну вуглеводів відносять до нормальних концентрацій вуглеводів, кислот та інших речовин у крові здорових людей становлять [5]:

- глюкоза (натще) в сироватці або плазмі крові: 3,89-6,11 ммоль/л;
- галактоза у сироватці крові: 0,11-0,94 ммоль/л;
- галактоза у сечі: ≤0,08 ммоль на добу;
- глікоген у крові: 16,2-38,7 мг/л;
- сіалові кислоти за методом Гесса: у крові: 550-790 мг/л; у сироватці крові: 2,0-2,33 ммоль/л;
- лимонна кислота у сироватці або плазмі крові: 0,089-0,156 ммоль/л;
- лимонна кислота у дорослих за методом Бюхнера: в артеріальній крові: 0,33-

0,78 ммоль/л; у венозній крові: 0,55-2,22 ммоль/л;

- піровиноградна кислота за динітрофенілгїдразиним методом у дорослих: у крові: 0,0341-0,1022 ммоль/л; у сечі: 0,045-0,111 ммоль/л (10-25 мг на добу);
- гексуранові кислоти у сечі дорослих: 2,4-3,9 мг/л; у дітей (10-15 років): 5-10 мг/л;
- глікозаміноглікани: у сироватці крові: 4,8-8,4 мг/г; у сечі: 2,19±1,16 мг/г креатиніну;
- серомукоїди в сироватці крові: 0,22-0,28 г/л (α₁ – серомукоїд в плазмі крові: 12,5-31,8 мкмоль/л);
- глюкозаміни в сироватці крові у дорослих: 3,4-4,35 ммоль/л; у дітей: 2,9-3,85 ммоль/л;

- глюкозовані кислоти в сироватці крові: 61,8-67,0 мкмоль/л;
- фруктоза у сироватці крові: 0,47-0,55 ммоль/л; у крові: 5,55-28,75 ммоль/л;
- глікозильований гемоглобін.

Глікозильовані протеїни – це білки з глюкозою, приєднаною неферментативним шляхом, які точно відображають ступінь порушення вуглеводного обміну і є основними **показниками якості компенсації цукрового діабету** [5]. Вони відіграють велику роль у розвитку діабетичних мікроангіопатій та атерогенезі [5].

У табл. 7 наведено низку білків, які можуть глікозилюватись, і порушення, що при цьому спостерігаються [5]. Серед глікованих протеїнів найбільше клінічне значення мають глікозильований гемоглобін та фруктозамін [5]. За [5] глікозильований гемоглобін відносно загального вмісту гемоглобіну становить: у нормі – 4-7%, при цукровому діабеті – сягає понад 7%. За [5] при значеннях його в межах 5,5-10% вважається як добре компенсований цукровий діабет, в межах 10-12% – частково компенсований цукровий

діабет, а більше ніж 12% – некомпенсований цукровий діабет. В організмі людини присутня деяка кількість глікозильованого гемоглобіну. У хворих на цукровий діабет подальше глікування гемоглобіну є незворотним процесом, не залежить від наявності інсуліну та свідчить про ступінь компенсації захворювання за останні 90 діб [5]. Визначення глікозильованої форми гемоглобіну HbA_{1c} служить цінною діагностичною ознакою [4].

Ступінь глікування прямо пропорційний концентрації глюкози і на тлі постійної гіперглікемії відбувається «зацукрювання» до 20% усього гемоглобіну (табл. 7) [5]. Рівень глікозильованого гемоглобіну рекомендується [5] визначати кожні 3 місяці. Підвищення рівня глікозильованого гемоглобіну є одним із ранніх показників у порушенні обміну вуглеводів. Оскільки рівень глікованого гемоглобіну має пряму кореляцію з рівнем глікемії, то його доцільно використовувати для контролю за лікуванням хворих на цукровий діабет [5].

Співвідношення концентрації глюкози крові та глікозильованого гемоглобіну приведені у табл. 8 [5].

Таблиця 7

Глікозування білків при цукровому діабеті [5]

Білок	Патофізіологічні прояви
Білки базальної мембрани клубочків нирок (глікоротеїни тощо)	Порушення фільтрації в клубочках
Білки мембрани ендотеліальних клітин капілярів	Порушення проникності судин, мікроангіопатії
Білки кришталика ока (кристаліти)	Порушення зору, катаракта
Білки мієлінової оболонки	Патологія нервової системи, нейропатії
Гемоглобін	Зниження спорідненості з киснем
Білки системи згортання крові	Порушення згортання крові
Колаген	Порушення рубцювання ран
Мембранні переносники глюкози	Інсулінорезистентність
Апопротеїни ЛНГ	Порушення зв'язування ЛНГ із рецепторами клітин
Апопротеїни ЛВГ	Прискорення їх зникнення з крові. У результаті зростає відношення ЛНГ/ЛВГ, що сприяє атеросклерозу
Альбумін	Не виявлені

Таблиця 8

Співвідношення концентрації глюкози в крові та глікозильованого гемоглобіну [5]

Глюкоза цільної крові, ммоль/л	Глюкоза у плазмі крові, ммоль/л	Глікозильований гемоглобін, HbA _{1c} , %
4,5	5,0	5,0
6,0	6,7	6,0
8,0	8,9	7,0
10,0	11,1	8,0
12,0	13,3	9,0
14,0	15,5	10,0
17,0	18,9	11,0
19,0	21,1	12,0

3. Статистична аналіза результатів дослідження.

1. Розраховували такі вибіркові числові (точкові) характеристики [10-14]:

• **вибіркова середня (середня арифметична) \bar{X} :**

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \text{ [од.],} \quad (1)$$

де N – кількість елементарних комірок;

x_i – кількість особин в i -й комірці;

$\sum_{i=1}^N x_i$ – кількість особин в N - комірках;

• **вибіркова дисперсія S^2 :**

$$S^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 = \frac{1}{N-1} \left[\sum_{i=1}^N x_i^2 - N(\bar{x})^2 \right] \text{ [од.}^2\text{];} \quad (2)$$

• **вибіркове середнє квадратичне відхилення S :**

$$S = +\sqrt{S^2} \text{ [од.];} \quad (3)$$

• **вибірковий коефіцієнт варіації γ :**

$$\gamma = \frac{S}{\bar{x}} \text{ [безрозм.];} \left(\frac{S}{\bar{x}} 100, \% \right); \quad (4)$$

• **вибірковий показник ступеня просторової агрегації ξ :**

$$\xi = \frac{S^2}{\bar{x}} \text{ [од.].} \quad (5)$$

2. Узагальнені (степеневі) вибіркові характеристики:

• **вибірковий початковий момент k -го порядку – узагальнена вибіркова середня h_k :**

$$h_k = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i^k, \quad (6)$$

де $k = 1, 2, 3, 4$;

h_1 [од.]; h_2 [од.²]; h_3 [од.³]; h_4 [од.⁴] – вибіркові початкові моменти 1-го, 2-го, 3-го, 4-го порядку відповідно;

• **вибірковий центральний момент k -го порядку – узагальнене вибіркове розсіяння m_k :**

$$m_k = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^k, \quad (7)$$

де $k = 1, 2, 3, 4$;

m_1 [од.]; m_2 [од.²]; m_3 [од.³]; m_4 [од.⁴] – вибіркові центральні моменти 1-го, 2-го, 3-го та 4-го порядку відповідно, а також за формулами [1]:

$$m_1 = h_1 - h_1; \quad (8)$$

$$m_2 = h_2 - h_1^2;$$

$$m_3 = h_3 - 3h_2h_1 + 2h_1^3; \quad (9)$$

$$m_4 = h_4 - 4h_3h_1 + 6h_2h_1^2 - 3h_1^4. \quad (10)$$

3. Вибірковий показник асиметрії розподілу as :

$$as = \frac{m_3}{\frac{m_2^2}{m_2}} \text{ [безрозм.];} \quad (11)$$

його вибірковий нормований коефіцієнт розподілу β_1 :

$$\beta_1 = \frac{m_3^2}{m_2^3} \text{ [безрозм.],} \quad (12)$$

та середнє квадратичне відхилення S_{as} :

$$S_{as} = \sqrt{\frac{6(N-1)}{(N+1)(N+3)}}. \quad (13)$$

4. Вибірковий показник ексцесу (стрімкості) розподілу ex :

$$ex = \frac{m_4}{m_2^2} - 3, \text{ [безрозм.];} \quad (14)$$

його вибірковий нормований коефіцієнт β_2 :

$$\beta = \frac{m_4}{m_2^2}, \text{ [безрозм.];} \quad (15)$$

та його середнє квадратичне відхилення S_{ex} :

$$S_{ex} = \sqrt{\frac{24(N-2)(N-3)N}{(N-1)^2(N+3)(N+5)}}. \quad (16)$$

5. Перевірку підпорядкування емпіричних даних нормальному закону розподілу Гаусса за критерієм ω^2 (в умовах $N < 100$) здійснювали, розраховуючи:

$$(N\omega^2)_p = \frac{1}{12N} + \sum_{i=1}^N [P(x_i) - w(x_i)]^2, \quad (17)$$

де $p(x_i) = 0,5 + \Phi(z_i)$ – теоретична ймовірність попадання випадкової величини $X(Z)$ на i -місце варіаційного ряду;

$$z_i = \frac{x_i - \bar{x}}{S};$$

$$w(x_i) = \frac{i-0,5}{N} \text{ – емпірична функція розподілу}$$

(накопичена частота – частота попадання x_i на i -місце у варіаційному ряду):

$$\Phi(z_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^z \left(-\frac{z^2}{2} \right) dz. \quad (18)$$

За нерівністю $(N\omega^2)_p \leq Z_\alpha(\alpha)$ визначали

рівень значущості прийняття гіпотези про підпорядкування емпіричних даних нормальному закону розподілу Гаусса.

Для визначення максимального рівня значущості α_{max} цього підпорядкування за

табличними даними побудували залежність $Z_\alpha = f(\ln \alpha)$ (рис. 2), що дозволило за співвідношенням $Z_\alpha / (N\omega^2)_p = 1$ для умов $Z_\alpha = (N\omega^2)_p$, знайти α_{\max} , використовуючи апроксимуючий поліном з високим рівнем апроксимації: $Z_\alpha = -0,1672 \ln \alpha - 0,0197$ ($R^2 = 0,9971$).

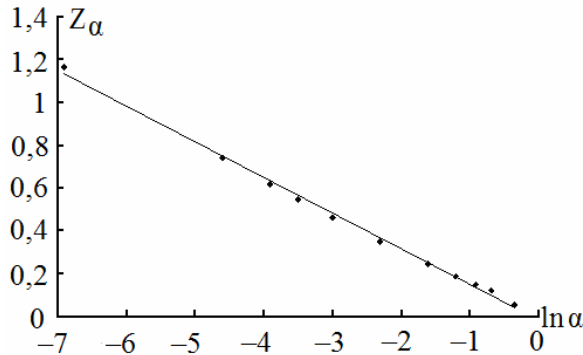


Рис. 2. Залежність критичного значення $\omega_{кр}^2 = Z_\alpha$ від логарифму рівня значущості α (табличні дані [14, табл. 11]).

6. Розраховували ступінь статистичної відповідності (невідповідності) емпіричного розподілу експериментальних даних теоретичному розподілу нормального закону Гаусса за критерієм ω^2 :

$$\xi_1(\omega) = \frac{Z_\alpha}{(N\omega^2)_p}, \quad (19)$$

де, ступінь невідповідності $\xi_2(\omega) = \frac{(N\omega^2)_p}{Z_\alpha}$,

де $Z_\alpha = \omega_{кр}^2$ – критичне значення критерію ω^2 для рівня значущості ($\alpha = 0,01$ та $\alpha = 0,05$).

4. Кореляційна аналіза.

1. Вибірковий коефіцієнт кореляції r між випадковими величинами x і y розраховували за:

$$r = \frac{m_{1/1}}{S_x \cdot S_y}, \quad (20)$$

де,

$$m_{1/1} = \frac{1}{k-1} \sum_{i=1}^k [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})] = \frac{1}{k-1} \left[\sum_{i=1}^k (x_i y_i) - k\bar{x}\bar{y} \right] \quad (21)$$

вибірковий змішаний центральний момент другого порядку;

$$S_x = \sqrt{\frac{1}{k-1} \sum_{i=1}^k (x_i - \bar{x})^2} = \sqrt{\frac{1}{k-1} \left[\sum_{i=1}^k (x_i^2) - k\bar{x}^2 \right]} \quad (22)$$

вибіркове середнє квадратичне відхилення для випадкової величини x ;

$$S_y = \sqrt{\frac{1}{k-1} \sum_{i=1}^k (y_i - \bar{y})^2} = \sqrt{\frac{1}{k-1} \left[\sum_{i=1}^k (y_i^2) - k\bar{y}^2 \right]} \quad (23)$$

вибіркове середнє квадратичне відхилення для випадкової величини y .

У кінцевому вигляді формула для розрахунку вибіркового коефіцієнта кореляції набула вигляду:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^k (x_i y_i) - k\bar{x}\bar{y}}{\sqrt{\left[\sum_{i=1}^k (x_i^2) - k\bar{x}^2 \right] \left[\sum_{i=1}^k (y_i^2) - k\bar{y}^2 \right]}} \quad (24)$$

Для перевірки нульової гіпотези $H_0: \rho = 0$ (рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції) за оцінкою вибіркового (розрахованого) коефіцієнта кореляції r_p використали перетворення Фішера z , критерій Стюдента t , критичне значення коефіцієнта кореляції $r_{кр}$.

Розраховували ступінь сили лінійності кореляційного зв'язку $\xi_1(z)$, $\xi_1(t)$, $\xi_1(r)$, ступеня сили нелінійності кореляційного зв'язку $\xi_2(z)$, $\xi_2(t)$, $\xi_2(r)$ та ступеня сумарної сили лінійності + нелінійності кореляційного зв'язку: $\xi_{12}(z) = \xi_1(z) + \xi_2(z)$; $\xi_{12}(t) = \xi_1(t) + \xi_2(t)$; $\xi_{12}(r) = \xi_1(r) + \xi_2(r)$.

Процедура прийняття (немає статистично надійного лінійного зв'язку) або відкидання (є статистично надійний лінійний зв'язок) нульової гіпотези H_0 здійснювали для двох ступенів значущості $\alpha = 0,05$ та $\alpha = 0,01$ [10–14]:

• за критичним коефіцієнтом кореляції $r_{кр}$ $\{q = 1 - \alpha/2; f = k - 2\}$, приймаючи $H_0: \rho = 0$ (відсутній надійний лінійний зв'язок) з ймовірністю правдивості її прийняття $p = (1 - \alpha)$ та рівнем значущості $\alpha = (1 - p)$ – ймовірності (ризiku) прийняти неправдиву гіпотезу H_0 , якщо $|r_p| \leq r_{кр}$ (немає надійного лінійного зв'язку), або відкидаючи H_0 (є надійний лінійний зв'язок) з ймовірністю правдивості $p = (1 - \alpha)$. Відкидання $H_0: \rho = 0$ з рівнем значущості $\alpha = (1 - p)$ є ризик відкинути правдиву гіпотезу $H_0: \rho = 0$, якщо $|r_p| > r_{кр}$.

