

extractant phase in single-drop microextraction prior to liquid chromatography analysis / L. Vidal, A. Chisvert, A. Canals, A. Salvador // *J. Chromatogr. A.* – 2007. – Vol. 1174. – P. 95–103.

2. Miniaturized hollow fiber assisted liquid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry for determination of benzophenone and derivatives in human urine sample / M. Kawaguchi, R. Ito, H. Honda [et al.] // *J. Chromatogr. B.* – 2009. – Vol. 877. – P. 298–302.

3. Development of miniaturized hollow-fiber assisted liquid-phase microextraction with in situ acyl derivatization followed by GC-MS for the determination of benzophenones in human urine samples / R. Ito, M. Kuwaguchi, Y. Koganei, et al. // *Anal. Sci.* – 2009. – Vol. 25, No. 8. – P. 1033–1037.

4. Determination of benzophenones in river-water samples using drop-based liquid phase microextraction coupled with gas chromatography/mass spectrometry / N. Okanouchi, H. Honda, R. Ito [et al.] // *Anal. Sci.* – 2008. – Vol. 24. – P. 627–630.

5. Negreira N. Dispersive liquid–liquid microextraction followed by gas chromatography–mass spectrometry for the rapid and sensitive determination of UV filters in environmental water samples / N. Negreira, I. Rodriguez, E. Rubi, R. Cela // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2010. – Vol. – 398. – P. 995–1004.

6. Orthogonal array design for the optimization of ionic liquid-based dispersive liquid–liquid microextraction of benzophenone-type UV filters / Ye L., Lui J., Yang X. et al. // *J. Sep. Sci.* – 2011. – V. 34. – P. 700–706.

7. Felix T. Determination of benzophenone-3 and metabolites in water and human urine by solid-phase microextraction and quadrupole ion trap GC–MS / T. Felix, B. J. Hall, J. S. Brodbelt // *Anal. Chim. Acta.* – 1998. – Vol. 371, № 2–3. – P. 195–203.

8. Wang L.H. Simultaneous determination of seven sunscreen benzophenones in cosmetic products by high-performance liquid chromatography / L. H. Wang // *Chromatographia.* – 1999. – Vol. 50, No. 9–10. – P. 565–570.

9. Combination of dynamic hollow fiber liquid-phase microextraction with HPLC analysis for the determination of UV filters in cosmetic products /

H.Y. Yang, H. F. Li, I. Masahito [et al.] // *Sci. China Chem.* – 2011. – Vol. 54, № 10. – P. 1627–1634.

10. Estrogenic and antiandrogenic activities of 17 benzophenone derivatives used as UV stabilizers and sunscreens / T. Suzuki, S. Kitamura, R. Khota [et al.] // *Toxicol. Appl. Pharmacol.* – 2005. – Vol. 203. – P. 9–17.

11. Gas chromatographic determination of 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone and octyldimethyl-*p*-aminobenzoic acid sunscreen agents in swimming pool and bathing waters by solid-phase microextraction / D.A. Lambropoulou, D.L. Giokas, V.A. Sakkas, T.A. Albanis, M.I. Karayannis // *J. Chromatogr. A.* – 2002. – Vol. 967. – P. 243–253.

12. Determination of hydroxylated benzophenone UV filters in sea water samples by dispersive liquid–liquid microextraction followed by gas chromatography–mass spectrometry / I. Tarazona, A. Chisvert, Z. Leon, A. Salvador // *J. Chromatogr. A.* – 2010. – Vol. 1217. – P. 4771–4778.

13. Rodil R. Non-porous membrane-assisted liquid–liquid extraction of UV filter compounds from water samples / R. Rodil, S. Schrader, M. Moeder // *J. Chromatogr. A.* – 2009. – Vol. 1216. – P. 4887–4894.

14. Zenker A. Simultaneous trace determination of nine organic UV-absorbing compounds (UV filters) in environmental samples / A. Zenker, H. Schmutz, K. Fent // *J. Chromatogr. A.* – 2008. – Vol. 1202. – P. 64–74.

