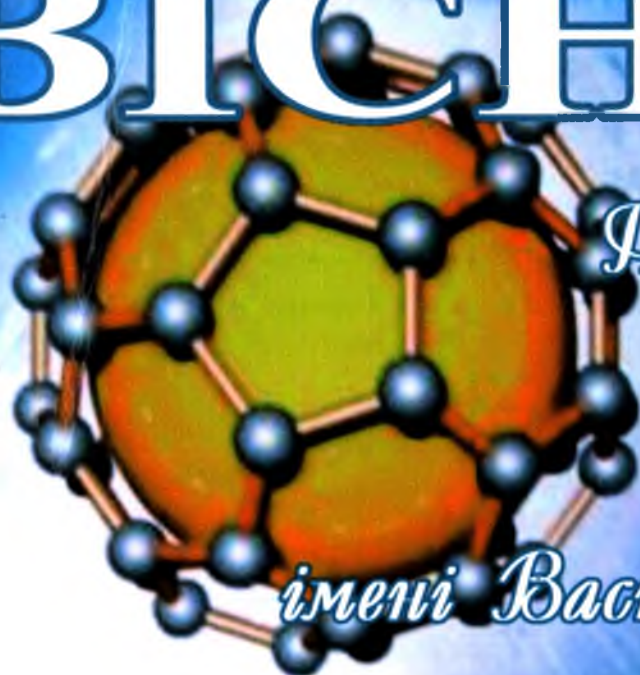


Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника

ВІСНИК

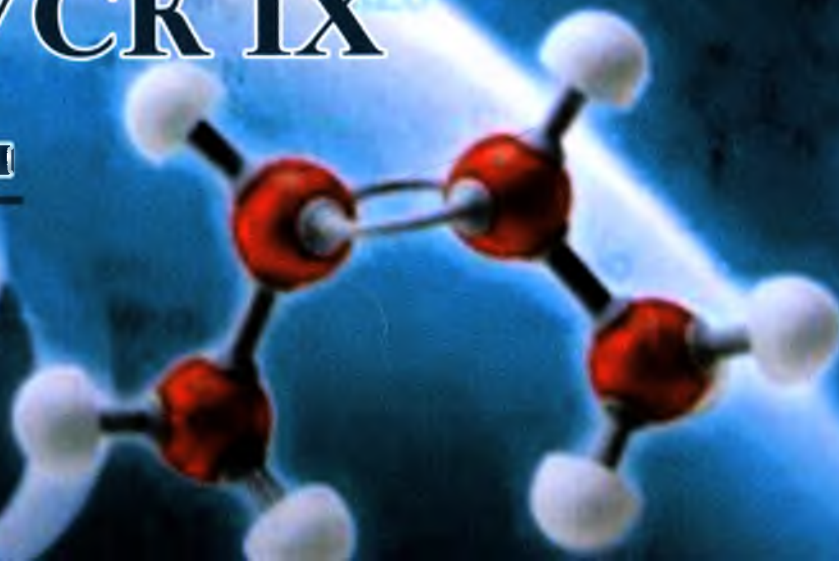


*Прикарпатського
національного
університету
імені Василя Стефаника*

ВИПУСК ІХ

Серія Хімія

2010



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**ВІСНИК
ПРИКАРПАТСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ
імені Василя Стефаника**

СЕРІЯ ХІМІЯ

ВИПУСК ІХ



Івано-Франківськ
2010

НБ ІНУС



767346

*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. СОЛТИС (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. ППХ, 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. КОСТИВ, 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 ІХ. – 150 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. Chemistry. –
Ivano-Frankivsk: 2010. – Part IX. – 150 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. Свідчення про державну реєстрацію: Серія КВ № 13140-2024 від 25.07.2007 р.

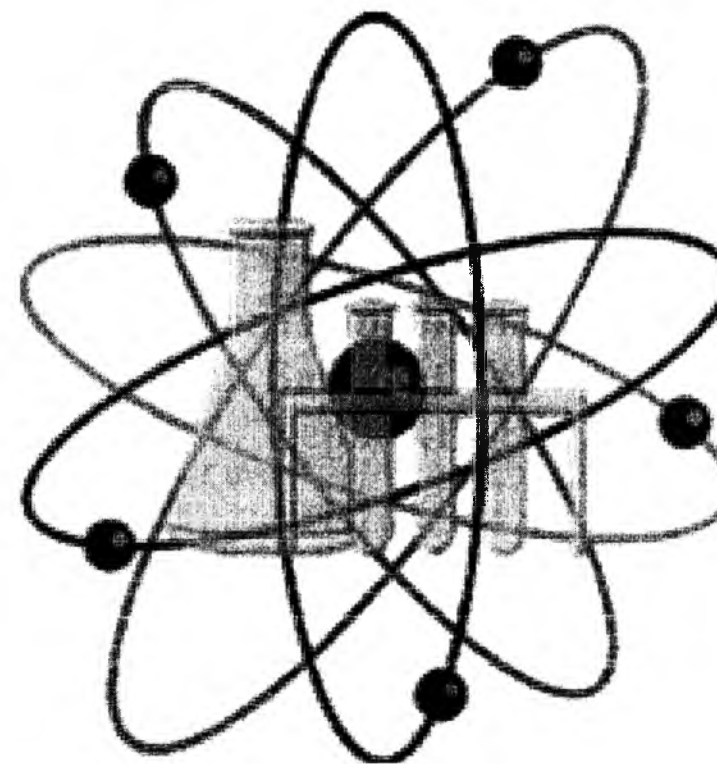
Засновник: Державний вищий навчальний заклад «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

«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.

НАУКОВА БІБЛІОТЕКА
© Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2010
ІНВ. № 76 73 46 © Автори статей, 2010

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника**

**ВІСНИК
Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника
Серія ХІМІЯ
ВИПУСК ІХ**



**РАДІОХЕМІЯ
ЕЛЕКТРОХЕМІЯ
ХЕМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
ФІЗИЧНА ХЕМІЯ
КОЛОЇДНА ХЕМІЯ
ФІЗИКА І ХЕМІЯ ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА
ХЕМІЧНИЙ ОПІР МАТЕРІАЛІВ
МЕДИЧНА ХЕМІЯ
МЕТОДОЛОГІЯ НАВЧАЛЬНОГО ПРОЦЕСУ
НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНІ РОЗРОБКИ
ПЕРСОНАЛІ
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ**

Г.В. Васильєва¹, В.В. Стрелко¹, В.І. Яковлєв¹, Ю.М. Килівник¹, А.П. Осипенко²

Сорбційне вилучення уламкових радіонуклідів із водних розчинів

¹Інститут сорбції і проблем ендоекології НАН України,
вул. Генерала Наумова, 13, м. Київ, 03164, Україна
²Ужгородський національний університет,
вул. Підгірна, 46, м. Ужгород, 88000, Україна

У роботі досліджуються процеси сорбційного вилучення уламкових радіонуклідів сорбентами фосфатом титану (двох модифікацій), природнім морденітом, гідратованим діоксидом цирконію, карбонізатором стиролдивінілбензоатного кополімеру. Показано, що фосфат титану має найкращі сорбційні властивості відносно продуктів поділу, ніж інші досліджені матеріали. Виявлено, що найбільш оптимальним сорбентом відносно продуктів поділу є аморфний фосфат титану із співвідношенням фосфор : титан = 1. Експериментально визначені коефіцієнти вилучення продуктів поділу фосфатом титану, при цьому на ньому добре сорбуються уламкові первні ⁹²Sr, ¹³⁹Ba, ¹⁴⁵La з дистильованої води при рН≈7.

Ключові слова: радіонукліди, сорбент, фосфат титану, коефіцієнти вилучення, уламкові елементи.

H.V. Vasylyeva¹, V.V. Strelko¹, V.I. Yakovlev¹, Yu.M. Kylivnyk¹, A.P. Osypenko²

Sorbition of fission radionuclides from water solution

¹Institute of Sorption And Endoecology Problems of National Academy of Science of Ukraine,
13, Gen. Naumova Str., Kyiv, 03164, Ukraine
²Uzhgorod National University,
46, Pidhirna Str., Uzhgorod, 88000, Ukraine

Sorbition of fission radionuclides by titanium phosphate, zirconium dioxide, mordenite and carbon sorbent CKC from water solution is investigated. It has been shown that titanium phosphate has better sorptional properties compared with the other sorbents. It has been found that the optimal sorbent products division is a relatively amorphous titanium phosphate with ratio phosphorus:titanium=1. The sorption coefficients of titanium phosphate products division were determined experimentally.

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

Стаття постуила до редакції 19.03.2010; прийнята до друку 27.04.2010.

Вступ

Вилучення радіоактивних первнів із водних розчинів широко застосовується при розв'язанні низки наукових та прикладних проблем, пов'язаних з концентруванням окремих радіонуклідів, або з проведенням досліджень з використанням методу мічених атомів або ізотопного розведення. Мета вилучення радіонуклідів може бути різною: від виділення

ізотопів певного радіопервню до очищення розчинів від радіоактивних забруднень. При цьому найбільш важливими є дослідження радіоактивних первнів у водних розчинах, оскільки більшість процесів у природі, аналітичній хемії та хемічній технології протікає у водних середовищах [1].

У зв'язку з цим у даній роботі було поставлено за мету: дослідити можливості сорбційного вилучення уламкових радіонуклідів

різними типами сорбентів, та, перш за все, оцінити особливості їх сорбції із дистильованої води на одному з найбільш поширених неорганічних йонітів – фосфаті титану.

I. Експериментальна частина

Уламкові радіонукліди (табл. 1) утворювалися при ініційованому поділі ²³⁵U тепловими нейтронами на циклічному прискорювачі електронів – мікротроні М-10 і акумулювались у водних розчинах. У табл. 1 позначено: Φ – ймовірність утворення в 1 акті поділу, (%); E₁ – енергія першого γ-кванта, кеВ; N₁ – кількість γ-квантів 1 на один розпад уламкового радіонукліду, (%); E₂ – енергія другого γ-кванта, кеВ; N₂ – кількість γ-квантів 2 на один розпад уламкового радіонукліду, (%).

Методика одержання розчину уламкових радіонуклідів з концентрацією приблизно 10⁻¹⁴ моль/л детально описана у роботах [2, 3].

Ідентифікація і кількісне визначення радіонуклідів проводили шляхом вимірювання γ-спектрів з використанням Ge (Li)-спектрометра. Концентрацію певного радіонукліду оцінювали за інтенсивністю відповідного максимуму у γ-спектрі. При цьому враховували період напіврозпаду досліджуваного радіонукліду, період напіврозпаду його попередника, інтервал між кінцем опромінення та початком набору спектрів (так званий «час охолодження») та

тривалість набору спектру. Сорбційні дослідження проводили в динамічних умовах, з використанням скляних сорбційних колонок висотою 10 см і діаметром 0,6 см, під'єднаних до перистальтичного насосу НП-1М. Маса сорбенту становила 0,6 г. Об'єм розчину 80 мл. Швидкість пропускання розчину через шар сорбенту – 1 кр/с. Ступінь вилучення радіонуклідів із розчину (коефіцієнт вилучення) розраховували за формулою:

$$K = (N_0 - N) / N_0, \quad (1)$$

де N – активність радіонукліду в розчині після процесу сорбції;

N₀ – активність цього ж радіонукліду в розчині, що не контактував з сорбентом.

У роботі були використані декілька типів сорбентів: гідратований діоксид цирконію (ГДЦ); фосфат титану кристалічний та аморфний; природній неорганічний алюмосилікатний сорбент – морденіт із Сокирницького родовища Закарпатської області та вугільний СКС, синтезований шляхом піролізу та активування водяною парою стиролдивінілбензолного співполімеру [5]. Усі сорбенти, крім морденіту, синтезовані в Інституті сорбції і проблем ендоекології НАН України. Для фосфату титану і гідратованого діоксиду цирконію та вугілля СКС визначено питому поверхню за аргоном, а також об'єм мікро- та мезопор. Результати дослідження представлені у табл. 2.

Таблиця 1

Продукти поділу ²³⁵U та їх ядерно-фізичні характеристики [4]

Радіонуклід	Мг	Φ, %	T _{1/2} , хв.	T _{1/2} поп., хв.	E ₁ , кеВ	N ₁ , (%)	E ₂ , кеВ	N ₂ , (%)
³⁸ Sr	92	6,15	162,6	0,11	1383,9	90	963,4	3,6
⁴⁰ Zr	97	6,2	1020,0	0,0245	743,4	94,6	507,6	5,2
⁴¹ Nb	97	6,2	72,1	1020	657,9	100	–	–
⁴² Mo	99	0,75	3961,2	1	140,5	90,1	739,5	12,3
⁵³ I	133	5,3	1248	15,18	529,9	87,3	875,4	4,4
⁵³ I	135	6,1	396,6	0,35	1266,5	30,3	1131	22,9
⁵⁵ Cs	138	5,74	33,41	14,31	1435,9	26	464,8	24,6
⁵⁶ Ba	139	6,1	84,8	10,12	165,9	18,8	–	–
⁵⁷ La	142	6,0	92,7	10,79	641,2	49	2387,7	15,0
⁵⁸ Ce	143	5,7	1980	14,26	293,3	41,3	57,4	11,6

Таблиця 2

Параметри поруватої структури використаних сорбентів

Сорбент	S _{пит.} , м ² /г	V _(за H₂O) (мікропори), м ³ /г	V _(за бензеном) (мезопори), м ³ /г
Фосфат титану	325	0,16	0,39
ГДЦ	314	0,27	0,15
СКС*	275	–	0,665

*за даними [6] вугільний сорбент СКС характеризується мезопористою структурою з невеликим вмістом макропор.

II. Результати та обговорення

1. Сорбційне вилучення уламкових радіонуклідів на різних типах сорбентів приведене в табл. 3. Досліджено сорбцію ізотопів ^{99}Mo , хоча їх ймовірність утворення в лоті поділу урану досить низька, що значно збільшує похибку визначення.

Як видно з табл. 3 серед всіх досліджених сорбентів кращими сорбційними властивостями відносно продуктів поділу характеризується фосфат титану. Було досліджено декілька модифікацій фосфату титану: кристалічний та аморфний фосфат титану, із співвідношенням $R/Ti=0,8$ та $R/Ti=1$. Результати, що наведені в табл. 3, показують, що найбільш оптимальним сорбційним матеріалом відносно продуктів поділу, є аморфний фосфат титану, а у одній із попередніх робіт [2] було показано, що кращим співвідношенням R/Ti для даного сорбенту є співвідношення $R/Ti=1$. Серед причин кращої сорбції фосфатом титану уламкових радіонуклідів можна зазначити такі: наявність мікро- та мезопор, поліфункціональність і гідрофільність поверхні. Відомо [7], що аморфні фосфати титану мають більш об'єми пор і питомі поверхні, ніж їх кристалічні аналоги, що забезпечує позитивну кінетику сорбційних процесів, в той же час кристалічний фосфат титану характеризується затрудненою дифузійною кінетикою катіонів у міжшаровий простір. Будову кристалічного фосфату титану можна описати формулою $Ti(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$. Він, відповідно, містить лише один тип функціональних груп. Поверхня аморфного фосфату титану поліфункціональна і характеризується наявністю гідроксидних $\equiv Ti-OH$, дигідрофосфатних $-H_2PO_4^{1-}$, гідрофосфатних $-HPO_4^{2-}$ груп, а також вільної фосфорної кислоти, координаційно зв'язаної з молекулами Ti . Оскільки концентрація уламкових радіонуклідів низька ($\sim 10^{-14}$ моль/л), кількість вільних адсорбційних центрів відіграє не таку визначальну роль, як їх різноманітність.

Гідратований діоксид цирконію характеризується приблизно таким же значенням питомої поверхні $S_{пит}$, як і аморфний фосфат титану, однак даний сорбент характеризується більш мікропористою структурою (табл. 2). Поверхня гідратованого діоксиду цирконію містить лише OH -групи. Дані групи є більш рухливими, ніж гідроксили поверхні фосфату титану, що є причиною більшої аніонообмінної здатності гідратованого діоксиду цирконію порівняно з фосфатом титану [7], що, однак, не сприяє кращій сорбції уламкових радіонуклідів. Поверхня фосфату титану гідролізує. Гідрофільність поверхні сорбенту, очевидно, відіграє суттєву роль, оскільки, всупереч очікуваним результатам, вугільний сорбент СКС, який володіє гідрофобною поверхнею, практично не поглинає уламкові радіонукліди із водних розчинів (табл. 3). Розгляд механізмів проходження сорбційних процесів за участю уламкових радіонуклідів не обговорюється у даній публікації, але мезопористість, поліфункціональність та гідрофільність поверхні фосфату титану можуть забезпечити різні механізми проходження сорбційних процесів. Це, на нашу думку, є головною перевагою даного сорбенту при сорбції уламкових радіонуклідів.

2. Особливості сорбції уламкових радіонуклідів фосфатом титану із дистильованої води. За даними [9] позитивна сорбція фосфатом титану йонів перехідних металів зумовлена додатковим комплексоутворенням йонів з електрондонорними атомами Оксигену функціональних груп сорбенту. Оскільки досліджувані радіонукліди є продуктами ядерної реакції поділу, вони попадають у розчин з дефіцитом електронів. Очікувалося, що радіонукліди з більшою здатністю акцептувати електрони, повинні були краще поглинатися фосфатом титану. Однак, експериментальні дані показують, що такі радіонукліди поглинаються у даному випадку гірше (рис. 1).

Таблиця 3

Сорбція продуктів поділу ^{235}U різними типами сорбентів

Радіо-нуклід	Фосфат титану (аморфний)	Природний морденіт	Гідратований діоксид цирконію	Карбонат стиролдівніл-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

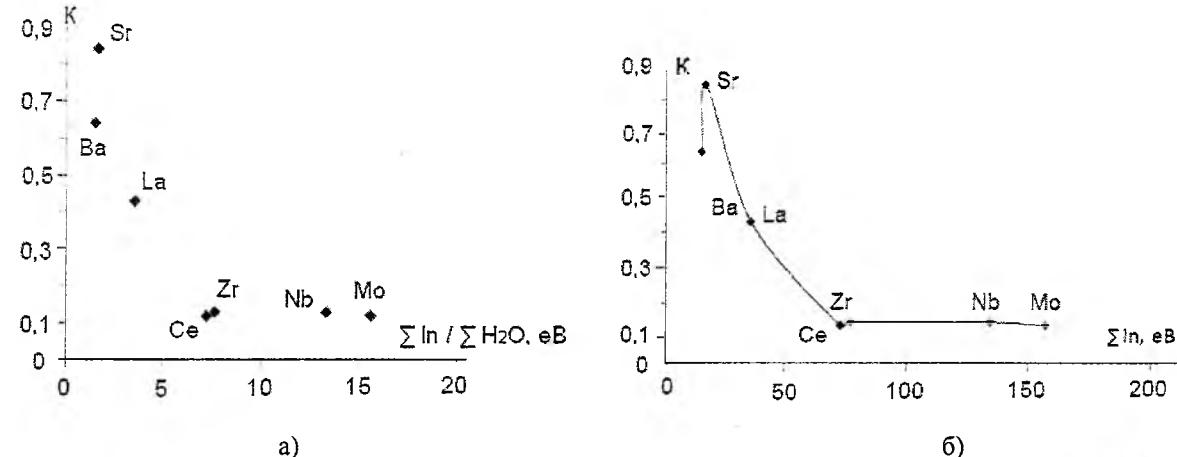


Рис. 1. Залежність коефіцієнта вилучення радіонуклідів K фосфатом титану від величини $\Sigma I_n / I_{H_2O}$ (а) та від суми енергій йонізації валентних електронів із середовища дистильованої води при $pH=7$ (б).

Таблиця 4

Електронні конфігурації досліджених первнів

Первень	Заряд ядра (Z)	Електронні конфігурації					
		інертного газу	валентних електронів			n	ΣI_n , eV
			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

Це можна пояснити тим, що уламкові радіонукліди внаслідок низької концентрації та початкової надлишкової енергії оточені великою кількістю молекул води і інтенсивно з нею взаємодіють. Невідомо в якому ступені окиснення стабілізується той чи інший радіонуклід [10], але атомні електронні рівні досліджуваних первнів будуть заповнені [11] і зі збільшенням електронів на зовнішньому електронному рівні, збільшується ймовірність різних ступенів окиснення стабілізованих уламкових радіонуклідів у водному розчині. В такому випадку, щоб наближено оцінити можливості взаємодії уламкового елемента з молекулами середовища, або з поверхнею фосфату титану, доцільно використати величину суми енергій йонізації валентних електронів ΣI_n (табл. 4) (де n- кількість валентних електронів), як це зроблено у [10].

Добре поглинаються (рис. 1) Sr ($\Sigma I_n = 16,725$ eV), Ba ($\Sigma I_n = 15,216$ eV), La ($\Sigma I_n = 35,8$ eV). Енергія йонізації води в рідкому стані дорівнює 10,06 eV, а вільних молекул води – 12,56 eV. Енергії йонізації води і уламкових радіонуклідів,

які добре сорбуються фосфатом титану із водних розчинів близькі за значеннями. 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. В такому випадку зв'язку $Me - \text{ліганд}$ переважає йонно-дипольний характер, крім того енергія дегідратації також невисока, що сприяє взаємодії уламкового радіонукліду з поверхнею сорбенту.

Причиною незначної сорбції фосфатом титану ^{99}Mo , ^{97}Zr , ^{143}Ce є їх сильна гідратація у розчині. При цьому у перерахованих уламкових радіонуклідів існує можливість утворення ковалентних зв'язків з молекулами розчинника (навіть лантан, за даними [12], утворює частково ковалентні зв'язки з молекулами води в гідратній оболонці). Крім того, енергія електростатичної взаємодії йона з сорбентом обернено пропорційна його радіусу в гідратованому стані і, відповідно, максимальна для найменш гідратованих йонів. Тобто, взаємодія радіонуклідів, акумульованих у водних розчинах з фосфатом титану

(комплексотворення на поверхні сорбенту, «сольватація» йонів металів у порах сорбенту, йонний обмін) стають можливими лише тоді, коли енергія дегідратації уламкового первня невисока.

Висновки

1. Під час дослідження сорбції радіонуклідів ^{92}Sr , ^{97}Nb , ^{97}Zr , $^{131-135}\text{I}$, ^{139}Ba , ^{142}La , ^{143}Ce із водних розчинів фосфатом титану, гідратованим діоксидом цирконію, морденітом та вугільним сорбентом СКС показано, що фосфат титану характеризується кращими сорбційними властивостями відносно продуктів поділу, ніж інші досліджені матеріали.

2. Під час дослідження декількох модифікацій фосфату титану (кристалічний та аморфний із співвідношенням первнів $P/\text{Ti}=0,8$ та

$P/\text{Ti}=1$) показано, що найбільш оптимальним сорбційним матеріалом відносно продуктів поділу є аморфний фосфат титану із співвідношенням первнів $P/\text{Ti}=1$.

3. Експериментально визначені коефіцієнти вилучення продуктів поділу фосфатом титану 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, тобто є менш гідратовані. Завдяки цьому 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.

Література

1. Миронов В.Е., Федоров В.А., Исаев И.Д. Образование слабых комплексов ионами металлов в водных растворах // Успехи химии. – Т. 60, № 6. – 1991. – С. 1128-1151.
2. Vasilieva N.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.
3. Vasylyeva N.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.
4. Lederer C.M., Shirley V.S. Table of Isotopes. – New York: John Wiley & Sons, 7th ed, 1978.
5. Стрелко В.В., Коровин Ю.Ф., Картель Н.Т., Пузир А.М. Структурно-сорбционные характеристики новых синтетических углей марки СКС // УХЖ. – Т. 50, № 1. – 1984. – С. 1157-1162.
6. Пузий А.М., Картель Н.Т., Стрелко В.В. Оценка сорбционной способности новых синтетических активных углей при извлечении иода из растворов // УХЖ. – Т. 50, № 4. – 1984. – С. 380-383.
7. Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах. Під ред. Академіка НАН України В.В. Стрелко. – Київ, «Наукова думка», 2008. – 303с.
8. Бортун А.И., Малиновский Г.А. и др. Амфотерные свойства ионитов на основе фосфатов титана и циркония с малым содержанием фосфора // УХЖ. – Т. 56, № 1. – 1990. – С. 7-10.
9. Бортун А.И., Кващенко А.П. Комплексообразование при сорбции ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} аморфным фосфатом титана и циркония // ЖФХ. – Т. 64, № 7. – 1990. – С. 1963-1966.
10. Давыдов Ю.П. Состояние радионуклидов в растворах. – Минск, Наука и техника, 1978 – 222с.
11. Несмеянов А.Н. Химия «Горячих атомов». – Москва, Знание, 1976. – 61 с.
12. Ионова Г.В. Периодичность изменения свойств в сериях d- и f-элементов // Успехи химии. – Т. 59, № 1. – 1990. – С. 66-85.

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

Стрелко В.В. – академік НАН України, професор, д.х.н., директор ІСПЕ НАН України, м. Київ.

Яковлев В.І. – к.х.н., старший науковий співробітник ІСПЕ НАН України, м. Київ.

Килівник Ю.М. – молодший науковий співробітник ІСПЕ НАН України, м. Київ.

Осипенко А.П. – к.ф.н., доцент кафедри теоретичної фізики з курсом ядра і елементарних частинок, Ужгородський національний університет, м. Ужгород.

Рецензент

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

ЕЛЕКТРОХЕМІЯ

УДК 547.791.8

І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин

Електродні матеріали сучасних літієвих та літіййонних джерел електричної енергії (огляд)

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

В огляді проаналізована енергетична спроможність катодних та анодних матеріалів сучасних літієвих і літіййонних джерел електричної енергії, зроблена спроба пов'язати функціональну активність матеріалів з їх атомною будовою під час інтеркаляційних струмоутворюючих процесів. Прогнозується створення нових електродних матеріалів із підвищеною енергетичною ємністю, стабільних щодо структурної деградації у циклах зарядження / розрядження джерела.

Інший напрямок досліджень стосується вдосконалення відомих електродних матеріалів, а саме – одержання наноструктурних неорганічних речовин з контрольованою морфологією наночастинок і складних композитів на їх основі.

Прикладом організації структурного дизайну в електродних матеріалах нового покоління можуть бути змішані оксиди металів ізоструктурного олівіну. Спрогнозовано поглиблене дослідження електрохімічних властивостей оксидів металів систем Ti-O , Fe-O із високою концентрацією вакансій у катіонній ґратці.

Ключові слова: літієве джерело електричної енергії, гальванічний елемент, літіййонний акумулятор, електродний матеріал, електрохімічні властивості.

I.F. Myronyuk, V.L. Chelyadyn

Electrode Materials of Modern Lithium and Lithium-Ion Electric Energy Sources (Review)

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

The power capacity of cathode and anode materials of modern lithium and lithium-ion electric energy sources is analyzed. The attempt to link functional activity of materials with their atomic structure in intercalation current formation processes is made. The formation of new electrode materials, stable to structural degradation in the source charging / discharging cycles and with higher power capacity, is expected.

Another area of the research deal with improvement of properties of known electrode materials, i.e. obtaining of nanostructural inorganic matters with controlled morphology of nanoparticles and compound composites on their basis.

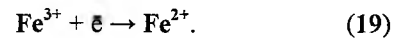
The example of organizing the structural design in electrode materials of new generation can be mixed oxides of metals isostructural to olivine. In-depth research of electrochemical properties of metal oxides of the Ti-O , Fe-O systems with high concentration of vacancies in the cation sublattice is expected.

Key words: lithium source of electric energy, galvanic element, lithium-ion battery, electrode material, electrochemical properties.

Стаття постуила до редакції 15.03.2010; прийнята до друку 19.04.2010.

PO₄ і FeO₆. Характерно, що у структурі даного матеріалу тільки кожна друга октаедрична порожнина заповнена катіонами Fe²⁺ і тільки в кожній восьмій тетраедричній порожнині розміщені катіони P⁵⁺. Йони літію розміщуються в октаедрах LiO₆, які з'єднуються в ланцюжки через спільні ребра.

Великий питомий електричний опір літійвмісного фосфату заліза (10⁹ Ом·см) та низький коефіцієнт дифузії літію (D_{Li} ~ 10⁻¹⁵ см²·с⁻¹) обмежують безпосереднє його використання в якості електродного матеріалу. Суттєве покращення функціональних можливостей матеріалу вдалося досягнути при застосуванні порошкового LiFePO₄ з частинками нанометричного розміру (~50 нм). Причому, нанесення на поверхню частинок струмопровідного вуглецевого покриття товщиною 5 нм дозволило створити катодний матеріал нового покоління. Питома енергетична ємність катоду, виготовленого на основі даного композиційного матеріалу, становить ~170 мА·год·г⁻¹, а розрядна напруга джерела LiFePO₄|Li_xC₆ дорівнює 3,4 В [69]. Були спроби збільшити електронну провідність катодного матеріалу шляхом упродовження в його структуру катіонів Mg, Ni та Co [70]. Зарядовий стан ґратки LiFePO₄ за наявності літію в межах 0 < x < 1 компенсується за рахунок окиснення катіонів заліза [71]:



Деінтеркаляція йонів літію викликає зворотній процес, що проявляється зсувом K-краю поглинання заліза на 4,3 еВ [72] та зміною характеристичних параметрів месбауєрівських спектрів [73].

За даними авторів [74] катодні матеріали дещо іншого хемічного складу Li₃Fe₂(PO₄)₃ та Li₃Fe₂(AsO₄)₃ мають вищі енергетичні показники, оскільки в циклічному процесі інтеркаляції/деінтеркаляції можуть брати участь до двох хемічних еквівалентів літію. Перспективи використання зазначених матеріалів на даний час не з'ясовано, хоча використання дешевого і екологічно безпечного катоду, наприклад, на основі Li₃Fe₂(PO₄)₃, є привабливим.

Переконливим доказом доцільності застосування наноматеріалів для виготовлення

електродів ХДС є експериментальні результати авторів [54]. Вони виявили, що розміри частинок α-Fe₂O₃ можуть суттєво впливати на процес інтеркаляції йонів літію. При розмірі частинок 20 нм у гексагональну ґратку гематиту впроваджується до одного хемічного еквівалента літію без зміни його фазового складу. Однак, при використанні частинок гематиту розміром 1-2 мкм вкорінення лише 0,05 моля літію приводить до незворотнього фазового переходу в матеріалі.

У зв'язку з цим багато матеріалів, які раніше згідно класичних прийнятих критеріїв не мали перспективи щодо використання в якості електродних матеріалів, зараз у нанодисперсному стані є цікавими об'єктами для дослідження.

Ефективність ХДС у рівній мірі залежить від досконалості як електродних матеріалів, так і електроліту.

Літіййонні джерела в даний час функціонують переважно на основі рідкофазних електролітів. Для їх одержання використовують солі літію і апротонні органічні розчинники. Широке практичне застосування знайшли електроліти на основі LiClO₄, LiAlCl₄, LiBF₄, LiAsF₆ і деяких інших солей. В якості розчинників використовують дипольні органічні речовини – пропіленкарбонат, γ-бутиролактон, тетрагідрофуран, диметилсульфоксид, тіонілхлорид та інші [75]. В акумуляторах із металічним літійєвим анодом використання рідких електролітів пов'язане з проблемою їх реакційної взаємодії, що приводить до дендритоутворення і капсулювання літію. Передбачається, що дана проблема може бути розв'язана при використанні відповідного полімерного електроліту. Однак, створені на даний час полімерні електроліти не мають високої йонної провідності, достатньої для широкого практичного використання.

Більш ефективно використання енергетичної спроможності літійєвого аноду частково вдається досягти за рахунок сплавів літію з металами Al, Si, Sn, Pd, In, Bi, Sb, Ag [76].

У табл. 1 приведені показники питомої ємності анодних матеріалів на основі літійвмісних інтерметалідів, а також відносної зміни їх об'єму в циклах розрядження / зарядження акумуляторного джерела.

Таблиця 1

Питома ємність анодних матеріалів на основі інтерметалідів літію

Характеристики матеріалу	Хемічна формула матеріалу			
	Li _{4,4} Ge	Li _{4,4} Si	Li _{4,4} Sn	Li ₃ Bi
Теоретична питома ємність матеріалу, мА·год·г ⁻¹	1600	4200	990	385
Зміна об'єму матеріалу в циклах розрядження / зарядження, %	376	~400	~300	115

Для покращення механічної стійкості електроду пропонується капсулювати активний компонент анодного матеріалу в інертну металічну матрицю, сформовану із нанорозмірних кластерів [77, 78].

Суттєвого зменшення втрати ємності у циклічних процесах вдається досягнути при оптимізації фазового складу та морфології наночастинок у композитах Li-Sn-Fe(Mn)-C, Li-Si-C [78]. За даними [79] питома ємність анодного композиційного матеріалу Si/C, одержаного способом механосинтезу, становила ~850 мА·год·г⁻¹ при втраті ємності не більше 1 % за цикл.

Для запобігання втраті ємності аноду автори [80] виготовили його із пористих частинок кремнію, у яких товщина стінок у порах становить ~40 нм (рис. 4). Після 100-а циклів розрядження / зарядження джерела впродовж 1 год. струмом 2000 мА·г⁻¹ питома ємність анодного матеріалу залишалася незмінною на рівні 2800 мА·год·г⁻¹.

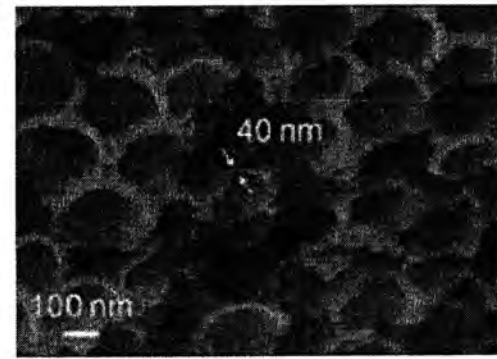
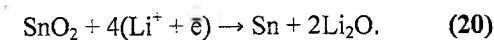


Рис. 4. Анодний матеріал на основі мезопористих частинок кремнію.

Інші автори [81] в якості анодного матеріалу використали масив стержневидних кремнієвих частинок довжиною ~8 мкм і діаметром ~1 мкм, вирощених на мідній підкладці. Для збільшення площі контакту із електролітом частинкам надана гвинтова форма (рис. 5). Питома ємність такого анодного матеріалу становила 3600 мА·год·г⁻¹. Після 70-ти циклів зарядження / розрядження джерела кулонівська ефективність анодного матеріалу знижувалась лише до 83%.

Ефективними щодо використання в якості анодного матеріалу виявилися також голковидні наночастинки германію [82].

У кінці 90-х років минулого століття почав активно досліджуватися анодний матеріал на основі SnO₂ [83,84]. При інтеркаляції літію в діоксид цини утворюється спочатку металічна цина:



Подальша інтеркаляція літію в цину приводить до утворення інтерметалідних фаз Li_xSn за рівнянням:

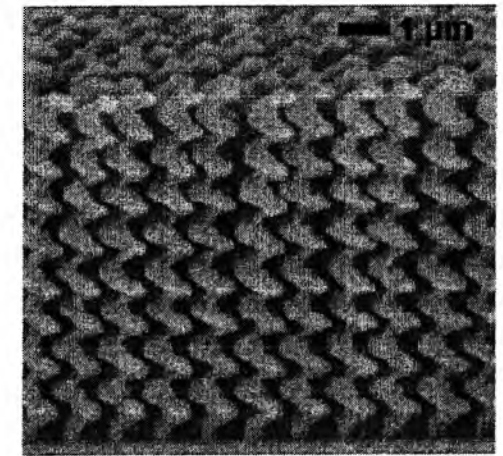
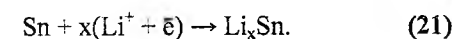


Рис. 5. Анодний матеріал у вигляді масиву кремнієвих гвинтових стержнів, вирощених на мідній підкладці.

В інтерметалідах, на відміну від звичайних хемічних сполук, між компонентами не витримується закон простих кратних співвідношень. Ступінь інтеркаляції літію x в цину може бути досить високим – до 4,4. При x = 4,4 теоретична питома ємність матеріалу при розрахунку на одиницю маси цини становить 991 мА·год·г⁻¹.

Фаза Li₂O є інертним компонентом електродного матеріалу, оскільки не бере участі в циклічних окисно-відновних процесах.

Для аноду на основі металічної цини, як і для всіх металічних електродів, основним недоліком є значна зміна об'єму матеріалу при інтеркаляції літію, що приводить до руйнування електродів.

Для зменшення напружень в електродному матеріалі при інтеркаляції літію автори [85] використовували SnO₂ у вигляді пористих сферичних наночастинок. Композиційний анодний матеріал на основі SnO₂ і листового графену [86] на перших циклах інтеркаляції/деінтеркаляції літію мав питому ємність 810 мА·год·г⁻¹. Після 20-го циклу його кулонівська ефективність становила 70%. За відсутності вуглецевої складової після 15-ти циклів спостерігався спад ємності з 550 мА·год·г⁻¹ до 60 мА·год·г⁻¹.

Таким чином, застосування порошкових матеріалів з частинками нанометричного розміру і композицій на їх основі для виготовлення електродів ХДС дозволяє зменшити ступінь їх структурної деградації, збільшити швидкість перебігу струмоутворюючих процесів, що, у свою чергу, забезпечує тривалу експлуатацію джерел, можливість їх зарядження / розрядження великим струмом. Однак, складність методів одержання наноматеріалів приведе до зростання ціни на автономні джерела струму.

Прогноз світового ринку літійових джерел електричної енергії передбачає зростання їх продукції з 8 млрд. дол. США у 2007 році до 20 млрд. долларів у 2012 році [2].

У даний час на світовому ринку фігурують електрохімічні джерела струму третього покоління. У наукових лабораторіях ведуться дослідження щодо розробки джерел четвертого покоління. Дослідники заявляють про створення літійонних акумуляторів з питомою потужністю $\sim 600 \text{ Вт} \cdot \text{год} \cdot \text{дм}^{-3}$ і ємністю до $10000 \text{ А} \cdot \text{год}$, які можуть експлуатуватись у широкому інтервалі температур від 233 до 348 К. Окремі акумулятори здатні розряджуватися в режимі 20С, а заряджуватися за декілька хвилин [87].

Однак розвиток електромобілебудування, відновлювальної енергетики вимагає створення електричних акумуляторів із більшою питомою електричною енергією і питомою ємністю. У програмі переозброєння НАТО ставиться завдання до 2025 року створити електрохімічні джерела електричної енергії з питомою потужністю $5,9 \text{ Вт} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ [87].

Можна сподіватися, що впродовж наступних 10-20 років будуть розширені наукові дослідження щодо створення нових, більш ефективних матеріалів для електродів літєвих джерел струму. Нові матеріали будуть здатні абсорбувати більшу кількість йонів літію і будуть володіти високою структурною стабільністю.

Інший напрямок досліджень стосуватиметься вдосконалення відомих електродних матеріалів, а саме одержання нанодисперсних матеріалів із контрольованою морфологією частинок і композитних структур на їх основі.

Хорошим прикладом для організації

структурного дизайну в нових матеріалах на основі змішаних оксидів є LiFePO_4 . Кристалічну структуру, подібну олівіну, в нових матеріалах доцільно формувати на основі тетраедрів AsO_4 , GeO_4 . Широкомасштабних досліджень слід очікувати щодо вивчення електрохімічних властивостей електродних матеріалів на основі оксидів металів системи Fe-O ; Ti-O із високою концентрацією вакансій. Прикладом подібних фаз можуть бути струмопровідні монооксиди титану та ванадію, що містять до 15% вакансій при стехіометричному складі й монооксид ніобія, у якого (в порівнянні з ідеальною структурою NaCl) присутні 25% вакансій як у аніонній, так і в катіонній ґратках [88].

Висновки

Створення нових функціональних нанодисперсних матеріалів та композитів на їх основі із покращеними фізико-хімічними властивостями, вдосконалення технології одержання та оптимізація структури і морфології існуючих матеріалів відкриє нові можливості їх практичного використання в якості електродних електрохімічних джерел струму нового покоління, розширює їх застосування, задовільняє запити на створення потужних батарейних систем зберігання та накопичення електричної енергії для відновлювальної енергетики, електромобілебудування тощо.

Література

1. Pitchai R. and Mack M. Batteries 2010 // The BIG Batteries Industry Guide. – 2010. – January. – P. 4.
2. Report “Nano-Enabled Batteries for Portable and Rechargeable Applications – Types, Applications, New Developments, Industry Structure and Global Markets”. Innovative Research and Products, Inc., USA. – 2009. – Febr. – 165 p.
3. Serrano E., Rus G., Garcí’a-Martí’nez J. Nanotechnology for sustainable energy // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2009. V. 13. – P. 2373.
4. Кромптон Т. Первичные источники тока / Под ред. Ю.А. Мазитова; – 1986. М.: Мир. – 326с.
5. Нижниковский Е.А. Источники автономного электропитания для работы в экстремальных условиях // Рос. хим. ж. – 2006. L(5). – С. 102.
6. Львов А.Л. Литиевые химические источники тока // СОЖ. – 2001. –Т. 7(3). – С. 45.
7. Tarascon J.-M. and Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries // Nature. – 2001. V. 414(15), – P. 359.
8. Balbuena P.B. Lithium-ion batteries: solid-electrolyte interphase / P.B. Balbuena, Y. Wang. – Imperial College Press – 2004. – 407 p.
9. Zen-ichiro T. Future prospects of the lithium metal anode // Journal of Power Sources. – 1997. – V. 68(1). – P. 82.
10. Скундин А.М., Ефимов О.Н., Ярмоленко О.В. Современное состояние и перспективы развития исследований литиевых аккумуляторов // Успехи химии. – 2002. – Т. 71(4). – С. 378.
11. Онищенко Д.В., Цветников А.К., Попович А.А., Курявий В.Г. Синтез новых катодных материалов для литиевых химических источников тока // Электронный научный журнал «ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ». – С. 1232. www.zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2007/118.pdf.
12. Кедринский И.А. Литий-ионные аккумуляторы / И.А. Кедринский, В.Г. Яковлев; – 2002. – Красноярск: Платина, – 268 с.
13. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии / Леонид Якименко; – М.: Изд-во «Химия». – 1977.– 260 с.

14. Ольшанская Л.Н. Положительные электроды для литиевых аккумуляторов: проблемы, направления выбора // Электрохимическая энергетика, – 2002, –Т. 2(2). – С. 66.
15. Зиман З.З. Основы структурной кристаллографии / Золтан Зиман; – 2008. – Х.: ХНУ імені В.Н. Каразіна. – 212 с.
16. Очерки кристаллохимии / Пер. с польск.: Под ред. проф. В.А. Фринк-Каменецкого. – Л.: Химия. – 1974. –496 с.
17. Whittingham M.S. Lithium batteries and cathode materials // Chem.Rev. – 2004.– V.104, – P. 4271.
18. Badway F., Pereira N., Cosandey F. and Amatucci G.G. Next generation positive electrode materials enabled by nanocomposites: metal fluorides // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 2003. – V. 756. – P. EE7.1.1.
19. Amatucci G.G. and Pereira N. Fluoride based electrode materials for advanced energy storage devices // Journal of Fluorine Chemistry. – 2007. – V. 128(4). April. – P. 243.
20. Liao P., MacDonald B.L., Dunlap R.A. and Dahn J. R. Combinatorially prepared $[\text{LiF}]_{1-x}\text{Fe}_x$ nanocomposites for positive electrode materials in li-ion batteries // Chem. Mater. – 2008. – V. 20. – P. 454.
21. Plitz I., Badway F., Al-Sharab J., DuPasquier A., Cosandey F., Amatucci G.G. Structure and electrochemistry of carbon-metal fluoride nanocomposites fabricated by solid-state redox conversion reaction // Journal of The Electrochemical Society. – 2005. – V. 152(2). – P. A307.
22. Остапович Б.Б., Бужанська М.В., Турик З.Л., Ковальчук Є.П. Хімічні джерела струму з гібридними катодами на основі поліанілінів і ксерогелю $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ // Укр. хим. журн. – 2005. – V. 71(3)– P. 52.
23. Semenenko D.A., Kulova T.L., Skundin A.M., Itkis D.M., Pomerantseva E.A., Goodilin E.A., Tretyakov Yu.D. Impedance spectroscopy study of lithium ion diffusion in a new cathode material based on vanadium pentoxide // Mendeleev Communications. – 2010. – V. 20(1). – P. 12.
24. Ban C., Chernova N., Whittingham M.S. Electrospun nano-vanadium pentoxide cathode // Electrochemistry Communications. – 2009. – V. 11(3). – P. 522.
25. Скундин А., Нижниковский Е.А. Литиевые первичные элементы // Электронные компоненты. – 2001.– Т.4. – С. 27.
26. Нижниковский Е.А. Миниатюрные химические источники тока системы Li/MoO_3 и неразрушающие методы контроля их качества // Электрохимия. – 1998. – Т. 3(7). – С. 722.
27. Zhang X., Zhang D., Ni X., Song J., Zheng H. Synthesis and electrochemical properties of different sizes of the CuO particles // J. Nanopart. Res. – 2008. – V. 10. – P. 839.
28. Куксенко С.П. Влияние способа получения оксид меди на электрохимическое поведение оксидномедных электродов литиевых элементов // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77(5). – С. 767.
29. Arora P., Zhang D., Popov B.N., White R.E. Chromium oxides and lithiated chromium oxides. Promising cathode materials for secondary lithium batteries // Electrochem. Solid-State Lett. – 1998. – V. 1(6). – P. 249.
30. Vidya R., Ravindran P., Kjekshus A., Fjellvåg H. Crystal and electronic structures of Cr_3O_8 and LiCr_3O_8 : Probable cathode materials in Li batteries // Phys. Rev. B. – 2006. – V. 73, – P 235113. 13p.
31. Skowroski J.M. and Walkowiak M. Lithium intercalation into CrO_5 -GIC and its derivatives // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2003. – V. 8(1) / December. – P. 23.
32. Shembel E.M., Apostolova R.D., Nagirnyi V.M. Electrolytic Nickel Oxides in the Electrodes of Lithium Secondary Batteries // Russian Journal of Electrochemistry, – 2004. – V. 40(1) / January. – P. 36.
33. Saïdi M.Y., Koksang R., Saïdi E.S. and Barker J. Structural and electrochemical investigation of lithium insertion into a new vanadium oxide, V_6O_{14} // Electrochim. Acta. – 1997. – V. 42(8). – P. 1181.
34. Кедринский И.А. Химические источники тока с литиевым электродом / И.А. Кедринский, В.Е. Дмитренко, Ю.М. Поваров, И.И. Грудянов; Красноярск: Изд-во Краснояр. ун-та. – 1983. – 247 с.
35. Ramasamy R.P., Ramadass P., Haran B.S., Popov B.N. Synthesis, characterization and cycling performance of novel chromium oxide cathode materials for lithium batteries // J. Power Sources. – 2003. – V. 124. – P. 155.
36. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе / Александр Фиалков; – М.: Аспект Пресс, – 1997. – 718 с.
37. Noel M., Suryanarayanan V. Role of carbon host lattices in Li-ion intercalation/de-intercalation processes // Journal of Power Sources. – 2002.– V. 111. – P. 193.
38. Peled E., Menachem C., Bar-Tow D., Melman A. Improved graphite anode for lithium-ion batteries: chemically bonded solid electrolyte interface and nanochannel formation // J. Electrochem. Soc. – 1996. – V. 143. – P. L4.
39. Kulova T.L., Kanevskii L.S., Skundin A.M., Sklovskii D.E., Asryan N.A. and Bondarenko G.N. Electrochemical characteristics of negative electrodes made of ozone-treated graphite for lithium-ion

- batteries // Russian Journal of Electrochemistry. – 2001. – V. 37(10) / October. – P. 1017.
40. Nakajima T., Koh M., Takashima M. Electrochemical behavior of carbon alloy C_xN prepared by CVD using a nickel catalyst // *Electrochimica Acta*. – 1998. – V. 43(8). – P. 883.
 41. Morita T., Takami N. Characterization of oxidized boron-doped carbon fiber anodes for Li-ion batteries by analysis of heat of immersion // *Electrochimica Acta*. – 2004. – V. 49(16) / 15 July. – P. 2591.
 42. Kim D.P., Lin C.L., Mihalisin T., Heiney P., Labes M.M. Electronic properties of nitrogen-doped graphite flakes // *Chem Mater*. – 1991. – V. 3(4). – P. 686.
 43. Yu P., Haran B.S., Ritter J.A., White R.E., Popov B.N. Palladium-microencapsulated graphite as the negative electrode in Li-ion cells // *J. Power Sources*. – 2000. – V. 91(2). – P. 107.
 44. Wu Y.P., Jiang C.Y., Wan C.R., Tsuchida E. Composite anode material for lithium ion battery with low sensitivity to water // *Electrochem. Commun.* – 2000. – V. 2(9) / September. – P. 626.
 45. Yang Z., Li Z., Wu H., Simard B. Effects of doped copper on electrochemical performance of the raw carbon nanotubes anode // *Materials Letters*. – 2003. – V. 57(21) / July. – P. 3160.
 46. Mizushima K., Jones P.C., Wiseman P.J., Goodenough J.B. Li_xCoO₂ (0<x<1): a new cathode material for batteries of high energy density // *Mater. Res. Bull.* – 1980. – V. 15. – P. 783.
 47. Gummow R.J., Liles D.C., Thackeray M.M. Spinel versus layered structures for lithium cobalt oxide synthesized at 400-degrees C // *Materials Research Bulletin*. – 1993. – V. 28. – P. 235.
 48. Hirano A., Kanno R., Kawamoto Y., Takeda Y., Yamaura K., Takano M., Ohyama K., Ohashi M., Yamaguchi Y. Relationship between non-stoichiometry and physical properties in Li // *Solid State Ionics*. – 1995. – V. 78. – P. 123.
 49. Cardoso L.P., Cox D.E., Hewston T.A., Chamberland B.L. Structural studies of Li_{0.7}VO₂ in the temperature range 20-300 C // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1988. – V. 72. – P.234.
 50. Marezio M., Remeika J.P. High-Pressure Synthesis and Crystal Structure of alpha-LiAlO₂ // *J. Chemical Physics*. – 1966. – V. 44. – P. 3143.
 51. Fergus J.W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries // *J. Power Sources*. – 2010. – V. 195. – P. 939.
 52. Reimers J.N. and Dahn J.R. Electrochemical and in situ X-ray diffraction studies of lithium intercalation in Li_xCoO₂ // *J. Electrochem. Soc.* – 1992. – V. 139. – P. 2091.
 53. Thomas M.G.S.R., Bruce P.G. and Goodenough J.B. AC impedance of the Li_(1-x)CoO₂ electrode // *Solid State Ionics*. – 1986. – V. 18-19(2) / January. – P. 794.
 54. Arico A.S., Bruce P., Scrosati B., Tarascon J.-M., Schalkwijk W.Van. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices // *Nature materials*. – 2005. – V. 4. MAY. – P. 366.
 55. Aurbach D., Markovsky B., Salitra G., Markevich E., Talyossef Y., Koltypin M., Nazar L., Ellis B., Kovacheva D. Review on electrode-electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries // *Journal of Power Sources*. – 2007. – V. 165. – P. 491.
 56. Paulsen J.M., Thomas C.L., Dahn J.R. O₂ structure Li_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O₂: A new layered cathode material for rechargeable lithium batteries I. Electrochemical properties // *J. Electrochem. Soc.* – 2000. – V. 147(3). – P.861.
 57. Thackeray M.M., Ferg E., Gummov R.J., de Kock A. Transition metal oxides for rocking-chair cells // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1995. – V. 369. – P. 17.
 58. Jang Y.I., Chiang Y.M. Stability of the monoclinic and orthorhombic phases of LiMnO₂ with temperature, oxygen partial pressure, and Al doping // *Solid State Ion.* – 2000. – V. 130(1-2). – P. 53.
 59. Kim S.H., Im W.M. Hong J.K. Oh S.M. Factors Controlling the Stability of O3- and P2-Type Layered MnO₂ Structures and Spinel Transition Tendency in Li Secondary Batteries // *J. Electrochem. soc.* – 2000. – V. 147(2). – P. 413.
 60. Passerini S., Coustier F., Giorgetti M. and Smyrl W.H. Li-Mn-O Aerogels // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 1999. – V. 2(10). – P. 483.
 61. Gao J., Jiang C., Ying J., Wan C. Preparation and characterization of high-density spherical Li₄Ti₅O₁₂ anode material for lithium secondary batteries // *J. Power Sources*. – 2006. – V. 155(2) / 21 April. – P. 364.
 62. Shu J. Electrochemical behavior and stability of Li₄Ti₅O₁₂ in a broad voltage window // *J. Solid State Electrochem.* – 2009. – 13(10). – P. 1535.
 63. Amatucci G.G. Nanostructure lithium titanate electrode for high cycle rate rechargeable electrochemical cell. US Patent Appl. 2002102205. – 2001. – Jan.29.
 64. Panero S., Reale P., Ronci F., Rossi Albertini V., Scrosati B. Structural and electrochemical study on Li(Li_{1/3}Ti_{5/3})O₄ anode material for lithium ion batteries // *Ionics*. – 2000. – V. 6. – P. 461.
 65. Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S. and Goodenough J.B. Phospho-olivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries // *J. Electrochem. Soc.* – 1997. – V. 144. – P. 1188.
 66. Croce F., Epifanio A.D., Hassoun J., Deptula A., Olczac T., Scrosati B. A novel concept for the synthesis of an improved LiFePO₄ lithium battery cathode // *Electrochemical and Solid State Letters*. – 2002. – V. 5(3). – P. A47.
 67. Sanchez M.A.E., Brito G.E.S., Fantini M.C.A., Goya G.F., Matos J.R. Synthesis and characterization of LiFePO₄ prepared by sol-gel technique // *Solid State Ionics*. – 2006. – V. 177. – P. 497.
 68. Song M.-S., Kang Y.-M., Kim J.-H., Kim H.-S., Kim D.-Y., Kwon H.-S., Lee J.-Y. Simple and fast synthesis of LiFePO₄-C composite for lithium rechargeable batteries by ball-milling and microwave heating // *Journal of Power Sources*. – 2007. – V. 166. – P. 260.
 69. Kim J.K., Cheruvally G., Choi J.W., Kim J.U., Ahn J.H., Cho G.B., Kim K.W., Ahn H.J. Effect of mechanical activation process parameters on the properties of LiFePO₄ cathode material // *Journal of Power Sources*. – 2007. – V.166(1). – P. 211.
 70. Xiaoxue K., Yanwen T., Zhongbao S., Wansong Y. The effect on electrochemical performance of LiFePO₄ by different doping // *Chinese Journal of Materials Research*. – 2009. – V. 23(6). – P. 649.
 71. Burba C.M., Frech R. Raman and FTIR spectroscopic study of Li_xFePO₄ (0< x <1) // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2004. – V. 151(7). – P. A1032.
 72. Haas O., Deb A., Cairns E.J., Wokaun A.J. Synchrotron X-ray absorption study of LiFePO₄ electrodes // *J. Electrochem Soc.* – 2005. – V. 152. – P. A191.
 73. Andersson A.S., Kalska B., Haggstrom L., Thomas J.O. Lithium extraction/insertion in LiFePO₄: an XRD and Mössbauer spectroscopy // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 130(1-2). – P. 41.
 74. Gibot P., Casas-Cabanas M., Laffont L., Levasseur S., Carlach P., Hamelet S., Tarascon J.-M., Masquelier C. Room-temperature single-phase Li insertion/extraction in nanoscale Li_xFePO₄ // *Nature Materials*. – 2008. – V. 7. – P. 741.
 75. Онищенко Д.В. Современное состояние вопроса использования, развития и совершенствования химических источников тока // *Электронный научный журнал «ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ»*. – С. 1341. www.zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2007/130.pdf.
 76. Fauteux D., Koksang R. Rechargeable lithium battery anodes: alternatives to metallic lithium // *J. Appl. Electrochem.* – 1993. – V. 23. – P. 1.
 77. Kurzweil P. Secondary batteries - lithium rechargeable systems / P. Kurzweil, K. Brandt; Overview Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. – 2009. – P. 1-26.
 78. Limthongkul P., Wang H. and Chiang Y.-M. Nanocomposite li-ion battery anodes produced by the partial reduction of mixed oxides // *Chem. Mater.* – 2001. – V. 13(7). – P. 2397.
 79. Kim I.-S., Kumta P.N. High capacity Si/C nanocomposite anodes for Li-ion batteries // *Journal of Power Sources*. – 2004. – V.136(1) / 10 September. – P. 145.
 80. Teki R., Datta M.K., Krishnan R., Parker T.C., Lu T.-M., Kumta P.N. and Koratkar N. Nanostructured silicon anodes for lithium ion rechargeable batteries // *Small*. – 2009. – V. 5(20) / October. – P. 2236.
 81. Zhao Y.-P., Ye D.-X., Wang Pei-I, Wang G.-C. and Lu T.-M. Fabrication Si nano-columns and square springs on self-assembly colloid substrates // *International Journal of Nanoscience*. – 2002. – V. 1(1). – P. 87.
 82. Chan C.K., Zhang X.F. and Cui Y. High capacity li ion battery anodes using Ge nanowires // *Nano Letters*. – 2008. – V. 8(1). – P. 307.
 83. Idota Y., Kubota T., Matsufoji A., Maekawa Y., Miyasaka T. Tin-based amorphous oxide: a high-capacity lithium-ion-storage material // *Science*. – 1997. – V. 276(5317). – P. 1395.
 84. Li N., Martin C.R., Scrosati B. A high-rate, high-capacity, nanostructured tin oxide electrode // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2000. – V.3(7). – P. 316.
 85. Deng D., Lee J.Y. Hollow core-shell mesospheres of crystalline SnO₂ nanoparticle aggregates for high capacity Li⁺ ion storage // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20(5). – P. 1841.
 86. Paek S.-M., Yoo E.J., Honma I. Enhanced cyclic performance and lithium storage capacity of SnO₂/Graphene nanoporous electrodes with three-dimensionally delaminated flexible structure // *Nano Lett.* – 2009. – V. 9(1). – P. 72.
 87. Орлов С.Б. Развитие рынка источников тока новых электрохимических систем // *Электрохимическая энергетика*. – 2006. – Т. 6(3). – С. 124.
 88. Ковба Л.М. Стехиометрия, дефекты в кристаллах и структурная гомология // *Соросовский образовательный журнал*. – 1996. – Т. 6. – С. 41.
- Миронюк І.Ф.* – доктор хімічних наук, проректор з наукової роботи.
Челядин В.Л. – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.
- Рецензент**
Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

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

Дефектна підсистема та кристалоквазіхімічний механізм утворення твердих розчинів PbTe-Cr₃Te₄

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

На основі моделі розупорядкування за Френкелем у катйонній підґратці в кристалах n- і p-PbTe запропоновані кристалоквазіхімічні формули утворення твердих розчинів PbTe-Cr₃Te₄. Розраховано залежності концентрацій точкових дефектів і концентрації носіїв струму від складу твердих розчинів.

Ключові слова: точкові дефекти, кристалоквазіхімічні формули, плюмбум телурид, тверді розчини.

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

Defective Subsystem and Crystal-Chemical Mechanism of Formation of PbTe-Cr₃Te₄ Solid Solutions

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

On the basis of model of Frenkel's disordering in n- and p-PbTe crystals crystal-quasichemical formulas for mechanism of formation of PbTe-Cr₃Te₄ solid solution are offered. Dependences of concentrations of point defects and concentration of transmitters of current from composition of solid solutions are calculated.

