



УДК 543.226:546.185.46'712

COMPOSITION OF HEAT TREATMENT PRODUCTS OF BIOLOGICALLY ACTIVE ADDITIVE ON BASIS OF ZINC-MAGNESIUM PHOSPHATES
СКЛАД ПРОДУКТІВ ТЕРМООБРОБКИ БІОЛОГІЧНО АКТИВНОЇ ДОБАВКИ НА ОСНОВІ ФОСФАТІВ ЦИНКУ-МАГНІЮ**Antraptseva N.M. / Антрапцева Н.М.***d.c.s., prof. / д.х.н., проф.***Begal M.N. / Бегаль М.М.***student / студентка*

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, вул. Володимирська, 68, 01601

Анотація. Роботу виконано з метою визначення умов теплової обробки біологічно активної добавки на основі фосфатів цинку-магнію, що забезпечують збереження її корисних властивостей. Досліджено термічну поведінку фосфатів складу $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($0 < x \leq 1.00$) при нагріванні в динамічному і ізотермічному режимах. Визначено, що їх дегідратація відбувається у дві стадії з видаленням на кожній з них по дві молекули кристалогідратної води. Аніонної конденсації при цьому не відбувається. Ідентифіковано продукти часткового і повного зневоднення $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, якими є $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ і $\gamma-Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2$. Визначено, що температурні інтервали їх утворення і термічної стабільності для фосфату $Zn_2Mg(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ на 15-20 градусів нижчі, ніж у фосфатів з меншим вмістом магнію.

Ключові слова: тепла обробка, біологічно активні речовини, фосфати, умови.

Вступ.

Більшість технологічних процесів одержання продуктів харчування супроводжуються тепловою обробкою. При цьому змінюються властивості не лише вихідної сировини, але й біологічно активних речовин, якими збагачують продукти харчування для підвищення їх харчової цінності. [1,2]. Для збереження корисних властивостей біологічно активних добавок необхідне знання температурних інтервалів їх стійкості, складу і властивостей продуктів, що утворюються під час їх термообробки.

Стосовно біологічно активної добавки на основі фосфатів цинку-магнію такі дані в літературі відсутні.

Мета даної роботи – визначити склад та температурні інтервали утворення і термічної стійкості продуктів термообробки біологічно активної добавки на основі фосфатів цинку-магнію тетрагідратів.

Методика експерименту.

Як основний об'єкт дослідження використовували подвійний цинк-магній фосфат $Zn_2Mg(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ – один з подвійних фосфатів загальної формули $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($0 < x \leq 1.00$) різного катіонного складу. Отримували його взаємодією фосфатної кислоти (64,13 мас.% P_2O_5) з механічною сумішшю



гідроксокарбонатів цинку (77,23 % мас. ZnO) і магнію (42.68 % мас. MgO), аналогічно описаному в [3].

Термічні властивості досліджували в інтервалі температур 25–800°C в умовах динамічного (деріватограф Q-1500 D, тиглі платинові з кришкою, еталон – свіжепрокалений Al_2O_3 , наважка зразка – 300 мг, швидкість нагрівання 0.6, 2.5, 10.0 град/хв., точність визначення температури $\pm 5^\circ\text{C}$) і квазіізотермічного (лабіринтний тигель, швидкість нагрівання 3.0 град/хв.) режимів нагрівання. Склад продуктів термообробки, отриманих при температурах, що відповідають тепловим ефектам на кривій ДТА, ідентифікували, використовуючи комплекс методів аналізу: хімічний, рентгенофазовий, ІЧ спектроскопію. Аніонний склад визначали за допомогою кількісної хроматографії [4]

ІЧ спектри записували при 20°C і -190°C в діапазоні 400-4000 cm^{-1} на спектрометрі Nexus – 470 із Фур'є перетворенням і програмним забезпеченням Omnic. Зразки готували пресуванням фіксованої наважки (0,05 мас. %) в матрицю KBr. Крім того, використовували суспензію фосфату в бутиловому спирті, нанесену на нейтральну флюоритову підложку.

Результати та їх обговорення

Згідно з результатами термоаналітичного експерименту, цинк-магній фосфат складу $\text{Zn}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при нагріванні зі швидкістю 2,5 град/хв. термічно стійкий до 95-100°C (рис.). Його термічну стійкість можна істотно підвищити, використовуючи для термообробки квазіізотермічний режим. За цих умов втрати маси у $\text{Zn}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, починаються при нагріванні до 140-145°C.

