

УДК 546.98:562:544.723.2-3:549.6

Т. Л. Ракитская¹, Т. А. Киосе^{1,2}, К. О. Голубчик^{1,2}, А. Л. Кара¹¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра неорганической химии и химической экологии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082.
E-mail: tlr@onu.edu.ua²Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека, ул. Преображенская, 3, Одесса, 65082

АДСОРБЦИОННО-ДЕСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНОГО И МОДИФИЦИРОВАННОГО ТРЕПЕЛА ОТНОСИТЕЛЬНО Cu(II) И Pd(II) – КОМПОНЕНТОВ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Исследовано влияние способов предварительного модифицирования природного трепела (термическая обработка в воздушной среде, кипячение в воде и кипячение в разбавленной азотной кислоте) на адсорбционные свойства относительно меди(II). Установлено, что в области значений равновесных концентраций меди(II), близких к формированию монослоя, адсорбция сопровождается уменьшением pH, медь(II) закрепляется по ионообменному механизму с образованием внутрисферных комплексов. Кинетическим методом оценена степень извлечения Cu(II) и Pd(II), входящих в состав катализаторов окисления монооксида углерода, а также прочность связывания их с поверхностью.

Ключевые слова: природный и модифицированный трепел, слабо- и прочносвязанные формы палладия(II) и меди(II), катализаторы окисления монооксида углерода.

Дисперсные кремнеземы (трепел, диатомит, опока) применяются для очистки воды от ионов тяжелых металлов [1] и органических соединений (текстильные красители) [2-5]; в качестве носителей оксидных, оксидно-металлических и металлокомплексных катализаторов окисления бензола [6] и монооксида углерода [7,8], а также для разложения озона [9,10]; для приготовления композиций улавливания диоксида серы [11-13]. Для прогнозируемого применения природных сорбентов в качестве носителей металлокомплексных катализаторов необходимы данные об адсорбции и десорбции ионов металлов, что позволяет сделать выводы о механизме формирования поверхностных комплексов и прочности связывания их с функциональными группами носителя [10, 14-17]. В случае дисперсных кремнеземов адсорбция металлов изучена, главным образом, трепелом [18,19] и диатомитом [20-22]. Способность природных кремнеземов адсорбировать ионы металлов определяется их происхождением. Так, адсорбция ионов металлов карбонатным трепелом уменьшается в ряду $Cr^{3+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+}$ и примерно в 10 раз меньше для трепела, не содержащего $CaCO_3$ [18]. Трепел с содержанием $CaCO_3$ (30-35 мас. %) демонстрирует 100 % избирательность относительно ионов железа(III) в присутствии Ni(II) [19]. В случае диатомитов различного происхождения изучена адсорбция Th(IV) [20], Cu(II) [21], Pb(II), Cu(II) и Cd(II) [22].

Сравнительные исследования адсорбции ионов меди(II) сорбентами Сербии показали, что параметр уравнения Ленгмюра (A_{∞} , ммоль/г) уменьшается в ряду цеолит (0,128) > бентонит (0,098) > диатомит (0,047), а энергия Гиббса (DG , кДж/моль), наоборот, возрастает цеолит (-20,435) < бентонит (-20,726) < диатомит

(-23,209) [21]. Таким образом, медь(II) наиболее прочно связывается с поверхностью диатомита.

Улучшение адсорбционных свойств кремнеземов достигается активацией трепела, например многократной обработкой соляной кислотой (1М, 5М) [23] или γ -излучением [24]; модифицированием диатомита оксидами марганца, образующимися при окислении нанесенного марганца(II) [22].

На основании анализа представленных данных можно заключить: адсорбция ионов металлов определяется происхождением кремнеземов; отсутствуют систематические исследования по адсорбции ионов металлов модифицированными формами кремнезема; нет данных по десорбции ионов металлов.

Цель работы – исследовать адсорбцию ионов меди(II) природным трепелом (Коноплянское месторождение) и его модифицированными формами, а также кинетическим методом оценить десорбируемость Cu(II) и Pd(II), входящих в состав катализаторов окисления монооксида углерода.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовался природный трепел Коноплянского месторождения (Украина) (П-Тр), характеризующийся следующим химическим составом (мас. %): SiO₂ – 82,1, Al₂O₃ – 6,8, Fe₂O₃ + FeO – 4,5 и S_{уд} = 60 м²/г (ТУ У 14.2-00374485-004:2005). По данным [7] трепел является полифазным минералом, содержащим α -кварц, α -тридимит, α , β -кристобалит и кальцит.

Предварительное модифицирование образцов трепела осуществляли путем:

– прокаливанию природного трепела в муфельной печи в воздушной среде при 300 °С в течение одного часа – 300-Тр,

– кипячения природного трепела в дистиллированной воде в течение одного часа, отделения твердой фазы и ее сушки при 110 °С до постоянной массы – H₂O-Тр,

– кипячения природного трепела в 1 М азотной кислоте в колбе с обратным холодильником в течение одного часа, отделения и промывки твердой фазы до отрицательной реакции на NO₃⁻-ионы и pH ~5 и последующей сушки при 110 °С до постоянной массы – Н-Тр-1.

Адсорбцию Cu²⁺ природным и модифицированным трепелом со средним размером зерен (\bar{d}_3) 0,75 мкм из водных растворов Cu(NO₃)₂ исследовали при 20 °С в статических условиях при постоянном встряхивании на протяжении 2 часов (время установления равновесия) и соотношении масса образца: объем раствора = 1 : 100. Определение меди(II) до и после адсорбции проводили в соответствии с пламенным вариантом атомно-абсорбционного метода на спектрофотометре «Сатурн». Источником первичного излучения служила спектральная лампа с полым катодом типа «ЛСП-1». Величину атомного поглощения – абсорбционность (А) – регистрировали по аналитической спектральной линии меди ($\lambda = 324,8$ нм) при ширине щели монохроматора 0,2 мм. Нижняя граница определяемых концентраций меди составляла 0,1 мкг/мл. При этом величина относительного стандартного отклонения (S_r), характеризующая воспроизводимость результатов измерений А, не превышала 0,05.

Значения pH растворов до и после адсорбции измеряли с помощью pH-метра pH-150М.

