

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/236008145>

Synthesis and properties of silicas with covalently fixed groups

Article in *Ukrainskij Khimicheskij Zhurnal* · January 2001

CITATIONS

0

READS

30

4 authors, including:



Galina Zaitseva

Bogomolets National Medical University

32 PUBLICATIONS 106 CITATIONS

SEE PROFILE



Vladimir N. Zaitsev

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

216 PUBLICATIONS 2,174 CITATIONS

SEE PROFILE

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Microextraction [View project](#)



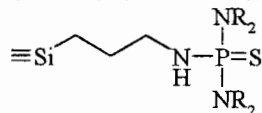
EP-column selectivity [View project](#)

Г. М. Зайцева, Т. Д. Рева, В. М. Зайцев, В. О. Калібабчук

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ КРЕМНЕЗЕМІВ З КОВАЛЕНТНО ЗАКРІПЛЕНИМИ ФОСФІНСУЛЬФІДНИМИ ГРУПАМИ

За методом "збирання ліганду на поверхні" запропоновано схему та встановлено оптимальні умови синтезу комплексоутворюючих хімічно модифікованих кремнеземів, що містять ковалентно зв'язані фрагменти *bis*-(діетил)- та *bis*-(дибутил)-фосфортіотриаміду. З використанням методів мультиелементного хімічного аналізу та спектроскопії ЯМР твердого тіла високої роздільної здатності на ядрах ^{31}P доведено хімічну індивідуальність отриманого сорбенту, встановлено склад закріпленого шару та вивчено протолітичні рівноваги на поверхні. Досліджено взаємодію модифікованих кремнеземів з іонами ртуті, цинку, свинцю, міді, нікелю, заліза (II, III).

Адсорбенти на основі модифікованих неорганічних матеріалів все ширше використовуються в аналітичній хімії для групового та селективного вилучення органічних сполук, для концентрування і розділення іонів металів. На сучасному етапі серед основних критеріїв відбору аналітичної методики найбільш важливим є її селективність. Тому дослідження зосереджуються на розробці селективних твердофазних адсорбентів [1—5]. Для кремнеземів із закріпленими органічними сполуками селективність, в основному, визначається природою закріпленого ліганду [6, 7]. Відомі кремнеземи, на поверхні яких ковалентно закріплено комплексоутворюючі групи (КХМК), але більшість з них відноситься до класу азотовмісних лігандів [6] і тому такі КХМК селективні до перехідних металів. Набагато гірше вивчено КХМК з сірковмісними лігандами, що є перспективними для вилучення та концентрування важких металів і, зокрема, Cd, Pb та Hg. У цьому контексті цікавими об'єктами для іммобілізації є фосфінсульфіди. В даній роботі розроблена методика синтезу перших представників цього класу КХМК, що містить на поверхні ковалентно зв'язані фрагменти *bis*-(діалкіл)-фосфортіотриаміду (ФТТА-СГ), з формулою:



де R = C₂H₅ та C₄H₉.

Для контролю за проходженням реакцій на поверхні, ідентифікації закріплених лігандів та визначення їх концентрації використовували хімічний аналіз КХМК на вміст вуглецю, азоту, фосфору та сірки; ІЧ-спектроскопію; електронні спектри дифузного відбиття (СДВ); спектроскопію ЯМР твердого тіла високої роздільної здатності на ядрах ^{31}P та рН-потенціометричне титрування.

Силікагель L 100/250 та L 40/100 "Chemapol" перед модифікуванням промивали дистильованою водою і сушили при 550 °С у муфельній шафі. Вихідні речовини для синтезу КХМК — діетиламін та дибутиламін марки "ч." переганяли над гідроксидом натрію, трихлорфосфінсульфід синтезували за методикою [8]. Толуол абсолютизували перегонкою над натрієм [9].