15. Stir-bar-sorptive extraction and ultra-high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry for simultaneous analysis of UV filters and antimicrobial agents in water samples / M. Pedrouzo, F. Borrull, R.M. Marce, E. Pocurull // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2010. – Vol. 397. – P. 2833–2839.

16. Cuderman P. Determination of UV filters and antimicrobial agents in environmental water samples / P. Cuderman, E. Heath // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2007. – Vol. 387. – P. 1343–1350.

17. Halvorsen T.H. Reduction of extraction times in liquid-phase microextraction / T.H. Halvorsen, S. Pedersen-Bjergaard, K.E. Rasmussen // *J. Chromatogr. B.* – 2001. – Vol. 760. – P. 219–226.

18. Lord H. Microextraction of drugs / H. Lord, J. Pawliszyn // *J. Chromatogr. A.* – 2000. – V. 902. – P. 17–63.

Надійшла до редколегії 26.06.13

В. Левчик, ведучий інженер, М. Зуй, канд. хім. наук,  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

#### КАПИЛЛЯРНАЯ ЖИДКОСТНАЯ МИКРОЭКСТРАКЦИЯ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ БЕНЗОФЕНОНА

*Разработана методика капиллярной жидкостной микроэкстракции бензофенона с его последующим газохроматографическим определением. Предложенная методика проверена методом введено-найденно для водных модельных растворов бензофенона. Методика характеризуется удовлетворительной точностью и воспроизводимостью.*

*Ключевые слова: капиллярная жидкостная микроэкстракция, бензофеноны, газовая хроматография.*

V. Levchuk, lead engineer, M. Zui, PhD,  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

#### HOLLOW FIBER LIQUID MICROEXTRACTION FOR PRECONCENTRATION OF BENZOPHENONE

*The possibility of hollow fiber liquid phase microextraction of benzophenone with gas chromatographic determination is shown. The parameters of hollow fiber microextraction and gas chromatographic detection of benzophenone were optimized. Quantitative characteristics of microextraction were estimated: partition coefficient and enrichment factor. Microextraction was tested using method of standard additions for aqueous solutions of benzophenone.*

*Key words: hollow fiber liquid microextraction, benzophenone, gas chromatography*

УДК 544.4, 544.723+661.183.2

К. Клипа, асп., О. Задерко, канд. хім. наук,  
В. Діюк, канд. хім. наук, О. Іщенко, д-р хім. наук,  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

#### КИНЕТИКА ГАЗОФАЗНОГО БРОМУВАННЯ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ

*Досліджено кінетику газофазного бромовання активованого вугілля в температурному інтервалі 200–500°C. Показано, що бромовання активованого вугілля парами Br<sub>2</sub> забезпечує прищеплення до 20–25 мас.% (2,5–3,1 ммоль/г) бромованого вугілля. Встановлено, що оптимальним температурним інтервалом бромовання для одержання хемосорбованого бромованого вугілля є 300–500°C. Отримано кінетичні параметри бромовання для дослідженого температурного інтервалу.*

*Ключові слова: активоване вугілля, газофазне бромовання, модифікування поверхні.*

**Вступ.** Властивості вуглецевих матеріалів (ВМ) визначаються їх пористою структурою та хімічними особливостями поверхні, що можуть істотно змінюватися внаслідок хімічного модифікування [1]. Бромовання поверхні та подальше нуклеофільне заміщення бромом на різноманітні N-, S- та O-вмісні групи є перспективним методом модифікування ВМ [2–4]. Найрозповсюдженим методом введення бромованого вугілля є бромовання з використанням рідкого бромованого вугілля та водних і неводних розчинів бромованого вугілля. Кінетику бромовання, вплив температури та часу обробки на концентрацію та властивості прищепленого бромованого вугілля досліджено недостатньо [5–6]. Основними недоліками бромовання ВМ в розчинах є невисокі виходи бромованого вугілля та значне паралельне окиснення поверхні ВМ [4]. У даній роботі досліджено кінетику бромовання активованого вугілля (АВ) в парах бромованого вугілля в широкому температурному інтервалі. Дану методику було обрано, оскільки вона не призводить до паралельного окиснення поверхні АВ.