Приготовление каталитических композиций $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$ (\bar{S} – П-Тр, 300-Тр, H_2O -Тр, Н-Тр-1. Для оценки десорбируемости Cu(II) и Pd(II) готовили контрольные и модельные образцы. Контрольные образцы получали так: 10 г природного или модифицированного носителя пропитывали водным раствором, содержащим заданные количества K_2PdCl_4 , $Cu(NO_3)_2$ и KBr. Влажный образец выдерживали в закрытой чашке Петри при 20 °С в течение 20-24 часов, затем сушили (110 °С) до постоянной массы.

Модельные образцы, демонстрирующие влияние способа десорбции меди(II) или палладия(II) на активность катализатора, получали методом раздельного импрегнирования, чередуя стадии импрегнирования образцов носителя раствором $Cu(NO_3)_2$ или K_2PdCl_4 ; десорбции Cu(II) или Pd(II) водой (20 °С) и азотной кислотой (1:1) при кипячении; импрегнирования образцов раствором $K_2PdCl_4 + KBr$ после десорбции меди(II) или $Cu(NO_3)_2 + KBr$ после десорбции палладия(II).

Тестирование каталитической активности образцов в реакции окисления CO осуществляли по известной методике [7,8] в проточной по газу термостатированной при 20 °С установке, в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Образцы испытывали при начальной концентрации CO 300 мг/м³, линейной скорости газовой смеси (ГВС) (U) 4,2 см/с и постоянной относительной влажности ГВС ($j_{ГВС}$) 76 %.

Об активности контрольных и модельных образцов катализаторов судили по скорости реакции в стационарном режиме ($W_{ст}$)

$$W_{ст} = \frac{w(C_{CO}^н - C_{CO}^к)}{m_k}, \text{ моль/(г·с)}, \quad (1)$$

где $w = 1,67 \cdot 10^{-2}$ – объемный расход ГВС, л/с; $C_{CO}^н$, $C_{CO}^к$ – начальная и конечная концентрации CO, моль/л; m_k – масса образца катализатора, г; и по степени превращения CO ($\eta_{ст}$) в стационарном режиме

$$\eta_{ст} = \frac{(C_{CO}^н - C_{CO}^к)}{C_{CO}^н} \cdot 100, \% \quad (2)$$

Для оценки десорбируемости Cu(II) и Pd(II) использовали величину $\Delta\eta_{ст} = \eta_{ст}(\text{контр.}) - \eta_{ст}(\text{мод.})$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотермы адсорбции Cu(II) из водного раствора нитрата меди(II) образцами природного и модифицированного трепела представлены на рис. 1а. Профили изотерм для всех образцов подобны. При этом в области низких значений равновесных концентраций меди(II) (C_p) (рис. 1 б) величины адсорбции мало отличаются, а при $C_p > 10 \cdot 10^{-5}$ моль/л для образцов П-Тр и H_2O -Тр величина адсорбции возрастает более резко, чем для образцов 300-Тр и Н-Тр-1. Для последнего образца поглотительная способность наименьшая. Адсорбция Cu(II) в каждом случае сопровождается уменьшением pH раствора вплоть до $C_p = 30 \cdot 10^{-5}$ моль/л, затем значения pH не изменяются (рис. 1в). Следует обратить внимание на то, что адсорбция Cu(II) образцом Н-Тр-1 осуществляется в кислой среде как при низких, так и при высоких значениях C_p , т.е. медь(II) преимущественно находится в виде

аквакомплексов Cu^{2+} . В области pH 7-8 (образцы П-Тр, H_2O -Тр и 300-Тр) медь(II) находится в виде $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$ и $\text{CuOH}^+_{\text{aq}}$ (доля последней формы $\sim 0,2$) [25]. Данные по изменению pH с увеличением C_p свидетельствуют об изменении механизма адсорбции и форм адсорбата.

В этой связи линейное уравнение Ленгмюра (3) выполняется в очень узком диапазоне C_p (рис. 1г):

$$\frac{C_p}{A_{\text{Cu}^{2+}}} = \frac{1}{A_{\infty}K} + \frac{1}{A_{\infty}}C_p, \quad (3)$$

где C_p – равновесная концентрация Cu^{2+} , моль/л; $A_{\text{Cu}^{2+}}$ – величина удельной адсорбции при равновесной концентрации, моль/г; A_{∞} – предельная величина удельной адсорбции, отвечающая монослойному заполнению адсорбента, моль/г; K – константа, определяющая адсорбируемость Cu^{2+} (сродство адсорбата к адсорбенту), л/моль.

В табл. 1 обобщены параметры уравнения Ленгмюра и коэффициент корреляции (R^2) для образцов природного и модифицированного трепела, а также для сравнения представлены данные [21] по адсорбции Cu(II) диатомитом.

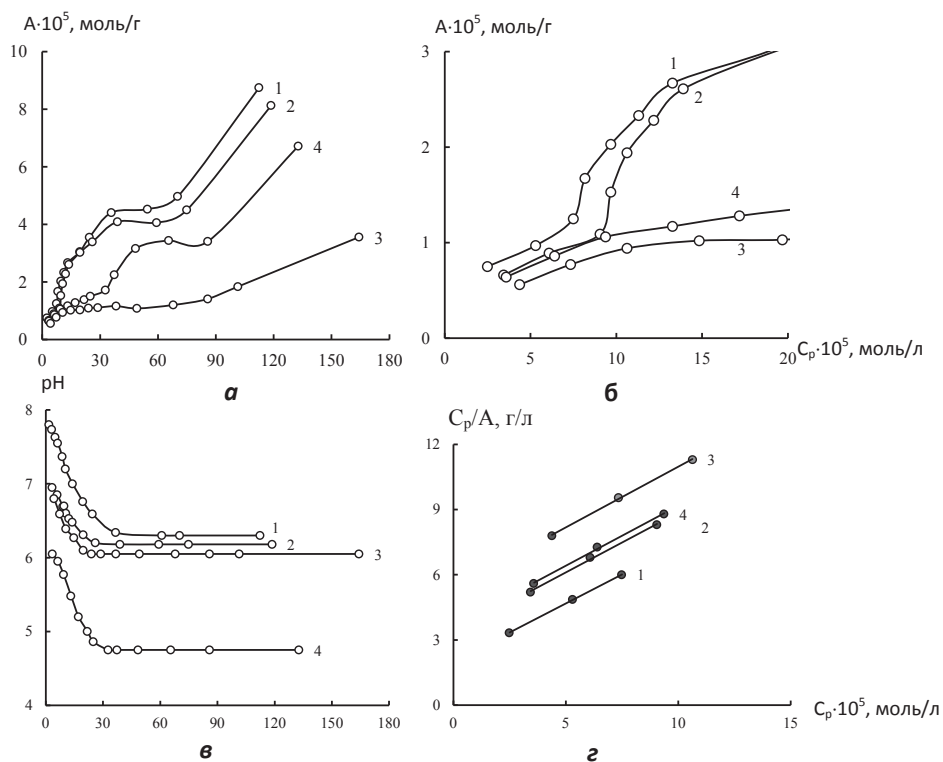


Рис. 1. Адсорбция меди(II) образцами природного (кривая 1) и модифицированного трепела: 2 – H_2O -Тр(К); 3 – 300-Тр(К); 4 – Н-Тр(К)-1 из водных растворов нитрата меди(II): а – изотермы адсорбции; б – изотермы адсорбции области низких значений C_p ; в – изменение равновесного значения pH от C_p ; г – начальные участки изотерм адсорбции в координатах приведенного уравнения Ленгмюра.

