

- 90-річчю чл.-кор. НАН України В.А. Назаренка: Тез. доп. -Ужгород, 1998. -С. 16.
15. Зуй О.В. // Всеукр. конф. з аналіг. хімії, присвяч. 100-річчю проф. М.П. Комаля: Тез. доп. -Харків, 2000. -С. 306.
 16. Zui O.V., Birks J.W. // Anal. Chem. -2000. -72, № 7. -P. 1699—1703.
 17. Зуй О.В. // Хімія и технол. воды. -2004. -26, № 4. -С. 387—394.
 18. Зуй О.В. // Вопросы химии и хим. технол. -2005. -№ 2. -С. 13—18.
 19. Osakai H., Himeno S., Saito A. // J. Electroanal. Chem. -1991. -302, № 1-2. -P. 145—154.
 20. Луковская Н.М., Билоченко В.А. // Укр. хим. журн. -1977. -43, № 7. -С. 756—759.
 21. Ткач В.І. Гетерополіаніони як аналітичні реагенти на азотвміщуючі органічні речовини. -Дніпропетровськ: ДДУ, 1995.
 22. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Экстракционное концентрирование. -М.: Химия, 1971.
 23. Поп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты. / Пер. с англ. -Новосибирск: Наука, 1990.
 24. Музгин В.Н., Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л., Безруков И.Я. Аналитическая химия ванадия. -М.: Наука, 1981.
 25. ГОСТ 18308-72. Метод определения содержания молибдена. -М.: Изд-во стандартов, 1984.
 26. Гончарук В.В., Зуй О.В., Максим В.И. // Хімія и технол. воды. -2003. -25, № 1. -С. 69—74.
 27. Fricke R., Ohlmann G. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. -1986. -82, № 1. -P. 273—280.
 28. Fricke R., Jerschke W. H.-G., Ohlmann G. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. -1986. -82, № 1. -P. 3491—3499.
 29. Зуй О.В. // Вопросы химии и хим. технол. -2004. -№ 5. -С. 9—13.
 30. Bent H., French C. // J. Amer. Chem. Soc. -1941. -63. -P. 568—572.

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського
НАН України, Київ

Надійшла 10.05.2005

УДК 541.49:543.426:546.65

С.Б. Мешкова, З.М. Топилова, А.В. Кириак, И.И. Чеботарская

СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

Описаны разработанные способы повышения чувствительности и селективности люминесцентного определения лантанидов Sm, Eu, Nd, Yb в комплексах с перфтор- β -дикетонами, а также с сополимерами и полимерами, включающими их, за счет частичного устранения потерь энергии возбуждения. На примере комплексов Tb с производными пиразола найдена возможность одновременного устранения внутри- и межмолекулярных потерь энергии с увеличением интенсивности люминесценции от нескольких раз до двух порядков величины.

Спектроскопические свойства ионов лантанидов (Ln) делают их практически незаменимыми в качестве активаторов люминесценции при получении разнообразных материалов, применяемых в различных областях науки и техники. Это обуславливает необходимость разработки новых высокочувствительных методов определения микропримесей элементов этого ряда в материалах на их основе. Среди существующих методов определения индивидуальных Ln люминесцентный отличается высокой чувствительностью, а в ряде случаев — и селективностью, обусловленной их характеристичными линиями в спектре. В аналитической практике наиболее широко используется наблюдение люминесценции Ln в растворах их двойных или разнолигандных комплексных соединений с ор-

ганическими лигандами, содержащими донорные атомы O и N. При этом важно не только образование достаточно устойчивого соединения, но и наличие возможности переноса энергии с возбужденного триплетного T_1 -уровня лиганда на излучающий уровень иона Ln. Однако наблюдение интенсивной люминесценции Ln ограничивается потерями энергии возбуждения внутри и вне координационной сферы комплекса [1]. В значительной степени тушат люминесценцию Ln высокочастотные колебания OH-групп молекул воды, входящих во внутреннюю координационную сферу комплекса (OH-осцилляторы). Замена H_2O на D_2O [2], введение органических растворителей, вытесняющих молекулы воды из внутренней координационной сферы комплекса [3], использование ПАВ [4] приво-