**Методи та об'єкти дослідження.** Для досліджень використовували два типи активованого вугілля – КАВ (сировиною є фруктві кісточка) та СКН (сировиною є вінілпиридиновий каучук) з питомою поверхнею 1350 і 1100 м<sup>2</sup>/г та загальним об'ємом пор 0,45 і 0,41 см<sup>3</sup>/г, відповідно. Бромовання АВ (наважка 50 мг) проводили з використанням гравіметричної проточної установки як за неізотермічних, так і за ізотермічних умов. Концентрація Br<sub>2</sub> в потоці аргону (50 см<sup>3</sup>/хв) становила 7,9·10<sup>-4</sup> моль/л, що досягалось насиченням Аг парами бромованого вугілля при 0°C.

**Результати та їхнє обговорення.** Температурні залежності зміни маси зразка ( $\Delta m$ ) при бромованні, одержані з урахуванням термічної деструкції поверхневих груп, наведено на рис. 1. При неізотермічному бромованні АВ, незалежно від його типу та швидкості нагріву, температурні залежності зміни маси зразків мають два максимуми в інтервалі 100–200°C та 500–550°C. Положення та величина низькотемпературного

максимуму дуже сильно залежать від швидкості нагріву, що пояснюється значним внеском фізичної адсорбції парів  $Br_2$  в мікропорах АВ в загальний процес. Величина високотемпературного максимуму помітно збільшується при зменшенні швидкості нагріву, що, імовірно, пов'язано з дифузійними ускладненнями транспорту бромованні в порах АВ.

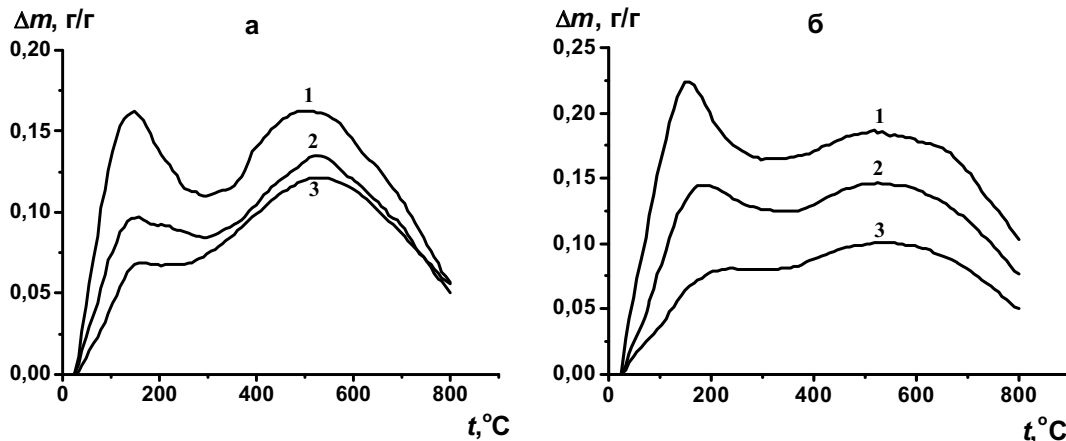


Рис. 1. Кінетичні криві бромовання за неізотермічних умов для КАВ (а) та СКН (б). Швидкість нагріву: 1 – 3, 2 – 5, 3 – 10°C/хв

Кількість хемосорбованого бромованні є максимальною при температурі близькій до 500°C і складає 16,3% (2,0 ммоль/г) для КАВ і 18,6% (2,3 ммоль/г) для СКН. Одержані максимальні поверхневі концентрації бромованні є значно більшими за відповідні величини, що одержуються при бромованні АВ в розчинах [2, 3].

Враховуючи складність кінетичного аналізу неізотермічних залежностей, було проведено дослідження кінетики за ізотермічних умов при 200°C (незначна імовірність фізичної сорбції  $Br_2$ ), 300, 400 та 500°C (максимальна кількість хемосорбованого бромованні).

Загальна крива експерименту з кінетики бромовання складається з двох ділянок (рис. 2).