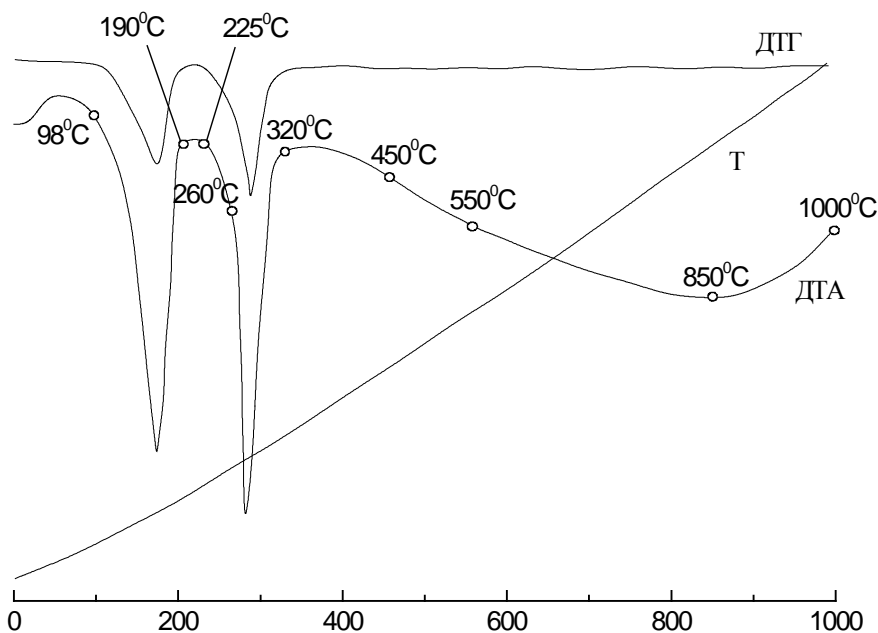


Рис. 1. Криві диференціального термічного аналізу $\text{Zn}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в умовах динамічного режиму нагрівання (швидкість 2.5 град/хв) -o- – місце відбору проб зразка для аналізу.

Подальше нагрівання $\text{Zn}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ описується на кривих ДТА і ДТГ глибоким ендотермічним ефектом в інтервалі 95-190°C з максимумом



швидкості процесу при 160°C . Втрати маси зразком в області цього теплового ефекту відповідають видаленню двох молекул води. При нагріванні $\text{Zn}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в динамічному режимі до 225°C починається друга стадія дегідратації. Вона характеризується ендотермічним ефектом в інтервалі $225\text{--}200^{\circ}\text{C}$ і відповідає видаленню чергових двох молекул води. При температурах вище за 320°C втрати маси зразком практично закінчуються.

Рентгенофазовий аналіз зразків, отриманих на кожній стадії дегідратації, свідчить про те, що при 190°C утворюється дигідрат складу $\text{Zn}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Його рентгенометричні та ІЧ-спектроскопічні характеристики відповідають відомим для ізоструктурного $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Дигідрат $\text{Zn}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ стійкий при термообробці в інтервалі $190\text{--}225^{\circ}\text{C}$ (рис.). На рентгенограмах зразків, отриманих за цих температур, відзначається повний збіг дифракційних максимумів. Дещо більша їх інтенсивність у $\text{Zn}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, отриманого при 225°C , свідчить про його досконалішу структуру.

Спектр зразка, отриманого при нагріванні $\text{Zn}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ до 225°C , також повністю аналогічний попередньому. Два максимуми поглинання, зареєстровані при 20°C в області $\nu(\text{OH})$, при -190°C не розділяються. Це свідчить про те, що в інтервалі $190\text{--}225^{\circ}\text{C}$ відбувається видалення двох найменш міцно зв'язаних молекул води, яке супроводжується перебудовою системи Н-зв'язків в структурі вихідного кристалогідрату.

Подальше підвищення температури термообробки $\text{Zn}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ до $225\text{--}320^{\circ}\text{C}$ (друга стадія дегідратації) реєструється на кривих ДТА і ДТГ глибоким ендотермічним ефектом, який складається з двох практично накладених один на одного ендотермічних ефектів з максимумами швидкостей процесів при 260 і 290°C . Сумарні втрати маси зразком в області цього ефекту відповідають видаленню двох молекул води. Зневоднення $\text{Zn}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в квазіізотермічному режимі також описується одним ступенем втрати маси при 305°C , характеризуючи спільне видалення двох міль H_2O .

Втрати маси зразком практично закінчуються при нагріванні вище за 320°C . Незначні зміни, пов'язані з видаленням останніх кількостей води, спостерігаються при нагріванні до $400\text{--}450^{\circ}\text{C}$. При подальшому підвищенні температури до 800°C втрати маси на кривій ТГ відсутні (рис.).

В ІЧ спектрах термічні перетворення, що відбуваються на другій стадії зневоднення $\text{Zn}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($225\text{--}320^{\circ}\text{C}$), реєструються значними змінами в усьому спектральному діапазоні. Смуги поглинання, що характеризують коливання молекул води, практично відсутні. Конфігурація смуг поглинання в області коливань аніона помітно змінюється. Ще більше звужується спектральний діапазон основних смуг поглинання, а поява нової інтенсивної смуги, що відноситься до антисиметричних деформаційних тричі вироджених коливань, свідчить про значну деформацію фосфатних тетраедрів, взаємодії яких між собою ослаблені відсутністю водневих зв'язків.