Key words: point defects, crystal-quasichemical formulas, lead telluride, solid solutions.

Стаття поступила до редакції 29.03.2010; прийнята до друку 28.04.2010.

Вступ

Плюмбум телурид привертає до себе увагу у першу чергу через широке його використання в інфрачервоній техніці і термоелектричних пристроях [1]. Він кристалізується у структуру типу NaCl (a=0,646 нм) і характеризується двосторонньою ділянкою гомогенності [2].

Автори [3] вивчали стопи системи PbTe-Cr₃Te₄ методами диференційно-термічного, мікроструктурного і X-проміневофазного аналізу і вимірювали електрофізичні характеристики зразків в інтервалі 0-70 мол.% Cr₃Te₄. Межі однофазності, що визначені різними методами, представлені на рис. 1, а. Згідно [3] при 1100 К розчинність Cr₃Te₄ в PbTe мала і складає 0,5 мол.%. Після досягнення межі розчинності

стопи системи PbTe-Cr₃Te₄ складаються з суміші Cr₃Te₄ та твердого розчину PbTe-Cr₃Te₄ (система квазібінарна) [3]. При збільшенні вмісту Cr₃Te₄ (при малих його кількостях) параметр ґратки зменшується. Після досягнення межі розчинності він практично не змінюється (рис. 1, б) [3]. Встановлено, що зі збільшенням вмісту Cr₃Te₄ концентрація носіїв струму зменшується, питомий опір і термо-е.р.с. збільшуються; при досягненні межі розчинності спостерігається зворотній хід вказаних величин (рис. 1, в). Зразки мають електронну провідність [3].

Мета даної роботи полягала у розробці механізму утворення твердих розчинів Cr₃Te₄ та PbTe-Cr₃Te₄ і розрахунку концентрації носіїв струму та точкових дефектів від складу цих розчинів.

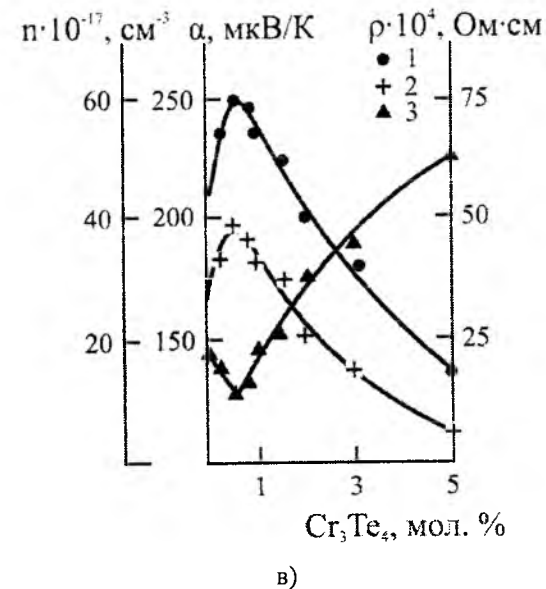
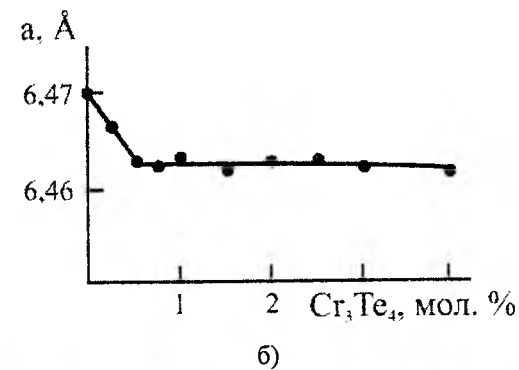
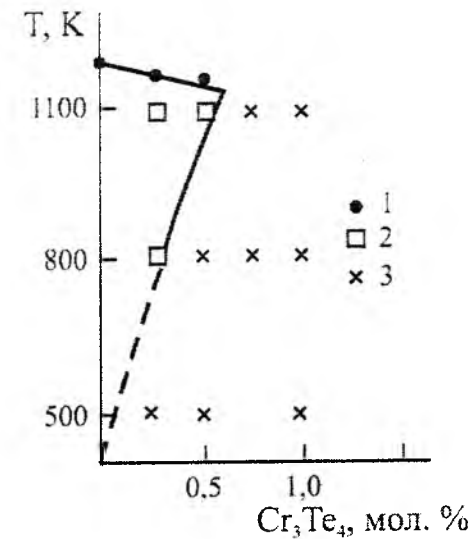


Рис. 1. Межа ділянки однофазності стопів в системі PbTe-Cr₃Te₄ (1 – дані ДТА, 2 – однофазні, 3 – двофазні стопи) (а) і концентраційні залежності параметра елементарної комірки (б) та електрофізичних властивостей (1 – термо-е.р.с., 2 – питомий опір, 3 – концентрація носіїв струму) (в) стопів системи PbTe-Cr₃Te₄, відпалених і загартованих при 1100 К [3].

I. Кристалоквазіхімічні формули

В основу методу кристалоквазіхімічної аналізу дефектної підсистеми покладено означення антиструктури, на основі якої здійснюється суперпозиція кристалоквазіхімічних кластерів базової і леґуючої сполук [4]. Антиструктурою плюмбум телуриду є галеніт V^{II}_{Pb}V^{II}_{Te}, де V^{II}_{Pb} і V^{II}_{Te} – двократно заряджені негативна вакансія Плюмбуму та позитивна вакансія Телуру, „/” і „/” – негативний та позитивний заряди відповідно.

Кристалоквазіхімічна формула n-PbTe за умови розупорядкування за Френкелем у катйонній підґратці має вигляд:

$$(1 - \alpha) \{ \text{Pb}_{\text{Pb}}^x \text{Te}_{\text{Te}}^x \} + \alpha \text{Pb}^0 \rightarrow \rightarrow [\text{Pb}_{1-\alpha}^x]_{\text{Pb}} [\text{Te}_{1-\alpha}^x]_{\text{Te}} (\text{Pb}_{\alpha}^{\bullet})_i + \alpha e' \quad (1)$$

В (1) α – величина початкового відхилення від стехіометрії у бік Pb.

Утворення твердого розчину може здійснюватися шляхом заміщення йонами Хрому катйонних вакансій.

Відомо, що Cr₃Te₄ – брутто-формула, тому її можна переписати у наступному вигляді:

$$\text{Cr}_3\text{Te}_4 \rightarrow \text{Cr}^{2-} \text{Cr}_2^{3-} \text{Te}_4^{2-} \quad (2)$$

З розрахунку на 1 атом Телуру вираз (2) прийме вигляд:

$$\text{Cr}_{3/4}\text{Te} \rightarrow \text{Cr}_{1/4}^{2-} \text{Cr}_{2/4}^{3-} \text{Te}^{2-} \quad (3)$$

Отже, леґуючий кластер запишемо у такому вигляді:

$$\text{V}_{\text{Pb}}^{\text{II}} \text{V}_{\text{Te}}^{\text{II}} + \text{Cr}_{1/4}^{2-} \text{Cr}_{2/4}^{3-} \text{Te}^{2-} \rightarrow \rightarrow [\text{Cr}_{2/4}^{\bullet} \text{Cr}_{1/4}^x \text{V}_{1/4}^{\text{II}}]_{\text{Pb}} \text{Te}_{\text{Te}}^x \quad (4)$$

Суперпозиція (1) з леґуючим кластером (4) утворюють кристалоквазіхімічну структуру твердого розчину n-PbTe-Cr₃Te₄ за формулою:

$$(1 - x) \{ [\text{Pb}_{1-\alpha}^x]_{\text{Pb}} [\text{Te}_{1-\alpha}^x]_{\text{Te}} (\text{Pb}_{\alpha}^{\bullet})_i + \alpha e' \} + x \{ [\text{Cr}_{2/4}^{\bullet} \text{Cr}_{1/4}^x \text{V}_{1/4}^{\text{II}}]_{\text{Pb}} \text{Te}_{\text{Te}}^x \} \rightarrow \rightarrow [\text{Pb}_{(1-\alpha)(1-x)}^x \text{Cr}_{x/2}^{\bullet} \text{Cr}_{x/4}^x \text{V}_{x/4}^{\text{II}}]_{\text{Pb}} \times \times [\text{Te}_{(1-\alpha)(1-x)+x}^x]_{\text{Te}} (\text{Pb}_{\alpha(1-x)}^{\bullet})_i + \alpha(1-x)e' \quad (5)$$

де x – мольна частка Cr₃Te₄ у твердому розчині. Аналогічно для твердих розчинів p-PbTe-Cr₃Te₄ запишемо спочатку кристалохімічну формулу для p-PbTe:

$$\text{V}_{\text{Pb}}^{\text{II}} \text{V}_{\text{Te}}^{\text{II}} + \text{Te}^0 \rightarrow \text{V}_{\text{Pb}}^{\text{I}} \text{V}_{\text{Te}}^x + \text{h}^{\bullet}; \quad (1 - \beta) \{ \text{Pb}_{\text{Pb}}^x \text{Te}_{\text{Te}}^x \} + \beta \{ \text{V}_{\text{Pb}}^{\text{I}} \text{Te}_{\text{Te}}^x + \text{h}^{\bullet} \} \rightarrow \rightarrow [\text{Pb}_{1-\beta}^x \text{V}_{\beta}^{\text{I}}]_{\text{Pb}} \text{Te}_{\text{Te}}^x + \beta \text{h}^{\bullet} \quad (6)$$

а потім для твердого розчину:

$$(1-x) \left\{ \left[\text{Pb}_{1-\beta}^x \text{V}_{\beta}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \text{Te}_{\text{Te}}^x + \beta h^{\bullet} \right\} + x \left\{ \left[\text{Cr}_{2/4}^{\bullet} \text{Cr}_{1/4}^x \text{V}_{1/4}^{\prime\prime} \right]_{\text{Pb}} \text{Te}_{\text{Te}}^x \right\} \rightarrow \left[\text{Pb}_{(1-\beta)(1-x)}^x \text{Cr}_{x/2}^{\bullet} \text{Cr}_{x/4}^x \text{V}_{x/4}^{\prime\prime} \text{V}_{\beta(1-x)}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \times \text{Te}_{\text{Te}}^x + \beta(1-x) h^{\bullet}. \quad (7)$$

У (7) β – величина початкового відхилення від стехіометрії у бік Te.

II. Результати та обговорення

Запропонований механізм утворення твердих розчинів, а також кристалоквазіхімічні формули (5) та (7) дають можливість визначити: як концентрації окремих точкових дефектів та носіїв струму залежать від величини начального відхилення від стехіометричного складу у базовій сполуці (α, β) і складу твердого розчину (x). Так, згідно (5) повне рівняння електронейтральності для $n\text{-PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$ запишеться наступним чином:

$$n + q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}} [\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}] = q_{\text{Cr}_{\text{Pb}}^{\bullet}} [\text{Cr}_{\text{Pb}}^{\bullet}] + q_{\text{Pb}_i^{\bullet}} [\text{Pb}_i^{\bullet}], \quad (8)$$

де $n = A\alpha(1-x)$; $[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}] = \frac{1}{4} A x$; $[\text{Cr}_{\text{Pb}}^{\bullet}] = \frac{1}{2} A x$;

$$[\text{Pb}_i^{\bullet}] = A\alpha(1-x); q_{\text{Cr}_{\text{Pb}}^{\bullet}} \approx q_{\text{Pb}_i^{\bullet}} \approx 1;$$

$$q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}} \approx 2; A = \frac{2Z}{a^3};$$

Z – число структурних одиниць в елементарній комірниці, a – параметр ґратки.

Аналогічним чином запишемо для твердого розчину $p\text{-PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$ (7):

$$q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}} [\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}] + q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}} [\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}] = p + q_{\text{Cr}_{\text{Pb}}^{\bullet}} [\text{Cr}_{\text{Pb}}^{\bullet}], \quad (9)$$

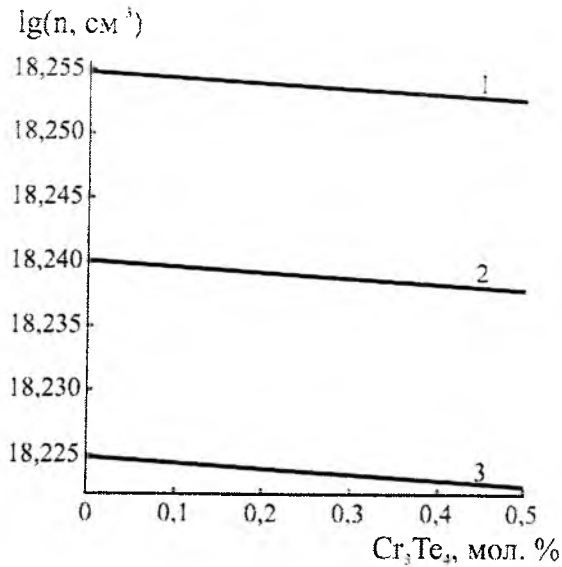
де $p = A\beta(1-x)$; $[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}] = \frac{1}{4} A x$; $[\text{Cr}_{\text{Pb}}^{\bullet}] = \frac{1}{2} A x$;

$$[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}] = A\beta(1-x); q_{\text{Cr}_{\text{Pb}}^{\bullet}} \approx q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}} \approx 1;$$

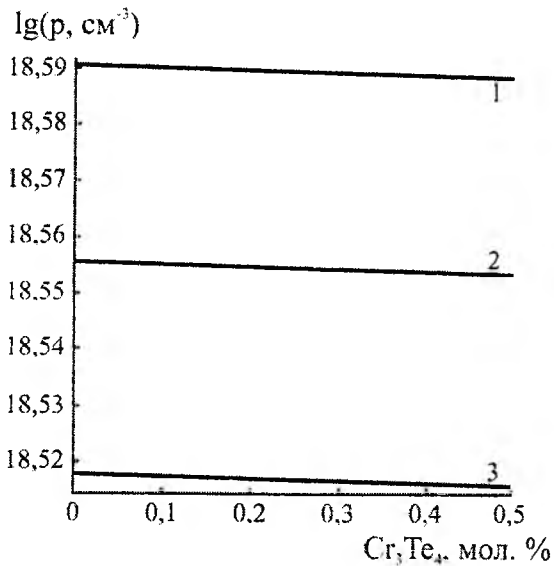
$$q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}} \approx 2.$$

Результати проведених розрахунків концентрації носіїв та точкових дефектів твердих розчинів наведені на рис. 2–4.

Для твердого розчину $n\text{-PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$ (рис. 2, а) концентрація носіїв струму із збільшенням вмісту Cr_3Te_4 слабо зменшується. Зниження концентрації носіїв підтверджується експериментальними даними (рис. 1, в – крива 3). Аналогічна картина – незначне зменшення концентрації основних носіїв струму – характерна для $p\text{-PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$ (рис. 2, б). Особливості, що спостерігаються під час зміни концентрації носіїв заряду (рис. 2 і 3), пов'язані з характерними співвідношеннями між окремими точковими дефектами (рис. 4).



а)



б)

Рис. 2. Залежність концентрації носіїв струму від складу твердого розчину (x) для кристалів: $n\text{-PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$ при різних значеннях початкового відхилення від стехіометрії у бік Pb (а): 0,0060 (1); 0,0058 (2); 0,0056 (3) (а); $p\text{-PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$ для різного значення початкового відхилення від стехіометрії у бік Te (б): 0,013 (1); 0,012 (2); 0,011 (3) (б).

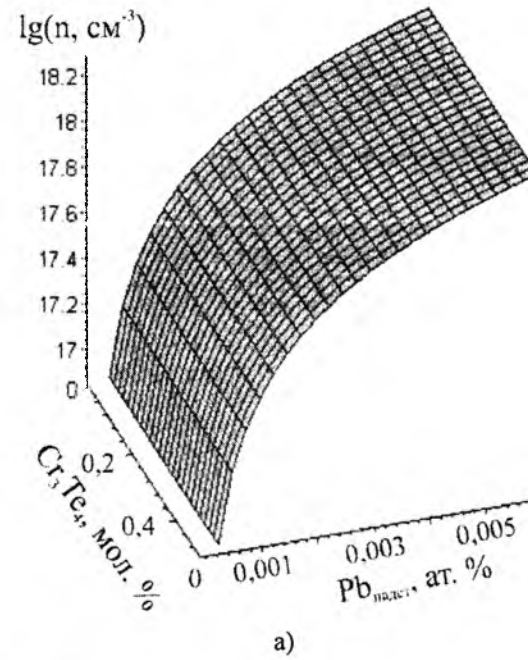
Так, для твердого розчину $n\text{-PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$ суттєвий вплив на концентрацію носіїв мають двозарядні вакансії Плюмбуму $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$ і йонізовані атоми Хрому на місці Плюмбуму, концентрація яких різко зростає із збільшенням вмісту Cr_3Te_4 (рис. 4, а – криві 2 та 1 відповідно). Концентрація міжвузлового Плюмбуму Pb_i^+ змінюється незначно (рис. 4, а – крива 4). Значне зростання концентрації домішкових дефектів спостерігаємо також для твердого розчину $p\text{-PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$

(рис. 4, б). Відмітимо, що в цьому випадку концентрація однозарядних катйонних вакансій слабо зменшується із зростанням мольної частки Cr_3Te_4 (рис. 4, б – крива 5).

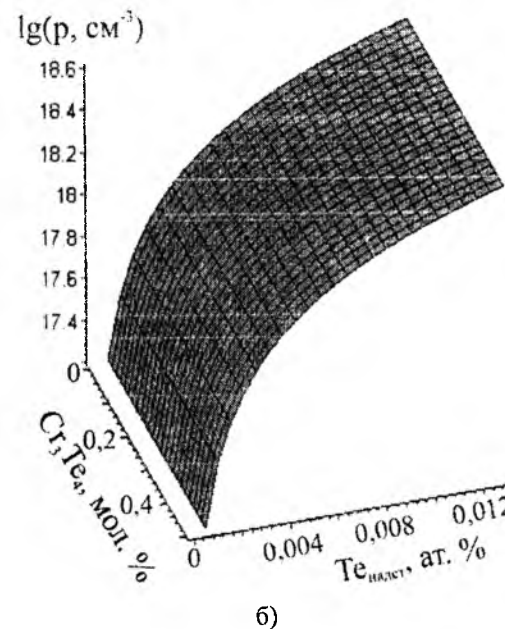
Так як йонний радіус Хрому значно менший за йонний радіус Плюмбуму [5]:

$$r_{\text{Cr}^{3+}} < r_{\text{Cr}^{2+}} < r_{\text{Pb}^{2+}} \quad (r_{\text{Cr}^{2+}} = 0,083 \text{ нм}, r_{\text{Pb}^{2+}} = 0,126 \text{ нм}), \quad (10)$$

то заміщення Хромом катйонних вакансій призводитиме до зменшення параметра ґратки, що добре узгоджується з даними експерименту (рис. 1, б).

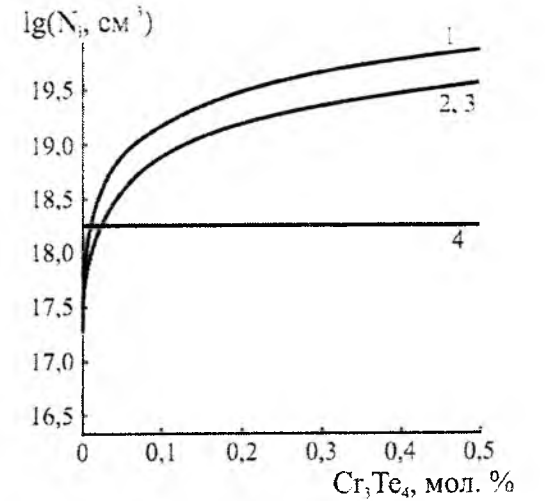


а)

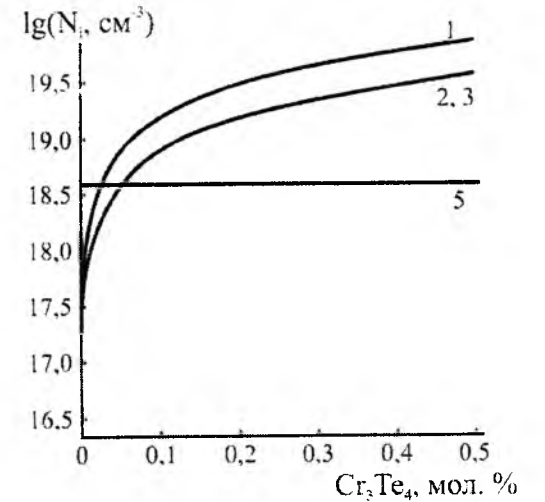


б)

Рис. 3. Просторова діаграма залежності концентрації носіїв струму від складу (x) і начального відхилення від стехіометрії (α, β) для кристалів $n\text{-PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$ (а) та $p\text{-PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$ (б).



а)



б)

Рис. 4. Залежність концентрації точкових дефектів (N_i) для кристалів $n\text{-PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$ ($\alpha = 0,006$ ат. %) (а) та $p\text{-PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$ ($\beta = 0,013$ ат. %) (б) від складу (x): 1 – $[\text{Cr}_{\text{Pb}}^+]$; 2 – $[\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}]$; 3 – $[\text{Cr}_{\text{Pb}}^0]$; 4 – $[\text{Pb}_i^+]$; 5 – $[\text{V}_{\text{Pb}}^-]$.

Висновки

1. Електрофізичні властивості системи $\text{PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$ залежать від її складу.

2. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули твердих розчинів $n\text{-PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$ та $p\text{-PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$, які дозволили розробити механізм їх утворення.

3. Розраховано залежності концентрації носіїв струму та точкових дефектів твердих розчинів від складу та начального відхилення від стехіометрії в основній матриці.

4. Встановлено, що домінуючими точковими дефектами, крім власних ($\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}, \text{V}_{\text{Pb}}^-, \text{Pb}_i^+$), є домішкові ($\text{Cr}_{\text{Pb}}^+, \text{Cr}_{\text{Pb}}^0$), перерозподіл яких обумовлює наявні фізико-хімічні властивості твердих розчинів.

Література

1. Шперун В.М. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів / В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запужляк. – Івано-Франківськ: Плай, 2000. – 250 с.
2. Абрикосов Н.Х. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$ / Н.Х. Абрикосов, Л.М. Шалимова. – М.: Наука, 1975. – 196 с.
3. Кейян Г.А. Исследование сплавов системы $PbTe-Cr_2Te_4$ / Г.А. Кейян, А.А. Куция, Р.А. Маркелия, С.А. Ставрианидис. // Неорган. материалы. – 1988. – Т. 24, № 4. – С. 588–590.
4. Лісняк С.С. Кристалоквазіхімія дефектів у халькогенідах свинцю / С.С. Лісняк, Д.М. Фреїк, М.О. Галушак, В.В. Прокопів, І.М. Іванишин, В.В. Борик // Фізика і хімія твердого тіла. – 2000. – Т. 1, № 2. – С. 131-134.
5. Семилетов С.А. Тетраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы // Кристаллография. – 1976. – Т. 21, № 4. – С. 752-758.

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

Туровська Л.В. – студент фізико-технічного факультету.

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

Рецензент

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

УДК 548:546:542

В.В. Букатюк, Т.Р. Татарчук

Тверді розчини в системі $Al_2O_3 - Cr_2O_3$ (огляд)

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

У роботі приведений літературний огляд з питань кристалохемії оксидів алюмінію і хрому, зокрема Al_2O_3 , Cr_2O_3 . Розглянуто хемічні властивості та застосування відповідних оксидів і кристалічні модифікації. Наведено основні способи синтезу рубіну (методи Вернейля, Чохральського, вирощування рубіну з розплаву, хемічні способи).

Ключові слова: кристалічна структура, кристалічна ґратка, алюміній (III) оксид, хром (III) оксид, модифікація, корунд, рубін, спікання, вирощування, буля.

V.V. Bukatyuk, T.R. Tatarchuk

Solid Solutions in $Al_2O_3 - Cr_2O_3$ System (Review)

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

The work contains review of sources about problems of crystal structure and chemistry of aluminum and chromium oxides, including Al_2O_3 , Cr_2O_3 . Chemical properties and application of noted oxides and crystal modifications are shown. The main methods of ruby synthesis (Verneil method, Chokhralsky method, growing from melt, chemical ones) are presented.

Key words: crystal structure, crystal lattice, aluminum oxide (III), chromium oxide (III), modification, corundum, ruby, sintering, growing, boule.

Стаття постуила до редакції 15.03.2010; прийнята до друку 07.04.2010.

Вступ

Тверді розчини – це однорідні кристалічні або аморфні фази, що складаються з двох і більше компонентів, які зберігають свою гомогенність при зміні співвідношення останніх. Твердий розчин при зміні свого складу, у межах так званої ділянки гомогенности, зберігає свою початкову кристалічну структуру та однорідність.

Означення твердих розчинів як однорідних систем твердих речовин, співвідношення між якими може змінюватись без втрати гомогенности, було вперше введене у науковий обіг Я. Вант-Гофом у 1890 році.

Залежно від кристалічної будови розрізняють: тверді розчини заміщення і тверді розчини вкорінення. Система $Al_2O_3 - Cr_2O_3$ належить до

твердих розчинів заміщення і являє собою червоні кристали рубіну, які є цінним матеріалом не тільки в ювелірному ремеслі, але і в науковій сфері.

Дана система твердого тіла має властивості підсилювати інтенсивність світла, яке проходить через нього, в результаті чого рубіни використовують як матеріали для виготовлення лазерів. На сьогодні отримання монокристалічних рубінів достатньо вивчене. Але з появою оптоволоконного зв'язку, де в якості прохідних підсилювачів використовують порошок рубіну, введений в органічну полімерну матрицю, з'явилась проблема отримання високодисперсних порошоків рубіну, які характеризуються високою оптичною чистотою і однорідністю.

I. Хемічна природа та кристалічна структура сполук у системі $Al_2O_3 - Cr_2O_3$

1.1. Кристалічна структура Al_2O_3 . Достатньо вивченими модифікаціями алюмінію (III) оксиду є $\alpha-Al_2O_3$, $\beta-Al_2O_3$, $\gamma-Al_2O_3$. Найбільш стійкою при нормальних фізичних умовах ($T^0=273,15\text{ K}$; $p^0=0,101325\text{ Мпа}$) є α -модифікація Al_2O_3 . Саме їй ми приділимо найбільшу увагу, оскільки дана модифікація є основною сировиною для синтезу рубіну [1].

α -модифікація Al_2O_3 утворюється під час нагрівання $\gamma-Al_2O_3$ приблизно за 1273 K . $\alpha-Al_2O_3$ являє собою корунд, який містить 90% оксиду. Це прозорі або із жовтим відтінком кристали, густина яких дорівнює 4100 кг/м^3 , а твердість за шкалою Мооса – 9. Для корунду властивий білий колір риси і скляний блиск. Кристалам притаманна тригональна сингонія (рис. 1). Тригональна сингонія визначається трьома базовими векторами однакової довжини, з рівними, але не прямими, кутами між векторами [2].

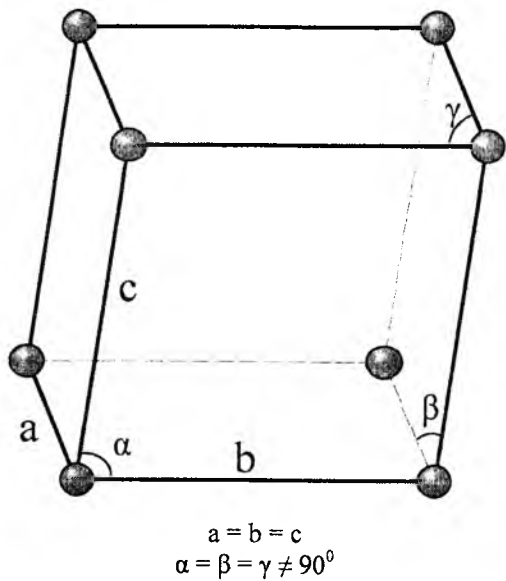
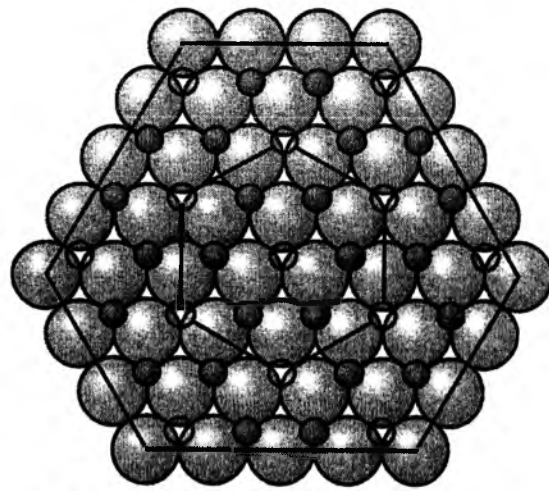


Рис. 1. Тригональна сингонія кристала $\alpha-Al_2O_3$.

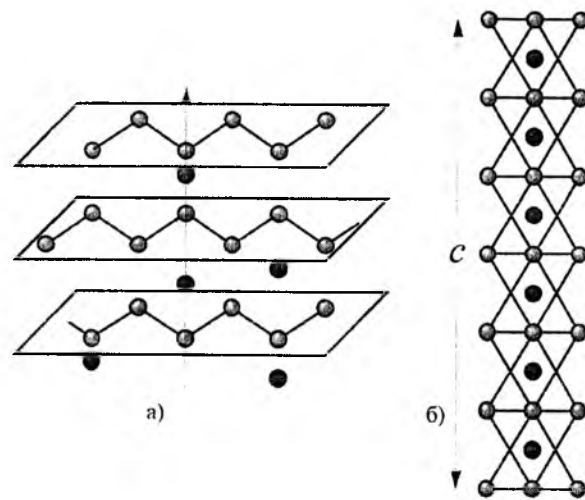
У структурі корунду атоми Оксигену утворюють шари, які ідуть один за одним, як у щільній гексагональній упаковці АВВА... (рис. 2).

Групи з трьох йонів оксигену утворюють загальну площину із двох суміжних октаедрів, кожний із яких зв'язаний з однією і тією ж парою йонів алюмінію. Пари «заселених» октаедрів чергуються з одним «незаселеним», що приводить до утворення гвинтових осей, що характеризує корундовий тип упаковки вздовж вісі. Розміщення структурних одиниць вздовж вісі повторюється через шість шарів йонів Оксигену із шістьма проміжними шарами йонів Алюмінію (рис. 3) [2].



- – йони алюмінію
- – йони Оксигену в площині рисунку
- – йони Оксигену під площиною рисунку

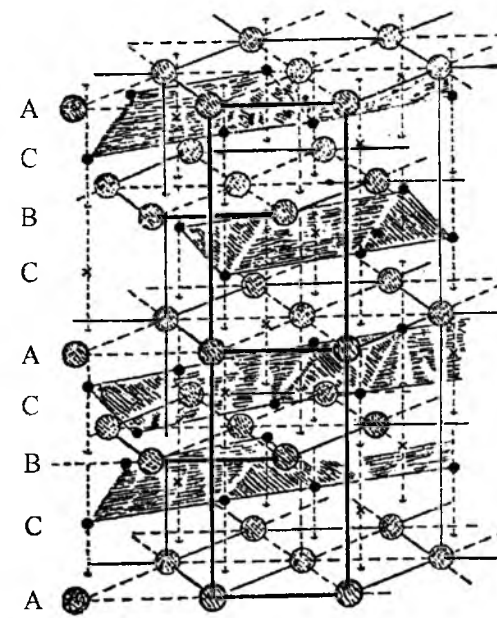
Рис. 2. Щільна гексагональна упаковка корунду.



- – атоми Оксигену
- – атоми Алюмінію

Рис. 3. Чергування шарів атомів Оксигену і Алюмінію вздовж вісі симетрії (а) і схема розташування шарів (б) в структурі корунду (с – висота елементарної ґратки).

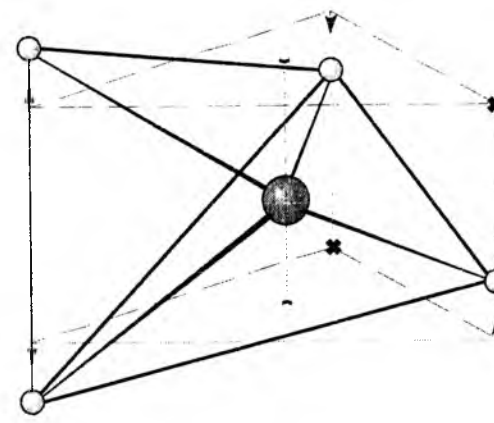
Між кожними двома шарами із атомів Оксигену знаходяться шари з атомів Алюмінію (С) (рис. 4). Якщо б усі вакансії в шарі С були зайняті, то співвідношення атомів Алюмінію і Оксигену складало б 1:1. Але третя частина вакансій в шарі С вакантна, так що атоми Алюмінію кожного шару утворюють гексагональні кільця з центрами в місцях вакансій. В кожних трьох послідовних алюмінієвих шарах ці вакансії по чергово займають три можливі позиції (на рис. 4 показані хрестиками).



- – атоми Алюмінію
- – атоми Оксигену

Рис. 4. Кристалічна структура $\alpha-Al_2O_3$.

Така структура з плоскими шарами Алюмінію привела б, для атомів Оксигену, до призматичної координації, в якій дві вершини координаційного поліедра були б вакантні. Щоб хоча б приблизно досягнути тетраедричної координації для атомів Оксигену, атоми Алюмінію зміщуються із своїх ідеальних позицій у напрямку до шару С (рис. 5) так, що гексагональні кільця стають гофрованими. У результаті, в координаційному поліедрі Оксигену дві відстані Al – O коротші, а дві відстані видовжені і кожний атом Алюмінію виходить дещо ближче до трьох атомів Оксигену одного оксигенового шару, ніж до трьох атомів Оксигену іншого такого ж шару, при співвідношенні відстаней $r_1/r_2=1,06$ [3].



- – атоми Оксигену
- – атом Алюмінію

Рис. 5. Виникнення викривленого тетраедру в структурі корунду.

γ -модифікація Al_2O_3 зустрічається в складних сполуках типу шпінелей. Кристали мають тетрагональну кристалічну ґратку (рис. 6), їхня густина 3500 кг/м^3 . $\gamma-Al_2O_3$ кристали є гігроскопічними і розчинними в кислотах. Дана модифікація оксиду в своєму складі вміщує 1-2% води.

β -модифікація Al_2O_3 являє собою прозорі гексагональні кристали (рис. 7), які є нестійкими. За [1] дана модифікація уявляє собою змішаний оксид алюмінію і натрію.

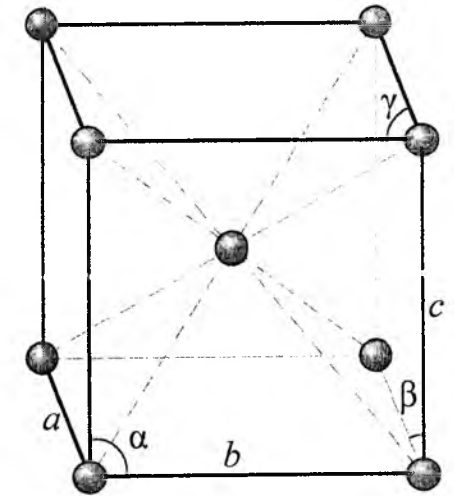


Рис. 6. Тетрагональна сингонія $\gamma-Al_2O_3$.

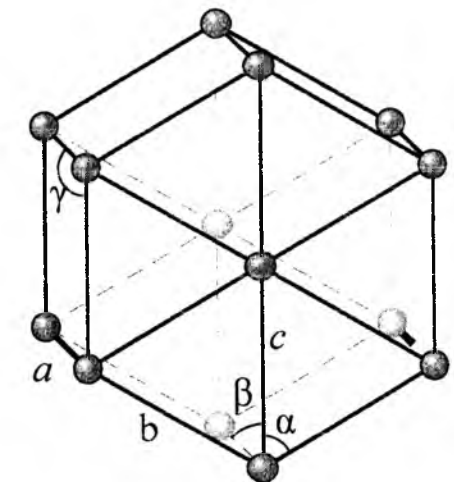
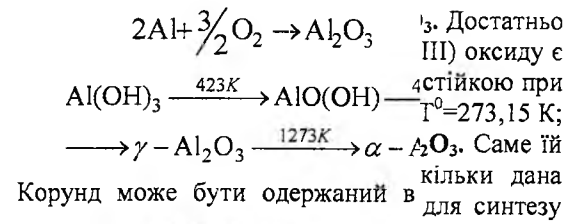


Рис. 7. Гексагональна сингонія $\beta-Al_2O_3$.

1.2. Хемічні властивості та застосування алюмінію (III) оксиду. Під час стоплення високодисперсного порошку Al_2O_3 за температури приблизно 2323 K утворюється кристалічна α -модифікація Al_2O_3 (штучний корунд), яка під час спікання з різними оксидами металів утворює дорогі синтетичні каміння.

У лабораторних умовах алюміній можна одержати спалюванням алюмінію в кисні або прок алюміній (III) гідроксиду [1]:



термічного розкладу ромбічної модифікації AlO(OH) – діяспору, який складається з 85% Al₂O₃ і 15% H₂O і часто може мати домішки оксидів феруму, хрому, магнію і галію. А також може бути одержаний при поліморфному переході метастабільних форм Al₂O₃ (γ, η), які утворюються при розкладі кристалічних модифікацій Al(OH)₃ – гібситу і бейриту, а також AlO(OH) – беміту. Дані процеси представлені на рис. 8 [1]:

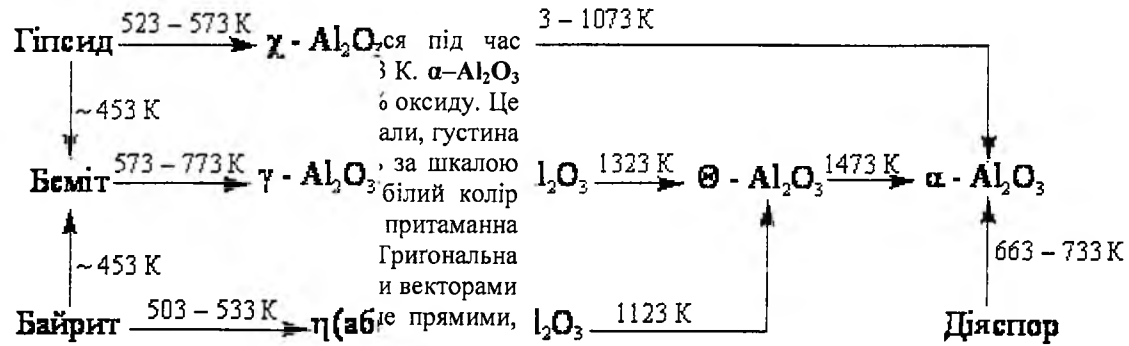
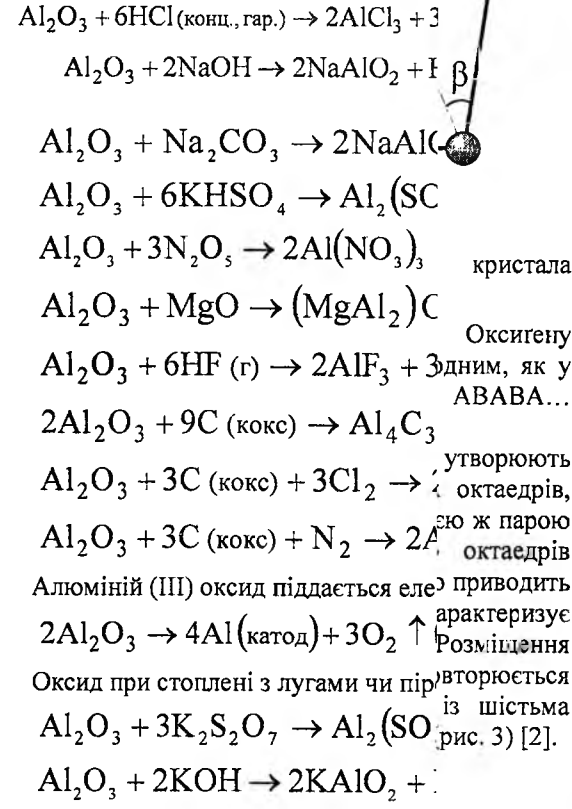


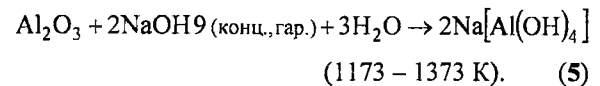
Рис. 8. Пере

Алюміній (III) оксид характеризуєт параметрами: Mr = 101,96; d = 3,97; T_{топ} = 2326 K; T_{кл} Al₂O₃ в прокаленому вигляді пасивний, не реагує з водою, роз кислотами та лугами. Даний оксид амфотерні властивості, тобто концентрованими кислотами, лу концентрованому розчині при спіканні

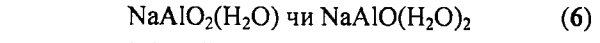


талічних модифікацій Al₂O₃.

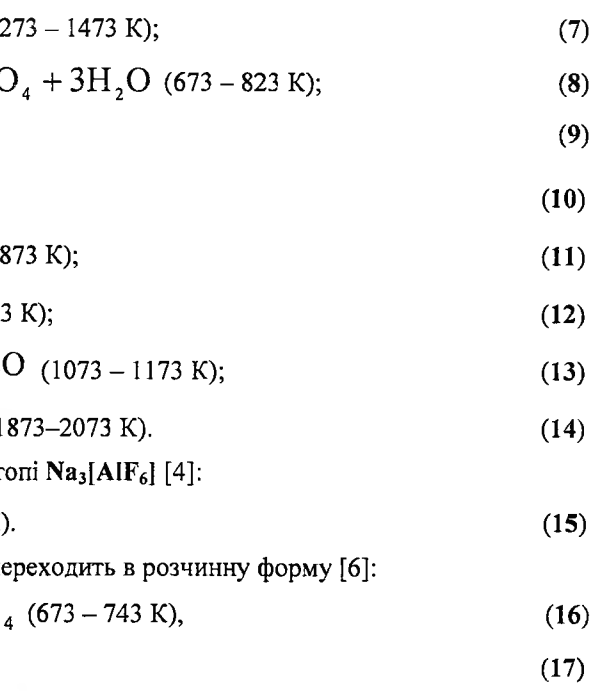
У присутності води взаємодія відбувається інакше:



Це пояснюється тим, що у воді натрій алюмінат (NaAlO₂) може приєднати одну чи дві молекули води [5]:



Алюміній (III) оксид в широких межах температур може взаємодіяти з різними класами сполук:



Хемічна активність синтетичного алюміній (III) оксиду сильно зменшується із збільшенням температури його одержання. Природний і синтетичний (утворений більш, ніж за температури 1473 K) корунд на повітрі при нормальних фізичних умовах хемічно інертний і негігроскопічний [5].

Синтетичний α-Al₂O₃ – проміжний продукт у виробництві алюмінію (основна галузь його використання). Його використовують також при одержанні керамічних різців, електротехнічної кераміки. Монокристали є лазерним матеріалом, опорним камінням годинникових механізмів і ювелірними прикрасами. Природний корунд є абразивним матеріалом, з якого виготовляють корундові кружала та ножаки [6].

Алюмогель, γ-Al₂O₃ і його суміш з η-Al₂O₃ використовують як адсорбент для сушіння газів (наприклад H₂, Ar, C₂H₂) і рідин (ароматичних вуглеводів), в хроматографії – як каталізатор (при дегідратації спиртів, ізомеризації олефінів, розкладі H₂S), а також як носії каталізаторів (наприклад, Co-MoO₃, Pd, Pt). β-Al₂O₃ використовують в якості метало-провідного твердого електроліту [4].

Всі інші кристалічні форми використовуються в якості інертних наповнювачів у фізичних дослідах і хемічній промисловості [1].

1.3. Кристалічна структура Cr₂O₃. Для синтезу рубіну використовується також α-Cr₂O₃. Як і α-Al₂O₃, хром (III) оксид кристалізується в структурі корунду (рис. 9), в якій атоми Оксигену утворюють майже не спотворену гексагональну щільну упаковку. Йони Cr³⁺ займають 2/3 октаедричних пустот.

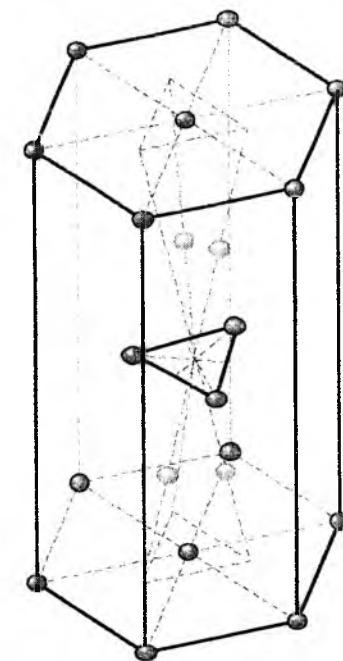


Рис. 9. Кристалічна структура α-Cr₂O₃.

Не дивлячись на просту формулу, структура цієї сполуки досить складна, тому що в ній існує зв'язок не тільки по вершинах або ребрах, але і по гранях (рис. 10). Внаслідок існування спільних граней у пар октаєдрів спостерігається два види відстаней: 0,197 і 0,201 нм.

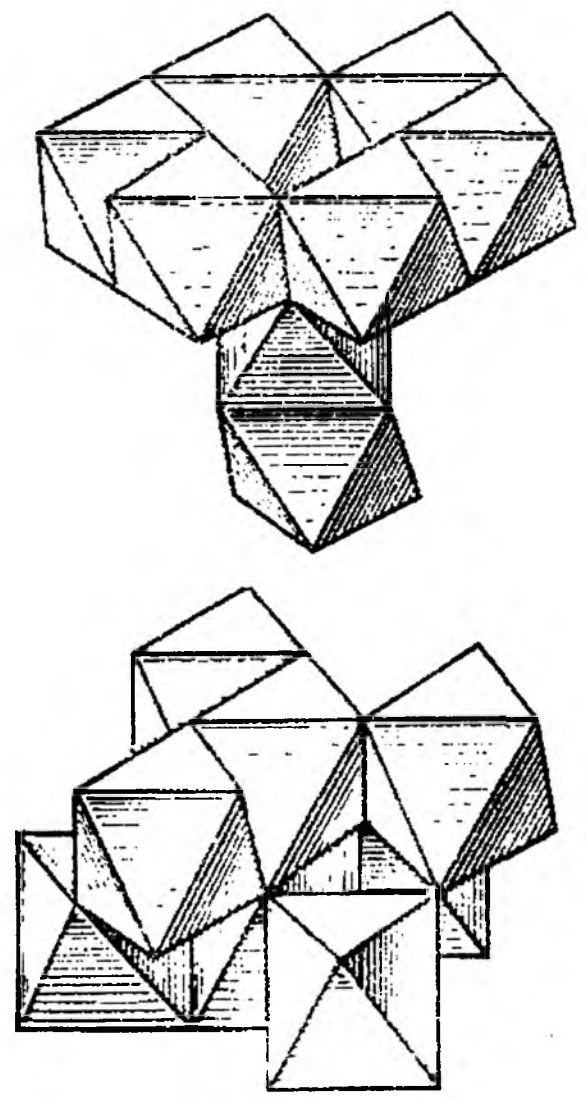
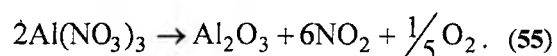
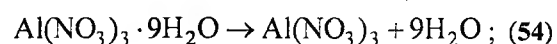
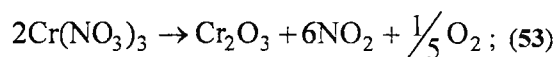
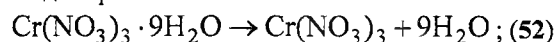


Рис. 10. Кристалічна структура α-Cr₂O₃. Рубін – кристал корунду, в якому частина йонів алюмінію ізоморфно замінена тривалентними йонами хрому. Вміст Cr₂O₃ від 0,05 до 0,5 % надає рубіну від світло-рожевого до темно-червоного кольору, а при подальшому збільшенні концентрації хрому (вище 8%) колір кристалу стає зеленим, що зумовлено утворенням зв'язків між атомами Хрому (чистий Cr₂O₃ зеленого забарвлення). Радіус йонів хрому (0,065 нм) більший за радіус йонів алюмінію (0,057 нм), тому при ізоморфному заміненні йонів Al³⁺ на Cr³⁺ параметри ґратки зростають. Незважаючи на те, що кожний атом Хрому оточений шістьма атомами Оксигену, які знаходяться в октаедричній координації, він розміщений не в центрі октаедру йонів оксигену, а

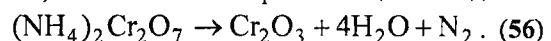
нітрату в розтопі алюміній нітрату (алюміній нітрат топиться в кристалізаційній воді за достатньо низьких температур). Після цього суміш нагрівають в тиглі на відкритому вогні, до втрати кристалізаційної води, залишок перетирають у порошок, поміщають в муфельну піч і нагрівають за температури 1373 К протягом 4-5 год. за рівняннями:



У цьому випадку розклад сполук проходить також у вузькому інтервалі температур (1353-1423 К) і досягається хороша гомогенізація вихідних нітратів, а єдиними продуктами є оксиди алюмінію і хрому. В порівнянні з попереднім методом, розклад протікає за відносно низької температури, що дозволяє зменшити температуру і час синтезу.

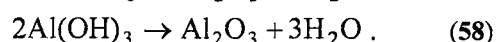
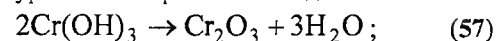
Основним недоліком є отримання рубіну із заданим вмістом хрому. В цьому випадку Cr^{3+} частково окиснюється до Cr^{6+} . У свою чергу хром (VI) оксид за високих температур характеризується високою ступінню леткості.

Можливо отримати рубін розкладом суміші алюміній нітрату і амоній дихромату. У загальному, даний метод аналогічний попередньому, але використання в якості основного матеріалу амоній дихромат полегшує синтез, так як він не має кристалізаційної води:



У практиці використовується розклад гідроксидів алюмінію і хрому для синтезу рубінового порошку, тому що дані гідроксиди розкладаються за достатньо низьких температур і дозволяють збільшити активність оксидів алюмінію і хрому, які беруть участь в топленні.

Гомогенну суміш гідроксидів отримують взаємодією розчинів нітратів алюмінію і хрому із надлишком концентрованого NH_3 . Після цього залишок сушать в сушильній шафі. Сухий продукт поміщають в муфельну піч і нагрівають за температури 1473 К протягом 2 год.



Висновки

1. Проведена аналіза властивостей системи $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$, описано хемічні властивості, добування та застосування оксидів, розглянуто їх кристалічну структуру.

2. Описані основні способи синтезу рубіну: метод Вернейля; метод Чохральського; вирощування з розтопу; хемічні способи (розклад алюмоамоніачних і хромоамоніачних галунів, розклад нітратів алюмінію і хрому, розклад суміші алюміній нітрату і амоній дихромату, розклад гідроксидів алюмінію і хрому).

3. У результаті аналізу різних способів синтезу рубіну, було встановлено, що хемічні способи є більш економічно вигідними і дозволяють отримувати порошки рубіну високої дисперсності, що є на даний час актуальним, через їх поширене використання в оптоволоконній техніці.

Література

1. <http://uk.wikipedia.org>.
2. Шаскольская М.П. Кристаллография: учеб. [пособие для вузов. – 2-е изд.] / М. П. Шаскольская. – М.: Выш. шк., 1984. – 376с.
3. Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений / Г. Кребс. – М.: Мир, 1971. – 304с.
4. Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ: учеб. [пособие для вузов, 3-е изд., испр.] / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреев; под. ред. Лидин Р.А. – М.: Химия, 2000. – 480с.
5. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия / Я.А. Угай. – М.: Выш. шк., 1997. – 527с.
6. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: учеб. [4-е изд., испр.] / Н. С. Ахметов. – М.: Выш. шк., изд. Центр «Академия», 2001. – 743 с.
7. Рипан Р. Неорганическая химия / Р. Рипан, И. Четяну, – М.: Мир, 1972. – 871с.
8. Елуелл Д. Искусственные драгоценные камни / Д. Елуелл; [пер. с англ. И. Я. Никрасов]. – М.: Мир, 1986. – 160с.
9. Journal of Crystal Growth 280 / Growth and morphology of ruby crystals with unusual chromium concentration / [Leonyuk N. I., Lyutin A. V., Maltsev V. V. and other]. – Inst. of Physics of Solids and Semiconductors, Minsk 220072, Belarus, 2005. – 6 p.

Букачюк В.В. – студентка ІV курсу кафедри теоретичної та прикладної хемії.

Татарчук Т.Р. – кандидат хімічних 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.

УДК 541.87'24'15

С.Г. Дремлюженко

Дослідження розчинності первнів підгрупи стибію в телуройодиді бісмуту

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, 58012, Україна

Методами фізико-хемічної аналізи досліджено розчинність первнів підгрупи стибію в BiTeI . Встановлено, що системи $\text{BiTeI} - \text{Sb}$ і $\text{BiTeI} - \text{Bi}$ є квазібінарними. На перетині $\text{BiTeI} - \text{Sb}$ існує ділянка твердих розчинів, яка досягає 16 мол. % стибію. На перетині $\text{BiTeI} - \text{Bi}$ ділянка твердих розчинів відсутня.

Ключові слова: фізико-хемічна аналіза, BiTeI , термічна аналіза, діаграма стану, квазібінарний розріз.

S.G. Dremlyuzhenko

Investigation of Antimony Group Elements Solubility in Bismuth Telluroiodide

Juriy Fedkovych Chernivtsi National University,
2, Kotsyubynsky Str., Chernivtsi, 58012, Ukraine

The solubility of antimony group elements in BiTeI has been studied with the use of physical and chemical analysis methods. It was found that $\text{BiTeI} - \text{Sb}$ and $\text{BiTeI} - \text{Bi}$ systems are quasibinary. The area of solid solutions exists on the $\text{BiTeI} - \text{Sb}$ section, while it is absent on the $\text{BiTeI} - \text{Bi}$ section.

Key words: physical and chemical analysis, BiTeI , thermal analysis, diagram of state, quasibinary slit.

Стаття поступила до редакції 15.02.2010; прийнята до друку 19.03.2010.

Вступ

Структура двовимірних кристалічних сполук складається з нескінченних шарів, які чергуються. Такі речовини становлять значний інтерес, як для фундаментальної хемії, так і для прикладного матеріалознавства. Це викликано їх цікавими фізичними властивостями, такими, як анізотропія електропровідності, теплопровідності та ін. До таких речовин відносяться сполуки типу $\text{A}^{\text{V}}\text{B}^{\text{VI}}\text{C}^{\text{VII}}$ ($\text{A}^{\text{V}} - \text{Sb, Bi}$; $\text{B}^{\text{VI}} - \text{S, Se, Te}$; $\text{C}^{\text{VII}} - \text{Cl, Br, I}$), які поєднують в собі ряд цікавих фізичних властивостей [1-6]. Можливість отримання твердих розчинів на основі $\text{A}^{\text{V}}\text{B}^{\text{VI}}\text{C}^{\text{VII}}$ з наперед заданими властивостями, безсумнівно, представляє практичний інтерес [7]. У даній роботі досліджено фізико-хемічну взаємодію в системі $\text{BiTeI} - \text{A}^{\text{V}}$ з метою встановлення ділянки існування твердих розчинів на основі телуройодиду бісмуту.

I. Експериментальна частина

Стопи в системах $\text{BiTeI} - \text{Sb}$ і $\text{BiTeI} - \text{Bi}$ отримували у всьому концентраційному інтервалі з кроком 5 – 10 мол. %, а в ділянці, прилеглий до телуройодиду бісмуту – з кроком 1 мол. %. Вихідною була потрійна сполука BiTeI , синтез якої проводили за методикою [8]. Стоплення телуройодиду бісмуту здійснювали прямим методом з компонентів: бісмуту ($\text{Bi}-0000$), телуру ($\text{TB}-4$, зонноочищений) та йоду («Ч» – трикратної сублімації). Завантаження шихти проводили в наступному порядку: нижній шар – йод, середній – телур, верхній – бісмут. Топлення суміші здійснювали після вакуумування контейнера до 10^{-5} тор. Нагрівання проводили зі середньою швидкістю 10 К/год до 840 К. Для перемішування розтопленої шихти використали електромагнітний вібратор. Потім температура плавно знижувалася до 473 К з наступною витримкою протягом доби, після чого відбувалося повільне охолодження в

режимі вимкненої печі. Даний режим синтезу базується на експериментальному досвіді з отримання стовпів, що містять йод, і дозволяє уникнути можливого вибуху ампул. Отримана сполука BiTeI (телуroidид бісмуту) являла собою злиток сталевого кольору, з голковою кристалізацією. При зберіганні на світлі металевий блиск тьмяніє. Це явище пояснюється тим, що відбувається виділення вільного йоду з потрійної сполуки.

Сплави систем отримували з телуroidиду бісмуту, стибію+бісмуту в кварцових ампулах, поміщених у вертикальну піч. Максимальна температура в печі досягала 840 К для системи $\text{BiTeI} - \text{Bi}$ і 950 К – для $\text{BiTeI} - \text{Sb}$. Для прискорення дифузії і хемічної взаємодії компонентів застосовували електромагнітний вібратор. При максимальній температурі стопи витримували протягом 48 год. Потім проводили поступове зниження температури печі: для системи $\text{BiTeI} - \text{Sb}$ до 600–650 К, для $\text{BiTeI} - \text{Bi}$ – до 500–550 К з наступним відпалом протягом 240 год.

Отримані зразки досліджували методами X-променевої фазової аналізи, диференціально-термічної аналізи (ДТА), мікроструктурної аналізи (МСА) та вимірювання мікротвердості. ДТА проводили на пірометрі Курнакова з записом кривих нагрівання і охолодження. За отриманими даними знаходили залежність температури фазового переходу (T) від мольної частки (x) (рис. 1). МСА проводили на металомікроскопі МИМ-7 при збільшенні 600 \times . Фази на шліфах спостерігались чітко, не потребуючи додаткового травлення. X-проміневу фазову аналізу проведено на установці УРС-55 з використанням Cu K_α -випромінювання.

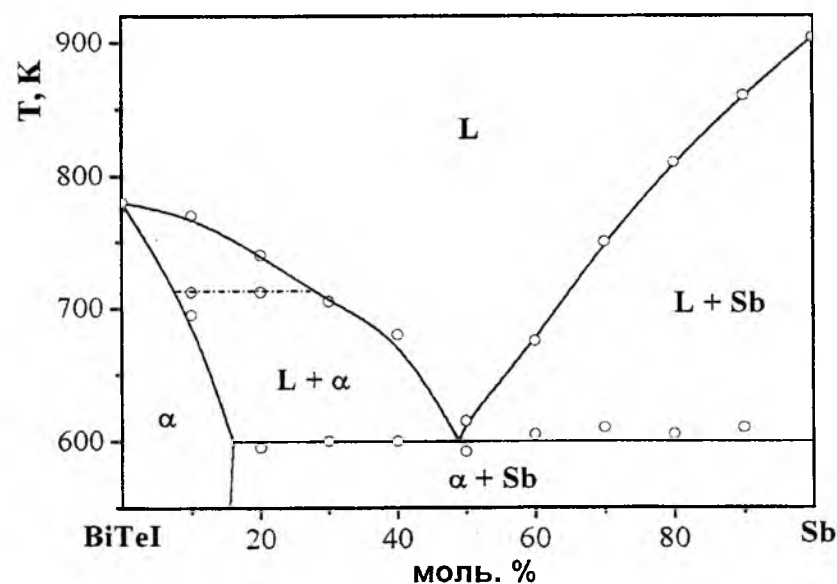


Рис. 1. Діаграма стану перетину $\text{BiTeI} - \text{Sb}$.