Елементний аналіз на азот та вуглець проводили за Дюма, аналіз на вміст сірки — на експрес-аналізаторі АС-7432 спалюванням наважки на повітрі при 1400 °С. Результати усереднювали за трьома вимірами. Негативним контролем був немодифікований кремнезем. Аналіз на вміст фосфору в отриманих сорбентах проводили шляхом окиснення закріпленого шару розчином бромю (2 %) в оцтовій кислоті з наступним визначенням фосфатів у розчині з молібдатом амонію фотометрично [10].

Інфрачервоні спектри сорбентів записували на UR-10 в діапазоні 1200—3800 см⁻¹ (зразки перетирали в агатовій ступці та спресовували в таблетки без наповнювача при тиску 20 МПа). Спектри ядерного магнітного резонансу Р високої роздільної здатності у твердому тілі записували на спектрометрі "Brucker СХР-200" при обертанні зразка під "магічним кутом" зі швидкістю ~ 3КГц у режимі накопичення при кімнатній температурі на частоті 81,04 МГц. Величину хімічних зсувів визначали відносно сигналу 85 % Н₃РО₄. Сигналам у більш сильному полі відповідають менші значення хімічних зсувів. Електронні спектри дифузного відбиття (СДВ) записували на спектрофотометрі "Specord M-40" у діапазоні 200—830 нм відносно еталону — MgO. Потенціометричне титрування модифікованих кремнеземів здійснювали методом "однієї наважки" при кімнатній температурі. Для цього наважку сорбенту 0.1—0.2 г поміщали в хімічний стакан ємністю 50 мл, додавали 20 мл води

і титрували розчином 0.05 М хлороводневої кислоти при постійному перемішуванні. Величини рН з похибкою ± 0.01 вимірювали після встановлення рівноваги (коли зміна значень рН не перевищувала похибки) на приладі "Иономер ЭВ-74" за допомогою скляного "ЭЛС-41" та хлорсрібного електродів.

Сорбційні властивості модифікованих кремнеземів по відношенню до водних розчинів нітратів свинцю, цинку, ртуті, міді, нікелю, заліза (III) та (II), а також десорбцію іонів металів з КХМК вивчали у статичному режимі. Рівноважну концентрацію металів у розчині визначали спектрофотометрично за реакцією з ПАР [11] (для міді, нікелю та заліза) чи з сульфарсазеном [12] (для цинку, ртуті та свинцю). Кислотність суспензії створювали розчинами гідроксиду натрію чи азотної кислоти. Значення рН розчину вимірювали до і після сорбції.

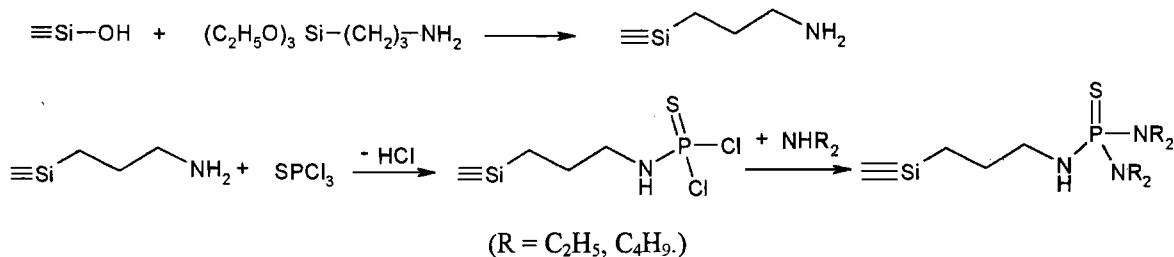
Вивчення залежності сорбції іонів металів від кислотності середовища проводили за наступною схемою. У серії розчинів солей металів з концентрацією $1 \cdot 10^{-4}$ М створювали певне значення рН. Після цього 25 мл такого розчину приливали до наважки сорбенту (0.1 або 0.2 г) та встряхували при кімнатній температурі до досягнення сталих значень кислотності суміші (звичайно це 30 хв). Потім сорбенти відокремлювали від розчинів фільтруванням. Розподіл металів між сорбентом та розчином контролювали шляхом аналізу водної фази. За різницею між вихідною та рівноважною концентраціями іонів у водній фазі розраховували концентрацію іонів металів у фазі сорбенту. Умови десорбції іонів металів вивчали шляхом обробки сорбенту, який містить іони металу, розчином кислоти певної концентратрації, витримуючи наважку зразку ($m = 0.1$ г) у кислоті протягом 10—15 хв. Розчин відокремлювали та визначали вміст металу, як описано вище.