© С.Б. Мешкова, З.М. Топилова, А.В. Кириак, И.И. Чеботарская, 2005

дит к заметному снижению внутримолекулярных потерь энергии (ВМПЭ). При этом практически отсутствовали исследования зависимости физико-химических свойств комплексов Ln от гидрофобности лигандов [5]. Не менее значителен вклад в снижение интенсивности свечения Ln также межмолекулярных потерь энергии (ММПЭ), вызванных тепловым (диффузионным) соударением молекул в растворе. Образование жестких структур, способствующих исключению ММПЭ, достигается при использовании полимерных лигандов, хелатообразующих сорбентов либо полимеризации мономерных комплексов, однако известны лишь единичные работы, в которых они нашли применение для повышения чувствительности определения Ln [6]. Помимо потерь энергии большие трудности при определении одних Ln в присутствии других возникают при наложении в спектре люминесценции полосы элемента-основы на аналитическую линию определяемого Ln [3].

В данной работе изложены найденные способы устранения внутри- и межмолекулярных потерь энергии, положенные в основу разработанных высокочувствительных и селективных люминесцентных методов определения одних Ln в высокочистых соединениях других, а также в оптических и люминесцентных материалах, горных породах и природных водах.

Исключение внутримолекулярных потерь энергии (ВМПЭ). В отличие от давно известных и общепринятых приемов исключения ВМПЭ, главным из которых является введение в комплекс второго лиганда, экранирование центрального иона Ln от тушащего действия ОН-осцилляторов может быть достигнуто также путем увеличения гидрофобности лиганда. Исследования показали, что в ряду фенильных и α -тиенильных производных ацетилацетона (АА) интенсивность, квантовый выход и время жизни люминесценции комплексов Ln с ними возрастают по мере увеличения во фторированном радикале (R_F) числа CF_2 -групп от CF_3 до C_8F_{17} (рис. 1). При этом установлено,

что комплексы Ln с перфтор- β -дикетонами ($R_F = C_6F_{13}, C_8F_{17}$) не содержат молекулы воды во внутренней координационной сфере. Изучение природы влияния R_F , проведенное спектроскопическими методами (электронными, ЯМР, ИК)

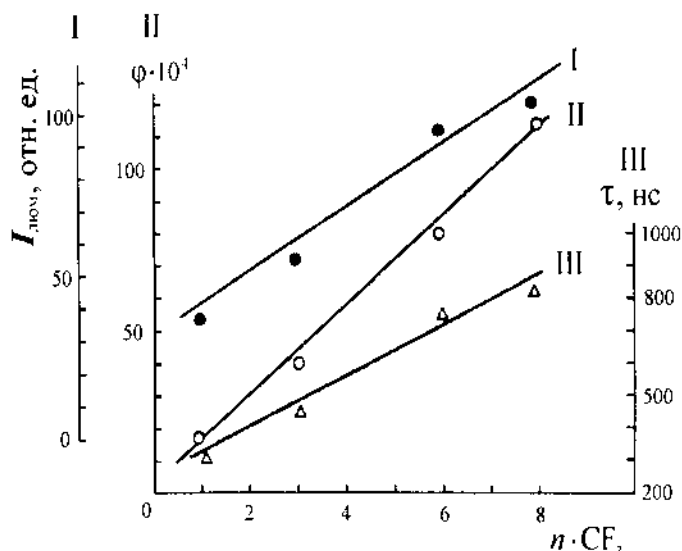
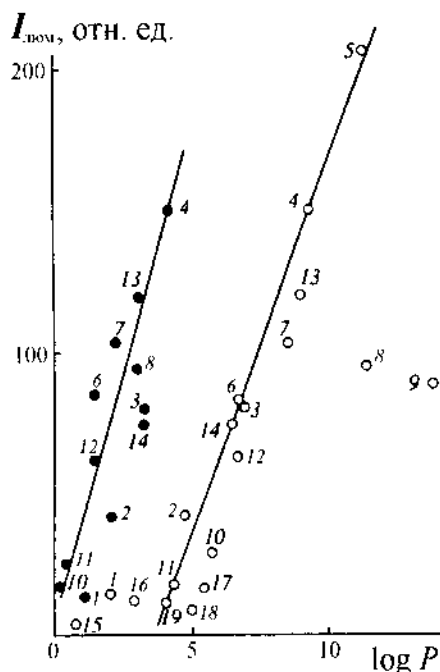