II. Результати та обговорення

За даними МСА встановлено, що у системі $\text{BiTeI} - \text{Sb}$ однофазними є зразки з вмістом стибію до 16 мол. % (рис. 1). Дані МСА підтверджуються результатами вимірів величини мікротвердості стовпів від складу суміші. Виявлено, що в цій ділянці концентрацій відбувається зростання механічної міцності полікристалів із зростанням вмісту другого компоненту.

Таким чином, діаграма стану $\text{BiTeI} - \text{Sb}$ являє собою квазібінарний перетин з обмеженою розчинністю з боку телуroidиду бісмуту (рис. 1). Максимальна протяжність ділянки існування твердих розчинів $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{TeI}$ простягається до 16 мол. % Sb . Евтектика в системі відповідає ~ 50 мол. % Sb з температурою топлення 600 К. Нижче лінії солідуса в рівновазі знаходиться твердий розчин ($\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{TeI}$) і стибій. Вище даної лінії і ліворуч від неваріантної точки знаходиться ділянка, в якій кристали твердого розчину знаходяться у рівновазі з рідкою фазою. На деяких термограмах відмічаються термічні ефекти при 720 К, які, ймовірно, відповідають структурним змінам у кристалах твердого розчину на основі BiTeI [9]. Правіше від евтектичної точки знаходиться ділянка, де в рівновазі з розтопом знаходяться кристали стибію. X-промінева фазова аналіза показала, що всі стопи в однофазній ділянці кристалізуються в просторовій групі D_{3d}^3 з поступовим зменшенням постійної елементарної ґратки. Отримані результати співпадають з даними роботи [7]. Система $\text{BiTeI} - \text{Bi}$ відрізняється від попередньої тим, що вона є частковою в потрійній системі $\text{Bi} - \text{Te} - \text{I}$. МСА показав, що у всій ділянці взятих концентрацій зразки являються двофазними. Залежність $T = f(x)$

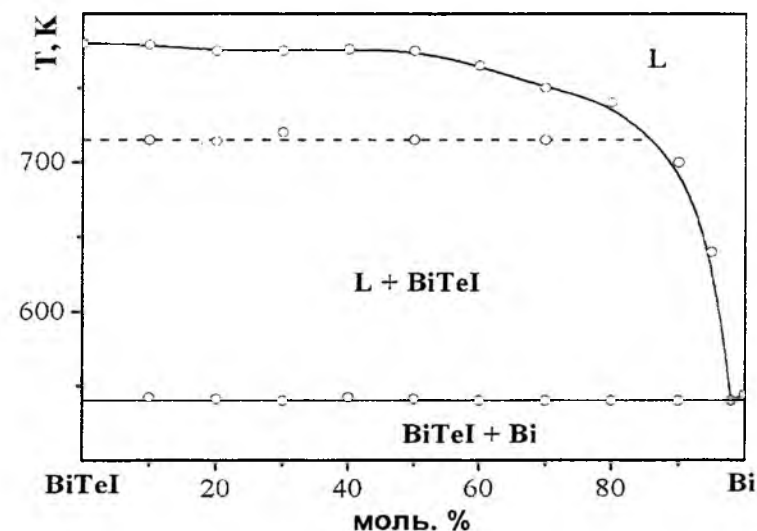


Рис. 2. Діаграма стану перетину $\text{BiTeI} - \text{Bi}$.

показала, що дана система відноситься до квазібінарних (рис. 2). Точка неваріантної рівноваги практично вироджена і відповідає складу 98 мол. % Bi . Зліва від неї знаходиться значна за площею ділянка, де в рівновазі з розтопом знаходяться кристали телуroidиду бісмуту. Справа розташована дуже незначна ділянка розтопу та кристалів бісмуту. Нижче від евтектичної лінії знаходиться тверда фаза, до складу якої входять BiTeI і Bi .

У системі $\text{BiTeI} - \text{Bi}$ спостерігаються термічні ефекти при 712 К, що пояснюється структурними змінами в потрійній сполуці [9]. Ділянки

існування твердих розчинів з боку потрійної сполуки не виявлено (рис. 2).

Висновки

За результатами дослідження методами ДТА, МСА, вимірювання мікротвердості побудовано діаграми стану систем $\text{BiTeI} - \text{Sb}$ і $\text{BiTeI} - \text{Bi}$, які відносяться до систем квазібінарного типу. У системі $\text{BiTeI} - \text{Sb}$ існує обмежена ділянка розчинності протяжністю до 16 мол. % Sb , тоді як в системі $\text{BiTeI} - \text{Bi}$ вона відсутня.

Література

1. Жданкин А.П., Довгошей Н.И. Получение и основные физические свойства монокристаллов BiTeI . // Укр. физ. журнал. – 1974. – Т.19, № 3. – С. 854 – 856.
2. Онопко Л.В., Онопко В.В., Чепур Д.В., Довгошей Н.И. Электрофизические свойства тонких пленок BiTeI . // Изв. высших учебн. заведений. Физика. – 1972. № 12. – С.149 – 151.
3. Пуча Г.Д., Ковач Д.Ш., Туряница И.Д., Борец А.Н., Чепур Д.В. Спектры поглощения кристаллов BiTeBr и BiTeI . // Укр. физ. журнал. – 1971. – Т.16, № 2. – С.276 – 278.
4. Борец А.Н., Сливка В.Ю., Ковач Д.Ш., Пуча Г.Д. Спектры отражения и особенности зонной структуры слоистого полупроводника BiTeI . // ФТП. – 1975. – Т.9, № 7. – С.1351 – 1357.
5. Соболев В.Вал., Пестерев Е.В., Соболев В.В. Диэлектрическая проницаемость BiTeI . // Неорг. мат. – 2004. – Т.40, №2. – С. 172-173.
6. Sobolev V.Val., Pesterev E.V., Sobolev V.V. Dielectric Permittivity of Layered Semiconductor BiTeI . // Phys. Low-Dim. Struct. – 2004. – N5/6. – P. 19-26.
7. Белоцкий Д.П., Куликовская С.М., Гавриленко Н.В., Новальковский Н.П., Легета Л.В. Синтез и физико-химические свойства сплавов разреза $\text{BiTeI} - \text{SbTeI}$. // Изв. АН СССР Неорг. матер. – 1977. – Т.13, № 4. – С.645 – 648.
8. Валитова Н.Р., Алешин В.А., Поповкин Б.А., Новоселова А.В. Изучение $p - T - x$ фазовой диаграммы системы $\text{BiI}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$. // Изв. АН СССР Неорг. матер. – 1976. – Т.12, № 2. – С.225 – 228.
9. Евдокименко Л.Т., Ципин М.М. Влияние галогенов на структуру и свойства сплавов на основе Bi_2Te_3 . // Изв. АН СССР Неорг. матер. – 1971. – Т.7, № 8. – С.1317-1320.

Дремлюженко С.Г. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник кафедри фізики напівпровідників.

Рецензент

Шийчук О.В. – доктор хімічних наук, професор кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Б.М. Стефанюк, Я.Б. Стефанюк

В'язкість як інтегральна властивість структури газів

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

Приведена залежність динамічної в'язкості газів від ефективної молекулярної маси газів CO₂, (CO)₂, (NO)₂, N₂, O₂, NH₃, H₂O, CH₄, H₂S, HCl, Cl₂, H₂, повітря та встановлена їх надмолекулярна структура. Введено означення ефективної молекулярної маси як середньої між молекулярною масою моно- та поліструктури молекул газів.

Ключові слова: в'язкість, газ, молекулярна маса, димер.

B.M. Stefanyuk, Ya.B. Stefanyuk

The Viscosity as Integral Property of Structure of Gases

*Novokuznetsky State University,
Novokuznetsk, Russian Federation*

The dependence of dynamic viscosity of gases from effective molecular weight of gases CO₂, (CO)₂, (NO)₂, N₂, O₂, NH₃, H₂O, CH₄, H₂S, HCl, Cl₂, H₂, air has been shown and their supermolecular structure has been determined. The definition of effective molecular weight as the average between molecular weight of mono- and polystructure of gas molecules has been introduced.

Key words: viscosity, gas, molecular weight, dimer.

Стаття поступила до редакції 12.04.2010; прийнята до друку 11.05.2010.

Вступ

Відомо [1], що повітря тропосфери має стале співвідношення масового та об'ємного вмісту складових його газів. Відомо також [2], що повітря має статистичну в'язкість, яка й забезпечує стійке «плавання» на певній висоті хмар та аерозолів, що забруднюють атмосферу [3]. Відомо [4], що фізичні води залежать від їх триступеневої надмолекулярної структури: «сукупність – колонія – мінікрапля». За допомогою магнітних та електричних полів можна змінювати структуру води. Логічно допустити, що таку складну структуру мають й гази атмосфери, що виявляється за їх динамічною в'язкістю як інтегральною властивістю цієї структури.

Мета роботи полягала в пошуці залежності динамічної в'язкості від ефективної молекулярної

маси газів і, відповідно, встановлення їх надмолекулярної структури.

I. Теоретична частина

Формула Саттерленда [1] описує залежність динамічної в'язкості газів за абсолютною температурою T [K], якщо відома динамічна в'язкість μ₀ за температури T₀=273,15 K та певна власна температура газу T_S:

$$\mu_T = \mu_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \cdot \frac{T_0 + T_S}{T + T_S} \quad (1)$$

Нехай динамічна в'язкість газів μ₀ прямо пропорційна їх ефективній молекулярній масі M_{еф} [розмірність – в атомних одиницях маси (а.о.м.)]:

$$\mu_0 = \mu_{00} + kM_{еф} \quad (2)$$

де μ₀₀ – гранично мінімальна динамічна в'язкість газів за температури T₀=273,15 K [мкПа·с]; k – коефіцієнт пропорційності [(мкПа·с)/(а.о.м.)].

Для визначення величин μ₀₀ та k у системі координат (M, μ) побудуємо опорні точки газів зі сталою структурою CO₂, (CO)₂, (NO)₂, для яких:

$$M_{еф} = M \quad (3)$$

Вихідні дані приведені в табл. 1, а залежність μ₀ = f(M) – на рис. 1.

Таблиця 1

Властивості опорних газів

Газ	M [а.о.м.]	μ ₀ [мкПа·с]	Номер точки на рис. 1
CO ₂	44	13,8	1
(CO) ₂	56	16,6	2
(NO) ₂	60	17,5	3
	0	3,5	

Якщо провести через точки 1, 2, 3 (рис. 1) пряму, то знайдемо: μ₀₀=3,5 [мкПа·с]; k=0,234 [(мкПа·с)/(а.о.м.)]. Залежність (2) для лінії (1-2-3) має вигляд:

$$\mu_0 = 3,5 + 0,234M_{еф} \quad (4)$$

На координатну площину (M, μ) нанесено точки ще 10 газів за їх вихідними даними μ₀ [5 – 11].

Дев'ять точок (M, μ) розташовані зверху прямої (4), а одна нижче неї. Від кожної з цих точок проведемо прямі, які паралельні вісі M до перетину з прямою (4) та, при необхідності, далі до точки (2M, μ).

На перетині з прямою (4) розташовані точки (M_{еф}, μ₀), які дають інформацію щодо оцінок структури газу як такого, що складається з ординарних молекул та подвійних молекул-димерів. Частка димерів у газі визначається за:

$$M_{еф} = 2Mx + M(1-x), \quad (5)$$

де x – частка димерів у газі; (1-x) – частка одиничних молекул у газі. За (5) маємо:

$$x = \frac{M_{еф} - M}{M} \quad (6)$$

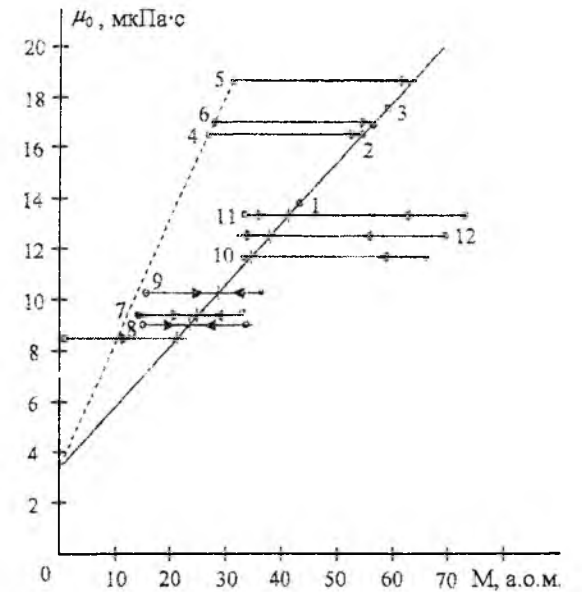


Рис. 1. Залежність динамічної в'язкості μ₀ за температури T₀=273,15 K від ефективної молекулярної маси M газів: 1 – CO₂; 2 – (CO)₂; 3 – (NO)₂; 4 – N₂; 5 – O₂; 6 – повітря; 7 – NH₃; 8 – H₂O; 9 – CH₄; 10 – H₂S; 11 – HCl; 12 – Cl₂; 13 – H₂.

Розрахункові параметри структури газів при T=273,15 K подані в табл. 2. Молекулярна структура газів CO₂, (CO)₂, (NO)₂ визначається зв'язками складових їх атомів: CO₂ має єдину структуру, (CO)₂ та (NO)₂ мають три типи структур (рис. 2), але за динамічною в'язкістю неможливо надати перевагу будь-якій з них.

Таблиця 2

Параметри надмолекулярної структури газів за температури T=273,15 K

Номер точки на рис. 1	Газ (пара)	M [а.о.м.]	μ ₀ [мкПа·с]	M _{еф} [а.о.м.]	Структура
1	CO ₂	44	13,8	44	CO ₂ (100%)
2	(CO) ₂	56	16,6	56	(CO) ₂ (100%)
3	(NO) ₂	60	17,5	60	(NO) ₂ (100%)
4	N ₂	28	16,6	56	2N ₂ (100%)
5	O ₂	32	18,6	64	2O ₂ (100%)
6	повітря	28,98	17,1	57,98	2·повітря(100%)
7	NH ₃	17	9,4	25,5	NH ₃ (52,5%)+2NH ₃ (47,5%)
8	H ₂ O	18	9,22	24,5	H ₂ O(64%)+2H ₂ O(36%)
9	CH ₄	16	10,28	29,0	CH ₄ (18,8%)+2CH ₄ (81,2%)
10	H ₂ S	34	11,8	35,5	H ₂ S(95,5%)+2H ₂ S(4,5%)
11	HCl	36,5	13,2	41,5	HCl(86,5%)+2HCl(13,5%)
12	Cl ₂	71	12,5	38,5	Cl(92%)+Cl ₂ (8%)
13	H ₂	2	8,4	21	H ₂ (100%)

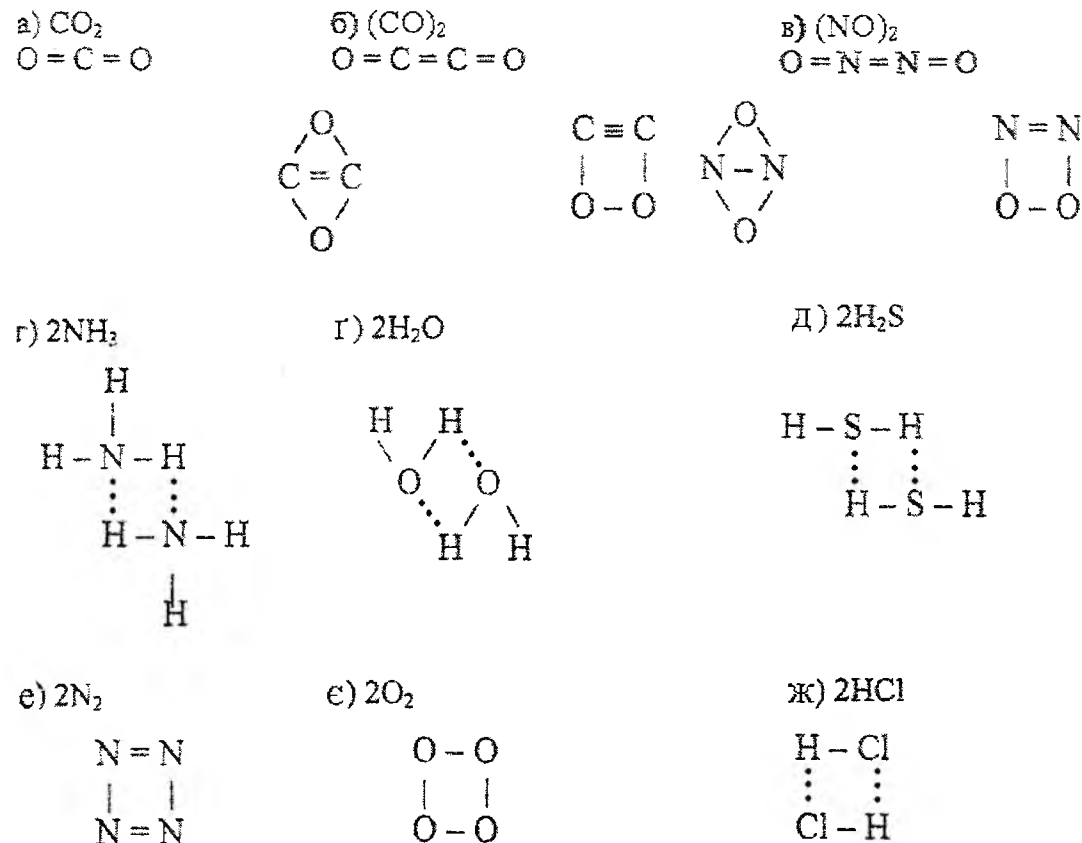


Рис. 2. Схеми структурних зв'язків молекул.

Нітроген, Оксиген, повітря та їх суміш при $T=273,15\text{ K}$ мають димерну структуру:

$$M_{\text{эф}}=2M. \quad (7)$$

Гази NH_3 , H_2O , CH_4 , H_2S і HCl є сумішшю мономолекул та димерів від співвідношення 18,8:81,2 до 95,5:4,5, утворених за рахунок водневих подвійних зв'язків (рис. 2). Їх вміст наведено в табл. 2. Газ Cl_2 за динамічною в'язкістю проявляє себе переважно як моноатомарний [$\text{Cl}(92\%)+\text{Cl}_2(8\%)$]. Особливо поводить себе газ водень: його в'язкість відповідає структурі за ефективною молекулярною масою:

$$M_{\text{эф}}=21\text{H}, \quad (8)$$

але такий результат вимагає додаткових досліджень.

Висновки

1. Динамічна в'язкість газів залежить від їх надмолекулярної структури і є вихідною інформацією для оцінки цієї структури.
2. Динамічна в'язкість однозначно визначає ефективну молекулярну масу.
3. У науковий обіг введено означення ефективної молекулярної маси як середньої між молекулярною масою моно- і поліструктурою молекул газу.

Література

1. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. – Киев: Наукова думка, 1987. – 230 с.
2. Стефанюк Б.М. Статическая вязкость воздуха // Вестник Кемеровского госуниверситета. – Кемерово: КемГУ, 2005. – №3 (23) – С. 66 – 68.
3. Стефанюк Б.М., Стефанюк Я.Б. Об устойчивости аэрозолей, загрязняющих атмосферу // Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, правовые, экономические и социальные аспекты [Текст]: Труды II Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, г. Новокузнецк, 4-6 октября 2006 г. / НФИ КемГУ. – Новокузнецк, 2006. – С. 79 – 80.
4. Стефанюк Б.М. Структура воды и осветление шламовых вод физико-электрическим способом // Современная технология разработки месторождений полезных ископаемых. – Новокузнецк:

СибТИУ, 1988. – С. 51 – 53.

5. Новиков Г.И. Основы общей химии. – М.: Высшая школа, 1988. – 431 с.
6. Чайлдс У. Физические постоянные. Справочное пособие для студентов вузов (пер. с англ.). – М.: Госиздатфизмат. лит., 1961. – 95 с.
7. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. – М.: Наука, 1987. – 840 с.
8. Викторов ММ. Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты. – Л.: Химия, 1977. – 300 с.
9. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача. – М.: Энергоиздат, 1981. – 416 с.
10. Ривкин С.Л., Александров А.А. Термодинамические свойства воды и водяного пара. Справочник. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 80 с.
11. Метан. Коэффициенты динамической вязкости и теплопроводности. ГС ССД 94-96 – М.: Госком СССР по стандартам, 1986. – 17 с.

Стефанюк Б.М. – викладач.

Стефанюк Я.Б. – викладач.

Рецензент

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

А.О. Шийчук

Спектральні перетворення барвників під час взаємодії з речовинами, що містять поліїони (огляд)

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

Дана стаття є оглядом літературних даних, які стосуються взаємодій барвників із поліаніонами. Барвники, які зазвичай є йонами, здатні взаємодіяти із речовинами, що несуть заряд протилежного знаку, ніж знак заряду барвника. З протийонами полімерної будови барвники зазвичай утворюють нековалентні сполуки – солі-аддукти полімерів і барвників, комплексні сполуки, колоїдні системи тощо. Внаслідок таких взаємодій відбувається зміна оптичних властивостей барвника – спектри поглинання та люмінесценції чистого барвника відрізняються від спектрів систем барвник-полііон. Оптично це сприймається як зміна кольору. Явище широко застосовується в біологічних дослідженнях та хемічній аналізі.

Ключові слова: катйонні барвники, поліаніони, родаміни, тіазини, акридинний жовтий, кристалічний фіолетовий, метиленовий синій, карагінани.

A.O. Shyichuk

Spectral Changes Due to Dye Interactions with Polyion Compounds (Review)

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

The overview concerns scientific data related to interactions of dyes and polyanions. Usually the dyes are ionic particles and are able to interact with particles of the opposite charge. The products of interaction of cationic dyes with polyanions are non-covalent compounds and form salt-like adducts, complex compounds, colloid systems etc. The photochemical properties of the above compounds are different of that of the initial dyes. For instance, both the absorption and luminescence spectra of pure dye and polymer-dye complex are different. Visual consequence is the colour change. This phenomenon is widely used in biological studies as well as in chemical analysis.

Key words: cationic dyes, polyaniones, rhodamines, thiazines, acridine yellow, crystal violet, methylene blue, carraginan.

Стаття постуила до редакції 11.03.2010; прийнята до друку 22.04.2010.

I. Взаємодії аніонних полімерів з барвниками

1. Взаємодії барвників з полііонами вивчаються досить давно, особливо завдяки зацікавленості барвникової промисловості та біологічних дослідників. Важливість виникає з тієї причини, що біополімери, як наприклад, білки або ДНК є полііонами, а їх взаємодії з

барвниками та іншими молекулами малих розмірів є близькими до таких взаємодій синтетичних полііонів [1, 2].

Головною характеристикою взаємодій катйонних барвників з полііонами є зміни в спектрі поглинання (метахромізм), спричинені скупченням молекул барвника біля ланцюга полімеру, що призводить до вимушеного утворення агрегатів барвника внаслідок

підвищеної локальної концентрації останнього. Такий ефект спостерігається також в концентрованих водних розчинах барвника, при цьому інтенсивність його прояву залежить від структури барвника, температури, природи розчинника, присутності полііонів тощо. Існують також інші гіпотези щодо факторів, які спричиняють метахромізм, серед них називають сили ван дер Валса [3], міжмолекулярні водневі зв'язки [4], гідрофобні взаємодії (для випадків, коли розчинником виступає вода) [5], π -електронні взаємодії [6] тощо.

Такий ефект взаємодії є сильнішим, якщо в розчині присутні полііони: агрегація спостерігається уже при концентраціях, менших від 10^{-5} М, хоча в тих же умовах агрегація не спостерігається для чистого розчину барвника. Підвищена тенденція до агрегації в умовах наявності полііонів пояснюється як зменшенням електростатичного відштовхування між молекулами барвника внаслідок частинної нейтралізації з протийонами, носіями яких є полімер, так і впорядковувальною дією полімерного ланцюга, внаслідок чого молекули барвника опиняються в умовах, сприятливих для π -електронних взаємодій [7].

2. Для більшості катйонних барвників у присутності поліаніонів максимум в спектрі поглинання зсувається в бік коротших хвиль, в той час як поглинання мономера падає (рис. 1).

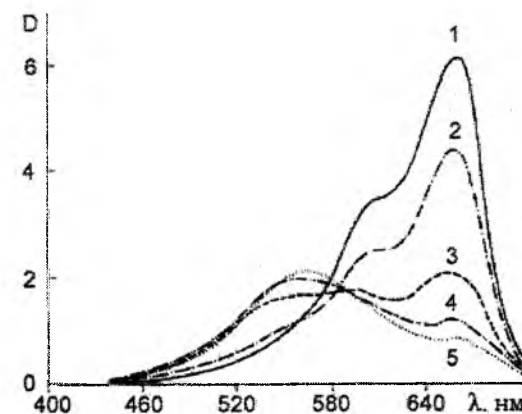


Рис. 1. Спектри системи полістиренсульфонат-метиленовий синій, співвідношення ПСС:МВ: 1 – 0,0; 2 – 0,17; 3 – 0,52; 4 – 0,69; 5 – 1,12.

Нові смуги відносять до димерів, тримерів і вищих агрегатів, які утворюються під час зростання локальної концентрації барвника. З іншого боку, при перевищенні певного вмісту полімеру максимум пересувається назад в довгохвильову ділянку, іноді такий комплекс може поглинати в ділянці хвиль, до 10 нм довших відносно максимуму в «чистому» водному розчині барвника. Такий ефект пояснюється розподіленням молекул барвника вздовж надлишкових ланцюгів полімеру, внаслідок чого ці молекули опиняються далекими одна від одної.

На основі цього ефекту був розроблений спектроскопічний метод визначення кількості аніонних місць у полістиренсульфонаті натрію шляхом титрування з катйонними барвниками (акридинний оранжевий (Acridine Orange) і Піронін G (Pyronine G)) [8, 9]. Схожий метод був застосований для оцінки кількості аніонних місць в ДНК [10, 11], поліакрилової [12] і поліметакрилової [13] кислотах.

3.3 огляду на стехіометрію асоціатів барвник-полімер і взаємодії в системах з різними полііонами запропоновані моделі конфігурації агрегатів (рис. 2).

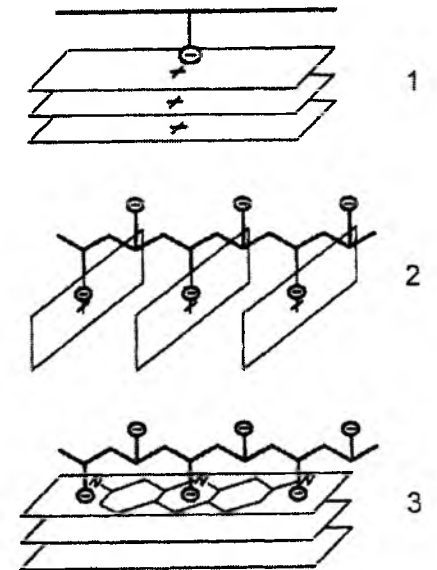


Рис. 2. Схематичне зображення агрегації плоских молекул барвника на аніонному місці поліаніона (1), утворення «солі» катйонами барвника з аніонними групами полімеру (2), агрегації біля синдіотактично розміщених аніонних груп (3).

Емісійні характеристики певних барвників також можуть бути використані для вивчення властивостей полімерів загалом і полііонів зокрема. Так, барвник аурамін О (Auramine O) флюоресцює дуже слабо у водному розчині, натомість, при розміщенні в середовищі, яке не сприяє вільному обертанню фенільної групи, наприклад, у присутності полімеру, флюоресценція помітно зростає. Таким чином, конформаційні [14] та інші внутрішні параметри полімерних молекул [15] можна вивчати з допомогою цього барвника.

4. Використання барвників у біологічній практиці почалося в кінці XIX ст., коли для ідентифікації різних ділянок у тканинах тваринних організмів були застосовані катйонні та аніонні барвники: метиленовий синій (Methylene Blue), метиловий зелений (Methyl Green) та еозин (Eosine). [16]. Тест Грама, впроваджений в 1884 році, ґрунтується на тому, що барвник кристалічний фіолетовий (Crystal Violet)

незворотно фарбує деякі бактерії, залишаючи незабарвленими інших. Саме так бактерії класифікуються на грампозитивні і грамнегативні [17].

5. Катйонні барвники і під сучасну пору застосовуються у різних галузях біології. Забарвлення мікроорганізмів, у поєднанні з флюоресцентною мікроскопією, утворює потужний метод для дослідження будови клітин і тканин, а також для діагностики таких хвороб, як туберкульоз, дифтерія, малярія та ін. [18].

Нуклеїнові кислоти мають сильний кислотний характер завдяки фосфатним складовим (рК ~ 2), в той час як білки є менш кислотними (рК ~ 5) завдяки карбоксильним групам. Таким чином, в межах рН 2-5 тільки нуклеїнові кислоти будуть йонізуватись і поводитись як поліїони, тому катйонні барвники, наприклад, профлавін (Proflavine), акридинової оранжевий (Acridine Orange), і метиленовий синій (Methylene Blue), часто застосовують для забарвлення нуклеїнових кислот в таких умовах з метою відрізнєння їх від білків.

6. Механізм взаємодії барвника і ДНК вважають проникнення плоских молекул барвника внаслідок електростатичних взаємодій з фосфатними групами між парами азотистих основ ДНК [19, 20]. Схема взаємодії барвника Acridine Orange з ДНК показана на рис. 3. Таке проникнення призводить до забарвлення ДНК, після чого її простіше характеризувати, локалізувати, а також кількісно оцінити, та пояснити мутагенну і фармакологічну активність барвників [21]. З іншого боку, така модель пояснює захисний ефект барвників щодо ДНК в умовах наявності в системі збуджених карбонільних компонентів.

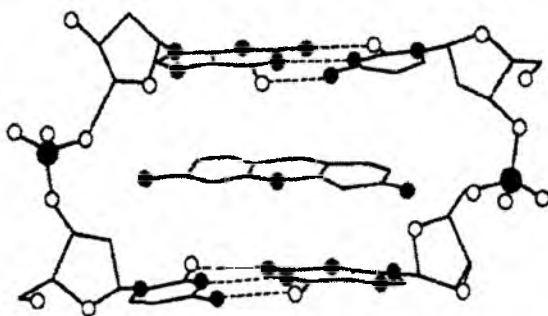


Рис. 3. Схема взаємодії барвника Acridine Orange з ДНК.

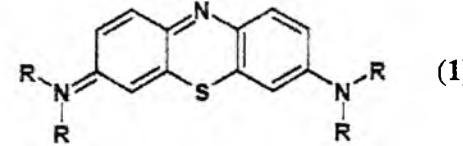
Акридиновий оранжевий (Acridine Orange) також може бути використаний для дослідження змін конфігурації ДНК під час гелевого електрофорезу (рис. 3) [22]. Піронін (Pyronine) і метиловий зелений (Methyl Green) використовуються для розрізнєння ДНК і РНК. Перший селективно фарбує РНК, а другий – ДНК [23]. Етидіум бромід (Ethidium Bromide) і пропідіум йодид (Propidium Iodide) – ще два

барвники, які можуть бути використані для ідентифікації різних видів ДНК [24], а також для виявлення її в гелях [25]. Акридиновий оранжевий (Acridine Orange) [26] і барвники групи «родаміни» (Rhodamines) [27] використовуються для дослідження органел клітин.

7. Ще один клас аніонних полімерів – карагігани (англ. carrageenan) – полісахариди, що містять сульфатні групи, служать внутрішньоклітинним конструкційним матеріалом червоних водоростей, широко використовуються як загусувачі, желатинізатори і стабілізатори в продуктах харчування (добавка E 407 [28, 29]), а також у фармацевтичній та косметичній промисловостях. Серед інших методів визначення караганів та полісахаридів загалом є газова та рідинна хроматографія [30, 31], які потребують гідролізу зразків. Інші методи передбачають осадження аніонних полісахаридів з Барій хлоридом [32], Барій хлоранілатом [33], цетилпіридин хлоридом [34], алкілдиметилбензил-амоній хлоридом [35, 36] і з катйонними барвниками [37-39]. У цих методах поліаніони визначають з осаду гравіметричним або спектрофотометричним, після солюбілізації у відповідному реагенті, методами, або за залишком непрореагованих речовин. Нажаль, техніка осадження не є достатньо зручною для багаторазових поточних кількісних аналізів, так як вона включає центрифугування, витримку (12-60 год.), великі наважки караганів (40 мг – 100 г).

Комплексоутвірні агенти, які утворюють розчинні комплекси з аніонними полісахаридами, використовують для спрощення методів визначення поліаніонів. Наприклад, реакція барвника карбоціаніну (Carbocyanine) з карагіганами призводить до зсуву максимуму поглинання барвника в напрямку довгохвильової ділянки [39]. Цей метод дозволяє швидко визначати кислі полісахариди в малих наважках, але потребує приготування свіжих реагентів перед кожним визначенням. Метод з використанням 2-тіобарбітурової кислоти ґрунтується на її реакції з карагіганами з утворенням комплексу жовтого кольору [40]. Цей метод, незважаючи на його чутливість, не є зручним, так як потребує тривалого нагрівання в барбітуровій кислоті з концентрованою НСІ (цикл нагрівання-охолодження складає до 1 год.). о-Толідин (диметилбензидин) реагує з карагіганами з утворенням фіолетово забарвленого комплексу [41]. Метод складний, так як потребує додавання в систему кожного з трьох необхідних реагентів в певний час і при певному рН. Крім того, проявлення забарвлення займає біля 30 хв. Барвник акридиновий оранжевий приєднується до поліаніонів з одночасним зменшенням інтенсивності флюоресценції [42]. Метод чутливий, але потребує спектрофлюориметра.

8. Є також дуже чутливий ($2 \cdot 10^{-4}$ % гідроколоїдів), швидкий і відтворений метод визначення караганів та інших аніонних полісахаридів з використанням барвника метиленового синього ($R = CH_3$):



Метод ґрунтується на зсуві максимуму поглинання барвника з 610 і 664 нм до 559 нм внаслідок формування розчинного комплексу. Інтенсивність поглинання на 559 нм пропорційна вмісту гідроколоїду. Реакція між карагіганами і метиленовим синім, яка призводила до утворення «синіх нерозчинних грудочок», була вперше виявлена в 1930-х роках [43] і застосована в 1960-х [37] роках для визначення караганів шляхом вимірювання кількості непрореагованого барвника. Принципова різниця цього методу з запропонованим пізніше [29] полягає в розчинності барвник-поліаніонного комплексу, що досягається за рахунок низьких концентрацій реагентів і невеликого надлишку барвника. Завдяки цьому непотрібно застосовувати центрифугування і витримку.

Розчин метиленового синього змінює свій колір з синього на фіолетовий негайно, після додавання карагану завдяки формуванню розчинного комплексу з відмінним від барвника характером поглинання [29]. Утворення такого комплексу виявляється в зростанні поглинання на 559 нм і в зменшенні поглинання чистого барвника на 610 і 664 нм (рис. 4).

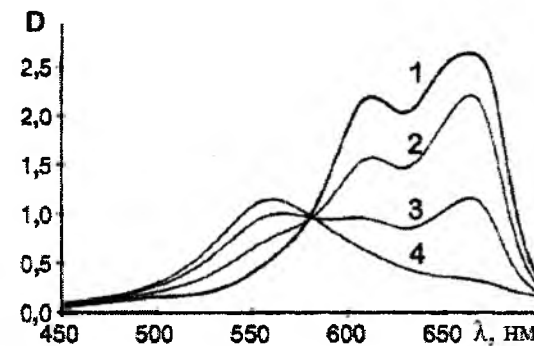


Рис. 4. Спектри барвника метиленовий синій (1) і його комплексу з карагіганом (2), (3), (4): вміст карагану $(0,6-2,0) \cdot 10^{-3}$ %.

Поглинання на 559 нм (D_{559}) зростає лінійно в міру додавання λ-карагану (Lactarin MV406) до концентрації $1,6 \cdot 10^{-3}$ % [29]. При збільшенні вмісту полімеру крива залежності виходить на насичення, можливо, в зв'язку з повним вступанням барвника в реакцію [29]. Лінійність залежності D_{559} від вмісту карагану (коefficient кореляції 0,997) полегшує визначення полімеру. Невідомі концентрації полімеру можна

встановлювати за побудованою один раз калібрувальною кривою. Результати відтворюються. Колір комплексу є досить стабільним, оптична густина при 559 нм D_{559} зменшується лише на 1,5 % через 7 год.

9. З огляду на те, що карагігани застосовуються в широкому розмаїтті продуктів, включно з такими, які містять високі концентрації кислоти, можна припустити, що ці полімери присутні в частково гідролізованій формі. Результати досліджень свідчать, що гідролізований караган Lactarin MV406 має майже таку ж кольорову реакцію з метиленовим синім, як і негідролізований.

Комплекси з метиленовим синім формують лише ті з водорозчинних полімерів, які несуть негативні заряди, наприклад, сульфоновмісні ι -, λ -, κ -карагігани, карбоксилвомісні алгірати, карбоксиметилцелюлоза, ксантан, гуаран. Такий висновок не є випадковим, так як для мукополісахаридів, білків, нуклеїнових кислот і поліметафосфатів саме аніонні групи є відповідальними за зв'язування барвника [44-47]. Поліаніони виявляють різну реакційну здатність щодо метиленового синього, але лінійність залежності оптичної густини D_{559} від вмісту полімеру так чи так присутня. За методом найменших квадратів отримується емпіричний coefficient кореляції $R \geq 0,993$. Метод придатний для полімерів, для яких є можливість побудувати калібрувальну лінію за зразками, які мають аналогічну до досліджуваного зразка структуру. Реакційна здатність караганів щодо метиленового синього зростає в ряду κ -, ι -, λ -караган, що узгоджується зі зростанням вмісту в них сульфогруп. Караган структурно близький до таких сульфополісахаридів як фуцеларан, фукоїдан, іридофісан, фуноран, гіпнеан, екстракт еухеуми, а також смоли менш відомих червоних алгас [38, 48-51]. Тобто всі ці полімери можливо теж утворюють комплекси з метиленовим синім. Попередні дослідження підтверджують можливість виявлення таким методом мікрокількостей сульфовмісного полісахариду гепарину.

10. Малосульфований агар виявляв слабку активність, в той час як злегка карбоксильований лектин давав кольорові реакції з барвником. Нейтральні полісахариди на зразок смоли кошачиних бобів (англ. locust bean), гелану, гуарану, пропіленглікольалгірату і гідроксипропілцелюлози не утворюють метахромічних комплексів з метиленовим синім. Цікавим є порівняння реакційної здатності алгірату і пропіленглікольалгірату щодо метиленового синього. Алгірати виявляють високу спорідненість щодо катйонних барвників, а естери їх карбоксильних груп з пропіленгліколем уже не мають аніонних місць і, як наслідок, інертні до катйонних барвників. Таке саме заміщення

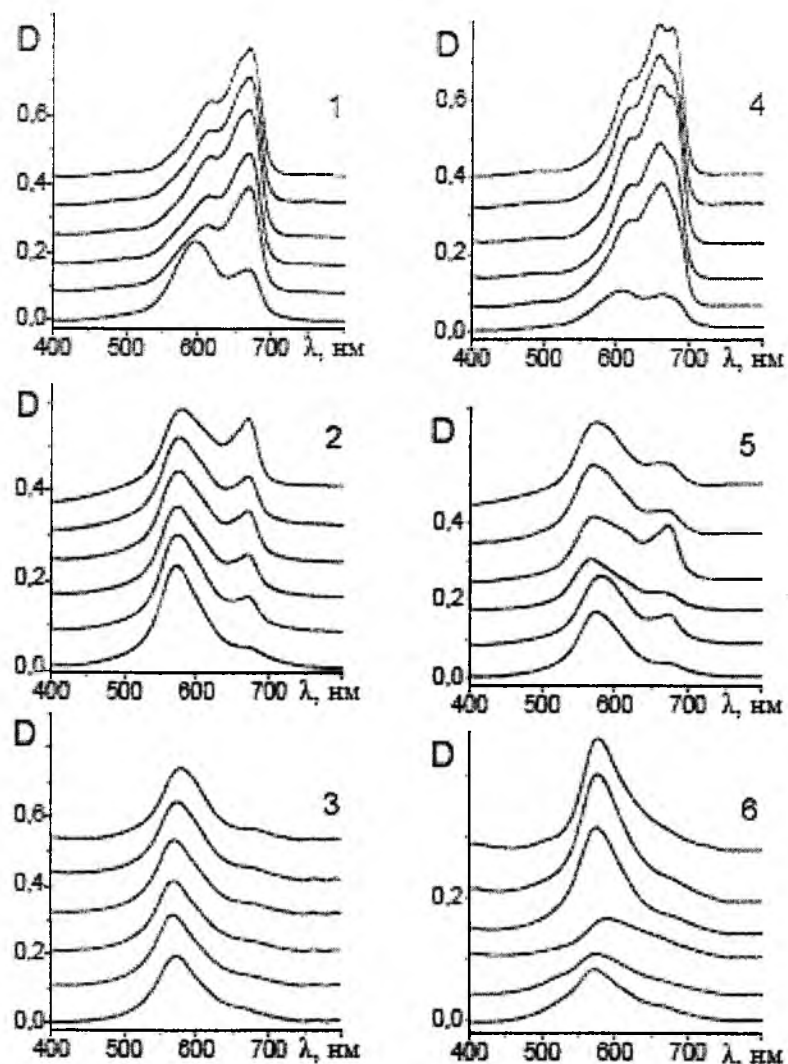


Рис. 5. Спектри свіжоприготовлених дисперсій (1, 2, 3) та дисперсій після 18 год. старіння (4, 5, 6) Lap (1, 4), Kун (2, 5) та FH (3, 6) з барвником метиленовим синім.

інтенсивність смуги, яка відповідає мономерам (поглинання з низькою інтенсивністю на 608 нм), зростає, а також переміщається до дещо довших хвиль (625 нм).

Спостерігається розширення цієї смуги аж до 700 нм. Смугу можна вважати сумарним поглинанням кількох різновидів барвника, у тому числі мономерів, оточених оболонкою з мінливою полярністю, а також розпорощених J-агрегатів. Нова смуга 476 нм може бути спричинена новими формами H-агрегатів, або продуктами розкладання барвника.

Здатність Thn перетворюватися на радикальні різновиди підтверджено в роботах [102-104]. Радикальні перетворення ароматичних амінів, що каталізуються глинами, були одними з найбільш досліджуваних реакцій, пов'язаних з глинами [105, 106]. Слід зазначити, що поглинання з низькою інтенсивністю в ділянці малих довжин хвиль з'явилося в дисперсіях смектитів з найвищою густиною поверхневого заряду (FH). Деякі схожі сліди були виявлені також у спектрах системи Thn-Kун при низькому вмісті

барвника (Рис. 5 (5)). Можливо, поверхня з високою густиною поверхневого заряду не забезпечує достатню адсорбційну активність для великих катіонів барвника навіть за умов, що всі неорганічні катіони замінені катіонами барвника. Тому адсорбція катіонів тіоніну на поверхні з високою густиною поверхневого заряду може призводити до напружень між катіонами в адсорбованих агрегатах, що призводить до їх дестабілізації. Дестабілізація катіонів може призводити до вищої реакційної здатності тіоніну, включно з руйнуванням хромофорної системи. Наприклад, це може призводити до утворення катіон-радикалів, як це часто спостерігається для ароматичних амінів на глинах [106, 107]. Збільшена реакційна здатність і дестабілізація катіонних барвників на глинистій поверхні вже спостерігалась для більш реакційноздатних ціанінових барвників [108, 109]. Крім того, катіони ціанінових барвників розкладалися особливо добре на поверхнях силікатів з високою густиною поверхневого заряду, будучи при тому інертними і навіть

стійкими на поверхнях з низькою густиною поверхневого заряду [109].

Обмін йонами і агрегація катіонних барвників у дисперсіях з глинами – процеси майже миттєві і завершуються раніше, ніж завершується змішування барвника і суспензії глини. Тому катіони барвників не можуть бути адсорбовані гомогенно на всій поверхні частинки, вони займають лише її частину. Катіони барвника формують «острівці» з агрегатів, що частково вкривають частинки, поверхня яких має незадіяні ділянки [100]. Неоднорідне формування агрегатів барвника на сльоді вже було доведено безпосередньо за допомогою атомносилової мікроскопії [110]. Може бути і так, що значення локальної концентрації катіонів барвника на поверхнях глин є якоюсь певною величиною, яка не завжди залежить від кількісного співвідношення глина-барвник. Тому, в деяких випадках, розміри і типи агрегатів не надто залежали від вмісту барвника в системі, бо агрегація мала місце при надзвичайно малих кількостях барвника, наприклад 0,01 ммоль/г.

Цікаво, що в системах Thn-Lap, Thn-FH вплив виду глини не спостерігалися взагалі. Шаруваті силікати подібної структури впливали на оптичні властивості барвника цілком по-різному. Тоді як низькозарядна Lap пригнічувала агрегацію барвника, високозарядна FH спричиняла утворення великих агрегатів, і, можливо, руйнування барвника.

На рис. 6 та 7 приведені видимі спектри систем, які містять ВВ41, сорбований, відповідно, на монтморилоніті і бентоніті [56].

Водні суспензії монтморилонітів стійкі, коли вміст ВВ41 є відносно невеликим, менше ніж 25% катіоно-обмінної ємності (КОЄ). У міру зростання кількості барвника суспензії прагнуть осісти і повністю седиментуються, коли вміст барвника перевищує 150% КОЄ. Частинки бентоніту, натомість, флокулюють уже через декілька хвилин після контакту з розчином барвника, незалежно від концентрації останнього. Тому всі спектри були записані негайно після змішування барвника з глиною, тобто до утворення «грудочок».

Криві на рис. 6 та 7 розташовані таким чином, щоби відповідати гіпотезі про те, що барвник спочатку адсорбується на поверхні силікатів – дві глини ілюструють подібну адсорбційну поведінку щодо утримування молекул ВВ41. Адсорбція барвника супроводжується утворенням H-агрегатів (тримерів і димерів), про що свідчать піки в ділянці 528 нм для монтморилоніту і 535 нм для бентоніту, обидва знаходяться в ділянці значно менших довжин хвиль (так званий «блакитний зсув»), порівнянно з піком барвника (608,5 нм) Присутність цього піку при більшому вмісті барвника вказує на наявність неадсорбованого барвника [56].

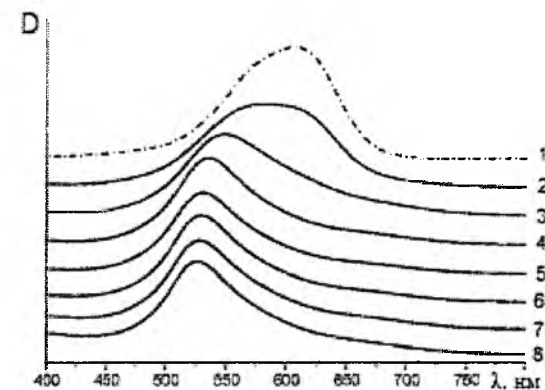


Рис. 6. Спектри поглинання ВВ41, сорбованого на монтморилоніті за кількістю барвника в системі (ммоль на 100 г глини): 1 – 0; 2 – 333,3; 3 – 166; 4 – 125; 5 – 100; 6 – 90; 7 – 40; 8 – 16,6.

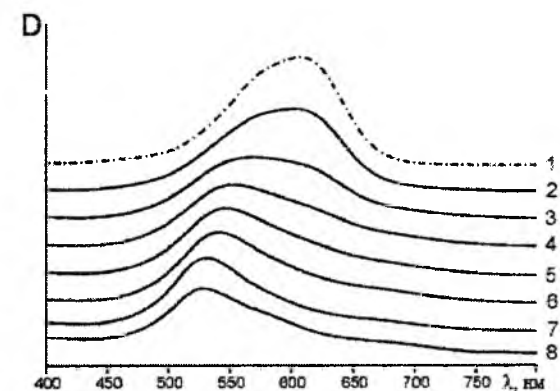


Рис. 7. Спектри поглинання ВВ41, сорбованого на бентоніті за кількістю барвника в системі (ммоль на 100 г глини): 1 – 0; 2 – 333,3; 3 – 166; 4 – 125; 5 – 100; 6 – 90; 7 – 40; 8 – 16,6.

π-Електронні взаємодії молекул барвника між собою (внаслідок високої локальної концентрації барвника на поверхні частинки глини), так само як і взаємодії між катіонним барвником і електронною парою атома Оксигену глини з утворенням агрегатів барвника [62, 111], можуть призводити до реорганізації великої π-орбіталі барвника, що може бути причиною зміни характеру поглинання.

Висновки

1. Катіонні барвники здатні взаємодіяти із аніонами та поліаніонами, перш за все, завдяки електростатичному притяганням. Таке притягання сприяє збільшенню локальної концентрації барвника в околі аніонних груп і подальшої агрегації молекул барвника. Також можуть утворюватися солі-аддукти полімерів і барвників, комплексні сполуки, колоїдні системи тощо.

2. Внаслідок таких взаємодій відбувається зміна фодоадсорбційних та фотоемісійних характеристик барвника. Це проявляється у змінах спектрів поглинання та люмінесценції – появою нових смуг або зникненням уже присутніх,

змінами інтенсивності тих чи інших максимумів тощо. Візуально це сприймається як зміна кольору.

3. Описане явище має широке застосування у біологічних дослідженнях для забарвлення та ідентифікації тканин, клітин, мікроорганізмів тощо.

4. У хемічних дослідженнях дане явище застосовується, в основному, із аналітичною метою.

5. У випадку взаємодій барвників із глинами мікропластинки останніх координують

молекули барвника на своїй поверхні, внаслідок чого молекули агрегуються. Це підтверджено дослідженнями структури утворених комплексів за допомогою X-променевої дифрактометрії.

6. Стосовно взаємодій барвників із полімерними аніонами важко узагальнити хемізм процесу, так як кожна інша пара поліаніон-барвник будуть мати свої особливості. Можна стверджувати, що утворення комплексів відбувається за рахунок відносно слабких, нековалентних взаємодій, часто важливими є стеричні фактори.

Література

1. Miguel G. Neumann, Marcio J. Tiera, The Use of Basic Dyes as Photochemical Probes // Química Nova, 16 (4), 1993, 280-287.
2. Lerman L.S. // J. Mol. Biol., 1961, 3, 18.
3. Robinson B.H., Löffler A., Schwarz G. // J. Chem. Soc. Faraday I, 1973, 69, 56.
4. Rohatgi K.K., Singhal G.S. // J. Phys. Chem., 1965, 70, 1695.
5. Mukerjee P., Ghosh K. // J. Am. Chem. Soc., 1970, 92, 6419.
6. Vitagliano V., Ortona O., Parrili M. // J. Phys. Chem., 1978, 82, 2819.
7. Lerman L. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1963, 49, 94.
8. Vitagliano V., Constantino L. // J. Phys. Chem., 1970, 74, 197.
9. Vitagliano V., Constantino L., Zagar A. // J. Phys. Chem., 1973, 77, 204.
10. Bradley D.F., Falsenfeld G. // Nature, 1959, 184, 1920.
11. Constantino L., Liquori A.M., Vitagliano V. // Biopolymers, 1964, 2, 1.
12. Vitagliano V. // Chemical and Biological Applications of Relaxation Spectrometry, E. Wyn Jones (Ed.), D. Riedel, Dordrecht, 1975, 437-466.
13. Barone G., Crescenzi V., Quadrifoglio F., Vitagliano V. // Ric. Sci., 1966, 36, 503.
14. Chu D.-Y., Thomas J.K. // ACS Symp. Ser. 358 (Photophys. Polym.), 434, 1987.
15. Prieto N.E., Martin C.R. // J. Electrochem. Soc., 1984, 131, 751.
16. Gurr E., Anaud N., Unni M.K., Ayyanagar N.R., Applications of Synthetic Dyes to Biological Problems // The Chemistry of Synthetic Dyes, K. Venkataraman (Ed.), Vol. VII, Academic Press, New York, 1974, 277-351.
17. Hugo W.B., Russel A.D. // Pharmaceutical Microbiology, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1977, 5.
18. Kawamoto F. // Lancet, 1991, 337, 200.
19. Armstrong R.W., Kurucsev T., Strauss V.P. // J. Am. Chem. Soc., 1970, 92, 3174.
20. Neidle S., Berman H. // Progr. Biophys. Mol. Biol., 1983, 41, 43.
21. Lambert B., Le Pecq J.-B., Pharmacology of DNA Binding Drugs // DNA-Ligand Interactions From Drugs to Proteins, W. Guschelbauer and W. Saenger, Eds., NATO ASI Series, A: Life Sciences Vol. 137, Plenum Press, 1987, 141-157.
22. Bustamante C. // Ann. Rev. Biophys., Biophys. Chem., 1991, 20, 415.
23. Rosenkrans H.S., Bendich A. // Biophys. Biochim. Cytol., 1958, 4, 663.
24. Paoletti C., Le Pecq J.-B. // Methods Enzymol., 1971, 21-D, 255.
25. Guttman A., Cooke N., Anal. Chem., 1991, 63, 2028.
26. Lynch R.M., Fogarty K.E., Fay F.S. // J. Cell. Biol., 1991, 112, 385.
27. Ratinaud M.H., Leprat P., Julien R. // Cytometry, 1988, 9, 206.
28. wikipedia.org.
29. Helena S. Soedjak, Colorimetric Determination of Carrageenans and Other Anionic Hydrocolloids with Methylene Blue // Analytical Chemistry 1994, 66, 4514-4518.
30. Glück U., Thier H.-P. // Z. Lebensm. Unters. Forsch. 1980, 170, 272-279.
31. Voragen A.G.J., Schols H.A., Pilnik W. // Prog. Food Nutr. Sci. 1982, 6, 379-385.
32. Hansen P.M.T., Whitney E.M. // J. Dairy Sci. 1960, 43, 175-186.
33. Graham H.D. // J. Dairy Sci. 1966, 49, 1102-1108.
34. Graham H.D. // J. Food Sci. 1968, 33, 390-394. Publishing Corp.: New York, 1959.
35. Smith F., Montgomery R. // Chemistry of plant gums and mucilages; Rheinhold Publishing Corp.: New York, 1959.
36. Graham H.D., Thomas L.B. // J. Food Sci. 1962, 27, 98-105.

37. Graham H.D. // J. Food Sci. 1960, 25, 720-730.
38. Graham H.D., Thomas L.B. // J. Food Sci. 1961, 26, 365-372. 379-385.
39. Yabe Y., Ninomiya T., Tatsuno T., Okada T. // J. Assoc. Off. Anal. Chem. 1991, 74, 1019-1022.
40. Anderson W., Bowtle W. // Analyst 1974, 99, 178-183.
41. Graham H.D. // J. Dairy Sci. 1972, 55, 1675-1682.
42. Cundall R.B., Phillips G.O., Rowlands D.P., Analyst 1973, 98, 857-862.
43. Ewe G.E. // J. Am. Pharm. Assoc. 1930, 19, 568-570.
44. Balasz E.A., Szirmai J.A. // J. Histochem. Cytochem. 1958, 6, 278-289.
45. Klotz I.M. // The Proteins. Chemistry, Biological Activity, and Methods; Neurath H., Bailey K., Eds.; Academic Press Inc.: New York, 1953; Vol. I, part B, 727-806.
46. Swift H. // The Nucleic Acids, Chemistry and Biology, Chargaff E., Davidson, J. N., Eds.; Academic Press Inc.: New York, 1955, Vol. 11, 51-92.
47. Wiame J.M. // J. Am. Chem. Soc. 1947, 69, 3146-3147.
48. Clingman A.L., Nunn J.R., Stephen A.M., // J. Chem. Soc. 1957, 197-203.
49. Jones J.K.M., Smith F. // Adv. Carbohydr. Chem. 1949, 4, 243-291.
50. Nunn J.R., von Holdt M.M. // J. Chem. Soc. 1957, 1094-1097.
51. Painter T.J. // Can. J. Chem. 1960, 38, 112-118.
52. Graham H.D. // J. Dairy Sci. 1969, 52, 443-448.
53. Kleckner J., Rearick N., Thomson W.A.B. // J. Food Sci. 1977, 42, 252-254.
54. L. Kass, G.L. Harrison, C. Lindheimer // Biotech. Histochem. 77 (2002) 201.
55. L. Kass, J. // Histotechnology 11 (1988) 10.
56. Maria Roulia, Alexandros A. Vassiliadis, Interactions between C.I. Basic Blue 41 and aluminosilicate sorbents // Journal of Colloid and Interface Science 291 (2005) 37-44.
57. Grauer Z., Grauer G. L., Yariv S., J. // Chem. Soc. Faraday Trans 1 83, 1685 (1987).
58. Cenens J., Schoonheydt R. A. // Clays Clay Miner. 36, 214 (1988).
59. Gessner F., Schmitt, C. C., Neumann M. G., // Langmuir 10, 3749 (1994).
60. Miyamoto N., Kawai R., Kuroda K., Ogawa M. // Appl. Clay Sci. 16, 161 (2000).
61. Rytwo G., Nir S., Crespín M., Margulies L. // J. Colloid Interface Sci. 222, 12 (2000).
62. Arbeloa F. L., Chaudhuri R., López T. A., Arbeloa I. L. // J. Colloid Interface Sci. 246, 281 (2002).
63. Bujdák J., Iyi N., Hrobáriková J., Fujita T. // J. Colloid Interface Sci. 247, 494 (2002).
64. Juang R. S., Wu F. C., Tseng R. L. // Environ. Sci. Technol. 18, 525 (1997).
65. Ramakrishna K. R., Viraraghavan T. // Water Sci. Technol. 36, 18 (1977).
66. Ito K., Kuwabara M., Fukunishi K., Fujiwara Y. // J. Imaging Sci. Technol. 40, 275 (1996).
67. Ito K., Kuwabara M., Fukunishi K., Fujiwara Y. // Dyes Pigment. 34, 297 (1997).
68. Nir S., Undabeytia T., Yaron-Marcovitch D., El-Nahhal Y., Polubesova T., Serban C., Rytwo G., Lagaly G., Rubin B. // Environ. Sci. Technol. 34, 1269 (2000).
69. Sawhney B. L., Singh S. S. // Clays Clay Miner. 45, 333 (1997).
70. Margulies L., Rozen H., Stern T., Rytwo G., Rubin B., Ruzo L. O., Nir S., Cohen E. // Arch. Insect Biochem. 22, 467 (1993).
71. Yamaguchi Y., and Hoffmann H. // Colloids Surf., A 121, 67 (1997).
72. Lagaly G. // Clays Clay Miner. 30, 215 (1982).
73. Boyd S. A., Mortland M. M., Chiou C. T. // Soil Sci. Soc. Am. J. 52, 652 (1988).
74. Cancela G. D., Taboada E. R., Huertas F. J., Laguna A. H., Rasero F. S. // Clays Clay Miner. 44, 170 (1996).
75. Dekany I., Farkas A., Regdon I., Klumpp E., Narres H. D., Schwuger M. J. // Colloid Polym. Sci. 274, 981 (1996).
76. Lee J. F., Mortland M. M., Chiou C. T., Kile D. E., Boyd S. A. // Clays Clay Miner. 38, 113 (1990).
77. Stul M. S., Uytterhoeven J. B. // J. Chem. Soc. Faraday I 71, 1396 (1975).
78. Mitchell I. V., Pillared Layered Structures: Current Trends and Applications. // Elsevier, Amsterdam, 1990, and references therein.
79. Chattopadhyay S., Traina S. J. // Langmuir 15, 1634 (1999).
80. Jacobs K. Y., Schoonheydt R. A. // J. Colloid Interface Sci. 220, 103 (1999).
81. Chernia Z., Gill D. // Langmuir 15, 1625 (1999).
82. Cione A. P. P., Neumann M. G., Gessner F., J. // Colloid Interface Sci. 198, 106 (1998).
83. Neumann M. G., Gessner F. // Encyclopedia of Surface and Colloid Science (A. Hubbard, Ed.), Dekker, New York, 2002.
84. Mermut A. R., Layer Charge Characteristics of 2 : 1 Silicate Clay Minerals // CMS Workshop Lectures, Vol. 6, The Clay Minerals Society, Boulder, CO, 1994, and references therein.
85. Bujdák J., Komadel P. // J. Phys. Chem. B 101, 9065 (1997).