Синтез фосфортіотриамідів, ковалентно зв'язаних з поверхнею силікагелю (ФТТА-СГ), здійснювали по схемі "збирання на поверхні" [6], виходячи з амінопропілсилікагелю (АП-СГ), який потім обробляли поетапно трихлорфосфінсульфідом та діетил- чи дибутиламіном (див. схему).

АП-СГ отримували шляхом силанізації дегід-

ратованого при 550°C силікагелю (СГ) толуольним розчином 3-амінопропіл-триетоксисилану, аналогічно [13]. Синтез кремнезему з ковалентно закріпленими групами *bis*(дибутил)-фосфортіотриаміду (БФТТА-СГ) проводили за наступною схемою: до суміші 10 г АП-СГ (1) з коцентрацією закріплених груп (C_L) 0.36 ммоль/г в 100 мл диметилацетаміду при перемішуванні добавляли 1.3 г (10^{-2} моль) дізопропілетиламіну та 0.61 г ($3.6 \cdot 10^{-3}$ моль) трихлорфосфінсульфіду. Реакційну суміш перемішували при кімнатній температурі протягом 2 год. Потім додавали 1.28 г ($1 \cdot 10^{-2}$ моль) *n*-дибутиламіну і, продовжуючи перемішування, нагрівали ще 6 год при 60°C . Після охолодження осад фільтрували, промивали ацетоном та метанолом в апараті Сокслета, висушували на повітрі. Кремнезем із закріпленими групами *bis*(діетил)-фосфортіотриаміду (ЕФТТА-СГ) синтезували аналогічно, виходячи з 18 г АП-СГ (2) ($C_L = 0.52$ ммоль/г), 2.45 г ($14.4 \cdot 10^{-3}$ моль) трихлорфосфінсульфіду, 1.86 г ($14.4 \cdot 10^{-3}$ моль) дізопропіламіну та 3.65 г ($5 \cdot 10^{-2}$ моль) діетиламіну. Синтез проводили у хлороформі.

Найважливішим етапом синтезу ФТТА-СГ є реакція PSCl_3 з амінокремнеземом. Необхідно було з одного боку досягти максимально повного перетворення аміногруп в амідні, а з другого — запобігти утворенню місткових структур на поверхні (коли одна група фосфінсульфіду взаємодіє з двома закріпленими аміногрупами). З цією метою при модифікуванні амінокремнезему використовували надлишок PSCl_3 , а для зв'язування HCl , що виділяється, було запропоновано застосування стерично утрудненого дізопропілетиламіну, який не здатний до кватернізації і тому не реагує з трихлорфосфінсульфідом. Важливо відмітити, що ацилююча активність другого та третього атомів хлору в молекулі PSCl_3 значно менша, ніж першого. Це підвищує моноваріантність проходження реакції ацилювання закріплених амінопропільних груп. Друга стадія реакції збирання на поверхні проходить значно повільніше першої і для її прискорення реакційну суміш нагрівали. Було встановлено, що оптимальним є використання таких мольних співвідношень компонентів — закріплені амінопропільні



групи: трихлорфосфінсульфід: акцептор HCl: вторинний амін = 1:(1-2):(1-3):(2-5).

Результати елементного аналізу та рН-титрування ФТТА-СГ

Сорбент	Елементний аналіз						рН-метрія			Перетворення, %
	N, %	C _L	P, %	C _L	S, %	C _L	C _L	C _{NH₂}		
БФТТА-СГ	1.50	0.36	1.09	0.35	0.89	0.28	0.24	0.36	89 ± 11	
ЕФТТА-СГ	1.86	0.44	1.39	0.45	1.46	0.46	0.39	0.52	86 ± 2	

Примітки. C_L — концентрація закріплених груп, ммоль/г; C_{NH₂} — концентрація закріплених аміногруп на поверхні вихідних кремнеземів у синтезі ФТТА-СГ.

