



УДК 541.486:546.185.46'712

**OPTIMAL CONDITIONALS OF SYNTHESIS OF BIOLOGICALLY ACTIVE ADDITIVE ON BASIS OF ZINC-MAGNESIUM PHOSPHATES**  
**ОПТИМАЛЬНІ УМОВИ СИНТЕЗУ БІОЛОГІЧНО АКТИВНОЇ ДОБАВКИ НА ОСНОВІ ФОСФАТІВ ЦИНКУ-МАГНІЮ****Antraptseva N.M. / Антрапцева Н.М.***d.c.s., prof. / д.х.н., проф.***Primak S.A. / Примак С.А.***student / студент**National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine, Kyiv, Geroev Oboroni, 15*  
*Національний університет біоресурсів і природокористування України, Київ, Героїв Оборони*  
*15, 02041***Bila G.N. / Біла Г.М.***s.c.s., as.prof. / к.х.н., доц.**National University of Food Technologies, Kyiv, Volodymyrska str., 68, 01601*  
*Національний університет харчових технологій, Київ, ул. Володимирська, 68, 01601*

**Анотація.** Роботу виконано з метою розширення асортименту біологічно активних речовин для збагачення продуктів харчування. Досліджено умови синтезу фосфатів цинку-магнію двома різними способами. Визначено, що оптимальними для одержання фосфатів складу  $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  ( $0 < x \leq 1.00$ ) гетерогенною взаємодією є такі умови: вихідні реагенти – гідрокарбонати цинку і магнію у співвідношенні  $K = Zn/Mg$  (мольне) = 25.0-1.6, стехіометрична кількість фосфатної кислоти, рН взаємодії 2.8, температура 75<sup>0</sup>С, 55% розчин  $H_3PO_4$ .

**Ключові слова:** біологічно активні речовини, фосфати, оптимальні умови, синтез.

**Вступ.**

Одним з найбільш поширених методів одержання продуктів харчування підвищеної поживної цінності є їх збагачення різними біологічно активними речовинами, якими можуть бути індивідуальні солі або їх суміші. Відоме, наприклад, використання фосфатів магнію, кальцію, калію, цинку, кобальту, мангану ін. При цьому, особливо важливо виключити взаємодію елементів, що є антагоністами в засвоєнні по відношенню один до одного [1-3]. Саме ця умова вибору біологічно активних добавок для збагачення конкретних продуктів харчування вимагає постійного розширення їх асортименту.

Перспективними в цьому плані є подвійні фосфати магнію і мікроелементів. Вони містять в єдиній кристалічній структурі, окрім фосфору, два біогенні елементи, забезпечуючи, тим самим, їх синергізм. Для практичної реалізації ресурсозберігаючого синтезу подвійних фосфатів цинку-магнію таких даних в літературі недостатньо.

Мета даної роботи – визначити оптимальні умови синтезу подвійних фосфатів цинку-магнію – основи біологічно активної добавки.

**Методика експерименту.**

Подвійні фосфати цинку-магнію синтезували двома різними методами. Перший з них передбачав спільне осадження катіонів  $Zn^{2+}$  і  $Mg^{2+}$  з водних розчинів солей. Згідно другого методу, їх одержували гетерогенною взаємодією суміші гідрокарбонатів цинку і магнію з фосфатною кислотою.



Відповідно до гомогенного синтезу використовували обмінну взаємодією між сумішшю розчинів сульфатів цинку і магнію та осаджувачем [4]. В якості осаджувача використовували водні розчини  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  або їх суміш. Співвідношення в складі вихідних розчинів  $n = \text{P}/\sum\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  підтримували рівним 0,67, співвідношення катіонів  $K = \text{Zn}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  варіювали в межах 25.0-1.5 мол. %. Концентрацію вихідних розчинів змінювали в інтервалі 0.05-0.25 моль/л, температуру осадження фіксували в межах 50-75<sup>0</sup>С.

Гетерогенну взаємодією суміші гідрокарбонатів цинку (77.25 % мас.  $\text{ZnO}$ ) і магнію (42.68 % мас.  $\text{MgO}$ ), взятих у певному співвідношенні, зі стехіометричною кількістю фосфатної кислоти (64,13 % мас.  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), здійснювали при фіксованих значеннях рН, аналогічно описаному в [5].