Рис. 1. Зависимость интенсивности (I), квантового выхода (II) и времени жизни (III) люминесценции комплексов Nd с фенильными производными ацетилацетона $F(CF_2)_nCOCH_2COC_6H_5$ от числа $-CF_2$ -групп во фторированном радикале.



№	Дикетоны, $R_1-COCH_2CO-R_2$	
	R_1	R_2
1	CH_3	C_6H_5
2	CF_3	C_6H_5
3	C_3F_7	C_6H_5
4	C_6F_{13}	C_6H_5
5	C_8F_{17}	C_6H_5
6	CF_3OCF_2	C_6H_5
7	$CF_3O(CF_2)_2$	C_6H_5
8	$C_3F_7OCF(CF_3)$	C_6H_5
9	$CF_3O(CF_2)_3OCF(CF_3)$	C_6H_5
10	CF_3	$C_{10}H_7$
11	CF_3	C_4H_9S
12	C_3F_7	C_4H_9S
13	C_6F_{13}	C_4H_9S
14	CF_3OCF_2	C_4H_9S
15	CH_3	CH_3
16	CF_3	CH_3
17	C_3F_7	CH_3
18	CF_3	CF_3
19	CF_3	$C(CH_3)_3$

Рис. 2. Корреляция интенсивности люминесценции β -дикетонатов Eu с гидрофобностью лигандов ($\log P$): O — эксперимент, система вода—толуол; \square — расчет, система вода—октанол.

Т а б л и ц а 1

Результаты определения Sm, Eu, Nd и Yb (%) в оксидах РЗЭ высокой чистоты ($n=3-5$; $P=0.95$)

Оксид Ln	Eu		Yb	
	$\bar{x} \pm \delta$	S_r	$\bar{x} \pm \delta$	S_r
La ₂ O ₃	$(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	0.06	$(3.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	0.05
Ce ₂ O ₃	$(5.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-3*}$	0.02	—	—
Pr ₂ O ₃	$(5.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$	0.07	$(5.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$	0.04
Gd ₂ O ₃	$(4.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	0.06	—	—
Dy ₂ O ₃	$(2.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	0.08	—	—
Er ₂ O ₃	—	—	$(6.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	0.05
Tm ₂ O ₃	$(1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$	0.05	$(7.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	0.04
Lu ₂ O ₃	$(5.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$	0.06	$(1.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	0.05
Y ₂ O ₃	$(1.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	0.02	$(5.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	0.03

Оксид Ln	Sm		Nd	
	$\bar{x} \pm \delta$	S_r	$\bar{x} \pm \delta$	S_r
La ₂ O ₃	$(3.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	0.05	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	0.02
Ce ₂ O ₃	$(3.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-2*}$	0.06	$(5.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-1*}$	0.08
Pr ₂ O ₃	$(3.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	0.07	$(2.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	0.02
Gd ₂ O ₃	$(1.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$	0.07	$(5.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	0.04
Dy ₂ O ₃	$(2.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	0.06	—	—
Y ₂ O ₃	$(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	0.06	$(8.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	0.02

* Определено методом "введено-найдено".