Таблица 1

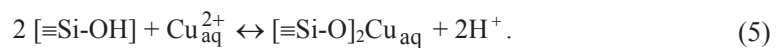
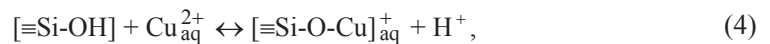
Характеристические параметры (A_{∞} , K) и коэффициент корреляции (R^2) экспериментальных данных, соответствующих уравнению Ленгмюра

Образец	Константы уравнения Ленгмюра		ΔG° , кДж/моль	R^2
	$A_{\infty} \cdot 10^5$, моль/г	$K \cdot 10^4$, л/моль		
П-Тр	1,87	2,66	-24,820	0,99
H ₂ O-Тр	1,82	1,64	-23,641	0,99
300-Тр	1,79	1,04	-22,460	0,99
Н-Тр-1	1,81	1,51	-23,439	0,99
Диатомит [21]	4,7	1,37*	-23,209	0,99

* Константа К рассчитана нами.

Из анализа представленных данных следует, что модифицирование трепела практически не влияет на величину предельной (граничной) удельной адсорбции (A_{∞}). Аналогичный результат получен при исследовании адсорбции Cu(II) природным и кислотно-модифицированным базальтовым туфом [26] в то же время константа K , характеризующая сродство меди(II) к носителю, наибольшая в случае П-Тр. Значения свободной энергии Гиббса ($\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$) указывают на то, что адсорбция Cu(II) является самопроизвольным процессом. Полученные результаты согласуются с литературными данными [21].

На основании экспериментальных данных и с учетом представлений о механизмах формирования поверхностных металлокомплексов [10,27,28] процесс адсорбции меди(II) природным и кислотно-модифицированным трепелом можно представить следующим образом. В области значений C_p , близких к формированию монослоя, когда адсорбция сопровождается уменьшением pH, медь(II) закрепляется по ионообменным реакциям с образованием внутрисферных комплексов:



В том случае, когда адсорбция аквакатионов сопровождается их гидролизом на поверхности носителя, формирование внутрисферных комплексов происходит по реакции



Участки, где pH раствора не изменяется после адсорбции меди(II) (рис. 1б), а величина адсорбции растет (рис. 1а), указывают на смену механизма адсорбции – образуются внешнесферные комплексы в результате электростатического взаимодействия



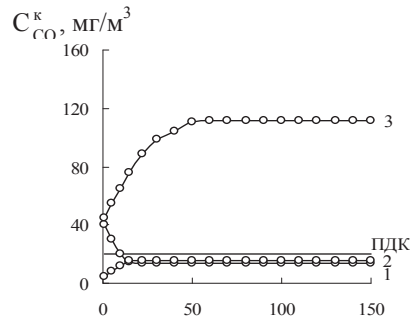
или посредством водородных связей с брэнстедовским кислотным центром без обмена протонов.

Путем исследования десорбции Cu(II) и Pd(II) – компонентов каталитических композиций $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr}/\bar{S}$ (\bar{S} – природные и модифицированные формы клиноптилолита, базальтового туфа и бентонита) установлено, что из-за неоднородности поверхности и разных механизмов адсорбции ионы металлов образуют с функциональными группами поверхности связи разной прочности. Как правило, слабые и средней прочности связи разрушаются при $20\text{ }^\circ\text{C}$ под действием воды и кислот, соответственно; наиболее прочные связи под действием кислот при $100\text{ }^\circ\text{C}$ [14-17]. Для оценки типа связывания меди(II) природным и кислотномодифицированным базальтовым туфом был применен кинетический метод, основанный на тестировании в реакции окисления CO контрольного образца и модельного образца после десорбции Cu(II) разными способами [29].

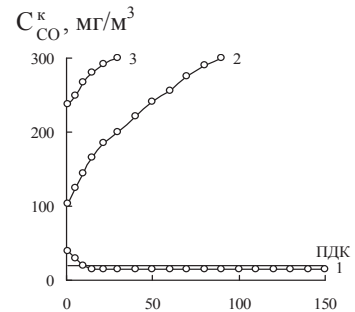
Далее представлены результаты применения кинетического метода для оценки разных по прочности типов связи Pd(II) и Cu(II) с поверхностью образцов природного и модифицированного трепела и их вклада в каталитическую активность в реакции окисления монооксида углерода кислородом воздуха. Следует отметить, что только при совместном присутствии и определенном соотношении Pd(II) и Cu(II) проявляется их каталитический эффект в реакции [7,8,14-17,29]. Как видно из данных рис. 2, 3, контрольные образцы катализатора (кривые 1), имеющие одинаковый компонентный состав, моль/г: $C_{\text{Pd(II)}} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4}$, но отличающиеся природой носителя, демонстрируют установление стационарного режима, и изменение степени превращения CO (табл. 2) в такой последовательности: П-Тр (95) < Н-Тр-1(98) \approx H_2O -Тр (99) \approx 300-Тр (99)

Можно заключить, что активирование трепела, независимо от способа, приводит к увеличению $\eta_{\text{ст}}$ всего на 3-4 % по сравнению с природным носителем. Следует обратить внимание на то, что концентрация CO в стационарном режиме (C_{CO}^k) снижается от 14 до 2 мг/м³ (табл. 2). Результаты тестирования модельных образцов катализаторов свидетельствуют об изменении кинетики реакции в зависимости от природы десорбируемого иона металла: Cu(II) (рис. 2) и Pd(II) (рис. 3), а также условий десорбции – холодная вода при $20\text{ }^\circ\text{C}$ (кривые 2) и кипячение в течение 1 часа в азотной кислоте (кривые 3). Следует отметить, что при десорбции ионов металлов кипящей HNO_3 разрушаются связи средней силы и наиболее прочные связи с поверхностью носителя.