При цьому ступінь лінійності $\xi_1(r)$ та ступінь нелінійності $\xi_2(r)$ кореляційного зв'язку за $r_{кр}$:

$$\left. \begin{aligned} \xi_1(r) &= \frac{|r_p|}{r_{кр}}; \\ \xi_2(r) &= \frac{r_{кр}}{|r_p|}; \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

та ступінь сумарного (лінійного+нелінійного) кореляційного зв'язку за $r_{кр}$: $\xi_{12}(r) = \xi_1(r) + \xi_2(r)$.

• за критерієм Стьюдента: $t_p\{q=1-\alpha/2; f=k-2\}$, розраховуючи за вибіркоким коефіцієнтом кореляції:

$$t_p = \frac{r_p}{\sqrt{1-r_p^2}} \sqrt{k-2} \quad (26)$$

та приймаючи $H_0: \rho = 0$ (відсутній надійний лінійний зв'язок) з ймовірністю правдивості її прийняття $p=(1-\alpha)$ та рівнем значущості $\alpha=(1-p)$ є ризик прийняти неправдиву гіпотезу $H_0: \rho = 0$, якщо $|t_p| \leq t_T$ (немає надійного лінійного зв'язку), або відкидаючи H_0 (є надійний лінійний зв'язок) з ймовірністю $p=(1-\alpha)$. Правдивість відкидання $H_0: \rho = 0$ з рівнем значущості $\alpha=(1-p)$ є ризик відкинути правдиву гіпотезу $H_0: \rho = 0$, якщо $|t_p| > t_T$ (є надійний лінійний зв'язок).

При цьому ступінь лінійності зв'язку кореляційного зв'язку за t-критерієм: $\xi_1(t) = \frac{|t_p|}{t_T}$, а ступінь нелінійності за t-критерієм:

$$\xi_2(t) = \frac{t_T}{|t_p|} \quad (27)$$

та ступінь сумарного (лінійного+нелінійного) кореляційного зв'язку за t-критерієм: $\xi_{12}(t) = \xi_1(t) + \xi_2(t)$.

• за Z-перетворенням Фішера, розраховуючи:

$$\left. \begin{aligned} z_p &= \frac{1}{2} \ln \frac{1+r_p}{1-r_p}; \\ \sigma_z &= \frac{1}{\sqrt{k-3}}; (z_T \cdot \sigma_z), \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

де $z_T\{q=1-\alpha/2\}$ – квантиль нормованого нормального розподілу та приймаючи $H_0: \rho = 0$ (відсутній надійний лінійний зв'язок) з ймовірністю правдивості її прийняття $p=(1-\alpha)$ та рівнем значущості $\alpha=(1-p)$ є ризик прийняти неправдиву гіпотезу $H_0: \rho=0$, якщо $|z_p| \leq (z_T \cdot \sigma_z)$ (немає надійного лінійного зв'язку), або відкидаючи її (є надійний лінійний зв'язок) з ймовірністю $p=(1-\alpha)$. Правдивість відкидання $H_0: \rho=0$ з рівнем значущості $\alpha=(1-p)$ є ризик відкинути правдиву гіпотезу $H_0: \rho=0$, якщо $|z_p| > (z_T \cdot \sigma_z)$.

При цьому ступінь лінійності зв'язку кореляційного зв'язку за z-функцією:

$$\xi_1(z) = \frac{|z_p|}{(z_T \cdot \sigma_z)}, \quad (29)$$

а ступінь нелінійності кореляційного зв'язку за z-функцією:

$$\xi_2(z) = \frac{(z_T \cdot \sigma_z)}{|z_p|} \quad (30)$$

та ступінь сумарного (лінійного+нелінійного) кореляційного зв'язку за z-функцією:

$$\xi_{12}(z) = \xi_1(z) + \xi_2(z). \quad (31)$$

II. Результати та обговорення

1. Результати дослідження рівня глюкози в капілярній крові Hb, у плазмі крові Hb', тиску P_{\max} і P_{\min} , пульсу N за 12-ма рівноточними вимірюваннями натщесерце з 7:00 до 8:00 год. ранку 19.08.2010 р. (тиск, пульс) та з 7:30 до 8:30 год. ранку 21.08.2010 р. (концентрація глюкози в цільній плазмі крові) хворого С. на цукровий діабет та статистична обробка даних представлені в табл. 9. Як видно з табл. 9, результати досліджень підпорядковані н.з.р. Гауса з рівнем значущості α (%): 72,638 (тиск max); 51,843 (тиск min); 56,436 (пульс); 39,610 (Hb'); 39,612 (Hb). Порівняні результати паралельних досліджень рівня глюкози 9 ммоль/л на аналізаторі АГКМ-01, приладі «Accu-Chek Activ» №1, аналізаторі КФК-3 та приладі «Accu-Chek Activ» № 2 представлені в табл. 10.

2. Як видно з табл. 10, середній рівень глюкози в крові в 4-х порівняльних дослідах коливався в межах від 5,67 до 6,97 ммоль/л, а дисперсія – від 0,0757 до 0,4996, середнє квадратичне відхилення – від 0,02751 до 0,7068, коефіцієнт варіації – від 3,95 до 10,68%.

1. Перевірка підпорядкування емпіричних результатів теоретичному нормальному закону розподілу Гауса (н.з.р.) за показником асиметрії і ексцесу показала:

• для аналізатора АГКМ-01:

$$\begin{aligned} |as| &= 0,2806 < S_{as} = 0,6145; \\ |ex| &= 0,8 < S_{ex} = 0,9224, \end{aligned}$$

що достатньо для прийняття нульової гіпотези H_0 про підпорядкування результатів н.з.р. Додатковим підтвердженням є розрахований $\alpha_{\max}=59,75\%$;

• для паралельних досліджень на глюкометрі Accu-chek active № 1:

$$\begin{aligned} |as| &= 0,61581 \geq S_{as} = 0,6145; \\ |ex| &= 0,10881 < S_{ex} = 0,9224. \end{aligned}$$

У зв'язку з тим, що $|as|=0,61581 < 3S_{as}=1,84353$, то є необхідність перевірити H_0 про підпорядкування результатів дослідження теоретичному н.з.р. за критерієм ω^2 . Перевірка за ω^2 показала, що результати підпорядковані н.з.р. з $\alpha_{\max} = 71,11\%$;

• для аналізатора КФК-3:

$$\begin{aligned} |as| &= 0,3695 < S_{as} = 0,6145; \\ |ex| &= 1,3747 > S_{ex} = 0,9224. \end{aligned}$$

У зв'язку з тим, що $|ex| = 1,3747 < 5S_{ex} = 4,6120$, то є необхідність перевірити H_0 про підпорядкування результатів дослідження теоретичному н.з.р. за критерієм ω^2 . Перевірка за ω^2 показала, що результати підпорядковані н.з.р. з $\alpha_{\max} = 53,37\%$;

• для паралельних досліджень на глюкометрі Accu-chek active № 2:

$$\begin{aligned} |as| &= 0,0989 < S_{as} = 0,6145; \\ |ex| &= 1,2029 > S_{ex} = 0,9224. \end{aligned}$$

Таблиця 9

Статистичні характеристики матриць за 12-ма рівноточними результатами вимірювань тиску (max і min) і пульсу натщесерце хворого С. з 7:00 до 8:00 год. 19.08.2010 р. та з 7:00 до 8:00 год. 21.08.2010 р. (концентрації глюкози в цільній крові Нв та у плазмі крові Нв')

і	Показник	Тиск, мм.рт.ст.		Пульс, пошт./хв.	Нв', ммоль/л	Нв, ммоль/л
		max	min			
1		131	79	84	6,9	6,14
2		132	74	83	6,9	6,14
3		135	80	85	7,3	6,50
4		144	80	84	7,2	6,41
5		142	79	84	7,4	6,50
6		138	76	83	7,5	6,68
7		134	77	82	7,4	6,59
8		131	80	85	7,4	6,59
9		137	74	86	7,3	6,59
10		135	78	86	7,0	6,23
11		141	73	85	7,5	6,68
N=12		138	74	85	7,4	6,59
1.	середня, од.	136,5	77,0	84,3	7,267	6,47
2.	дисперсія, од ² .	18,45(45)	7,27(27)	1,5164	0,0479	0,0388
3.	середнє квадратичне відхилення, од.	4,2959	2,6968	1,2314	0,2188	0,1969
4.	коефіцієнт варіації, %	3,1472	3,5023	1,4607	3,0112	3,0438
5.	$(N\omega^2)_p$	0,03375	0,09014	0,07595	0,13514	0,13514
6.	α_{max} , %	72,638	51,843	56,436	39,610	39,612

Рівень глюкози (ммоль/л) в капілярній крові хворого С. (на цукровий діабет) (10 рівноточних вимірювань) 20 травня 2008 року (набір статистичних даних)

Номер проби	8:00-8:30 Загальна лабораторія		9:00-9:30 Ургентна лабораторія	
	1	2	3	4
	Аналізатор АГКМ-01 фірми «Квергімед»	Глюкометр Ассу-Chek Active (фірма «Roche») №1	Аналізатор КФК-3 (глюкооксидантний метод)	Глюкометр Ассу-Chek Active (фірма «Roche Diagnostics GmBH») №2
1	7,2	6,8	6,9	5,9
2	5,9	6,4	7,3	5,5
3	7,0	7,1	7,5	5,5
4	7,1	7,3	5,5	5,8
5	6,6	6,8	6,9	5,7
6	7,0	7,3	7,2	6,1
7	6,9	7,0	5,8	6,0
8	6,8	6,9	5,9	5,6
9	6,7	6,9	6,2	5,3
10	7,8	7,2	7	5,3
	$r_{1,2} = \mathbf{0,76095}$	$r_{1,3} = \mathbf{-0,08462}$	$r_{3,4} = \mathbf{-0,16561}$	$r_{2,4} = \mathbf{0,24749}$
\bar{X} [од.]	6,90	6,97	6,62	5,67
S^2 [од. ²]	0,2333	0,0757	0,4996	0,0779
S [од.]	0,4830	0,2751	0,7068	0,2791
γ [%]	7,00	3,95	10,68	4,92
h_1 [од.]	6,9	6,97	6,62	5,67
h_2 [од. ²]	47,82	48,649	44,274	32,219
h_3 [од. ³]	332,829	340,0219	298,9352	183,4785
h_4 [од. ⁴]	2326,1231	2379,6623	2036,1778	1047,1241
m_1 [од.]	0	0	0	0
m_2 [од. ²]	0,21	0,0681	0,4496	0,0701
m_3 [од. ³]	-0,027	-0,0109	-0,1114	0,00184
m_4 [од. ⁴]	0,1676	0,01341	0,3285	0,0088
a_s	-0,2806	-0,61581	-0,3695	0,0989
β_1	0,0787	0,37921	0,1365	0,0098
S_{a_s}	0,6145	0,61451	0,6145	0,6145
$3S_{a_s}$	1,8435	1,8435	1,8435	1,8435
e_x	0,8	-0,10881	-1,3747	-1,2029
β_2	3,8	2,8912	1,6253	1,7971
S_{e_x}	0,9224	0,9224	0,9224	0,9224
$5S_{e_x}$	4,612	4,612	4,612	4,612
$N\omega^2_{розр}$	0,0664	0,0373	0,0853	0,0463
α_{max} %	59,753	71,112	53,366	67,386
$\xi_a (a=0,01)$	11,20	19,93	8,72	16,06
$\xi_a (a=0,05)$	6,95	12,37	5,41	9,97
$\xi_a (a=0,20)$	3,63	6,47	2,83	5,21
$\xi_a (a=0,30)$	2,78	4,94	2,16	3,98
$\xi_a (a=0,40)$	2,21	3,93	1,72	3,17
$\xi_a (a=0,50)$	1,78	3,17	1,39	2,56

У зв'язку з тим, що $|ex|=1,2029 < 5S_{ex} = 4,6120$, то є необхідність перевірити H_0 про підпорядкування результатів дослідження теоретичному н.з.р. за критерієм ω^2 . Перевірка за ω^2 показала, що результати підпорядковані н.з.р. з $\alpha_{max}=67,39\%$.

2. Перевірка нульової гіпотези про рівність генеральних дисперсій:

$$H_0 : \begin{cases} \sigma_i^2 = \sigma_j^2 \\ \uparrow \quad \uparrow \\ S_i^2 \neq S_j^2 \end{cases}$$

а) для пари приладів 1,2: за критерієм Фішера:

$$F_p = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,2333}{0,0757} = 3,0819.$$

- Для $\alpha = 0,05$ $F_T\{q=1-\alpha/2=0,975; f_1=9; f_2=9\} = 4,03$;
- для $\alpha = 0,01$ $F_T\{q=1-\alpha/2=0,995; f_1=9; f_2=9\} = 6,54$.

$$F_p = 3,0819 < F_T = 4,03 \quad (\alpha = 0,05);$$

$$F_p = 3,0819 < F_T = 6,54 \quad (\alpha = 0,01).$$

Дисперсії статистично рівні з рівнем значущості $\alpha = 0,05$ і $\alpha = 0,01$.

- Для $\alpha = 0,05$ ступінь рівності: $\xi_1(F) = \frac{F_T}{F_p} = 1,308$;

залишки ступеня нерівності: $\xi_2(F) = \frac{F_p}{F_T} = 0,765$.

- Для $\alpha = 0,01$ ступінь рівності: $\xi_1(F) = 2,122$;
- залишки ступеня нерівності: $\xi_2(F) = 0,471$.

б) для пари приладів 1,3: за критерієм Фішера:

$$F_p = \frac{S_3^2}{S_1^2} = \frac{0,4996}{0,2333} = 2,1414.$$

$$F_p = 2,1414 < F_T = 4,03 \quad (\alpha = 0,05);$$

$$F_p = 2,1414 < F_T = 6,54 \quad (\alpha = 0,01).$$

Дисперсії статистично рівні з рівнем значущості $\alpha = 0,05$ і $\alpha = 0,01$.

- Для $\alpha = 0,05$ ступінь рівності: $\xi_1(F) = 1,882$;
- залишки ступеня нерівності: $\xi_2(F) = 0,531$.

- Для $\alpha = 0,01$ ступінь рівності: $\xi_1(F) = 3,054$;
- залишки ступеня нерівності: $\xi_2(F) = 0,327$.

в) для пари приладів 3,4: за критерієм Фішера:

$$F_p = \frac{S_3^2}{S_4^2} = \frac{0,4996}{0,0779} = 6,41335.$$

$$F_p = 6,41335 > F_T = 4,03 \quad (\alpha = 0,05);$$

$$F_p = 6,41335 < F_T = 6,54 \quad (\alpha = 0,01).$$

Дисперсії статистично нерівні з рівнем значущості $\alpha = 0,05$ і статистично рівні з $\alpha = 0,01$.

- Для $\alpha=0,05$ ступінь нерівності: $\xi_2(F)=1,5914$;
- залишки ступеня рівності: $\xi_1(F) = 0,6284$.

- Для $\alpha = 0,01$ ступінь рівності: $\xi_1(F) = 1,0197$;
- залишки ступеня нерівності: $\xi_2(F) = 0,9806$.