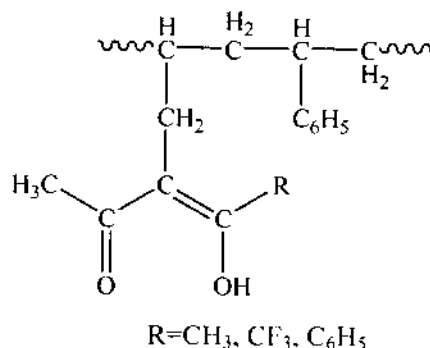
и расчетными методами молекулярной механики, показало, что в зависимости от числа CF₂-групп в R_F изменяются заряды на донорных атомах O в хелатном цикле, жесткость-мягкость и полярность связи с ними иона Ln (III), а также гидрофобность лиганда (log P), как это видно из рис. 2.

Эти факторы определяют и обеспечивают эффективный перенос энергии возбуждения от лиганда к иону Ln, хорошо экранируемого от тушащего действия молекул воды длинным фторалкильным радикалом. При использовании в анализе перфтор-β-дикетонатов Ln значительно повышена чувствительность определения таких контролируемых примесей, как Sm, Eu, Nd и Yb, в оксидах РЗЭ высокой степени чистоты (табл. 1). Пределы обнаружения, рассчитанные

по 3s-критерию, составили $1 \cdot 10^{-6}$ % Sm, $1 \cdot 10^{-8}$ % Eu, $3 \cdot 10^{-5}$ % Nd и $7 \cdot 10^{-5}$ % Yb [7].

Исключение межмолекулярных потерь энергии (ММПЭ). Помимо замораживания растворов, приемом, нашедшим применение в практике анализа, является закрепление тем или иным способом комплексов определяемого элемента на (в) твердой матрице, в качестве которой могут быть оксиды или соли тяжелых металлов, цеолиты, полимеры, в том числе модифицированные лигандами. Комплексы Ln с сополимерами (СП), содержащими фрагменты β-дикетона с разной частотой их расположения в полимерной цепи, занимают промежуточное положение между растворами β-дикетонатов Ln и их сорбатами на твердых матрицах.

Исследования показали, что сополимер (метилметакрилат, стирол), содержащий β-дикетонный фрагмент (производное АА) с арильным заместителем (фенил), лучше, чем алкильные заместители (-CH₃, -CF₃) экранирует ион Ln от ОН-осцилляторов. Плотность расположения в боковых цепях хелатообразующих группировок определяется соотношением β-дикетон : стирол (ММА) = 1:1; 1:2 или 1:5.



На примере комплексов Eu с бензоилацетоном (БА), спектры люминесценции которых приведены на рис. 3, видно, что в результате сорбции комплекса на ПММА интенсивность свечения Eu возрастает в 27 раз, а при комплексообразовании с сополимером — в 53 раза [8].

Благодаря "закреплению" ионов Ln в цепи сополимера в местах расположения β-дикетонных фрагментов и отдалению таким образом друг от друга определяемого элемента и элемента-основы, оказалось возможным на два порядка величины и более понизить предел обнаружения Eu в оксидах Ln — сильных тушителей люминесценции, таких, как Ce, Pr, Nd и Ho (табл. 2).