Індивідуальність отриманих модифікованих кремнеземів підтверджена елементним аналізом на вуглець, азот, фосфор та сірку (таблиця). Концентрація закріплених груп, що розрахована за кожним з елементів, добре узгоджується між собою і становить 0.33 ± 0.03 та 0.45 ± 0.01 ммоль/г для БФТТА-СГ та ЕФТТА-СГ відповідно. Для таких матеріалів, як хімічно модифіковані кремнеземи, узгодження даних аналізу за різними елементами є надійним критерієм коректності висновків про склад закріпленого шару [6]. Співставлення результатів хімічного аналізу ФТТА-СГ з даними по концентрації закріплених груп на АП-СГ дало можливість розрахувати ступінь перетворення закріплених аміногруп у фосфортіотриамідні. Як видно з таблиці, вона становить, принаймні, 86 та 89 % для ЕФТТА-СГ та БФТТА-СГ відповідно. Треба відзначити, що такі значення є надзвичайно високими для реакцій збирання на поверхні і дають можливість віднести ФТТА-СГ до монофункціональних КХМК. Як видно з таблиці, результати розрахунку концентрації закріплених груп фосфортіотриамідів на поверхні SiO₂ за даними елементного аналізу та потенціометричного титрування добре узгоджуються між собою, що є додатковим підтвердженням проходження реакцій синтезу ФТТА-СГ за наведеною вище схемою.

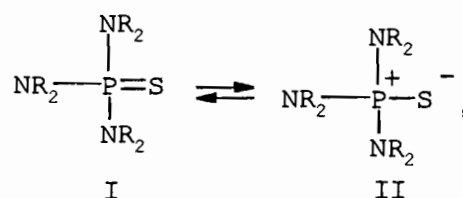
ІЧ-спектри вихідного амінокремнезему та продукту його апелювання — ФТТА-СГ мають суттєві відмінності. Якщо у спектрі АП-СГ, крім смуг поглинання при 2880 та 2910 см⁻¹ (ν_{CH}), 1630 см⁻¹ (2δ_{Si-O-Si}), 1380 та 1470 см⁻¹ (δ_{CH}), спостерігаються смуги і при 3308 та 3380 см⁻¹ (ν_{NH₂}),

1600 см⁻¹ (δ_{NH₂}), то у спектрах ФТТА-СГ останні відсутні як в області валентних, так і в області деформаційних коливань. Натомість, у спектрах ФТТА-СГ з'являється слабка смуга при 1530 см⁻¹, яка, можливо, відповідає δ_{NH} [14] та смуга ν_{C-N} при 1400—1415 см⁻¹.

У спектрі ЯМР ФТТА-СГ на ³¹P виявляється вузька смуга з хімічним зсувом — 75.2 м.ч. Положення цієї смуги є характерним для тіотриамідів фосфору [15]. Відсутність інших смуг у спектрі підтверджує монофункційність ФТТА-СГ, а її мала напівширина є свідченням значної рухомості закріплених фосфортіотриамідних груп на поверхні [16].

В електронному спектрі дифузного відбиття АП-СГ відсутні смуги поглинання як у видимій, так і у ближній ультрафіолетовій частинах спектру. На відміну від АП-СГ в електронних спектрах ФТТА-СГ присутня інтенсивна смуга з максимумом при 396 нм, яка відноситься до смуг внутрішньолігандних переходів.

Важливе значення для вивчення процесів комплексоутворення у системі іон металу — сорбент та для з'ясування впливу матриці на кислотно-основні властивості закріплених лігандів має інформація про стан протолітичної рівноваги на поверхні модифікованих кремнеземів. Мономерним аналогом закріплених лігандів можна вважати *bis*(діалкіл)фосфортіотриамід, який, згідно з літературними даними [14], в органічних розчинах існує у вигляді:



причому форма II істотно переважає. У молекулах фосфортіотриамідів приєднання протону проходить по атому сірки [14], бо основність атома азоту фосфорамідної групи знижена через взаємодію між фосфором та азотом [17]. Можна припустити, що і закріплені ліганди будуть проявляти основні властивості за рахунок протонізації атома сірки.