г) для пари приладів 2,4: за критерієм Фішера:

$$F_p = \frac{S_4^2}{S_2^2} = \frac{0,0779}{0,0757} = 1,029.$$

$$F_p = 1,029 < F_T = 4,03 \quad (\alpha = 0,05);$$

$$F_p = 1,029 < F_T = 6,54 \quad (\alpha = 0,01).$$

Дисперсії статистично рівні з рівнем значущості $\alpha = 0,05$ і $\alpha = 0,01$.

- Для $\alpha = 0,05$ ступінь рівності: $\xi_1(F) = 3,916$;
- залишки ступеня нерівності: $\xi_1(F) = 0,255$.

- Для $\alpha = 0,01$ ступінь рівності: $\xi_1(F) = 6,356$;
- залишки ступеня нерівності: $\xi_2(F) = 0,157$.

3. Перевірка нульової гіпотези про рівність генеральних середніх:

$$H_0 : \begin{cases} a_i = a_j \\ \uparrow \quad \uparrow \\ \bar{x}_i \neq \bar{x}_j \end{cases}$$

а) для пари приладів 1,2:

$$t_p = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{S_1^2}{N_1} + \frac{S_2^2}{N_2}}} = \frac{|6,90 - 6,97|}{\sqrt{\frac{0,2333}{10} + \frac{0,0757}{10}}} = 0,3982.$$

- Для $\alpha=0,05$ $F_T\{q=1-\alpha/2=0,975; f=f_1+f_2=18\} = 2,101$;
- для $\alpha=0,01$ $F_T\{q=1-\alpha/2=0,995; f=f_1+f_2=18\} = 2,878$.

$$t_p = 0,3982 < t_T = 2,101 \quad (\alpha = 0,05);$$

$$t_p = 0,3982 < t_T = 2,878 \quad (\alpha = 0,01).$$

Середні статистично суттєво рівні.

- Для $\alpha = 0,05$ ступінь рівності: $\xi_1(t) = 5,276$;
- залишки ступеня нерівності: $\xi_2(t) = 0,1895$.

- Для $\alpha = 0,01$ ступінь рівності: $\xi_1(t) = 7,228$;
- залишки ступеня нерівності: $\xi_2(t) = 0,138$.

б) для пари приладів 1,3:

$$t_p = 1,2928.$$

$$t_p = 1,2928 < t_T = 2,101 \quad (\alpha = 0,05);$$

$$t_p = 1,2928 < t_T = 2,878 \quad (\alpha = 0,01).$$

Середні статистично суттєво рівні.

- Для $\alpha = 0,05$ ступінь рівності: $\xi_1(t) = 1,625$;
- залишки ступеня нерівності: $\xi_2(t) = 0,615$.

- Для $\alpha = 0,01$ ступінь рівності: $\xi_1(t) = 2,226$;
- залишки ступеня нерівності: $\xi_2(t) = 0,449$.

в) для пари приладів 3,4:

$$t_p = 3,9532.$$

$$t_p = 3,9532 > t_T = 2,101 \quad (\alpha = 0,05);$$

$$t_p = 3,9532 > t_T = 2,878 \quad (\alpha = 0,01).$$

Середні статистично суттєво нерівні.

- Для $\alpha=0,05$ ступінь нерівності: $\xi_2(t) = 1,887$;
- залишки ступеня рівності: $\xi_1(t) = 0,5314$.

- Для $\alpha=0,01$ ступінь нерівності: $\xi_2(t) = 1,374$;
- залишки ступеня рівності: $\xi_1(t) = 0,7280$.

г) для пари приладів 2,4:

$$t_p = 10,4893.$$

$$t_p = 10,4893 > t_T = 2,101 \quad (\alpha = 0,05);$$

$$t_p = 10,4893 > t_T = 2,878 \quad (\alpha = 0,01).$$

Середні статистично суттєво нерівні.

• Для $\alpha=0,05$ ступінь нерівності: $\xi_2(t) = 4,993$; залишки ступеня рівності: $\xi_1(t) = 0,2003$.

• Для $\alpha=0,01$ ступінь нерівності: $\xi_2(t) = 3,645$; залишки ступеня рівності: $\xi_1(t) = 0,2744$.

4. Перевірка нульової гіпотези про значущість коефіцієнта кореляції.

$$H_0 : \begin{cases} \mu_i = \mu_j \\ \uparrow \quad \uparrow \\ r_i \neq r_j \end{cases}$$

4.1. За критичним значенням коефіцієнта кореляції $r_{кр.}$:

$$r_{кр.} = \{q=1-\alpha/2=0,975; f=N-2=8\} = 0,6319; (\alpha=0,05)$$

$$r_{кр.} = \{q=1-\alpha/2=0,995; f=N-2=8\} = 0,7646. (\alpha=0,01)$$

а) Для пари приладів 1,2:

$$\bullet \alpha=0,05: r_{1,2} = 0,760954 > r_{кр.} = r_{0,05} = 0,6319.$$

Є лінійний зв'язок.

$$\text{Ступінь лінійності: } \xi_1(r) = \frac{|r_{1,2}|}{r_{0,05}} = 1,204;$$

$$\text{ступінь нелінійності: } \xi_2(r) = 0,830.$$

$$\bullet \alpha=0,01: r_{1,2} = 0,760954 \approx r_{кр.} = r_{0,01} = 0,7646.$$

Є лінійний зв'язок.

$$\text{Ступінь нелінійності: } \xi_2(r) = 1,00479 \approx 1.$$

$$\text{ступінь лінійності: } \xi_1(r) = 0,995 \approx 1.$$

б) Для пари приладів 1,3:

$$\bullet \alpha=0,05: r_{1,3} = |-0,08462| < r_{кр.} = r_{0,05} = 0,6319.$$

Немає лінійного зв'язку.

$$\text{Ступінь нелінійності: } \xi_2(r) = 7,468;$$

$$\text{ступінь лінійності: } \xi_1(r) = 0,134.$$

$$\bullet \alpha=0,01: r_{1,2} = |-0,08462| < r_{кр.} = r_{0,01} = 0,7646.$$

Немає лінійного зв'язку.

$$\text{Ступінь нелінійності: } \xi_2(r) = 9,036;$$

$$\text{ступінь лінійності: } \xi_1(r) = 0,111.$$

в) Для пари приладів 3,4:

$$\bullet \alpha=0,05: r_{1,2} = |-0,16561| < r_{кр.} = r_{0,05} = 0,6319.$$

Немає лінійного зв'язку.

$$\text{Ступінь нелінійності: } \xi_2(r) = 3,816;$$

$$\text{ступінь лінійності: } \xi_1(r) = 0,262.$$

$$\bullet \alpha=0,01: r_{3,4} = |-0,16561| < r_{кр.} = r_{0,01} = 0,7646.$$

Немає лінійного зв'язку.

$$\text{Ступінь нелінійності: } \xi_2(r) = 4,617;$$

$$\text{ступінь лінійності: } \xi_1(r) = 0,217.$$

г) Для пари приладів 2,4:

$$\bullet \alpha=0,05: r_{2,4} = 0,247496 < r_{кр.} = r_{0,05} = 0,6319.$$

Немає лінійного зв'язку.

$$\text{Ступінь нелінійності: } \xi_2(r) = 2,553;$$

$$\text{ступінь лінійності: } \xi_1(r) = 0,392.$$

$$\bullet \alpha=0,01: r_{1,2} = 0,247496 < r_{кр.} = r_{0,01} = 0,7646.$$

Немає лінійного зв'язку.

$$\text{Ступінь нелінійності: } \xi_2(r) = 3,089;$$

$$\text{ступінь лінійності: } \xi_1(r) = 0,324.$$

4.2. За t-критерієм Стюдента:

а) Для пари приладів 1,2:

$$t_p = \frac{r_{1,2}}{\sqrt{1-r_{1,2}^2}} \sqrt{N-2} = \frac{0,760954}{\sqrt{1-0,760954^2}} \sqrt{10-2} = 3,3174.$$

$$\bullet \alpha=0,05: t_p = 3,3174 > t_{0,05} = t_T \{0,975; f=8\} = 2,306;$$

$$\bullet \alpha=0,01: t_p = 3,3174 \approx t_{0,01} = t_T \{0,995; f=8\} = 3,355.$$

$$\bullet \text{Для } \alpha = 0,05 \xi_1(t) = 1,462; \xi_2(t) = 0,684;$$

$$\bullet \text{для } \alpha = 0,01 \xi_1(t) = 1,011 \approx 1; \xi_2(t) = 0,989 \approx 1.$$

Є лінійний зв'язок.

б) Для пари приладів 1,3:

$$t_p = \frac{r_{1,2}}{\sqrt{1-r_{1,2}^2}} \sqrt{N-2} = \frac{-0,08462}{\sqrt{1-(-0,08462)^2}} \sqrt{10-2} = -0,2411.$$

$$\bullet \alpha=0,05: t_p = |-0,2411| < t_{0,05} = t_T \{0,95; f=8\} = 2,306;$$

$$\bullet \alpha=0,01: t_p = |-0,2411| < t_{0,01} = t_T \{0,99; f=8\} = 3,355.$$

$$\bullet \text{Для } \alpha = 0,05 \xi_1(t) = 0,105; \xi_2(t) = 9,564;$$

$$\bullet \text{для } \alpha = 0,01 \xi_1(t) = 0,072; \xi_2(t) = 13,915.$$

Немає лінійного зв'язку.

в) Для пари приладів 3,4:

$$t_p = \frac{r_{1,2}}{\sqrt{1-r_{1,2}^2}} \sqrt{N-2} = \frac{-0,16561}{\sqrt{1-(-0,16561)^2}} \sqrt{10-2} = -0,4750.$$

$$\bullet \alpha=0,05: t_p = |-0,4750| < t_{0,05} = t_T \{0,95; f=8\} = 2,306;$$

$$\bullet \alpha=0,01: t_p = |-0,4750| < t_{0,01} = t_T \{0,99; f=8\} = 3,355.$$

$$\bullet \text{Для } \alpha = 0,05 \xi_1(t) = 0,206; \xi_2(t) = 4,855;$$

$$\bullet \text{для } \alpha = 0,01 \xi_1(t) = 0,142; \xi_2(t) = 7,063.$$

Немає лінійного зв'язку.

г) Для пари приладів 2,4:

$$t_p = \frac{r_{1,2}}{\sqrt{1-r_{1,2}^2}} \sqrt{N-2} = \frac{0,247496}{\sqrt{1-0,247496^2}} \sqrt{10-2} = 0,7225.$$

$$\bullet \alpha=0,05: t_p = 0,7225 < t_{0,05} = t_T \{0,95; f=8\} = 2,306;$$

$$\bullet \alpha=0,01: t_p = 0,7225 < t_{0,01} = t_T \{0,99; f=8\} = 3,355.$$

$$\bullet \text{Для } \alpha = 0,05 \xi_1(t) = 0,313; \xi_2(t) = 3,192;$$

$$\bullet \text{для } \alpha = 0,01 \xi_1(t) = 0,215; \xi_2(t) = 4,644.$$

Немає лінійного зв'язку.

4.3. За z-функцією перетворення Фішера:

а) Для пари приладів 1,2:

$$\sigma_z = \frac{1}{\sqrt{N-3}} = 0,377964;$$

$$Z_p = \frac{1}{2} \ln \frac{1+r_{1,2}}{1-r_{1,2}} = 0,998477.$$

$$\bullet \text{Для } \alpha = 0,05 z_p = 0,998477 > (z_{1-\alpha/2} \cdot \sigma_z) = z_{\{1-0,05/2\}} \cdot 0,377964 = 1,96 \cdot 0,37796 = 0,74081;$$

$$\bullet \text{для } \alpha = 0,01 z_p = 0,998477 > (z_{1-\alpha/2} \cdot \sigma_z) = z_{\{1-0,01/2\}} \cdot 0,377964 = 2,58 \cdot 0,37796 = 0,975148.$$

$$z_p > (z_{1-\alpha/2} \cdot \sigma_z). \text{ Лінійний зв'язок суттєвий.}$$

$$\bullet \text{Для } \alpha = 0,05 \text{ ступінь лінійності:}$$

$$\xi_1(z) = \frac{Z_p}{(z_{1-\alpha/2} \cdot \sigma_z)} = 1,348;$$

$$\text{ступінь нелінійності: } \xi_2(z) = 0,742.$$

$$\bullet \text{Для } \alpha = 0,01 \text{ ступінь лінійності: } \xi_1(z) = 1,024;$$

$$\text{ступінь нелінійності: } \xi_2(z) = 0,977.$$

б) Для пари приладів 1,3:

$$\sigma_z = \frac{1}{\sqrt{N-3}} = 0,377964;$$

$$Z_p = \frac{1}{2} \ln \frac{1+r_{1,2}}{1-r_{1,2}} = -0,08482.$$

$$\bullet \text{Для } \alpha = 0,05 z_p = |-0,08482| < (z_{1-\alpha/2} \cdot \sigma_z) = z_{\{1-0,05/2\}} \cdot 0,377964 = 1,96 \cdot 0,37796 = 0,74081;$$

$$\bullet \text{для } \alpha = 0,01 z_p = |-0,08482| < (z_{1-\alpha/2} \cdot \sigma_z) = z_{\{1-0,01/2\}} \cdot 0,377964 = 2,58 \cdot 0,37796 = 0,975148.$$

$z_p < (z_{1-\alpha/2} \cdot \sigma_z)$. **Немає лінійного зв'язку.**

• Для $\alpha = 0,05$ ступінь лінійності:

$$\xi_1(z) = \frac{z_p}{(z_{1-\alpha/2} \cdot \sigma_z)} = 0,114;$$

ступінь нелінійності: $\xi_2(z) = 8,734$.

• Для $\alpha = 0,01$ ступінь лінійності: $\xi_1(z) = 0,089$;

ступінь нелінійності: $\xi_2(z) = 11,496$.

в) Для пари приладів 3,4:

$$\sigma_z = \frac{1}{\sqrt{N-3}} = 0,377964;$$

$$z_p = \frac{1}{2} \ln \frac{1+r_{1,2}}{1-r_{1,2}} = -0,16715.$$

• Для $\alpha = 0,05$ $z_p = |-0,16715| < (z_{1-\alpha/2} \cdot \sigma_z) = z_{\{1-0,05/2\}} \cdot 0,377964 = 1,96 \cdot 0,37796 = 0,74081$;

• для $\alpha = 0,01$ $z_p = |-0,16715| < (z_{1-\alpha/2} \cdot \sigma_z) = z_{\{1-0,01/2\}} \cdot 0,377964 = 2,58 \cdot 0,37796 = 0,975148$.

$z_p < (z_{1-\alpha/2} \cdot \sigma_z)$. **Немає лінійного зв'язку.**

• Для $\alpha = 0,05$ ступінь лінійності:

$$\xi_1(z) = \frac{z_p}{(z_{1-\alpha/2} \cdot \sigma_z)} = 0,226;$$

ступінь нелінійності: $\xi_2(z) = 4,432$.

• Для $\alpha = 0,01$ ступінь лінійності: $\xi_1(z) = 0,171$;

ступінь нелінійності: $\xi_2(z) = 5,834$.