Хімічним аналізом у складі осаду визначали вміст фосфору ваговим хінолінмолібдатним методом, цинку і магнію – комплексометричним титруванням. Ідентифікацію фосфатів виконували за допомогою рентгенофазового (ДРОН-4М,  $\text{CuK}\alpha$ ) і ІЧ спектроскопічного (спектрометр Nexus-470, діапазон частот 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , пресування 0.05% мас. фіксованої наважки в матрицю калію броміду) методів аналізу.

### Результати та їх обговорення.

Варіюючи під час осадження в системі  $\text{ZnSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$  (або суміші  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  і  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ )- $\text{H}_2\text{O}$  склад вихідних реагентів та умови їх взаємодії були одержані фосфати цинку-магнію складу  $\text{Zn}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , області гомогенності яких змінюються залежно від значення рН реакційної суміші. У разі застосування в якості осаджувача водного розчину  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (забезпечує рН осадження в межах 2.29-4.15) утворюються фосфати, ідентифіковані як фосфати цинку-магнію з областю гомогенності  $0 < x \leq 0.54$ . Вміст інгредієнтів у складі максимально насиченого фосфату –  $\text{Zn}_{2.46}\text{Mg}_{0.54}(\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – становить, мас. %: цинку – 36.0, магнію – 2.9, фосфору – 14.13. Використання в якості осаджувача водного розчину суміші  $\text{Na}_2\text{HPO}_4:\text{Na}_3\text{PO}_4=2:1$  (рН 3.05-5.56) забезпечує розширення області гомогенності фосфатів цинку-магнію до  $0 < x \leq 0.70$ . Фосфат з максимальним значенням  $x$  з області гомогенності  $0 < x \leq 1.00$  –  $\text{Zn}_{2.0}\text{Mg}_{1.0}(\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – утворюється у разі спільного осадження  $\text{Zn}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  розчином складу  $\text{Na}_2\text{HPO}_4:\text{Na}_3\text{PO}_4 = 1:1$  (рН 3.30-5.85). Вміст всіх інгредієнтів у цього ряду фосфатів можна змінювати в межах, мас. %: цинку – 41.1-31.9, магнію – 0.9-5.9, фосфору – 13.75-14.97.

Однак одержання фосфатів цинку-магнію взаємодією водних розчинів відрізняється складністю технологічних операцій, довготривалістю взаємодії вихідних розчинів (добу і більше) і великими витратами вихідних реагентів, що знижує вихід цільового продукту.

Для визначення оптимальних умов одержання середніх фосфатів цинку-магнію взаємодією гідрокарбонатів з фосфатною кислотою в ході експерименту в окремих серіях дослідів встановлювали залежність складу твердої фази від таких основних параметрів процесу: рН осадження (в межах 2.0-3.2), температури (25-75<sup>0</sup>С), концентрації  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (30-87%), співвідношення (мольне)  $K=\text{Zn}/\text{Mg}$  у складі вихідних реагентів (0-50.0).

Потенціометричні криві нейтралізації суспензії гідрокарбонатів



фосфатною кислотою різної концентрації не дозволяють однозначно визначити область значень рН, за яких утворюються середні фосфати цинку-магнію. Тому, для визначення конкретних значень рН, що забезпечують спільне осадження середніх фосфатів, встановлювали залежність складу твердої фази від рН осадження.

Аналіз експериментальних даних свідчить про те, що середні фосфати цинку-магнію осаджуються при рН з області 2.5-3.1, тобто за цих рН досягається повнота осадження цільового продукту і, відповідно його максимальний вихід. Пониження значення рН нижче 2.5 супроводжується осадженням поряд із середніми фосфатами домішкової фази – магній гідрогенфосфату тригідрату. Підвищення рН взаємодії вище за 3.1 нераціональне, оскільки призводить до зниження швидкості взаємодії вихідних реагентів і забруднення цільового продукту індивідуальним середнім цинк фосфатом.

Температура осадження в межах 25-75<sup>0</sup>С не впливає на склад твердої фази, але змінює швидкість взаємодії вихідних реагентів і, відповідно тривалість процесу. Оптимальним виявилось одержання середніх фосфатів цинку-магнію за температури 75<sup>0</sup>С. Концентрація фосфатної кислоти (від 30 до 87 %) практично не впливає на склад фосфатів.