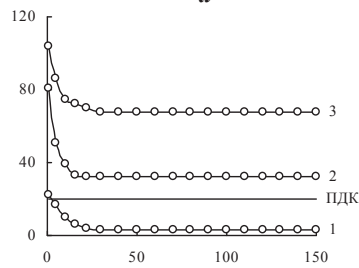
Независимо от способа десорбции Cu(II) стационарный режим сохраняется, однако $\eta_{\text{ст}}$ уменьшается и особенно существенно в случае П-Тр (десорбция кислотой), 300-Тр и Н-Тр-1. Другая картина наблюдается при десорбции Pd(II) . Модельные образцы катализатора, полученные с применением П-Тр и 300-Тр, малоактивны и окисление CO осуществляется без установления стационарного режима. Хотя катализаторы на основе H_2O -Тр и Н-Тр-1 демонстрируют стационарное окисление монооксида углерода, однако $\eta_{\text{ст}}$ существенно понижается. Поскольку контрольные образцы показали в стационарном режиме разную степень превращения CO , то для определения десорбируемости ионов металла корректно воспользоваться величиной $\Delta\eta_{\text{ст}}$ – разницей между величинами $\eta_{\text{ст}}$ для контрольного и модельного образцов. При этом, чем больше значение $\Delta\eta_{\text{ст}}$, тем больше десорбировалось меди(II) или палладия(II). С учетом данных табл. 2 получены следующие результаты.



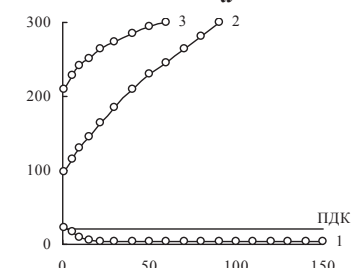
а



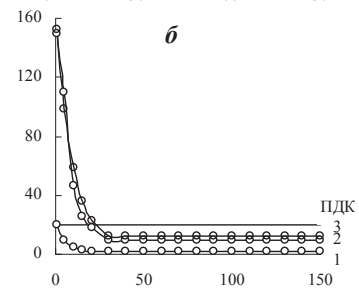
а



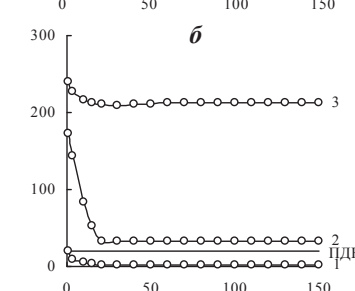
б



б



в



в

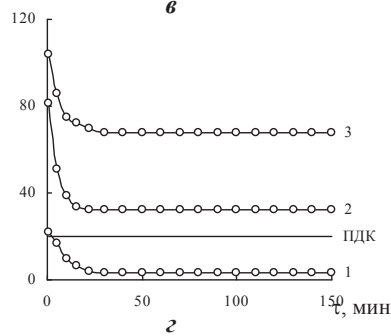


Рис. 2

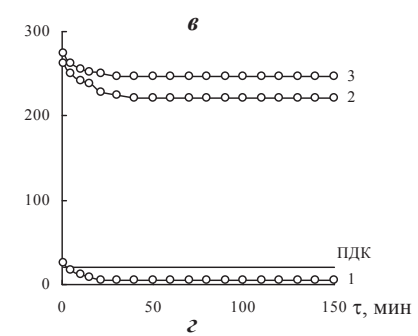


Рис. 3

Изменение активности образцов $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/Tr(K)$ при окислении монооксида углерода кислородом в зависимости от условий десорбции меди(II) (рис. 2. а, б, в, г) и палладия(II) (рис. 3 а, б, в, г): 1 – контрольный образец; 2 – десорбция водой при 20 °С; 3 – десорбция HNO_3 при 100 °С
Носители: а – П-Тр(К); б – 300-Тр(К); в – H_2O -Тр(К); г – Н-Тр(К)-1

Таблица 2

Результаты тестирования образцов $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/Tr$ в реакции окисления CO кислородом после отдельной десорбции Pd(II) и Cu(II)
 $C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г

Условия десорбции	$W_{ст} \cdot 10^9$, моль/г×с	C_{CO}^k , мг/м ³	$\eta_{ст}$, %	$\Delta\eta_{ст}$, %
Носитель П-Тр				
Контрольный образец	17,2	14	95	-
Десорбция Cu(II)				
H ₂ O (20 °C)	17,04	16	94	1
HNO ₃ (1:1) (100 °C)	11,28	112	63	32
Десорбция Pd(II)				
H ₂ O (20 °C)	-	300	0	95
HNO ₃ (1:1) (100 °C)	-	300	0	95
Носитель 300-Тр				
Контрольный образец	17,82	3	99	-
Десорбция Cu(II)				
H ₂ O (20 °C)	16,1	32	89	10
HNO ₃ (1:1) (100 °C)	13,92	68	77	22
Десорбция Pd(II)				
H ₂ O (20 °C)	-	300	0	99
HNO ₃ (1:1) (100 °C)	-	300	0	99
Носитель H₂O-Тр				
Контрольный образец	17,88	2	99	-
Десорбция Cu(II)				
H ₂ O (20 °C)	17,46	9	97	2
HNO ₃ (1:1) (100 °C)	17,28	12	96	3
Десорбция Pd(II)				
H ₂ O (20 °C)	16,02	33	89	10
HNO ₃ (1:1) (100 °C)	5,28	212	29	70
Носитель Н-Тр-1				
Контрольный образец	17,7	5	98	-
Десорбция Cu(II)				
H ₂ O (20 °C)	17,04	16	94	4
HNO ₃ (1:1) (100 °C)	13,26	79	74	24
Десорбция Pd(II)				
H ₂ O (20 °C)	4,74	221	26	72
HNO ₃ (1:1) (100 °C)	3,18	247	18	80

Десорбируемость меди(II) водой убывает в ряду¹: 300-Тр (10) > Н-Тр-1 (4) > Н₂О-Тр (2) > П-Тр (1), что согласуется с возрастанием константы К (табл. 1), характеризующей сродство меди(II) к адсорбенту: 300-Тр < Н-Тр-1 < Н₂О-Тр < П-Тр. Десорбируемость меди(II) азотной кислотой увеличивается по сравнению с водой, однако несколько изменяется порядок: П-Тр (32) > Н-Тр-1 (24) > 300-Тр (22) > Н₂О-Тр (3).