г) Для пари приладів 2,4:

$$\sigma_z = \frac{1}{\sqrt{N-3}} = 0,377964;$$

$$z_p = \frac{1}{2} \ln \frac{1+r_{1,2}}{1-r_{1,2}} = 0,252744.$$

• Для $\alpha = 0,05$ $z_p = 0,252744 < (z_{1-\alpha/2} \cdot \sigma_z) = z_{\{1-0,05/2\}} \cdot 0,377964 = 1,96 \cdot 0,37796 = 0,74081$;

• для $\alpha = 0,01$ $z_p = 0,252744 < (z_{1-\alpha/2} \cdot \sigma_z) = z_{\{1-0,01/2\}} \cdot 0,377964 = 2,58 \cdot 0,37796 = 0,975148$.

$z_p < (z_{1-\alpha/2} \cdot \sigma_z)$. **Немає лінійного зв'язку.**

• Для $\alpha = 0,05$ ступінь лінійності:

$$\xi_1(z) = \frac{z_p}{(z_{1-\alpha/2} \cdot \sigma_z)} = 0,341;$$

ступінь нелінійності: $\xi_2(z) = 2,931$.

• Для $\alpha = 0,01$ ступінь лінійності: $\xi_1(z) = 0,259$;

ступінь нелінійності: $\xi_2(z) = 3,858$.

Перевірка нульової гіпотези H_0 : $\rho=0$ рівності нулю генеральних коефіцієнтів кореляції (за оцінками вибірових коефіцієнтів кореляції) за $r_{кр}$, t-критерієм та z-функцією для двох рівнів значущості $\alpha=0,05$ та $\alpha=0,01$, оцінками ступенів лінійності кореляційного зв'язку: $\xi_1(r)$, $\xi_1(t)$, $\xi_1(z) > 1$ (при цьому $\xi_2(r)$, $\xi_2(t)$, $\xi_2(z) \leq 1$) та ступенів нелінійності кореляційного зв'язку $\xi_2(r)$, $\xi_2(t)$, $\xi_2(z) \geq 1$ (при цьому $\xi_1(r)$, $\xi_1(t)$, $\xi_1(z) < 1$) дозволили зробити такі висновки:

1) коефіцієнт кореляції $r_{1,2}$ статистично значущий (є надійний лінійний зв'язок) з рівнями значущості $\alpha=0,05$ та $\alpha=0,01$ за $r_{кр}$, t-критерієм та z-функцією;

2) коефіцієнти кореляції $r_{1,3}$, $r_{3,4}$, $r_{2,4}$ статистично незначущі (відсутній надійний лінійний зв'язок – є надійний нелінійний зв'язок) з рівнями значущості $\alpha=0,05$ та $\alpha=0,01$ за $r_{кр}$.

5. На рис. 3 показаний взаємозв'язок вмісту глюкози в плазмі капілярної крові Hb' та капілярній цільній крові Hb , виміряний на різних приладах. Як видно з рис. 3, між Hb' та Hb існує лінійний зв'язок.

6. Дослідження коливання пульсу (рис. 4 а), артеріального тиску (рис. 4 б), концентрації глюкози в капілярній крові (рис. 4 в) протягом ~ 9 тис. год. показало, що за такої тривалості час пульс коливався в межах від 75 до 95 поштовхів за 1 хв.; діастолічний тиск знаходився в межах 120-155 мм рт. ст. (підвищений; хворому С. рекомендовано приймати гіпотензивні препарати), систолічний тиск – 75-90 мм рт. ст. (в межах норми); а результати за концентрацією глюкози в капілярній цільній крові дозволили зробити такі висновки:

1) до 5 тис. год. від початку виявлення хвороби показники коливалися в межах від 5,55 (верхня межа здорової людини натще) до 8,5 ммоль/л (верхній гіперглікемічний рівень);

2) після 5 тис. год. ці коливання сягали 6-11 ммоль/л, що вимагало корекції лікування та харчування.

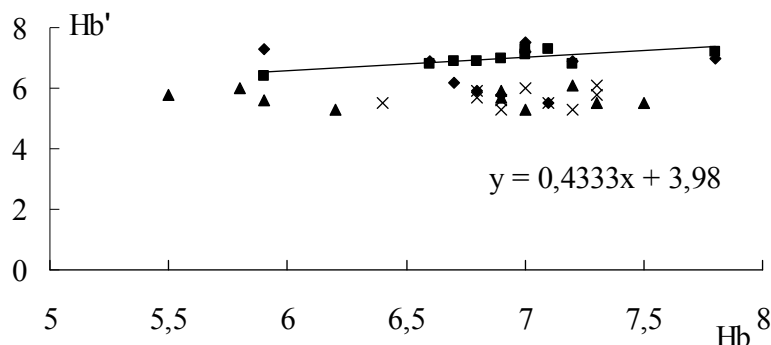


Рис. 3. Результати взаємозалежності вмісту глюкози в плазмі капілярної крові Hb' та капілярній цільній крові Hb , виміряних на різних приладах:

- – Аналізатор АГКМ-01 ~ Accu-Chek Active № 1;
- ▲ – Аналізатор КФК-3 ~ Accu-Chek Active № 2;
- ◆ – Аналізатор АГКМ-01 ~ Аналізатор КФК-3;
- × – Accu-Chek Active №1 ~ Accu-chek active №2.

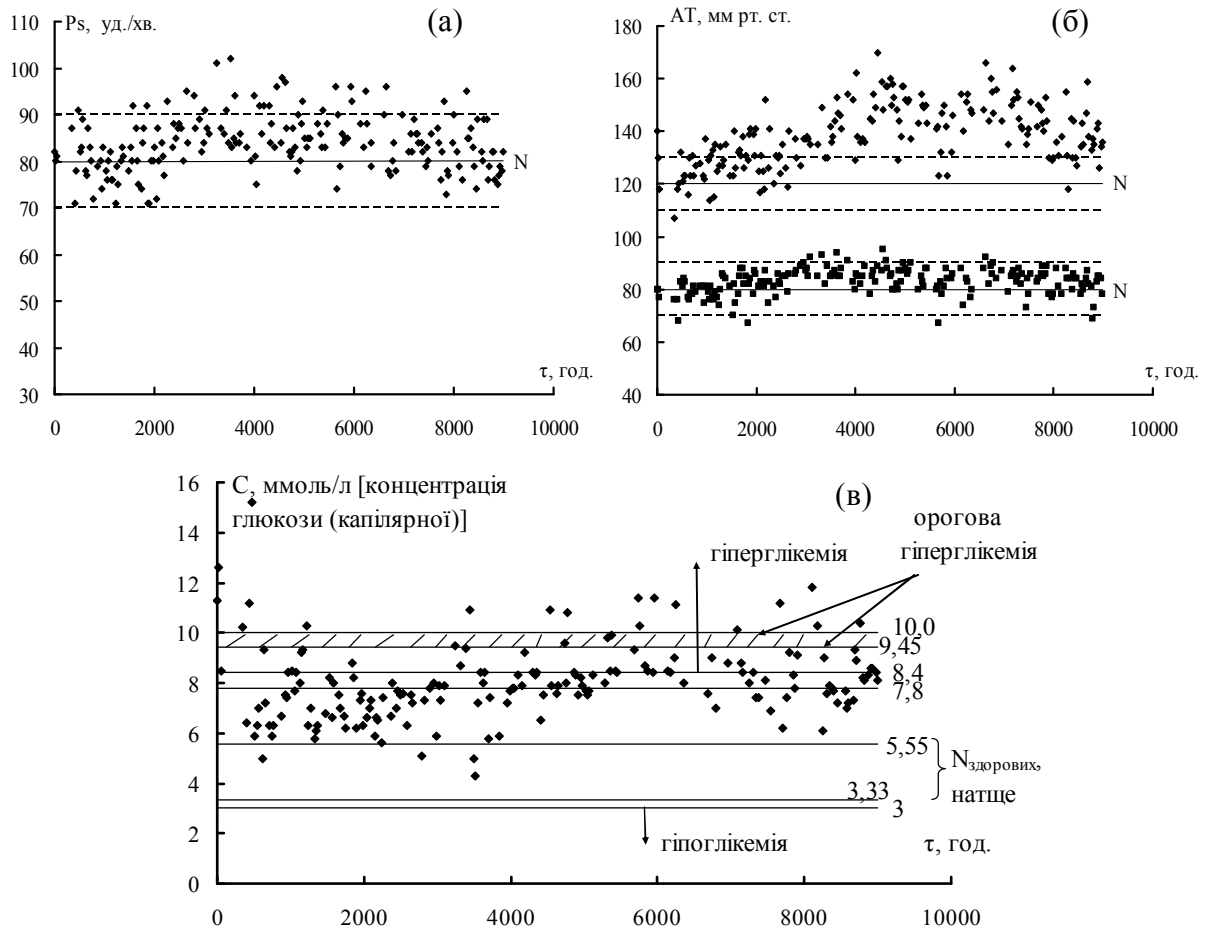


Рис. 4. Моніторинг фізіологічних параметрів в часі: пульс (а), тиск (б), концентрація глюкози в цільній крові (в) хворого С. на цукровий діабет.

Висновки

1. Описаний об'єкт дослідження, технічні характеристики та методи дослідження артеріального тиску (SIS, DIS), частоти пульсу серця, вміст глюкози в капілярній цільній крові та плазмі.

2. Оцінку відновленості результатів дано за 12-ма рівноточними дослідженнями, при цьому за ω^2 -критерієм показано, що ці результати підпорядковані нормальному закону розподілу Гауса з максимальним рівнем значущості: 72,638% (тиск, SIS), 51,843% (тиск, DIS), 56,436% (пульс), 39,612% (вміст глюкози в капілярній цільній крові) та 39,610% (вміст глюкози в плазмі капілярної крові).

3. Порівняння результатів дослідження за 10-ма рівноточними одночасними вимірюваннями вмісту глюкози в капілярній цільній крові на чотирьох приладах показало, що ці результати підпорядковані нормальному розподілу Гауса з максимальним рівнем значущості: 53,366–71,112%, ступінь підпорядкування (для рівня значущості 50%) складає 1,39–3,17, що дозволило з високою точністю і надійністю встановити лінійний кореляційний зв'язок, який за вмістом глюкози в цільній крові складає 76,095% (між

аналізатором АГКМ-01 та глюкометром Accu-Chek Active № 1). Між аналізатором АГКМ-01 та аналізатором КФК-3, між аналізатором КФК-3 та глюкометром Accu-Chek Active № 2, між глюкометрами Accu-Chek Active № 1 і № 2 такий зв'язок відсутній.

4. Між вмістом глюкози в капілярній цільній крові (Hb) та в плазмі крові (Hb') існує лінійна взаємозалежність.

5. Перевірка за вибічковими даними нульової гіпотези про рівність генеральних дисперсій результатів дослідження вмісту глюкози в капілярній цільній крові, отриманих на різних приладах та різною методикою, показала, що для приладів 1,2; 1,3; 2,4 з рівнем значущості 0,05 і 0,01 та для приладів 3,4 з рівнем значущості $\alpha=0,01$ така рівність статистично суттєва.

6. Перевірка за вибічковими даними нульової гіпотези про рівність генеральних середніх результатів дослідження вмісту глюкози в капілярній цільній крові, отриманих на різних приладах та за різною методикою, показала, що для приладів 1,2 (аналізатора АГКМ-01 та прилада Accu-Chek Active № 1); 1,3 (аналізатора АГКМ-01 та аналізатора КФК-3) спостерігається суттєва статистична рівність з рівнями значущості $\alpha=0,01$ і $\alpha=0,05$, а для приладів 3,4 (аналізатор КФК-3 та

Accu-Chek Active № 2) та 2,4 (приладів Accu-Chek Active № 1 та № 2) така статистична нерівність суттєва для $\alpha=0,01$ та $\alpha=0,05$.

7. Перевірка значущості лінійної кореляції між результатами вмісту глюкози в капілярній цільній крові, що отримані на різних приладах за критичним коефіцієнтом кореляції, t-критерієм Стюдента, та z-перетворенням Фішера, показала, що між результатами на приладах 1,2 (аналізатора АГКМ-01 та прилада Accu-Chek Active № 1) є надійний лінійний зв'язок з рівнями значущості $\alpha=0,01$ та $0,05$, для решта пар приладів між

результатами надійного лінійного зв'язку не виявлено.

8. Показано, що результати вимірювання артеріального тиску, пульсу та концентрації глюкози в капілярній цільній крові за 9000 год. дослідження хворого на цукровий діабет розсіюється вище норм показників середніх та нормованих інтервалів:

- межі тиску SIS: 115 – 165 мм.рт.ст.; межі тиску DIS: 70 – 95 мм.рт.ст.;
- вміст глюкози в крові: 5 – 12 ммоль/л;
- межі пульсу: 70 – 105 пошт./хв.

Література

1. Кузишин О.В., Ковалишин Н.В., Алмашина Х.В. Біохемія цукрового діабету: 1. Теоретична частина (огляд) // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. – Вип. IX, 2010. – С. 74 – 115.
2. Бубнова М.М., Мартынова М.И. Сахарный диабет у детей. – Москва, 1963.
3. Традиционные и новые подходы к лечению сахарно диабета 2 типа // Международный эндокринологический журнал. – 2010. – №6(30). – с. 1 – 3 (Сообщения, прозвучавшие на закрытом мастер-классе еркСерано, проходившим однореенно с 44-й ежегодной сессии Европейской ассоциации по изучению сахарного диабета (EASD) в Риме 9.09.2008).
4. Внутренние болезни: Под ред. проф. Г.И. Бурчинского, изд. 2-е, испр. и доп. – Київ: Вища школа, 1981. – 768 с.
5. Біохімічні показники в нормі і при патології / Д.П. Бойків, Т.І. Бондарчук, О.Л. Іванків та ін. / За ред. О.Я. Склярєва. – Київ: Медицина, 2007. – 320 с.: іл. (9 рис.). – Табл. 163. – Предм. покаж.: с. 304-314. – Бібліогр.: с. 315-318 (44 назви). – ISBN 966-8144-16-3.
6. Методические рекомендации по точному измерению артериального давления. Модель UA-705. – Япония: фирма Эй энд Ди, 2009. – 30 с.
7. Модель UA-705. Измеритель артериального давления и частоты пульса цифровой: Технический паспорт и руководство по эксплуатации // Эй энд Ди Кампани, Япония. – Токио: Хигаши – Икебукуро, Тошима – ку, 2009. – 8 с.
8. Прибор для измерения артериального давления и частоты пульса цифровой LD6: Руководство по эксплуатации. – Hamburg, Germany: Little Doctor Int. (S) PTE. Ltd., 2008. – 19 с.
9. Акку-Чек Актив. – прилад для контролю рівня глюкози крові: Інструкція користувача. – Київ: Представництво компанії «Хофман – Ля Рош Лтд. в Україні, 2008. – 52 с.
10. Адлер Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. – 2-е изд., перераб. и допол. – Москва: Наука, 1976. – 280 с.: ил., табл. – Библиогр. в конце гл.
11. Бендат Дж.С. Измерение и анализ случайных процессов / Дж.С. Бендат, А.Г. Пирсол; пер. с англ. Г.В. Матушевского, В.Е. Привальского; под ред. И.Н. Коваленко. – Москва: Мир, 1971. – 408 с. – Перевод за изд.: Measurement and analysis of random data / Julius S. Bendat, Allan G. Piersol. – John Wiley and Sons, Inc. – New York-London-Sydney, 1967: ил., табл. – Предмет. указатель: с. 403-408. – Библиогр.: с. 400-402 (59 наименов.).
12. Зажигаев Л.С. Методы планирования и обработки результатов физического эксперимента / Л.С. Зажигаев, А.А. Кишьян, Ю.И. Романиков. – Москва: Атомиздат, 1978. – 232 с.: ил., табл. – Приложение: с. 144-229 (16 табл.). – Библиогр.: с. 230-231.
13. Мюллер П., Нойман П., Шторм Р. Таблицы по математической статистике / Пер. с нем. и предисловие В.М. Ивановой. – Москва: Финансы и статистика, 1982. – 272 с.: ил.
14. Степнов М.Н. Статистическая обработка результатов механических испытаний / Михаил Никитович Степнов. – Москва: Машиностроение, 1972. – 232 с.: ил., табл. – Библиогр.: с. 229-230 (36 назв.).