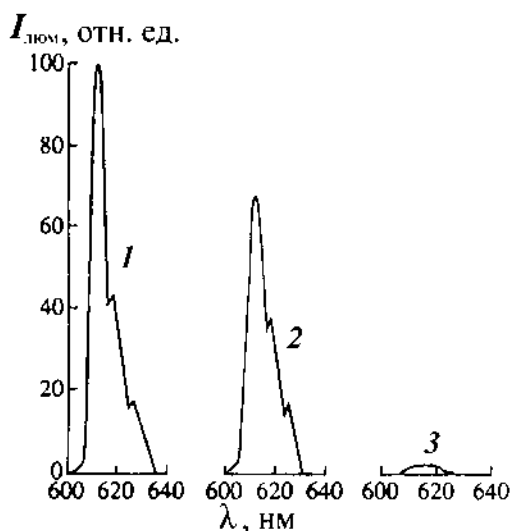


Рис. 3. Спектры люминесценции иона европия ($\lambda_{\text{макс}} = 612$ нм, переход ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_2$): 1 — соединение с сополимером аллил-фенил-ацетилацетон (БА): ММА=1:5; 2 — сорбат $\text{Eu}(\text{BA})_3$ на ПММА; 3 — раствор комплекса $\text{Eu}(\text{BA})_3$. $C_{\text{Eu}} = 1 \cdot 10^{-6}$ М; $C_{\text{BA}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{\text{СП}} = 0.2$ мг/мл.

Полностью исключаются межмолекулярные потери энергии при сорбции комплекса на твердой матрице. За счет жесткого и "раздельного" закрепления на поверхности сорбента определяемого и мешающего элементов, при котором в значительной степени снижается их взаимное влияние, возможно уменьшение концентрации элемента-основы [9]. Это позволило разработать высокочувствительный и селективный метод определения Eu в оксиде Sm высокой степени чистоты с пределом обнаружения на два порядка величины ниже по сравнению с существующими методиками (твердая подложка — фосфат циркония).

Т а б л и ц а 2

Результаты определения содержания европия (%) в оксидах лантанидов — тушителей люминесценции ($n=5$; $P=0.95$)

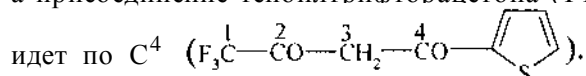
Анализируемый объект	Сополимер	Найдено Eu, $n \cdot 10^3$, %	S_r	Предел обнаружения Eu, %	
				в данной работе	в работе [3]
Ce_2O_3	БА-стирол (1:5)	2.6 ± 0.1	0.05	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-1}$
Pr_2O_3	ТФА-стирол (1:2)	3.1 ± 0.2	0.05	$6 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-2}$
Nd_2O_3	ТФА-стирол (1:2)	3.0 ± 0.2	0.06	$6 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-2}$
Ho_2O_3^*	БА-стирол (1:5)	1.23 ± 0.03	0.03	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$

* Определено методом "введено-найдено".

ющими методиками (твердая подложка — фосфат циркония).

Анализируемый объект	$\bar{x} \pm \delta$	S_r	Предел определения Eu
Sm_2O_3	$(4.96 \pm 0.24) \cdot 10^{-4}$ %	0.05	$1 \cdot 10^{-5}$ %

Исследования показали, что использование полимерного сорбента ПММА возможно в двух вариантах — сорбция иона Ln из водного раствора с дальнейшей обработкой сорбата раствором лиганда или извлечение Ln сорбентом, модифицированным лигандом [10]. Согласно данным спектров ЯМР C^{13} , ионы Ln координируются с карбонильным кислородом ММА, а присоединение теноилтрифторацетона (ТТА)



Сорбционная емкость ПММА, модифицированного ТТА, по Eu составляет 9 мг/1 г сорбента. С использованием его определено содержание Eu в природных водах (табл. 3). Нижняя граница определяемых содержаний Eu разработанным сорбционно-люминесцентным методом составляет $1 \cdot 10^{-12}$ мкг/мл.

Одновременное исключение внутри- и межмолекулярных потерь энергии. Наиболее наглядно это может быть продемонстрировано на комплексах Ln с лигандами, характеризующимися небольшой объемностью, гидрофобностью и соответственно невысокой интенсивностью люминесценции соединений при том же соотношении компонентов в комплексе Ln : Lig = 1:3, как с β -дикетонами. Так, в ранее не изученных соединениях Tb с пиразол-5-карбоновыми кислотами, которые нашли применение как метчики биомолекул, ионы Ln координируются с атомами N пиразольного кольца и O карбоксигруппы.