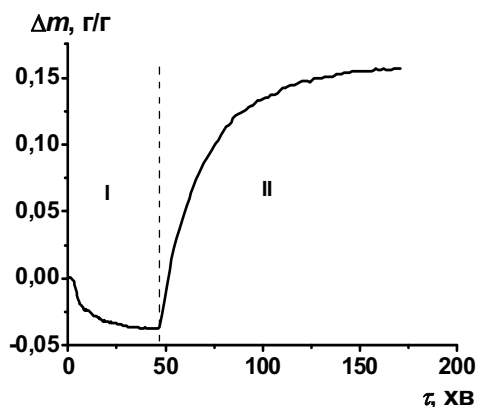


Рис. 2. Типова кінетична крива газозфазного бромовання I – десорбція поверхневих груп АВ в аргоні (неізотермічна ділянка); II – ізотермічне газозфазне бромовання АВ.

Ділянка I відповідає нагріванню АВ в аргоні від кімнатної температури до температури реакції з подальшим витримуванням зразка до досягнення постійної маси, внаслідок чого з поверхні АВ відбувається десорбція сорбованої води та функціональних кисневмісних груп. Залежно від температури бромовання відбувається часткова (при 200°C) або повна (>300°C) десорбція карбоксильних поверхневих груп. Загальна концентрація цих

груп у зразках АВ складає 0,1–0,3 ммоль/г. Слід зауважити, що за найбільшої температури (500°C) відбувається часткова десорбція також поверхневих лактонів та ангідридів. Однак в дослідженому температурному інтервалі не відбувається десорбції фенольних груп. На ділянці II в систему вводили пари бромованні і проводили ізотермічне бромовання до постійної маси зразка.

Кінетика бромовання КАВ і СКН за досліджених температур описується кривими з насиченням (рис. 3). Практично постійна маса зразка встановлюється не раніше ніж через дві години від початку бромовання, що може пояснюватися як повільною взаємодією частини активних центрів поверхні з  $Br_2$ , так і дифузійними ускладненнями транспорту  $Br_2$  у мікропорах АВ. Найбільша кількість бромованні ( $m_{Br}$ ) приєднується за найнижчої температури (200°C), що, на нашу думку, пов'язано із частковою фізичною сорбцією бромованні в найменших порах АВ. При збільшенні температури від 300 до 500°C величина  $m_{Br}$  є дещо меншою (20 мас.%), однак  $m_{Br}$  не залежить від температури в цьому інтервалі (рис. 3). Практично однакове значення  $m_{Br}$  в температурному інтервалі 300–500°C (табл. 1) вказує на відсутність помітного впливу на бромовання карбоксильних, ангідридних та лактонних поверхневих груп. Вплив низькотемпературних кисневмісних груп на бромовання є малоімовірним ще й з огляду на малу їх концентрацію (до 0,3 ммоль/г) порівняно з кількістю приєднаного бромованні (2,1–2,5 ммоль/г). Ефективно приєднання бромованні при 200–300°C дозволяє стверджувати, що утворення радикалів бромованні, можливе при  $t > 400°C$ , не позначається на виходах реакції. Порівняно низькі температури бромовання та незалежність максимальної кількості приєднаного бромованні від температури дозволяють стверджувати, що дана реакція є селективною і перебігає за участі лише певних активних центрів поверхні. Імовірними активними центрами, що відповідають за бромовання, є поверхневі C=C зв'язки.