Ковалишин Н.В. – магістрант катедри теоретичної та прикладної хемії.

Алмашина Х.В. – студентка I курсу, спеціальності «педіатрія», медичний факультет №3.

Кузишин О.В. – викладач курсу «Медична хемія для хеміків» катедри теоретичної та прикладної хемії.

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент катедри теоретичної та прикладної хемії, викладач курсу «Математичні методи в біології».

Рецензент

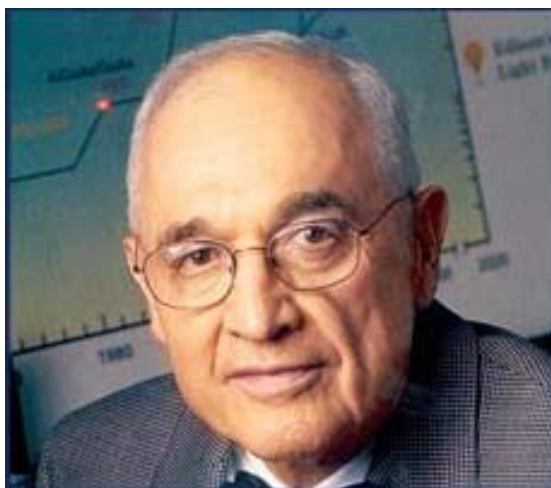
Мазєна М.А. – професор, доктор медичних наук, професор катедри біохемії та біотехнології Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

ПЕРСОНАЛІЇ

Імена української слави:

Перший у світі транзистор на кремнію виготовив українець

Микола Голоняк



Микола (Нік) Голоняк – професор із таким українським прізвищем світова знаменитість найбільшого калібру працює в Іллінойському університеті (США). У 1970-х йому пророкували Нобелівську премію, але за дуже споріднені роботи з фізики високу нагороду здобула інша трійка претендентів і серед них знаменитий санкт-петербурзький учений Жорес Алфьоров. Ніби виправляючи становище, на Голоняка відразу посипався дощ найвищих нагород із усього світу. Японці вручили йому свою національну премію – аналог Нобелівської. Нещодавно президент США Буш-молодший нагородив його Технологічною національною медаллю США – найвизначнішою науковою нагородою у цій країні. Її також називають американською нобелівською премією. Показово, що раніше таку ж медаль вручив йому Буш-старший, коли був президентом США.

Сьогодні запроваджувати аналоги Нобелівської премії стало модно. Коли щось подібне заснували в Росії – Міжнародну премію «Глобальна енергія», – природно, перших кандидатів на її вручення добирали особливо ретельно.

На здобуття нагороди було висунуто 400 дослідників з усіх континентів, у тому числі і 160 учених із Росії. У 2003 році в Блакитному залі Костянтинівського палацу Санкт-Петербурга у присутності наукової, культурної та політичної еліти Росії та інших країн президент Росії Володимир Путін вручив премію трійці найвидатніших, на погляд комітету на чолі з Жоресом Алфьоровим, сучасних учених. Премію в 900 тис. американських доларів поділили між собою двоє американських учених – Нік Голоняк та Ян Дуглас і віце-президент РАН Геннадій Місяць (теж українського походження).

Найдивніше, що в Україні ім'я Голоняка майже незнайоме.

Навряд чи хтось узявся б пророкувати видатну долю синові Миколи Голоняка-старшого – вихідця з закарпатського села, котре колись буквально задихалося від злиднів. Щоб не померти з голоду, Голоняку-старшому довелося шукати щастя за океаном. Початок життєвого шляху матері майбутньої американської знаменитості також не обіцяв нічого доброго – вона була сиротою, і важко сказати, як склалася б її доля в рідному краї. Проте щастя несподівано усміхнулося дівчині, коли її дядько, котрий виїхав до США ще перед Першою світовою війною, написав листа в рідне село і запросив когось із родичів приїхати. Він готовий був оплатити такий переїзд. Юній сироті втрачати було нічого. Вона вирішила шукати щастя в іншій країні. Тут вона познайомилася зі своїм майбутнім чоловіком, і 3 листопада 1928 року в провінційному містечку в штаті Іллінойс у них народився син. Після хрещення в

дерев'яній греко-католицькій церкві, побудованій у цьому штаті українцями, Миколу на американський манер нарекли Ніком.

Життя молодого українського подружжя й у США не було всіяне трояндами. Коли Ніку ледь виповнилося чотири роки, в США почалася Велика депресія. Сім'я змушена була в пошуках роботи переїхати на нове місце. Зрозуміло, дітей іграшками особливо не балували, і Нік, як і всі діти, розважався тим, що траплялося на очі. Якимось жертвою його допитливості став недорогий радіоприймач. Його відразу було повністю розібрано, вивчено і, як годиться юним Едісонам, знову складено назад. Батьків, які з труднощами могли читати, здивувало те, що приймач знову почав працювати. Можливо, ця безневинна забава й визначила подальші інтереси хлопчика – Нік запевняливо почав розбирати, складати і навіть створювати свої власні технічні пристосування. Особливо його приваблювало все, що було пов'язано з радіотехнікою. При цьому він читав усі книжки з фізики, котрі траплялися йому на очі.

Голоняки жили небагато, дитину явно не балували, і під час канікул хлопчикові довелося по десять годин на день ремонтувати залізничні колії, щоб хоч якимось підтримати матеріальний стан сім'ї і продовжити навчання. Однак під час такого заробітчанства він серйозно пошкодив хребет. Довелося накопичені гроші витратити на дві хірургічні операції. Але болі в спині досі нагадують ученому про нелегке дитинство.

Щоб почати навчання в університеті, Ніку довелося взятися за ремонт дахів. А після вступу він працював на сталеливарних заводах, жив у жахливому бараку і харчувався за студентськими талонами. Навдивовижу схоже його життя на долю іншого видатного українського вченого – Богдана Гаврилишина. Йому також доводилося тяжко працювати, зокрема лісорубом, щоб забезпечити собі можливість навчатися в Канаді.

В американських університетах цінують наполегливість і талант. Незабаром Нік став отримувати непогану стипендію, підробляв лаборантом. Схоже, хмари над його життям почали потроху розсіюватися. Безперечною удачею слід вважати те, що на непересічного студента звернув увагу і взяв до себе в аспірантуру Джон Бардін, який незабаром став одним із найзнаменитіших фізиків сторіччя. Саме він порадив Голонякові зайнятися в той час мало кому відомими напівпровідниковими транзисторами. Згодом напівпровідники зробили справжню революцію в традиційній електроніці, а автор біполярного транзистора Джон Бардін здобув за це свою першу Нобелівську премію.

Не дивно, що Ніка Голоняка після отримання докторського ступеня запрошують до найзнаменитішого дослідницького закладу США – Bell Labs. Тут вважали за честь працювати нобелівські лауреати – їх у цьому інституті трудилося аж 11 осіб. До речі, не всі з них витримували високі вимоги цієї установи. Однак Нік перевершив усі надії, які на нього поклали роботодавці, – якщо його вчитель провів свої дослідження на германії, то він виготовив перший у світі транзистор із кремнію. Це був значний крок у розвитку техніки, що створив необхідні умови для швидкого розвитку комп'ютерних технологій. Навіть народження Кремнієвої (Силіконової) долини значною мірою зумовлене цими подіями.

Наступне досягнення Голоняка, що здобуло всесвітнє визнання, – винахід випромінюючого світлодіода – Led-елемента. Він досить швидко знайшов найширше застосування в промисловості. Червоненькі, надзвичайно економічні світлодіоди конструктори почали вставляти в калькулятори й електронні годинники, у телевізори та радіоприймачі, пральні машини й холодильники. Вони сигналізували – увімкнений чи ні електричний прилад. Із їхньою допомогою почали конструювати інформаційні табло на транспортних вузлах, стадіонах, в аеропортах, виготовляти надійні фари автомобілів, світлофори. Якщо події і далі розвиватимуться так само інтенсивно, то люди незабаром забудуть про традиційні спіралі розжарювання й про те, що колись такі примітивні й ненажерливі лампи освітлювали їхні оселі й слугували головним джерелом світла в нашому світі.

Перелічити всі відкриття та винаходи, які ми завдячуємо Ніку Голоняку, неможливо. Але не можна не згадати про те, що саме український вчений провів найважливіші дослідження в галузі напівпровідникових лазерів, які працювали у видимому спектрі. Його лазер зчитує інформацію з носіїв не пошкоджуючи їх. Це були ключові досягнення, які згодом допомогли створити компакт-диски, DVD-пристрої, без котрих сьогодні неможливо уявити наше життя. Сьогодні в світі виробляють понад 30 млрд. світлодіодів. У США вважають, що використання світлодіодів – революційна технологічна розробка, котра до 2020 р. скоротить витрати енергії на освітлення на 90%. У південнокорейському місті Кванчжу будують місто майбутнього, в якому навіть буде Світлодіодна долина (за аналогією з американською Силіконовою долиною).

І сьогодні, попри солідний вік, Нік Голоняк ще сповнений ідей і працює на повну силу. Ось нещодавнє повідомлення інформаційної агенції США: «Дослідники з Університету штату Іллінойс повідомляють про розробку принципово нового напівпровідникового пристрою – світловипромінюючого транзистора. Група дослідників на чолі з Ніком Голоняком і Мілтоном Фенгом розробили, створили і вивчили властивості біполярного транзистора, який випромінює світло і який можна буде використовувати в пристроях для обробки сигналів. Учені вважають, що в перспективі на основі таких

пристроїв можливо буде створити інтегральні мікросхеми, де як середовище для передачі інформації використовуватимуться не електричні імпульси, поширювані дротами, а кванти світла – фотони».

Сьогодні деякі аналітики вважають, що винахід тріода, до якого безпосередньо причетний український вчений, за своєю значимістю можна порівняти до винаходу колеса. Саме тріод посприяв виникненню того світу, який зробив реальними комп'ютери, Інтернет, телебачення й інші сучасні електронні прилади. Завдяки розвитку саме цього напрямку роботи в майбутньому люди зможуть виконувати складну й тонку фізичну роботу...

На прикладі Ніка Голоняка добре видно, яку роль у житті найталановитішого вченого відіграє талант. Попри всі труднощі й знегоди, йому пощастило в головному – він опинився в потрібному місці в потрібний час.

Звісно, ми, українці, можемо пишатися тим, що українцеві Миколі Голоняку належить такий вагомий внесок у найперспективніший напрям ХХІ століття.

За матеріалами газет «Дзеркало тижня» та «Галичина»

70 років Прикарпатському національному університету імені Василя Стефаника



Творчість українського письменника, вихідця з села Русів, що на Івано-Франківщині, Василя Стефаника, прозаїка неймовірної психологічної напруги та потужного інтелекту, майстра філігранного вміння доводити текст до абсолютної довершеності за допомогою сильних і яскравих символів та образів по сьогодні вражає, промовляє не тільки до серця, надзвичайно сильно напинаючи нерви, а й до розуму, до великого стефанівського бажання «сказати людям щось таке сильне і гарне, що такого їм ніхто не сказав ще». Нам залишилися інтелектуальні, естетичні та духовні джерела його потужної творчості, про яку сам Василь Стефаник говорив так: «Я писав тому, щоби струни душі нашого селянина так кріпко настроїти і натягнути, щоби з того вийшла велика музика Бетговена. Це мені вдалося, а решта – література»...

Марія Микицей
м. Івано-Франківськ

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ

1. ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ

- 1.1. Засновник Вісника Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія (далі Вісник) – Державний вищий навчальний заклад «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».
- 1.2. Вісник зареєстрований Міністерством юстиції України: Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації серія КВ №13140–2024 від 25.07.2007 р.
- 1.3. Вісник є науковим збірником і приймає до розгляду наукові статті за результатами досліджень (від 3 до 16 сторінок) і наукові оглядові статті (до 20 сторінок), рецензії та матеріали на правах дискусії за такою тематичною спрямованістю:
 - неорганічна хемія;
 - органічна хемія;
 - аналітична хемія;
 - фізична і колоїдна хемія;
 - хемія високомолекулярних сполук;
 - пластичні маси;
 - радіохемія;
 - трибохемія;
 - хемія і технологія мастильних матеріалів;
 - композиційні матеріали;
 - хемічна технологія;
 - біоорганічна хемія (хемічні науки);
 - хемія твердого тіла (хемічні науки);
 - фізика твердого тіла (фізико-математичні науки);
 - фізика і хемія поверхні (хемічні науки);
 - фізика і хемія поверхні (фізико-математичні науки);
 - математичні методи в хемії та хемічній технології;
 - стандартизація та охорона праці в хемічній промисловості;
 - екологія;
 - методика викладання хемії;
 - українська хемічна термінологія та номенклатура
 - новітні навчальні програми з хемії;
 - новітні методи та методології наукових досліджень в хемії;
 - науково-методичні та навчально-методичні розробки з хемії та хемічної технології;
 - джерелознавство з хемії та хемічної технології;
 - відгуки та рецензії;
 - великі хеміки;
 - персоналії.
- 1.4. Вісник видається українською та англійською мовами і має статус вітчизняного, сфера розповсюдження – загальнодержавна. Вісник є фаховим виданням з хімічних, фізико-математичних і технічних наук.
- 1.5. Вісник адресується такій категорії читачів: викладачі, студенти, наукові співробітники вищих навчальних закладів, наукові співробітники науково-дослідних інститутів Національної Академії Наук України та Академій галузевих Міністерств України.
- 1.6. Вісник друкує переважно статті викладачів, аспірантів і студентів Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника і, в першу чергу, його базових підрозділів з хімії: кафедри теоретичної і прикладної хімії, кафедри органічної та аналітичної хімії, кафедри фізики і хімії твердого тіла, Фізико-хімічного інституту.
- 1.7. Окрім статей і оглядів Вісник публікує: повідомлення обсягом від 1 до 3 сторінок, які містять абсолютно нові результати і потребують термінового оприлюднення для захисту пріоритету; статті на замовлення (не більше 1 статті у випуск, обсягом до 10 сторінок),

які є узагальненням і узгодженням власних досліджень і публікацій і становлять загальний інтерес для широкого кола читачів, а також новітні навчальні програми або науково-методичні та навчально-методичні розробки з хімії та хімічної технології. Вісник публікує серійні (з продовженням) статті.