При этом заместители в положениях 1 и 3 по-разному экранируют ион Ln от тушащего действия молекул воды во внутренней координационной сфере комплекса. Это определяет разную степень увеличения интенсивности люминесценции комплексов Tb при вытеснении H_2O таким высокодонорным растворителем, как ДМСО, который при концентрации 50 % об. полностью вытесняет молекулы воды из внутренней и внешней координационной сферы комплекса [10, 11]. Для устранения межмолекулярных потерь энергии про-

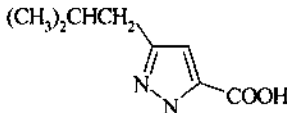
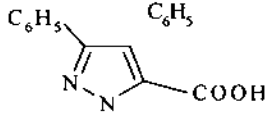
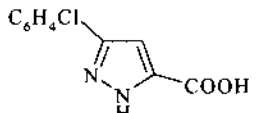
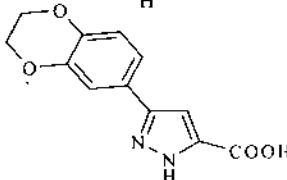
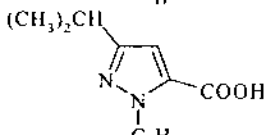
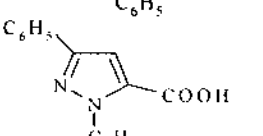
Т а б л и ц а 3

Результаты сорбционно-люминесцентного определения европия в водах ($n=6$, $P=0.95$)

Проба воды	Европий		
	Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	S_r
Бидистиллированная	$1.0 \cdot 10^{-11}$	$(1.05 \pm 0.03) \cdot 10^{-11}$	0.039
Морская (Одесский залив Черного моря)	"	$(6.20 \pm 0.05) \cdot 10^{-7}$	0.033
Питьевая (р. Днестр)	"	$(1.10 \pm 0.03) \cdot 10^{-7}$	0.041
Дождевая	"	$(8.90 \pm 0.07) \cdot 10^{-8}$	0.040
Минеральная "Куяльник"	"	$(5.05 \pm 0.04) \cdot 10^{-7}$	0.037

Т а б л и ц а 4

Изменение интенсивности люминесценции пиразолкарбоксилатов Tb при исключении внутри- (ВМПЭ) и межмолекулярных (ММПЭ) потерь энергии ($C_{Tb} = 1 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{DMCO} = 50$ % об.)

Лиганд	$I_{\text{люм}}$, отн. ед. ($\lambda_{\text{люм}} = 545$ нм)				Увеличение I (n раз)				
	H_2O		H_2O —ДМСО		I_2/I_0	I_3/I_1	I_1/I_0	I_3/I_2	I_3/I_0
	I_0 ($p-p$)	I_1 (ПММА)	I_2 ($p-p$)	I_3 (ПММА)					
	18	271	27	490	1.5	1.8	14.2	16.3	27.2
	12	210	28	420	2.3	2.0	17.5	15.0	35.0
	23	300	50	570	2.2	1.9	13.0	11.4	24.8
	126	360	165	480	1.3	1.3	2.9	2.9	3.8
	15	540	49	1260	3.2	2.3	36.0	25.7	84.0
	17	1050	62	1860	3.6	1.3	60.0	30.0	100

водилась сорбция комплекса как из водного, так и H_2O —ДМСО (50 % об.) раствора на ПММА. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Во сколько раз увеличивается интенсивность люминесценции Tb при исключении внутримолекулярных потерь энергии при наблюдении его свечения в растворе, содержащем ДМСО, и после сорбции из него комплекса на ПММА, показывают соотношения I_2/I_0 и I_3/I_1 соответственно, значения которых близки между собой. Насколько возрастает интенсивность люминесценции Tb в результате устранения межмолекулярных потерь энергии при сорбции комплексов

на ПММА, как из водного раствора, так и содержащего ДМСО, видно из соотношений I_1/I_0 и I_3/I_2 , величины которых тоже сопоставимы, но в последнем случае они ниже за счет того, что при сорбции комплекса из раствора H_2O —ДМСО (50 % об.) уже устранены внутримолекулярные потери энергии (I_3). Отношение последней величины к исходной — интенсивности люминесценции водного раствора комплекса (I_3/I_0) — определяет эффективность одновременного исключения внутри- и межмолекулярных потерь энергии. Этот показатель выше (24.8—100 раз), когда ион Tb менее экранирован от тушащего действия молекул воды (табл. 4, № 1–3, 5, 6) и невысок (3.8 раза) при наличии объемного заместителя в положении 3 (№ 4).