Характер кривих потенціометричного титрування ФТТА-СГ не дозволяє визначити точку еквівалентності звичайним графічним методом. Це обумовлено присутністю на поверхні кремнезему груп двох типів: слабоосновних — фосфортіотриамідних та слабокислотних — силанольних. При титруванні суспензії такого КХМК розчином

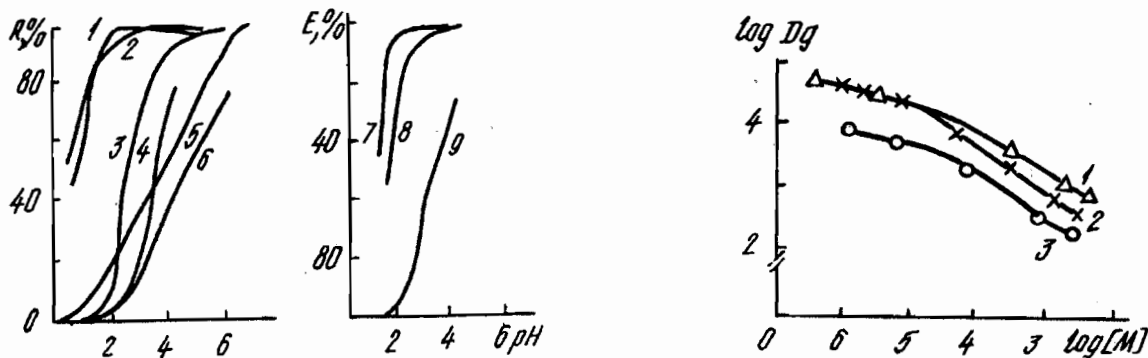


Рис. 1. Залежність сорбції (1—6) та десорбції (7—9) іонів металів на ЕФТТА-СГ від рН: 1 — Pb^{2+} ; 2 — Hg^{2+} ; 3 — Cu^{2+} ; 4 — Fe^{2+} ; 5 — Zn^{2+} ; 6 — Fe^{2+} ; 7 — Hg^{2+} ; 8 — Pb^{2+} ; 9 — Fe^{3+} . $C_M = 1 \cdot 10^{-4}$ М, $g = 0.1$ г, $V = 25$ мл, елюент — HNO_3 , $V_{ел} = 10$ мл.

Рис. 2. Білогарифмічна залежність коефіцієнту розподілу від рівноважної концентрації іонів металів у системах: 1 — Hg — БФТТА-СГ; 2 — Pb — БФТТА-СГ; 3 — Cu — БФТТА-СГ. $V = 25$ мл, $m_c = 0.1$ г.

сильної кислоти останній поводить себе як буферний розчин низької ємності і тому його рН змінюється майже монотонно, без перегинів. Тому обробку результатів титрування виконували за допомогою модифікованого рівняння Гандерсона—Гасельбаха [18]:

$$pK = pH + n \lg \alpha / 1 - \alpha,$$

де α — ступінь іонізації в процесі титрування.

При екстраполяції залежностей pK від α до $\alpha=0$ отримували $pK_0 = 5.66$ та 5.29 для БФТТА-СГ та ЕФТТА-СГ відповідно. Вища основність останнього може бути пов'язана як із впливом замісників (бутильні у першому та етильні у другому випадку), так і з більшою концентрацією закріплених груп на ЕФТТА-СГ (принаймні, для амінокремнеземів знайдено лінійну залежність між їх основністю та концентрацією закріпленого аміну [13]).

Сорбційні властивості отриманих модифікованих кремнеземів практично співпадають (окрім сорбційної ємності). Тому вивчення цих властивостей ФТТА-СГ викладено на прикладі ЕФТТА-СГ.