Независимо от способа десорбции ряды десорбируемости палладия(II) совпадают: десорбируемость палладия(II) водой: 300-Тр (99) > П-Тр (95) > Н-Тр-1 (72) > Н₂О-Тр (10); десорбируемость палладия(II) азотной кислотой (1:1): 300-Тр (99) > П-Тр (95) > Н-Тр-1 (80) > Н₂О-Тр (70).

Из представленных рядов следует, что медь(II) в отличие от палладия(II), образует с поверхностью разных форм трепела более прочные связи, которые полностью не разрушаются даже при кипячении в азотной кислоте в течение одного часа. Для увеличения степени извлечения меди(II), очевидно, необходимо изменить условия десорбции.

Анализ кинетических данных по влиянию $C_{Cu(II)}$ и $C_{Pd(II)}$ на параметры ($W_{ст}$, $\eta_{ст}$) окисления монооксида углерода в присутствии катализатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/H_2O-Тр$ (рис. 4 и табл. 3) указывает на отсутствие линейных зависимостей между $W_{ст}$ ($\eta_{ст}$) и содержанием меди(II) или палладия(II). В этой связи кинетическим методом мы можем только оценить степень извлечения Cu(II) и Pd(II), а также прочность их связывания с поверхностью.

Таблица 3

Влияние концентрации палладия(II) и меди(II) в составе катализаторов $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/H_2O-Тр$ на кинетические и стехиометрические параметры реакции окисления СО кислородом $C_{Cu(II)} = 8,8 \times 10^{-5}$; $C_{Pd(II)} = 3,05 \times 10^{-5}$;

$$C_{KBr} = 1,02 \times 10^{-4} \text{ моль/г}; C_{CO}^0 = 300 \text{ мг/м}^3$$

$C_A \cdot 10^5$, моль/г	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		C_{CO}^k , мг/м ³	k_p , с ⁻¹	$\eta_{ст}$, %	$Q_{он} \cdot 10^4$, моль СО	n
	$W_{н}$	$W_{ст}$					
$A = C_{Pd(II)} \cdot 10^5$, моль/г							
0,15	5,5	-	300	-	0	0,3	1,9
0,30	7,5	-	300	-	0	1,4	4,8
0,68	3,1	7,8	170	0,6	43	6,3	9,3
1,05	10,5	16,1	31	2,6	90	13,5	9,9
1,36	16,3	17,6	7	4,3	98	15,0	11,0
2,72	16,3	17,7	5	4,7	98	15,2	5,6
3,05	17,5	17,9	2	5,7	99	15,3	5,0
$A = C_{Cu(II)} \cdot 10^5$, моль/г							
2,9	9,3	11,10	115	0,9	62	9,4	3,1
5,9	11,1	13,62	73	1,4	76	11,6	3,8
6,4	14,82	17,52	8	3,6	97	14,9	4,9
7,0	15,06	17,70	5	4,0	98	15,1	5,0
7,6	15,48	17,76	4	4,2	99	15,1	5,0
8,8	17,5	17,9	2	5,7	99	15,3	5,0

¹ здесь и далее в скобках приведены значения $\Delta\eta_{ст}$, %

Для этого необходимо сопоставить данные, полученные для контрольных образцов (рис. 4, табл. 3) и модельных образцов по десорбции меди(II) (рис. 2 в, табл. 2) и палладия(II) (рис. 3 в, табл. 2). Результаты расчетов представлены в табл. 4, из которой следует, что доля слабосвязанной меди(II) (20 %) намного меньше доли слабосвязанного палладия(II) (66 %). Доля прочных связей меди(II) (32 %) с поверхностью также меньше, чем палладия(II).

Таблица 4
Влияние способа десорбции на содержание палладия(II) и меди(II) в образцах катализатора K_2PdCl_4 - $Cu(NO_3)_2$ - KBr/H_2O -Тр.

Параметры	Исходный образец	Десорбция	
		Холодная вода	HNO_3 (1:1) 100°C
Содержание Cu(II), моль/г	$8,80 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$
Степень извлечения Cu(II), %	–	20,0	32,0
Содержание Pd (II), моль/г	$3,05 \cdot 10^{-5}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$20,6 \cdot 10^{-5}$
Степень извлечения Pd(II), %	–	66,0	79,0

Полученные результаты согласуются с данными для других носителей: базальтовый туф [14,29], клиноптилолит [15] и бентонит [16,17], что позволяет сделать вывод об аналогии механизма формирования биметалльного палладий-медного комплекса на поверхности природного и модифицированного трепела [10].

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессе очистки. – К.: Наук. думка, 1981. – 208 с.
- 2 Alzadien A.S. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto a low-cost natural Jordanian tripoli // Am. J. Envir. Sci. – 2009. – Vol. 5, N 3. – P. 197–208. <https://doi.org/10.3844/ajessp.2009.197.208>
- 3 Al-Ghouti M.A., Khraishen A.M., Ahmad N.M., Allen S., Hazard J. Adsorption behavior of methylene blue onto Jordanian diatomite: A kinetic study // Mater. – 2009. – Vol. 165, N 1–3. – P. 589–598. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.018>
- 4 Erdem E., Colgecen G., Donat R. The removal of textile dyes by diatomite earth // J. Colloid Interface Sci. – 2005. – Vol. 282, N 2. – P. 314–319. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.166>
- 5 Zaitan H., Chafik T. FTIR determination of adsorption characteristics for volatile organic compounds removal on diatomite mineral compared to commercial silica // Comptes Rendus Chimie. – 2005. – Vol. 8, N 9–10. – P. 1701–1708. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.05.002>
- 6 Cherkezova-Zheleva Z., Shopka Z., Krstić J., Jovanović D.M., Mitov I.G., Kadinov G.B. A study of the dispersity of iron oxide and oxide-noble metal (Me = Pd, Pt) supported systems // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2007. – Vol. 81, N 9. – P. 1471–1476. <https://doi.org/10.1134/s0036024407090245>
- 7 Ракитская Т.Л., Куосе Т.А., Голубчик К.О. Влияние фазового состава трепела на активность медно-палладиевого катализатора окисления монооксида углерода // Укр. хим. журн. – 2015. – Т.81, № 8. – С. 11–17.
- 8 Ракитская Т.Л., Куосе Т.А., Еннан А.А. Зависимость защитных свойств низкотемпературного катализатора от концентрации СО и эффективного времени контакта // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18, № 1(45). – С. 32–38. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1\(45\).31667](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1(45).31667)
- 9 Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А. Катализаторы низкотемпературного разложения озона на основе хлоридов металлов и природных сорбентов // Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського. Серія : Біологія, хімія. 2013. – Т. 26(65), № 4. – С. 358–371.
- 10 Ракитская Т.Л., Труба А.С., Куосе Т.А., Раскола Л.А. Механизмы формирования на пористых носителях комплексов d-металлов и их каталитическая активность в редокс-реакциях // Вісник ОНУ. Хімія. – 2015. Т. 20, № 2 (54). – С. 27–48. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2\(54\).50624](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2(54).50624)