- 1.8. Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, Серія Хімія, починаючи з V випуску 2008 р., є правонаступником Вісника Прикарпатського університету. Серія Хімія, випусків I (2001 р.), II (2002 р.), III (2002 р.), IV (2004 р.).
- 1.9. Стаття, яка подається для публікації, повинна містити: текст статті, рисунки, підписи до них, таблиці, реферати українською і англійською мовами, відомості про установу (установи), де виконана робота та її адресу, відомості про авторів (науковий ступінь, вчене звання, посада тощо).
- 1.10. Два примірника надрукованої статті українською або англійською мовами (допускаються статті на латині, німецькою, іспанською або польською мовами) подаються разом з комп'ютерним диском (дискетою), який містить ідентичну електронну версію статті. Текст статті повинний бути збережений у MS Word (*.rtf,*.doc) форматі; рисунки приймаються у форматах: TIFF, GIF, BMP, CDR, Mathcad, Microcal Origin (*.opj). Рисунки, що виконані пакетами математичної та статистичної обробки, повинні бути конвертовані у вищенаведені графічні формати.
- 1.11. Усі статті, повідомлення, огляди тощо, які подаються у Вісник, рецензуються в редакції членами редакційної колегії, а за рішенням редакційної колегії – зовнішніми рецензентами. Автори – члени редколегії – публікують статті виключно за зовнішньою рецензією без експертного висновку і несуть повну відповідальність за подану інформацію. Всі решта авторів подають разом із статтею до редакції експертний висновок про можливість відкритої публікації статті (для авторів з України, Грузії та країн СНД) та лист-направлення установи, у якій виконані дослідження і результати яких представлені у статті. При відсутності експертного висновку всю відповідальність за подану інформацію несуть автори.
- 1.12. Вісник як періодичне видання підписується до друку виключно за рішенням вченої ради університету, про що зазначається у вихідних даних.
- 1.13. Наклад Вісника становить 300 примірників.
- 1.14. Видавництво або університет здійснює розсилку примірників Вісника у фонди бібліотек України, перелік яких затверджено ВАК України.
- 1.15. Редакційна колегія Вісника та видавництво гарантує повне дотримання вимог редакційного оформлення Вісника згідно з чинними державними стандартами України.
- 1.16. Рукописи надсилаються за адресою: Редакція Вісника Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, Інститут природничих наук, вул. Галицька, 201, авд. 718 (7-й поверх), Івано-Франківськ, 76000, Україна. E-mail: sirenkog@ Rambler.ru. Tel.: 0342.71.49.26; 0342.77.64.15; 096.813.93.53.

2. Рукопис статті повинний бути виконаний згідно наступних правил:

- 2.1. Обсяг звичайної статті не може перевищувати 16 сторінок формату А4, набраний через 1 інтервал без переносів, шрифт Times New Roman 10-12 кегль, з полями 25 мм зі всіх боків.
- 2.2. Загальна структура статті:
перша сторінка:
 - Коди УДК або PACS.
 - Назва статті (16 кегль) відзначається жирним шрифтом.
 - Ініціали та прізвище(а) автора(ів).
 - Установа, де виконана робота (назва установи, відомча приналежність, індекс і повна поштова адреса, телефони, факс, адреса електронної пошти). Якщо колектив авторів включає співробітників різних установ, то слід вказати місце роботи кожного автора.
 - Резюме українською мовою: обсягом до 200 слів. Ключові слова: до 12 слів. Допускається використання нероздільних термінів, що складаються з двох або трьох слів.

- Резюме англійською мовою: обсягом до 200 слів. Перед текстом резюме вказується ініціали, прізвища всіх авторів, назва статті, адреса організації (для кожного з авторів). Ключові слова (Key words).
- У разі представлення статті німецькою, польською, іспанською мовою або на латині додатково подається резюме на мові оригіналу.
- Під текстом резюме розміщується: стаття поступила до редакції (дата); прийнята до друку (дата). Дати визначає редакційна колегія.
- Текст: використовується шрифт Times New Roman 10-12 кегль через 1 інтервал. Заголовки розділів (14 кегль), заголовки підрозділів (11 кегль) відзначаються жирним шрифтом. Текст розміщується на аркуші А4 з полями 25 мм у одну колонку розміром 160 мм.

Текст статті повинен містити такі складові частини:

- Вступ, в якому висвітлюється історія питання, огляд останніх досліджень та їх критичний аналіз, постановка проблеми, формулювання завдання та мети досліджень.
- I. Експериментальна частина, у якій дається опис вихідних матеріалів для досліджень, їх ступінь чистоти та агрегатний і фазовий стани; технологія приготування проміжних і кінцевих продуктів; прилади, методи та методологія досліджень; математичні методи планування експерименту та статистичної обробки експериментальних даних.
- II. Результати та обговорення. Виклад основного матеріалу дослідження з повним обґрунтуванням отриманих наукових результатів.
- Висновки та рекомендації; наукова новизна та практична цінність отриманих даних.
- Список використаних джерел інформації: Посилання на літературу повинні нумеруватись послідовно у порядку їх появи в тексті статті у квадратних дужках, наприклад [5], [1-7], [1, 5, 10-15] тощо.

Бібліографічний опис літератури оформлюється згідно: ГОСТ 7.1–84. СИБИД. «Библиографическое описание документа. Общие требования и правила составления»; ДСТУ 3582–97 «Інформація та документація. Скорочення слів в українській мові в бібліографічному описі. Загальні вимоги та правила»; ГОСТ 7.12–93 «Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила»; ДСТУ 3008–95 «Документація. Звіти у сфері науки і техніки. Структура і правила оформлення»; «Довідник здобувача наукового ступеня» (2000 р., с. 23–24, 28–30), «Бюлетень Вищої атестаційної комісії України. Спеціальний випуск», 2000, с. 15–16; «Бюлетень Вищої атестаційної комісії України», форма 23.–2007.–№6.–С. 23–25 та вимог до електронних версій видання, що розміщується на сайті Національної бібліотеки ім. В.І. Вернадського НАНУ України (<http://www.nbuv.ua/>), наприклад, «Вісника Донецького університету».

Приклади оформлення бібліографічного опису у списку джерел інформації, який наводять у статті:

КНИГИ, МОНОГРАФІЇ

Однотомний документ

Один автор

1. Бейли Н. Статистические методы в биологии / Норман Т. Дж. Бейли; [пер. с англ. В.П. Смильги] / Под ред. и предислов. В.В. Налимова. – М.: 1963. – 272 с. – Перевод. за вид.: STATISTICAL METHODS IN BIOLOGY by NORMAN T. J. BAILEY, M.A., D.S.C. READER in Biometry, University of Oxford (THE ENGLISH UNIVERSITIES PRESS LTD., 1959): ил., табл. – Библиогр.: с.7 (5 наимен.), с. 222 (9 наимен.). – Краткое руковод. по применению статист. формул: с. 223 – 259. – Приложения: с. 260 – 267 (5 табл.).
2. Губський Ю.І. Біоорганічна хімія: підруч. [для студ. вищ. медич. та фармацевт. заклад. освіти III-IV рівня акредит.] / Юрій Губський [Рек. Мін-вом охорони здоров'я України: протокол №1 від 10.02.2004 р.]. – [Вид. 2-ге, доопрац. та допов.]. – Київ-Вінниця: Нова книга, 2007. – 432 с.: ил., табл. – Библиогр.: с. 408 – 409 (програма, тематич. план лекцій,

- тематич. план лабор. І практ. занять та перелік контр. питань з біологічної хімії). – Предмет. покажчик: с. 410 -431. – ISBN 978 – 966 – 382 – 045 – 3.
3. Посудін Ю.І. Біофізика рослин: підруч. [для студ. вищ. навч. закл.] / Юрій Посудін; [М-во освіти і науки України ; гриф: лист №1 / 11-3141 від 21.07.2003 р.]. – Вінниця: Нова книга, 2004. – 256 с.: іл., табл., портр. – Додаток: с. 241 – 247 (фізичні сталі, множники і префікси для творення кратних і часткових величин, одиниці вимірювання і розмірності фізичних величин, грецький та латинський алфавіти). – Бібліогр.: с. 248 – 252 (74 назви) та в підрядк. прим. – Реклама нових книг видавництва «Нова книга»: с. 253 – 254 (13 назв). – ISBN 966 – 7890 – 98 – 8.
 4. Гродзинський Д.М. Радіобіологія: підручник [для студ. біолог. спеціальн. вищ. навч. закл.] / Дмитро Гродзинський; [М-во освіти і науки України; гриф: лист №14 /18.2 – 964 від 26.06.2001 р.]. – [2-ге вид.]. – К.: Либідь, 2001. – 448 с.: іл., табл., портр., відомості про автора. – Імен. покажчик: с. 430 – 437. – Бібліогр. в підрядк. прим. – ISBN 966 – 06 – 0204 – 9 (в опр.).
 5. Ли Ч. Введение в популяционную генетику / Ч.Ч. Ли; [пер. с англ. Е.А. Салменковой, Е.Я. Тетушкина; под ред. Ю.П. Алтухова, Л.А. Животовского]. – М.: Мир, 1978. – 557 с.: іл., табл. – Библиогр.: с. 527 – 547 (771 наймен.). – Предмет указ.: с. 548 – 549.
 6. Ремизов А.Н. Медицинская и биологическая физика: учебник [для студ. мед. специал. высш. учеб. завед.] / А.Н. Ремизов. – [изд. 2-е, исправ.]. – М.: Высш. шк., 1996. – 270 с.: іл., табл. – Библиогр. в конце гл.

Два автори

7. Миронович Л.М. Медична хімія: Навч. посібник [для студ. мед. спеціал. вищ. навч. заклад.] / Л.М. Миронович, О.О. Мордашко; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №1. 4/18-Г-960 від 19.10.2006 р.]. – К.: Каравела, 2008. – 168 с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 155 (6 назв). – Додатки: с. 156 – 162 (8 табл.). – ISBN 966 – 8019 – 69 – 5.

Три автори

8. Мороз А.С. Медична хімія: підручник [для студ. вищ. мед. заклад. III-IV рівнів акредит.; рекомендован. студ. біолог. та природ. спеціальн. університетів] / А.С. Мороз, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська; [ЦМК Мін-ва охорони здоров'я України; гриф: протокол №1 від 11.01.2002 р.]. – Вінниця: Нова Книга, 2006. – 776 с.: іл., табл. – Предмет. покажчик: с. 762 – 775. – Контрол. Запитання: після гл. – Бібліогр.: с. 760 – 761 (31 назва). – ISBN 966 – 8609 – 53 – 0.
9. Туркевич М.М. Фармацевтична хімія (стероїдні гормони, їх синтетичні замінники і гетероциклічні сполуки як лікарські засоби): підручник [для студ. вищих фармацев. закладів освіти та фармацев. факульт. вищих медич. заклад. освіти III-IV рівнів акредит.] / М.М. Туркевич, О.В. Владзімірська, Р.Б. Лесик; [за ред. Б.С. Зіменковського]; [Мін-во охорони здоров'я; гриф: протокол №4 від 14.10.2003 р.]. – Вінниця: Нова Книга, 2003. – 464 с.: іл., портр. та інформац. про авторів: с. 6 – Предмет. покажчик: с. 449 – 453. – Імен. покажчик: с. 454 – 457. – Бібліогр.: с. 458 – 459 (42 назви). – ISBN 966 – 7890 – 33 – 3.

Чотири автори

10. Загальна та біоорганічна хімія: підручник [для студентів сільськогосподар. спеціал. вищих аграр. навч. заклад.] / [О.І. Карнаухов, Д.О. Мельничук, К.О. Чеботько, В.А. Копілевич]; [Мін-во аграрн. Політики України; гриф: лист № 18-2-1 / 118 від 22.06. 2001 р.]. – Вінниця : Нова Книга, 2003. – 544 с.: іл., табл. – Контрол. питання та опис лаб. робіт у кінці розд. – Додатки: с. 510 – 529 (12 табл.). – Бібліогр.: с. 530 – 531 (41 назва). – Предмет. покажчик: с. 532 – 540. – ISBN 966 – 7890 – 46 – 5.
11. Фармацевтична хімія: навчальний посібник [для студ. фармацев. вищих навчал. закладів та факульт.] / [П.О. Безуглий, І.С. Грищенко, І.В. Українець та ін.]; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 14/18-Г-593 від 27.07.2006 р.]. – [перероб. і допов.]. –

Вінниця: Нова Книга, 2006. – 552 с.: Автори вказані на зворот. тит. арк.: табл. – Бібліогр.: с. 551 (26 назв). – 966 – 382 – 027 – 6.

12. Медицинская химии: Учебник [для студ. высш. учеб. завед. III-IV уровней акред. мед., фарм., биол. и эколог. специал.] / [В.А. Калибачук, Л.И. Грищенко, В.И. Галинская и др.]; [Мин-во здравоохран. Украины; Мин-во образ. и науки Украины]; под ред. В.А. Калибачук. - [2-е изд.]. – К.: Медицина, 2008. – 400 с. – Переклад з укр. вид.: Медична хімія / За ред. В.О. Калібачук. – К.: Інтермед, 2006. – Авт. указаны на обороте тит. л.: ил., табл. – Вопросы и задания для самоконтроля в конце разд. – Пред. указат.: с. 394 – 399. – Библиогр.: с. 393 (15 назв.). – ISBN 978 – 966 – 8144 – 90 – 5.

Без автора

13. Проблеми біологічної типологічної та квантитативної лексикології = Problems of biological of Typological and Quantitative Lexicology: [зб. наук. праць / наук. ред. В.І. Калішченко та ін.]. – Чернівці: Рута, 2007. – 310 с.: іл., табл. – Текст: укр., рос., англ. – Бібліогр. в кінці ст. – ISBN 978 – 966 – 568 – 897 – 6.
14. Історія біології / [автор тексту В. Клос]. – К.: Грані-Т, 2007. – 120 с.: іл., табл., портр. – (Грані світу науки). – ISBN 978 – 966 – 2923 – 73 – 5.
15. Токсикологія: довідник / [упорядкув., ст., пер. і прим. А.В. Шейчука]. – К.: Медицина, 2007. – 542, [1] с. – Бібліогр. в прим. в кінці розд. – ISBN 978 – 966 – 349 – 045.