86. Czimerová, J. Bujdák, A. Gáplovský, The aggregation of thionine and methylene blue dye in smectite dispersion // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 243 (2004) 89–96.
87. S. Yariv, D. Lurie // *Isr. J. Chem.* 9 (1971) 537.
88. J. Bujdák, N. Iyi, Y. Kaneko, R. Sasai // *Clay Miner.* 38 (2003) 561.
89. J. Bujdák, M. Janek, J. Madejová, P. Komadel // *Clays Clay Miner.* 49(2001) 244.
90. G. Chen, J. Pan, B. Han, H. Yan // *J. Dispers. Sci. Technol.* 20 (1999) 1179.
91. P.T.Hang, G.W.Brindley // *ClaysClayMiner.* 18(1970)203.
92. Y. Kaneko, N. Iyi, J. Bujdák, R. Sasai, T. Fujita // *J. Colloid Interface Sci.* 269 (2004) 22.
93. M. Pospíšil, P. Čápková, H. Weissmannová, Z. Klika, M. Trchová, M. Chmielová, Z. Weiss // *J. Mol. Model.* 9 (2003) 39.
94. P. Čápková, P. Malý, M. Pospíšil, Z. Klika, H. Weissmannová, Z. Weiss // *J. Colloid Interface Sci.* 277 (2004) 128.
95. Z. Klika, H. Weissmannová, P. Čápková, M. Pospíšil // *J. Colloid Interface Sci.* 275 (2004) 243.
96. M.J.T. Estévez, F.L. Arbeloa, T.L. Arbeloa, I.L. Arbeloa // *Langmuir* 9 (1993) 3629.
97. A.K. Ghosh, P. Mukerjee // *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 6408.
98. Z. Klika, *Sborník vědeckých prací // VŠB-TUOstrava* 2 (1979) 53.
99. F.J.C. Rossotti, H. Rossotti // *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 930.
100. J. Bujdák, N. Iyi, T. Fujita // *Clay Miner.* 37 (2002) 121.
101. M.G. Neumann, C.C. Schmitt, F. Gessner // *J. Colloid Interface Sci.* 177 (1996) 495.
102. M. Ferreira, A. Harriman // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 73 (1977) 1085.
103. U. Hempelmann, T. Dorfmueller // *J. Mol. Liq.* 48 (2–4) (1991) 261.
104. R. Yang, C.M. Ruan, W.L. Dai, J.Q. Deng, J.L. Kong // *Electrochim. Acta* 44 (1999) 1585.
105. A.H. Gemeay, A.S. EL-Sherbiny, A.B. Zaki // *J. Colloid Interface Sci.* 245 (2002) 116.
106. S. Yariv, H. Cross (Eds.), *Organo-Clay Complexes and Interactions // Marcel Dekker Inc., New York,* 2002, p. 463 (Chapter 9).
107. C.C. Ainsworth, B.D. McVeety, S.C. Smith, J.M. Zachara // *Clays Clay Miner.* 39 (1991) 416.
108. J. Bujdák, N. Iyi, J. Hrobáriková, T. Fujita // *J. Colloid Interface Sci.* 247 (2002) 494.
109. J. Bujdák, N. Iyi, T. Fujita // *Colloids Surf. A.* 207 (2002) 207.
110. S.S. Ono, H. Yao, O. Matsuoka, R. Kawabata, N. Kitamura, S. Yamamoto // *J. Phys. Chem. B* 103 (1999).
111. S. Yariv, A. Nasser // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1990) 1593.
112. Шийчук А.О. Спектральні зміни під час адсорбції барвника Basic Blue 41 на поверхні частинок каоліну і бентоніту // *Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія «Хімія».* – 2008. – Випуск V. – С. 28 – 30.
113. Шийчук А.О., Сіренко Г.О. Спектральні зміни при адсорбції барвника basic blue 41 на поверхні алюмосилікатів // *Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія «Хімія».* – 2008. – Випуск VI. – С. 24 – 27.
114. Шийчук А.О., Сіренко Г.О. Вплив структури алюмосилікатів на спектральні характеристики адсорбованих молекул барвника катіонний синій 41 // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2008. – Т. 9. – № 4. – С. 865–868 (http://www.nbu.gov.ua/Portal/natural/PhKhTT/2008_1_4/0904-35.pdf).
115. Шийчук А.О., Сіренко Г.О. Спектральні зміни катіонного барвника метиленовий синій під час взаємодії із карбоксиметилцелюлозою // *Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, Серія «Хімія».* – 2009. – Випуск VII. – С. 33–37.
116. Шийчук А.О., Сіренко Г.О. Спектральні зміни барвника катіонний синій 41 під час взаємодії із карбоксиметилцелюлозою // *Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія «Хімія».* – 2009. – Випуск VIII. – С. 4–12.
117. Шийчук А.О., Сіренко Г.О. Спектральні зміни барвників катіонний синій 41 та метиленовий синій під час їх взаємодії із карбоксиметилцелюлозою // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2009. – Т. 10. – № 4. – С. 185-194.

Шийчук А.О. – магістрант кафедри теоретичної та прикладної хемії.

Рецензент

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

ФІЗИКА І ХЕМІЯ ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА

УДК 661.68:667.633.222.6

Н.Є. Шолух, Ю.П. Кудюков, Є.А. Ржецький

Взаємодія компонентів органосилікатного лакофарбового матеріалу з поверхнею твердого тіла

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

Досліджено взаємодія компонентів органосилікатного лакофарбового матеріалу з поверхнею твердого тіла, що фарбується. Показано, що покриття на основі органосилікатної композиції, яке нанесено на поверхню бетону, цегли та інших будівельних матеріалів, має високі фізико-механічні показники. Це викликано наявністю в лакофарбовій композиції органічних компонентів, що містять аміногрупи, карбоксильні групи та інші реакційноздатні групи, які утворюють ковалентні та водневі зв'язки з поверхневими групами.

Ключові слова: лакофарбовий матеріал, органосилікатна композиція, фізико-механічні показники, ковалентний зв'язок, водневий зв'язок.

N.Ye. Sholukh, Yu.P. Kudyukov, Ye.A. Rzhetsky

The Interaction of the Components of Organosilicate Dyeing Lacquer Material and Surface of Solid State

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

The interaction of the components of organosilicate dyeing lacquer material and the dyed surface of solid state has been studied. It has been shown that lacquering coats on the basis of organosilicate composition vanished on the surface of concrete, brick, plasters, asbestocement and other construction materials have high physical and mechanical characteristics. It was caused by the presence in the dyeing lacquer construction of organic components which contain amine groups, carboxylic groups and other to form covalent and hydrogen bonds with the compounds of the dyed surface.

Key words: dyeing lacquer material, organosilicate composition, physical and mechanical characteristics, covalent bond, hydrogen bond.

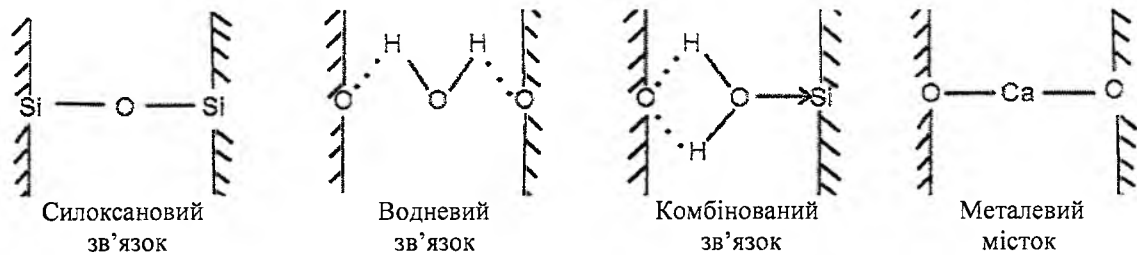
Стаття поступила до редакції 19.03.2010; прийнята до друку 12.04.2010.

Вступ

Органосилікатні лакофарбові композиції (ОСЛК) широко застосовуються для обробки фасадів та інтер'єрів при будівництві нових, ремонті старих і реставруванні історичних будівель та споруд. Такі композиції являють собою дисперсну систему, яка внаслідок комплексу хемічних і фізичних процесів має адгезію і здатна отверджуватися, при цьому

покриття утворює єдину структуру з пофарбованою поверхнею [1, 2].

З'єднання між собою поверхонь твердофазних елементів лакофарбової композиції, підкладки і полікремнієвих утворень в єдину структуру відбувається за допомогою силосанового, водневого та комбінованого воднево-донорно-акцепторного зв'язку, а також через металічний місток на основі йонсорбції [3]:

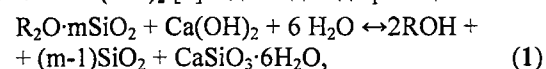


Взаємодія силікатної лакофарбової композиції з різноманітними оксидами, що входять до складу поверхневих шарів твердого тіла, відбувається наступним чином. Частина рідкого скла всмоктується в матеріал поверхні через його пори, і, активізуючи компоненти цього матеріалу, взаємодіє з ним, утворюючи нові зв'язки. Це, в свою чергу, органічно зв'язує поверхню, що фарбується з плівкою лакофарбової композиції, в результаті чого отримується міцне покриття [4].

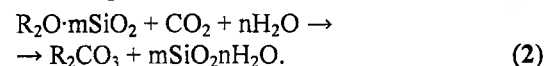
У вапняному тиньку в основному містяться карбонат кальцію, гідрат оксиду кальцію і кристалічний кремнезем. Рідке скло швидко реагує з гідратом оксиду кальцію тиньку та уповільнено з карбонатом кальцію, але і в цьому випадку досягається міцний зв'язок рідкого скла з поверхнею.

За [5] найбільш атмосферостійкі покриття отримують під час нанесення силікатних композицій на основи, які містять вільне гашене вапно, наприклад, на поверхню свіжоукладеного бетону, цементного або вапняного тиньку. У складі цементного тиньку містяться гідрати оксиду кальцію, двокальцієвого силікату, трикальцієвого алюмінату, фериту кальцію та кристалічний кремнезем тощо. Всі ці сполуки здатні вступати в хемічну реакцію з рідким склом. Процес взаємодії рідкого скла з матеріалом поверхні, що фарбується, є складним, довготривалим і таким, що забезпечує міцний зв'язок [4]. У вапняному тиньку в основному містяться: карбонат кальцію, гідрат оксиду кальцію і кристалічний кремнезем. Рідке скло швидко реагує з гідратом оксиду кальцію тиньку та дещо уповільнено з карбонатом кальцію, але і в цьому випадку досягається міцний зв'язок рідкого скла з поверхнею, що фарбується.

Частина рідкого скла може реагувати з вільним $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [6] відповідно до реакції:



інша – з CO_2 :



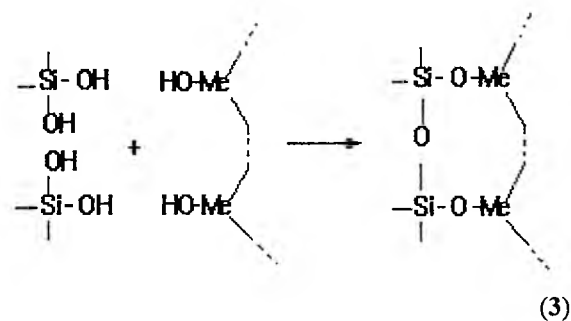
Припускається, що кремнегель зв'язується з йонами кальцію. У свою чергу, вільний луг або його карбонати взаємодіють з наповнювачами ОСЛК.

Таким чином, адгезійна міцність кремнійорганічного покриття на поверхні бетону, цегли (силікатної, глиняної), тиньку, азбесто-

цементу та інших будівельних матеріалів повинна бути достатньо високою, що й спостерігається в дійсності.

Наявні в органосилікатній композиції вільні карбоксильні групи можуть взаємодіяти з вільними катйонами лужних і лужноземельних металів і, таким чином, зв'язувати плівку з підкладкою, покращуючи адгезію, і з пігментами та наповнювачами, підвищуючи атмосферостійкість [7].

Цінною властивістю рідкого скла є його здатність до взаємодії з гідратованою поверхнею металів і скла за схемою:



Для поліпшення адгезійних властивостей плівки, її еластичності, зміни макроструктури (наприклад, пористості) тощо в силікатні лакофарбові композиції вводять добавки (модифікатори).

У присутності зв'язуючого агента утворюються ковалентні зв'язки між органічною та неорганічною фазами, що забезпечує покриття високі бар'єрні та механічні властивості [8].

Модифікуючи рідке скло, шляхом введення в композицію компонентів, які містять полярні групи (наприклад, $-\text{NH}_2$), або використовуючи зовнішні модифікатори олігомерного (мономерного) типу, що містять такі самі групи, уявляється можливим отримувати лакофарбові матеріали з високою водостійкістю покриттів. Молекули аміносполук спроможні орієнтуватися атомом нітрогену до гідроксильних груп кварцу $-\text{Si}-\text{OH} \cdots \text{NH}_2-\text{CH}_2-\dots$, утворюючи водневі зв'язки. Роль зовнішніх модифікаторів можуть виконувати отверджувачі та інші цільові добавки до лакофарбових композицій.

Мета роботи полягала у тому, щоби дослідити фізико-механічні властивості розробленої [9] органо-неорганічної лакофарбової композиції на основі натрієвого рідкого скла, модифікованого триетилтетраміном.

I. Результати та обговорення

Покриття на основі розробленої ОСЛК [9] мають високу адгезію до поверхонь твердих тіл. Це забезпечується ван-дер-Вальсовими силами (орієнтаційні, дисперсійні, індукційні, водневі) та утворенням хемічних зв'язків (ковалентного, йонного) між функціональними групами сполук поверхні, що фарбується, та лакофарбового матеріалу. Молекули триетилтетраміну орієнтуються атомом нітрогену до гідратованої поверхні матеріалу, що фарбується, і спроможні утворювати водневі зв'язки.

Модифікування натрієвого рідкого скла аміносполуками дозволяє отримати лакофарбові композиції з покриттями, що мають високу водостійкість (табл. 1).

Результати дослідження динаміки втрати маси, розробленої ОСЛК, під час обробки водою показали (табл. 2), що дана лакофарбова композиція втрачає 8% маси протягом 4 год. Це пов'язано, ймовірно, з утворенням у пігментованій плівці низькомолекулярних сполук, які змиваються після обробки лакофарбової композиції водою. Загальна втрата маси

лакофарбової композиції за 4 доби не перевищує 11%.

Крім того, промивну воду досліджували на наявність в ній слідів аміну. Якісний аналіз показав на відсутність їх у промивній воді. Для підтвердження цих результатів провели аналіз промивної води методом тонкошарової хроматографії. Хроматограма зразка досліджуваної води підтверджує відсутність триетилтетраміну в промивній воді. З цього випливає, що триетилтетрамін міцно пов'язаний в композиції і не вимивається з неї. Таким чином, розроблену ОСЛК можна вважати безпечною для навколишнього середовища.

У лакофарбову композицію входить каучуковий латекс СКД-1С. Підвищення водостійкості покриття відбувається за рахунок протікання тривимірної окисної полімеризації каучуку. При цьому амін являється прискорювачем окисної полімеризації каучуку і, вбудовуючись в його структуру, ущільнює структуру лакофарбового покриття. Таке покриття більш стійке до процесів адсорбції та поглинання вологи із зовнішнього середовища і має високі показники властивостей (табл. 3).

Таблиця 1

Порівняльні фізико-механічні показники лакофарбових композицій на основі рідкого скла та покриттів на їх основі

Найменування показника	Зразок 1	Зразок 2
колір	Білий	Білий
укривистість висушеної плівки, $\text{г}/\text{м}^2$, не більше	400	210
міцність плівки під час згину, мм, не більше	20	3
твердість покриття за методом маятника, ум. од.	0,50	0,36
стійкість плівки фарби до статичної дії води за 293 К, год.	10	не менше 24

Зразок 1 – фарба силікатна ГОСТ 18958;

Зразок 2 – лакофарбова композиція на основі натрієвого рідкого скла, модифікованого триетилтетраміном.

Таблиця 2

Динаміка втрати маси плівки ОСЛК на основі натрієвого рідкого скла, модифікованого триетилтетраміном під час обробки водою

Маса фарби з підкладкою, г	Маса фарби, г	Маса фарби з підкладкою після обробки водою, г	Маса фарби після обробки водою, г	Маса фарби, що перейшла у воду, г	Маса фарби, що залишилася на підкладці, %	Час обробки фарби водою, год.
8,6588	0,1598	8,6454	0,1464	0,0134	92	4
8,2238	0,1461	8,2111	0,1334	0,0127	91	8
6,0632	0,1242	6,0510	0,1120	0,0122	90	24
8,5380	0,1292	8,5241	0,1153	0,0139	90	48
8,5812	0,1468	8,5645	0,1301	0,0167	89	72
6,1095	0,1130	6,0971	0,1006	0,0124	89	96

Таблиця 3

Властивості покриттів ОСЛК на основі натрієвого рідкого скла, модифікованого триетилентетраміном

Найменування показника	Зразок 1	Зразок 2
міцність плівки під час згину, мм, не більше	10	3
стійкість плівки фарби до статичної дії води за 293 К, год.	18	не менше 24

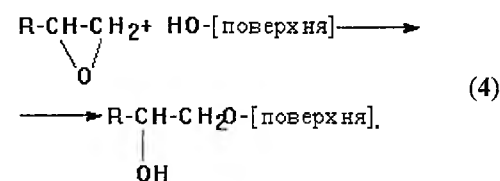
Зразок 1 – ОСЛК без додавання каучукового латексу;
Зразок 2 – ОСЛК з додаванням 5% каучукового латексу.

Таблиця 4

Фізико-механічні показники покриттів ОСЛК на основі натрієвого рідкого скла, модифікованого триетилентетраміном, до складу якого входить дієфір малеїнової кислоти

Найменування показника	
укривистість висушеної плівки, г/м ² , не більше	210
міцність плівки під час згину, мм, не більше	15
твердість покриття за методом маятника, ум. од.	0,47
стійкість плівки фарби до статичної дії води за 293 К, год.	не менше 48

Епоксидні групи, що утворилися під час оксидативної полімеризації каучукового латексу, спроможні взаємодіяти з поверхнею, що фарбується, з утворенням ковалентних зв'язків:



Як показали експериментальні дані (табл. 4), при введенні естерів у ОСЛК підвищується водостійкість покриття. Це відбувається за рахунок утворення карбоксильних груп, які взаємодіють з вільними катйонами лужних і лужноземельних металів і, таким чином, зв'язують плівку з підкладкою, покращуючи адгезію, та з пігментами та наповнювачами, підвищуючи атмосферостійкість.

Були проведені випробування розробленої лакофарбової композиції на довговічність покриттів. Випробування проводили в кліматичній камері установи фірми «Ханау» протягом 50 циклів (кожен цикл складав 8 год.). Випробування показали на високу довговічність розроблених та модифікованих покриттів.

Висновки

1. Покриття на основі органо-неорганічної лакофарбової композиції (ОСЛК) мають високі фізико-механічні показники, що пов'язано з наявністю в композиції триетилентетраміну, молекули якого можуть орієнтуватися атомом нітрогену до гідроксильних груп кварцу, утворюючи водневі зв'язки. Також триетилентетрамін являється прискорювачем окисної полімеризації каучукового латексу, що входить до складу ОСЛК і сприяє ущільненню структури лакофарбового покриття.

2. При введенні естерів у ОСЛК підвищується водостійкість покриття. Карбоксильні групи, що утворюються в процесі гідролізу, можуть взаємодіяти з вільними катйонами лужних і лужноземельних металів і, таким чином, зв'язувати плівку з підкладкою, покращуючи адгезію, з пігментами та іншими наповнювачами, підвищуючи атмосферостійкість.

3. Каучуковий латекс СКД-1С, що входить до складу ОСЛК, утворює при оксидній полімеризації різні оксигеновмісні групи (карбоксильні, альдегідні, гідроксильні, епоксидні), які можуть взаємодіяти з триетилентетраміном і з поверхнею, що фарбується, з утворенням ковалентних зв'язків.

Література

1. Сычев М.М. Твердение вяжущих веществ. - Л.: Стройиздат, 1974. – 80с.
2. Григорьев П.Н., Матвеев М.А. Растворимое стекло. - М.: Промстройиздат, 1956. – 443с.
3. Карасев К.И., Яблоко Б.М. Силикатные и цементные краски в отделке зданий. М.: Стройиздат, 1966. – 72с.
4. Климова Е.А., Барцевский Ю.А., Жилкин И.Я. Силикатные краски (получение, свойства и применение). - М.: Издательство литературы по строительству. –1968. –86с.
5. Хичервич М.И. и др. Строительные материалы. М.: Стройиздат, 1970.- 367с.

6. Агафонов Г.И., Одоляницкая В.С., Ицко Э.Ф. и др. Неорганические покрытия на основе растворов силикатов щелочных металлов // Лакокрасочные материалы. – 1985, -№4. – С. 44-48.
7. Китайчик Ф. Силикатные фасадные краски: состав и строение // Лакокрасочные материалы и их применение. 2008, №5. – С.22-28.
8. Zubtlewicz M., Gnot W. Антикоррозионные лакокрасочные материалы нового поколения // Лакокрасочные материалы и их применение. 2005, №6. – С.7-11.
9. Королькова Н.Е. Фасадні органосилікатні фарби на основі модифікованого натрієвого рідкого скла // Хімічна промисловість України, 2004. - №3. – С. 3- 5.

Шолух Н.Є. – асистент кафедри технології високомолекулярних сполук Інституту хемічних технологій.

Кудюков Ю.П. – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри технології полімерів Технологічного інституту.

Ржецький Є.А. – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри загальнохімічних дисциплін Інституту хемічних технологій.

Рецензент

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

М.Ф. Семенюк¹, Г.О. Сіренко², Л.М. Солтис²

Означення ізотропності нано- та мікрошорстких поверхонь твердих тіл під час математичного опису контактних явищ

¹Хмельницький національний університет,

вул. Інститутська, 11, м. Хмельницький, 29016, Україна

²Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

Розглянуто ідеальну сферичну модель ізотропної поверхні. Встановлено, що ідеальна сферична модель в загальному випадку не має місця під час моделювання нано- та мікрошорсткої поверхні ізотропним випадковим полем.

Ключові слова: шорстка поверхня, контактні явища, ізотропна поверхня, анізотропна поверхня, тверде тіло, випадкове поле.

M.F. Semenyuk¹, H.O. Sirenko², L.M. Soltys²

The Definition of Isotropism of Nano- and Microrough Surfaces of Solid States in the Mathematical Description of Contact Phenomena

¹Khmelnitsky National University,

11, Instytutska Str., Khmelnytsky, 29016, Ukraine

²Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

The ideal spherical model of isotropic surface has been considered. It has been determined that the ideal spherical model in general has no place in the modeling of nano- and microrough surface by isotropic random field.

Key words: rough surface, contact phenomena, isotropic surface, anisotropic surface, solid state, random field.

Стаття поступила до редакції 14.04.2010; прийнята до друку 14.05.2010.

Вступ

1. Шорсткість поверхні значно впливає на такі фізико-хімічні контактні явища та процеси, як: корозійну та радіаційну стійкість; теплопровідність; змочування поверхні твердих тіл крапельними рідинами і розтопами металів та полімерів; електрохімічне полірування та травлення; конденсація на поверхні та випаровування з поверхні; кипіння; перегін (сублімація) з поверхні та депергін (конденсація газу або рідини) на поверхню твердого тіла; адсорбція, адгезія, когезія твердих тіл, зчеплення поверхонь; електроконтактні та електрокінетичні явища; електроосмос та електрофорез; розподіл ζ – потенціалу біля поверхонь тощо [1, 2].

2. При описі шорсткої твердої поверхні та розрахунках фактичної площі контакту (ФПК) застосовують моделі поверхні у такому вигляді: набору сфер, розподілених за висотою лінійно або нелінійно [3 – 11]; набору стрижнів, розподілених за висотою лінійно або за законом Гаусса [1, 6, 12 – 14]; набору сфер або циліндрів, рівномірно розподілених на поверхні і таких, що мають однаковий радіус кривини і однакову висоту [15]; конусів [16 – 18]; зрізаних конусів [19]; пірамід [20]; сфер, симетричних клинів, конусів з кутом розхилу $\pi/2$, які мають лінійний, нормальний або Пуассона розподіл за висотою і випадковий розподіл по поверхні [21]; еліпсоїдів [16, 22] тощо. При цьому припускають сталість радіуса або кута при вершині, а закон розподілу висоти нерівностей визначають експериментально за

параметрами шорсткості поверхні. Накладання обмежень на форму виступів віддаляє модель від реальної поверхні. Як засвідчила зйомка топографічної мапи поверхні ряду профілів, реальна форма мікрорізів є далекою від правильної [23, 24].

3. Статистична оцінка шорсткості поверхні [2, 25 – 30]: існують способи опису нано- та мікрошорсткої поверхні, що базуються на використанні 24 параметрів шорсткості і хвилястості [31, 32], які визначаються за профілограмами профілю поверхні та зняті в кількох напрямках.

Параметри статистичної оцінки шорстких поверхонь включають:

- середню (або центральну) лінію профілю Z_1 , вибірковою оцінкою якої є середнє арифметичне відхилення профілю поверхні R_a від базової лінії в межах базової довжини L [25];

- квадрат лінії профілю [2], вибірковою оцінкою якої є середнє квадратичне відхилення профілю поверхні R_q [25];

- функцію автокореляції Z_3 , вибірковою оцінкою в межах базової довжини L є $R_1(\tau)$ [2];

- якщо функція $y=f(x)$ є стаціонарною з нормальним розподілом Гаусса (н.з.р.), то вона повністю характеризує висотні якості профілю поверхні. Тоді розподіл ординат за довжиною профілю поверхні підпорядкований н.з.р. Гаусса [12, 33 – 36], а сам розподіл характеризує щільність ймовірностей нормального розподілу, нормовану щільність ймовірностей нормального розподілу;

- розподіл висот вершин характеризує теоретична та фізична спектральні щільності (степеневі функції щільності) профілю поверхні. Спектральні щільності $S(\omega)$, що відповідають кореляційним функціям розподілу висот вершин, можна визначити за допомогою перетворення Фур'є [2, 12, 33, 37];

- частотні характеристики спектру [33];
- когерентні характеристики спектру [33];

- інші параметри: параметр нахилу нерівностей [2]; параметр гостроверхості (кривини) вершин нерівностей [2]; параметр напрямку нахилу виступів [2]; ширина розподілу (розмах варіювання) ординат профілю; нормалізована (стандартизована) висота нерівностей профілю поверхні за 10 точками (R_z) [25];

- крокові параметри нерівностей поверхні: середній крок нерівностей [25]; середній крок нерівностей за вершинами; середній крок нерівностей за западинами;

- до структурного параметру нерівностей поверхні відносять [1, 2, 25] стандартизовану відносну опорну довжину профілю t_p на рівні p (від R_{max}) перерізу профіля (y % або відносних одиниць від базової довжини L) – опорна крива Аббота [1, 38 – 40];

- відомі спроби створення простого критерію оцінки шорсткості, який би у повній мірі характеризував експлуатаційні властивості поверхні [31, 41]. Так, в [42 – 46] запропонований безрозмірний комплекс Δ^* .

4. Теоретико-ймовірнісні моделі.

Одним із найбільш вагомих факторів, який утруднює математичний опис шорсткості поверхонь твердих тіл, є її нерегулярність, що виникає в результаті фізичних та фізико-хімічних способів обробки та формування поверхонь твердих тіл, яка і викликає необхідність застосування для її опису та аналізу теоретико-ймовірнісних методів [47, 48].

Дослідження шорсткої поверхні методами одновимірних випадкових функцій [49 – 53] базуються на двох припущеннях:

- статистичні характеристики поверхні приймаються рівними статистичним характеристикам профілограми цієї ж поверхні;

- вершини нерівностей вважаються сферичними.

Профілограма вказує на менше число високих піків порівняно з дійсним числом високих вершин на поверхні, тому що профілограма з більшою ймовірністю проходить по схилу виступу поверхні, ніж по вершині. Навіть для грубої поверхні та поверхні, яка отримана різанням з вузькою спектральною функцією, мало ймовірно, що всі нерівності будуть проходити через середню лінію профілю. Як показано в [54], середня висота виступів профілю приблизно на 80% менша середньої висоти виступів поверхні.

Таким чином, перше припущення приводить до помилки при визначенні розподілу висот вершин, кривини і градієнту поверхні: профілограма дає занижені ймовірності високих вершин, кривини у вершинах і середні градієнти.

На цій же підставі крива опорної поверхні доволі неточно визначає площу поверхні на відповідному рівні, тому що певна сума відрізків профілограми являє собою переріз нерівностей поверхні по схилах і, таким чином, непропорційна реальній площі на даній висоті. Ймовірність, що на профілограмі зустрінеться максимальний виступ, дуже мала.

Таким чином, величини параметрів R_{max} та кривої Аббота опорної поверхні визначаються з малою точністю. Друге припущення допускає рівність кривин у напрямках осей, що приводить до похибок у визначенні середньої кривини, головних кривин і відношення головних кривин у вершині мікронерівностей.

Наприклад, завдання визначення головних кривин і відношення головних кривин у вершинах мікронерівностей вирішується таким чином: в двох перпендикулярних напрямках, які відповідають поздовжній і поперечній шорсткостям поверхні, знімаються профілограми, за ними визначаються радіуси кривин у вершинах

мікронерівностей, які і приймаються за головні. Дослідження [55] точності цього методу визначення головних кривин і відношення головних кривин (l) показало, що при відносній похибці при значеннях кута похибки $\psi = 1^\circ, 3^\circ, 5^\circ, 10^\circ$ відношення кривини l міняється від 1 до 0,0004. Так, при $l \geq 0,126$ метод дає задовільні результати. При малому відношенні кривин ($l < 0,126$) із зменшенням l похибка катастрофічно зростає, що веде до непридатності формули для визначення ексцентриситету. Тому, необхідно було знайти метод визначення головних кривин, який не вимагає визначення поздовжнього та поперечного напрямків на поверхні і, таким чином, не був би пов'язаний з кутом похибки ψ .

Для опису статистично однорідної ізотропної поверхні в [56 – 62] при дослідженні поверхні океану при хвилюванні і в [37] при вивченні ізотропної поверхні твердого тіла застосували випадкову функцію для двох змінних $z=z(x,y)$, яка має автокореляційну функцію $R(x,y)$ [37] і допускає її спектральний розклад Фур'є $\Phi(k_x, k_y)$ на гармонійні компоненти k_x, k_y хвильового вектора \vec{k} [37], при цьому характеристики поверхні можна виразити через моменти спектральної щільності (СЩ).

Лонге-Girring отримав співвідношення для щільності піків анізотропної гауссовської поверхні [60, 61], а в [56] розглядає питання про кутові коефіцієнти і градієнти такої поверхні.

Наближені методи отримання характеристик анізотропної поверхні на основі теорій випадкових функцій і з використанням кривої опорної поверхні, а також пов'язані з ними методи розрахунків фактичної площі контакту, оцінки триботехнічних властивостей контактуючої поверхні узагальнені в [22, 31].

Найяк [37] отримав розподіл висот вершин, середню кривину у вершині та градієнт ізотропної поверхні, а також висоти та кривини піків і кутовий коефіцієнт профілограми цієї ж поверхні.

Взагалі, апроксимація $R(x,y)$ функціями визначеного виду [49, 52, 63–66] веде до згрублення випадкового процесу і може бути джерелом похибок при визначенні спектральної щільності розподілу висот вершин. Необґрунтованість подібного підходу показана в [37].

Використовуючи модель випадкового поля шорсткої поверхні і не пов'язуючи її з АКФ якогось певного виду, 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 [54, 55, 67–71] отримано співвідношення для законів розподілення та їх основних параметрів анізотропних поверхонь: щільності ймовірності висот вершин, середньої кривини у вершині

мікронерівностей, градієнту поверхні, повної кривини у вершині, головних кривин і співвідношення головних кривин у вершині мікронерівностей анізотропної поверхні, а також для середньої висоти виступів шорсткої поверхні і щільності плям контакту при сполученні шорсткої поверхні з рівною.

При цьому, з опису топографії анізотропної поверхні як частинний випадок витікали результати для ізотропної поверхні, які для щільності ймовірності висот вершин, середньої кривини мікронерівностей поверхні у вершині та градієнта, приведені до раніше відомих результатів [37], крім того, дослідження фактичної площини контакту за методами опорних кривих і випадкового поля показало, що запропонована в [68] модель опису анізотропної поверхні випадковим полем дає розрахунок ФПК близький до експериментального [72], що дозволяє прийняти цю модель у подальших теоретичних дослідженнях контактних явищ на шорстких поверхнях твердих тіл, як таку, що описує анізотропну шорстку поверхню з високою надійністю та точністю. Тому, необхідно дослідити ізотропність шорсткої поверхні твердих тіл.

I. Теоретична частина

Існує дві точки зору на поняття ізотропності поверхонь: 1) при статистичній оцінці шорстку ізотропну поверхню визначають як поверхню, яка змодельована у вигляді набору сфер [3–11]; 2) у низці робіт [47, 73] розуміють ізотропність в тому смислі, як вона визначена в теорії випадкового поля.

У теорії випадкового поля $z=f(x,y)$ ізотропним прийнято називати поле, автокореляційна функція $R(x,y)$ [37, 68, 74, 75] якого залежить лише від змінної $r=(x^2+y^2)^{1/2}$ і не залежить від полярного кута $\theta=\arctg(y/x)$, а спектральна щільність $\Phi(k_x, k_y)$ [37, 68, 74, 75] залежить тільки від змінної $k \equiv |\vec{k}|$ [29].

За теорією випадкового поля, ізотропна поверхня уявляє собою поверхню, яка змодельована виступами, що відрізняються головними кривинами у вершинах нано- та мікронерівностей (наприклад, що умову задовольняє еліпсоїдна модель), причому розподіл кута повороту виступів є рівномірним [29]. При такому означенні ізотропності на форму нано- та мікронерівностей не накладаються а priori певні обмеження.

Ці два означення ізотропності не є тотожними. Поверхня може бути змодельована набором сфер, а $R(x,y)$ при цьому буде залежати від полярного кута θ .

Нехай H_1, H_2 – головні кривини, а $l=H_1/H_2$ – співвідношення головних кривин [55]. Із

означення ізотропності за ідеальною сферичною моделлю витікає, що для ізотропної поверхні головні кривини та співвідношення головних кривин дорівнюють:

$$EH_1(\varepsilon'_1) = EH_2(\varepsilon'_1); \quad El(\varepsilon'_1) = 1, \quad (1)$$

де E – знак математичного сподівання;

$$\varepsilon'_1 = \frac{z}{\sigma} = \frac{\varepsilon_1}{\sqrt{m_{00}}} - \text{безрозмірна зведена (при-}$$

ведена) висота;

m_{00} – момент нульового порядку спектральної щільності анізотропної поверхні при $p=0, q=0$ [37, 61, 68];

$\sigma = \sqrt{\sigma^2}$, де σ^2 – дисперсія висот вершин нерівностей.

Визначимо ці величини для анізотропної поверхні, яка описується випадковим полем, а потім запишемо отримані співвідношення для ізотропної поверхні.

Нехай $H_1 \geq H_2$. У вершинах мікронерівностей будемо мати [55]:

• для середньої кривини:

$$\bar{H} = -m_{22}^{1/2} t; \quad (2)$$

• для повної кривини:

$$K = m_{22}(t^2 - \rho^2), \quad (3)$$

де m_{22} – момент четвертого порядку спектральної щільності анізотропної поверхні при $p=2, q=2$ [37, 61, 68];

t, ρ, φ – змінні, які пов'язані з $\varepsilon_4 = \partial^2 z / \partial x^2$;

$\varepsilon_5 = \partial^2 z / \partial x \partial y$; $\varepsilon_6 = \partial^2 z / \partial y^2$ співвідношеннями [55, 68, 75].

Використовуючи відоме [55, 76, 77] співвідношення між повною K , середньою \bar{H} і головними кривинами H_1, H_2 для вершин нано- та мікронерівностей отримаємо [55]:

$$\bullet H_1 = \bar{H} - \sqrt{\bar{H}^2 - K} = \bar{H} - m_{22}^{1/2} \rho = -m_{22}^{1/2} t - m_{22}^{1/2} \rho; \quad (4)$$

$$\bullet H_2 = \bar{H} + \sqrt{\bar{H}^2 - K} = \bar{H} + m_{22}^{1/2} \rho = -m_{22}^{1/2} t + m_{22}^{1/2} \rho; \quad (5)$$

$$\bullet l = \frac{H_1}{H_2} = \frac{-t - \rho}{-t + \rho} = \frac{t + \rho}{t - \rho}. \quad (6)$$

Математичні сподівання головних кривин і відношення головних кривин анізотропної поверхні у вершині нано- та мікронерівностей висотою ε'_1 визначається так [55, 76, 77]:

$$\bullet EH_1(\varepsilon'_1) = E\bar{H}(\varepsilon'_1) - \frac{\iiint_V \rho p(\varepsilon'_1, t, \rho, \varphi) dt d\rho d\varphi}{\iiint_V p(\varepsilon'_1, t, \rho, \varphi) dt d\rho d\varphi}; \quad (7)$$

$$\bullet EH_2(\varepsilon'_1) = E\bar{H}(\varepsilon'_1) + \frac{\iiint_V \rho p(\varepsilon'_1, t, \rho, \varphi) dt d\rho d\varphi}{\iiint_V p(\varepsilon'_1, t, \rho, \varphi) dt d\rho d\varphi}; \quad (8)$$

$$\bullet El(\varepsilon'_1) = \frac{\iiint_V \left(\frac{t + \rho}{t - \rho} \right) p(\varepsilon'_1, t, \rho, \varphi) dt d\rho d\varphi}{\iiint_V p(\varepsilon'_1, t, \rho, \varphi) dt d\rho d\varphi}, \quad (9)$$

де об'єм (простір) інтегрування $V_1(t, \rho, \varphi)$ визначається нерівностями [68, 75]:

$$\begin{cases} t < 0 \\ 0 \leq \rho \leq -t \\ 0 \leq \varphi \leq 2\pi. \end{cases}$$

Або ці величини визначаються так [55]:

$$\bullet EH_1(\varepsilon'_1) = E\bar{H}(\varepsilon'_1) - m_{22}^{1/2} \frac{T(\varepsilon'_1)}{p(\varepsilon'_1)}; \quad (10)$$

$$\bullet EH_2(\varepsilon'_1) = E\bar{H}(\varepsilon'_1) + m_{22}^{1/2} \frac{T(\varepsilon'_1)}{p(\varepsilon'_1)}; \quad (11)$$

$$\bullet El(\varepsilon'_1) = \frac{W(\varepsilon'_1)}{p(\varepsilon'_1)}, \quad (12)$$

де функції $T(\varepsilon'_1)$ і $W(\varepsilon'_1)$ визначаються таким чином [55]:

$$\bullet T(\varepsilon'_1) = \frac{m_{00}^{1/2} m_{22}^{5/2}}{4\pi^3 \Delta^{1/2} D} \exp\left[-\frac{\Delta_2 m_{00}}{2\Delta_{12}} (\varepsilon'_1)^2\right] \times \int_{-\infty}^0 \exp(A_1 t^2 + A_7 \varepsilon'_1 t) dt \int_0^{-t} (t^2 - \rho^2) \rho^2 d\rho \times \int_0^{2\pi} \exp[A_4 \rho^2 \cos^2 \varphi + A_5 \rho^2 \cos \varphi \sin \varphi + A_6 \rho^2 \sin^2 \varphi + (A_2 t + A_8 \varepsilon'_1) \rho \cos \varphi + (A_3 t + A_9 \varepsilon'_1) \rho \sin \varphi] d\varphi; \quad (13)$$

$$\bullet W(\varepsilon'_1) = \frac{m_{00}^{1/2} m_{22}^{5/2}}{4\pi^3 \Delta^{1/2} D} \exp\left[-\frac{\Delta_2 m_{00}}{2\Delta_{12}} (\varepsilon'_1)^2\right] \times \int_{-\infty}^0 \exp(A_1 t^2 + A_7 \varepsilon'_1 t) dt \int_0^{-t} (t + \rho)^2 \rho d\rho \times \int_0^{2\pi} \exp[A_4 \rho^2 \cos^2 \varphi + A_5 \rho^2 \cos \varphi \sin \varphi + A_6 \rho^2 \sin^2 \varphi + (A_2 t + A_8 \varepsilon'_1) \rho \cos \varphi + (A_3 t + A_9 \varepsilon'_1) \rho \sin \varphi] d\varphi, \quad (14)$$

де $\Delta, \Delta_{12}, \Delta_1, \dots, \Delta_9$ – визначники [68, 75];

D – щільність вершин [37, 60];

A_1, \dots, A_9 – вирази [68, 75].

Для ізотропної поверхні вирази (13) і (14) набувають такого вигляду [55]:

$$\bullet T(\varepsilon'_1) = \frac{(3C_1)^{1/2}}{(2\pi)^2} \exp[-C_1(\varepsilon'_1)^2] \times \int_{-\infty}^0 \exp\left[-\frac{1}{2}(C_1 t + C_2 \varepsilon'_1 t)\right] dt \times \quad (15)$$

$$\times \int_0^{-t} (t^2 - \rho^2) \rho^2 d\rho \int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{1}{2}\rho^2\right) d\varphi;$$

$$\bullet W(\varepsilon'_1) = \frac{(3C_1)^{1/2}}{(2\pi)^2} \exp[-C_1(\varepsilon'_1)^2] \times \int_{-\infty}^0 \exp\left[-\frac{1}{2}(C_1 t + C_2 \varepsilon'_1 t)\right] dt \times \quad (16)$$

$$\times \int_0^{-t} (t + \rho)^2 \rho d\rho \int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{1}{2}\rho^2\right) d\varphi.$$

Після інтегрування (15), (16) отримуємо:

$$\bullet T(\varepsilon'_1) = \frac{\sqrt{3C_1}}{2\pi} \left[\sqrt{\frac{\pi}{2}} J_4 + 3J_3 \right]; \quad (17)$$

$$\bullet W(\varepsilon'_1) = \frac{\sqrt{3C_1}}{2\pi} \left[\left(\frac{1}{C_1} + 2 \right) J_0 + \varepsilon'_1 \sqrt{\frac{3}{\alpha}} J_1 - 2J_2 + \sqrt{2\pi} J_5 \right], \quad (18)$$

де інтеграли J_0, J_1, \dots, J_5 [37, 55, 68, 75]:

$$\bullet J_0 = \sqrt{\frac{\pi}{2C_1}} \exp\left[-\frac{(\varepsilon'_1)^2}{2}\right] (1 + \operatorname{erf}\beta); \quad (19)$$

$$\bullet J_1 = \frac{1}{C_1} \left\{ \exp[-C_1(\varepsilon'_1)^2] + \beta \sqrt{\pi} \exp\left[-\frac{(\varepsilon'_1)^2}{2}\right] (1 + \operatorname{erf}\beta) \right\}; \quad (20)$$

$$\bullet J_2 = \sqrt{\frac{\pi}{2(1+C_1)}} \exp\left[-\frac{\alpha(\varepsilon'_1)^2}{2(\alpha-1)}\right] (1 + \operatorname{erf}\beta); \quad (21)$$

$$\bullet J_3 = \frac{2}{C_1^2} \left\{ \exp[-C_1(\varepsilon'_1)^2] (1 + \beta^2) + \sqrt{\pi} \exp\left[-\frac{(\varepsilon'_1)^2}{2}\right] (1 + \operatorname{erf}\beta) (\beta^3 + 3\beta/2) \right\}; \quad (22)$$

$$\bullet J_4 = \exp[-C_1(\varepsilon'_1)^2] \int_{-\infty}^0 (t^2 - 3) \times \operatorname{erf}\left(-\frac{t}{\sqrt{2}}\right) \exp\left[-\frac{1}{2}(C_1 t^2 + C_2 \varepsilon'_1 t)\right] dt; \quad (23)$$

$$\bullet J_5 = \exp[-C_1(\varepsilon'_1)^2] \int_{-\infty}^0 t \cdot \operatorname{erf}\left(-\frac{t}{\sqrt{2}}\right) \times \exp\left[-\frac{1}{2}(C_1 t^2 + C_2 \varepsilon'_1 t)\right] dt, \quad (24)$$

де $C_1 = \alpha/(2\alpha - 3)$; $\alpha = m_0 m_4 / m_2^2$; $C_2 = C_1 \sqrt{\frac{12}{\alpha}}$.

Виходячи з виразів (2) – (18) та виразів для $p(\varepsilon'_1)$ і $E\bar{H}(\varepsilon'_1)$ для ізотропної поверхні [55, 68, 75] вирази для математичного сподівання головних кривин і співвідношення головних кривин у вершині нано- та мікронерівностей ізотропної поверхні будуть мати вигляд [55]:

$$\bullet EH_1(\varepsilon'_1) = \sqrt{\frac{m_4}{3}} \times \frac{\left[\frac{\varepsilon'_1}{C_1} \sqrt{\frac{3}{\alpha}} J_0 + \left(\frac{2}{C_1} + \frac{3(\varepsilon'_1)^2}{\alpha} - 2 \right) J_1 - J_3 - \sqrt{\frac{\pi}{2}} J_4 \right]}{\left(\frac{1}{C_1} - 2 \right) J_0 + \varepsilon'_1 \sqrt{\frac{3}{\alpha}} J_1 + 2J_2}; \quad (25)$$

$$\bullet EH_2(\varepsilon'_1) = \sqrt{\frac{m_4}{3}} \times \frac{\left[\frac{\varepsilon'_1}{C_1} \sqrt{\frac{3}{\alpha}} J_0 + \left(\frac{2}{C_1} + \frac{3(\varepsilon'_1)^2}{\alpha} - 2 \right) J_1 + 5J_3 + \sqrt{\frac{\pi}{2}} J_4 \right]}{\left(\frac{1}{C_1} - 2 \right) J_0 + \varepsilon'_1 \sqrt{\frac{3}{\alpha}} J_1 + 2J_2}; \quad (26)$$

$$\bullet El(\varepsilon'_1) = \frac{\left(\frac{1}{C_1} + 2 \right) J_0 + \varepsilon'_1 \sqrt{\frac{3}{\alpha}} J_1 - 2J_2 + \sqrt{2\pi} J_5}{\left(\frac{1}{C_1} - 2 \right) J_0 + \varepsilon'_1 \sqrt{\frac{3}{\alpha}} J_1 - 2J_2}, \quad (27)$$

де $m_4 = 3m_{22} = m_{40} = m_{04}$ – момент четвертого порядку спектральної щільності ізотропної поверхні [37, 75].

Визначимо ці величини для ізотропної поверхні при $\alpha \rightarrow \infty$ за (25) – (27), тоді інтеграли J_4, J_5 приймають вигляд [55]:

$$\bullet J_4 = \exp\left[-\frac{1}{2}(\varepsilon'_1)^2\right] \int_{-\infty}^0 (t^2 - 3) \operatorname{erf}\left(-\frac{t}{\sqrt{2}}\right) \times \exp\left[-\frac{1}{4}t^2\right] dt = \exp\left[-\frac{1}{2}(\varepsilon'_1)^2\right] \times \quad (28)$$

$$\times 2\sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{2}{3} - \frac{\pi}{2\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{2}} \operatorname{arccctg}\sqrt{2} \right);$$

$$\bullet J_5 = \exp\left[-\frac{1}{2}(\varepsilon'_1)^2\right] \int_{-\infty}^0 t \cdot \operatorname{erf}\left(-\frac{t}{\sqrt{2}}\right) \times \exp\left[-\frac{1}{4}t^2\right] dt = -2\sqrt{\frac{2}{3}} \exp\left[-\frac{1}{2}(\varepsilon'_1)^2\right]. \quad (29)$$

Формули для розрахунку математичного сподівання безрозмірних головних кривин і співвідношення головних кривин для ізотропної поверхні набувають вигляду [55]:

• при $\alpha \rightarrow \infty$:

$$\frac{EH_1(\varepsilon'_1)}{\sqrt{m_4}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2}} - \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \operatorname{arccctg}\sqrt{2} = \quad (30)$$

$$= 0,944140745;$$

$$\frac{EH_2(\varepsilon'_1)}{\sqrt{m_4}} = \frac{13}{3\sqrt{\pi}} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2}} + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \operatorname{arccctg}\sqrt{2} = \quad (31)$$

$$= 2,064870367,$$

за (30), (31)

$$El(\varepsilon'_1) = \frac{EH_1(\varepsilon'_1)}{EH_2(\varepsilon'_1)} = 0,457239718 \approx \quad (32)$$

$$\approx 0,457... < 1;$$

• при $\alpha = 1,5$ співвідношення головних кривин дорівнює:

$$El(\varepsilon'_1) = 0,333(3)... < 1. \quad (33)$$

Крім того, проведемо оцінку математичного сподівання $El(\varepsilon'_1)$ за двома формулами: 1) замінюючи у виразах (4) – (6) величини H_1, H_2, K їх математичними сподіваннями, тоді при $\alpha \rightarrow \infty$ будемо мати [55]:

$$El(\varepsilon'_1) \approx \frac{E\bar{H}(\varepsilon'_1) - \sqrt{[E\bar{H}(\varepsilon'_1)]^2 - EK(\varepsilon'_1)}}{E\bar{H}(\varepsilon'_1) + \sqrt{[E\bar{H}(\varepsilon'_1)]^2 - EK(\varepsilon'_1)}} \approx \quad (34)$$

$$\approx 0,600 < 1.$$

2) замінимо в (7) величини H_1 і H_2 їх математичними сподіваннями $EH_1(\varepsilon'_1)$ (10) і $EH_2(\varepsilon'_1)$ (11), тоді при $\alpha \rightarrow \infty$ будемо мати:

$$El(\varepsilon'_1) \approx \frac{EH_1(\varepsilon'_1)}{EH_2(\varepsilon'_1)} \approx 0,458... < 1. \quad (35)$$

Таким чином, ідеальна сферична модель ізотропної поверхні, передбачаючи, що всі вершини нано- та мікрорівностей мають вигляд

сфер, приводить до співвідношення головних кривин $El(\varepsilon'_1) = 1$, а для ізотропної поверхні, змодельованої випадковим полем, отримуємо $El(\varepsilon'_1) = (0,333 - 0,600) < 1$ (рис. 1).

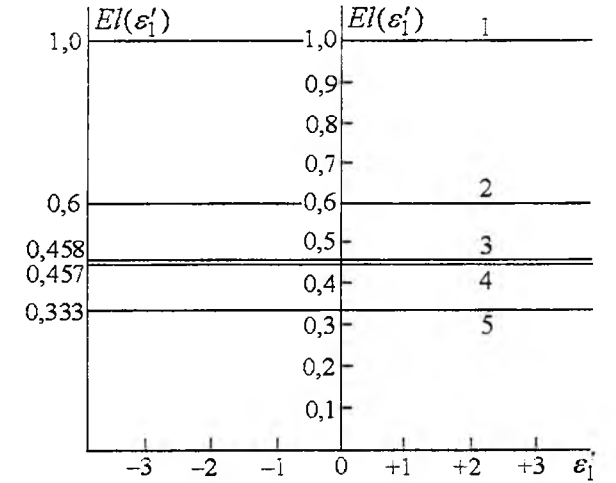


Рис. 1. Залежність математичного сподівання співвідношення головних кривин у вершині від безрозмірної зведеної висоти нано- та мікронерівностей ізотропної поверхні твердого тіла, описаної ідеальною сферичною моделлю (1) та моделлю випадкового поля (2-5) при широкосмужності спектру $\alpha \rightarrow \infty$ (2-4) та $\alpha = 1,5$ (5).

Ці результати доводять, що в моделі шорсткої поверхні у вигляді ізотропного випадкового поля немає місця сферичній моделі. У той же час теорія випадкового поля не відкидає того положення, що окремі вершини ізотропної поверхні можуть мати вигляд сфер, але показує, що всі вершини одночасно не можуть бути сферами.

Величину $El(\varepsilon'_1)$ можна отримати осередненням величин $l_i(\varepsilon'_1)$, де $l_i(\varepsilon'_1)$ – співвідношення головних кривин в i -тій вершині висотою ε'_i . Ясно, що $El(\varepsilon'_1)$ дорівнює одиниці тільки в тому випадку, коли всі $l_i(\varepsilon'_1) = 1$. Так як $El(\varepsilon'_1) < 1$, то ізотропна поверхня, що змодельована випадковим полем, має вершини, для яких $l_i(\varepsilon'_1) < 1$, тобто має місце наявність несферичних виступів.

Висновки

Ідеальна сферична модель в загальному випадку не має місця під час моделювання нано- та мікрорівностей ізотропним випадковим полем, бо завжди, поруч зі сферичними виступами, має місце наявність несферичних виступів. Цей факт необхідно враховувати під час опису фізико-хімічних явищ і процесів, які відбуваються на нано- та мікрорівностях поверхнях твердих тіл.

