

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И ТЕХНОЛОГИИ**

*Материалы Всероссийской
с международным участием
научной конференции*

Томск, 21–23 ноября 2013 г.

Под редакцией В.В. Козика, Г.М. Мокроусова

Томск
Издательский Дом Томского государственного университета
2013

Сопоставление образцов люминофоров по разным признакам различия: температуре отжига, количественному содержанию марганца (в %), условиями помола показало, что, чем больше содержание марганца в образце и выше температура отжига образца, тем его поверхность более нейтральна.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, соглашение 14.В37.211644.

СИНТЕЗ ГЛИОКСАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ГЛИОКСАЛЯ, ЕЕ ВЫДЕЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ

М.А. Поздняков, К.В. Рубцов, В.В. Ботвин, Е.Г. Шаповалова

*Томский государственный университет
mks123@yandex.ru*

Глиоксалева (оксоэтановая) кислота (ГК) – первый представитель в ряду одноосновных насыщенных альдегидокислот. Она широко используется в химическом органическом синтезе ароматизаторов, фармацевтических препаратов и др.[1].

Целью работы является идентификация продуктов окислительного синтеза ГК в водном растворе глиоксаля. ГК получают окислением глиоксаля азотной кислотой в присутствии соляной кислоты при нагревании в определенном температурном интервале. По окончании реакции образуется смесь веществ, которая содержит в основном ГК и щавелевую кислоту [2]. Полученные кислоты невозможно разделить физическими методами, поэтому ГК выделяют в виде осадка её кальциевой соли, который образуется при значениях pH 2,9–5,0. Ранее было показано, что в этом диапазоне в реакционной смеси осадок Са-соли образует только ГК [3].

Для подтверждения состава полученного осадка проводили холостые опыты – синтеза кальциевой соли из образцов товарной ГК. Методами ИКС и обратного потенциометрического титрования исследованы образцы кальциевых солей ГК, выделенных в холостом опыте и из продуктов окисления глиоксаля (реальный образец). Обратное потенциометрическое титрование проводили путем добавления избытка раствора карбоната натрия к раствору кальциевой соли ГК (растворимость в воде 7 г/л). Непрореагировавший карбонат натрия титровали 0,1 н раствором соляной кислоты [4].

Кривые титрования образцов холостого и реального экспериментов, построенные в одних и тех же координатах, полностью совпадают. Интересно отметить, что химический состав обоих осадков также идентичен (рис. 1).

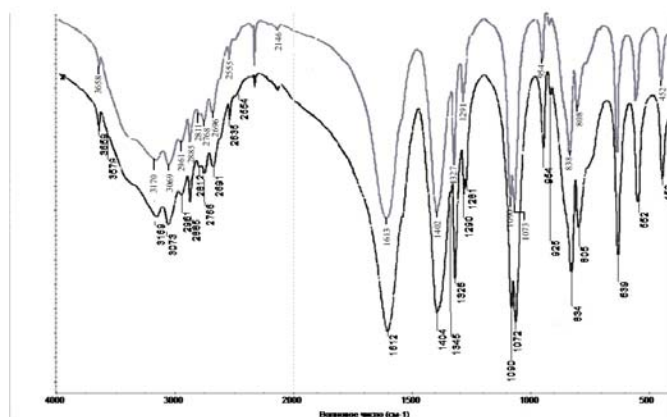


Рис. 1. ИК спектры продуктов реального (а) и холостого (б) экспериментов

Таким образом, при окислении глиоксаля получается глиоксалева кислота (основной продукт) и щавелевая как побочный. Разделение кислот возможно путем осаждения их кальциевых солей в строго контролируемых интервалах pH.

Литература

1. Петров А.А. Органическая химия. – М.: Высш. шк., 1965. – 504 с.
2. Hoefnagel A.J. Glyoxylic acid a key chemical/Proefschrift. – 1993. – 192 p.
3. US Patent 3998878. Selectively separating oxalic, tartaric, glyoxylic and erythronic acids from aqueous solutions containing the same
4. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – 602 с.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ЦИНКФОСФАТНОГО ЛЮМИНОФОРА

Е.С. Полищук¹, Н.С. Еремина¹, Л.А. Лебедев²

¹Томский государственный университет,

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
kelly120592@sibmail.com

Цинкфосфатные люминофоры являются одними из наиболее эффективных преобразователей рентгеновского и гамма-излучения в видимый свет с высокой радиационной стабильностью и относительно высоким энергетическим выходом радиoluminesценции (до 5%).

Особенностью люминофора $Zn_3(PO_4)_2:Mn^{2+}$ является наличие в спектре люминесценции двух полос: «зеленой», соответствующей иону Mn^{2+} в тетраэдрической координации, и «красной», относящейся к люминесценции иона Mn^{2+} в октаэдрической координации. Преобладание в спектре той или иной полосы определяется концентрацией активатора и кристаллической модификацией основы люминофора (α , β или γ). При комнатной температуре стабильна α -фаза $Zn_3(PO_4)_2$, в которой Mn^{2+} находится в тетраэдрической координации и дает полосу люминесценции с $\lambda_{max} = 550$ нм. При температуре выше 942 °С стабильна β -фаза $Zn_3(PO_4)_2$, метастабильная при комнатной температуре. В ней Mn^{2+} находится в октаэдрической координации и дают полосу с $\lambda_{max} = 638$ нм. При температуре ниже 900 °С в ограниченном диапазоне концентраций Mn^{2+} может образовываться γ -фаза $Zn_3(PO_4)_2$, в которой Mn^{2+} также находится в октаэдрической координации и люминесцирует с $\lambda_{max} = 635$ нм. Таким образом, изменяя фазовый состав основы, можно направленно регулировать цвет свечения люминофора. Для использования в составе фармакологических препаратов необходимы люминофоры, излучающие в «красной» области.

В работе измерены спектры возбуждения и спектры излучения четырех фосфатных люминофоров (SPb-06, SPb-07, SPb-08, SPb-09), полученных осаждением в кислой среде, имеющих одинаковый химический состав $Zn_3(PO_4)_2: Mn$ и различающихся между собой содержанием марганца (0,7 и 3,0 мол.%) и температурой отжига (900 и 1000 °С). Люминесцентные свойства порошкообразных люминофоров изучали с помощью спектрофлуориметра CM 2203 (Solar, Беларусь), помещая образцы между двумя кварцевыми стеклами. Возбуждающий свет источника излучения падал на образец перпендикулярно его поверхности, а люминесценция регистрировалась под углом 45°, что уменьшало вклад отраженного света от источника излучения. Погрешность измерения составляла ± 2 нм.