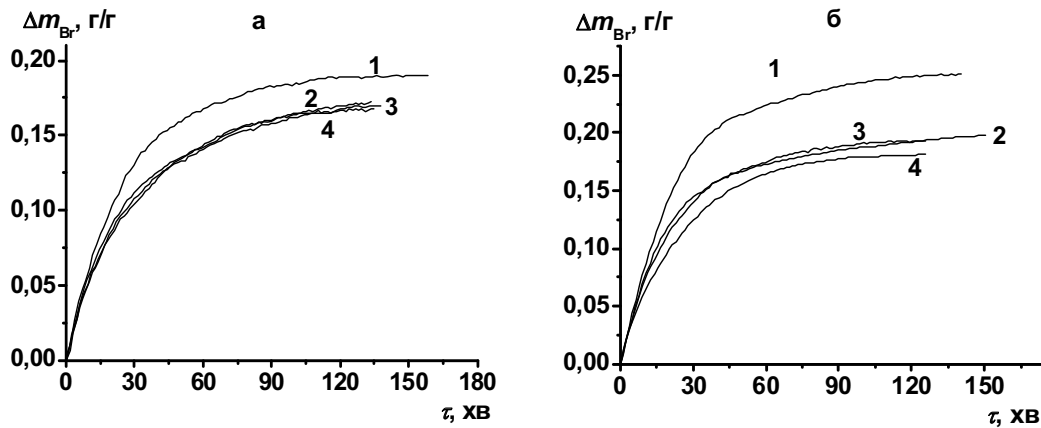


Рис. 3. Кінетичні криві бромовання КАВ (а) та СКН (б) за різних температур: 1 – 200; 2 – 300; 3 – 400; 4 – 500°C.

Кінетичний аналіз одержаних даних проводили з використанням рівняння:

$$r = \frac{dm}{dt} = k_{Br}(m_{Br} - m), \quad (1)$$

де  $m$  – поточна маса прищепленого бромю, що змінюється від нуля до  $m_{Br}$ ;  $k_{Br} = kc_{Br_2}$ , де  $k$  – константа швидкості бромовання,  $c_{Br}$  – концентрація бромю в газовій фазі. Рівняння (1) є рівнянням першого порядку за масою бромю, який може бути приєднаний до поверхні АВ, оскільки концентрація бромю в газовому потоці є постійною і надлишковою величиною щодо кількості активних центрів АВ.

Рівняння (1) в інтегральній формі має вигляд:

$$\ln \frac{m_{Br}}{m_{Br} - m} = k_{Br} \tau. \quad (2)$$

За допомогою рівняння (2), шляхом варіювання, було уточнено значення  $m_{Br}$  (табл. 1).

Типова кінетична крива в напівлогарифмічних координатах (рис. 4) складається з двох лінійних ділянок. Перша ділянка відповідає швидкому бромованню (до 30–35 хв), в якому задіяні доступні пори (мезопори та частина мікропор). Друга – повільному процесу, імовірно, за участю найдовших каналів і найменших мікропор АВ. Отже, бромовання можна розглядати як приєднання бромю до двох типів активних центрів, які, формально, відрізняються за активністю. Кінетичне рівняння, що враховує дві паралельні стадії бромовання має вигляд:

$$r = \frac{dm}{dt} = k_{Br}^I(m_{Br}^I - m) + k_{Br}^{II}(m_{Br}^{II} - m), \quad (3)$$

де  $m_{Br}^I$  та  $m_{Br}^{II}$  – максимальні маси бромю, що приєднуються на початковій та кінцевій ділянці бромовання,

відповідно;  $k_{Br}^I$  та  $k_{Br}^{II}$  – ефективні константи, що характеризують приєднання бромю на цих ділянках. Кінетичні параметри бромовання було визначено з напівлогарифмічних залежностей та наведено в табл. 1.

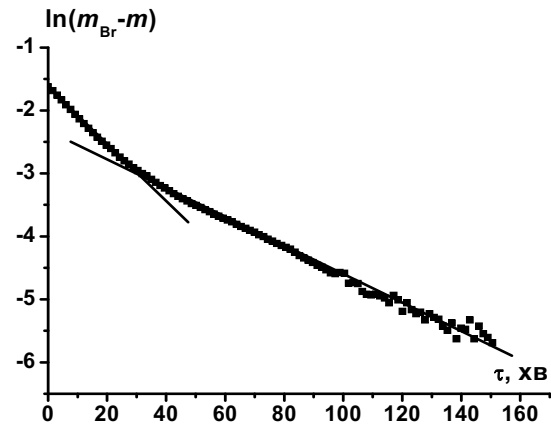


Рис. 4. Типова кінетична крива бромовання АВ в напівлогарифмічних координатах.