Література

1. Крагельський І.В. Трение и износ. – М.: Машиностроение, 1968. – 480 с.
2. Мур Д. Трения и смазка эластомеров / Пер. с англ. Г.И. Бродского. – М.: Химия, 1977. – 264 с.
3. Демкин Н.Б. Геометрия и механика контактирования шероховатых тел // Теория трения, износа и проблемы стандартизации. – Брянск: Брянское книжное изд-во, 1978. – С. 274.
4. Демкин Н.Б. Контактное взаимодействие шероховатых поверхностей. – М.: Наука, 1970. – 227 с.
5. Журавлев В.А. К вопросу о теоретическом обосновании закона Амонтона-Кулона для трения несмазанных поверхностей // Журнал технической физики. – 1940. – Т.10. – Вып. 17. – С.1447.
6. Крагельський І.В., Добычин М.Н., Комбалов В.С. Основы расчетов на трение и износ. – М.: Машиностроение, 1977. – 526 с.
7. Archard J.E. Elastic Deformation and the Contact of Surfaces // Nature. – 1951. – Vol.192. – P. 918.
8. Archard J.E. Elastic Deformation and the laws of friction // Proc. Roy. Soc. – 1957. – Ser. A. – Vol.243. – N1233. – P. 190.
9. Greenwood J.A., Williamson J.B.P. Contact of Nominally Flat Surfaces // Proceedings of the Royal Society. – 1966. – Vol.295. – Ser. A., N1442 – P. 300.
10. Longe A.S., Howell H.G. Friction of Elastic Solids // The Proceedings of the Physical Society. – 1954. – Vol.67, N410. – P. 89.
11. Schallamach A. The Load Dependence of Rubber Friction // The Proceedings of the Physical Society. – 1952. – Vol.65B. – P. 647.
12. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров / Пер. И.Г. Арамановича, А.М. Березмана, И.А. Войнштейна и др. – М.: Наука, 1978. – 832 с.
13. Крагельський І.В. Влияние различных параметров на величину коэффициента трения несмазанных поверхностей // Журнал технической физики. – 1943. – Т.13. – Вып. 13. – 145 с.
14. Крагельський І.В. Трение покоя двух шероховатых поверхностей // Известия АН СССР, ОТН. – 1948. – №10. – С. 1621.
15. Rubinstein C. A general theory of the surface friction of solids // Proc. Phys. Soc. – 1956. – Sect. B, Vol.69. – P. 921.
16. Площадь фактического контакта сопряженных поверхностей / П.Е. Дьяченко, Н.Н. Толкачева, Г.А. Андреева, Т.М. Карпова. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 95 с.
17. Joshimoto G., Tsukizoe T. On the Mechanism of wear between Metal Surfaces // Wear. – 1958. – Vol.1, N6. – P. 472.
18. Kubo M., Peklenik J. An analysis of micro-geometrical isotropy for random surfaces structures // Ann. of CIRP. – 1968. – Vol.16. – P. 235.
19. Bowden F.P., Tabor D. The friction and lubrication of solids // Clarendon Press. – Oxford. – 1954. – P. 372.
20. Hisacado T. On the mechanism of Contact between Solid Surfaces (4th report). Surface Roughness Effects on Dry Friction // Bull. ISME. – 1970. – Vol.13, N55 – P. 129.
21. Ling F.F. On Asperity Distributions of Metallic Surfaces // J. of Appl. Physics. – 1958. – Vol.29, N8. – P. 1168.
22. Айнбиндер С.Б., Тюнина Э.Л. Введение в теорию полимеров. – Рига: Зинатне, 1978. – 224 с.
23. Lubricant films in rolling contact of rough surfaces / T.E. Tallian, Y.P. Chui, D.F. Huttenlocher, J.S. Kamenshine, L.B. Sibley, N.E. Sindlinger // Transactions of the ASLE. – 1964. – Vol.7. – P. 109.
24. Thomas T.R. Recent advances in the measurement and analysis of surface micro-geometry // Wear. – 1975. – Vol.33, N2. – P. 205.
25. Дуниин-Барковский И.В., Карташова А.Н. Измерение и анализ шероховатости, волнистости и некруглости поверхности. – М.: Машиностроение, 1978. – 232 с.
26. Назаров Ю.Ф., Шкилько А.М., Тихоненко В.В., Компанец И.В. Методы исследования и контроля шероховатости поверхности металлов и сплавов // ФПП. – 2007. – Т.5. – №3-4. – С. 207 – 216.
27. Прилуцкий В.А. Технологические методы снижения волнистости поверхностей. – М.: Машиностроение, 1978. – 136 с.
28. Трение, изнашивание и смазки: Справочник в 2-х кн. / Под ред. И.В. Крагельского, В.В. Алисина. – М.: Машиностроение, 1978. – Кн. 1: 400 с. – 1979. – Кн. 2: 358 с.
29. Хусу А.П., Виттенберг Ю.Р., Пальмов В.А. Шероховатость поверхностей. Теоретико-вероятностный подход. – М.: Наука, 1975. – 344 с.
30. Friction, Wear, Lubrication. Tribology handbook. Vol. 3 / Edited by I.V. Kragelsky, V.V. Alisin. Mir Publishers, Moscow. Vol. 1: 385 p. (1981). Vol. 2: 281 p. (1981). Vol. 3: 264 p. (1982).
31. Комбалов В.С. Оценка триботехнических свойств контактирующих поверхностей. – М.: Наука, 1983. – 136 с.
32. Комбалов В.С. Состояние и перспективы работ по исследованию влияния шероховатости на фрикционные характеристики пар трения // Трение и износ. – 1980. – Т.1. – №3. – С. 440 – 452.
33. Бендат Дж., Пирсол А. Измерение и анализ случайных процессов / Пер. с англ. Г.В. Матушевского, В.Е. Привальского. – М.: Мир, 1971. – 408 с.
34. Сигорский В.П. Математический аппарат инженера. – К.: Техніка, 1977. – 768 с.
35. Степнов М.Н. Статистическая обработка результатов механических испытаний. – М.: Машиностроение, 1972. – 232 с.
36. Peklenik J. C.I. R.P. Annalen. – 1965. – V. XII. – №3. – S. 3 – 8.
37. Найяк П.Р. Применение модели случайного поля для исследования шероховатых поверхностей // Проблемы трения и смазки. – 1971. – Т.93. – Сер. Ф. – №3. – С. 85-95.
38. Бельый В.А., Свириденко А.И., Петроковец М.И., Савкин В.Г. Трение полимеров. – М.: Наука, 1972. – 204 с.
39. Польшер Г., Майсснер Ф. Основы трения и изнашивание / Пер. с нем. О.Н. Озерского, В.Н. Пальянова. – М.: Машиностроение, 1984. – 264 с.
40. Abbot E.J., Firestone F.A. Specifying surface quality // Mech. Eng. – 1933. – Vol.55. – P. 569.
41. Михин Н.М. Внешнее трение твердых тел. – М.: Наука, 1977. – 222 с.
42. Комбалов В.С. Влияние шероховатости твердых тел на трение и износ. – М.: Наука, 1974. – 112 с.
43. Комбалов В.С. О комплексной оценке шероховатости поверхностей в задачах трения и износа и ее связи с величиной Δ^* // Контактное взаимодействие твердых тел и расчет сил трения и износа. – М.: Наука, 1971. – С. 89.
44. Рыжов Э.В., Рыбицкий В.А., Созин Ю.И., Щеголь Н.И. Исследование качества поверхности при алмазном шлифовании износостойких наплавочных материалов // Трение и износ. – 1982. – Т.3. – №4. – С. 734 – 738.
45. Рыжов Э.В., Рыбицкий В.А., Щеголь Н.И. Математический метод расчета безразмерного комплекса для оценки шероховатости поверхности // Трение и износ. – 1981. – Т.2. – №5. – С. 904 – 907.
46. Рыжов Э.В., Суслов А.Г., Улашкин У.П. Комплексный параметр для оценки состояния поверхности трения // Трение и износ. – 1980. – Т.1. – №3. – С. 436 – 439.
47. Ядренко М.И. Спектральная теория случайных полей. – К.: Вища шк., 1980. – 208 с.
48. Argatov I.I. The theory of elastic nonsaturated contact between rough surfaces // Friction and wear. – 2003. – V.25. – №1. – P. 27 – 34.
49. Рудзит Я.А. Микрогеометрия и контактное взаимодействие поверхностей. – Рига: Зинатне, 1975. – 210 с.
50. Харач Г.М., Экслер Л.И. Об определении характеристик микрогеометрии поверхности со случайной шероховатостью при расчетах трения и износа // Контактное взаимодействие твердых тел и расчет сил трения и износа. – М.: Наука, 1971. – С. 169.
51. Cooper M.G., Mikis V.B., Yovanovich M.M. Thermal contact conductance // International Journal of heat and mass transfer. – 1969. – Vol.12. – P. 279.
52. Whitehouse D.J., Archard J.F. The Properties of Random Surfaces of Significance in the contact // Proceedings of the Royal Soc. – 1970. – Vol.316. – Ser. A. – P. 97-121.
53. Whitehouse D.J., Archard J.F. The properties of random surfaces in contact // Surface Mechanics, Proceedings of the ASME Annual winter meeting. – Los Angeles, Calif. – 1969. – November. – P. 16-20.
54. 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.
55. 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.
56. Лонге-Хиггинс М.С. Статистическая геометрия случайных поверхностей // Гидродинамическая неустойчивость. – М.: Мир, 1964. – С.124 – 167.
57. 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.
58. Longuet-Higgins M.S. On the statistical distribution of the highs of sea waves // J. Marine Research. – 1952. – Vol.11. – N3. – P. 245.
59. Longuet-Higgins M.S. Statistical Properties of a moving waveform // Proc. Cambridge Philos. Soc. – London, 1956. – N52. – P. 234.
60. 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.
61. 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.
62. Longuet-Higgins M.S. The Statistical distribution of the curvature of a random Gaussian surface // Proc. Cambridge Philos. Soc. – London, 1958. – N54. – P. 439.
 63. Рудзит Я.А., Звиедрис А.В. Методические основы определения более сложных статистических характеристик шероховатости // Приборостроение. – Вип. 9. – Рига: Рижский политехнический институт, 1973.
 64. Рудзит Я.А., Кризберг Ю.Я. Расчет вероятностных характеристик микротопографических параметров шероховатых поверхностей, используемых в задачах трения и износа // Трение и износ. – 1982. – Т.3. – №6. – С. 1048 – 1057.
 65. Рудзит Я.А., Одитис И.А., Лининьш О.А. Определение исходных параметров профиля нерегулярной шероховатости // Приборостроение. – Вип. 9. – Рига: Рижский политехнический институт, 1973. – С. 17.
 66. Рудзит Я.А., Одитис И.А. О параметрах нерегулярной шероховатости поверхности // Приборостроение. – Вип. 8. – Рига: Рижский политехнический институт, 1972. – С. 3.
 67. Семенюк Н.Ф. Исследования топографии поверхностей методом случайного поля и разработка расчетных методов оценки фактической площади контакта при трении твердых тел: Дис. ... канд. техн. наук: 05.02.04. – Якутск: Ин-т физико-техн. проблем Севера СО ЯФ АН СССР, 1983. – 149 с.
 68. 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.
 69. 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.
 70. Semenjuk N.F. Entwicklung von Berechnungsverfahren der Reibungs und Verschlei.theorie mit Hilfe des Modells stochastischer Felder: Diss. B an der Technisen Hochschule Zittau. –Zittau, 1991. – 160 s.
 71. Sirenko G., Semenyuk M. Surface Phenomena on Rough Mating Surfaces Modelled by an Anisotropic Random Fields // Abstracts, information and participants Ukrainian-French Symposium << Condensed Matter: Science and Industry. – Lviv, 20-27 February 1993. – Lviv: IPhCS NANU, 1993. – P. 60.
 72. 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.
 73. Khmyl A.A., Dostanko A.P., Anisimovich V.G., Chizhik S.A. Effect of polishing on steel surface roughness and contact performance // Friction and wear. – 1996. – V.18. – №4. – P. 491 – 496.
 74. Сиренко 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.
 75. Сиренко 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.
 76. 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.
 77. Семенюк Н.Ф. Плотность вероятности высот вершин. Характеристики вершин анизотропной шероховатой поверхности // Трение и износ. – 1986. – Т.7. – № 6. – С. 1017 – 1024.

Семенюк М.Ф. – доктор технічних наук, професор, професор кафедри машинознавства.

Сиренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної та прикладної хемії.

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.

ХЕМІЧНИЙ ОПІР МАТЕРІАЛІВ

УДК 620.169: 541.182.3

В.П. Беженар

Кінетика проникнення хлор-йонів у дрібнозернистий бетон при дії порошку полімінеральної калійної руди

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

Приведені результати кінетичних досліджень розподілу хлор-йонів за перерізом цементно-пісочних зразків при 60, 75 і 95%-ній вологості повітря після витримки під шаром порошку полімінеральної калійної руди. Встановлено, що проникнення хлор-йонів у бетон підпорядковано основним закономірностям дифузійної кінетики. Знайдені ефективні коефіцієнти дифузії хлор-йонів у дрібнозернистому бетоні при різній вологості повітря з шару порошку полімінеральної калійної руди, що дозволяє прогнозувати довговічність залізобетонних конструкцій в агресивних умовах калійного виробництва.

Ключові слова: дрібнозернистий бетон, пил полімінеральної калійної руди, кінетика проникнення хлор-йонів, ефективний коефіцієнт дифузії.

V.P. Bezhenar

Kinetics of Chlorine-Ions Penetration in the Fine-Grained Concrete at the Action of Powder of Polyminerale Potassium Ore

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

The results of kinetic researches of distributing of chlorine-ions on the cut of cement-sand samples at 60, 75 and 95% humidity of air after self-control under the layer of powder of polyminerale potassium ore have been resulted. It is set that the penetration of chlorine-ions in the concrete conforms to the basic laws of diffusion kinetics. The effective coefficients of diffusion of chlorine-ions in the fine-grained concrete at different humidity of air from the layer of powder of polyminerale potassium ore that allows to predict durability of reinforced concrete constructions in the aggressive conditions of potassium production have been found.

Key words: fine-grain concrete, powder of polyminerale potassium ore, kinetics of penetrating of chlorine-ions, effective coefficient of diffusion.

Стаття поступила до редакції 15.03.2010; прийнята до друку 08.04.2010.

Вступ

Довговічність залізобетонних конструкцій, які експлуатуються в калійній промисловості залежить, в основному, від швидкості проникання до арматури агресивних хлор-йонів. Раніше [1] було показано, що проникнення йон-хлоридів у бетон при дії пилу натрій хлориду підпорядковано основним законам дифузійної кінетики. Як відомо у цьому випадку швидкість

проникання агресивної речовини до арматури найбільш широко може бути охарактеризована ефективним коефіцієнтом дифузії, визначення якого базується на розв'язанні другого рівняння Фіка при різних граничних умовах [2-5].

I. Експериментальна частина

Лабораторні дослідження були поставлені таким чином, що дифузія хлор-йонів йшла через

одну робочу поверхню взірця і дифузійний потік не досягав протилежної поверхні. В цьому випадку, згідно теорії дифузійної кінетики, розглядається дифузія речовини в «напівбезмежному» тілі, і в кінцевому підсумку розв'язання першого рівняння Фіка є рівнянням виду:

$$C = C_0 - \frac{C_0}{\sqrt{\pi D \tau}} x, \quad (1)$$

де τ – час на протязі якого проходила дифузія;
 x – координата напрямку перпендикулярного поверхні пористого тіла, де відбувається дифузія, при цьому $x = 0$ відповідає точці на поверхні тіла;

C_0 – концентрація солі на поверхні тіла;

D – коефіцієнт дифузії.

При дослідженні процесів дифузії в капілярно-пористих тілах складної структури коефіцієнт дифузії D , замінюють ефективним коефіцієнтом дифузії D^* , який відображає вплив параметрів структури (вільний переріз та звивистість пор) і властивостей поверхні твердої фази на швидкість дифузії.

У відповідності з рівнянням (1):

$$C = C_0 - \frac{C_0}{\sqrt{\pi D^* \tau}} x. \quad (2)$$

Одержаний вираз математично являється рівнянням прямої лінії у відношенні змінних величин C і x . При цьому тангенс кута нахилу кривої до вісі абсцис дозволяє вирахувати коефіцієнт дифузії агресивних йонів у пористому тілі.

З метою визначення швидкості проникнення хлор-йонів у дрібнозернисті бетони з шару порошку полімінеральної калійної руди при різній відносній вологості повітря були виготовлені цементно-піщані взірці розміром 40x40x160 мм (відношення вода:цемент = 0,6) на портланд-цементі. Після твердіння при пропарюванні та зберіганні над водою протягом місяця взірці покривали зі всіх сторін, крім однієї робочої поверхні, епоксидною смолою, видержували під шаром порошку полімінеральної калійної руди протягом тривалого часу в ізольованих від зовнішнього середовища герметичних камерах, в яких за допомогою сульфатної кислоти різної концентрації, підтримувалася відносна вологість повітря 60, 75 і 95%. Дослідження проводили за постійної температури 291±2 К. Через 1, 3, 6 і 12 місяців частину взірців піддавали пошаровому хемічному аналізу, попередньо розпилявши їх алмазним диском на пластівки товщиною 3-5 мм, подрібнивши і просіявши їх.

II. Результати та обговорення

На рис. 1 приведені величини розподілу хлор-йонів при 95% (а), 75% (б) та 60%-вій (в)

вологості повітря від глибини від поверхні за перерізом зразків з дрібнозернистого бетону В/Ц=0,6 при тривалості експерименту 1 міс. (1), 3 міс. (2), 6 міс. (3), 12 міс. (4).

За даними побудовані графіки залежностей $C=f(x)$ (рис. 1). За величиною тангенса кута нахилу кривої до вісі абсцис ($\tan \beta$) визначали ефективний коефіцієнт дифузії (D^*) хлор-йонів за формулою:

$$D^* = \frac{C_0^2}{\pi \tau \tan^2 \beta}. \quad (3)$$

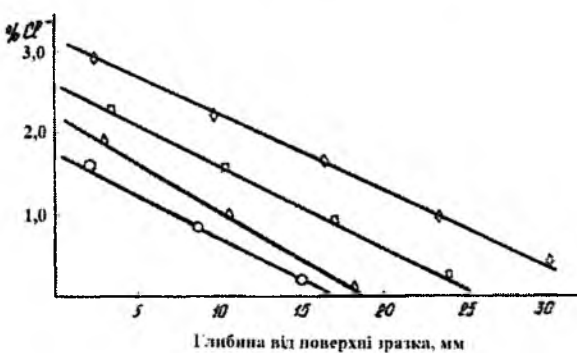
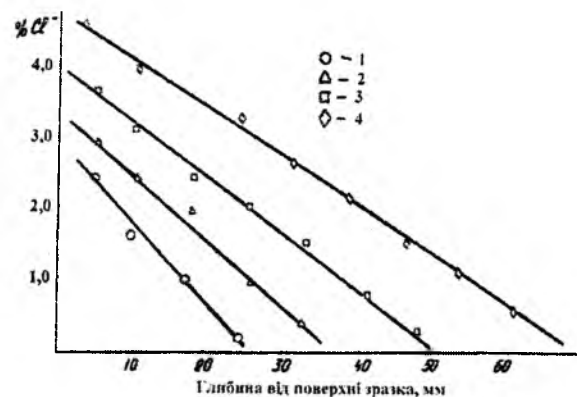


Рис. 1. Розподіл хлор-йонів за перерізом зразків з дрібнозернистого бетону (В/Ц=0,6) при різній вологості повітря з часом дії порошку полімінеральної калійної руди: а) 95%; б) 75%; в) 60%; 1 – 1 міс.; 2 – 3 міс.; 3 – 6 міс.; 4 – 12 міс.

У результаті проведених досліджень одержали значення ефективних коефіцієнтів дифузії хлор-йонів у цементно-піщаних взірцях при 95, 75 і 60% відносній вологості повітря (табл. 1).

Таблиця 1

Значення ефективних коефіцієнтів дифузії хлор-йонів у дрібно-зернистому бетоні (В/Ц = 0,6) з шару порошку полімінеральної калійної руди

Час дифузії, місяці	$D^* \cdot 10^7 \text{ см}^2/\text{с}$ при відносній вологості повітря		
	95%	75%	60%
1	6,69	2,40	1,56
3	4,80	1,12	0,54
6	4,62	1,09	0,53
12	4,54	1,02	0,47

Розрахунок значень ефективних коефіцієнтів дифузії і дані концентрації хлор-йонів на поверхні бетону дає можливість розрахувати час, коли в зоні розміщення арматури концентрація хлор-йонів стає небезпечною з точки зору корозійної стійкості бетону. Згідно літературних даних [6] такою концентрацією вважається 2,2% хлор-йонів від маси рідкої фази бетону. Формула для розрахунку часу, що необхідний для досягнення в арматурі небезпечної концентрації хлор-йонів записується у вигляді:

$$\tau = \frac{x^2}{\pi D^* \left(1 - \frac{C}{C_0}\right)^2}. \quad (4)$$

Користуючись рівнянням (4) визначали час необхідний для того, щоб при різній відносній вологості повітря під дією пилу полімінеральної калійної руди у зоні розміщення арматури на глибині 2,0 см від поверхні бетону було накопичено 2,2% хлор-йонів від маси рідкої фази бетону. Відомо, що при надлишку пилу полімінеральної калійної руди на поверхні конструкції утворюється насичений хлоридно-сульфатний розчин з концентрацією хлор-йонів рівною 14,43%. При здійсненні розрахунків користувалися значеннями ефективних коефіцієнтів дифузії, що одержали при максимальному часі випробувань.

В результаті проведених обчислень знайдено, що при дії полімінеральної калійної руди на дрібнозернисті бетони з В/Ц = 0,6 небезпечна кількість хлоридів, з точки зору корозії арматури, на глибині залягання її 2 см досягає при 95% відносній вологості повітря через 1,5 місяці, при 75% – 6,7 місяці і при 60% – 14,6 місяці.

Висновки

1. Методом пошарової хемічної аналізи встановлено, що проникнення хлор-йонів у дрібнозернистий бетон в умовах дії пилу калійної руди підпорядковано основним закономірностям дифузійної кінетики.

2. Знайдені ефективні коефіцієнти дифузії хлор-йонів у дрібнозернистому бетоні з шару порошку полімінеральної калійної руди, що дозволяє розрахувати час накопичення їх у приарматурному шарі до критично-небезпечної концентрації.

3. Вивчено вплив величини відносної вологості повітря і проникливості захисного шару бетону на швидкість дифузії в нього хлор-йонів в умовах дії на цементно-піщані зразки пилу полімінеральної калійної руди. Показано, що підвищення відносної вологості повітря з 60 до 95% більше ніж у 20 раз збільшує швидкість проникнення в бетон хлор-йонів.

Література

1. Беженар В.П., Алексеев С.Н. Повышение стойкости железобетонных конструкций предприятий калийных удобрений // Бетон и железобетон. – 1983. – №2. – С.23-25.
2. Киселева Е.В. Кинетика гетерогенных химических реакций. Ч.2 вып. I. Диффузионные процессы. – М.: МХТИ имени Д.И.Менделеева, 1969. – 93 с.
3. Райченко А.И. Математическая теория диффузии в приложениях. – К.: Наукова думка, 1981. – 396 с.
4. Милн-Томсон Л.М., Компри Л.Дж. Четырехзначные математические таблицы. – М.: Наука, 1964.
5. Тихонов А.Н., Савмарский А.А. Уравнения математической физики. – М.: Наука, 1977. – 735 с.
6. Кашурников Н.М. Повышение способности бетона защищать арматуру железобетонных конструкций с помощью добавок ингибиторов: Автореф. дис...канд. техн. Наук. – М., 1978. – 23 с.

Беженар В.П. – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хемії.

Рецензент

Курта С.А. – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

О.В. Кузишин¹, Н.В. Ковалишин¹, Х.В. Алмашина²

Біохемія цукрового діабету: 1. Теоретична частина (огляд)

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
буль. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

²Національний медичний університет імені О.О. Богомольця,
проспект Перемоги, 34, м. Київ, 01001, Україна

Робота присвячена проблемі цукрового діабету. Розглянуто історію хвороби, анатомо-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.

Ключові слова: цукровий діабет, глюкоза, інсулін.

O. V. Kuzyshyn¹, N. V. Kovalyshyn¹, Kh. V. Almashyna²

Biochemistry of the Diabetes: 1. Theoretical Part (Review)

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 the problem of diabetes. The background of the disease, anatomical-physiological and biochemical data, function of the glucose in the vital activity of an organism, initiation, epidemiology, classification, clinical symptoms and biochemistry, diagnostics, principles of the medical treatment (diet therapy, insulin therapy, pharmacotherapy) of the diabetes, diabetic angiopathies and neuropathies have been shown.

Key words: diabetes, glucose, insulin.

Стаття поступила до редакції 20.04.2010; прийнята до друку 17.05.2010.

Вступ

На сьогодні значний внесок медична хемія зробила у вивчення розвитку, протікання і лікування цукрового діабету. Цукровий діабет – одна з провідних медико-соціальних проблем. Мільйони людей у всіх країнах світу страждають на це захворювання. Цукровий діабет займає третє місце в світі після серцево-судинних і онкологічних захворювань. За різними джерелами в світі налічується від 120 до 180 млн. хворих діабетом, що складає 2-3% від всього населення планети. За сьогоднішніми прогнозами кожні 15 років очікується двократне збільшення числа хворих.

Актуальність проблеми цукрового діабету зумовлена значною поширеністю захворювання, тим що він є базою для розвитку складних супутніх захворювань та ускладнень, ранньої інвалідності та смертності. Основу їх складають діабетичні мікроангіопатії та нейропатії. У хворих на діабет значний ризик розвитку атеросклерозу та ішемічної хвороби серця. Більше 40% ампутацій нижніх кінцівок є наслідком синдрому діабетичної стопи. Цукровий діабет також є найчастіша причина сліпоты у людей. Все вищезазначене призводить до значних матеріальних витрат, спрямованих на лікування цукрового діабету та його ускладнень. Дослідження розвитку і протікання цукрового діабету має велике значення для одержання нових ефективних лікарських

засобів, опрацювання сучасних методів лікування та створення наукових рекомендацій щодо здорового способу життя людини. Враховуючи соціальну значимість цукрового діабету, в Україні розробили Комплексну програму "Цукровий діабет", яка була схвалена Президентом України у травні 1999 року.

Мета роботи полягала у підборі, аналізі літературних джерел інформації, узагальненні, систематизації матеріалу та в характеристиці хеміко-фізіологічних параметрів, пов'язаних з захворюванням на цукровий діабет, що становить теоретичну частину, та у виконанні експериментальної частини досліджень.

Цій меті підпорядковані такі завдання:

1. Провести дослідження та аналізу літературних джерел інформації, пов'язаних з цукровим діабетом.
2. Розглянути особливості механізмів дії на організм інсуліну та глюкози під час захворювання на цукровий діабет типу 1 і типу 2.
3. Проаналізувати та обґрунтувати зміну хеміко-фізіологічних параметрів, пов'язаних із захворюванням на цукровий діабет.
4. Провести статистичний аналіз результатів вимірювання концентрації глюкози в капілярній крові та інших параметрів крові і сечі хворого на цукровий діабет протягом ~10.000 год.

Методи дослідження. В роботі використані: глюкозооксидазний метод визначення концентрації глюкози в біологічних рідинах, методи статистичної аналізи.

I. Історія хвороби

1. Діабет (лат. diabetes, гр. diabētēs від diabaino – проходити крізь що-небудь) – патологічний стан, який характеризується виділенням великої кількості сечі та певних хемічних речовин, які утворюються в організмі у процесі обміну речовин [45, 100].

2. Термін «діабет» вперше ввів у науковий обіг та лікарську практику грецький лікар **Артей Каппадокійський** (81-138 р. н.д.), який цією назвою підкреслив, що у хворих діабетом спожита рідина не залишається в організмі, а «проходить крізь тіло», виділяючись у великих кількостях з сечею [45, 100].

В описі Артеєм цієї хвороби є ознаки як цукрового так і нецукрового діабету [45, 100].

3. Термін «діабет» входить у назви низки захворювань, які часто етіологічно чи патогенетично не пов'язані один з одним, але загальною ознакою яких є виділення води та інших хемічних речовин з сечею у великих кількостях.

4. Історія хвороби сягає III ст. до н.д. Цукровий діабет відомий з давніх давен. Про

захворювання, яке протікає з виділенням великої кількості сечі, згадується ще у папірусі Еберса (близько 17 ст. до н.д.).

5. У XVIIIст. виявлено солодкий присмак сечі у хворих (англ. лікар Добсон в 1756 р. виявив під час цукрового діабету цукор в сечі). З цього часу діабет називається цукровим.

Лікарські приписи хворим того часу:

- дієта (заміна частини вуглеводів жирами);
- фізичні навантаження.

6. 1841 р. розроблено метод визначення цукру в сечі, пізніше розробили визначення рівня цукру в крові.

7. 1869 р. в Берліні мікроскопічним аналізом підшлункової залози Поль Лангерганс (P. Langerhans) виявив характерні скупчення клітин, названих потому «острівцями Лангерганса». Пізніше Едуард Лагус показав, що в них утворюється секрет, який відіграє значну роль у регуляції травлення. У тварин був спровокований цукровий діабет. Вперше встановлена роль підшлункової залози в патогенезі цукрового діабету Мерінгом (J. Mehring) і О. Мінковським (Oscar Minkowski), які викликали експериментальний цукровий діабет у собак шляхом видалення підшлункової залози.

8. 1901 р. Л.В. Соболев показав, що вироблення протидіабетичної речовини, яка пізніше була названа інсуліном, відбувається в острівцях Лангерганса та встановив зміни в них при цукровому діабеті. Євген Опі (Eugene Opie) показав, що цукровий діабет обумовлений частинним або повним руйнуваннями острівків Лангерганса підшлункової залози.

Наступні 20 років були присвячені пошуку методів виділення острівкового секрету як потенціальних ліків.

9. 1906 р. Georg Ludwig Zueizer досягнув певного успіху в зниженні рівня глюкози в крові собак панкреатичним екстрактом.

10. 1911 – 1912 р.р. Е. Л. Скотт у Чикагському університеті використовує водяний екстракт підшлункової залози для зниження глюкозурії.

11. 1919 р. такого ж успіху досягнув Ізраель Кляйнер в Рокфеллеровському університеті.

12. 1921 р. Представник румунської школи Ніколя Паулеско публікує результати аналітичних досліджень, виконаних у Франції, у лікуванні цукрового діабету екстрактом підшлункової залози.

13. 1921 – 1922 р.р. Фредерик Бантінг і Чарльз Бест в Торонтському університеті вилучили з тканини підшлункової залози інсулін (від лат. insula – острів; первинна назва «айлетін»), котрий у собаки, хворого на цукровий діабет, усував ознаки хвороби. Очистка інсуліну виконана біохеміком Джеймсом Колліном.

14. 1922 р. інсулін використаний для лікування хворої на цукровий діабет людини чотирнадцятилітнього Леонарда Томпсона.

15. 1923 р. Маклауд і Бантінг отримали Нобелівську премію з фізіології та медицини за виділення інсуліну та успішне лікування хворих на цукровий діабет (вчені поділили премію з Бестом та Калліном). Патент на інсулін був проданий Торонському університету за 1\$, після того почалося виробництво інсуліна в промисловому обсязі.

16. 1958 р. Біолог Фредерік Сенгер визначив (дослідження 1945 – 1956 р.р.) точну послідовність амінокислот, з яких утворено молекулу інсуліну (інсулін став першим білком, для якого було повно визначено первинну структуру) – Нобелівська премія з хемії (1958 р.), що дозволило почати хемічний синтез інсуліну.

17. 1960 р. встановлена хемічна структура інсуліну; з інсуліну свині був синтезований людський інсулін.

18. 1979 р. Повний синтез людського інсуліну.

19. 1997 – 1998 р.р. Дороті Кроуфут Ходжкін за допомогою методу X-променевої дифракції визначила просторову будову молекули інсуліна (Нобелівська премія).

1,0-1,5 млн.) і уявляють собою утворення жовтого кольору овальної або круглої форми. Розміри острівців Лангерганса 50 – 500 мкм; на 1 мг тканини залози припадає 10 – 20 острівців. Острівці розташовані по всій товщині залози, але більшість із них містяться в її хвості. Вивідних проток вони не мають. У кожному з острівців міститься від 80 до 200 клітин. Кількість острівців різна у різні вікові періоди, загальна кількість тканини з острівцями складає 0,9 – 3,6 % (у дітей) та 0,9 – 2,7 % (у дорослих) від маси залози. З віком їх кількість поступово зменшується, як і при різних захворюваннях (основним з яких є цукровий діабет). Острівці складаються із клітин різних типів (нараховують до 10 таких типів): гранули β-клітин (60-90 %), α-клітин (15-35 %) – основні типи, які секретують відповідно інсулін та глюкагон; Δ-клітини (2-8 %) – продукують соматостатин; інші клітини становлять до 5% загальної маси і секретують гастрин, панкреатичний поліпептид, ліпокаїн та інші гормони. β-Клітини розташовані переважно в центрі острівців, а інші типи клітин – на периферії. Якщо С, D-клітини втрачають гранули, то вони перетворюються на α і β-клітини. Порівняння маси підшлункової залози та ендокринних клітин наведено в табл. 1.

Тканина залози має багате кровопостачання та іннервацію, що дозволяє миттєво реагувати на різні коливання обміну речовин. Стимуляція симпатичної частини нервової системи пригнічує секрецію інсуліну, а парасимпатичної – посилює.

Інсулін – це поліпептид із молекулярною масою 6000 Д, (або 12000, або 36000 Д, так як в залежності від умов досліду в молекулу інсуліну об'єднується різна кількість мономерів), який побудований з двох ланцюгів, що містять 51 амінокислотний залишок. А-ланцюг побудовано із 21 амінокислотного залишку, В-ланцюг – із 30. Обидва ланцюги зв'язані двома дисульфідними містками (S–S) через залишки цистеїну в положеннях В₇ і А₇, В₁₉ і А₂₀ і уявляють собою первинну структуру (рис. 1) [50]. Наявність цих містків необхідна для проявлення гормональної активності: руйнування їх приводить до втрати активності.

Таблиця 1

Порівняння маси підшлункової залози та її ендокринних клітин на автопсії

Стани	Маса підшлункової залози, г	Маса ендокринної частини, мг	Маса ендокринних клітин, мг			
			В	А	Δ	PP
Норма	82 (67–110)	1395	850	225	125	190
Цукровий діабет типу 1	40 (26–51)	413	0	150	90	185
Цукровий діабет типу 2	73 (55–100)	1449	825	375	100	180

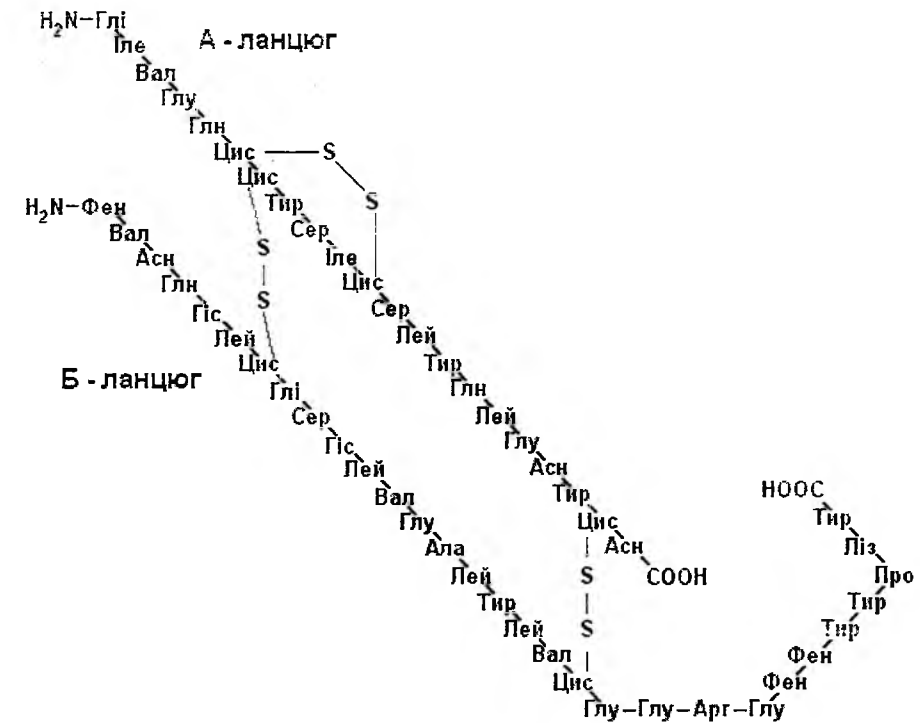
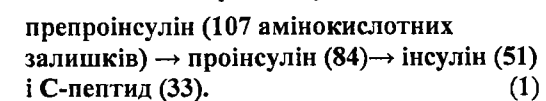


Рис. 1. Умовна первинна структура інсуліну [50].

Кристалічний інсулін містить 0,3-0,6 % цинку. За своєю будовою до інсуліну людини найбільш близький інсулін свиней (відрізняється лише однією амінокислотою в положенні В₃₀ (треонін-аланін). На сьогоднішній день послідовність амінокислот в інсуліні розшифровано більше ніж у 30 видів тварин. Різні види інсуліну також різняться не тільки за амінокислотними залишками, але й за α-спіраллю, яка обумовлює вторинну структуру гормону [50]. Більш складною є третинна структура, утворена ділянками, відповідальними за біологічну активність та антигенні властивості гормону. Інсулін зберігається у вигляді гранул, утворенню яких сприяє цинк (він знижує розчинність інсуліну). Рівень вмісту інсуліну в підшлунковій залозі відповідає ступеню грануляції β-клітин. За добу у здорової людини секретується близько 40-50 ОД інсуліну, більша частина якого інактивується ферментом інсуліназою в печінці. Підраховано, що близько 50% виробленого інсуліну видаляється з крові під час першого пасажу його через печінку і тільки 50% гормону досягає периферійної крові.

Синтезується інсулін із білків-попередників шляхом обмеженого протеолізу:



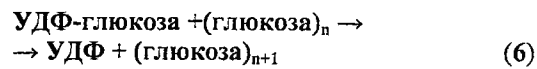
Інсулін і С-пептид у клітинах острівців упаковуються в секреторні гранули і вивільняються в кров шляхом екзоцитозу [46]. Проінсулін складається із 3 пептидних ланцюгів (А, В і С), С-пептид зв'язує між собою А- та В-

ланцюги. Молекулярна маса проінсуліну – 9000 Д. Синтезований проінсулін надходить у пластинчастий комплекс, де під впливом протеолітичних ферментів розщеплюється на молекулу С-пептиду з молекулярною масою 3000 Д та молекулу інсуліну. Інсулін збирається в гранули та зберігається в β-клітинах, з яких повільно надходить у кров.

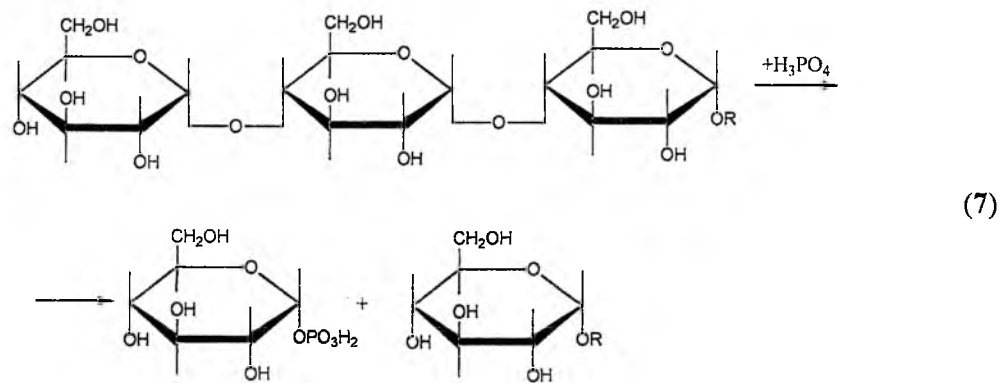
Швидкість секреції інсуліну залежить від концентрації глюкози в крові. При нормальному рівні глюкози в крові натщесерце (3,33–5,5 ммоль/л) секреція інсуліну мінімальна. Коливання глюкози за день у здорової людини сягає 2,7 – 8,3 ммоль/л. Під час споживання їжі підвищення концентрації глюкози в крові викликає збільшення секреції інсуліну. Механізм регуляторного впливу глюкози на секрецію інсуліну досить складний і пов'язаний зі швидкістю транспорту йонів Ca²⁺ через плазматичну мембрану β-клітин і інтенсивністю гліколізу в них. Конкретний метаболіт глюкози, який активує секрецію інсуліну, поки що невідомий. На швидкість синтезу і секреції інсуліну впливають також гормон росту, глюкагон, адреналін, секретин, холецистокінін, соматостатин, причому, за винятком адреналіну і соматостатину, всі інші збільшують секрецію інсуліну [46].

Рецептори інсуліну відкриті в багатьох типах клітин. Головними мішенями дії інсуліну є клітини м'язів, печінки, жирової тканини. Рецептори, що локалізовані у плазматичній мембрані, за хемічною природою є глікопротеїнами, вуглеводна частина яких знаходиться на зовнішній стороні мембрани.

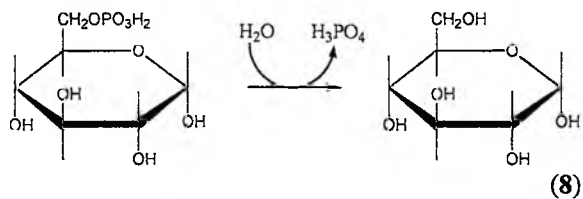
Далі залишок глюкози з УДФ-глюкози переноситься на кінець уже існуючої молекули глікогену. У цій реакції утворюється новий α -1,4-глікозидний зв'язок між першим атомом вуглецю залишку глюкози, який приєднується, і гідроксил у С-4 кінцевого залишку глюкози ланцюга глікогену:



Утворення α -1,6-глікозидних зв'язків, які знаходяться у місцях розгалуження глікогену, відбувається шляхом відриву фрагмента із 5-7 залишків глюкози із кінця лінійного ланцюга і перенесення його на гідроксил 6-го вуглецю залишку глюкози, що каталізується ферментом трансферазою. Точки розгалужень утворюються приблизно через кожні 8-12 залишків вздовж α -1,4-ланцюга. Така сильно розгалужена структура глікогену має важливе значення, оскільки вона забезпечує наявність великої кількості кінців у молекулі, що сприяє швидкому приєднанню чи звільненню молекул глюкози. Основні запаси глікогену в організмі містяться в скелетних м'язах і печінці. Вміст у печінці складає 2-8% маси органу і залежить від регулярності харчування і фізичного



Далі глікоген-фосфорилаза каталізує відщеплення глюкозних залишків до нової точки розгалуження. Молекули глюкозо-1-фосфату перетворюються у глюкозо-6-фосфат під впливом фосфоглюкомутази. Перехід глюкозо-6-фосфату до вільної глюкози не може здійснюватись шляхом гексокіназної реакції, оскільки вона не зворотна. У печінці і нирках є фермент глюкозо-6-фосфатаза, який каталізує реакцію глюкозо-6-фосфату до глюкози:



Вільна глюкоза виділяється у кров і надходить в інші органи. У м'язах, мозку й інших тканинах глюкозо-6-фосфатаза відсутня. Таким чином, глікоген печінки служить джерелом глюкози для

навантаження. Концентрація глікогену в скелетних м'язах, що знаходяться в стані спокою, – тільки 0,5-1%, але із-за великої маси м'язів більша частина глікогену тіла знаходиться в них. У середньому в дорослої людини після споживання їжі міститься в печінці близько 100 г глікогену, а в м'язах (стан спокою) – 400 г. Глікоген м'язів служить джерелом енергії під час скорочення м'язів, а функція глікогену печінки – підтримувати постійність концентрації глюкози в крові [46].

Розпад глікогену до глюкози в тканинах каталізується рядом ферментів. Глікоген-фосфорилаза каталізує розрив α -1, 4-глікозидного зв'язку між залишками глюкози на кінцях ланцюгів шляхом фосфоролізу, тобто взаємодії з неорганічним фосфатом. Крайні залишки глюкози відщеплюються у формі глюкозо-1-фосфату. Фосфорилазна реакція повторюється до тих пір, поки не залишаються 4 глюкозні залишки до точки розгалуження. Тоді фермент α -(1 \rightarrow 6)-глікозидаза переносить триглюкозний фрагмент на кінець сусіднього ланцюга, а четвертий залишок глюкози, який зв'язаний α -1, 6-глікозидним зв'язком, відщеплює гідролітичним шляхом у вигляді вільної глюкози [50]:

всього організму, а глікоген м'язів, мозку розпадається до глюкозо-6-фосфату, який використовується у цих тканинах [46].

III. Причини виникнення, клінічні симптоми та біохемія цукрового діабету

1. Цукровий діабет – це стан хронічної гіперглікемії, що виникає внаслідок абсолютної чи відносної недостатності інсуліну, зумовлений впливом різноманітних екзогенних, імунних, ендокринних і генетичних факторів або їх поєднанням [33]. У структурі ендокринних захворювань його частка сягає 70%.

Розрізняють інсулінозалежні та інсулінонезалежні форми цукрового діабету. У першому випадку рівень інсуліну в крові значно нижчий, ніж у нормі, а у другому випадку рівень інсуліну може знаходитись у межах норми або навіть вище.

При інсулінонезалежному діабеті має місце інсулінорезистентність клітин-мішеней, тобто зниження відповіді їх на ендогенний і екзогенний інсулін. У деяких випадках резистентність до інсуліну є наслідком зменшення кількості рецепторів до інсуліну.

Характерні для цукрового діабету біохемічні зміни і клінічні симптоми є наслідком основної причини – абсолютної чи відносної недостатності інсуліну, яка супроводжується відносним надлишком глюкагону і глюкортикоїдів.

2. Однозначно існує ряд факторів, які підвищують ризик захворювання на цукровий діабет. На першому місці слід вказати **спадковість**. Практично всі лікарі-фахівці погоджуються з тим, що ризик захворіти на цукровий діабет зростає, якщо в родині хтось хворіє або хворів цукровим діабетом. Проте в різних джерелах наводяться різні цифри, які визначають ймовірність захворювання. Існують спостереження, що діабет типу 1 успадковується з ймовірністю 3-7% по лінії матері і з ймовірністю 10% по лінії батька. Якщо ж хворіють обоє батьків то ризик захворіти зростає у кілька разів і може складати до 70%. Діабет типу 2 успадковується з ймовірністю 80% як по материнській, так і по батьківській лінії, а якщо інсулінонезалежним цукровим діабетом хворіють обоє батьків, то ймовірність його виникнення у дітей наближається до 100%.

За іншими джерелами, немає особливої різниці в ймовірності захворювання цукровим діабетом типу 1 і типу 2. Вважається, що якщо цукровим діабетом хворіли ваші батько або мати, то ймовірність того, що ви також захворієте, складає приблизно 30%. Якщо ж хворіли обоє батьків, ймовірність прояву у вас хвороби складає близько 60%.

3. Друга за значущістю причина діабету – ожиріння. Цей фактор може бути нейтралізований, якщо людина успішно буде боротися з надлишковою вагою.

4. Третя причина – це деякі хвороби, в результаті яких відбувається **ушкодження β -клітин**. Це хвороби підшлункової залози – панкреатит, рак підшлункової залози, захворювання інших залоз внутрішньої секреції, а також вірусні інфекції (краснуха, вітряна віспа, епідемічний гепатит, грипа і ряд інших).

5. На четвертому місці слід назвати **нервовий стрес**, як сприяючий фактор захворювання. Особливо необхідно уникати нервового і емоційного перенапруження особам із наслідковою схильністю до цукрового діабету.

6. На п'ятому місці серед факторів ризику – **вік**. Чим людина старша, тим більша ймовірність виникнення цукрового діабету. Побутує думка, що при збільшенні віку на кожні десять років, ймовірність захворювання зростає вдвічі. Іноді до цього захворювання призводять деякі

гормональні порушення, іноді ж діабет провокується **ушкодженням підшлункової залози внаслідок вживання певних лікарських препаратів** або **довгого зловживання алкоголю**, потрапляння в організм хемічних токсичних речовин, внаслідок чого порушується вироблення інсуліну організмом [70].

7. Незалежно від шляхів розвитку, недостатність інсуліну призводить в першу чергу до порушення вуглеводного обміну: знижується проникність оболонок клітин тканин для глюкози; знижується використання глюкози на різних етапах її перетворення – гліколітичному, циклі трикарбонових кислот, пентозному, що призводить до перетворення глюкозо-6-фосфату в глюкозу, і надходження її з клітин у міжклітинний простір і кров. Пригнічується активність ряду ферментів, зокрема аденілциклази, яка сприяє утворенню регулюючого клітинний обмін циклічного 3,5-АМФ. Знижуються процеси глікогенного утворення і депонування глюкози в печінці і м'язах. Підсилюються гліконеогенез, тобто утворення глюкози з білків і жирів. Всі ці процеси призводять до підвищення рівня глюкози в крові [41].

У результаті концентрація глюкози в крові зростає (гіперглікемія). Рівень гіперглікемії натщесерце у комплексі з іншими ознаками використовується для визначення ступеня тяжкості цукрового діабету. При прихованому діабеті концентрація глюкози в крові натщесерце перебуває у межах норми. Для виявлення прихованих порушень обміну вуглеводів використовують метод цукрового навантаження (тест на толерантність до глюкози). Через 2 години після навантаження при явному і при прихованому діабеті концентрація глюкози в крові чітко є вищою від вихідної (знижена толерантність до глюкози). У хворих на цукровий діабет із тяжкою формою перебігу гіперглікемія може досягати високих величин (25-30 ммоль/л і вище). При гіперглікемії вище ниркового порогу (приблизно 10 ммоль/л) глюкоза виділяється із сечею (глюкозурія).

8. При діабеті ліпіди забезпечують енергією тканини організму, за винятком мозку, зростає мобілізація жиру з депо, жирні кислоти транспортуються до печінки і меншою мірою до інших тканин. Окиснення їх частково забезпечує клітини енергією. Надлишок жирних кислот у печінці використовується в таких напрямках:

- 1) синтез кетонів тіл;
- 2) синтез жирів і фосфоліпідів;
- 3) синтез холестерину.

Синтезовані у печінці жири, фосфоліпіди і холестерин виводяться в кров у вигляді ліпопротеїнів дуже низької густини. Підвищується рівень ліпідів у крові (гіперліпопротеїнемія). При важких формах діабету швидко розвивається атеросклероз. Підвищений синтез жирів у печінці

хворих на цукровий діабет також може призвести до ожиріння печінки.

Посиленому синтезу кетонів тіл сприяє надлишок у гепатоцитах ацетил-КоА, який утворюється при β -окисненні жирних кислот (рис. 3). Використання ацетил-КоА в циклі Кребса (цитратсинтазна реакція) сповільнюється через дефіцит оксалоацетату, який за цих умов використовується для глюконеогенезу. Синтез жирних кислот із ацетил-КоА блокується внаслідок гальмування надлишком жирних кислот початкової реакції процесу – утворення малоніл-КоА (ацетил-КоА-карбоксилазна реакція). Дефіцит НАДФН також зумовлює гальмування синтезу жирних кислот. Таким чином, залишається незаблокованою тільки конденсація ацетил-КоА до β -гідрокси- β -метилглутарил-КоА з подальшим утворенням кетонів тіл і холестерину. Кетонів тіла, ацетооцтова і

β -оксимасляна кислоти переносяться кров'ю до позапечінкових тканин, де окиснюються з виділенням енергії. Але швидкість утилізації кетонів тіл у тканинах відстає від швидкості їх утворення через дефіцит оксалоацетату. Значно зростає концентрація кетонів тіл у крові (кетонемія), виведення їх із сечею (кетонурія). Разом з ацетооцтовою і β -оксимасляною кислотами виводяться з організму іони натрію, що використовується для нейтралізації цих кислот. З ацетооцтової кислоти внаслідок спонтанного декарбоксилювання утворюється ацетон, який виділяється легеньми. Три симптоми – кетонемію, кетонурію і запах ацетону при диханні – об'єднують під спільною назвою «кетоз». Ацетооцтова і β -оксимасляна кислоти відносяться до помірно сильних кислот, і зростання їх вмісту в крові зумовлює розвиток метаболічного ацидозу. рН крові падає до 7,1-7,0 і навіть нижче.



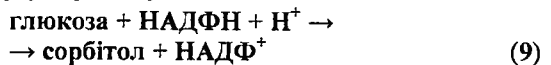
Рис. 3. Збільшення кетогенезу та синтезу холестерину при підвищеному розпаді жирних кислот та гальмуванні циклу трикарбоних кислот.

9. Відсутність інсуліну викликає зниження синтезу і зростання розпаду білків у тканинах. Амінокислоти частково окиснюються і служать джерелом енергії, а частково надходять у печінку і використовуються для глюконеогенезу. Внаслідок підвищення утилізації амінокислот зростає утворення сечовини і виведення її з організму. Підвищується рівень залишкового азоту в крові (азотемія) й азоту в сечі (азотурія). Розвиваються атрофія м'язів, кахексія.

10. Виведення через нирки значної кількості глюкози, кетонів тіл, сечовини, йонів Na^+ супроводжується втратою рідини, оскільки осмотичний тиск цих речовин у первинній сечі перешкоджає реабсорбції води в ниркових каналцях (осмотичний діурез). Добовий об'єм сечі може зростати у декілька раз (поліурія). Підвищується виведення з сечею Na^+ , K^+ та інших електролітів. Розвивається зневоднення (дегідратація) організму і як наслідок його – посилена спрага (полідипсія). Різке падіння об'єму циркулюючої крові призводить до недостатності периферичного кровообігу і гіпоксії тканин. У результаті ацидозу, гіпоксії і клітинної дегідратації порушується функція мозку з втратою свідомості (діабетична кома).

11. Кетоацидоз і дегідратація організму спостерігаються при вираженій гострій недостатці інсуліну. При хронічній недостатці інсуліну розвиваються ускладнення цукрового діабету – ураження нирок, стінок судин, нейропатії, катаракта. Основна причина їх – тривала гіперглікемія, яка викликає ферментативне і неферментативне глікозилювання різноманітних білків. Приєднання залишків глюкози до певних амінокислотних залишків поліпептидних ланцюгів змінює просторову структуру і порушує функції білків.

12. У деяких клітинах глюкоза під дією ферменту альдозоредуктази відновлюється до спирту сорбітолу:



У печінці та сперматозоїдах сорбітол окиснюється сорбітолдегідрогеназою до фруктози, яка утилізується. У кришталику ока, шванівських клітинах периферичних нервів сорбітол-дегідрогеназа відсутня, а сорбітол погано проникає через клітини мембрани. Тому при гіперглікемії глюкоза надходить у ці інсулінонезалежні клітини, перетворюється в сорбітол, накопичення якого зумовлює осмотичне набухання клітин і порушення їх функцій. Так,

внаслідок глікозилювання білків кришталика і накопичення сорбітолу у хворих на цукровий діабет виникає помутніння кришталика – катаракта. Цей процес незворотний [50].

IV. Епідеміологія

1. У розвинених країнах кількість хворих на цукровий діабет становить у середньому 4-5% загальної популяції. З віком частота захворювання зростає, досягаючи в осіб віком понад 65 років 10-15%. Істинна захворюваність населення на цукровий діабет є значно вищою, оскільки співвідношення числа зареєстрованих хворих та осіб із прихованим, а також не діагностованим діабетом становить 1:2,5:3. На 01.01.2001 р. число хворих на цукровий діабет на земній кулі досягло 175 млн. (з них 18 млн. хворі на захворювання типу 1, а 157 млн. – на захворювання типу 2). У табл. 2, за даними ВООЗ, наведено кількість хворих на цукровий діабет і прогноз захворюваності на цукровий діабет до 2030 р. [65].

2. Гостроту проблеми цукрового діабету на сьогодні визначає не лише значне його поширення, але і надто швидкий розвиток ускладнень, які спричинюють інвалідність і смерть хворих. Порівняно з іншими захворюваннями цукровий діабет характеризується найбільш ранньою інвалідизацією. Так, товариства сліпих на 60-85% формують хворі на цукровий діабет. Приблизно 50% хворих на цукровий діабет типу 1 вмирає від хронічної ниркової недостатності. Серед таких хворих у 3-5 років частіше, ніж у популяції населення того ж віку, діагностують інфаркт міокарду, у 2-3 рази – інсульт. Гангрена нижніх кінцівок трапляється в 200 разів частіше, 50-70% ампутацій нижніх кінцівок, не пов'язаних із травматизмом, припадає на хворих на цукровий діабет.

3. На поширення цукрового діабету впливає велика кількість факторів навколишнього

середовища, особливості популяції (генетичні, демографічні), концентрація факторів ризику захворювання.

В Україні на 01.01.2000 р. було зареєстровано 902,7 тис. хворих на цукровий діабет, із них 118,1 тис. хворих страждали на цукровий діабет типу 1, а 784,6 тис. – на цукровий діабет типу 2. При загальній частоті 2,2% поширеність цукрового діабету по регіонах України значно відрізнялася і становила від 1,5% (Волинська область) до 2,5-3% (Донецька, Одеська, Харківська, Хмельницька, Черкаська, Чернівецька області).

4. Епідеміологічні дослідження виявили чітку різницю в поширеності в світі основних типів цукрового діабету. Поширеність цукрового діабету типу 1 істотно відрізняється від такої типу 2. Найбільшу частоту цукрового діабету типу 1 спостерігають в Європі, де вона коливається від найвищої у Фінляндії (35,3 випадки на 100 тис. населення) до найнижчої в північних районах Греції (4,6 випадків на 100 тис. населення). Найбільшу різницю поширеності цукрового діабету типу 1 в середині однієї країни спостерігають в Італії.

К.Г. Альберті у своїх працях звернув увагу на глобальну поширеність цукрового діабету типу 2 і на широкі варіації частоти цього типу серед різних держав, а також етнічних груп. За даними Дж. Фулера, частота цукрового діабету типу 2 установленого за показниками глюкозо-толерантного тесту, у різних районах земної кулі становить від 1 до 34%. Досить високу частоту (34,1%) спостерігають у північноамериканських індіанців, зокрема в племені піма, а також серед корінного населення тихоокеанського острова Науру (24,3%).

Важливе значення у виникненні цукрового діабету має віковий фактор. Поширеність цукрового діабету в різних вікових групах наведено в табл. 3.

Таблиця 2

Прогноз захворюваності на цукровий діабет у світі

Тип цукрового діабету	2000 р.	2015 р.	2030 р.
Тип 1	18 млн.	24 млн.	40 млн.
Тип 2	157 млн.	216 млн.	260 млн.
Усього	175 млн.	240 млн.	300 млн.

Таблиця 3

Поширеність цукрового діабету в різних вікових групах (М.І. Балаболкін)

Вікова група (років)	Поширеність цукрового діабету, %	Вікова група (років)	Поширеність цукрового діабету, %
До 17	0,12	45 – 54	6,02
18 – 24	0,89	55 – 62	10,74
25 – 34	1,86	65 – 74	16,68
35 – 44	3,15	Понад 75	14,33

V. Цукровий діабет як хвороба

1. **Класифікації цукрового діабету.** Нині не підлягає сумніву твердження про гетерогенність цукрового діабету як типу 2, так і типу 1. Цукровий діабет може розвинути як самостійне основне захворювання або вторинно внаслідок іншої патології. Тому важливо розділити різні типи цього захворювання для поліпшення діагностики та лікування. Комітетом експертів ВООЗ (1985) запропоновано наступну класифікацію цукрового діабету:

A. Клінічні класи:

I. Цукровий діабет.

1. Інсулінозалежний цукровий діабет (ІЗЦД).
2. Інсулінонезалежний цукровий діабет (ІНЦД):
 - в осіб з нормальною масою тіла;
 - в осіб з ожирінням.
3. Цукровий діабет, зумовлений недостатністю харчування.
4. Інші типи діабету, пов'язані з визначеними станами і синдромами:
 - захворюваннями підшлункової залози;
 - хворобами гормональної етіології;
 - станами, спричиненими вживанням лікарських засобів або впливом хемічних речовин;
 - аномаліями інсуліну або його рецепторів;
 - визначеними генетичними синдромами;
 - змішаними станами.
5. Порушена толерантність до глюкози:
 - в осіб із нормальною масою тіла;
 - в осіб з ожирінням;
 - пов'язана з визначеними станами і синдромами.
6. Цукровий діабет вагітних.

B. Класи статистичного ризику (особи з нормальною толерантністю до глюкози, але зі значно вираженим ризиком розвитку цукрового діабету):

I. Попередні порушення толерантності до глюкози.

II. Потенціальні порушення толерантності до глюкози.

B. Класифікація маніфестного (явного) цукрового діабету за А. С. Єфімовим (1983, 1998):

I. Клінічні форми:

1. Первинний: генетичний, есенціальний (з ожирінням або без нього).
2. Вторинний (симптоматичний): гіпофізарний, стероїдний, тиреоїдний, адреналовий, панкреатичний (запалення, пухлина, видалення підшлункової залози), бронзовий (при гемохроматозі).
3. Цукровий діабет вагітних (гестаційний).

II. Ступені тяжкості: легкий, середній, тяжкий.

III. Типи цукрового діабету (характер перебігу):

- I тип – інсулінозалежний (лабільний, зі схильністю до ацидозу та гіпоглікемії; переважно юнацький);
- II тип – інсулінонезалежний (стабільний, цукровий діабет осіб літнього віку).

IV. Стан компенсації:

- Компенсація.
- Субкомпенсація.
- Декомпенсація.

V. Наявність діабетичних ангіопатій (I, II, III стадія) і нейропатій:

- Мікроангіопатія – ретинопатія, нефропатія, капілярнопатія (нижніх кінцівок чи іншої локалізації).
- Макроангіопатія – з переважним ураженням судин серця, мозку, ніг або іншої локалізації.
- Універсальна мікро- та макроангіопатія.
- Полінейропатія (периферійна, автономна, вісцеральна).
- Енцефалопатія.

VI. Ураження інших органів і систем: гепатопатія, катаракта, дерматопатія, остеоартропатія та ін.

VII. Гострі ускладнення цукрового діабету:

- Гіперкетонемічна кома.
- Гіперосмолярна кома.
- Гіперлактацидемічна кома.
- Гіпоглікемічна кома.

G. Етіологічна класифікація порушень глікемії (ВООЗ, 1999):

I. Цукровий діабет типу 1 (деструкція β-клітин, що звичайно призводить до абсолютної інсулінової недостатності):

- Автоімунний.
- Ідіопатичний.

II. Цукровий діабет типу 2 (від переважання резистентності до інсуліну з відносною інсуліновою недостатністю до переважання секреторного дефекту з інсуліновою резистентністю або без неї).

III. Інші специфічні типи діабету:

- Генетичні дефекти β-клітинної функції.
- Генетичні дефекти дії інсуліну.
- Захворювання екзокринної частини підшлункової залози.
- Ендокринопатії.
- Діабет, індукований лікарськими засобами або хемічними речовинами.
- Інфекції.
- Незвичайні форми імунно-опосередкованого діабету.
- Інші генетичні синдроми, інколи поєднані з діабетом.

IV. Гестаційний цукровий діабет.

Розподіл цукрового діабету на типи 1 і 2 можливий тільки за умов детального вивчення анамнезу хворих, аналізу клінічного перебігу захворювання та визначення деяких лабораторних

показників. Визначення типу цукрового діабету дозволяє лікарю обрати оптимальний лікувальний режим та призначити адекватну цукрознижувальну терапію.

У лікувальній практиці допустимий умовний поділ на діабет молодих, що виникає частіше на основі абсолютної недостатності інсуліну, і діабет немолодих, а також осіб, які хворіють ожирінням або іншою ендокринною патологією, у яких мова йде про відносну недостатність інсуліну.

G. Клініка цукрового діабету визначається формою і важкістю захворювання і наявністю ускладнень, що враховується в приведеній класифікації [65]:

1. Первинний (істинний) діабет:

- за стадіями: потенціальний діабет (предіабет); латентний (прихований) діабет; явний (маніфестний) діабет. Останній по тяжкості розділяється на діабет легкого (I), середнього (II) і важкого (III) ступенів;
- за протіканням: стабільний діабет (дорослих і немолодих) і лабільний (дитячий, юнацький);
- за станом компенсації: компенсований, декомпенсований, субкомпенсований;
- за наявністю ускладнень: гострих (діабетична кома, гіпоглікемічна кома) і хронічних (ангіопатія, невропатія – поліневрит, дерматопатія, гепатопатія, ентеропатія, остеоартропатія, ліподистрофія).