- 11 Karatepe N., Erdoğan N., Ersoy-Meriçboyu A., Küçükbayrak S. Preparation of diatomite/Ca(OH)₂ sorbents and modeling their sulphation reaction // Chem. Eng. Sci. – 2004. – Vol. 59, N 18. – P. 3883–3889. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.04.013>
- 12 Ракитская Т. Л., Киосе Т. А., Каменева А. В. Адсорбционные свойства природных сорбентов относительно диоксида серы и паров воды // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2014. – Т. 5, № 1. – С. 56–63.
- 13 Пат. № 89791 Україна, МПК В01 J 23/72 Хемосорбент для очищення повітря від діоксиду сірки / Ракитська Т. Л., Киосе Т. О., Каменева О. В.; заявник та патентовласник ОНУ імені І. І. Мечникова. – № U201315132. – Заяв. 24.12.2014; Опубл. 25.04.2014.
- 14 Ракитская Т. Л., Василечко В. О., Киосе Т. А., Гришук Г. В., Волкова В. Я. Адсорбционно-десорбционные свойства базальтовых туфов и каталитическая активность ацидокомплексов палладия(II) и меди(II) в реакции окисления оксида углерода(II) кислородом // Журн. приклад. химии. – 2010. – Т. 83, № 7. – С. 1079-1084.
- 15 Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Vasylechko V.O., Volkova V.Ya., Gryshchouk G.V. Adsorption-desorption properties of clinoptilolites and the catalytic activity of surface Cu(II)-Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen // Chem. Met. Alloys. – 2011. – Vol. 4, N 3-4. – P. 213–218.
- 16 Rakitskaya T.L., Vasylechko V.O., Kiose T.A., Gryshchouk G.V., Dzhiga A.M., Volkova V.Y. Catalytic activity of natural and pre-modified bentonite anchored Pd(II) and Cu(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation // Chem. Met. Alloys. – 2015. – Vol. 8, N 1–2. – P. 32–38.
- 17 Rakitskaya T.L., Vasylechko V.O., Kiose T.O., Dzhiga G.M., Gryshchouk G.V., Volkova V.Y. Some features of Pd(II) and Cu(II) adsorption on bentonites // Adsorption Sci. Technol. – 2017. – Vol. 35, N 5–6. – P. 482–489. <https://doi.org/10.1177/0263617417697713>
- 18 Шапкова И. Л., Ратько А. И., Мильвит Н. В. Извлечение ионов тяжелых металлов из водных растворов с использованием природных карбонат-содержащих трепелов // Журн. приклад. химии. – 2000. – Т. 73, № 6. – С. 915–919.
- 19 Shashkova I. L., Milvit N. V., Ratko A. I. Shashkova I. L. Selective sorption of Fe(III) ions from Ni(II) – Fe(III) mixtures with chemisorbents // Russ. J. Appl. Chem. – 2006. – Vol. 78, N 11. – P. 1827–1831. <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0615-2>
- 20 Sheng G., Hu J., Wang X. Sorption properties of Th(IV) on the raw diatomite – Effects of contact time, pH, ionic strength and temperature // Appl. Radiation Isotopes. – 2008. – Vol. 66, N 10. – P. 1313–1320. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2008.03.005>
- 21 Slijvic M., Smiciklas I., Pejanovic S., Plecas I. Comparative study of Cu²⁺ adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia // Appl. Clay Sci. – 2009. – Vol. 43, N 1. – P. 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.07.009>
- 22 Khraishen A.M., Al-Degs Y., Mcminn A.M. Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite // Chem. Eng. J. – 2004. – Vol. 99, N 2. – P. 177–184. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2003.11.029>
- 23 Al-Omari H. Evaluation of the thermodynamic parameters for the adsorption of cadmium ion from aqueous solutions // Acta Chim. Slov. – 2007. – Vol. 54, N 6. – P. 611–616. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2319-2_4
- 24 Красикова Е. А., Кутаева Н. К., Казенко Е. П. Применение гамма-излучения для модифицирования трепела // Современные энерго- и ресурсосберегающие технологии. Проблемы и перспективы : междунар. науч.-практ. конф., 28 сент.-2 окт. 2009 г. : тезисы докл. – Одесса, 2009. – С. 145–146.
- 25 Baes C.F., Mesmer R.E. The hydrolysis of cations. – New York: Wiley, 1976. – 489 p.
- 26 Ракитская Т. Л., Киосе Т. А., Волкова В. Я., Захария А. Н. Адсорбция меди(II) природным и кислотномодифицированным цеолитом – базальтовым туфом // Вопросы химии и хим. технологии. – 2007. – № 6. – С. 183–186.
- 27 Doula M.K., Ioannou A. The effect of electrolyte anion on Cu adsorption-desorption by clinoptilolite // Micropor. Mesopor. Mater. – 2003. – Vol. 58, N 2. – P. 115–130. [https://doi.org/10.1016/s1387-1811\(02\)00610-8](https://doi.org/10.1016/s1387-1811(02)00610-8)
- 28 Majdan M., Kowalska-Ternes M., Pikus S., Staszczuk P., Skrzypek H., Zięba E. Vibrational and scanning electron microscopy study of the mordenite modified by Mn, Co, Ni, Cu, Zn and Cd // J. Mol. Struct. – 2003. – Vol. 649, N 3. – P. 279–285. [https://doi.org/10.1016/s0022-2860\(03\)00082-6](https://doi.org/10.1016/s0022-2860(03)00082-6)
- 29 Ракитская Т. Л., Киосе Т. А., Волкова В. Я. Адсорбционные свойства базальтового туфа и каталитическая активность закрепленных на нем ацидокомплексов в реакции окисления монооксида углерода // Укр. хим. журн. – 2008. – Т. 74, № 3–4. – С. 80-85.