Узагальнюючи отримані дані, для спільного осадження середніх фосфатів цинку-магнію оптимальними обрані такі умови: рН 2.8, температура 75<sup>0</sup>С, 55%-ий розчин Н<sub>3</sub>Р<sub>0</sub><sub>4</sub>.

Для визначення умов реалізації керованого синтезу і одержання фосфатів цинку-магнію заданого складу встановлювали кореляції між складом вихідних реагентів і складом цільового продукту.

Результати хімічного аналізу одержаних фосфатів (табл.) свідчать про те, що варіюючи під час синтезу складом суміші вихідних гідроксокарбонатів, можна цілеспрямовано змінювати вміст в них цинку і магнію в доволі широких межах (Zn від 41.77 мас. % до 31.36 мас. %, Mg від 0.54 до 5.83 мас. %).

Рентгенограми отриманих фосфатів за набором дифракційних відображень повністю співпадають з рентгенограмою Zn<sub>3</sub>(Р<sub>0</sub><sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4Н<sub>2</sub>О і відрізняються тільки перерозподілом інтенсивностей окремих дифракційних відображень. Закономірна зміна значень міжплощинних відстаней характеризує їх як обмежений твердий розчин заміщення, структурно однотипний з Zn<sub>3</sub>(Р<sub>0</sub><sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4Н<sub>2</sub>О.

Загальна формула синтезованих фосфатів має вигляд Zn<sub>3-x</sub>Mg<sub>x</sub>(Р<sub>0</sub><sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4Н<sub>2</sub>О. Визначені за результатами комплексного дослідження області його гомогенності змінюються в межах 0 < x ≤ 1.00.

З метою оптимізації умов одержання фосфатів Zn<sub>3-x</sub>Mg<sub>x</sub>(Р<sub>0</sub><sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4Н<sub>2</sub>О (0 < x ≤ 1.00) виконано повний факторний експеримент. Визначено вплив на склад та вихід цільового продукту таких факторів процесу як рН осадження, співвідношення Zn<sup>2+</sup> і Mg<sup>2+</sup> в складі вихідних реагентів, тривалість процесу.

На основі кореляцій, встановлених між умовами осадження, складом, виходом і фізико-хімічними властивостями синтезованих фосфатів цинку-магнію, визначено оптимальні умови реалізації їх керованого синтезу.



Таблиця

**Залежність складу фосфатів  $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $0 < x \leq 1.00$ , від співвідношення  $K = Zn/Mg$  у складі вихідних реагентів**

Співвідношення $K =$ $Zn/Mg$ , мольне	Склад твердої фази					Фазовий (за результатами ІЧ спектроскопічного і рентгенофазового аналізів)
	Мас. %				Хімічний	
	Zn	Mg	P	H <sub>2</sub> O		
25.0	41.77	0.54	13.62	15.86	$Zn_{2.9}Mg_{0.1}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	Фосфати складу $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ( $0 < x \leq 1.00$ )
9.0	40.15	1.35	13.50	15.92	$Zn_{2.75}Mg_{0.25}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	
4.0	37.48	2.74	14.22	16.23	$Zn_{2.51}Mg_{0.49}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	
2.5	34.70	4.13	14.31	16.63	$Zn_{2.27}Mg_{0.73}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	
1.6	31.36	5.83	14.87	17.26	$Zn_{2.0}Mg_{1.0}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	
1.5	28.49	8.36	15.79	17.02	$Zn_{2.00}Mg(PO_4)_2 \cdot 4H_2O +$ $+ MgHPO_4 \cdot 3.H_2O$	Механічна суміш двох фаз

**Висновки.**

Синтезовано подвійні фосфати цинку-магнію складу  $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  ( $0 < x \leq 1.00$ ), які можуть поповнити асортимент біологічно активних речовин для збагачення продуктів харчування.

Досліджено умови їх синтезу двома різними способами. Визначено, що гетерогенна взаємодія гідроксокарбонатів цинку і магнію з фосфатною кислотою має переваги перед осадженням фосфатів з водних розчинів у системі  $ZnSO_4$ - $MgSO_4$ - $Na_2HPO_4$  (або суміші  $Na_2HPO_4$  і  $Na_3PO_4$ )- $H_2O$ .