2. Вторинний (симптоматичний) діабет: гіпоталамо-гіпофізарний, при хворобі Іщенко-Кушинга, при акромегалії, при гіпофізарному базопілізмі, наднирковій (пухлина кіркової речовини надниркових залоз, феохромоцитома, при екзогенному гіперкортицизмі), тиреоїдний (тиреотоксичний, лікарський), ліпоплеторичний, печінковий (гемохроматоз).

Цукровий діабет типу 1 спостерігають у дитячому та юнацькому віці [34], у віці до 30-40 років, він має тяжкий лабільний перебіг. Цукровий діабет типу 2 спостерігають у 80-85% усіх хворих на цукровий діабет, розвивається у віці понад 30 років, близько 60-70% таких пацієнтів огрядні. Притаманні цьому типові цукрового діабету симптоми мало виражені, кетоацидоз виникає дуже рідко. Для впливу на гіперглікемію немає потреби в інсуліні. Цукровий діабет типу 2 є гетерогенним захворюванням із порушенням секреції інсуліну та його дії [41]. Більша частина випадків асоційована з резистентністю до інсуліну. Діабет, зумовлений недостатністю харчування, останнім часом трапляється дуже рідко і тому був рекомендований експертами ВООЗ до вилучення з класифікації.

D. Клінічні форми явного цукрового діабету мають свої специфічні клінічні ознаки, які

в період декомпенсації захворювання супроводжуються постійними гіперглікемією та глюкозурією. До основних критеріїв ступенів тяжкості відносять наступні:

1. Легка форма – глікемія натщесерце до 8 ммоль/л, добова глюкозурія – до 20 г/л, стан компенсації досягається за рахунок дієтотерапії. Можуть бути діагностовані ангіонейропатії функціональних стадій.

2. Середня форма – глікемія натщесерце до 14 ммоль/л, глюкозурія до 40 г/л, можливий епізодичний невиражений кетоз, функціональні стадії ангіопатії та нейропатії. Для компенсації захворювання необхідно приймати пероральні цукрознижувальні препарати або інсулін у дозі до 40 ОД на добу (до 0,6 ОД/кг на добу).

3. Тяжка форма – глікемія натщесерце понад 14 ммоль/л, глюкозурія понад 40 г/л. Протягом доби виявляють коливання глікемії понад 5 – 6 ммоль/л, які часто супроводжуються станами кетозу і кетоацидозу. Хворим необхідно вводити інсулін у великих дозах – більше за 40 ОД на добу (більше за 0,7-0,8 ОД/кг на добу), у них діагностують термінальні стадії ангіопатій різної локалізації та нейропатію.

Необхідно відзначити, що об'єктивне визначення ступеня тяжкості при вперше виявленому цукровому діабеті можливе тільки через певний час (12 – 18 тиж) за умов тривалого спостереження за хворим у динаміці, комплексного клініко-лабораторно-інструментального обстеження на тлі адекватно призначеного цукрознижувального засобу.

2. Цукровий діабет типу 1. Цукровий діабет типу 1 є аутоімунним захворюванням, яке може бути індуковане вірусною інфекцією, а також різноманітними стресовими факторами зовнішнього середовища на тлі спадкової схильності. Для цього типу діабету характерна сезонність захворюваності зі збільшенням останньої восени та взимку (пік захворюваності припадає на жовтень і січень). Максимум захворюваності в дітей спостерігають у віці 5 та 11 років, що, ймовірно, пов'язано з реалізацією механізмів розвитку після перенесеної вірусної інфекції [65].

Зміна антигенних властивостей острівцевих клітин може бути зумовлена різноманітними факторами. Провідними серед них є вірусна інфекція, фактори зовнішнього середовища, у тому числі нервовий стрес і незадовільне харчування. Про роль вірусної інфекції свідчить факт частого виявлення у хворих високих титрів антитіл до деяких вірусів. На сьогодні вважають ймовірною участь деяких вірусів у патогенезі цукрового діабету типу 1: вірусу Коксакі В3 і В4, реовірусу типу-3, цитомегаловірусу, вірусу паротиту, природженої краснухи, енцефаломіокардиту, інфекційного мононуклеозу тощо.

При цукровому діабеті типу 1 маса та розміри підшлункової залози менші, ніж в осіб, які не хворіють на цукровий діабет, або в пацієнтів із цукровим діабетом типу 2. Кількість острівців, а також кількість інсуліну, екстрагованого з підшлункової залози, у хворих на цукровий діабет типу 1 значно менша порівняно з нормою [33].

Цукровий діабет типу 1 є хронічним автоімунним захворюванням, тому порушення автоімунітету є важливою ланкою в його розвитку. Центральний механізм останнього полягає в автоімунній агресії проти клітин острівців підшлункової залози, що супроводжується багатьма локальними і периферійними імунологічними феноменами. До доказів автоімунності належать: часте поєднання цього типу цукрового діабету з іншими захворюваннями автоімунної природи (автоімунні поліендокринопатії); наявність інсуліту (інфільтрація острівців підшлункової залози лімфоцитами, гістіоцитами і поліморфно-ядерними лейкоцитами) у хворих, які померли невдовзі після захворювання на цукровий діабет; наявність антитіл до острівцевих клітин у 70-90% хворих на цукровий діабет типу 1, титр яких значно зменшується зі збільшенням тривалості захворювання. Виявлено також патологію як клітинного, так і гуморального імунітету: порушену фагоцитарну функцію лімфоцитів, знижене число Т-супресорів і Т-хелперів, підвищений коефіцієнт Т-хелпери:Т-супресори.

Пусковим механізмом у розвитку цукрового діабету типу 1 є вірусна інфекція. Віруси руйнують β -клітини підшлункової залози в осіб, які мають генетично обумовлене ослаблення противірусного захисту. У відповідь на вірусне ушкодження розвивається автоімунна реакція проти ушкоджених клітин, що збільшує деструкцію інсулінопродукувального апарату підшлункової залози. Клінічне спостереження свідчить, що від прояву вірусної інфекції до появи перших клінічних ознак цукрового діабету проходить від одного місяця до двох років. Різна тривалість латентного періоду зумовлена індивідуальними особливостями організму (спадковість, стрес, супутні інфекції, стан імунної системи).

Відповідно до сучасних уявлень виділяють шість стадій у розвитку цукрового діабету типу 1:

- перша – визначається генетичною схильністю і реалізується лише в половини людей;
- друга – пусковий момент, зумовлений дією факторів навколишнього середовища (вірусна інфекція, стрес, переїдання, хемічні фактори);
- третя – розвиток імунологічних зрушень на тлі нормальної секреції інсуліну. У цей період з'являються імунологічні маркери цукрового діабету типу 1 – автоантитіла до

антигенів β -клітин (ICA), глутамат-декарбоксілази (GAD), інсуліну (IAA);

- четверта – характеризується вираженими імунологічними порушеннями, розвитком інсуліту, зниженням секреції інсуліну, рівень глікемії при цьому залишається в нормі;
- п'ята – маніфестація цукрового діабету типу 1 – розвивається після загибелі 80-90% усієї маси β -клітин. При цьому зберігається залишкова маса клітин;
- шоста – це абсолютна деструкція β -клітин.

На користь автоімунного характеру цукрового діабету типу 1 свідчать нижчезазначені патогенетичні фактори:

- хемічний зв'язок цукрового діабету типу 1 зі специфічним класом антигенів, пов'язаних з автоімунними хворобами;
- співіснування цукрового діабету типу 1 з автоімунними ендокринопатіями;
- сімейний зв'язок цукрового діабету типу 1 з автоімунними хворобами;
- швидке згасання лімфоцитарного інсуліту панкреатичних острівців (протягом 8-12 тижнів);
- наявність високого титру антитіл до клітин острівців;
- наявність антитіл до острівців у людей, які загинули від β -цитотоксичних агентів;
- збільшення числа Т-кілерів у 50 – 60% дітей з уперше діагностованим цукровим діабетом;
- розвиток інсуліту без реакції відторгнення у трансплантованій підшлунковій залозі від недіабетичного до діабетичного близнюка;
- можливість досягнення стану ремісії з допомогою імунодепресивної терапії в осіб, що захворіли вперше.

Отже, основою деструкції β -клітин – головної ланки патогенезу цукрового діабету типу 1 – є вплив зовнішніх факторів (віруси, інфекції), які в людей, схильних до діабету, активують імунокомпетентні клітини, збільшують біосинтез цитокінів (інтерлейкін, фактор некрозу пухлин, γ -інтерферон), простагландинів, циклооксигенази, оксиду азоту. Певна роль у цьому належить апоптозу. Це енергозалежний процес у клітинах, за якого нормальні клітини тканин беруть участь у власній деструкції, без порушення структури і функції тканини. Сукупність вищезазначених факторів призводить до деструкції, зменшення кількості β -клітин і розвитку автоімунного цукрового діабету.

3. Цукровий діабет типу 2. Цукровий діабет типу 2 є гетерогенним захворюванням основу якого становить інсулінорезистентність і недостатність функції β -клітин [33]. 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 цього типу діабету численні, серед них провідну роль відіграють ожиріння, особливо центральний або абдомінальний його типи, вік, гіподинамія, вагітність та інші. Основні фактори ризику цукрового діабету наведено нижче:

- спадкова обтяженість (наявність серед близьких родичів хворих на цукровий діабет);
- вік понад 40 років;
- 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;
- виражений атеросклероз, гіпертонічна хвороба, інфаркт міокарду, порушення мозкового кровообігу, облітеруючий атеросклероз судин нижніх кінцівок;
- епізодичні гіперглікемії та глюкозурії, виявлені під час стресових ситуацій (операцій, травм, інфекцій тощо);
- рани, які тривалий час не загоюються; ураження шкіри (підермія, мікози, вульвіт, баланіт), катаракта, ксантоми, ксантелазми;
- спонтанні гіпоглікемії;
- хронічні захворювання печінки, підшлункової залози, нирок; пародонтоз, фурункулез;
- супутні захворювання залоз внутрішньої секреції (дифузний токсичний зоб, акромегалія, гіперкортицизм, феохромоцитом тощо);
- тривале вживання медикаментів (глюкокортикоїдів, тiazидних діуретиків, гіпотензивних препаратів, оральних контрацептивів тощо).

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. 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.

У м'язах здорових людей утилізується і відкладається у вигляді глікогену до 75% використаної глюкози. У зв'язку з інсулінорезистентністю при цукровому діабеті типу 2 цей процес гальмується. Певну роль у цьому відіграє мутація в генах, що кодують 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. Обтяжливим елементом патогенезу цукрового діабету типу 2 є метаболічний синдром, який об'єднує

інсулінорезистентність, ожиріння, дисліпопротеїдемію та артеріальну гіпертензію.

4. Клініка цукрового діабету. Клінічний перебіг цукрового діабету залежить від типу захворювання.

А. Гострий початок характерний для хворих на цукровий діабет типу 1, особливо для осіб молодого віку. Такі хворі відзначають, спрагу, поліурію, сухість у роті, швидко втрату маси тіла. Діагноз підтверджується наявністю гіперглікемії, глюкозурії, а інколи кетозу або кетоацидозу. На клінічний перебіг цукрового діабету впливає також рівень залишкової секреції інсуліну. Низька залишкова секреція гормону створює умови для лабільного перебігу, схильності до кетозу, кетоацидозу, гіпоглікемії [65].

Б. Цукровий діабет типу 2 частіше виявляють випадково, під час обстеження з приводу інших захворювань. Для нього характерний повільний початок, стабільний перебіг, наявність неспецифічних симптомів, на які пацієнти не звертають уваги, тому звертаються до спеціалістів іншого профілю. Основними симптомами цукрового діабету є [41]: полідипсія, поліурія, втрата маси тіла, свербіж шкіри, астеновегетативні прояви, ніктурія, поліфагія, анорексія, захворювання шкіри.

Гіперглікемія є кардинальним проявом даного захворювання. Експерти ВООЗ визначають цукровий діабет як синдром хронічної гіперглікемії. Розвиткові останньої сприяють два незалежні фактори: різке зниження транспорту глюкози з крові до тканин та збільшення глюконеогенезу, що зумовлено прогресуючою абсолютною чи відносною недостатністю інсуліну. На перших етапах цукрового діабету гіперглікемія має захисний пристосувальний характер, бо забезпечує не тільки перехід глюкози до тканин унаслідок «глюкозного тиску», а також її утилізацію. У подальшому «глюкозна інтоксикація» сприяє неферментативному глікуванню білків, які зумовлюють ураження судин і нервової системи.

В. Глюкозурія – наявність в сечі підвищеного рівня глюкози. У сечі здорової людини глюкози немає, бо вона реабсорбується в канальцях нирок. Повна реабсорбція можлива до рівня глікемії 8,8 ммоль/л, що має назву ниркового порогу. Більш висока глікемія зумовлює глюкозурію в здорових людей у разі надмірного вживання солодощів. При цукровому діабеті через клубочки нирок фільтрується глюкози в 3-7 разів більше, ніж у здорової людини. Кількість глюкози, що екскретується з сечею, залежить від інтенсивності реабсорбції та осмотичного тиску первинної сечі. При цукровому діабеті концентрація глюкози в сечі сягає 8-10%. У деяких хворих на цукровий діабет глюкозурія відсутня, незважаючи на те що рівень глікемії значно перевищує показники ниркового порогу.

Глюкозурія може з'явитися на тлі нормальної глікемії, якщо реабсорбція глюкози в нирках зменшена. Величина глюкозурії найчастіше співпадає з величиною гіперглікемії.

Тривала реабсорбція великої кількості глюкози призводить до утворення в епітелії канальців нирок глікогену та до виснаження їх ферментативної активності. Унаслідок цього реабсорбція глюкози може знижуватись, і тоді за умов незмінної глікемії глюкозурія збільшується. Фільтрація глюкози в нирках залежить від стану судин.

Г. Поліурія – збільшення добової секреції сечі. Діурез здорової людини становить у середньому 1,4 л (0,9-2 л). При цукровому діабеті добова секреція сечі залежить від компенсації захворювання і може збільшуватися до 3-5 л і більше. Кількість сечі залежить від вираженості глюкозурії та поліурії.

Г. Полідипсія – спрага, збільшення потреби в прийомі рідини. Значна поліурія зневоднює хворого, зумовлює спрагу. Полідипсію також спричинюють сухість слизової оболонки ротової порожнини, пригнічення функції слинних залоз, підвищення осмолярності крові, зменшення об'єму циркулюючої крові.

Переважаючи катаболічних процесів при декомпенсації цукрового діабету призводить до прогресуючої втрати маси тіла. Схуднення зумовлюють також зневоднення, ліполіз, глюконеогенез.

Д. Поліфагія – сильне збільшення апетиту. Збільшення апетиту при цукровому діабеті пов'язано з ослабленою утилізацією глюкози, активацією глюконеогенезу, значною втратою глюкози організмом, де вона необхідна для енергетичних потреб.

Е. Гіперкетонемія – наявність високого рівня кетонових тіл. Кетогенез у печінці збільшується внаслідок посиленого надходження вільних жирних кислот. Вони естерифікуються та посилено окиснюються до ацетил-КоА, а з нього утворюються кетонові тіла, накопичення яких призводить до гіперкетонемії.

Кетонурія – наявність кетонових тіл у крові. У здорової людини екскретується незначна кількість кетонових тіл, які не можна визначити існуючими методами. Реабсорбція кетонових тіл при нормокетонемії відбувається повністю, а гіперкетонемія призводить до кетонурії (аналогічно до виникнення глюкозурії).

Є. Серед клінічних проявів цукрового діабету доцільно виділити специфічні та неспецифічні симптоми.

Специфічні симптоми – це ушкодження внутрішніх органів, які виникають тільки при цукровому діабеті, характеризуються генералізацією низки специфічних проявів, які доповнюють клінічну картину захворювання та зумовлюють специфічний клінічний перебіг.

Неспецифічні симптоми, крім цукрового діабету, характерні для інших захворювань. Вони мають деякі особливості, модифікують, змінюють клінічний перебіг хвороби.

5. Діагностика цукрового діабету. Діагноз цукрового діабету встановлюють, ураховуючи скарги на спрагу (полідипсію, сухість у роті, надмірне сечовиділення (поліурію), втрату маси тіла переважно у хворих на діабет 1 типу, загальну слабкість, свербіж шкіри та зовнішніх статевих органів, періодичний фурункульоз, погане загоєння ран. З розвитком пізніх ускладнень цукрового діабету приєднується зниження зору, біль у ногах, підвищення артеріального тиску, набряки, ознаки ураження внутрішніх органів.

Наведені клінічні прояви діабету враховують лише під час встановлення діагнозу, який підтверджується лабораторними показниками. Діагностика цукрового діабету базується на якісному і кількісному визначенні цукру в добовій або післяобідній сечі і в крові натщесерце, дослідженні глюкосо-толерантного тесту. При масових обстеженнях на діабет використовуються індикаторні папірці (біофан, глюкотест тощо) для якісного виявлення цукру в сечі. В умовах стаціонару рекомендується поляриметричне кількісне визначення цукру в добовій сечі всіх хворих, схильних до діабету: хворих з атеросклерозом і ожирінням, з хронічними захворюваннями серця, печінки, нирок, очей, з гіпертонічною хворобою, родичів хворих діабетом, жінок з патологічними пологами, хворих з предіабетичними захворюваннями, з стійким поліневритом. Необхідність активного обстеження на діабет диктується тим, що він багато років протікає приховано, більше половини хворих дізнається про це випадково [41].

Групи діагностичних лабораторних показників цукрового діабету:

- I група – прямі показники вуглеводного обміну, які свідчать про беззаперечну

наявність даного захворювання: гіперглікемія і глюкозурія;

- II група – гліковані протеїни, визначення яких свідчить про компенсацію захворювання (глікований гемоглобін, фруктозамін);
- III група – неспецифічні показники, які в комплексі зі специфічними (глікемія) свідчать про значне порушення обміну речовин, особливо ліпідного, та допомагають у діагностиці гострих невідкладних станів (кетонові тіла в крові та сечі, рівень лактату, коефіцієнт лактат/піруват);
- IV група – гормони острівців підшлункової залози (глюкагон, С-пептид, імунореактивний інсулін), які допомагають визначити тип захворювання.

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.

У табл. 4 наведено критерії діагностики цукрового діабету та інших категорій гіперглікемії, згідно з даними ВООЗ (1999). Діагноз цукрового діабету встановлюють, якщо визначають глікемію натще (5,1 ммоль/л та більше (за умов 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.

За наявності сумнівних, а також невизначених результатів під час проведення скринінгу цукрового діабету проводять глюкосу провокацію – пероральний тест на толерантність до глюкози (глюкосо-толерантний тест).

Таблиця 4

Критерії діагностики цукрового діабету та інших категорій гіперглікемії (ВООЗ, 1999)

Діагноз	Концентрація глюкози, ммоль/л			
	Цільна кров		Плазма	
	Венозна	Капілярна	Венозна	Капілярна
Цукровий діабет:				
Натще	≥6,1	≥6,1	≥7,0	≥7,0
Через 2 год. після навантаження глюкозою (75г)	≥10,0	≥11,1	≥11,1	≥12,2
Порушена толерантність до глюкози:				
Натще	<6,1	<6,1	<7,0	<7,0
Через 2 год. після навантаження глюкозою (75г)	6,7-10,0	7,8-11,1	7,8-11,1	8,9-12,2
Порушена глікемія:				
Натще	5,6-6,1	7,8-11,1	7,8-11,1	8,9-12,2
Через 2 год. після навантаження глюкозою (75г)	<6,7	<7,8	<7,8	<8,9

Показання до проведення глюкозо-толерантного тесту:

- наявність цукрового діабету в родині;
- надлишкова маса тіла;
- наявність в анамнезі в жінок народження мертвих дітей чи дітей з масою понад 4,5 кг;
- гіпертензія та гіперліпідемія;
- глюкозурія вагітних, патологічна вагітність і пологи;
- наявність випадкової гіперглікемії (до 9,9 ммоль/л) після їди;
- реактивна гіпоглікемія;
- хронічні інфекції, дерматопатії, ретинопатія і нейропатія невідомої етіології.

Проводячи глюкозо-толерантний тест, слід дотримуватися таких правил:

- протягом трьох днів до проведення тесту слід дотримуватися звичайного режиму харчування (із вмістом вуглеводів не менше як 125-150 г на добу) і фізичного навантаження;
- за три доби до проведення тесту відмінюють лікарські засоби, які впливають на рівень глікемії та сприяють хібнопозитивним або хібнонегативним результатам, у першу чергу глюкокортикоїди, тiazиди, пероральні контрацептиви, β-адреноблокатори;
- перший забір капілярної крові з пальця беруть для визначення вихідного рівня глікемії. Його проводять після повного голодування протягом 10-14 год. (вживання води не обмежують);
- після визначення глікемії натще обстежуваний вживає перорально 75 г сухої речовини глюкози, попередньо розчиненої в 250-300 мл води, протягом 2-5 хв. Для поліпшення смакових якостей до розчину глюкози можна додати лимонний сік або лимонну кислоту; під час обстеження дітей глюкозу розчиняють із розрахунку 1,75 г на 1 кг маси дитини, але не більше за 75 г;
- наступні рівні глікемії визначають через 1 та 2 год. після вживання розчину глюкози;
- під час проведення тесту пацієнт повинен перебувати в стані спокою; курити, вживати алкоголь і виконувати фізичні навантаження забороняється. Під час менструації проводити тест недоцільно.

Інтерпретацію отриманих результатів глюкозо-толерантного тесту наведено в табл. 4.

Важливо пам'ятати про фактори, що впливають на результати глюкозотолерантного тесту. Це перш за все вік обстежуваного. Відомо, що рівень глюкози капілярної крові підвищується з кожним десятиліттям після 50-річного віку на 0,55 ммоль/л. Певне значення мають гіподинамія, маловуглеводна дієта, медикаменти (салуретики, кортикостероїди, пероральні контрацептиви, психогенні засоби), алкоголь, а також хронічна

ниркова недостатність, цироз печінки, стрес, інфаркт міокарду, сепсис. Ураховуючи наведене, при гіперглікеміях на тлі інфаркту міокарду та сепсису глюкозотолерантний тест не слід проводити впродовж гострого та підгострого періодів.

Провідні діабетологи ввели ще одну категорію гіперглікемії – «порушена глікемія натще (критерії див. в табл. 4). При уремії спостерігають легку гіперглікемію натще й значну після споживання їжі. Основним патогенетичним фактором у цьому випадку виступає висока чутливість до глюкагону. Визначення рівня глікемії проводять за різними методами, які необхідно вказувати для правильної оцінки результатів аналізів.

Визначення глюкозурії буває якісним і кількісним. Із сечею здорової людини екскретується мінімальна кількість глюкози (до 0,2 г на добу, 0,001-0,015%), визначення якої за сучасними методами неможливе. Глюкоза з'являється в сечі здорової людини за умов перевищення показників ниркового порогу, який відповідає рівню глікемії 8,8-9 ммоль/л. Кількісне визначення цукру в сечі проводять за допомогою поляриметричного методу або індикаторних тест-смужок, які можуть виявляти концентрацію глюкози в сечі від 0,1 до 5 %. Глюкозурію доцільно визначати в добовій сечі.

Визначення наявності кетонів у крові – кетонемії – зараз не проводять у зв'язку зі складною методикою. Вважають, що для діагностики кетоацидотичних станів і кетонемічної коми достатнім є визначення кетонів у сечі – кетонурії, яку визначають за допомогою набору для діагностики ацетону в сечі, а також індикаторних смужок [41].

Гліковані протеїни – це білки з глюкозою, приспорою неферментативним шляхом які точно відображають ступінь порушення вуглеводного обміну і є основними показниками якості компенсації цукрового діабету. Вони відіграють велику роль у розвитку діабетичних мікроангіопатій та атерогенезі. У табл. 5 наведено низку білків, які можуть глікозильоватись, і порушення, що при цьому спостерігаються. Серед глікованих протеїнів найбільше клінічне значення мають глікований гемоглобін та фруктозамін. Глікований гемоглобін: у нормі – 4-7%, при цукровому діабеті – сягає понад 7%. В організмі людини присутня деяка кількість глікованого 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. Визначення глікозильованої форми гемоглобіну HbA1c служить цінною діагностичною ознакою [41].

Ступінь глікування прямо пропорційний концентрації глюкози і на тлі постійної гіперглікемії відбувається «зацукрювання» до 20%

усього гемоглобіну. Рівень глікованого гемоглобіну рекомендується визначати кожні 3 місяці. Підвищення рівня глікованого гемоглобіну є одним із ранніх показників в 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.

Співвідношення концентрації глюкози крові та глікованого гемоглобіну приведені у табл. 6.

Фруктозамін: у нормі – менше як 0,285 ммоль/л, при цукровому діабеті – понад 0,285 ммоль/л. Фруктозамін – це продукт взаємодії глюкози з деякими білками плазми, у першу чергу з альбуміном, який має період

напівжиття близько 14 діб, тому за рівнем фруктозаміну можна визначити якість компенсації цукрового діабету протягом цього періоду, тоді як рівень глікованого гемоглобіну є «інтегральним» показником за період 3 місяців [65].

Визначення імунореактивного інсуліну доцільно тільки в тих хворих, які не отримують і ніколи не отримували препаратів інсуліну, оскільки до екзогенного інсуліну утворюються антитіла, що може впливати на вірогідність даного показника. Останній дозволяє зробити висновок про секрецію ендogenous інсуліну. У нормі вміст імунореактивного інсуліну становить 86-180 ммоль/л, але цей показник коливається залежно від тест-набору, за яким його визначають.

Таблиця 5

Глікування білків при цукровому діабеті

Білок	Патофізіологічні прояви
Білки базальної мембрани клубочків нирок (глікоротеїни тощо)	Порушення фільтрації в клубочках
Білки мембрани ендотеліальних клітин капілярів	Порушення проникності судин, мікроангіопатії
Білки кристалика 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. В результаті зростає відношення ЛНГ/ЛВГ, що сприяє атеросклерозу
Альбумін	Не виявлені

Таблиця 6

Співвідношення концентрації глюкози в крові та глікованого гемоглобіну

Глюкоза крові, ммоль/л	Глюкоза у плазмі крові, ммоль/л	Глікований гемоглобін, %
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

Визначення С-пептиду дозволяє оцінити функціональний стан інкреторного апарату підшлункової залози, у тому числі й на тлі інсулінотерапії. С-пептид є найточнішим показником, який використовують для визначення типу цукрового діабету. У нормі рівень С-пептиду становить 1-2,8 нмоль/мл, його визначають за допомогою радіоімунологічних тест-наборів. У хворих на цукровий діабет типу 1 рівень С-пептиду зменшений, при цукровому діабеті типу 2 – нормальний або підвищений, у хворих із гіперінсулінізмом (інсуліновою) – підвищений. Концентрація С-пептиду натще перевищує 0,6 нмоль/л та після стимуляції глюкагоном – 1,1 нг/л, що свідчить про достатню секреторну активність інкреторного апарату підшлункової залози. Рівень стимульованого С-пептиду 0,6 нмоль/л та менше свідчить про потребу в екзогенному інсуліні. Ці показники можуть також варіювати залежно від різних тест-наборів, що обов'язково слід ураховувати під час оцінки отриманих результатів.

Рівень глюкагону в нормі становить 50-125 нг/л та підвищується при декомпенсованому цукровому діабеті.

Для всебічної оцінки патологічного стану хворого необхідно визначити ступінь розвитку пізніх (хронічних) ускладнень цукрового діабету.

6. Діабетичні ангіопатії та нейропатії. Судинні ускладнення цукрового діабету виникають у разі тривалого перебігу захворювання та відсутності стійкої компенсації обміну речовин.

Діабетична ангіопатія включає в себе генералізоване ураження артеріол і капілярів (мікроангіопатія) та судин середнього і великого калібру (макроангіопатія). Діабетична мікроангіопатія є специфічним ускладненням цукрового діабету, а макроангіопатію розглядають як ранній і поширений атеросклероз [33].

Діабетична мікроангіопатія характерна переважно для цукрового діабету типу 1, проявляється стовщенням базальної мембрани капілярів та проліферацією ендотелію.

Діабетична макроангіопатія характерна для цукрового діабету типу 2, проявляється атеросклерозом аорти, коронарних і церебральних судин, ризик якого при цукровому діабеті в 4-5 разів вищий, ніж у загальній популяції. Атеросклероз у хворих на цукровий діабет розвивається на 10-15 років раніше, ніж у загальній популяції, характеризується великою поширеністю та тяжким перебігом. Унаслідок ушкодження мікросудин у таких хворих погано формується колатеральний кровообіг.

Діабетична нефропатія є тяжким і небезпечним судинним ураженням, яке виникає при цукровому діабеті та має несприятливий прогноз. Вона є основною причиною ранньої інвалідизації та смертності хворих на цукровий

діабет, значно підвищує ризик ретинопатії і серцево-судинних ускладнень. Частота розвитку діабетичної нефропатії становить 30-50 % при цукровому діабеті типу 1 та 15-30 % у хворих на діабет типу 2. Головна небезпека нефропатії полягає в її повільному, поступовому розвитку, що значно утруднює діагностику [65].

Ушкодження нирок у хворих на цукровий діабет виникає внаслідок мікроангіопатії судин ниркових клубочків. Спочатку воно проявляється розширенням капілярів, підвищенням тиску в них, збільшенням об'ємного кровотоку, гіперфільтрацією. Ці зміни зумовлені гіперглікемією, яка сприяє розширенню капілярів, зменшенню функціональної здатності перичитів. Унаслідок змін у базальних мембранах збільшується їх проникність, з'являється мікроальбумінурія, яка є раннім доклінічним проявом ушкодження нирок у хворих на цукровий діабет.

Діабетична ретинопатія є одним із найтяжчих проявів універсальної діабетичної мікроангіопатії та основною причиною сліпоті. Остання у хворих на цукровий діабет виникає в 25 разів частіше, ніж у загальній популяції, та в 10 % випадків стає причиною інвалідизації. Частота її виникнення зростає пропорційно до тривалості цукрового діабету, патологічні зміни на сітківці виникають уже через 7-10 років після початку захворювання. Діабетична ретинопатія після 10-річної тривалості цукрового діабету зустрічається у 50 %, а після 15-річного – у 80 % таких хворих [41].

Діабетична ретинопатія характеризується наявністю специфічних аномалій у судинах і тканині сітківки: зміною калібру та звивистістю ретинальних судин; появою мікроаневризм, крововиливів, набряку, твердих і м'яких ексудатів, новоутворених судин, гліальної проліферації, вітреоретинальних тракцій. Провідною в патогенезі є спадкова схильність, яка на тлі гіперглікемії призводить до ураження сітківки. Унаслідок гіперглікемії підвищується рівень соматотропіну, що в умовах недостатку інсуліну призводить до зміни синтезу гепатоцитами білків, які зумовлюють диспротеїнемію. Окрім цього, гіперглікемія гальмує продукцію простагліцину ендотеліальними клітинами. Посилення агрегації еритроцитів і тромбоцитів погіршує гемодинаміку в системі мікроциркуляції, що призводить до розвитку гіпоксії та ішемії сітківки.

Основою профілактики та лікування діабетичної ретинопатії є підтримання тривалої і стабільної компенсації цукрового діабету. Застосування медикаментозних засобів малоефективне. Найбільш раціональним методом лікування діабетичної ретинопатії і запобігання сліпоті нині є **метод лазерної фотокоагуляції**, який спрямований на припинення функціонування новоутворених судин, що уявляють собою

основну загрозу розвитку незворотних змін ока. Лазерна фотокоагуляція зон ішемії сітківки призводить до регресу новоутворених судин. Використовують три основні методи лазерної фотокоагуляції: **фокальний, бар'єрний та панретинальний.**

Ураження судин нижніх кінцівок є найчастішим проявом ангіопатій при цукровому діабеті. Судинні порушення в гомілках та стопах зумовлені комбінованим ураженням як мікро-, так і макросудин. Наслідком цього можуть бути різні трофічні розлади від болю в нижніх кінцівках до розвитку виразок і гангрені. Остання може розвиватися за типом сухої, коли виникає поступова муміфікація, демаркація та відторгнення некротичних тканин, або за типом вологої з тяжкою загальною симптоматикою аж до швидкого розвитку септичного стану.

Ефективним і найпростішим методом виявлення уражень нижніх кінцівок є огляд гомілок і пальців стоп. Щоденний огляд стопи хворого включає в себе: огляд міжпальцевих проміжків (тріщини); пальців (почервоніння на них чи припухлості); шкіри (гіперкератоз і мозолі); п'ят (тріщини на них); всієї шкіри стопи (її почервоніння чи посиніння). Більш детальну інформацію можна отримати після детального клініко-інструментального обстеження нижніх кінцівок.

Діабетична нейропатія – це ускладнення цукрового діабету з боку нервової системи, характерною особливістю якого є збільшення його частоти зі збільшенням віку пацієнтів та тривалості захворювання. Частота виникнення діабетичної нейропатії значно коливається і становить 1-2 % при вперше виявленому цукровому діабеті типу 1, 14-20 % – при вперше виявленому цукровому діабеті типу 2, 50 – 70 % – у разі тривалості цукрового діабету більше ніж 15 років.

Діабетична нейропатія є наслідком порушень структурно-функціонального стану і, перш за все, метаболічних порушень у периферійних нервах. Серед провідних патофізіологічних механізмів розвитку нейропатії провідне місце відводять гіперглікемії, унаслідок якої активується альдозоредуктаза, що призводить до накопичення в нервовій тканині глюкози, фруктози та сорбітолу. Поряд із цим зменшується вміст міоїнозиту, який є субстратом для синтезу мембранного фосфатидилінозиту. Тривале зменшення вмісту внутрішньоклітинного міоїнозиту призводить до зменшення кількості фосфоїнозитидів у мембрані й пригнічення активності натрієво-калієвої АТФ-ази нервових волокон, що сприяє затримці натрію та гідратації їх. Унаслідок гіперглікемії посилюється процес глікування протеїнів і зменшується здатність фіксувати амінокислоти. У свою чергу мікроангіопатія судин нервів призводить до

значного зменшення кисневого забезпечення метаболічних процесів, що призводить до гіпоксії. Особливе значення приділяється автоімунним механізмам, оксидативному стресу.

Синдром діабетичної стопи – це комплекс анатомо-функціональних змін, зумовлених діабетичними мікро- та макроангіопатіями і нейропатією, що призводить до виразково-некротичного ураження м'яких тканин нижніх кінцівок. Він зустрічається в 5-20 % хворих на цукровий діабет, у 15 разів збільшує кількість ампутацій нижніх кінцівок, ніж у загальній популяції, спричинює інвалідизацію пацієнтів.

У патогенезі виникнення синдрому діабетичної стопи провідними факторами є ішемія і нейропатія, які ускладнюються інфекцією.

Основою профілактики цього ускладнення є компенсація цукрового діабету, обізнаність хворого щодо нього та важливості суворого дотримання догляду за нижніми кінцівками (стопами).

7. Основні принципи лікування цукрового діабету. Лікування цукрового діабету вимагає дотримуватися певних принципів, які забезпечать гідну якість життя та сприятливий прогноз. **Основні принципи лікування цукрового діабету:**

- максимальна компенсація (нормалізація) порушеного обміну речовин: вуглеводів (нормоглікемія, аглюкозурія, нормальні показники глікованого гемоглобіну), жирів (нормоліпідемія), білків, мінералів;
- досягнення та підтримання нормальної маси тіла;
- забезпечення нормального росту та розвитку дітей;
- запобігання розвитку ангіо- та нейропатій, а також гострих ускладнень (гіпоглікемія, кетозу, кетоацидозу, коматозних станів);
- режим дозованих фізичних навантажень;
- збереження або відновлення працездатності.

Головна мета лікування цукрового діабету – досягнення стійкої компенсації захворювання, яка гальмує розвиток судинних ускладнень, поліпшує самопочуття хворих. **Критеріями ідеальної компенсації** нині вважають **нормоглікемію** натще, коливання глікемії протягом доби в межах 3,3-9,0 ммоль/л, аглюкозурію, відсутність кетозу та гіпоглікемічних станів. Це створює умови для нормалізації усіх видів обміну речовин: вуглеводного, ліпідного, білкового, мінерального та ін. Останнім часом незалежними міжнародними групами та федераціями було розроблено декілька критеріїв компенсації цукрового діабету, найбільш важливі з яких є відображені в табл. 7 [65].

Критерії компенсації цукрового діабету [65]

Показники	Компенсація		
	Добра	Задовільна	Погана
Глікемія, ммоль/л:			
натше	4,4-6,1	6,2-7,8	>7,8
після вживання їжі	5,5-8,0	8,1-10,0	>10,0
Глікований гемоглобін, %	<6,5	6,5-7,5	>7,5
Холестерин загальний, ммоль/л	<5,2	5,2-6,5	>6,5
Тригліцериди, ммоль/л	<1,7	1,7-2,2	>2,2
Індекс маси тіла:			
• чоловіки	<25,0	25,0-27,0	>27,0
• жінки	<24,0	24,0-25,0	>25,0
Артеріальний тиск, мм рт. ст.:			
• систолічний	<120,0	120,0-140,0	>140,0
• діастолічний	<80,0	80,0-90,0	>90,0

Основні методи лікування цукрового діабету:

- дієтотерапія;
- дозоване фізичне навантаження;
- цукрознижувальна фармакотерапія;
- навчання хворого самоконтролю;
- профілактика та лікування пізніх ускладнень.

Оскільки при цукровому діабеті уражуються всі види обміну речовин, судини та внутрішні органи, призначення цукрознижувальної терапії може бути недостатнім, тому призначають лікарські засоби з інших фармакологічних груп. Окрім цього, у лікуванні цукрового діабету широко використовують фізіотерапевтичні методи, санаторно-курортне лікування, лікувальну фізкультуру, фітотерапію, ентеросорбцію, голкорексотерапію та інші методи.

8. Дієтотерапія. Дієта з давніх часів була головним методом лікування цукрового діабету. Найточніше її роль охарактеризував Гіппократ: «**Наші харчові речовини повинні бути лікарськими засобами, а наші лікарські засоби повинні бути харчами**». Перший дієтичний режим для лікування цукрового діабету з обмеженням енергетичної цінності їжі запропонував англійський лікар Джон Ролло. Після відкриття інсуліну були запропоновані та розроблені дієти з оптимальним умістом білків, жирів і вуглеводів. Харківські вчені С.Г. Генес та О.Я. Резницька (1939) запропонували для таких хворих дієтичні раціони з нормальною кількістю вуглеводів, білків і жирів з урахуванням виду трудової діяльності [192].

За останні роки індивідуальна дієтотерапія визнана основою лікування цукрового діабету. Вона забезпечується широким впровадженням системи навчання хворих. Сподівання, що інтенсифікована терапія дозволить хворим перебувати на «вільній», неконтрольованій

дієті, не справдилися. Сучасна інсулінотерапія не може повністю компенсувати обмін речовин.

Дієтотерапія є головним компонентом кваліфікованого лікування. Її значення зростає зі збільшенням недостатності інсуліну. Сучасні принципи дієтотерапії враховують емоційний і соціальний аспекти харчування, що забезпечує хворим пристойну якість життя і дозволяє реалізувати відомий принцип: «**Дієта для хворого на цукровий діабет, а не хворий для дієти**».

Наводимо сучасні принципи дієтотерапії цукрового діабету:

- фізіологічність;
- енергетична цінність дієти повинна бути адекватною до енерговитрат хворого та розрахованою на «ідеальну» масу тіла з урахуванням статі, віку, професії;
- обмеження рафінованих вуглеводів і заміна їх на сучасні цукрозамінники;
- створення стабільного режиму фізичної активності та харчування;
- достатнє вживання харчових волокон, мікроелементів, вітамінів;
- обмеження жирів тваринного походження (на добу не більше як 50%).

Фізіологічність забезпечує збалансоване співвідношення основних інгредієнтів харчового раціону: вуглеводів (50-60%), жирів (25-30%), білків (15-20 %), що сприяє усуненню гіперглікемії та значному зниженню ризику гіпоглікемічних станів. Збільшення в дієті кількості вуглеводів до 60 % від загальної енергетичної цінності супроводжується підвищенням чутливості тканин до інсуліну, зниженням гіперінсулінемії при цукровому діабеті типу 2, підвищенням швидкості засвоєння глюкози, зниженням резистентності жирової тканини до інсуліну при цукровому діабеті типу 1.

Сучасною харчовою формулою є така:

білки:жири:вуглеводи = 16%:24%:60%. (10)

Збільшення частки вуглеводів у дієті дозволяє знизити споживання жирів, зменшити їх атерогенну дію, а одночасне зменшення кількості білків до 10-20 % сприяє гальмуванню розвитку мікроангіопатії.

Пропонуємо такі нормативи з розрахунку на 1 кг маси тіла хворого: білків – 1-1,5 г (для дітей та жінок, які годують, – 2,5-4 г, при діабетичній нефропатії – 0,6-0,7 г); жирів – 0,75-1,5 г (у літньому віці – 0,75-1 г); вуглеводів – 4,5-5 г (при надлишкової масі – 2-2,5 г).

Потреба в білках становить 70-100 г на добу; задовольняється вживанням 200-300 г риби або нежирних сортів м'яса, 1-2 яєць, 100-150 г нежирного сиру, 0,5 л молочних продуктів. Добова потреба в білках, особливо для хворих молодого віку, повинна не менше як на 50 % забезпечуватися білками тваринного походження, які містять незамінні амінокислоти. Білки та жири гальмують усмоктування вуглеводів і повільніше підвищують рівень глікемії. Це стосується також продуктів, що містять крохмаль, і фруктів. Тому доцільно вживати поєднання таких продуктів, особливо у додатковій прийомі їжі.

Добова потреба в жирах становить 60-90 г (20 г вершкового масла і 25-30 г олії; решту жиру пацієнт отримує з м'ясними та молочними продуктами).

Необхідно кількість вуглеводів містить такий добовий набір продуктів: хліба – 150-250 г, круп – 60-70 г, картоплі – 250-300 г, овочів – до 600 г, фруктів і ягід – 300-400 г, кисломолочних продуктів – 500 мл.

Енергетична цінність дієти повинна бути адекватною до енергетичних витрат та розраховуватися на «ідеальну» масу тіла. Для лікування хворих на цукровий діабет використовують три варіанти дієти №9: столи №9-1, №9-2, №9-3 (за М.І. Певзнером №9-А та №9-Б):

- стіл №9-1 – низької енергетичної цінності – 7120-8370 кДж; призначають як пробну дієту при вперше виявленому цукровому діабеті, за відсутності дефіциту маси тіла, а також хворим на цукровий діабет з ожирінням;
- стіл №9-2 – помірної енергетичної цінності – 9210-10470кДж – основна підтримувальна дієта для хворих із нормальною масою тіла;
- стіл №9-3 – висока енергетична цінність – 12600-13400 кДж; рекомендований хворим із дефіцитом маси тіла, а також у разі підвищених енергетичних витрат. Енергетичну цінність їжі посилюють за рахунок білків.

Певну особливість має дієтотерапія при різних типах цукрового діабету. Зокрема, при діабеті типу 1 добова енергетична цінність має бути постійною, забезпечувати досягнення нормальної маси тіла, співвідношення основних

компонентів їжі, часу вживання їжі. При цьому необхідно збільшувати вживання вуглеводів перед фізичним навантаженням.

Дієта при цукровому діабеті типу 2 у хворих із надлишковою масою тіла повинна бути гіпокалорійною. Допускаються помірні відхилення добової енергетичної цінності та співвідношення інгредієнтів їжі. Необхідне певне обмеження жирів тваринного походження, особливо у хворих із надмірною масою тіла та в людей літнього віку.

Головною особливістю дієти хворих на цукровий діабет є вилучення з раціону або різке обмеження рафінованих вуглеводів (цукру, солодошів, кондитерських виробів), які легко засвоюються, обмеження багатих на вуглеводи продуктів із відносно рівномірним розподілом вуглеводів між уживаннями їжі. Вид, склад і кількість вуглеводів у раціоні визначають значною мірою ступінь глікемії. Однак посталіментарна (постпрандіальна) глікемія залежить також від вмісту в продуктах харчових волокон, білків, жирів, а також багатьох інших факторів. Для оцінки впливу їжі на посталіментарну глікемію було запропоновано так званий глікемічний індекс (відношення площини під посталіментарною глікемічною кривою продукту до площини під глікемічною кривою для глюкози або білого хліба), який відображає ступінь підвищення посталіментарної глікемії для певного продукту порівняно з глюкозою. Для визначення глікемічного індексу проводять триразове визначення глікемії на тлі терапії та вживання їжі (глікемічний профіль), визначають площу і порівнюють її з такою після вживання глюкози або білого хліба. Для розрахунку дози інсуліну необхідно враховувати цей показник [192].

У регулюванні вуглеводного обміну людини беруть участь багато есенціальних мікроелементів, наприклад **Цинк**, Купрум, Манган, Селен, Хром та ін. Цинк входить до структури інсуліну, збільшує тривалість його цукрознижувальної дії. Гіперглікемія призводить до збільшення екскреції Цинку з організму, погіршує перебіг цукрового діабету та його ускладнень. Дефіцит Цинку сприяє розвитку оксидативного стресу та руйнації клітин [122]. Хром впливає на якість зв'язку інсуліну з рецепторами, потенціює вплив інсуліну на вуглеводний обмін. Дефіцит Хрому відіграє роль у формуванні діабетичної нейропатії. Існують дані про зв'язок між розвитком цукрового діабету та вмістом в організмі **Селену**. Недостатність в організмі Мангану може сприяти розвитку цукрового діабету типу 2. Ці факти свідчать про необхідність контролю за вмістом мікроелементів та його корекції за допомогою раціонального харчування. Добова потреба есенціальних елементів (за А.А. Покровським) становить для

Цинку 10-15 мг, Мангану – 5-10 мг, Хрому – 0,2-0,25 мг, Купруму – 2 мг, Селену – 0,5 мг [130].

Забезпечення вітамінами задовольняється за рахунок різноманітних овочів і фруктів, тому останні є обов'язковими в харчуванні. Переважно це яблука, цитрусові, кавуни, гранати, лісові та городні ягоди (чорниця, полуниця, брусниця, зелений агрус тощо), банани. Виключають із раціону фрукти, які містять багато цукрів (виноград, груші, дині, абрикоси, сливи). Дозволяють спеціальні консервовані овочеві та фруктові продукти (без цукру). У весняно-літній період необхідно споживати більше овочів, які бідні на вуглеводи (капуста, салат, огіркі, томати, редис). Загальна кількість овочів і фруктів має бути до 500 г на добу.

Обмеження жирів тваринного походження забезпечується за рахунок вживання рослинної олії, багатої на поліненасичені жирні кислоти. Олії повинні становити не менше ніж 30 % потреби в жирах для молодих і не менше ніж 50-60 % для пацієнтів літнього віку. Раціон треба поповнювати рибою, особливо морською, яка багата на поліненасичені жирні кислоти.

Основні групи пероральних цукрознижувальних засобів:

- похідні сульфонілсечовини;
- бігуаніди;
- засоби, що знижують абсорбцію глюкози в кишківнику;
- постпрандіальні стимулятори секреції інсуліну короткої дії;
- препарати, що потенціюють дію інсуліну.

1. Група похідних сульфонілсечовини залишається основною в лікуванні цукрового діабету типу 2. До неї входить близько 20 препаратів із різними клініко-фармакологічними характеристиками. Уже багато років використовується глібенкламід, манініл, у т.ч. мікронізований, що обґрунтовується їх економічною доступністю.

Серед похідних сульфонілсечовини II генерації найбагатшим на фармакологічні властивості є гліклазид, особливо його ретардна форма – **Діабетон MR**, виготовлена на основі гідрофільної матриці. Активна речовина препарату поступово вивільняється і забезпечує 24-годинний контроль глікемії.

Препарат відновлює ранній пік секреції інсуліну, активує його базальну та імпульсну секрецію, селективно діє тільки на інсулінопродукуючі клітини, не погіршує перебіг серцево-судинних захворювань, має ангіопротекторну дію, гальмує тромбоутворення та розвиток атеросклерозу. Діабетон MR випускається по 30 мг, і більшості хворим його рекомендують приймати по 2 таблетки 1 раз на день.

Похідні сульфонілсечовини прискорюють і збільшують секрецію інсуліну, підвищують

доступність його в тканинах і, можливо, посилюють його дію. Вони гальмують перехід стану порушеної толерантності до глюкози в маніфестний цукровий діабет типу 2. Виділяють два основні ефекти препаратів сульфонілсечовини: панкреатичний та екстрапанкреатичний. Панкреатичний ефект полягає у зв'язуванні рецепторами сульфонілсечовини плазматичних мембран інсулоцитів, блокуванні залежних від АТФ каналів транспорту Калію, посиленні транспорту Кальцію через клітинну мембрану. При цьому гранули інсуліну переміщуються до поверхні інсулоцитів, відбувається екзоцитоз інсуліну. Екстрапанкреатичний ефект похідних сульфонілсечовини полягає в зниженні інсулінорезистентності шляхом активації рецепторів до зв'язування з інсуліном та посилення клітинних функцій, що залежать від нього.

Показання до призначення препаратів сульфонілсечовини: цукровий діабет типу 2 в літньому віці без схильності до кетозу, особливо в разі прогресування захворювання у хворих із легкою формою цукрового діабету, коли неможливо досягти компенсації захворювання тільки за допомогою дієти та дозованого фізичного навантаження. Препарати показані також хворим на цукровий діабет із нормальною або дещо підвищеною масою тіла для проведення інсулінотерапії на тлі досягнення компенсації та відсутності кетозу.

Протипоказання до призначення препаратів сульфонілсечовини: цукровий діабет типу 1 зі схильністю до кетозу; вагітність і лактація; кетоацидоз, прекома та кома; цитопенічні стани (лейкопенія, анемія, тромбоцитопенія); ураження печінки та нирок; прогресуюча втрата маси тіла; підвищена чутливість до сульфаніламідних препаратів; гострі інфекції, оперативні втручання, гарячка, опіки; виражені стадії нефропатії та ангіопатії нижніх кінцівок.

Побічні реакції препаратів сульфонілсечовини – це гіпоглікемічні стани, перебіг яких характеризується рецидивами з переважанням неврологічної симптоматики, особливо в осіб літнього віку з нирковою недостатністю, на тлі гострого супутнього захворювання.

Пероральні цукрознижувачі та механізм їх дії наведені у табл. 8.

2. Бігуаніди були першими цукрознижувальними засобами, які застосовували для лікування цукрового діабету. У 1918 р. із французької лілеї було виділено біологічно активну речовину гуанідин, яка мала достатню цукрознижувальну дію. Сьогодні для застосування в клініці експерти ВООЗ рекомендують лише один препарат цієї групи – метформін (сіофор), який випускається у вигляді таблеток по 500 та 850 мг. Метформін використовується переважно в

Пероральні цукрознижувачі засоби

Група препаратів	Препарати	Механізм дії
Похідні сульфонілсечовини	I генерація • Толбутамід (бутамід, дірастан) • Хлорпропамід (діагенез, хлопамід)	<ul style="list-style-type: none"> • Секретогени інсуліну • Посилення транспорту глюкози в клітинах • Гальмування секреції глюкагону • Підвищення синтезу глікогену
	II генерація • Глібенкламід (манініл, даоніл, бетаназ, глібен) • Гліклазид (мідіаб, глібenez, діабетон MR (ретардна форма гліклазиду)) • Глюренорм (гліквідон)	
	III генерація • Глімепірид (амарил)	
Несульфонілсечогінні секретогени інсуліну: похідні бензойної кислоти та фенолаланіну	<ul style="list-style-type: none"> • Репаглінід (новонорм) • Натеглінід (старлікс) 	<ul style="list-style-type: none"> • Постпрандіальні секретогени інсуліну
Похідні бігуанідів (метформін)	<ul style="list-style-type: none"> • Глібомет (комбінація метформіну з глібенкламідом) • Глюкофаж • Діаформін • Діанормет • Діанорм М (комбінація метформіну з гліклазидом) • Новонорм • Діанорит • Сіофор • Метфгамма • Метформін 	<ul style="list-style-type: none"> • Гальмування глюконеогенезу печінкою • Зниження інсулінорезистентності
Акарбоза	<ul style="list-style-type: none"> • Глюкобай 	<ul style="list-style-type: none"> • Гальмує активність α-глюкозидази, всмоктування глюкози в кишках
Глітазони, тiazолідіндіони	<ul style="list-style-type: none"> • Піоз • Рогліт • Діаглітазон • Піоглітазон (піонорм) • Розиглітазон (авандія, розинарм) 	<ul style="list-style-type: none"> • Знижують інсулінорезистентність
Природні	<ul style="list-style-type: none"> • Виджайсар (червона камедь) 	<ul style="list-style-type: none"> • Захист і відновлення β-клітин, зниження інсулінорезистентності
Стимулятори секреції інсуліна	<ul style="list-style-type: none"> • Глібомет • Глірид • Глюкованс • Новонорм • Меглімід • Олтар • Манініл • Глюренорм • Діабетон MR • Амаріл • Глібетік • Глімепірид • Діапірид 	<ul style="list-style-type: none"> • Збільшення секреції та інсулінорезистентності
Селективні інгібітори	<ul style="list-style-type: none"> • Рофеккоксид циклооксигенази-2 	
Регулятори метаболічних процесів	<ul style="list-style-type: none"> • Берлітон 300 ораль (α-ліпоева кислота) 	<ul style="list-style-type: none"> • Участь в процесах окиснення при декарбоксилуванні α-кетокислот • Підвищення глікогену в печінці

комбінації з іншими цукрознижувальними препаратами, а останнім часом випускаються навіть офіційні комбінації глібенкламиду і метформіну (глібомет), гліклазиду і метформіну (діанорм М). Вплив метформіну на рівень глюкози крові розцінюється як антигіперглікемічна дія, тому що вона не супроводжується зростанням рівня інсуліну.

Основні ланки механізму дії метформіну:

- зниження інсулінорезистентності та збільшення утилізації глюкози м'язами, печінкою і жировою тканиною;
- гальмування глюконеогенезу в печінці;
- зменшення надходження глюкози в кров після вживання їжі внаслідок уповільнення кишкової абсорбції та активації анаеробного гліколізу в тонкій кишці.

Показання до призначення бігуанідів:

цукровий діабет типу 2 середньої тяжкості в поєднанні з ожирінням; алергія або непереносимість препаратів сульфонілсечовини; алергія до інсуліну; інсулінорезистентність; гіпофізарний діабет; цукровий діабет типу 1 зі стабільним перебігом.

Протипоказання до призначення бігуанідів:

діабетичний кетоз, кетоацидоз, прекома, кома; гострі та хронічні захворювання печінки та нирок із порушенням їх функцій; інфаркт міокарда, серцева, серцеволегенева недостатності; інфекційні захворювання; хірургічні втручання, травми, шок, колапс, або вагітність, період лактації, дитячий та підлітковий вік; лактатацидоз або гіпоксія в анамнезі; гострий або хронічний алкоголізм.

Бігуаніди не посилюють шкідливої для організму гіперінсулінемії, не формують ризику

гіпоглікемії. До побічних проявів бігуанідів належать диспепсичні розлади – нудота, метеоризм, іноді блювання, біль у животі, металевий присмак у роті. Основним є ризик лактат-ацидозу. Відомо, що цукровому діабету притаманний підвищений рівень лактату в крові, особливо при гіпоксії, хворобах печінки та нирок. Лактат-ацидоз можуть провокувати барбітурати, саліцилати, антигістамінні препарати та цукрозамінник фруктоза. Рівень лактату в крові при лактат-ацидозі може сягати 7-25 ммоль/л (при нормі до 3 ммоль/л). Критерієм лактат-ацидозу вважають рівень рН, нижчий за 7,35, та рівень лактату, більший за 5-6 ммоль/л. У разі тривалого вживання бігуанідів необхідно постійно контролювати вміст лактату крові.

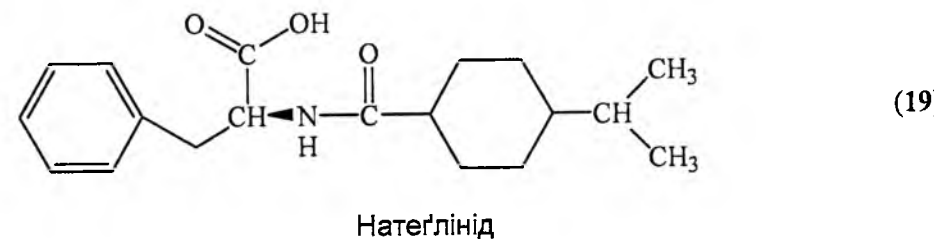
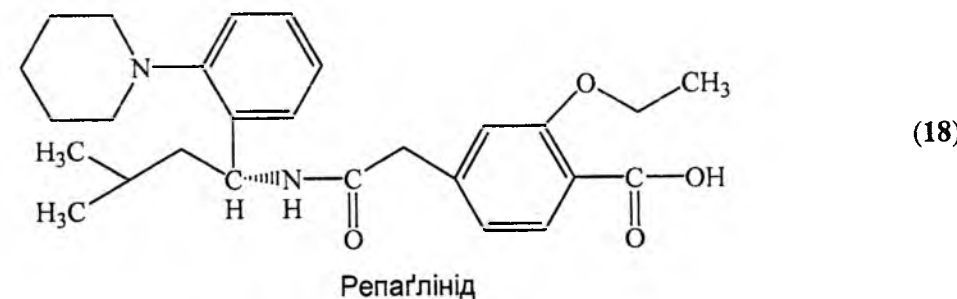
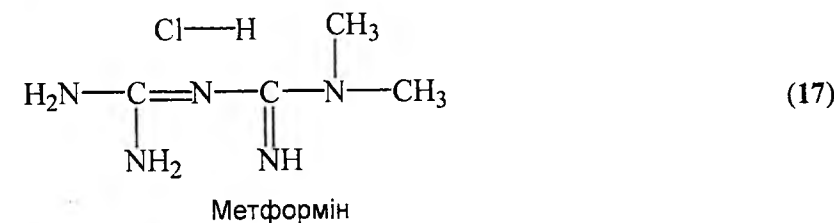
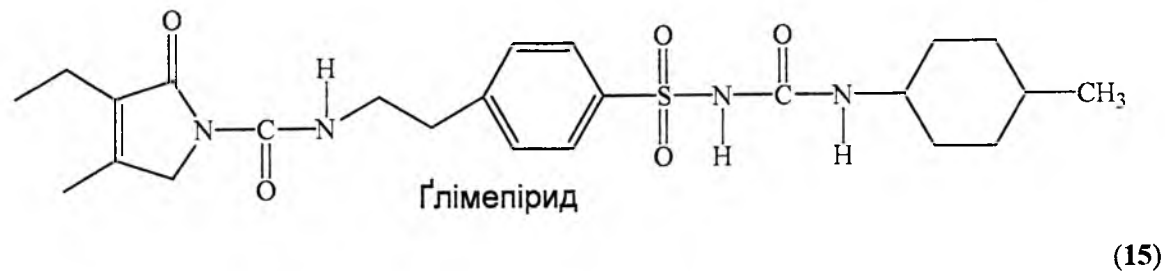
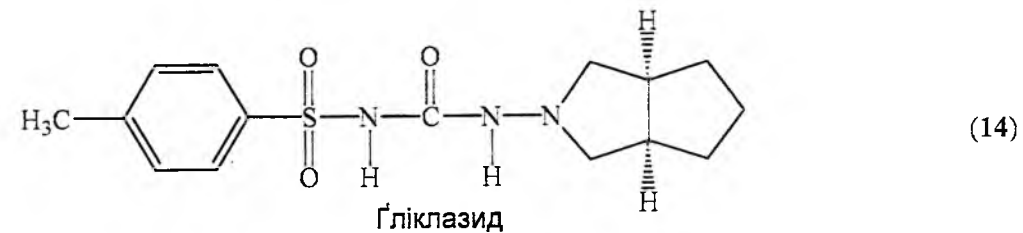
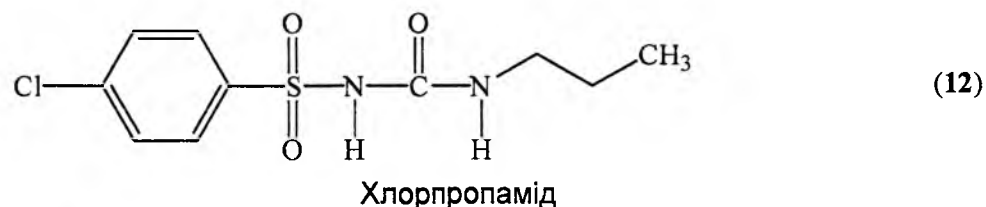
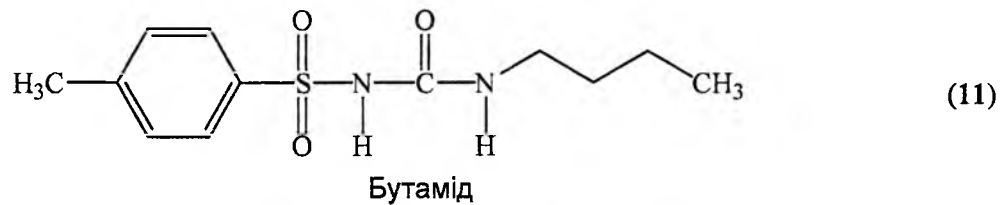
3. Заслужують на увагу несольфонілсечогінні постпрандіальні секретогени інсуліну, особливо похідний бензойної кислоти репаглінід (новонорм).