Стаття надійшла до редакції 07.11.2017

Т. Л. Ракитська¹, Т. О. Кіосе^{1,2}, Х. О. Голубчик^{1,2}, А. Л. Кара¹

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної екології, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, E-mail: tlr@onu.edu.ua

²Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини, вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082

АДСОРБЦІЙНО-ДЕСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРИРОДНОГО І МОДИФІКОВАНОГО ТРЕПЕЛУ ВІДНОСНО Cu(II) І Pd(II) – КОМПОНЕНТІВ КАТАЛІЗАТОРІВ ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ

Досліджений вплив способів попереднього модифікування природного трепелу (термічна обробка в повітряному середовищі, кип'ятіння в воді та кип'ятіння в розведених азотній кислоті) на адсорбційні властивості відносно купрум(II). Встановлено, що в області значень рівноважних концентрацій купрум(II), близьких до формуванню моношару, адсорбція супроводжується зменшенням рН, купрум(II) закріплюється так, як це передбачено іонообмінним механізмом, з утворенням внутришньосферних комплексів. Кінетичним методом оцінений ступінь витягу Cu(II) і Pd(II), що містяться в складі каталізаторів окиснення монооксиду вуглецю, а також міцність їх зв'язування з поверхнею.

Ключові слова: природний і модифікований трепел, слабо- і міцнозв'язані форми палладію(II) і купрум(II), каталізатори окиснення монооксиду вуглецю.

T. L. Rakitskaya¹, T. A. Kiose^{1,2}, K. O. Golubchik^{1,2}, A. L. Kara¹

¹I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology, 2, Dvoryanskaya St., 65082. Odessa. E-mail: tlr@onu.edu.ua

²Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection, 3, Preobrazhenskaya St., 65082, Odessa

ADSORPTION-DESORPTION PROPERTIES OF NATURAL AND MODIFIED TRIPOLI TOWARDS Cu(II) and Pd(II) AS COMPONENTS OF CATALYSTS FOR CARBON MONOXIDE OXIDATION

Adsorption of copper(II) ions by natural tripoli and its modified forms obtained as a result of using different treatment methods for natural tripoli modification, i.e. thermal treatment in air, boiling in water, and boiling in diluted nitric acid, was investigated. It has been found that the process of is accompanied by a decrease in pH at equilibrium copper(II) concentrations close to those required for monolayer formation. In this case, the copper(II) anchoring occurs by ion-exchange reactions resulted in the formation of inner-sphere complexes. Different strength of bonds formed by metal ions with tripoli adsorption sites is caused by multiplicity and inhomogeneity of functional groups ($\equiv\text{AlOH}$, $\equiv\text{SiOH}$, Si(OH)Al) on the tripoli surface and the fact that there is a competition between Cu(II) and Pd(II) for the active adsorption sites. The presence of weakly and strongly bound Pd(II) and Cu(II) forms and contents of these forms can be determined by the combination of two methods of testing: by desorption of metal ions and by the kinetic method, i.e. the measurement of catalytic activity of Pd(II)-Cu(II)/tripoli compositions in the reaction of carbon monoxide oxidation. Kinetic investigations confirmed that the simultaneous presence and certain ratio of palladium(II) and copper(II) in the tripoli anchored compositions is required for steady-state CO oxidation over them. It has been found that copper(II), as distinct from palladium(II), forms strong bonds with all tripoli forms. These bonds do not break even after boiling in nitric acid for 1 h. An extent of Cu(II)

and Pd(II) removal and a strength of their bonding with the tripoli surface were evaluated by the kinetic method. The results obtained show that the most active anchored Pd(II)-Cu(II) composition is that based on tripoli modified by boiling in water. This composition contains 68 % of copper(II) that cannot be extracted even by nitric acid and 66 % of weakly bound palladium(II).

Keywords: natural and modified tripoli, weakly and strongly bound palladium(II) and copper(II), catalysts for carbon monoxide oxidation.