Важливим при застосуванні КХМК є зворотність адсорбційних процесів на їх поверхні. При використанні сірковмісних закріплених лігандів це питання має особливе значення з урахуванням можливого розкладу комплексів із утворенням сульфідів металів. Для дослідження цього питання було вивчено десорбцію іонів трьох металів, що значно різняться своєю природою, а саме $Fe(III)$, який не дає міцних комплексів із сірковмісними лігандами та взаємодіє з КХМК переважно за рахунок заміщення силанольних груп носіїв — Hg (II), що утворює стійкі комплекси з тіолігандами та може їх руйнувати, переходячи у сульфід, та Pb, комп-

лекси якого із тіолігандами достатньо стабільні, але їх руйнування не відмічається. На рис. 1 наведено типові залежності ступеня десорбції іонів металів від кислотності середовища для вивчених іонів.

З рис. 1 видно, що положення кривих сорбції та десорбції для іонів Pb і Fe співпадають. Початок кривої десорбції іонів Hg також співпадає із кривою адсорбції. Проте повної десорбції ртуті з поверхні ЕФТТА-СГ досягти не вдалося. Вона дуже міцно зв'язується з КХМК і може переходити у розчин лише при його рН < 2. При рН < 1 можливий гідроліз закріпленого ліганду, тому вивчення адсорбційних властивостей ЕФТТА-СГ ми обмежили значеннями рН від 1 до 7. Таким чином, адсорбційно-десорбційні процеси на ФТТА-СГ мають зворотний характер, принаймні для вивчених іонів.

Дані, що наведено на рис. 1, дають можливість встановити рівень селективності ФТТА-СГ до певного іону. Наприклад, повне вилучення іонів ртуті та свинцю спостерігається при рН ≥ 2.0 , тоді як решта іонів за цих умов знаходиться у розчині. Підвищена спорідненість ФТТА-СГ до названих металів зумовлена тіоамідною природою закріплених груп. Іони міді кількісно вилучаються на ФТТА-СГ при рН ≥ 3.9 , а тривалентного заліза — при рН ≥ 4.4 . Оптимальні умови вилучення іонів цинку досягаються лише при рН ≥ 6.1 . У діапазоні рН від 1 до 6 іони нікелю та мангану, лужних та лужно-земельних металів практично не вилучаються з розчину. Співставлення ряду селективності адсорбції металів на ФТТА-СГ із стабільністю тіокомплексів у розчині дає змогу твердити про комплексоутворюючу природу адсорбції металів на ФТТА-СГ.

На рис. 2 приведено білогарифмічну залежність коефіцієнту розподілу іону металу між твердою та рідкою фазами (Dg) від рівноважної концентрації цього іону в розчині. Як бачимо, при зменшенні рівноважної концентрації металу величина Dg прямує до граничного значення. У вивчених системах максимальні значення Dg досягаються при рівноважній концентрації металу 10^{-5} — 10^{-6} М і спостерігаються в умовах, які відповідають кількісному вилученню металів. Це вказує на високу ефективність отриманих сорбентів та можливість застосування ФТТА-СГ для вилучення іонів з розведених розчинів невеликими наванженнями сорбентів.

Таким чином, шляхом ацелювання амінокремнезему тіохлоридом фосфору з подальшого обробкою модифікованого кремнезему вторинним аміном вдається, з виходом до 89 %, синтезувати КХМК із закріпленими лігандами тіофосфонові кислоти. Такий модифікований кремнезем селективно вилучає із розчину іони Hg та Pb вже при pH > 2. Вилученню не заважають іони Zn, Fe(III), Fe(II), Ni, лужних та лужно-земельних металів.

РЕЗЮМЕ. Предложена схема и определены оптимальные условия синтеза комплексообразующих химически модифицированных кремнеземов, содержащих на поверхности ковалентно закрепленные фрагменты бис-(диэтил)- и бис-(дибутил)-фосфортриотириамида. С использованием методов мультиэлементного анализа и спектроскопии ЯМР доказана химическая индивидуальность полученных сорбентов, определен состав привитого слоя и протолитические равновесия на поверхности. Исследовано взаимодействие модифицированных кремнеземов с ионами свинца, цинка, ртути, меди, никеля и железа (II, III).