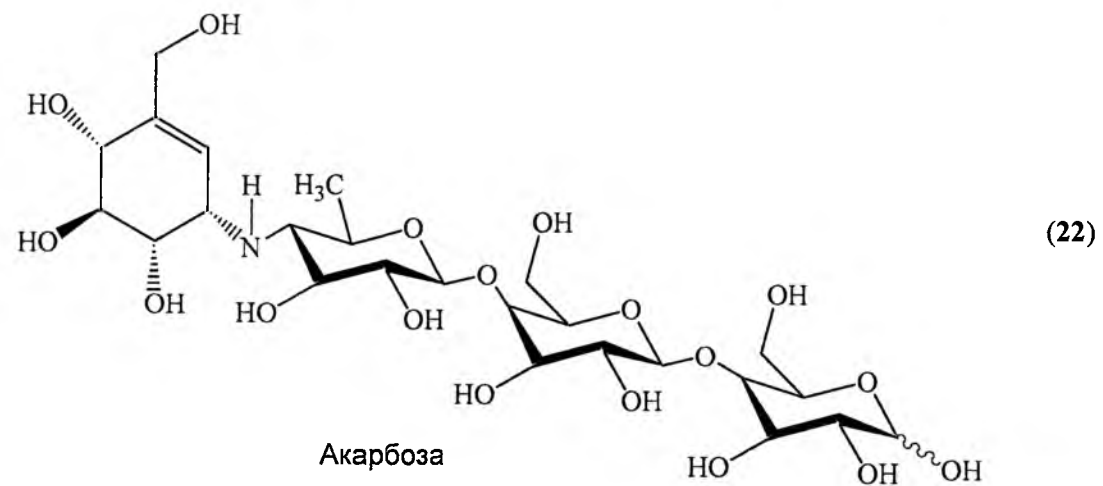
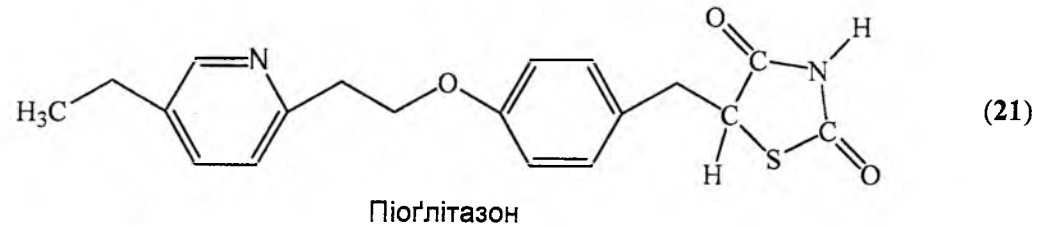
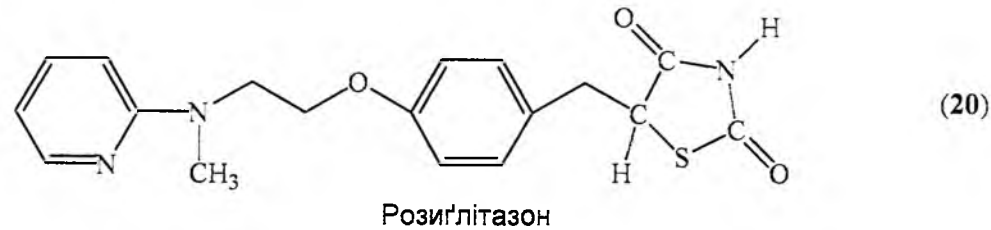
4. Перспективними для лікування діабету II типу є інгібітори α -глюкозидази, особливо у людей з надмірною вагою.

5. Глітазони недавно увійшли до арсеналу пероральних цукрознижувальних засобів. Вони інтенсивно вивчаються в ряді міжнародних багатоцентрових досліджень.

Пероральні цукрознижувальні препарати розпочинають використовувати у вигляді монотерапії. Комбінована терапія найбільш раціональна при поєднанні похідних сульфонілсечовини і метформіна або глітазонів. Репаглінід комбінувати доцільно з різними пероральними препаратами.

Хемічні формули деяких пероральних цукрознижувачих препаратів:





10. Інсулінотерапія. Інсулін є гормональним препаратом білкового походження. Його отримують із тваринної сировини або методом генної інженерії. Інсулін регулює обмін речовин, особливо вуглеводневий, підтримує рівень глікемії між 3 та 8 ммоль/л. Це єдиний гормон, який знижує рівень глюкози в крові. Кінцевим результатом дії інсуліну є забезпечення енергетичних і пластичних процесів, переважно в печінці, м'язовій та жировій тканині. Інсулін має цукрознижувальну, анаболічну та антикатаболічну дію.

Нині у світі використовують людські, свинячі, яловичі та змішані (свинячо-яловичі) препарати інсуліну. У розвинених країнах світу до 80 % хворих на цукровий діабет, які потребують інсулінотерапії, забезпечені препаратами людського інсуліну. Тваринні інсуліни відрізняються від людського амінокислотними залишками [65].

Інсулінотерапія показана хворим з абсолютним дефіцитом інсуліну – цукровим діабетом типу 1 незалежно від віку [34]; цукровим діабетом типу 2, – якщо не можна досягти компенсації захворювання шляхом використання дієти, дозованого фізичного навантаження та пероральних цукрознижувальних засобів. До

показань належить також цукровий діабет обох типів, який ускладнився інфекцією, гострими запальними процесами, захворюваннями шкіри, застійною серцевою недостатністю, хірургічним втручанням, вторинною резистентністю до препаратів сульфонілсечовини, цукровий діабет на тлі вагітності та лактації.

Інсулінотерапію призначають також при первинній і вторинній сульфамідорезистентності, цукровому діабеті типу 2 з нефропатією в термінальних стадіях, іншими ураженнями нирок із порушеною азотовидільною функцією, прогресуючою ретинопатією, у разі значного порушення функції печінки, при синдромі діабетичної стопи [34].

Препарати інсуліну короткої дії використовують при діабетичному кетозі, кетоацидозі, прекомі та комі, для лікування гіперкаліємії, транзиторної гіперглікемії новонароджених; для проведення провокаційного інсулінотолерантного тесту, щоб уточнити секрецію соматотропіну та спричинити інсуліновий шок у хворих на шизофренію.

Єдиним протипоказанням до введення інсуліну є виражена алергія на інсулін. Його недоцільно вводити при гіперінсулінізмі та інших станах, що зумовлюють гіпоглікемії.

Рівень інсуліну в підшлунковій залозі здорової людини відповідає ступеню грануляції β -клітин. Інсулін зберігається у вигляді гранул, утворенню яких сприяє Цинк шляхом зниження його розчинності. У підшлунковій залозі здорової людини міститься близько 4 ОД/г інсуліну, що становить у цілому 200 ОД. За добу в здорової людини виділяється близько 40-50 ОД інсуліну, більша частина якого інактивується в печінці. 1 ОД – це така кількість інсуліну, яка в разі введення кролю масою 2 кг, голодному протягом 12 – 16 год., знижує рівень глікемії до 45 мг %, визначеної за методом Хагедорна-Єнсена.

Розраховують добову дозу інсуліну для кожного пацієнта індивідуально. Разові та добові дози інсуліну призначають з урахуванням рівнів глікемії та екскреції глюкози із сечею. Обережно визначають дозу інсуліну хворим з ураженням нирок, тому що низькі показники глюкозурії не завжди точно відображають справжній рівень глікемії. Відомо, що нирки є місцем інактивації інсуліну і в разі порушення їх функції знижується потреба в інсуліні. Добову потребу в інсуліні розраховують на 1 кг «ідеальної» маси тіла пацієнта. Доза інсуліну може коливатися в межах 0,3-0,8 ОД/кг на добу. Хворим з уперше виявленим цукровим діабетом типу 1 інсулін призначають у дозі 0,5 ОД/кг на добу. У період хронічної ремісії цукрового діабету, так званого «медового місяця», – 0,3-0,4 ОД/кг. При декомпенсації цукрового діабету, у пацієнтів із тривалим цукровим діабетом типу 1, який відрізняється мінімальною наявністю або повною відсутністю власної секреції інсуліну, потреба в ньому становить 0,7-0,8 ОД/кг. Далі секреція ендогенного інсуліну продовжує знижуватися і потреба в ньому зростає до 1,2 ОД/кг на добу. При стійкій компенсації цукрового діабету потреба в інсуліні знижується до 0,4-0,5 ОД/кг. Середня добова потреба в інсуліні при цукровому діабеті типу 1 становить 0,6-0,7 ОД/кг. Залежно від різних функціональних станів організму доза коливається від 0,3 ОД/кг (під час ремісії цукрового діабету) до 1 ОД/кг (при вираженій декомпенсації цукрового діабету) та 1,5-2 ОД/кг (при діабетичній прекомі та комі). Більшість хворих на цукровий діабет потребує введення 40-50 ОД інсуліну. При цьому 2/3 необхідної дози вводять у першу половину доби, а 1/3 – ввечері.

Дозу інсуліну коригують кожні 2-3 доби залежно від показників глікемічного профілю, тобто кількарезового визначення рівня глюкози крові протягом доби. Препарати інсуліну короткої дії вводять підшкірно, внутрішньом'язово та внутрішньовенно. Препарати пролонгованої дії – тільки підшкірно та внутрішньом'язово. У деяких випадках можливе внутрішньочеревне та внутрішньошкірне введення. При внутрішньовенному введенні початок дії інсуліну найшвидший, а тривалість дії найкоротша.

Швидкість усмоктування інсуліну уповільнюється при внутрішньочеревному, внутрішньом'язовому, підшкірному та внутрішньошкірному шляхах введення.

Основне завдання різних режимів інсулінотерапії – постійно підтримувати рівновагу між уведеним екзогенним інсуліном і потребою в ньому, характером харчування та фізичною активністю. Виділяють два основні режими інсулінотерапії: традиційний та інтенсифікований [34].

При традиційній інсулінотерапії відсутня гнучка залежність дози інсуліну від рівня глікемії, який змінюється залежно від вживання їжі та фізичного навантаження.

Основними принципами традиційної інсулінотерапії є:

- найчастіше призначають інсулін пролонгованої дії;
- інсулін короткої дії використовують у невеликих дозах;
- приймання їжі «підганяють» під піки дії інсуліну;
- кількість приймань їжі не менша ніж 5-6 разів на добу;
- добову дозу вводять переважно в 1-2 ін'єкціях;
- використовують її при відносно невеликій потребі в інсуліні.

Інтенсифікована інсулінотерапія є адекватним, найбільш фізіологічним методом, при якому відтворюється імітація фізіологічної секреції інсуліну – моделюються природні коливання рівня інсулінемії протягом доби.

Основні принципи інтенсифікованої інсулінотерапії:

- призначають у разі потреби у великій дозі інсуліну;
- найчастіше вводять інсулін короткої дії;
- кількість ін'єкцій інсуліну за добу становить не менше як 3 – 4;
- інсулін пролонгованої дії використовують у невеликих дозах у вигляді базальної ін'єкції;
- в основу методу покладено природний ритм виділення інсуліну;
- ін'єкції інсуліну «підганяють» під вживання їжі, а не навпаки.

Під час проходження інсулінотерапії можуть виникати певні ускладнення. Негативні реакції інсулінотерапії зумовлені білковою структурою гормону, неадекватною дозою інсуліну, недотриманням рекомендацій лікаря, іншими факторами. Тому, призначаючи інсулін, необхідно провести відповідне навчання. До основних побічних реакцій інсулінотерапії належать: гіпоглікемічні стани, інсулінорезистентність, інсулінові ліподистрофії, алергія до інсуліну, хронічне передозування інсуліну (синдром

53	Інсулонг СПП	-/-	С	цинк	2,5	3-15	до 22
54	Ленте ВО-С	Майкоп	С	цинк	2,0	3-16	до 24
55	Семіленте ВО-С	-/-	С	цинк	1,0-1,5	2-8	8-12
56	Брінсулміді МС	Бринц.	С	цинк	2,5	4-15	до 24
57	Брінсулміді Ч	-/-	Л	цинк	2,5	3-16	до 24
58	Пенсулін СС	-/-	С	білок	1,5	3-12	до 24
59	Пенсулін ЧС	-/-	Л	білок	1,0-2,0	3-12	18-24
60	Протафан НМ Пенфіл	-/-	Л	цинк	1,5	4-12	до 24
4. Інсуліни тривалої дії							
61	Ультраленте МС	Норд.	Т	цинк	4,0	10-24	до 36
62	Ультратард НМ	-/-	Л	цинк	3,0-4,0	8-24	24-28
63	Хумулін У (ультраленте)	Ліллі	Л	цинк	3,0	10-18	24-28
64	Лантус (гларгін)	Авент.	Л	білок	1,0	4-24	24-29
65	Лантус (гларгін)	-/-	Л	білок	1,0	4-24	24-29
66	Ультраленте ВО-С	Майкоп	С	цинк	1,0-3,0	10-24	24-30
5. Інсуліни змішаної дії							
67	Мікстард НМ 10 (10:90)	Норд.	Л	білок	0,5	2-8	12-24
68	Мікстард НМ 20 (20:80)	-/-	Л	білок	0,5	2-8	12-24
69	Мікстард НМ 30 (30:70)	-/-	Л	білок	0,5	2-8	12-24
70	Мікстард НМ 40 (40:60)	-/-	Л	білок	0,5	2-8	12-24
71	Мікстард НМ 50 (50:50)	-/-	Л	білок	0,5	2-8	12-24
72	Хумулін М1 (10:90)	Ліллі	Л	білок	0,5	1,5-9	16-18
73	Хумулін М2 (20:80)	-/-	Л	білок	0,5	1,5-8	14-16
74	Хумулін М3 (30:70)	-/-	Л	білок	0,5	1,5-8,5	14-15
75	Хумулін М4 (40:60)	-/-	Л	білок	0,5	1-8	14-15
76	Депо-Н15 Інсулін (15:85)	Авент.	Л	білок	0,5-1,0	1-6	11-20
77	Депо-Н Інсулін (25:75)	-/-	Л	білок	0,5-1,0	3-6	12-18
78	Інсуман-Комб НМ (50:50)	-/-	Л	білок	0,5	3-5	12-14
79	Інсуман-Комб НМ (50:50)	-/-	Л	білок	0,5	3-5	12-14
80	Інсуман-Комб НМ (25:75)	-/-	Л	білок	0,5-1,5	4-6	14-16
81	Інсуман-Комб НМ (25:75)	-/-	Л	білок	0,5-1,5	4-6	14-16
82	Інсуман-Комб НМ (15:85)	-/-	Л	білок	1,5	4-8	18-20
83	Інсуман-Комб НМ (15:85)	-/-	Л	білок	1,5	4-8	18-20
84	Берлінсулін Н (10:90)	Б Хемі	Л	білок	0,5	2-8	до 18
85	Берлінсулін Н (10:90)	-/-	Л	білок	0,5	2-8	до 18
86	Берлінсулін Н (20:80)	-/-	Л	білок	0,5	2-8	до 14
87	Берлінсулін Н (20:80)	-/-	Л	білок	0,5	2-8	до 14
88	Берлінсулін Н (30:70)	-/-	Л	білок	0,5	2-8	до 14
89	Берлінсулін Н (30:70)	-/-	Л	білок	0,5	2-8	до 14
90	Берлінсулін Н (40:60)	-/-	Л	білок	0,5	2-8	до 14
91	Берлінсулін Н (40:60)	-/-	Л	білок	0,5	2-8	до 14

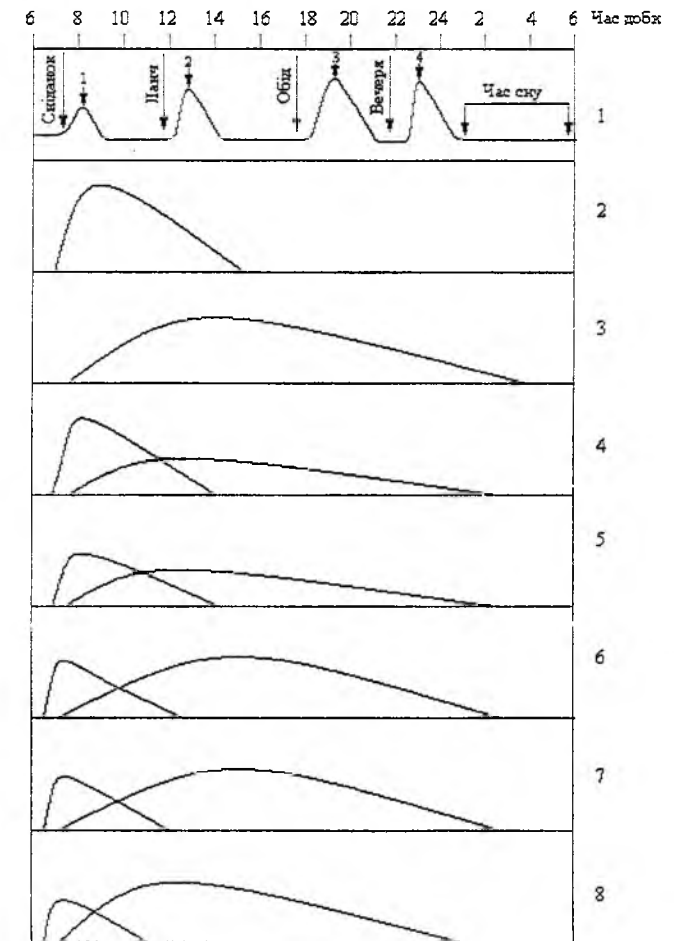


Рис. 4. Динаміки дії природньої секреції інсуліну (1); інсуліну короткої дії Актрапід НМ (2); інсуліну проміжної дії Протафан НМ (3); змішаних інсулінів: Мікстарл 50/50 НМ (4); Мікстарл 40/60 НМ (5); Мікстарл 30/70 НМ (6); Мікстарл 20/80 (7); Мікстарл 10/90 НМ (8) [14].

Висновки

1. Розглянуто та піддано аналізу 302 джерела інформації з проблем цукрового діабету та лікарських засобів його лікування.

2. Розглянуто історію хвороби, анатомо-фізіологічні та біохемічні дані, роль глюкози та

хемії її перетворень в процесі життєдіяльності організмів, причини виникнення, епідеміологію, класифікацію, клінічні симптоми і біохемію, діагностику, основні принципи лікування (дієтоterapia, фармакоterapia, інсулінотерапія) цукрового діабету, діабетичні ангіопатії та нейропатії, хемічні формули деяких пероральних цукрознижуючих препаратів.

Література

1. Алан Л., Рубин П. Диабет для «чайников». Diabetes For Dummies. – 2-е изд. – Москва: Диалектика, 2006. – С. 496. – ISBN 0-7645-6820-5.
2. Алексеев А.И., Шимонко И.Т., Орлов О.Б. Механизм лечебного действия вод типа Нафтуси // Здравниці України. – 1997. – № 3. – С. 16-18.
3. Амосова Е.Н. Сахарный диабет и ИБС // Журнал АМН України. – 2000. – Т. 6. – С. 508-517.
4. Андреев Л.В., Спрыгин М.В. Методы и эффективность лечения больных сахарным диабетом на курорте Трускавец // Вопросы курортологии, физиотерапии и лечебной физической культуры. – 1971. – № 4. – С. 31-36.
5. Антонюк М.В., Иванова И.Л., Хасина Э.И. Влияние внутреннего приема углекислых минеральных вод на обмен липидов и углеводов при развитии экспериментального ожирения // Вопросы курортологии, физиотерапии и лечебной физической культуры. – 1996. – № 1. – С. 23-25.
6. Анциферов М. Б., Майоров А. Ю., Ристич С. Глюкодинамика и фармакокинетика аналога инсулина (Хумалога) у больных инсулинзависимым сахарным диабетом // Клиническая фармакология и терапия. – 1997. – Т. 6, №1. – С. 68-70.

7. Астамирова Х.С., Ахманов М.С. Настольная книга диабетика. – Москва-Санкт Петербург: Издательский дом «Нева», ОЛМА-Пресс. – 383 с. – Первое издание – 1998; второе издание 1999;
8. Астамирова Х.С., Ахманов М.С. Настольная книга диабетика. – Издание во второй редакции. – Москва: ЭКСМО-Пресс. – 2000-2003гг., 395 с.
9. Ахманов М. Вода, которую мы пьем. – Санкт Петербург: Невский Проспект. – 2002. – 189 с.
10. Ахманов М. Диабет в пожилом возрасте. – Санкт Петербург: Невский Проспект. – 2000 – 2002. – 179 с.
11. Ахманов М. Диабет – не приговор. О жизни, судьбе и надеждах диабетиков. – Санкт Петербург: Невский Проспект. – 2003. – 192 с.
12. Ахманов М. Диабет: стратегия выживания. – Санкт Петербург. – Фолио-Пресс. – 1999. – 287 с.
13. Ахманов М. Сладкое без сахара. – Санкт Петербург. – Теса. – 2002. – 32 с.
14. Астамирова Х.С., Ахманов М.С. Настольная книга диабетика. – Москва: Эксмо, 2008. – 320 с. – Библиогр.: с. 305-310 (63 наим.). – Словарь терминов: с. 311-316. – ISBN 978-5-699-04658-4.
15. Атабек А.А. Несахарный диабет. – Москва, 1951.
16. Балаболкин М.И. Диабетология. – Москва: Медицина, 2000. – 512 с.
17. Балаболкин М. И. Полноценная жизнь при диабете. – Москва. – Универсум Паблишинг. – 1995. – 112 с.
18. Балаболкин М. И. Сахарный диабет. Как сохранить полноценную жизнь. – Москва: издание журнала «На боевом посту» внутренних войск МВД. – 1998. – 288 с.
19. Баранов В.Г. К вопросу о показаниях к лечению диабета инсулином и методика его применения. – Врач. Газета, 1926. – № 19. – С. 937.
20. Баранов В.Г., Беккер С.М., Уголева С.В. Сахарный диабет и беременность. – Пробл. эндокринолог., 1975. – №2. – С.3.
21. Беккер С.М. Патология беременности. – Ленинград, 1975.
22. Бергер М., Старостина Е.Г., Йоргенс В. Практика инсулинотерапии. 1-е рус. изд. Berlin, Springer-Verlag, 1995.
23. Біологічна хімія з біохімічними методами дослідження: Підручник / О.Я. Склярів, Н.В. Фартушок, Л.Д. Соїка, І.С. Сmacher. – Київ: Медицина, 2009. – 352 с.: іл. (42 рис.). – Табл. 39. – 15.5. Коагуляційний гемостаз. Схема згортання крові: с. 327-331; 10.11. Регуляція обміну вуглеводів. Гіпо-та гіперглікемії: с. 221-223; Патології вуглеводного обміну. Спадкові порушення обміну та глікогену: с. 223-231. – Запитання та завдання для самоконтролю: в кінці гл. – Тестові завдання: в кінці гл. – Практичні завдання: в кінці гл. – Бібліогр.: с. 344 (15 назв). – ISBN 978-966-10-0-050-5.
24. Біохімічні показники в нормі і при патології / Д.П. Бойків, Т.І. Бондарчук, О.Л. Іванків та ін. / За ред. О.Я. Склярів. – 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.
25. Бобырев Ю.А., Турова Е.А., Дидковская А.Г. Бальнеотерапия сахарного диабета // Военно-медицинский журнал. – 2000. – № 1. – С. 31-34.
26. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. Органічна хімія: підручник. – Київ: Ірпінь: ВТФ «Перун», 2005. – 544 с.
27. Богомолов В.Н. Минеральные воды для питьевого лечения // Курортология и физиотерапия. – Москва: Медицина, 1985. – С. 214-225.
28. Бондар П.М., Михальчишин Г.П. Актуальні питання діагностики та лікування цукрового діабету // Журнал сучасного лікаря. Мистецтво лікування. – 2003. – № 1. – С. 51-55.
29. Болезни органов эндокринной системы / Под ред. акад. РАМН И.И. Дедова. – Москва: Медицина, 2000. – 568 с.
30. Ботвинева Л.А., Полушина Н.Д., Фролков В.К. Эффекты сочетанного приема минеральной воды с аскорбиновой кислотой в рутинном эксперименте и клинике // Вопросы курортологии, физиотерапии и лечебной физической культуры. – 2000. – № 2. – С. 31-34.
31. Брусенская И. В. Все о диабете. – Ростов-на-Дону, - Москва. – Феникс, АСТ. – 1999. – 320 с.
32. Брэкенридж Б. П., Долинар Р. О. Диабет 101. (перевод с англ.). – Москва – Вильнюс: Полина. – 1996. – 190 с.
33. Бубнова М.М., Мартынова М.И. Сахарный диабет у детей. – Москва, 1963.
34. Будрейко Е. А. Интенсифицированная инсулинотерапия с использованием аналогов инсулина у детей и подростков, больных сахарным диабетом // Эндокринологія. – 2006. – Т. 11, №2, С. 251.
35. Вейсинь У., Лиин У. Диабет: новый взгляд. – Москва – Санкт Петербург. – издательский дом «Нева», «ОЛМА-Пресс». – 2000. – 157 с.
36. Верещагіна Н.Я., Горіх Г.О. Застосування мінеральної води Збручанського родовища в лікуванні захворювань внутрішніх органів // Вісник наукових досліджень. – 1999. – № 3. – С. 34-36.
37. Виктор З. Клиническая нефрология / Пер. с польск. – Варшава, 1968.
38. Вилунас Ю. Г. Рыдающее дыхание против диабета. Санкт Петербург: Весть. – 263 с.
39. Винокуров Ю.В., Владимиров Н.Ф. Динамика гликемии, глюкозурии и массы тела у больных сахарным диабетом в условиях курортного лечения // Вопросы курортологии, физиотерапии и лечебной физической культуры. – 1986. – № 2. – С. 41-43.
40. Вихерт А.М., Соколова Р.И. Диабетический гломерулосклероз. – Арх. Патол., 1972. – Т. 34. - №2. – С. 3.
41. Внутренние болезни: Под ред. проф. Г.И. Бурчинского, изд. 2-е, испр. и доп. – Київ: Вища школа, 1981. – 768 с.
42. Вопросы теории и практики фармацевтического обслуживания больных основными нозологиями в условиях страховой медицины / Немченко А. С., Панфилова А. Л., Подколзина М. В., и др // Провизор. – 1998. - №21. – С. 18-21
43. Геллер Л.И. Патология внутренних органов при сахарном дабете. – Москва, 1975.
44. Гольбер Л.М. Диабет несахарный // БСЭ. – Т.8. – Москва: Сов. энциклопедия, 1972. – С. 222.
45. Гольбер Л.М. Диабет сахарный // БСЭ. – Т.8. – Москва: Сов. энциклопедия, 1972. – С. 222.
46. Гонський Я. І., Максимчук Т. П., Калинська М. І. Біохімія людини: Підручник. – Тернопіль: Укрмедкнига, 2002. – 744с.
47. Грицак Л.Я. Роль курортних чинників у корекції дисбалансу у системі антиоксидантного захисту організму хворих на цукровий діабет // Медицинская реабилитация, курортология и физиотерапия. – 2001. – № 2. – С. 43-44.
48. Грессор М. Диабет. Многое зависит от вас. (перевод с англ.). – Санкт Петербург. – Норинт. – 2000. – 62 с.
49. Губергриц А. Я., Линевский Ю. В. Лечебное питание. – Киев: Выща школа, 1989.
50. Губський Ю. І. Біологічна хімія: Підручник. – Київ-Тернопіль: Укрмедкнига, 2000. – 508с.
51. Губський Ю.І. Біоорганічна хімія: Підручник. – Київ-Вінниця: Нова книга, 2007. – 432 с. – ISBN 978-966-382-045-3.
52. Гугалан М.Ф., Соловьева А.И. Как быть здоровым. – 3-е изд. – Москва: Советский спорт, 2005. – 464 с.
53. Гурвич М.М. Диетолог отвечает на вопросы. – Москва: Знание, 1982. – 96 с.
54. Гурвич М. М. лечебное питание при сахарном диабете. – Москва. – Советский спорт. – 2001. – 285 с.
55. Давыдова О.В., Турова Е.А., Теняева Е.А. Бальнеотерапия сахарного диабета // Вопросы курортологии, физиотерапии и лечебной физической культуры. – 1994. – № 2. – С. 44-51.
56. Данилова Л. А. Анализ крови и мочи. Санкт Петербург. – Деан. – 1999. – 127 с.
57. Дедов И.И., Анциферов М.Б., Галстян Г.Р. Обучение больных сахарным диабетом. Москва, 1999.
58. Дедов И., Йоргенс В., Старостина Е. Книга о сахарном диабете. Руководство для больных сахарным диабетом, получающих инсулин. 1-е рус. изд. Mainz, Kirchheim-Verlag; 1990.
59. Диабет: Лучшее методы лечения / Сост. Н.А. Данилова. – Санкт-Петербург: Вектор, 2008. – 158 с. – Приложение: табл.: с. 146-157. – ISBN 5-9684-0573-2.
60. Диабет / Под ред. Р. Уильямса // Пер. с англ. – Москва, 1964. – С. 548.
61. Диабет от А до Я (перевод с англ.). Санкт Петербург. – ЭЛБИ-СПб. – 20003. – 203 с.
62. Диабет сахарный / В.Г. Баранов, К.А. Великанов, В.Г. Второва и др. // Большая медицинская энциклопедия. – Москва: Сов. энциклопедия, 1977. – Т.7. – С. 227-241.
63. Добжанский Т. Вопросы внутренней патологии у психически больных / Пер. с польск. – Москва, 1973.
64. Добржанская А.К. Психические и нейрофизиологические нарушения при эндокринных заболеваниях. – Москва, 1973.
65. Эндокринологія / Боднар П. М., Приступок О. М., Щербак О. В., та ін.; за ред.. проф. П. М. Боднара. – Київ: Здоров'я, 2002. – 512 с.
66. Эндокринологія / За ред. Проф. П.М. Боднара. – Київ: Здоров'я, 2002. – 512 с.
67. Ефимов А. С., Боднар П. Н., Зелинский Б. А. Эндокринология. – Київ: Вища шк., 1983. -328 с.
68. Ефимов А.С. Диабетические ангиопатии. – Киев, 1973.
69. Ефимов А.С. Диабет стероидный // Большая медицинская энциклопедия. – Москва: Сов. энциклопедия, 1977. – Т.7. – С. 241.
70. Ефимов А.С., Скробонская Н.А. Клиническая диабетология. – Київ: Здоров'я, 1998. – 320 с.
71. Ефимов А. С., Скробонская Н. А. Клиническая диабетология. – Київ: Здоров'я, 1998. – 329 с.
72. Жирова І. В. Методичні підходи до медикаментозного забезпечення хворих цукровим діабетом в умовах медичного страхування – Автореф.
73. Жирова І. В., Немченко А. С. Використання фармакоеконімічних методів аналізу схем лікування цукрового діабету / Метд. реком. – Харків: НфаУ, 2003. – 24 с.
74. Жирова І. В., Немченко А. С., Карамішев Д. В. Методичні рекомендації з розробки формулярів та страхових переліків лікарських засобів для лікування цукрового діабету // Харків: НфаУ, 2003. – 23с.

75. **Жирова І. В., Немченко А. С., Карамишев Д. І.** Проблеми медикаментозного забезпечення хворих на цукровий діабет // Тези допов. наук. конф. «Фармація ХХІ століття». – Харків: Вид-во НФаУ. – 2002. – с. 90.
76. **Жирова І. В., Немченко А. С.** Методологічні аспекти медикаментозного обслуговування хворих на цукровий діабет в умовах переходу до бюджетно-страхової медицини // Мат. V Нац. з'їзду фармацевтів України «Досягнення сучасної фармації та перспективи її розвитку у новому тисячолітті». Харків: Вид-во УкрФА. – 1999. – С. 79-80.
77. **Жирова І. В., Немченко А. С.** Розробка фармакоекономічних методів визначення страхового переліку та стандартів едікаментозної допомоги хворим на цукровий діабет // мат. научно-практ. конф. «Вчені України – вітчизняній фармації» - Харків: Вид-во НФАУ. – 2000. – С. 363-364.
78. **Жирова І. В., Немченко А. С.** Фармакоекономічні аспекти лікарського забезпечення хворих на цукровий діабет // тези допов. наук. конф. молодих вчених та студентів. – Харків: Вид-во НФАУ. 2001. – С.90.
79. **Жирова І. В., Немченко А. С.** Фармакоэкономические исследования лечения сахарного диабета // Ліки України. – 2002. - №6. – С. 50-52.
80. **Жуковский М.А.** Детская эндокринология. – Москва, 1971.
81. **Захаров Ю. А.** Диабет – от отчаяния к надежде // Москва. – Яуза. – 2000. – 220 с.
82. **Захаров Ю. А.** Диабет. Новая методика лечения // Санкт Петербург. – Питер. – 2002. – 544 с.
83. **Захаров Ю. А. Корсун В. Ф.** Диабет // Москва. – ПБОЮЛ Гарнов. – 2002. – 506 с.
84. **Зелинский Б.А., Фищук О.А., Сивак П.А.** Эффект комбинированной терапии на оксигенацию периферических тканей у больных сахарным диабетом на курорте Хмельник // Вопросы курортологии, физиотерапии и лечебной физической культуры. – 1992. – № 1. – С. 33-35.
85. **Зернов Н.Г., Федорова Е.В.** Внутреннее употребление минеральных вод у детей // Педиатрия. – 1980. – № 8. – С. 51-55.
86. **Зубкова С.Т., Самосюк И.З., Зубкова Е.В.** Физиотерапия, бальнеотерапия и гомеопатия в лечении эндокринных заболеваний. – К., 2001. – 164 с.
87. **Іоїриш Н.П.** Лікувальні властивості меду і бджолоїної отрути. – Київ: Держмедвидав, 1960. – 192 с.
88. **Казьмин В. Д.** Лечение сахарного диабета народными средствами // Ростов-на-Дону. – Владис. – 2001. – 63.
89. **Казьмин В. Д.** Сахарный диабет. Как избежать осложнений и продлить жизнь // Ростов-на-Дону. – Феникс.- 2000. – 313 с.
90. **Как жить с диабетом.** Советы для подростков с сахарным диабетом, а также для родителей больных детей. Брошюра / Москва. – 1995. – 25 с.
91. **Калугін В.А., Гараздук І.В., Пішак В.П.** Лікувальні властивості пляшкової мінеральної води «Збручанська» при внутрішньому вживанні // Нове у діагностиці та лікуванні захворювань органів травлення. – Вінниця, 1993. – С. 86.
92. **Каткова М. С.** Как с диабетом быть гурманом. Брошюра // Санкт Петербург. – Санкт Петербургское диабетическое общество. – 1994. – 53 с.
93. **Капитаненко А.М.** Профилактика болезней поджелудочной железы. – Москва: Знание, 1985. – 96 с.
94. **Катеринчук В. І.** Найтиповіші помилки в діагностиці і лікуванні цукрового діабету типу 2. Українська медична стоматологічна академія, м. Полтава 1(7) 2008 / лікарю-практику.
95. **Кило Ч., Уильямсон Дж.** Что такое диабет? Факты и рекомендации / пер. с англ. С. Kilo and J. R. Williamson “Diabetes. The Facts Let You Regain Control of You Life”, 1987. – Москва: Мир, 1993. – 135 с.
96. **Клініко-імунологічна оцінка ефективності курортного лікування хронічних запальних захворювань гепатобіліарної системи / Єпішин А.В., Бугай Б.Г., Кузьмич Ю.П. та ін. // Нове у діагностиці та лікуванні захворювань органів травлення. – Вінниця, 1993. – С. 77-78.**
97. **Клименко М. В., Жирова І. В.** Аналіз асортименту антидіабетичних лікарських засобів // мат. студ. наук. конф. – Харків: Вид-во НФАУ. – 2000. – С. 89.
98. **Клиническая эндокринология.** Руководство / Н. Т. Старкова. — издание 3-е, переработанное и дополненное. – Санкт-Петербург: Питер, 2002. – С. 209. – 576 с. – («Спутник Врача»). – ISBN 5-272-00314-4.
99. **Клиническая патофизиология:** Учеб. пособие для студентов вузов / Алмазов В. А.. – издание 3-е, переработанное и дополненное. – Санкт-Петербург гос. мед. ун-т им. И. П. Павлова; Москва: ВУНМЦ: Питер, 1999. – С. 209–213.
100. **Клячко В.Р., Богданович Н.К.** Диабет // Большая медицинская энциклопедия. – Москва: Сов. энциклопедия, 1977. – Т.7. – С. 222-226.
101. **Клячко В.Р.** Диабет несахарный // Большая медицинская энциклопедия. – Москва: Сов. энциклопедия, 1977. – Т.7. – С. 225-226.
102. **Князев Ю. А., Никберг И. И.** сахарный диабет. – Москва: Медицина, 1989. – 143 с.
103. **Когоут П., Павличкова Я.** Диета при сахарном диабете / пер. с чешс. – Москва. – Крон-Пресс. – 1998. – 142 с.
104. **Колесник К.Э.** Бальнеотерапия как этап санаторно-курортного лечения у детей с сахарным диабетом // Вопросы курортологии, физиотерапии и лечебной физической культуры. – 2003. – № 4. – С. 26-30.
105. **Концепция страховой рецептуры в Украине / Немченко А. С., Подколзина М. В., Жирова І. В. и др. // В кН.: VII Конгресс фармацевтов и медиков. – Ялта, 2000.- С. 23-26.**
106. **Корнєєв Б.І.** Реабілітація хворих на хронічний некалькульозний холецистит з використанням мінеральної води Збручанського родовища // Мат-ли симпозиуму «Актуальні питання реабілітації гастроентерологічних хворих» – Чернівці, 1996. – С. 175-177.
107. **Костур З.В., Томашевский Я.И., Мищук В.Г.** Эффективность лечения больных сахарным диабетом на курорте Моршин // Тез. докл. IV респ. конф. «Санаторно-курортное лечение больных сахарным диабетом». – Миргород, 1987. – С. 181-183.
108. **Кохен М.** Сахарный диабет. Краткое руководство по лечению. Москва, 1997.
109. **Крашеница Г.М., Ботвинева Л.А., Гринзайд Ю.М., Якушенко О.А.** Динамика некоторых лабораторных показателей у больных инсулинзависимым сахарным диабетом при курортном лечении // Вопросы курортологии, физиотерапии и лечебной физкультуры. – 1997. – № 6. – С. 28-30.
110. **Крашеница М. Г.** Курортное лечение сахарного диабета. – Ставрополь. – Ставропольское книжное издательство. – 1986. – 109 с.
111. **Крис Мак-Лафлин.** Диабет. Помощь больному. Практические советы. / пер. с англ. – Москва: Аргументы и факты, Аквариум, 1998. – 140 с.
112. **Кто и что в мире диабета.** Справочник под общей редакцией А. М. Кричевского. – Москва: Арт Бизнес Центр, 2001. – 160 с.
113. **Лаптенко Л. В.** Пособие для больных сахарным диабетом. – Минск: Беларусь, 1989. – 144с.
114. **Ластухін Ю. О., Воронов С. А.** Органічна хімія: Підручник. – Львів: Центр Європи, 2001. – 864 с. – ISBN 966-7022-19-6.
115. **Лейтес С.М., Лаптева Н.Н.** Очерки по аптфизиологии обмела веществ и эндокринной системы. – Москва, 1967.
116. **Лифляндский В. Г., Закревский В. В., Андропова М. Н.** Лечебные свойства пищевых продуктов. (в двух томах.). – Санкт Петербург: Азбука. – 1997. – 335 с.
117. **Лодевик П. А., Биерманн Д., Тухей Б.** Мужчина и диабет (пер. с англ.). – Москва – Санкт Петербург: Бином, Невский Диалект, 2001. – 203 с.
118. **Лушникова Л.А.** К распознаванию почечного диабета. – Казанск. мед. журн., 1962. – № 3. – С. 54.
119. **Маловичко А.** Очищение и лечение эндокринной системы народными методами. Сахарный диабет. – Санкт Петербург: Респекс, 1999. – 175 с.
120. **Маньковський Б.М.** Сучасні підходи до проведення цукрознижуючої терапії цукрового діабету 2 типу // Клінічна ендокринологія та ендокринна хірургія. – 2002. – № 3. – С. 33-39.
121. **Мартынов Ю.С., Сучкова И.А.** Особенности течения нарушений мозгового кровообращения при сахарном диабете. – Журн. невропат. и психиат., 1968. – Т. 68. – В. 7. – С. 972.
122. **Медицинская химия:** Учебник / Калибачук В. А., Грищенко Л. И., Галинская В. И., и др. / Под ред. Калибачук В. А.– Киев: Медицина, 2008. – 400 с. – ISBN 978-966-8144-90-5.
123. **Медична хімія:** Підручник / В.О. Калібабчук, Л.І. Грищенко, В.І. Галинська та ін. / Під ред. В.О. Калібабчук. – Київ: Інтермед, 2006. – 460 с. – ISBN 966-96192-3-8.
124. **Мехтиева З.Х.** Изменение нервной системы при сахарном диабете. – Баку, 1973.
125. **Михайлов В. В.** Основы патологической физиологии: Руководство для врачей. / Б. М. Сагалович. – Москва: Медицина, 2001. – С. 117–124. – 704 с. – ISBN 5-225-04458-1.
126. **Миронович Л. М., Мардашко О. О.** Медична хімія: Навч. посібник. – Київ: Каравела, 2008. – 168 с. – ISBN 966-8019-69-5.
127. **Мірошниченко С.А.** Цукровий діабет: Правильне харчування перемагає хворобу. – Донецьк: ТОВ ВКФ «БАО», 2008. – 240 с. – Пер. з рос. І.Г. Данилюка. – ISBN 978-966-338-811-3 (укр.); ISBN 978-966-338-581-5 (рос.).
128. **Многомотное руководство по внутренним болезням /** Под ред. Е.М. Тареева. – Ленинград, 1966. – Т. 7. – С. 279.
129. **Многомотное руководство по внутренним болезням /** Под ред. Е.М. Тареева. – Ленинград, 1966. – Т. 7. – С. 399.
130. **Мороз А. С., Луцевич Д. Д., Яворська Л. П.** Медична хімія. – Вінниця.: НОВА КНИГА, 2006. – 776 с. – ISBN 966-8609-53-0.

131. Назарчук И.И., Кузнецова Е.Ф., Бринь Г.А. Опыт применения минеральной воды Збручанского месторождения при функциональных расстройствах желчевыводящей системы // Нове у діагностиці та лікуванні захворювань органів травлення. – Вінниця, 1993. – С. 149.
132. Немченко А. С., Жирова И. В. Вопросы разработки страхового перечня антидиабетических лекарственных средств // Мат. научно-практ. конф. «Актуальні проблеми фармацевтичного маркетингу». Харків, основа – 1999. – С. 27.
133. Немченко А. С., Жирова И. В., Карамисhev Д. И. Фармакоэкономічні питання медикаментозного забезпечення хворих на цукровий діабет // мат. наук.-практ. конф. «Здобутки та перспективи розвитку управління фармацевтичними організаціями в умовах ринкової економіки». Харків: Вид-во НфаУ, 2003. – С. 209-214.
134. Немченко А. С., Жирова И. В. Маркетингове дослідження антидіабетичних лікарських засобів // Вісник фармації. – 2003. -№1. – С. 59-62.
135. Немченко А. С., Жирова И. В. Методологічні аспекти фармакоекономіки // Кліні. фармація. – 2002. – Том 6, №2. – С. 4-8.
136. Нестерова Л.Н., Титовский В.И. О предварительных результатах исследования минеральной воды «Сатановская» // Физические и курортные факторы и их лечебное применение. – Москва, 1975. – С. 28 – 32.
137. Ніжник Г.П. Фармацевтична хімія: Підручник. – Київ: Медицина, 2010. – 352 с. – ISBN 978-617-505-031-6.
138. Николайчук Л. В. Лечебное питание при сахарном диабете. – Минск: Современное слово, 1998. – 285 с.
139. Николайчук Л. В. Лечение сахарного диабета растениями. – Минск: Современное слово, 1998. – 255 с.
140. Новодран О.В., Нікіпелова О.М., Беленький К.Е. Сучасний стан, вивченість та перспектива використання мінеральних вод Хмельницької області // Медицинская реабилитация, курортология и физиотерапия. – 2001. – № 2. – С. 36-40.
141. Нора Танненхаус. Как победить сахарный диабет / пер. с англ. Nora Tannenhaus “What you can do about diabetes”. – Москва: Крон-Пресс, 1997. – 156 с.
142. Онипко В. Д. Книга для больных сахарным диабетом. Профессионально о важном. – Санкт Петербург: Весь, 2001. – 192 с.
143. Органічна хімія: Підручник / В.Я. Чирва, С.М. Ярмолук, Н.В. Толкачова, О.Є. Земляков. – Львів: БаК, 2009. – 996 с. – ISBN 966-7065-87-4.
144. Оржешковський В.В., Оржешковський В.М. Физиотерапия сахарного диабета // Вестник физиотерапии и курортологии. – 2000. – Т. 4. – С. 46-52.
145. Орлов О.Б., Парахоняк Н.М. Гормономодуюча дія мінеральної води Нафтуса як основа ефективності санаторно-курортного лікування хворих на цукровий діабет // Лікарська справа. – 2002. – № 7. – С. 73-76.
146. Основы нефрологии / Под ред. Е.М. Тареева. – Москва, 1972. – Т.1. – С. 289.
147. Остороухова Е. Н. Правильное питание при сахарном диабете. – Москва – Санкт Петербург: Диля, 2002. – 158 с.
148. Питание для диабетиков: Вкусное и здоровое питание для всей семьи (перевод с нем.). / М. Тойлер и др. – Москва: Кристина и К, 1996. – 176 с.
149. Питер Дж. Уоткинс. Сахарный диабет. ABC of Diabetes / М. И. Балаболкина. – 2. – Москва: Бинном, 2006. – Р. 15. – 134 с.
150. Поджелудочная железа: Лучшие методы лечения / Сост. В.Ф. Ильин. – Санкт-Петербург: Вектор, 2008. – 120 с. – ISBN 978-5-9684-0991-1.
151. Пола Бриско. Диабет. Вопросы и ответы / пер. с англ. – Москва, Крон-Пресс, 1997. – 201 с.
152. Полушина Н.Д., Ботвінєва Л.А., Фролков В.К. Изменения тканевой чувствительности к инсулину под влиянием минеральной воды // Вопросы курортологии, физиотерапии и лечебной физкультуры. – 1999. – № 6. – С. 16-19.
153. Попова Ю.С. Сахарный диабет: Самые эффективные методы лечения. – Санкт-Петербург: Изд-во «Крылов», 2010. – 160 с. – ISBN 978-5-9717-0699-1.
154. Популярно о питании / А.И. Столмакова, И.О. Мартынюк, Б.М. Штабский и др. / Под ред. А.И. Столмаковой, И.О. Мартынюка. – Київ: Здоров'я, 1989. – 272 с.
155. Прихожан В.М. Поражение нервной системы при сахарном диабете. – Москва, 1973.
156. Радкевич В. Сахарный диабет. – Москва: Грэгори, 1998. – 316 с.
157. Ротасенко А.П., Дейнега І.П., Холявко Н.В., Мельник М.І. Функціональний стан нирок при лікуванні мінеральною водою родовища Карпати // Науковий вісник Ужгородського університету. Сер. Медицина. – 2001. – Вип. 15. – С. 96-98.
158. Руководство по клинической эндокринологии / Под ред. В.Г. Баранова. – Ленинград, 1977. – С. 209.
159. Руководство по клинической эндокринологии / Под ред. В.Г. Баранова. – Ленинград, 1977. – С.44.
160. Руководство по эндокринологии / Под ред. Б.В. Алешина и др. – Москва, 1973.
161. Руководство по эндокринологии / Под ред. Б.В. Алешина и др. – Москва, 1973. – С.88.
162. Румер-Зараев М. Диабет // Звезда. – 2000. - № 2.
163. Румянцева Т. Диабет. Диалог с врачом. – Санкт Петербург: Литера, 1999. – 350 с.
164. Санаторно-курортное лечение больных сахарным диабетом. / Ефимов А.С., Ткач С.Н., Скробонская Н.А. и др. // Київ: Альтпрес, 2001. – 224 с.
165. Сахарный диабет. Доклад комитета экспертов ВОЗ. – Женева, ВОЗ, 1966. – Сер. техн. докл. - №310.
166. Сахарный диабет / Под ред. В.Р. Клячко, Москва, 1974.
167. Сахарный диабет у детей / Под ред. Ю.А. Князева, Москва, 1976.
168. Серов В.В. Диабетическая микроангиопатия по данным клиники и биопсии (почки и кожа). – Арх. Патол., 1972. – Т.34. - №2. – С.15.
169. Складаров Я.П. О механизме действия минеральной воды Трускавецкого источника «Нафтуса» // Природные лечебные факторы курорта Трускавец. – Трускавец-Львов, 1968. — С. 8-9.
170. Смолянский Б. Л., Лифляндский В. Г. Сахарный диабет – выбор диеты. – Москва – Санкт Петербург: Издательский дом «Нева», «ОЛМА-Пресс», 2003. – 157 с.
171. Соболик Тетяна. Споживаючи фруктозу – старіємо // Газета «Репортер» за 15 травня, 2008. – № 20 (365).
172. Соматоневрологические синдромы / Под ред. Мартынова, Москва, 1976.
173. Софер Л., Дорфман Р., Гебрилав Л. Надпочечные железы человека / Пер. с англ. – Москва, 1966. – С. 124.
174. Ставицкий В. Б. Диетическое питание больных сахарным диабетом. Советы диетолога. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2002. – 95 с.
175. Старостина Е.Г. Интенсивная инсулинотерапия при сахарном диабете I типа. Клиническая фармакология и терапия. – 1993. - № 3. – С. 58-63.
176. Таланов В.В. Диабет почечный // Большая медицинская энциклопедия. – Москва: Сов. энциклопедия, 1977. – Т.7. – С. 226-227.
177. Таланов В. В., Трусов В. В., Филимонов В. А. Травы... Травы... Травы... Лекарственные растения больному сахарным диабетом. Брошюра. – Казань, 1992. – 35 с.
178. Тарасенко Л.М., Григоренко В.К., Непорада К.С. Функціональна біохімія: Підручник. – 2-е вид. / За ред. Л.М. Тарасенко. – Вінниця: Нова книга, 2007. – 384 с. – ISBN 978-966-382-018-7.
179. Тронько Н.Д., Ефимов А.С., Ткач С.Н. Пероральные сахароснижающие препараты и тактика их применения. – Киев, 2002. – 110 с.
180. Туркевич М.М., Владзімірська О.В., Лесик Р.Б. Фармацевтична хімія: Підручник / За ред. Б.С. Зіменковського. – Вінниця: Нова книга, 2003. – 464 с. – ISBN 966-7890-33-3.
181. Турова Е.А., Теняєва Е.А., Головач А.В. Физио- и бальнеотерапия сахарного диабета // Вопросы курортологии, физиотерапии и лечебной физической культуры. – 1999. – № 6. – С. 43-48.
182. Улащик В.С. Физиотерапия в современной медицине, ее достижения и перспективы развития // Вопросы курортологии, физиотерапии и лечебной физической культуры. – 2003. – № 6. – С. 9-18.
183. Уоткинс П. Дж. Сахарный диабет / пер. с англ. – Москва – Санкт Петербург: Бинном, Невский Диалект, 2000. – 96 с.
184. Фармацевтична хімія: Навч. посіб. – Вид. 2-ге, перероб і доп. / П.О. Безуглий, І.С. Гриценко, І.В. Українець та ін. / За загал. ред. П.О. Безуглого. – Вінниця: Нова книга, 2006. – 552 с. – ISBN 966-382-027-6.
185. Федько Н., Жирова И. Анализ ассортимента антидиабетических лекарственных средств // Тези допов. студ. наук. конф. – Харків: Вид-во УкрФА. – 1999. – С. 101.
186. Федюкович Н. И. Современные сахароснижающие препараты. – Минск: Университетское, 1998. – 207 с.
187. Фізіотерапевтичні та фізіопунктурні методи і їх практичне застосування / І.З. Самосюк, В.М. Парамончик, В.П. Губенко. та ін. – Київ: АЛЬТЕРПРЕС, 2001. – 316 с.
188. Фостер Шерил. Диабет / пер. с англ. – Москва: Панорама, 1999.
189. Харман М. Сахарный диабет. Метод преодоления. – Санкт Петербург: Респекс. – 141 с.
190. Хей Луиза Л. Исцели свою жизнь. Исцели свое тело. Сила внутри нас. – Каунас: Ltd. «Ritas», 2000. – 224с.
191. Хюртель П., Тревис Л. Б. Книга о сахарном диабете 1 типа для детей, подростков, родителей и других. – Герхардс/Франкфурт, Германия, 1992. – 211 с.