Багатотомний документ

1. Історія Національної академії наук України: в 2-х ч. / [упоряд. Л.М. Яременко та ін.]; НАУ України, Нац. б-ка України ім. В.І. Вернадського, Ін-т архівознав., Ін-т укр. археографії та джерелознав. ім. М.С. Грушевського. – К.: Нац. б-ка України ім. В.І. Вернадського, 2007. – (Джерела з історії науки України). – Бібліогр. в підпорядк. прим. – ISBN 978 – 966 – 02 – 4254 – 8.
Ч. 2: Додатки. – 2007. – 573, [1] с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 346 – 370 (2046 назв). – Імен. покажч.: с. 529 – 554. – Геогр. покажч.: с. 555 – 565. – ISBN 978 – 966 – 02 – 4256 – 5 (в опр.).
2. Кучерявенко М.П. Курс генетики: Особлива частина: в 6 т. / Микола Кучерявенко. – Харків: Фоліо, 2002. – ISBN 966 – 957 – 54 – 6 – X.
Т.4: Молекулярна генетика. – 2007. – 534 с. – Бібліогр. в прим. в кінці розд. – ISBN 966 – 8467 – 91 – 4 (в пер.).
3. Жлуктенко В.І. Теорія ймовірностей і математична статистика: навч.-метод. посібник [для студ. вищ. навч. заклад.]: У 2-х ч. – Ч. II. Математична статистика / В.І. Жлуктенко, С.І. Наконечний, С.С. Савіна; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 14 /18.2-183 від 27.02.2001 р.]. – К.: Київ. нац. економ. ун-т, 2001. – 336 с.: іл., табл. – Теор. запит. та завдання до теми в кінці теми. – Лаб. роб. після тем 14, 15. – Додатки: с. 242 – 246, 292 – 331. – Бібліогр.: с. 246 (4 назви). – ISBN 966 – 574 – 265 – 5.

Матеріали симпозіумів, конференцій, семінарів і з'їздів

1. Економіка, менеджмент, освіта в системі реформування агропромислового комплексу: матеріали Всеукр. конф. молодих учених-аграрників ["Молодь України і аграрна реформа"], (Харків, 11-13 жовт. 2000 р.) / М-во аграр. політики, Харків. держ. аграр. ун-т ім. В. В. Докучаєва; редкол.: В. М. Нагаєв [та ін.]. – Х.: Харків. держ. аграр. ун-т ім. В. В. Докучаєва, 2000. – 167 с.: іл., табл. – Бібліогр. в кінці доп. – ISBN 966-7392-31-7.
2. Кібернетика в сучасних економічних процесах: зб. текстів виступів на республік. міжвуз. наук.-практ. конф. / Держкомстат України, Ін-т статистики, обліку та аудиту. – К.: ІСОА, 2002. – 147 с.: іл., табл. – ISBN 966-8059-08-5.
3. Оцінка й обґрунтування продовження ресурсу елементів конструкцій: праці конф., 6-9 черв. 2000 р., Київ. Т. 2 / відп. ред. В. Т. Трошенко. – К.: НАН України, Ін-т пробл. міцності, 2000. – С. 559 – 956, XIII, [2] с. — (Ресурс 2000). – Текст парал.: укр., рос., англ. – Бібліогр. в кінці доп.
4. Проблеми обчислювальної механіки і міцності конструкцій = Problems of mechanics and strength of structures: зб. наук. пр. / наук. ред. В. І. Моссаковський. – Дніпропетровськ :

Навч. кн., 1999. – 215 с.: іл., табл. – Текст: укр., рос. – Бібліогр. в кінці ст. – ISBN 966-7056-81-3.

5. Ризикологія в економіці та підприємстві : зб. наук. праць за матеріалами міжнар. наук.-практ. конф., 27-28 берез. 2001 р. / М-во освіти і науки України, Держ податк. адмін. України [та ін.]; редкол.: О. Д. Шарапов (голов. ред.) [та ін.]. – К.: КНЕУ: Акад. ДПС України, 2001. – 452 с. – Текст: укр., рос. – Бібліогр. в кінці ст. – ISBN 966-7257-60-6.

Тези доповідей

1. Литвин В.М. Втрати України в Другій світовій війні // Українська історична наука на сучасному етапі розвитку: II Міжнар. наук. конгрес укр. істориків. – Кам'янець-Подільський, 17-18 верес. 2003 р. – Кам'янець-Подільський – Київ – Нью-Йорк: Острог, 2005. – Т.1. – С. 23-26.

Препринти

1. Шиляев Б. А. Расчеты параметров радиационного повреждения материалов нейтронами источника ННЦ ХФТИ/ANL USA с подкритической сборкой, управляемой ускорителем электронов / Шиляев Б. А., Воеводин В. Н. – Х. : ННЦ ХФТИ, 2006. – 19 с.: іл., табл. – (Препринт / НАН України, Нац. науч. центр "Харьков. физ.-техн. ин-т"; ХФТИ 2006-4). – Библиогр.: с. 18-19 (23 назв.).
2. Панасюк М. І. Про точність визначення активності твердих радіоактивних відходів гамма-методами / Панасюк М. І., Скорбун А. Д., Сплошной Б. М. – Чернобыль : Ін-т пробл. безпеки АЕС НАН України, 2006. – 7, [1] с.: іл., табл. – (Препринт / НАН України, Ін-т пробл. безпеки АЕС; 06-1). – Бібліогр.: с. 8.

Словники та довідники

1. Географія: словник-довідник / [авт.-уклад. Ципін В. Л.]. – Х.: Халімон, 2006. – 175, [1] с.: табл. – Алф. покажч. ст.: с. 166-175. – ISBN 978-966-2011-05-0.
2. Тимошенко З. І. Болонський процес в дії: слов.-довід. основ. термінів і понять з орг. навч. процесу у вищ. навч. закл. / З. І. Тимошенко, О. І. Тимошенко; Європ. ун-т. – К.: Європ. ун-т, 2007. – 57 с.: табл. – ISBN 966-301-090-8.
3. Українсько-німецький тематичний словник = Ukrainisch-deutsches thematisches Wörterbuch : [близько 15 000 термінів / уклад. Н. Яцко та ін.]. – К.: Карпенко, 2007. – 219 с. – ISBN 966-8387-23-6.
4. Європейський Союз: словник-довідник / [ред.-упоряд. М. Марченко]. – 2-ге вид. – К.: К.І.С., 2006. – 138 с.: іл., табл. – ISBN 966-8039-97-1.

Атласи

1. Україна: екол.-геогр. атлас: присвяч. всесвіт. дню науки в ім'я миру та розв. згідно з рішенням 31 сесії ген. конф. ЮНЕСКО / [наук. редкол.: С. С. Куруленко та ін.]; Рада по вивч. продукт. сил України НАН України [та ін.]. – К.: Варта, 2006. – 217, [1] с.: іл., табл., портр., карти. – ISBN 966-585-199-3 (в опр.).
2. Анатомія пам'яті: атлас схем і рисунків провід. шляхів і структур нервової системи, що беруть участь у процесах пам'яті : посіб. для студ. та лікарів / О.Л. Дроздов, Л. А. Дзяк, В. О. Козлов, В. Д. Маковецький. – 2-ге вид., розшир. та доповн. – Дніпропетровськ: Пороги, 2005. – 218 с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 217-218. – ISBN 966-7985-93-8.
3. Куерда Х. Атлас ботаніки / Хосе Куерда; [пер. з ісп. В. Й. Шовкун]. – Х.: Ранок, 2005. – 96 с.: іл. – Алф. покажч.: с. 94-96. – ISBN 966-672-178-3.

Законодавчі та нормативні документи

1. Кримінально-процесуальний кодекс України : за станом на 1 груд. 2005 р. / Верховна Рада України. – Офіц. вид. – К.: Парлам. вид-во, 2006. – 207 с. – (Бібліотека офіційних видань). – ISBN 966-611-412-7.
2. Медична статистика: зб. нормат. док. / упоряд. та голов. ред. В. М. Заболотько; М-во охорони здоров'я України, Голов. упр. охорони здоров'я та мед. забезп. м. Києва, Київ.

міськ. наук. інформ.-аналіт. центр мед. статистики. – К.: МНІАЦ мед. статистики: Медінформ, 2006. – 459 с.: табл. – (Нормативні директивні правові документи). – ISBN 966-8318-99-4 (в опр.).

3. Експлуатація, порядок і терміни перевірки запобіжних пристроїв посудин, апаратів і трубопроводів теплових електростанцій: СОУ-Н ЕЕ 39.501:2007. – Офіц. вид. – К.: ГРІФРЕ: М-во палива та енергетики України, 2007. – VI, 74 с.: іл., табл. – (Нормативний документ Мінпаливенерго України. Інструкція). – Бібліогр.: с. 73.

Стандарти

1. Графічні символи, що їх використовують на устаткуванні. Показчик та огляд (ISO 7000:2004, IDT): ДСТУ ISO 7000: 2004. – [Чинний від 2006-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України 2006. – IV, 231 с.: табл. – (Національний стандарт України).
2. Якість води. Словник термінів: ДСТУ ISO 6107-1:2004 – ДСТУ ISO 6107-9:2004. – [Чинний від 2005-04-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2006. – 181 с.: табл. – (Національні стандарти України). – Текст: нім., англ., фр., рос., укр.
3. Вимоги щодо безпечності контрольно-вимірювального та лабораторного електричного устаткування. Частина 2-020. Додаткові вимоги до лабораторних центрифуг (EN 61010-2-020:1994, IDT): ДСТУ EN 61010-2-020:2005. – [Чинний від 2007-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – IV, 18 с.: табл. – (Національний стандарт України).

Каталоги

1. Межгосударственные стандарты: каталог: в 6 т. / [сост. Ковалева И. В., Павлюкова В. А.; ред. Иванов В. Л.]. – Львов: НТЦ "Леонорм-стандарт, 2006 – . – (Серия "Нормативная база предприятия"). – ISBN 966-7961-77-X.
Т. 5. – 2007. – 264 с. – ISBN 966-7961-75-3.
Т. 6. – 2007. – 277 с.: табл. – Библиогр.: с. 277 (6 назв.). – ISBN 966-7961-76-1.
2. Пам'ятки історії та мистецтва Львівської області: каталог-довідник / [авт.-упоряд. М. Зобків та ін.]; Упр. культури Львів. облдержадмін., Львів. іст. музей. – Львів: Новий час, 2003. – 160 с.: іл., табл. – ISBN 966-96146-0-0.
3. Університетська книга: осінь, 2003: [каталог]. – [Суми: Унів. кн., 2003]. – 11 с.: іл.
4. Горницкая И.П. Каталог растений для работ по фитодизайну / Горницкая И. П., Ткачук Л. П.; Донец. ботан. сад НАН Украины. – Донецк: Лебедь, 2005. – 228 с., [4] л. ил.: табл. – Библиогр.: с. 226-227 (28 назв.). – Алф. указ. рус. и латин. назв. растений: с. 181-192. – ISBN 966-508-397-X (в пер.).

Бібліографічні покажчики

1. Куц О.С. Бібліографічний покажчик та анотації кандидатських дисертацій, захищених у спеціалізованій вченій раді Львівського державного університету фізичної культури у 2006 році: спец.: 24.00.01 – олімп. і проф. спорт, 24.00.02 – фіз. культура, фіз. виховання різних груп населення, 24.00.03 – фіз. реабілітація / О. Куц, О. Вацеба ; Львів. держ. ун-т фіз. культури. – Львів: Укр. технології, 2007. – 74 с.: табл. – Текст: укр., рос., англ.
2. Систематизований покажчик матеріалів з кримінального права, опублікованих у Віснику Конституційного Суду України за 1997-2005 роки / М-во внутр. справ України, Львів. держ. ун-т внутр. справ; [уклад. Кириш Б. О., Потлань О. С.]. – Львів: Львів. держ. ун-т внутр. справ, 2006. – 11 с. – (Серія: Бібліографічні довідники; вип. 2).

Дисертації

1. Петров П.П. Активність молодих зірок сонячної маси: Дис. на здобуття наук. ступеня доктора фіз.-мат. наук: спец. 01.03.02 / П.П. Петров; Київ. техн. ун-т. – Захищена 09.12.2005; Затв. 09.03.2006. – К., 2005. – 276 с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 240-276 (320 назв).

Автореферати дисертацій

1. Новосад І.Я. Технологічне забезпечення виготовлення секцій робочих органів гнучких гвинтових конвеєрів: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.02.08 "Технологія машинобудування" / І. Я. Новосад; Тернопіл. держ. техн. ун-т ім. Івана Пулюя. – Тернопіль, 2007. – 20, [1] с., включ. обкл.: іл. – Бібліогр.: с. 17-18.
2. Нгуен Ші Данг. Моделювання і прогнозування макроекономічних показників в системі підтримки прийняття рішень управління державними фінансами: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.13.06 "Автоматиз. системи упр. та прогрес. інформ. технології" / Нгуен Ші Данг; Нац. техн. ун-т України "Харків. політехн. ін-т". – К., 2007. – 20 с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 17-18.

Складові частини книги, періодичного, продовжуваного видання, збірника, журналу

1. Козіна Ж. Л. Теоретичні основи і результати практичного застосування системного аналізу в наукових дослідженнях в області біології / Ж. Л. Козіна // Теорія та методика біологічних досліджень. – 2007. – № 6. – С. 1–18, 35–38. – Бібліогр.: с. 38 (10 назв).
2. Гранчак Т. Інформаційно-аналітичні структури бібліотек в умовах демократичних перетворень / Тетяна Гранчак, Валерій Горовий // Бібліотечний вісник. – 2006. – № 6. – С. 14-17.
3. Валькман Ю. Р. Моделирование НЕ-факторов – основа интеллектуализации компьютерных технологий / Ю. Р. Валькман, В. С. Быков, А. Ю. Рыхальский // Системні дослідження та інформаційні технології. – 2007. – № 1. – С. 39 – 61. – Библиогр.: с. 59 – 61 (15 назв).
4. Ма Шуїн. Проблеми психологічної підготовки в системі біологічної освіти / Ма Шуїн // Теорія та методика біологічних досліджень. – 2007. – № 5. – С. 12 – 14. – Бібліогр.: с. 14.
5. Регіональні особливості смертності населення України / Л. А. Чепелевська, Р. О. Моїсеєнко, Г. І. Баторшина [та ін.] // Вісник соціальної гігієни та організації охорони здоров'я України. – 2007. – № 1. – С. 25 – 29. – Бібліогр.: с. 29.
6. Валова І. Нові принципи угоди Базель II / І. Валова; пер. з англ. Н. М. Середи // Банки та банківські системи. – 2007. – Т. 2, № 2. – С. 13 – 20. – Бібліогр.: с. 20.
7. Зеров М. Поетична діяльність Куліша // Українське письменство ХІХ ст. Від Куліша до Винниченка: (нариси з новітнього укр. письменства): статті / Микола Зеров. – Дрогобич, 2007. – С. 245–291.
8. Третьяк В. В. Возможности использования баз знаний для проектирования технологии взрывной штамповки / В. В. Третьяк, С. А. Стадник, Н. В. Калайтан // Современное состояние использования импульсных источников энергии в промышленности: Междунар. науч.-техн. конф, 3–5 окт. 2007 г.: тезисы докл. – Х., 2007. – С. 33.
9. Чорний Д. Міське самоврядування: тягарі проблем, принади цивілізації / Д. М. Чорний // По лівий бік Дніпра: проблеми модернізації міст України: (кінець ХІХ – початок ХХ ст.) / Д. М. Чорний. – Х., 2007. – Розд. 3. – С. 137 – 202.
10. Литвин В.М. Акт проголошення незалежності України // Енциклопедія історії України. – К., 2003. – Т.1: А-В. – С.57-58. – Бібліогр.: с. 58 (10 назв).
11. Василенко Н.Є. Громадсько-політична та культурно-освітня діяльність І.М.Труби // Питання історії України. Історико-культурні аспекти: Зб. наук. праць. – Дніпропетровськ, 1993. – С.72-79.
12. Шийчук А.В. Прямое определение числа разрывов макромолекул по измерениям характеристической вязкости // Украин. хим. журнал. – 1994. – Т.60, № 1. – С. 106 – 108.
13. Giltrow J.P. The influence of temperature on the wear of carbon fiber reinforced resins // ASLE Trans. – 1973. – Vol. 16, N 2. – P. 83 – 90.
14. Влияние динамических нагрузок на изнашивание полимеров, наполненных дисперсными и волокнистыми материалами / Г.А. Сиренко, В.П. Свицерский, И.И. Новиков и др. // Трение и износ. – 1986. – Т. 7. – № 1. – С. 136 – 147.
15. Wear transfer films formed by carbon fiber reinforced epoxy resin on stainless steel / W. Bonfield, B.C. Edwards, A.J. Markham, J.R. White // Wear. – 1976. – Vol. 8, N 1. – P. 113 – 121.