Таким образом, разработанными способами может быть повышена не только чувствительность, но и селективность определения Ln, что особенно важно в случае их взаимного тушащего действия.

РЕЗЮМЕ. Описані розроблені способи підвищення чутливості та селективності люмінесцентного визначення лантанідів Sm, Eu, Nd та Yb в комплексах з перфтор- β -дикетонами, сополімерами та полімерами, які містять β -дикетон, шляхом часткового виключення втрат енергії збудження. Одночасне виключення внутрішньо- та міжмолекулярних втрат енергії показано на комплексах Tb з похідними піразола.

SUMMARY. The elaborating ways for increasing of the sensitivity and selectivity of luminescence determination

Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського
НАН України, Одеса

of the Sm, Eu, Nd and Yb in complexes with perfluoro- β -diketones, copolymers and polymers containing β -diketone by partial exception of excitation energy losses was described. The exception of intra- and intermolecular energy losses simultaneously was showed on the complexes Tb with pyrazole derivatives.

1. Ермолаев В.Л. // Журн. прикл. спектроскопии. -1995. -**62**, № 1. -С. 22—27.
2. Hall C.D., Sharpe N.W. // J. Photochem. Photobiol. A. Chem. -1990. -**52**, № 1. -P. 363—365.
3. Полуэтов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. -Киев: Наук. думка, 1989.
4. Morin M., Bador R. // Anal. Chim. Acta. -1989. -**219**, № 1. -P. 67—77.
5. Целик Е.И., Полуэтов Н.С. // Журн. аналит. химии. -1984. -**39**, № 12. -С. 2200—2202.
6. Шеррингтон Д. // Успехи химии. -1991. -**60**, № 7. -С. 1494—1512.
7. Мешкова С.Б., Топилова З.М., Лозинский М.О. и др. // Журн. аналит. химии. -1997. -**52**, № 9. -С. 939—943.
8. Мешкова С.Б., Топилова З.М., Назаренко Н.А. и др. // Там же. -2000. -**55**, № 7. -С. 754—759.
9. Мешкова С.Б., Топилова З.М., Назаренко Н.А. и др. // Там же. -2004. -**59**, № 3. -С. 280—284.
10. Мешкова С.Б., Топилова З.М., Герасименко Г.И. и др. // Там же. -1993. -**48**, № 1. -С. 65—72.
11. Борина А.Ф. // Журн. неорганической химии. -1988. -**33**, № 7. -С. 1969—1701.
12. Девятов Ф.В., Сафина В.Ф., Сальников Ю.И. // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. -1990. -**33**, № 8. -С. 59—61.

Поступила 13.05.2005

УДК 543.42

А.А. Пупышев

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ХИМИЧЕСКИХ МОДИФИКАТОРОВ В ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Обоснован и предложен механизм действия неорганических химических модификаторов в графитовой печи, основанный на образовании индивидуальных химических соединений и разбавленных конденсированных растворов. Механизм учитывает термохимическое взаимодействие аналита, химического модификатора, матрицы пробы, материала поверхности атомизатора и компонентов газовой атмосферы на стадиях сушки пробы, пиролиза и атомизации элементов. Предложена модель термохимических процессов. Количественные расчеты проводятся методом равновесного термодинамического моделирования. Приведены примеры моделирования действия химических модификаторов в графитовой печи.

© А.А. Пупышев, 2005