Кількість бромю, що приєднується до поверхні на першій і другій ділянках суттєво відрізняються:  $m_{Br}^I$  є меншою, ніж  $m_{Br}^{II}$  в 2–5 разів. Значення  $m_{Br}^{II}$  є практично постійним в температурному інтервалі 300–500°C, що підтверджує припущення про вплив доступності поверхневих центрів на імовірність їхнього бромовання.

Кінетичні характеристики бромовання АВ

Зразок	$m_{Br}$ , г/г	$m_{Br}^I$ , г/г	$k_{Br}^I \cdot 10^2$ , хв <sup>-1</sup>	$m_{Br}^{II}$ , г/г	$k_{Br}^{II} \cdot 10^2$ , хв <sup>-1</sup>
КАВ200	0,191	0,030	3,86	0,161	3,28
КАВ300	0,179	0,045	3,37	0,134	2,20
КАВ400	0,175	0,037	3,35	0,138	2,27
КАВ500	0,171	0,024	3,28	0,147	2,89
СКН200	0,256	0,117	4,12	0,139	2,44
СКН300	0,196	0,073	4,58	0,123	2,49
СКН400	0,196	0,058	4,26	0,138	3,20
СКН500	0,184	0,050	3,67	0,134	3,27

Таблиця 1

Ефективні константи  $k_{Br}^I$  та  $k_{Br}^{II}$  мають близькі значення і не мають простої температурної залежності, що пов'язано із внеском різних стадій, у тому числі і дифузійних, у загальний процес бромовання.

Таким чином, газозфазне бромовання АВ є ефективним методом модифікування і приводить до отримання зразків, що містять до 20–25 мас.% прищепленого бромю. Оптимальним температурним інтервалом бромовання для одержання хемосорбованого бромю є 300–

500°C. У цьому температурному інтервалі кількість прищепленого броду фактично не змінюється і складає 17–18 мас.% для КАВ та 18–20 мас.% для СКН. Отримані результати хемосорбції броду поверхню АВ дозволяють використовувати даний метод модифікування АВ для отримання носіїв та сорбентів з високою концентрацією прищеплених груп.

#### Список використаних джерел

1. Marsh H. Activated Carbon / H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso. – Amsterdam, London: Elsevier, 2006. – 536 p.
2. Химические свойства двойной связи активированного угля: бромирование и нуклеофильное замещение / О.М. Задерко,

В.Е. Дюк, В.Л. Бударин [и др.] // Катализ и нефтехимия. – 2007. – № 15. – С. 70–74.

3. Chemical reactions of double bonds in activated carbon: microwave and bromination methods / V. L. Budarin, J. H. Clark, S. J. Tavener, K. Wilson // Chem. Commun. – 2004. – No. 23. – P. 2736–2737.

4. Функціоналізація поверхні активованого вугілля для одержання гетерогенних кислотних каталізаторів / В.Є. Дюк, Л.М. Грищенко, О.М. Задерко [та ін.] // Укр. хім. журнал. – 2011. – Т. 77, № 1. – С. 34–39.

5. XPS study of the halogenation of carbon black-part 1. bromination / E. Papirer, R. Lacroix, J.B. Donnet [et al.] // Carbon. – 1994. – Vol. 32, No 7. – P. 1341–1358.

6. Barpanda P. Structure, surface morphology and electrochemical properties of brominated activated carbons / P. Barpanda, G. Fanchini, G.G. Amatucci // Carbon. – 2011. – Vol. 49. – P. 2538–2548.

Надійшла до редколегії 30.05.13

К. Клыпа, асп., А. Задерко, канд. хім. наук, В. Дюк, канд. хім. наук, Е. Ищенко, д-р хім. наук, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

### КИНЕТИКА ГАЗОФАЗНОГО БРОМИРОВАНИЯ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

*Исследована кинетика газофазного бромирования активированного угля в температурном интервале 200–500°C. Показано, что бромирование активированного угля парами Br<sub>2</sub> обеспечивает привитие до 20–25 масс.% (2,5–3,1 ммоль/г) брома. Установлено, что оптимальным температурным интервалом бромирования для получения хемосорбированного брома является 300–500°C. Определены кинетические параметры бромирования для исследованного температурного интервала.*

*Ключевые слова:* активированный уголь, газофазное бромирование, модифицирование поверхности.