192. Цукрозамінники в харчових продуктах для хворих на цукровий діабет / М. Д. Тронько, Я.Г. Бальон, О. В. Сімуров і ін. // Журн. АМН України. – 2008. – Т. 14, № 3. – С. 470 – 483.
193. **Эндокринно-обменная диагностика** / Под ред. И. Пенчева // Пер. с болг. – София, 1962. – С. 53.
194. **Эскин И.А.** Основы физиологии эндокринных желез. – Москва, 1975.
195. **Abraira C., Colwell J., Nuttall F.** Cardiovascular events and correlates in the Veterans Affairs Diabetes Feasibility Trial. Veterans Affairs Study on Glycemic Control and Complications in Type 2 Diabetes // Arch. Intern. Med. – 1997. – Vol.157. – P. 181-188.
196. **A Desktop Guide to Type 1 (Insulin-dependent) Diabetes Mellitus.** European Diabetes Policy Group. Brussels, 1998.
197. **American Diabetes Association.** Treatment of hypertension in adults with diabetes // Diabetes Care. – 2003. – Vol. 26, Suppl. 1. – P. S80-S82.
198. **American Diabetes Association.** Standards of Medical Care in diabetes // Diabetes Care. – 2006. – Vol. 29. – S. 1, 4-S 42.
199. **Andersen J.L., Fasmussen L.M., Ledet T.** Diabetic macroangiopathy and atherosclerosis // Diabetes. – 1996. – Vol. 45, suppl. 3. – P. 91-94. П -125.
200. **Bailey C.J., Turner R.C.** Metformin // N. Engl. J. Med. – 1996. – 334. – P. 574-579.
201. **Baron J. A., Sandler R. S.** Cardiovascular events associated with rofecoxib^ final analysis of the APPROVe trial. Lancet. November 15, 2008; 372:1756-64/
202. **Bartnik M., Malberg K., Norhammar A.** Newly detected abnormal glucose tolerance: an important prediction of long-term outcome after myocardial infarction // Eur Heart J. – 2004. – Vol. 25. – P. 1990-1997.
203. **Bell E.T.** Diabetes mellitus. – Springfield, 1960.
204. **Bleuler M.** Endokrinologische Psychiatrie, в кн.: Psychiatrie der Gegenwart, hrsg. V.H.W.Gruhle, Bd 1/1 B,S. 161, B.u.a., 1964.
205. **Bloomgarden Z.T.** Treatment issues in type 2 diabetes // Diabetes Care. – 2002. – Vol. 25, № 2. – P. 390-394.
206. **Bonikowska-Zgainska M.** Influence of health resort treatment on insulin and C-peptide concentration in girls with insulin-dependent diabetes // Mater. Med. Pol. – 1996. – Vol. 28. – P. 115-131.
207. **Bristow M.R., Gilbert E.M., Abraham W.T.** For the MOCHA investigators effect of carvedilol on left ventricular function and mortality in diabetic versus non-diabetic patients with ischaemic or non-ichaemic dilated cardiomyopathy // Eur Heart J. – 1996. – Vol. 17. – P. 78.
208. **Brunelli A.** Review of modern hydrobiological approaches related to the use of bicarbonated mineral waters for the prevention of hyperketoacidosis and blood electrolyte imbalances in diabetes // Minerva Ecol. Idroclimatol. Sanit. – 1977. – Vol. 17. – P. 1-19.
209. **Cat H., Harrison D.G.** Endothelial dysfunction in cardiovascular diseases: the role of oxidant stress // Circ. Res. – 2000. – Vol. 87. – P. 840-844.
210. **Campbell J.a.o.** Diabetogenic effect of purified growth hormone. – Endocrinology, 1950. – V. 46. – p. 273.
211. **Chehade J.M., Mooradian A.D.** A rational approach to drug therapy of type 2 diabetes mellitus // Drugs. – 2000. – Vol. 60, № 1. – P. 95-113.
212. **Conn J.W.a. Fajana S.S.** The prediabetic state. – Amer. J. Med? 1961. – V. 31. – p. 839.
213. **Cusi K., De Fronzo R.A.** Metformin: a review of its metabolic effects // Diabetes Rev. – 1998. – Vol. 6, № 2. – P. 89-131.
214. **DCCT: Diabetes Control and Complications Trial (Diabetes Control and Complications Trial Research Group)** // N. England J. Med. – 1993. – Vol. 329. – P. 977-986.
215. **Diabetes, mellitus, theory and practice / Ed. by M. Ellenberg a.H.Rifken.** – N.Y., 1970.
216. **Diabetes mellitus,** hrsg. V. H. Bibergeil u.W. Bruns, Jena, 1974.
217. **Diabetes Prevention Program Research group.** Reduction in the incidence of type 2 diabetes with lifestyle intervention or metformin // N. Engl. J. M ed. – 2002. – Vol. 346, № 6. – P. 393-403.
218. **Ditscherlein G.** Nierenveränderungen bei Diabetikern, Jena, 1969.
219. **Early diabetes / Ed. By R.A. Camerini-Davalos a.H.S.Cole.** – N.Y.-L., 1970.
220. **Eurich D. T., McAlister F. A., Blackburn D. F.** et al. Benefits and Harms of antidiabetic agents in patients with diabetes and heart failure^ systematic review. BMJ. September 8, 2007; 335:497.
221. **Folsom A., Eckfeldt J., Weitzman S.** et al. Relation of carotid artery wall thickness to diabetes mellitus, fasting glucose and insulin, body size, and physical activity. Risk in Communities (ARIC) Study Investigators // Stroke. – 1994. – № 25. – P. 66-73.
222. **Gerich J.E.** Matching treatment to pathophysiology in type 2 diabetes // Clin. Ther. – 2002. – Vol. 23, № 5. – P. 646-659.
223. **Green J.R. a.o.** Hereditary and idiopathic types of diabetes insipidus, Brain, 1967. – V. 90. – p. 707.
224. **Grzeszczak W., Moczulski D., Zukovska-Szczecowska E.** et al. Effect of health resort treatment on the circadian rhythm of follicle-stimulating hormone, lutropin, and testosterone in male patients with diabetes mellitus // Pol. Arch. Med. Wewn. – 1995. – Vol. 94. – P. 113-123.
225. **Gueret P., Lablanche J.M., Hanania G.** et al. Major prognostic role of admission glycemia on 30-day outcome in non-diabetic patients admitted for myocardial infarction. Results from the nationwide French USIC study // Eur Heart J. – 2004. – Vol. 25, Suppl. 645.
226. **Hallsten K., Virtanen K.A., Lonnqvist** et al. Rosiglitazone but not metformin enhances insulin- and exercise-stimulated skeletal muscle glucose uptake in patients with newly diagnosed type 2 diabetes // Diabetes. – 2002. – Vol. 51, № 12. – P. 3479-3485.
227. **Handbook of physiology / Ed. By R.O. Greep a. E.B. Astwood.** – Washington, 1972. – Sect. 7. – V.1.
228. **Hanefeld M., Koehler C., Schaper F.** et al. Postprandial plasma glucose is an independent risk factor for increased carotid-medial thickness in non-diabetic individual // Atherosclerosis. – 1999. – № 144. – P. 229-235.
229. **Heffner S.M., Alexander C .M., Cook T.J.** Reduced coronary events in simvastatin-treated patients with coronary heart disease and diabetes or impaired fasting glucose levels. Subgroup analyses in the Smvastatin Survival Study // Arch. Intern. Med. – 1999. – Vol. 159, № 22. – P. 2661-2667.
230. **Heisig N.** Diabetes und Schwangerschaft. – Stuttgart, 1975.
231. **Hirsch B., Farkas-Hirsch R., Skyler S.** Intensive insulin therapy for treatment of type 1 diabetes. Diabetes Care. – 1990. - № 1. – P. 1265-83.
232. **Holmboe E.S.** Oral antihyperglycemic therapy for type 2 diabetes: Clinical applications // JAMA. – 2002. – Vol. 287, № 3. – P. 373-376.
233. <http://www.beautynet.ru/diets/99.html>.
234. <http://updiet.info/dieta-pri-saharnom-diabete.html>.
235. http://kremlevskaya-dieta.narod.ru/dieti-best_04.html.
236. <http://www.gabr.org/mps/diabet5.html>.
237. <http://woerwagpharma.kiev.ua/patients/124.html>
238. <http://www.xcell-center.ru/возможности-лечения/лечимые-болезни/диабет.aspx?gclid=CNWbjte68KICFQU9ZgodJX67JQ>
239. http://ru.wikipedia.org/wiki/Сахарный_диабет
240. <http://saharu.net/>
241. <http://www.dialand.ru/>
242. <http://www.diabetes.org/>
243. <http://medsocium.com/2008/01/31/sovremennye-standarty-meditsinskoi-pomoshchi-patsientam-s-sakharnym-diabetom-chast-1-diag>
244. <http://www.diabetes.org/>
245. <http://www.idf.org/>
246. http://care.diabetesjournals.org/content/26/suppl_1/s5.full
247. <http://www.mobus.com/zdorove/211922.html>
248. <http://www.medlinks.ru/article.php?sid=36838>
249. http://www.krugosvet.ru/enc/medicina/DIABET_SAHARNI.html
250. http://www.krugosvet.ru/enc/medicina/DIABET_SAHARNI.html
251. <http://www.krugosvet.ru/enc/medicina/INSULIN.html>
252. <http://likar.info/coolhealth/35326/>
253. <http://uk.wikipedia.org/wiki/Інсулін>
254. <http://www.insulin03.ru/diabet.php>
255. <http://insulin-info.ru/>
256. <http://www.refine.org.ua/pageid-3021-1.html>
257. http://www.polykhrest.od.ua/other/years_articles129.php
258. <http://health-ua.com/articles/1075.html>
259. <http://www.dialand.ru/basik/analys/cpeptid.htm>
260. <http://www.pump-ukraine.com/Diabetes.aspx>
261. <http://www.eurolab.ua/eurolab/pricelist/tests/156/167/516/>
262. <http://www.medstream.ru/articles/15759.html>
263. http://www.voed.ru/insulin_secr_dist.htm
264. <http://norma.kiev.ua/?p=22>
265. http://www.spruce.ru/internal/endocrinology/diabetes/insulin_01.html
266. <http://him.1september.ru/article.php?ID=200800801>
267. <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/>
268. http://ru.wikipedia.org/wiki/Сахарный_диабет
269. http://www.poedim.ru/ld_diabet/

270. **IDF Clinical Guidelines** Task Force. Global Guideline for type 2 diabetes. Brussels: International Diabetes federation, 2005.
271. **Inzucchi S.E.** Oral antihyperglycemic therapy for type 2 diabetes // *JAMA*. – 2002. – Vol. 287, № 3. – P. 360-372.
272. **Iwakura K., Ito H., Ikushima M.** et al. Associated between hyperglycemia and the no-reflow phenomenon in patients with Acute Myocardial Infarction // *J. Am. Coll. Cardiol.* – 2003. – Vol. 41. – P. 1-7.
273. **Joslin E.P.** Diabetes mellitus, Philadelphia, 1971.
274. **Keersten J.R., Toller W.G., Tessmer J.P.** et al. Hyperglycemia reduces coronary collateral blood flow through a nitric oxide-mediated mechanism // *A.M. J Physiol. Heart Circ. Physiol.* – 2001. – Vol. 281. – P. 2097-2104.
275. **Klein R.** Hyperglycemia and microvascular and macrovascular disease in diabetes // *Diabetes Care*. – 1995. – Vol. 18. – P. 258-268.
276. **Knowler W.C., Barrett-Connor E., Fowler S.E.** et al. Reduction in the incidence of type 2 diabetes with lifestyle intervention or metformin // *N. Engl. J. Med.* – 2002. – 346. – 393-403.
277. **Kuusisto J., Mykkanen L., Pyorala K., Laakso M.** Hyperinsulinemic microalbuminuria. A new risk indicator for coronary heart disease // *Circulation (United States)*. – 1995. – Vol. 91. – P. 831-837.
278. **Labhart A.** Klinik der inneren Sekretion. – B.-N.Y., 1971.
279. **Lebovitz H.E., Dole J.F., Patwardhan R.** et al. Rosiglitazone monotherapy is effective in patients with type 2 diabetes // *J. Clin. Endocrinol. Metab.* – 2001. – Vol. 86, № 1. – P. 280-288.
280. **Li D., Yeung S. C., Hassan M. M.** et al. Antidiabetic therapies affect risk of pancreatic cancer. *Gastroenterology*. August 2009; 137(2):482-8.
281. **Lipsombe L. L., Gomes T., Lévesque L. E.** et al. Thiazolidinediones and Cardiovascular Outcomes in Older Patients With Diabetes. *JAMA*. December 12, 2007; 298(22):2634-2643.
282. **Magerson A.B., Inzucchi S.E.** Type 2 diabetes therapy. A pathophysiology approach // *Postgrad. Med.* – 2002. – Vol. 111, № 3. – P. 83-90.
283. **Moser M., Klieber M., Winkler R.** Comparative study on the effect of diet, exercise and iodine balneotherapy on blood rheologic parameters in diabetics within the scope of a 4 week health resort stay in Bad Hall // *Wien. Klin. Wochenschr.* – 1985. – Vol. 97. – P. 327-331.
284. **Nissen S. E., Wolski K.** Effect of Rosiglitazone on the Risk of Myocardial Infarction and Death from Cardiovascular Causes. *N Engl J Med* 2007;356.
285. **O'Moore-Sullivan T.M., Prins J.B.** Thiazolidinediones and type 2 diabetes: new drugs for the old disease // *Med. J. Aust.* – 2002. – Vol. 176, № 8. – P. 381-386.
286. **Paszko M., Greszczak W., Kokoszka-Paszko J.** The influence of the Wysowa Spa treatment on heart function // *Wiad. Lek.* – 1999. – Vol. 52. – P. 151-157.
287. **Pittas A.G., Greenberg A.S.** Thiazolidinediones in treatment of type 2 diabetes // *Expert Opin. Pharmacother.* — 2002. – Vol. 3, № 5. – P. 529-540.
288. **Pometta La microangiopathie diabetique.** – Copenhagen, 1971.
289. **Press-Release NHLBI: For Safety, NHLBI Changes Intensive Blood Sugar Treatment Strategy in Clinical Trial Of Diabetes and Cardiovascular Disease, February 6, 2008.**
290. **Reaven G.M.** Pathophysiology of insulin resistance in human disease // *Physiol. Rev.* – 1995. – 75(3). – P. 473-486.
291. **Ryden L., Standl E., Bartnic M.** et al. Guidelines on diabetes, pre-diabetes and cardiovascular disease: executive summary // *European Heart Journal*. – 2007. – 28. – 88-136.
292. **Richards M.A.a. Sloper J.C.** Diabetes insipidus – the complexity of the syndrome. – *Acta endocr. (KBH)*, 1969. – V. 62. – p. 627.
293. **Selvin E., Bolen S., Yeh H.-C.** et al. Cardiovascular outcomes in trials of oral diabetes medications: a systematic review. *Arch Intern Med*. October 27, 2008; 168(19):2070-2080.
294. **Spiro R.G.** Biochemistry of the renal glomerular basement membrane and its alterations in diabetes mellitus. – *New Engl. J. Med.*, 1973. – V. 288. – p. 1337.
295. **Stumvoll M., Haring H.U.** Glitazones: clinical effects and molecular mechanisms // *Ann. Med.* – 2002. – Vol. 34, № 3. – P. 217-224.
296. **The Action to control Cardiovascular Risk in Diabetes Study Group.** Effects Of Intensive Glucose Lowering in Type 2 Diabetes. *N Engl J Med*. June 12, 2008; 358:2545-59.
297. **The Diabetes Control and Complications Trial Research Group.** The effects of intensive treatment of diabetes on the development and progression of long-term complications in insulin-dependent diabetes mellitus. *N Engl J Med* 1993; 329: 977-86.
298. **UKPDS Group.** Effect of intensive blood-glucose control with metformin on complications in overweight patients with type 2 diabetes (UKPDS 34) // *Lancet*. – 1998. – Vol. 352. – P. 854-865.
299. **UKPDS Group.** Intensive blood-glucose control with sulphonylureas or insulin compared with conventional treatment and risk of complications in type 2 diabetes (UKPDS 33) // *Lancet*. – 1998. – Vol. 352. – P. 837-853.
300. **VanGaal L.F., DeLeeuw I.M.** Rational and options for combination therapy in the treatment of type 2 diabetes // *Diabetologia*. – 2003. – Vol. 46, Suppl. 1. – P. 44-52.
301. **Warren S., Le Compte P.M.a. Legg M.A.** The pathology of diabetes mellitus. – Philadelphia, 1966.
302. **Zimmet P., Alberti K.G., Shaw J.** Global and societal implications of the diabetic epidemic // *Nature*. – 2001. – Vol. 414. – P. 782-787.

Кузишин О.В. – викладач курсу «Медична хемія для хеміків» катедри теоретичної та прикладної хемії.

Ковалишин Н.В. – магістрант катедри теоретичної та прикладної хемії.

Алмашина Х.В. – студентка I курсу, спеціальності «педіатрія», медичний факультет №3.

Рецензент

Мазена М.А. – професор, доктор медичних наук, професор катедри біохемії та біотехнології Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

розраховане значення $|r_p|$ з $r_{кр} = r_{\alpha} = r_{\gamma}$,
розраховане значення критерія Стюдента $|t_p|$ з
табличним t_{α} , розраховане значення
z-перетворення Фішера $|z_p|$ з добутком квантиля
нормального нормованого розподілу $z_{\{1-\alpha/2\}}$ на
середнє квадратичне відхилення z-розподілу σ_z
відповідно для двох рівнів значущості $\alpha=0,05$ та
 $\alpha=0,01$, при цьому давали оцінку ступенів

лінійності $\xi_2(r)$, $\xi_2(t)$, $\xi_2(z)$ та нелінійності $\xi_1(r)$,
 $\xi_1(t)$, $\xi_1(z)$ кореляційного зв'язку.

II. Результати та обговорення

1. Результати статистичної обробки
результатів перевірки знань студентів за
модульною (м) та ректорською контролями
зведені в табл. 1 і 2.

Таблиця 1

Порівняльна математична аналіза результатів ректорської та модульної контролю
з курсу «Хемія» для групи ЛГ-21
(викладач – професор Гуцуляк Б.М.)

Функція	α	Ректорська контроля (к)	Модульна контроля (м)
N		26	27
\bar{X}		8,076923	7,703704
S ²		3,513846	1,293447
S		1,874526	1,137298
$\gamma, \%$		23,20841	14,76301
E		0,435048	0,167899
h ₁		8,076923	7,703704
h ₂		68,61538	60,59259
h ₃		606,9231	486,1481
h ₄		5536,4615	3973,9259
m ₁		0	0
m ₂		3,378698	1,245542
m ₃		-1,85708	0,170198
m ₄		18,1437275	3,0934760
as		-0,29902	0,122438
Sas		0,437688	0,430946
3Sas		1,313064	1,292837
ex		-1,41062	-1,00598
Sex		0,782964	0,774024
5Sex		3,914822	3,870118
$\xi_1(as)$		1,463722	3,519708
$\xi_2(3as)$		4,391167	10,55912
$\xi_3(ex)$		0,55505	-0,76942
$\xi_4(5ex)$		2,775249	-3,84712
$(N\omega^2)_p$		0,2553	0,1865
α_{max}		0,193063	0,291343
$\xi_1(\omega^2)_\alpha$	0,01	2,912	3,987
$\xi_1(\omega^2)_\alpha$	0,05	1,807	2,474
$\xi_1(\omega^2)_\alpha$	0,10	1,360	1,862
$\xi_1(\omega^2)_\alpha$	0,20	0,945	1,293
$\xi_1(\omega^2)_\alpha$	0,30	0,722	0,988
$\xi_1(\omega^2)_\alpha$	0,40	0,575	0,787
$\xi_1(\omega^2)_\alpha$	0,50	0,464	0,635
Коефіцієнт кореляції		$r_p=0,576028$	

Порівняльна математична аналіза результатів ректорської та модульної контролю
з курсу «Неорганічна хемія» для групи АХ-11
(викладач – доцент Верста О.М.)

Функція	α	Ректорська контроля (к)	Модульна контроля (м)
N		22	22
\bar{X}		6,545455	6,909091
S ²		2,735931	2,08658
S		1,654065	1,4445
$\gamma, \%$		25,27044	20,90724
E		0,417989	0,302005
h ₁		6,545455	6,909091
h ₂		45,45455	49,72727
h ₃		330,5455	371,5455
h ₄		2494,5455	2869,1818
m ₁		0	0
m ₂		2,61157	1,991736
m ₃		-1,16304	0,453043
m ₄		18,1506728	7,5204563
as		-0,27558	0,161173
Sas		0,468114	0,468114
3Sas		1,404341	1,404341
ex		-0,33873	-1,10425
Sex		0,820989	0,820989
5Sex		4,104947	4,104947
$\xi_1(as)$		1,698678	2,904421
$\xi_2(3as)$		5,096033	8,713264
$\xi_3(ex)$		2,423744	0,743481
$\xi_4(5ex)$		12,11872	3,717404
$(N\omega^2)_p$		0,1656	0,1534
α_{max}		0,330135	0,355124
$\xi_1(\omega^2)_\alpha$	0,01	4,490	4,847
$\xi_1(\omega^2)_\alpha$	0,05	2,786	3,008
$\xi_1(\omega^2)_\alpha$	0,10	2,097	2,264
$\xi_1(\omega^2)_\alpha$	0,20	1,457	1,572
$\xi_1(\omega^2)_\alpha$	0,30	1,113	1,201
$\xi_1(\omega^2)_\alpha$	0,40	0,886	0,956
$\xi_1(\omega^2)_\alpha$	0,50	0,715	0,772
Коефіцієнт кореляції		$r_p=0,75096$	

2. Як видно з табл. 1, дослідження
підпорядкування результатів оцінок знань
студентів групи ЛГ-21 нормальному закону
розподілу (н.з.р.): $|as| < S_{as}$ (к), $\xi_1(as)=1,464$ (к);
 $|as| < S_{as}$ (м), $\xi_1(as)=3,520$ (м), але $|ex| > S_{ex}$ (к),
 $\xi_3(ex)=0,555$ (к); $|ex| > S_{ex}$ (м), $\xi_3(ex)=0,769$ (м), що
не виключає можливого підпорядкування цих

результатів н.з.р., так як $|ex| < 5S_{ex}$ (к),
 $\xi_4(5ex)=2,775$ (к); $|ex| < 5S_{ex}$ (м), $\xi_4(5ex)=3,847$ (м).

Дійсно, перевірка гіпотези про відповідність
результатів оцінок знань студентів н.з.р. за
критерієм ω^2 показала, що $(N\omega^2)_p=0,2553$ (к),
 $(N\omega^2)_p=0,1865$ (м). Це відповідає рівню
значущості $\alpha > 0,19$ (к) та $\alpha > 0,29$ (м), відповідно, і

6. **Іванюта І.Д.** Елементи теорії ймовірностей та математичної статистики: навч. посібник [для студ. економ. спеціал. вищ. навч. заклад.] / І.Д. Іванюта, В.І. Рибалка, І.А. Рудоміно-Дусятська; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 14 / 18.2-271 від 11.02.2003 р.]. – К.: Слово, 2003. – 271 с.: іл., табл. – Завдання до самостійн. роботи: с. 235 – 261 (15 завд.). – Додатки: с. 262 – 267 (6 табл.). – Бібліогр.: с. 268 (6 назв). – ISBN 966 – 8407 – 01 – 6.
7. **Корн Г.** Справочник по математике для научных работников и инженеров / Г. Корн, Т. Корн. – 4-е изд.; пер. с англ. И.Г. Арамановича, А.М. Березмана, И.А. Вайнштейна и др.; под общ. ред. И.Г. Арамановича. – М.: Наука, 1978. – 832 с. – Перевод за изд.: *Mathematical Handbook for Scientists and Engineers Definitions, Theorems and Formulas for Reference and Review. – Second, Enlarged and Revised Edition / Granino A. Korn, Ph. D., Theresa M. Korn, M.S. – McGraw-Hill Book Company: New York-San Francisco-Toronto-London-Sydney, 1968.* – ил., табл. – Библиогр.: с. 796 – 800 (183 наим.). – Указ. важн. обозн.: с. 801 – 803. – Предмет. указ.: с. 804 – 831. – Перечень табл. по гл.: с. 20 – 22.
8. **Неділько С.А.** Математичні методи в хімії: підручник [для студ. хім. спеціал. вищ. навч. закладів] / Сергій Неділько; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 1 / 11-1536 від 13.04.2004 р.]. – К.: Либідь, 2005. – 256 с.: іл. – Завдання для самостійн. роботи та бібліогр. в кінці розд. – ISBN 966 – 06 – 03843.
9. **Адлер Ю.П.** Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. – 2-е изд., перераб. и допол. – М.: Наука, 1976. – 280 с.: ил., табл. – Библиогр. в конце гл.
10. **Березина Л.Ю.** Графы и их применение: Пособие для учителей / Л.Ю. Березина. – М.: Просвещение, 1979. – 144 с.: ил. – Упраж. после гл. – Ответы и указ.: с. 135 – 141. – Библиогр.: с. 132-134 (73 назв.). – Упраж. после гл.
11. **Венецкий И.Г.** Теория вероятностей и математическая статистика / И.Г. Венецкий, Г.С. Кильдишев. – Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: Статистика, 1975. – 264 с.: ил., табл. – Приложения: с. 255-264 (9 табл.).
12. **Кузишин О.В.** Критерії оцінки розподілу мікрровиступів на поверхні твердого тіла / О.В. Кузишин, О.Г. Сіренко, Л.Я. Мідак, Г.О. Сіренко // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2008. – Т. 9. – № 2. – С. 407-414: іл. 1, табл. 2. – Бібліогр.: с. 412 (52 назви).
13. **Мюллер П., Нойман П., Шторм Р.** Таблицы по математической статистике / Пер. с нем. и предисловие В.М. Ивановой. – М.: Финансы и статистика, 1982. – 272 с.: ил.
14. **Налимов В.В.** Логические основания планирования эксперимента / В.В. Налимов, Т.И. Голикова. – М.: Металлургия, 1976. – 128 с.: ил., табл. – Библиогр.: с. 126 – 128 (81 наим.).
15. **Планирование эксперимента** в исследовании технологических процессов / К. Хартман, Э. Лецкий, В. Шефер и др. / пер. с нем. Г.А. Фоминой, Н.С. Лецкого; под ред. Э.К. Лецкого. – М.: Мир, 1977. – 552 с. Перевод за изд.: *Statistische Versuchsplanung und-auswertung in der Stoffwirt-shaft / von einem Autorenkollektiv Herausgeber: Klaus Hartmann, Eduard Lezki, Wolfgang Schäfer. – VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1974.*: ил., табл. – Библиогр. в конце гл. – Мат. приложения: с. 516 – 540. – Предмет. указатель: с. 541 – 547.
16. **Сигорский В.П.** Математический аппарат инженера / Виталий Петрович Сигорский. – 2-е изд., стереотип. – К.: Техніка, 1977. – 768 с.: – ил., табл. – Библиогр. в конце гл. – Предмет. указ.: с. 752 – 764.
17. **Сіренко Г.О.** Методи оцінок впливу факторів на функції відгуку та процедури відсіювання параметрів оптимізації при вирішенні багатопараметричних завдань у матеріалознавстві / Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, О.Г. Сіренко, Л.Я. Мідак, Л.М. Солтис // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2009. – Т. 10. – № 3. – С.678-684: іл. 2, табл. 10. – Бібліогр.: с. 684 (7 назв).
18. **Сіренко О.Г.** Моделі розподілу особин на пробних площах: 1. Постановка завдання / О.Г. Сіренко, О.В.Кузишин // *Вісник Прикарп. ун-ту ім. Василя Стефаника. Сер. Біологія.* – Івано-Франківськ: Гостинець; Видавець Третяк І.Я., 2008. – Вип. X. – С. 88-95: іл. 4. – Бібліогр.: с. 94 (16 назв).
19. **Сіренко О.Г.** Моделі розподілу особин на пробних площах: 2. Статистичні характеристики. Дисперсійний аналіз (статистична рівність ряду генеральних дисперсій) / О.Г.Сіренко, О.В. Кузишин // *Вісник Прикарп. ун-ту ім. Василя Стефаника. Сер. Біологія.* – Івано-Франківськ: Гостинець; Видавець Третяк І.Я., 2008. – Вип. X. – С. 95-113: іл. 1, табл. 6. – Бібліогр.: с. 112 (34 назви).
20. **Сіренко О.Г.** Моделі розподілу особин на пробних площах: 3. Статистичні характеристики. Кореляційний та регресійний аналізи / О.Г. Сіренко, О.В. Кузишин, Л.Я. Мідак // *Вісник Прикарп. ун-ту ім. Василя Стефаника. Сер. Біологія.* – Івано-Франківськ: Гостинець; Видавець Третяк І.Я., 2008. – Вип. XI. – С. 76-88: іл. 4, табл. 7. – Бібліогр.: с. 89 (15 назв).
21. **Сіренко О.Г.** Моделі розподілу особин на пробних площах: 4. Розподіл особин сосни кедрової європейської (*Pinus cembra* L.) та ялини звичайної (*Picea abies*) за нормальним законом Гаусса / О.Г. Сіренко, О.В. Кузишин, Л.Я. Мідак // *Вісник Прикарп. ун-ту ім. Василя Стефаника. Сер. Біологія.* – Івано-Франківськ: Гостинець; Видавець Третяк І.Я., 2008. – Вип. XI. – С. 90-98: іл. 1, табл. 1. – Бібліогр.: с. 97 (16 назв).
22. **Сіренко О.Г.** Моделі розподілу особин на пробних площах: 5. Статистичні характеристики. Дисперсійний аналіз: статистична рівність ряду математичних сподівань особин сосни кедрової європейської (*Pinus cembra* L.) та ялини звичайної (*Picea abies*) / О.Г. Сіренко, О.В. Кузишин // *Вісник Прикарп. ун-ту ім. Василя Стефаника. Сер. Біологія.* – Івано-Франківськ: Гостинець; Видавець Третяк І.Я., 2008. – Вип. XI. – С. 98-118: іл. 8, табл. 13. – Бібліогр.: с. 117 (12 назв).
23. **Сіренко О.Г.** Моделі розподілу особин на пробних площах: 6. Статистичні характеристики стадій розвитку сосни кедрової європейської (*Pinus cembra* L.) / О.Г. Сіренко, О.В. Кузишин // *Вісник Прикарп. ун-ту ім. Василя Стефаника. Сер. Біологія.* – Івано-Франківськ: Гостинець; Видавець Третяк І.Я., 2008. – Вип. XII. – С. 176-188: іл. 3, табл. 7. – Бібліогр.: с. 187 (12 назв).
24. **Сіренко О.Г.** Стан популяції сосни кедрової європейської (*Pinus cembra* L.) в українських Карпатах: екологічна приуроченість деревостанів (загальний та кореляційний аналіз) / О.Г. Сіренко, О.В. Кузишин, Л.Я. Мідак // *Вісник Прикарп. ун-ту ім. Василя Стефаника. Сер. Біологія.* – Івано-Франківськ: Гостинець; Видавець Третяк І.Я., 2008. – Вип. XII. – С. 188-208: іл. 6, табл. 9. – Бібліогр.: с. 207 (32 назви).
25. **Степнов М.Н.** Статистическая обработка результатов механических испытаний / Михаил Никитович Степнов. – М.: Машиностроение, 1972. – 232 с.: ил., табл. – Библиогр.: с. 229-230 (36 назв.).
26. **Уилсон Р.** Введение в теорию графов / Р.Дж. Уилсон; пер. с англ. И.Г. Никитиной; под ред. Г.П. Гаврилова. – М.: Мир, 1977. – 208 с. – Перевод за изд.: *Introduction to Graph Theory / Robin J. Wilson. – Oliver and Boyd Edinburg, 1972.*: ил. – Упр. после параграф. – Предмет. указатель: с. 202 – 205. – Приложение (табл.): с. 200. – Библиогр.: с. 201 (16 назв.).

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.

Рецензент

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

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНІ РОЗРОБКИ

УДК [621.1.016+536.2](075.8)+536.7

Л.В. Базюк, Г.О. Сіренко

Тепло- і масообмін у хемічній технології. Лекція 1. Вступ. Загальні означення

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

Спеціальний курс лекцій «Тепло- і масообмін у хемічній технології», розроблений на основі більшого за обсягом курсу «Технічна термодинаміка та теплопередача», є однією з базових дисциплін у хемічній технології і займає проміжне місце між хемічною і технічною термодинамікою та процесами і апаратами хемічної технології. Спеціальний курс лекцій адресується студентам спеціальности «Хемія» університетів класичного типу і буде корисний викладачам, які читають курс лекцій «Процеси і апарати хемічної технології», та науковцям, які досліджують теплофізичні властивості газів, рідин і твердих тіл. Літ. джерел 26.

Друкується за рішенням кафедри теоретичної і прикладної хемії (протокол №9 від 19.04.2010 р.).

Ключові слова: теплопередача, теплообмін, масообмін, теплопровідність.

Методична розробка поступила до редакції 19.04.2010; прийнята до друку 12.05.2010.

Розділ 1. Теплопередача

1. Вступ

1.1. Загальні означення

• **Теплопередача** (або теплообмін) – вчення про самочинні (спонтанні) *необоротні* процеси розповсюдження енергії у формі тепла в середовищі (просторі). Під процесом розповсюдження тепла розуміють обмін внутрішніми енергіями між окремими елементами, частинами, об'ємами, шарами, тілами середовища, яке виокремлено з простору для розгляду і вивчення фізичних, фізико-хемічних і хемічних явищ та процесів.

• **Теплообмін** здійснюється трьома способами:

1) теплопровідністю;

2) конвекцією;

3) тепловим випромінюванням (тепловою радіацією).

• **Теплопровідність** – процес переносу тепла між тілами або частинами тіл при безпосередньому контакті, що обумовлений різницею температур між ними, внаслідок руху мікрочастинок (електронів, йонів, атомів, молекул надмолекулярних утворень) та коливаннями вузлів ґраток твердих тіл. Теплопровідність у чистому вигляді має місце між частинами твердих тіл, насамперед металів та металевих стопів.

• **Конвекція** – процес переносу тепла при переміщенні та змішуванні потоків, шарів, об'ємів крапельної рідини, газів, пари або частинок сипкого твердого тіла (текучого середовища) при наявності різниці температур між ними. При цьому процес переносу тепла безпосередньо пов'язаний з переносом самого середовища.

• **Теплове випромінювання** (теплова радіація) – процес розповсюдження тепла за допомогою електромагнітних хвиль, обумовлений лише *температурою* або ентропією стану та *оптичними властивостями* випромінюючих тіл (фізичним станом їх поверхонь та ступенем прозорості середовища, що їх розділяє. При цьому внутрішня енергія тіла або середовища переходить в енергію випромінювання. Процес перетворення внутрішньої енергії тіла в енергію випромінювання на поверхні вихідного тіла, переносу випромінювання через прозоре для нього середовище та його поглинання поверхнею іншого тіла або системою тіл і становить механізм теплообміну випромінюванням.

• У природі і техніці елементарні процеси переносу тепла теплопровідністю, конвекцією і тепловим випромінюванням доволі часто відбуваються сумісно. Для спрощення математичного опису складного процесу теплообміну теплопровідність, конвекцію та

теплове випромінювання розглядають як складові цього процесу окремо.

• Конвекція тепла завжди супроводжується теплопровідністю. *Сумісний переніс* тепла за механізмами *конвекції і теплопровідности* носить назву *конвективно-кондуктивного теплообміну*.

• Конвективний теплообмін між потоками рідини, газу, пари або твердого сипкого тіла та поверхнею суцільного твердого тіла носить назву *конвективної тепловіддачі* або просто тепловіддачі.

• Сумісний переніс тепла за механізмами теплового випромінювання і теплопровідности носить назву *радіаційно-кондуктивного теплообміну*.

• Сумісний переніс тепла за механізмами теплового випромінювання і конвекції носить назву *радіаційно-конвективного теплообміну*.

• Так як переніс тепла теплопровідністю і конвекцією нероздільний процес, то сумісний переніс тепла за механізмами теплового випромінювання, теплопровідности і конвекції теж носить назву *радіаційно-конвективного теплообміну* або *радіаційно-кондуктивно-конвективного теплообміну*, або складного теплообміну.

• Процес передачі тепла від гарячої рідини до холодної через розділяючу їх тверду стінку носить назву власне *теплопередачі*.

- Процеси теплообміну можуть відбуватися:
 - 1) в чистих речовинах і різних сумішах;
 - 2) при зміні або без змін агрегатного стану тіла;
 - 3) в однокомпонентних або багатокомпонентних системах;
 - 4) в однофазних або багатофазних системах;
 - 5) при конденсації пари з парогазової суміші;
 - 6) при випаровуванні рідини у парогазове середовище;
 - 7) при хемічних перетвореннях;
 - 8) між газовою сумішшю і поверхнею розділу фаз тощо.

• Процеси переносу тепла часто супроводжуються переносом маси, наприклад, при хемічних перетвореннях, конденсації пари з парогазової суміші, випаровування рідини в газову фазу тощо, що окрім теплообміну має місце і переніс пари, яка утворилася в парогазовій суміші. У загальному випадку переніс речовини здійснюється як *молекулярним, так і конвективним шляхом*.

• Сумісний переніс маси *молекулярним і конвективним шляхом* носить назву *конвективного масообміну*.

• При наявності масообміну процеси теплообміну ускладнюються. Тепло додатково може переноситися з масою дифундуючих

речовин. Сумісний переніс тепла і маси носить назву *тепломасообміну*.

• Переніс тепла в суміші різних речовин або однієї речовини може бути викликаний *не лише різницею температур*, але й неоднорідним розподілом інших фізичних величин. Наприклад, різницею тиску, різницею густини, різницею концентрацій компонентів суміші тощо. В останньому випадку це приводить до додаткового *молекулярного* переносу тепла, який носить назву *дифузного термoeffекту*. Переніс тепла, що обумовлений такими ефектами, порівняно малий і ним можна знехтувати.

• При теоретичному дослідженні теплообміну користуються певними *модельними* уявленнями про середовище, в якому мають місце теплообмінні процеси. Як правило, *нехтують дискретною будовою* середовища, вважаючи його *суцільним*, тобто користуються понятійним апаратом континууму.

• Розрізняють *однорідні і неоднорідні* суцільні середовища: в однорідних – фізичні властивості у різних точках об'єму однакові при рівних температурі і тиску; в неоднорідних – різні.

• Розрізняють *ізотропні та анізотропні* суцільні середовища: для ізотропних – фізичні властивості не залежать від обраного напрямку дослідження, для анізотропних – ці властивості є функцією напрямку дослідження.

• Суцільне середовище може бути *однофазним* або *багатофазним*, що складається з чистої речовини або суміші речовин, властивості яких можуть змінюватися в просторі неперервно або дискретно. Для багатофазного середовища, яке складається з однофазних частин, на межі розділу фаз властивості змінюються стрибком і, відповідно, стрибком змінюються процеси теплообміну.

• Вивчення простих і складних процесів переносу тепла і маси в різних середовищах і становить *завдання предмету* тепломасообміну.

1.2. Методи вивчення фізичних явищ тепло- і масообміну

• Явища тепло- і масообміну можна описати і дослідити на основі феноменологічного і статистичного методів.

• *Метод* опису процесів, що не враховує *мікроскопічну структуру* речовини і розглядає її як *суцільне середовище* (континуум) носить назву *феноменологічного* методу.

• *Феноменологічний метод* дослідження дозволяє знайти деякі *співвідношення між параметрами*, які характеризують явище, що розглядається, *в цілому*. Феноменологічні закони мають *узагальнений характер*, а роль певного фізичного середовища враховують коефіцієнтами, які знайдені експериментальним шляхом.

• *Статистичний метод* оснований на вивченні фізичних явищ, виходячи з внутрішньої структури речовини. Середовище розглядається як певна фізична система, яка складається з великої кількості молекул, йонів або електронів із

заданими властивостями і законами взаємодії. *Отримання макроскопічних* характеристик за заданими мікроскопічними властивостями середовища і складає суть даного методу.

Рекомендована література

Основна література

1. Сіренко Г.О., Базюк Л.В. Тепло- і масообмін у хемічній технології. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2010.
2. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача. – М.: Энергия, 1975. – 448с.
3. Кирилин В.А., Сычев В.В., Шейндлин А.Е. Техническая термодинамика. – М.: Энергия, 1968. – 472с.
4. Нащокин В.В. Техническая термодинамика и теплопередача. – М.: Высш. шк., 1980. – 469с.
5. Спэрроу Э.М., Сесс Р.Д. Теплообмен излучением /Пер. с англ. С.З. Сориц, Л.М. Сорокопуда. – Л.: Энергия, 1971. – 295с.

Додаткова література

1. Алексеев Г.Н. Общая теплотехника. – М.: Высшая школа, 1980. – 552с.
2. Бондарев В.А., Гринкевич Р.Н., Процкий А.Е. Общая теплотехника. – Минск: Вышэйша шк., 1967. – 320с.
3. Жуковський В.С. Технічна термодинаміка. – К.: Держтехвидав, 1953. – 442с.
4. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Кратный курс физической химии. – М.:Металлургия, 1979. – 368с.
5. Костенко Г.М. Технічна термодинаміка. – К.: Держтехвидав, 1958. – 420с.
6. Костерев Ф.М., Кушнырев В.И. Теоретические основы теплотехники. – М.: Энергия, 1978. – 360с.
7. Кузовлев В.А. Техническая термодинамика и основы теплопередачи / Под ред. Л.Р. Стоцкого. – М.: Высш. шк., 1975. – 303с.
8. Лариков Н.Н. Теплотехника. – М.: Стройиздат, 1985. – 432с.
9. Недужий И.А., Алабовский А.Н. Техническая термодинамика и теплопередача. – К.: Высш. шк., 1978. – 224с.
10. Остафійчук Б.К., Яцура М.М., Гамарник А.М. Фізика. Механіка. Молекулярна фізика і термодинаміка. Ч.1. – Івано-Франківськ: Гостинець, 2006. – 308с.
11. Поршаков Б.П., Романов Б.А. Основы термодинамики и теплотехники. – М.: Недра, 1988. – 300с.
12. Теплотехника /А.М. Архаров, С.И. Исаев, И.А. Кожин и др.; под общ. ред. В.И. Крутова. – М.: Машиностроение, 1986. – 432с.
13. Теплотехника / Б.И. Бахмачевский, В.Г. Зах, Г.П. Лызо и др.; под ред. А.А. Щукина, И.Н. Сушкина. – М.: Metallurgizdat, 1963. – 605с.
14. Теплотехника / И.Т. Швець, В.И. Толубинский, А.И. Алабовский и др. – К.: Высш. шк., 1976. – 518с.
15. Теплотехника / И.Т. Швець, В.І. Голубінський, М.Ф. Кіраковський та ін. – К.: Вища шк., 1969. – 588с.
16. Теплотехника /М.М. Хазен, Г.А. Матвеев, М.Е. Грицевский, Ф.П. Казакевич; под ред. Г.А. Матвеева. – М.: Высш. шк., 1981. – 480с.
17. Теплотехника /А.А. Щукин, И.Н. Сушкин, Р.Г. Зах и др. – М.: Metallurgiya, 1973. – 480с.
18. Техническая термодинамика /Е.В. Дрыжаков, Н.П. Козлов, Н.К. Корнейчук и др.; под ред. В.И. Крутова. – М.: Высш. шк., 1971. – 472с.
19. Техническая термодинамика /Под ред. В.И. Крутова. – М.: Высш. шк., 1981. – 439с.
20. Техническая термодинамика /Под ред. А.С. Телегина. – М.: Metallurgiya, 1992. – 240с.
21. Юдаев Б.Н. Техническая термодинамика и теплопередача. – М.: Высш. шк., 1988. – 479с.

Базюк Л.В. – викладач кафедри теоретичної та прикладної хемії.

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної та прикладної хемії.

Рецензент

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

ПЕРСОНАЛІЇ

До 50-ліття наукової та педагогічної діяльності



ГУЦУЛЯК БОРИС МИХАЙЛОВИЧ

професор, доктор хімічних наук, професор кафедри теоретичної та прикладної хемії, академік (дійсний член) Української академії наук національного прогресу

Народився 17 липня 1927 р. в с. Задубрівці Снятинського району Івано-Франківської області (тоді – Станіславівське воєводство) в учительській родині. Батько – Гуцуляк Михайло Максимович (1888-1946), ветеран Першої світової війни, учасник визвольних змагань 1918 – 1920 р.р., поручник Української Галицької Армії (УГА) – регулярної армії ЗУНР, що була підпорядкована Українській Національній Раді (зародком УГА були Легіон Українських Січових Стрільців (УСС) та українські відділи австро-угорської армії), педагог і дитячий письменник (належав до кола авторів журналу «Дзвіночок»). У сім'ї Гуцуляків панував дух національної свідомості.

До школи пішов у 1933 р. в с. Келихові біля м. Заболотова Коломийського району, куди згодом, після народження Бориса Михайловича, переїхали вчителювати батьки, потім навчався в Коломийській українській гімназії (1941 – 1944 р.р.).

З 20 жовтня 1944 р. до 20 жовтня 1948 р. Гуцуляк Б.М. служив у радянській армії: спочатку в 378 запасному полку в селищі Татішево Саратовської області (Росія), а в 1945 р. – в 90 окремому кулеметно-артилерійському батальйоні в Східній Пруссії, з 27 червня 1946 р. – в 52 артилерійському полку на Південному Сахаліні (Росія).

У 1948-1949 рр. навчався у 10 класі вечірньої середньої школи № 1 м. Станіславів. З 1949 по 1954 рр. – студент хемічного факультету Чернівецького державного університету. З 1954 до 1958 рр. – лаборант кафедри органічної хемії Чернівецького державного університету, з 1958 до 1961 рр. навчався там же в аспірантурі під керівництвом професора Григорія Пілюгіна. З 1961 до 1963 рр. – асистент кафедри органічної хемії Чернівецького державного університету. У червні 1963 р. при Львівському державному університеті імені Івана Франка успішно захистив дисертацію на здобуття наукового ступеня кандидата хемічних наук на тему «Синтез четвертинних солей N-ариллепідинію та деякі їх перетворення». У 1963-1964 рр. – заступник декана загальнотехнічного факультету Чернівецького державного університету.

У лютому 1964 р. обраний за конкурсом на посаду старшого викладача Івано-Франківського педагогічного інституту. Вища Атестаційна Комісія своїм рішенням від 16 вересня 1964 р. присвоїла Гуцуляку Б.М. науковий ступінь кандидата хемічних наук. У січні 1965 р. він був обраний на посаду

доцента Івано-Франківського педагогічного інституту, а 29 червня 1966 р. Вища Атестаційна Комісія затвердила його в науковому званні доцента.

У 1965-1968 рр. – завідувач катедри агробіології загальнонаукового факультету Івано-Франківського педагогічного інституту. У 1968-1990 рр. – доцент катедри хемії Івано-Франківського інституту нафти і газу (ІФІНГ). Керівник ряду бюджетних та госпдоговірних науково-дослідних тем, пов'язаних із хемічною промисловістю та покращенням екологічного становища області.

Один з ініціаторів створення організації Товариства української мови імені Тараса Шевченка в інституті, заступник голови осередку, член обласного товариства «Просвіта».

У березні 1990 р. у Київському державному університеті імені Тараса Шевченка доцент Гуцуляк Б.М. захистив дисертацію на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук на тему «Синтез, будова і перетворення солей хінолінію, заміщених у піридиновою кільці». Рішенням Вищої Атестаційної Комісії від 17 серпня 1990 р. (протокол № 32/19) йому присвоєно науковий ступінь доктора хімічних наук.

У січні 1991 р. він обраний за конкурсом на посаду професора катедри хемії Івано-Франківського інституту нафти і газу, а у травні 1992 р. рішенням вченої ради Івано-Франківського інституту нафти і газу був представлений до вченого звання професора і затверджений у ньому 24 вересня 1992 р. У 1992-1999 рр. працював професором катедри хемії Івано-Франківського державного технічного університету нафти і газу, викладав фізичну і колоїдну хемію, здійснював наукову роботу в галузі тонкого органічного синтезу.

З вересня 1999 р. до 2001 р. – професор курсу «Хімія» фармацевтичного факультету Івано-Франківської державної медичної академії. З січня 2001 р. до квітня 2004 р. – завідувач катедри хемії фармацевтичного факультету Івано-Франківської державної медичної академії.

З квітня 2004 р. і до сьогодні – професор катедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Сфера наукових зацікавлень: «Хімія четвертинних солей азотистих гетероциклів». Автор понад 160 наукових та 25 навчально-методичних публікацій, 32 авторських свідоцтв та одного патенту на винахід.

Учасник багатьох наукових міжнародних і всеукраїнських конференцій.

Підготував 4 кандидати наук. Член редакційної колегії «Вісника Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника» (серія «Хімія»), журналу «Фізика і хімія твердого тіла», був членом низки спеціалізованих вчених рад із захисту докторських та кандидатських дисертацій. Член ініціативної групи вчених-хеміків за створення Української національної комісії з хемічної термінології й номенклатури. Працює над створенням та удосконаленням української хемічної термінології та номенклатури в галузі органічної, фізичної та колоїдної хемії. Під керівництвом та безпосередній участі Гуцуляка Б.М. співробітники катедри підготували до друку навчальні посібники українською мовою: «Основні терміни органічної хімії» й «Міжнародні величини та одиниці фізичної та колоїдної хімії», «Основи сучасної української хімічної термінології та номенклатури», «Сучасна українська фізична та хімічна термінологія й номенклатура в навчальних дисциплінах».

Член Української Національної Комісії з української хемічної термінології і номенклатури. Обирався членом обласної Ради товариства «Просвіта» імені Тараса Шевченка. Член Українського біографічного товариства.

Учасник бойових дій. Нагороджений медалями «20 лет победы в Великой Отечественной войне», «50 лет победы в Великой Отечественной войне», «Захисник Вітчизни» (Указ Президента України від 14 жовтня 1999 р.), пам'ятним знаком «50 років визволення України» (Указ президента України від 10 березня 1994 р.), орденом «За мужність» III ступеня.

Редакційна колегія Вісника
Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника. Серія Хімія



СОЛТИС МИХАЙЛО МИКОЛАЙОВИЧ

професор, доктор хімічних наук, професор катедри фізичної та колоїдної хемії
Львівського національного університету імені Івана Франка

Народився 19 листопада 1936 р. на Лемківщині на давніх українських етнічних землях у селі Завої Снянського повіту в українській селянській родині. У 1946 р. родину Солтисів переселено в Україну в село Богданівка Підволочиського району Тернопільської області.

У 1955 р. Михайло Солтис закінчив Богданівську середню школу та вступив на хемічний факультет Львівського державного університету імені Івана Франка, який закінчив з відзнакою 1960 р. Після закінчення університету працював старшим лаборантом катедри фізичної та колоїдної хемії хемічного факультету.

У 1962 р. вступив до аспірантури. У 1965 р. навчався в аспірантурі Торунського університету ім. М. Коперніка (Польща) під час наукового стажування. У 1966 р. успішно захистив кандидатську дисертацію «Адгезія і адсорбція полімерів ефірів акрилової та метакрилової кислот на скляній поверхні» (наук. кер. доц. Полонський Т.М.).

Продовжуючи наукові дослідження, Михайло Солтис зробив вагомий внесок у фізичну хемію полімервмісних дисперсних систем. Результати цих досліджень систематизовано в його докторській дисертації «Адсорбція макромолекул на високодисперсних адсорбентах» (1982, м. Київ). У 1967 р. Михайлу Солтису присвоєно наукове звання доцента, 1988 р. – звання професора.

У 1968 р. на хемічному факультеті Львівського університету відповідно до наказу Міністерства вищої та середньої спеціальної освіти СРСР відкрито нову катедру – хемічної кібернетики та технології, яку очолив доцент Михайло Солтис. Під його керівництвом проведено величезну організаційно-методичну роботу, сформовано викладацький та лаборантсько-допоміжний колектив катедри, створено матеріальну та навчально-методичну базу катедри. До наукової роботи активно залучались студенти, які спеціалізувались на цій кафедрі. Катедра хемічної кібернетики та технології залишила вагомий слід в історії хемічного факультету. З відкриттям цієї катедри у навчальний процес на хемічному факультеті почали активно впроваджувати обчислювальну техніку, нові підходи до організації навчальної та науково-дослідної роботи: методи оптимізації та моделювання хемічного експерименту, статистичні методи дослідження тощо. Завдяки поєднанню глибокої фундаментальної підготовки, що традиційно була притаманна випускникам хемічного факультету Львівського університету, та системного підходу до вирішення складних завдань теоретичного і практичного характеру випускники катедри здобули визнання та авторитет у науково-дослідних установах, на хемічних підприємствах різного профілю.

Зі ста випускників катедри шістнадцять стали кандидатами хемічних наук, четверо з них захистили докторські дисертації. Випускники катедри Зиновій Яремко очолює катедру безпеки життєдіяльності, Дмитро Санагурський – катедру біофізики Львівського університету, Мирослав Хома є завідувачем відділу корозійного розтріскування металів Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН

України, а Євген Ковальчук, викладацька кар'єра якого починалась на кафедрі хемічної кібернетики та технології, сьогодні очолює кафедру фізичної та колоїдної хемії.

У творчому доробку професора Михайла Солтиса майже 300 друкованих праць, 10 авторських свідоцтв та патентів. Він плідно працює з молодими науковцями. Михайло Солтис постійно керував і керує госпдоговірними та держбюджетними темами. Внаслідок проведених досліджень запропоновано низку ефективних технологічних рішень, зокрема з поліпшення роздільної здатності електроннопроменевих трубок спеціального призначення. Загального визнання набули дослідження в галузі фізико-хемії поверхневих явищ та дисперсних систем.

Михайло Солтис у 1985–1990 рр. був деканом хемічного факультету. Неодноразово входив до складу Вченої Ради університету. Професор Михайло Солтис є членом спеціалізованої вченої ради із захисту кандидатських та докторських дисертацій, бере активну участь у налагодженні співпраці з науковими установами та університетами України, зарубіжжя, в організації та проведенні наукових конференцій, у тому числі й міжнародних. Михайло Солтис є членом Наукового товариства імені Шевченка.

За наукову, педагогічну та громадську діяльність професор Солтис М.М. неодноразово отримував подяки від Ректора університету, нагороджений знаком Мінвузу СРСР «За відмінні успіхи в роботі» (1980).

Вісник Львівського університету. Серія Хімія.

P.S. Наша довідка щодо прізвища Солтис.

Солтис, також Шолтейс (від лат. scultetus, sculteus через нім. Schultheiß, Schultheiss, Schulz) – у середніх віках голова села або селища у Середній та Східній Європі. Завдання солтиса-голови села було керувати своїм селом і збирати податки для короля. Він мав таке значення як сьогодні мер міста або як голова сільради. Існували солтиси і в Україні. Наприклад в Закарпатті, де вони засновували села в XII–XIV ст. На західно-українських етнічних землях, які з XIV ст. підпали під владу Польщі, солтис це особа, що її призначував феодал начальником села, заснованого на німецькому праві. Солтис був заступником пана щодо поселенців, головою сільської самоуправи та суду. До XVI ст. посада солтиса була спадкова. У селах західної частини України, яка входила 1923 – 1939 роках до складу Польщі, солтис був керівником адміністрації і територіального самоврядування на території сільської громади. У Західній Україні (до 1939 року) та в Польщі (до 1950 року) солтиси – сільські голови.

На сьогодні українське прізвище Солтис поширене на теренах західних областей України та етнічних українських землях у Польщі, що можливо було утворене від діяльності її першопосія.

Етимологія прізвища Солтис: солтис (історичне) «сільський староста (в Західній Україні)», [шобтис]; білоруською *сблтыс* (у західній Білорусі); запозичення з польської мови: sołtys «сільський староста; представник селян у народній раді», старе szołtys «сільський староста» походить від нім. Schultheiss (середньовісньонім. schultheize) «сільський староста», що складається з основ іменника Schuld «вина» (давньовісньонім. sculd(a) «зобов'язання»), пов'язаного з sollen «бути повинним» (давньовісньонім. sculan те саме), спорідненим з давньонісньонім. давньоангл. sculan, давньоісл. skola, готською skulan те саме, литовською [skilti] «потрапити в борги», пруською skallīsmān «обов'язок», і дієслова heissen «називати, наказувати» (давньовісньонім. heizzan те саме), спорідненого з давньоісл. heita «називати, обіцяти», готською haitan «називати, запрошувати, наказувати», лат. сіео «викликаю», гр. κίω «іду геть».

Серед видатних людей відомий український композитор Адам Солтис (1890 – 1968), 120 років з дня народження котрого виповниться 4 липня 2010 року.

Література

1. Матеріал з Вікіпедії – вільної енциклопедії: <http://uk.wikipedia.org/>.
2. Енциклопедія українознавства (у 10 томах) / Головний редактор Володимир Кубійович. – Париж, Нью-Йорк: Молоде Життя, 1954 – 1989.
3. Словник української мови. – В XI том. – Т. IX. – К.: Наукова думка, 1978. – С. 452.
4. Етимологічний словник української мови. – У 7 том. – Т. 5. – К.: Наукова думка, 2006. – С. 350.
5. Шелудько Д. Німецькі елементи в українській мові. – Збірник комісії для дослідження історії української мови. 1. К., 1931. – С. 46.
6. Richhardt R. Polnische Lehnwörter im Ukrainischen. Berlin, 1957. – P. 103.
7. Brückner A. Słownik etymologiczny języka polskiego. Kraków, 1927. – P. 507.
8. Kluge F. Etymologisches Wörterbuch der deutschen Sprache. 18. Aufl. Bearbeitet von W. Mitzka. Berlin, 1960; 20. Aufl., 1967. – P. 300-301, 683, 715.

Укладачі: Солтис Л.М., Сіренко Г.О.

Стаття поступила до редакції 1.04.2010; прийнята до друку 7.05.2010.

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 Академії 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. Смилги] / 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.: іл., табл. – Бібліогр.: 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 намен.). – 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.; рекомендовано 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. – Контроль. 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. – Контроль. 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. Калибачук. – 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. Каліущенко 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. Клош]. – 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 – Х.
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 республ. 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. Шарাপов (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.: ил., табл. – (Препринт / НАН Украины, 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. – Чорнобиль : 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. Кирись Б. О., Потлани 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.).

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, В.В. Стрелко, В.І. Яковлев, Ю.М. Килівник, А.П. Осипенко.

Сорбційне вилучення уламкових радіонуклідів із водних розчинів.....4

ЕЛЕКТРОХЕМІЯ

І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин. Електродні матеріали сучасних літєвих

та літійонних джерел електричної енергії (огляд).....9

ХЕМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

Д.М. Фреїк, Л.В. Туровська, В.М. Бойчук. Дефектна підсистема та

кристалоквазіхемічний механізм утворення твердих розчинів PbTe-Cr₃Te₄.....22

В.В. Букатюк, Т.Р. Татарчук. Тверді розчини в системі Al₂O₃ – Cr₂O₃ (огляд).....27

С.Г. Дремлюженко. Дослідження розчинності первнів підгрупи стибію в телуroidиді бісмуту.....37

ФІЗИЧНА ХЕМІЯ

Б.М. Стефанюк, Я.Б. Стефанюк. В'язкість як інтегральна властивість

структури газів.....40

КОЛОЇДНА ХЕМІЯ

А.О. Шийчук. Спектральні перетворення барвників під час взаємодії

з речовинами, що містять полііони (огляд).....44

ФІЗИКА І ХЕМІЯ ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА

Н.Є. Шолух, Ю.П. Кудюков, Є.А. Ржецький. Взаємодія компонентів

органосилікатного лакофарбового матеріалу з поверхнею твердого тіла.....57

М.Ф. Семенюк, Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис. Означення ізотропності нано-

та мікрошорстких поверхонь твердих тіл під час математичного опису контактних явищ.....62

ХЕМІЧНИЙ ОПР МАТЕРІЯЛІВ

В.П. Беженар. Кінетика проникнення хлор-йонів у дрібнозернистий бетон

при дії порошку полімінеральної калійної руди.....71

МЕДИЧНА ХЕМІЯ

О.В. Кузишин, Н.В. Ковалишин, Х.В. Алмашина. Біохемія цукрового діабету:

1. Теоретична частина (огляд).....74

МЕТОДОЛОГІЯ НАВЧАЛЬНОГО ПРОЦЕСУ

Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак. Статистична оцінка знань студентів за модульною та ректорською контролями.....116

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНІ РОЗРОБКИ

Л.В. Базюк, Г.О. Сіренко. Тепло- і масообмін у хемічній технології.
Лекція 1. Вступ. Загальні означення.....128

ПЕРСОНАЛІ

Б.М. Гуцуляк.....131

М.М. Солтис.....133

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ.....135

CONTENT

RADIOCHEMISTRY

H.V. Vasylyeva, V.V. Strelko, V.I. Yakovlev, Yu.M. Kylivnyk, A.P. Osypenko.
Sorbition of fission radionuclides from water solution.....4

ELECTROCHEMISTRY

I.F. Myronyuk, V.L. Chelyadyn. Electrode materials of modern lithium and lithium-ion electric energy sources (review).....9

CHEMISTRY OF SOLID STATE

D.M. Freik, L.V. Turovska, V.M. Boychuk. Defective subsystem and crystal-chemical mechanism of formation of PbTe-Cr₃Te₄ solid solutions.....22

V.V. Bukatyuk, T.R. Tatarchuk. Solid solutions in Al₂O₃ – Cr₂O₃ system (review).....27

S.G. Dremlyuzhenko. Investigation of antimony group elements solubility in bismuth telluroiodide.....37

PHYSICAL CHEMISTRY

B.M. Stefanyuk, Ya.B. Stefanyuk. The viscosity as integral property of structure of gases.....40

COLLOIDAL CHEMISTRY

A.O. Shyichuk. Spectral changes due to dye interactions with polyion compounds (review).....44

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SURFACE OF SOLID STATE

N.Ye. Sholukh, Yu.P. Kudyukov, Ye.A. Rzhetsky. The interaction of the components of organosilicate dyeing lacquer materials and surface of solid state.....57

M.F. Semenyuk, H.O. Sirenko, L.M. Soltys. The definition of isotropism of nano- and microrough surfaces of solid states in the mathematical description of contact phenomena.....62

CHEMICAL STRENGTH OF MATERIALS

V.P. Bezhenar. Kinetics of chlorine-ions penetration in the fine-grained concrete at the action of powder of polymineral potassium ore.....71

MEDICAL CHEMISTRY

O.V. Kuzyshyn, N.V. Kovalyshyn, Kh.V. Almashyna. Biochemistry of the diabetes:
1. Theoretical part (review).....74

METHODOLOGY OF EDUCATIONAL PROCESS

H.O. Sirenko, L.Ya. Midak. The statistical estimation of students' knowledges
after module and rectorial controls.....116

APPLIANCES

H.O. Sirenko, L.V. Bazyuk. Heat- and masstransfer in chemical technology.
Lecture 1. Introduction. General definitions.....128

PERSONS

B.M. Hutsulyak.....131

M.M. Soltys.....133

RULES FOR AUTHORS.....135

Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Наукове видання

ВІСНИК

Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника
Серія Хімія. Випуск ІХ. 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 IX. 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 18.05.2010 р. Формат 60×84. Папір офсетний. Гарнітура «Times New
Roman». Умовн. друк. арк. – 10,4. Обл. вид. арк. – 10,9. Замов. 50. 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.



НБ ПНУС

767346