ІЧ спектр $\text{Zn}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ нагрітого до 850°C аналогічний спектру зразка, отриманого нагріванням його до 320°C . Чітке розщеплювання смуг поглинання і збільшення їх інтенсивності – свідчення досконалішої структури



зневодненого фосфату.

Отримані дані доповнюють результати рентгенофазового аналізу продуктів дегідратації $Zn_2Mg(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, згідно з якими повністю зневоднений фосфат ідентифікований як $\gamma-Zn_2Mg(PO_4)_2$ (моноклінна сингонія, пр.гр. $P 2_1/n$). Він стійкий при нагріванні в інтервалі $320-1000^\circ C$.

Вказані температурні інтервали відповідають термообробці $Zn_2Mg(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ із швидкістю нагрівання 2.5 град/хв. Зміна швидкості призводить до зміщення температурних інтервалів утворення і термічної стабільності продуктів часткового і повного зневоднення. Так, при швидкості нагрівання 0.6 град/хв. $Zn_2Mg(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ стійкий до $80^\circ C$. В інтервалі $80-210^\circ C$ утворюється дигідрат – $Zn_2Mg(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, стійкий в інтервалі $210-235^\circ C$. Він втрачає 2 молекули води з утворенням повністю зневодненого $\gamma-Zn_2Mg(PO_4)_2$ при нагріванні до $310^\circ C$. При швидкості нагрівання 10.0 град/хв. $Zn_2Mg(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ і $\gamma-Zn_2Mg(PO_4)_2$ реєструється при $120-255^\circ C$ і $280-370^\circ C$ відповідно. Загальні закономірності процесу при цьому зберігаються.

Наведена схема зневоднення $Zn_2Mg(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ коректна для цинк-магній фосфатів загальної формули $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($0 < x \leq 1.00$) різного складу. Вплив природи катіона виявляється в температурних інтервалах стійкості як вихідних кристалогідратів, так і продуктів їх часткового і повного зневоднення.

Висновки.

Досліджено поведінку під час теплової обробки цинк-магній фосфатів загальної формули $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($0 < x \leq 1.00$). На прикладі фосфату складу $Zn_2Mg(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ встановлено, що він термічно стабільний при нагріванні до $95-100^\circ C$. Подальше підвищення температури супроводжується попарним видаленням в дві стадії чотирьох молекул кристалогідратної води. Продукти часткового і повного зневоднення ідентифіковані як дигідрат складу $Zn_2Mg(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ і безводний $\gamma-Zn_2Mg(PO_4)_2$. Визначено температурні інтервали їх утворення і термічної стабільності. Показаний вплив на них швидкості нагрівання і природи катіона.

Література:

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. Acton A.Q. Phosphates – advances in research and application / A. Q. Acton. – Atlanta, Georgia : Scholarly Editions, 2013. – 374 p.
3. Антрапцева Н.М., Примак С.А., Біла Г.М. Оптимальні умови синтезу біологічно активної добавки на основі фосфатів цинку-магнію // International periodic scientific journal / Modern engineering and innovative technologies. – 2018. – V.5, №3. – P.107-111.
4. Антрапцева Н.М. Тверді розчини та подвійні фосфати двовалентних металів / Н. М. Антрапцева, Н. В. Солод. – К : ТОВ "Центр поліграфії "КОМПРИНТ", 2018. – 443 с.

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. Acton A.Q. (2013). Phosphates – advances in research and application / A. Q. Acton. – Atlanta, Georgia : Scholarly Editions, 374 p.

3. Antraptseva N.M., Primak S.A, Bila G.N. (2018). Optimal conditionals of synthesis of biologically active additive on basis of zinc-magnesium phosphates [International periodic scientific journal / Modern engineering and innovative technologies], vol. 5, N3. pp. 107–111.

4. Antraptseva N.M., Solod N.V. (2018). Solid solutions and double phosphates of bivalent metals. – K. : TOV «Center of polygraphy «KOMPRINT», 443 p.

Abstract. Behavior at heating of bioactive substances on the base of zinc- magnesium phosphates tetrahydrates of general formula $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($0 < x \leq 1.00$) are investigated. It was found that their thermal stability correlate with the energy state of water molecules and has minimum in the phosphate with composition $Zn_2Mg(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Products of partial and complete dehydration of $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ are identified as $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and γ - $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2$. The temperature intervals of their formation and thermal stability are determinate. Influence on them of heating speed and nature of cation is rotined. Sequence of thermal solidphase transformations, that accompany of $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ dehydration are adduced.

Keywords: thermal treatment, bioactive substances, phosphates, conditions.

Стаття відправлена: 20.03.2019 р.

© Антрапцева Н.М., Бегаль М.М., Біла Г.М.