Електронні ресурси

1. Богомольний Б. Р. Медицина екстремальних ситуацій : навч. посіб. для студ. мед. вузів III–IV рівнів акредитації / Б.Р. Богомольний, В.В. Кононенко, П.М. Чуєв. – 80 Min / 700 MB. – Одеса: Одес. мед. ун-т, 2003. – (Бібліотека студента-медика = Medical student's library: започатк. 1999 р.) – 1 електрон. опт. диск (CD-ROM) ; 12 см. – Систем. вимоги: Pentium; 32 Mb RAM ; Windows 95, 98, 2000, XP; MS Word 97-2000. – Назва з контейнера.
2. Розподіл населення найбільш численних національностей за статтю та віком, шлюбним станом, мовними ознаками та рівнем освіти [Електронний ресурс]: За даними Всеукр. перепису населення 2001 р. / Держ. ком. статистики України. Ред.О.Г.Осауленко. – К.: CD-вид-во «Інфодиск», 2004. – 1 електрон. опт. диск (CD-ROM), цв; 12 см. – (Всеукр. перепис населення, 2001). – Систем. вимоги: Pentium-266; 32 Mb RAM; CD ROM Windows 98/2000/NT/XP. – Заголовок з титул. екрану.
3. Спадщина [Електронний ресурс]: Альм. Укранознав. Самвидав. 1988-2000 р.р. Вип 1-4 / Ред. альм. М.І.Жарких. – Електрон. текстові дані (150 Мб). – К.: Корона тор, 2005. – 1 електрон. опт. диск (CD-ROM), цв; 12 см. – Систем. вимоги: Windows 95/98/ME/NT4/2000/XP. Acrobat Reader. – Заголовок з титул. екрану.
4. Бібліотека і доступність інформації у сучасному світі: електронні ресурси науки, культурі та освіті: (Підсумки 10-ї Міжнар. конф. «Крим-2003»). [Електронний ресурс] / Л.Й.Костенко, А.О. Чекмарьов, А.Г.Бровкін, І.А.Павлуша // Бібл. Вісн. – 2003. – №4. – С.43. – Режим доступу до журн. <http://www.nbuv.gov.ua/articles/2003/03klinko.htm>
5. Форум: Електрон. інформ. бюл. – 2005. № 118 – Режим доступу <http://www.mcforum.vinnitsa.com/mail-list/118.html>. – Заголовок з екрану.

Посібники

1. Система оперативного управління підприємством «GroosVeeXXI» Версія 3.30. Рук. користувача. Ч.5, гл.9. Підсистема учета производства / Сост. С. Беслик. – Днепропетровск: Арт-Прес, 2002. – 186 с: ил., табл. – Библиогр.: с. 166-180 (240 наим.).

Звіт про науково-дослідну роботу

1. Проведение испытаний и исследований теплотехнических свойств камер КХС-2-12-В3 и КХС-2-12-К3Ю: Отчет о НИР (промежуточ.) / Всесоюз. заоч. ин-т пищ. пром-ти. – ОЦО 102ТЭ; № ГР 800571; Инв. № В 119692. – М., 1981. – 90 с.

Авторські свідоцтва на винаходи

1. Линейный импульсный модулятор: А.с. 1626362, Украина. МКИ НОЗК7/02 / В.Г.Петров. –№4653428/21; Заявл. 23.03.92; Опубл. 30.03.93, Бюл. № 13. –4 с.: ил.

Патенти на винаходи

1. Масильна композиція: Пат. 18077А, Україна. МКІ С10М1/28; С10М1/18 / Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свідерський. – № 95031240; Заявл. 20.03.95; Опубл. 17.06.97, Бюл. № 5. – 5 с
2. Microfilming system with zone controlled adaptive lighting: Пат. 4601572, США. МКИ G 03 В 27 / D.S.Wise (США); McGraw-Hill Inc. – №721205; Заявл. 09.04.85; Опубл. 22.06.86, НКІ 355/68. – 3 с.

Збірники наукових праць

1. Пластичные смазки и твердые смазочные покрытия: Труды Всесоюз. науч.-исследов. ин-та нефтеперерабат. промышл. / Под ред. Е.М. Никонорова. – М.: Химия. – 1969. – Вып. XI. – 288 с.: ил., табл. – Библиогр. в конце ст.
2. Обчислювальна і прикладна математика: Зб. Наук.праць. – К.: Либідь, 1993. – 99 с.: ил., табл. – Бібліогр. в кінці ст.
3. Сиренко Г.А., Свідерський В.П., Тараненко С.Н. Теплофизические и антифрикционные свойства композитов на основе термостойких полимеров // Проблемы изнашивания: Респ. межвед. науч.-техн. сб. – К.: Техніка, 1992. – Вып. 42. – С. 36 – 38: ил., табл. – Библиогр.: с. 38 (15 наимен.).

Скорочена назва міста видавництва: К.(Київ); М.(Москва); Л.(Ленінград); Спб.(Санкт-Петербург); М.-Л.(Москва-Ленінград); Київ-Харків; Львів; Харків; Івано-Франківськ тощо.

Після літератури подаються

- **Відомості про автора (авторів):** прізвище, ім'я, по-батькові, науковий ступінь, вчене звання, посада, повна поштова адреса, адрес для листування, роб. і дом. тел., моб.тел., факс, e-mail, інші дані про автора для зацікавлення читачів.
- **Рецензент:** Прізвище, ініціали, вчене звання, науковий ступінь, посада, установа. Наприклад: Сіренко Г.О., професор, доктор технічних наук, завідувач кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Зауваги до тексту:

- У **назві статті** не допускається запис скорочень, навіть загальноприйнятих.
- **Всі одиниці** розмірностей повинні бути у Міжнародній системі одиниць (SI).
- **Рівняння** необхідно друкувати у редакторі формул MS Equation Editor та давати визначення величин, що з'являються в тексті вперше. Допускається написання формул на А-4 над двома колонками. Всі математичні та хімічні рівняння повинні мати наскрізну нумерацію в дужках (...) справа.
- **Таблиці** повинні бути виконані на окремих сторінках у табличних редакторах. Нумерація таблиць (таблиця 1) без крапки, під нею – назва таблиці, якщо таблиця переноситься на наступну сторінку, то над таблицею друкують: «Продовження табл.1» і повторюють назви колонок. Назви колонок друкують із заглавної літери. Допускається розміщення таблиць на А-4 над двома колонками тексту.
- **Рисунки** виконуються шириною до 80 мм або до 160 мм. Кожен рисунок подається на окремому аркуші (на зворотній стороні вказують номер рисунка, прізвище першого автора та скорочену назву до рисунку). Товщина вісі на графіках повинна складати ~ 0,5 pt, товщина кривих ~ 1,0 pt. Рисунки повинні бути якісні, розміри підписів до осей та скалі ~ 10 та 12 pt при вказаних розмірах відповідно. Допускається розміщення рисунка до 80 мм над однією з колонок тексту, а до 160 мм над двома колонками тексту.
- **Підписи до рисунків і таблиць** (у кінці тексту крапка не ставиться) друкуються на окремому аркуші через 1 інтервал 10-12 кеглем, наприклад:

Рис.1. Двовимірні перерізи функції відгуку коефіцієнта тертя в кінці другого етапу при фіксованому значенні вмісту твердого мастила $C_{MoS_2} = 9\%$ ($X_1 = 0$) та фіксованому часі змішування композиції.

Рис. 2. – Об'ємний (масовий) розподіл Вейбулла (*a*) і гамма-розподіл (*b*) за довжинами вуглецевого волокна УТМ-8 після подрібнення довгих (3–15мм) волокон в дробарці МРП-1 протягом:
1 – 3; 2 – 5; 3 – 8; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20; 7 – 30хв.

Таблиця 1. Термомеханічні характеристики епоксидних композицій

Зауваження:

- У тексті статті посилаються: рис. 1; рис. 1-3, рис. 1,2; рис. 1.4,6-8; табл. 1; табл. 2-4, табл. 1.5; табл. 3.4.7-9.
- Якщо табл. 1 переноситься на наступну сторінку, то переносять і її назву у формі:
Продовження табл. 2.

При цьому повторюється головка таблиці.

- **Ілюстрації** приймаються до друку тільки високоякісні, підписи і символи в які повинні бути вдруковані. Не приймаються до друку негативи і слайди.
- **Світлинні (фотографії)** повинні надаватися у вигляді оригінальних відбитків.

3. Електронна версія Вісника Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. Вип. V (2008) прийнята до загальнодержавного електронного депозитарію наукових видань для зберігання в Національній бібліотеці України імені В.І. Вернадського і представлена на порталі наукової періодики НАНУ.

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

ЗМІСТ

РАДІОХЕМІЯ

Г.В. Васильєва. Фізико-хімія процесів вилучення продуктів ініційованого поділу ^{235}U із водних розчинів на неорганічних сорбентах.....4

ФІЗИКА І ХІМІЯ ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА

Н.Є. Шолух. Розробка технології отримання нових органосилікатних композитних матеріалів.....15

ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

Д.М. Фреїк, Л.В. Туровська, Л.Д. Юрчишин, В.М. Бойчук. Зарядовий стан катйонних вакансій та термодинамічний n-p-перехід у твердому розчині $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$27

Д.М. Фреїк, Г.Я. Гургула. Нестехіометричні точкові дефекти у кристалах цинк телуриду.....33

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

О.М. Верста-Ядлош, М.В. Копилюк. Головні йони у водах Закарпаття.....38

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

О.М. Дуда, І.Ю. Костів. Збагачення каустифікованого доломіту активним магній оксидом45

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

О.М. Ядлош-Верста, В.В. Левінський. Кванто-хімічні розрахунки величин порядків π -зв'язків у ланцюзі барвників, одержаних на основі четвертинних солей перхлоратів 1-Алкіл(Арил)-3,4-диметилхінолінію з N-етилхіноліном.....49

МАТЕМАТИЧНІ МЕТОДИ В ХІМІЇ

Б.М. Стефанюк. Межі зростання гармонійного ряду.....54

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис. Уточнення та зауваги до статті Б.М. Стефанюка «Межі зростання гармонійного ряду».....58

НАВЧАЛЬНІ ПРОГРАМИ З ХІМІЇ

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, І.В. Мазепа, М.П. Матківський. Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Екологічна хімія».....72

Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, Л.М. Солтис. Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Металознавство».....87

Г.О. Сіренко, Д.М. Фреїк, Л.М. Солтис, О.В. Кузишин. Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Фізика і хемія поверхні твердих тіл».....	96
Є.Р. Лучкевич. Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Хемія діазосполук».....	114
Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин. Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Харчова хемія».....	118

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Г.О. Сіренко, М.Ф. Семенюк, Л.М. Солтис. Методика експериментального дослідження нано- та мікрошорсткості поверхні за допомогою моделі випадкового поля.....	123
--	-----

МЕДИЧНА ХЕМІЯ

Н.В. Ковалишин, Х.В. Алмашина, О.В. Кузишин, Л.Я. Мідак. Біохемія цукрового діабету: 2. Експериментальна частина – 1.....	141
--	-----

ПЕРСОНАЛІЇ

Микола Голоняк.....	158
Василь Стефаник (70 років Прикарпатському національному університету імені Василя Стефаника).....	161
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ	162

CONTENT

RADIOCHEMISTRY	
H.V. Vasylyeva. Physics and chemistry of processes of removal of ^{235}U initiated fission products from water solutions on inorganic sorbents.....	4
PHYSICS AND CHEMISTRY OF SURFACE OF SOLID STATE	
N.Ye. Sholukh. Development of technology of receipt of new organic silicate composite materials.....	15
CHEMISTRY OF SOLID STATE	
D.M. Freik, L.V. Turovska, L.D. Yurchyshyn, V.M. Boychuk. The charge state of cation vacancies and thermodynamic n-p-conversion of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ solid solution.....	27
D.M. Freik, G.Ya. Gurgula. The self-doping point defects an crystals tellurid of zinc.....	33
ANALITICAL CHEMISTRY	
O.M. Versta-Yadlosh, M.V. Kopylyuk. The basic ions in water of Zaccarpathian.....	38
INORGANIC CHEMISTRY	
O.M. Duda, I.Yu. Kostiv. Concentration of magnesium oxide on the caustic dolomite.....	45
ORGANIC CHEMISTRY	
O.M. Yadlosh-Versta, V.V. Levinsky. Quantum-chemical calculation of the values of orders π -bonds in the chain of dyes derived based on quaternary salts of perchlorate 1-Alk(Ar)-3,4-dimethylquinoline with N-ethylquinoline.....	49
MATHEMATICAL METHODS IN CHEMISTRY	
B.M. Stefanyuk. Limits of growth of harmonic series.....	54
H.O. Sirenko, L.M. Soltys. Specification and remarks to the article B.M. Stefanyuk "Limits of growth of harmonic series".....	58
CURRICULUMS OF CHEMISTRY	
H.O. Sirenko, L.M. Soltys, I.V. Mazepa, M.P. Matkivsky. Curriculum of deep study of special course "Ecological chemistry".....	72
H.O. Sirenko, L.Ya. Midak, L.M. Soltys. Curriculum of deep study of special course "Science of metals".....	87
H.O. Sirenko, D.M. Freik, L.M. Soltys, O.V. Kuzyshyn. Curriculum of deep study of special course "Physics and chemistry of surface of solid states".....	96

Ye.R. Luchkevych. Curriculum of deep study of special course “Chemistry of diazocompounds”.....	114
H.O. Sirenko, O.V. Kuzyshyn. Curriculum of deep study of special course “Alimentary chemistry”.....	118

METHODS OF RESEARCH

H.O. Sirenko, M.F. Semenyuk, L.M. Soltys. The method of experimental research of nano- and microrough surface using the model of random field.....	123
---	-----

MEDICAL CHEMISTRY

N.V. Kovalyshyn, Kh.V. Almashyna, O.V. Kuzyshyn, L.Ya. Midak. Biochemistry of the diabetes: 2. Experimental part – 1.....	141
--	-----

PERSONS

Mykola Holonyak.....	158
Vasyl Stefanyk.....	161

RULES FOR AUTHORS	162
--------------------------------	-----