Оптимальними для одержання фосфатів складу  $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  ( $0 < x \leq 1.00$ ) гетерогенною взаємодією є такі умови: вихідні реагенти – гідроксокарбонати цинку і магнію у співвідношенні  $K = Zn/Mg$  (мольне) = 25.0-1.6, стехіометрична кількість фосфатної кислоти, рН взаємодії 2.8, температура 75<sup>0</sup>С, 55% розчин  $H_3PO_4$ .

Вміст цинку і магнію у складі фосфатів  $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  ( $0 < x \leq 1.00$ ) можна керовано змінювати від 41.77 мас. % до 31.36 мас. % Zn і від 0.54 до 5.83 мас. % Mg, варіюючи для цього під час синтезу склад вихідної сировини.

Одержання за цих умов фосфатів цинку-магнію практично виключає втрати сировини. Вихід готового продукту сягає 96-98%.

## Литература:

1. Дамодаран Ш., Паркин К.Л., Феннема О.Р. Химия пищевых продуктов: Пер. с англ. Под ред. О.Р. Феннема – СПб.: ИД Профессия, 2012. – 1040 с.
2. Федичкина Н.В., Кирпичникова И.В. Обогащение продуктов питания минеральными веществами // Хранение и переработка сельскохозяйственного сырья. – 2003. – №4. – С.91–93.
3. Сарафанова Л.А. Пищевые добавки. Энциклопедия. – СПб. : ГИОРД, 2003. – 688 с.
4. Антрапцева Н.М., Ткачова Н.В. Синтез твердого розчину гідратованих дифосфатів Co(II) і Mn(II) // Украинский химический журнал. – 2011. – Т.77,



№7-8. – С. 28-32.

5. Антрапцева Н.М., Коваль Л.Б., Корольчук Я.О. Синтез гідрогенфосфатів мангану(II) і магнію тригідратів // International Scientific Journal Acta Universitatis Pontica Euxinus. Varna, Bulgaria. – 2015. – V.1. – P. 51-55.

**References:**

1. Damodaran S., Parkin K.L., Fennema O.R. (2012). *Chemistry of food foods : Trudged. with an eng. [Under rel. O.R. Fennema].– SPb. : ID Profession, 1040 p.*

2. Fedichkina N.V., Kirpichnikova I.B. (2003) / *Enriching of food stuffs by mineral substances [Storage and processing of agricultural raw material], N4, – pp. 91-93.*

3. Sarafanova L.A. (2003). *Food additions. Encyclopaedia. –SPb. : GIORD, 688 p.*

4. Antraptseva N.M., Tkachova N.V. (2011) / *Synthesis of solid solution of hydrated diphosphates Co(II) and Mn(II) [Ukr. Chem. J.],vol. 77, N7-8, – pp. 28-32.*

5. Antraptseva N.M.,Koval L.B., Korolchuk J.O. (2015) / *Synthesis of hydrogenphosphates of manganese and magnesium threehydrates [International Scientific Journal Acta Universitatis Pontica Euxinus],vol. 1, – pp. 51-55.*

**Abstract.** Work is executed in the plan of expansion of assortment of bioactive substances for enriching of food foods. The terms of synthesis of zinc-magnesium phosphates by two different methods are investigated. It is set that co-operating of zinc and magnesium hydroxocarbonates with phosphatic acid is let in on the ground before besieging of phosphates from water solutions in the system  $ZnSO_4-MgSO_4-Na_2HPO_4$  (or mixtures of  $Na_2HPO_4$  and  $Na_3PO_4$ )- $H_2O$ . Optimal for the receipt of phosphates of composition  $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  ( $0 < x \leq 1.00$ ) heterogeneous cooperation are such terms: initial reagents – zinc and magnesium hydroxocarbonates in correlation of  $K = Zn/Mg$  (molar) = 25.0-1.6, stoichiometrical amount of phosphatic acid, pH cooperation 2.8, temperature of 750C, 55%  $H_3PO_4$ . Content of zinc and magnesium in composition of phosphates  $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  ( $0 < x \leq 1.00$ ) it is possible guided to change from the 41.77 to 31.36 mas.% Zn and from 0.54 to 5.83 mas. % Mg, varying for this purpose during a synthesis composition of feed stock.

**Key words:** bioactive substances, phosphates, optimal conditions , synthesis.

Стаття відправлена: 14.10.2018 р.

© Антрапцева Н.М., Примак С.А., Біла Г.М.