SUMMARY. The scheme for preparation and optimal conditions for synthesis of complexing chemically modified silicas with covalently bonded bis-(diethyl)- and bis-(dibutyl)-phosphorothiotriamides were proposed. Chemical nature of the obtained materials was proved with multielement chemical analysis and NMR-spec-

troscopy. The composition of bonded layer and acid-base equilibrium constants were determined. The adsorption properties of the modified silicas were investigated towards Pb, Zn, Hg, Cu, Ni, Fe (II) and Fe (III) ions.

1. Uehara N., Fukuda K., Shiojo Y. // *Analyt. Sci.* -1998. -14, April. -P. 343—347.
2. Yamini Y., Alizadeh N., Shamsipur M. // *Analyt. Chim. Acta.* -1997. -355, -P. 69—74.
3. Norris C. D., Benson R. F., Martin D. F. // *J. Environ. Sci. Health.* -1997. -A 32, N 1. -P. 123—132.
4. Pu Q., Sun Q., Hu Z, Su Z. // *Analyst.* -1998. -123, N 2. -P. 239—243.
5. Soliman E. Z. // *Analyt. Let.* -1998. -31, N 2. -P. 299—311.
6. Зайцев В. Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. -Харьков: Фолио, 1997.
7. *Adsorption* new and modified inorganic sorbents / Eds. A. Dabrowski, V. A. Tertykh. — Amsterdam: Elsevier, 1996.
8. *Руководство по неорганическому синтезу* / Под ред. Г. Брауэра. -М.: Мир, 1985. -Т. 2. -С. 561—562.
9. Гордон А., Форд Р. *Спутник химика.* -М.: Мир, 1976.
10. Мазор Л. *Методы органического анализа.* -М.: Мир, 1986.
11. Зайцева Г. Н., Рябушко О. П. // *Укр. хим. журн.* -1992. -58, № 11. -С. 965—972.
12. Котик Ф. И., Ибрагимов С. Г. *Контроль металлов и сплавов в машиностроении.* -М., 1983.
13. Холин Ю. В., Зайцев В. Н., Мерный С. А. и др. // *Укр. хим. журн.* -1993. -59, № 9. -С. 910—917.
14. Slinkard W. E., Meek D. W. // *Inorg Chem.* -1969. -8, N 9. -P. 1811—1816.
15. Wade S. R., Willey G. R. // *J. Inorg. and Nuck. Chem.* -1981. -43, N 7. -P. 1465—1468.
16. Zaitsev V. N., Vassilik L. S. // *Fundamental and applied aspects of chemically modified surfaces* / Eds. J. P. Blitz and C. B. Little. -Cambridge: The Royal Soc. of Chem., 1999. -P. 361—368.
17. Cowley A. H., Pinell R. P. // *J. Amer. Chem. Soc.* -1966. -87, N 20. -P. 4454—4458.
18. Холин Ю. В. Количественный физико-химический анализ равновесий на поверхности комплексообразующих кремнеземов. -Харьков: Око, 1997.

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, Київ
Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
Київський медичний університет ім. О. О. Богомольця

Надійшла 26.05.99

УДК 541.18

І. І. Марцин, В. В. Манк, М. І. Лебовка, М. В. Вигорницький

СТРУКТУРНО-СОРБЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ УКРАЇНСЬКОГО САПОНІТУ

Одержано ізотерми адсорбції водяних парів та гексану на зразках сапоніту різної глибини залягання Хмельницького родовища. За допомогою створеної програми встановлено, що питома поверхня для сапонітів цього родовища зі збільшенням глибин залягання зменшується. Розрахунок розподілу пор за розмірами також показує, що зі збільшенням глибин залягання сапоніту відбувається зсув характерного максимуму розміру пор (2—3 нм) в область менших значень. Порівняння

© І. І. Марцин, В. В. Манк, М. І. Лебовка, М. В. Вигорницький, 2001