REFERENCES

- 1 Tarasevich Yu.I. *Prirodnyie sorbentyi v protsesse ochistki*. Kiev, Naukova dumka, 1981, 208 p. (in Russian)
- 2 Alzadien A.S. *Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto a low-cost natural Jordanian Tripoli*. Am. J. Envir. Sci., 2009, vol. 5, no 3, pp. 197–208. <https://doi.org/10.3844/ajessp.2009.197.208>
- 3 Al-Grouti M.A., Khraishen A.M., Ahmad N.M., Allen S., Hazard J. *Adsorption behavior of methylene blue onto Jordanian diatomite: A kinetic study*. Mater., 2009, vol. 165, no 1–3, pp. 589–598. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.018>
- 4 Erdem E., Colgecen G., Donat R. *The removal of textile dyes by diatomite earth*. J. Colloid Interface Sci., 2005, vol. 282, no 2, pp. 314–319. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.166>
- 5 Zaitan H., Chafik T. *FTIR determination of adsorption characteristics for volatile organic compounds removal on diatomite mineral compared to commercial silica*. Comptes Rendus Chimie, 2005, vol. 8, no 9–10, pp. 1701–1708. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.05.002>
- 6 Cherkezova-Zheleva Z., Shopka Z., Krstić J., Jovanović D.M., Mitov I.G., Kadinov G.B. *A study of the dispersity of iron oxide and oxide-noble metal (Me = Pd, Pt) supported systems*. Russ. J. Phys. Chem. A., 2007, vol. 81, no. 9, pp. 1471–1476. <https://doi.org/10.1134/s0036024407090245>
- 7 Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O. *Vliyanie fazovogo sostava trepela na aktivnost medno-palladiyevogo katalizatora okisleniya monooksida ugleroda*. Ukr. him. zhurn., 2015, vol. 81, no 8, pp. 11–17. (in Russian)
- 8 Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A. *Zavisimost zaschitnykh svoystv nizkotemperaturnogo katalizatora ot konsentratsii SO i effektivnogo vremeni kontakta*. Vestnik ONU. Himiya, 2013, vol. 18, no 1(45), pp. 32–38. (in Russian) [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1\(45\).31667](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1(45).31667)
- 9 Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A. *Katalizatoryi nizkotemperaturnogo razlozheniya ozona na osnove hloridov metallov i prirodnykh sorbentov*. Vcheni zapysky Tavriys'koho natsional'noho universytetu imeni V.I. Vernads'koho. Seriya : Bioloziya, khimiya, 2013, vol. 26(65), no 4, pp. 358–371. (in Russian)
- 10 Rakitskaya T.L., Truba A.S., Kiose T.A., Raskola L.A. *Mehanizmyi formirovaniya na poristyykh nositelyakh kompleksov d metallov i ih kataliticheskaya aktivnost v redoks-reaktsiyah*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2015, vol. 20, no 2 (54), pp. 27–48. (in Russian) [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2\(54\).50624](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2(54).50624)
- 11 Karatepe N., Erdoğan N., Ersoy-Meriçboyu A., Küçükbayrak S. *Preparation of diatomite/Ca(OH)₂ sorbents and modeling their sulphation reaction*. Chem. Eng. Sci., 2004, vol. 59, no 18, pp. 3883–3889. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.04.013>
- 12 Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Kameneva A.V. *Adsorbtsionnyie svoystva prirodnykh sorbentov otositelno dioksida seryi i parov vodyi*. Himiya, fizika i tehnologiya poverhnosti, 2014, vol. 5, no 1, pp. 56–63. (in Russian)
- 13 Rakyts'ka T.L., Kiose T.O., Kameneva O.V. *Kemosorbent dlya ochyshchennya povitrya vid dioksydu sirky*. Patent UA, no U 2013 15132, 2014. (in Ukrainian)
- 14 Rakitskaya T.L., Vasilechko V.O., Kiose T.A., Grischuk G.V., Volkova V.Ya. *Adsorbtsionno-desorbtsionnyie svoystva bazaltovykh tufov i kataliticheskaya aktivnost atsidokompleksov palladiya(II) i medi(II) v reaktsii okisleniya oksida ugleroda(II) kislorodom*. Zhurn. priklad. himii, 2010, vol. 83, no 7, pp. 1079–1084. (in Russian)
- 15 Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Vasylechko V.O., Volkova V.Ya., Gryshchouk G.V. *Adsorption-desorption properties of clinoptilolites and the catalytic activity of surface Cu(II)-Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen*. Chem. of Metals of Alloys, 2011, vol. 4, no 3–4, pp. 213–218.
- 16 Rakitskaya T.L., Vasylechko V.O., Kiose T.A., Gryshchouk G.V., Dzhiga A.M., Volkova V.Y. *Catalytic activity of natural and pre-modified bentonite anchored Pd(II) and Cu(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation*. Chem. Met. Alloys, 2015, vol. 8, no 1–2, pp. 32–38.
- 17 Rakyts'ka T.L., Vasylechko V.O., Kiose T.O., Dzhiga G.M., Gryshchouk G.V., Volkova V. Y. *Some features of Pd(II) and Cu(II) adsorption on bentonites*. Adsorption Science and Technology, 2017, vol. 35, no 5–6, pp. 482–489. <https://doi.org/10.1177/0263617417697713>

- 18 Shashkova I.L., Ratko A.I., Milvit N.V. *Izvlachenie ionov tyazhelyih metallov iz vodnyih rastvorov s ispolzovaniem prirodnyih karbonat-soderzhaschih trepelov*. Zhurn. priklad. himii, 2000, vol. 73, no , pp. 915–919. (in Russian)
- 19 Shashkova I.L., Milvit N.V., Ratko A.I. Shashkova I.L. *Selective sorption of Fe(III) ions from Ni(II) – Fe(III) mixtures with chemisorbents*. Russ. J. Appl. Chem., 200, vol. 78, no 11, pp. 1827–1831. <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0615-2>
- 20 Sheng G., Hu J., Wang X. *Sorption properties of Th(IV) on the raw diatomite – Effects of contact time, pH, ionic strength and temperature*. Appl. Radiation Izotopes, 2008, vol. 66, no 10, pp. 1313–1320. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2008.03.005>
- 21 Sljivic M., Smiciklas I., Pejanovic S., Plecas I. *Comparative study of Cu²⁺ adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia*. Appl. Clay Sci., 2009, vol. 43, no 1, pp. 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.07.009>
- 22 Khraishen A.M. Al-Degs Y., Mcminn A.M. *Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite*. Chem. Eng. J., 2004, vol. 99, no 2, pp. 177–184. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2003.11.029>
- 23 Al-Omari H. *Evaluation of the thermodynamic parameters for the adsorption of cadmium ion from aqueous solutions*. Acta Chim. Slov., 2007, vol. 54, no 6, pp. 611–616. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2319-2_4
- 24 Krasikova E.A., Kitaeva N.K., Kazenko E.P. *Primenenie gamma-izlucheniya dlya modifitsirovaniya trepela*. Sovremennyye energo- i resursoberegayuschie tehnologii. Problemy i perspektivy: mezhdunar. nauch.-prakt. konf., 28 sent.–2 okt. 2009 g.: tezisy dokl. – Odessa, 2009, pp. 145–146.
- 25 Baes C.F., Mesmer R.E. *The hydrolysis of cations*. New York: Wiley, 1976, 489 p.
- 26 Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Volkova V.Ya., Zahariya A.N. *Adsorbtsiya medi(II) prirodnyim i kislotno-modifitsirovannym tseolitom – bazaltovym tufom*. Voprosy himii i him. tehnologii, 2007, no 6, pp. 183–186. (in Russian)
- 27 Doula M.K., Ioannou A. *The effect of electrolyte anion on Cu adsorption-desorption by clinoptilolite*. Micropor. Mesopor. Mater., 2003, vol. 58, no 2, pp. 115–130. [https://doi.org/10.1016/s1387-1811\(02\)00610-8](https://doi.org/10.1016/s1387-1811(02)00610-8)
- 28 Majdan M., Kowalska-Ternes M., Pikus S., Staszczuk P., Skrzypek H., Zięba E. *Vibrational and scanning electron microscopy study of the mordenite modified by Mn, Co, Ni, Cu, Zn and Cd*. J. Mol. Struct., 2003, vol. 649, no 3, pp. 279–285. [https://doi.org/10.1016/s0022-2860\(03\)00082-6](https://doi.org/10.1016/s0022-2860(03)00082-6)
- 29 Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Volkova V.Ya. *Adsorbtsionnyye svoystva bazaltovogo tufa i kataliticheskaya aktivnost zakreplennyih na nem atsidokompleksov v reaktsii okisleniya monooksida ugleroda*. Ukr. him. zhurn., 2008, vol. 74, no 3–4, pp. 80–85.