K. Klypa, PhD-Student, A. Zaderko, PhD, V. Dyuik, PhD, E. Ischenko, Professor, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

### KINETICS OF THE GAS-PHASE BROMINATION OF ACTIVATED CARBON

*The kinetics of the gas-phase bromination of activated carbon in the temperature range 200–500°C has been studied. It is shown that the bromination of activated carbon with Br<sub>2</sub> vapour led to the addition of up to 20–25 wt.% (2.5–3.1 mmol/g) of chemisorbed bromine. The optimal temperature range for the formation of chemisorbed bromine is 300–500°C. The kinetic parameters of the bromination have been found.*

*Keywords:* activated carbon, gas-phase bromination, surface modification.

УДК 541.1+541.128

О. Ищенко, д-р хім. наук, С. Гайдай, канд. хім. наук, Т. Захарова, канд. хім. наук, О. Бєда, канд. хім. наук, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

Т. Карташова, канд. хім. наук, Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, Київ

### КИНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ОКИСНЕННЯ СО НА НАНЕСЕНІЙ НА ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ ОКСИДНІЙ Cu-Co-Fe СИСТЕМІ

*Вивчено кінетику окиснення СО на оксидній Cu-Co-Fe системі, що нанесена на вуглецеві нанотрубки, і показано, що експериментальні дані узгоджуються з кінетичною схемою Ілі-Ріділа у повній відповідності із результатами досліджень масивних оксидних Cu-Co-Fe каталізаторів. Запропонований механізм обрнутовано відповідним кінетичним рівнянням, на підставі якого розраховано ефективні константи швидкості реакції ( $k_{\text{eff}}$ ) та визначено активаційні параметри ( $E_{\text{ак}}$ ) процесу окиснення СО на даних каталізаторах.*

*Ключові слова:* каталізатор, монооксид вуглецю, кінетика, вуглецеві нанотрубки, оксидна Cu-Co-Fe система.

Однією з проблем екологічного каталізу, і, зокрема, очищення повітря від домішок СО в закритих приміщеннях є пошук високоактивних низькотемпературних каталітичних систем [1]. Змішані оксидні каталізатори успішно конкурують із традиційними на основі металів платинової групи і можуть бути перспективним напрямком подальших досліджень.

Шляхом оптимізації складу, вдосконалення технології приготування і створення нанесених систем на основі раніше вивчених складних оксидних композицій, активних при низьких температурах, можливе отримання каталізаторів, які значно перевищують за активністю первинно вибраний об'єкт. Так, проведені в нашій лабораторії систематичні фізико-хімічні дослідження трикомпонентних оксидних Cu-Co-Fe систем різного складу показали досить високу їх активність в окисненні СО. Температури повного перетворення СО ( $t^{100}$ ) варіювались в межах 120–160°C. Оксидний каталізатор із співвідношенням металів (% мас.): Cu – 90,25; Co – 4,75; Fe – 5,00; фазового складу 85% Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> і 15% CuO серед низки досліджених зразків проявив найвищу активність з  $t^{100}=102^\circ\text{C}$  [2]. Для цього каталітичного активного компонента була розроблена методика нанесення активної оксидної Cu-Co-Fe фази на різного

роду вуглецеві носії (терморозширений графіт, кісточкове активоване вугілля, вугілля марки СКН, вуглецеві нанотрубки (ВНТ)) і було показано, що тільки каталітичні системи на основі ВНТ показують більш високу активність в окисненні СО порівняно з вихідним масивним оксидним каталізатором [3–6].

Отримані нанесені каталізатори є системами, які з ВНТ, синтезованих методом термокаталітичного розкладу СО на оксидах нікелю і кобальту (ВНТ (NiO), ВНТ (Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)), і оксидної Cu-Co-Fe фази. Нанесення активної оксидної складової проводилося шляхом просочення носія нітратними розчинами відповідних металів в заданих співвідношеннях. Кількість оксидної маси змінювали від 5 до 45% мас., при цьому її нанесення проводилося як за один раз, так і послідовним дворазовим просоченням носія, кожен етап якого закінчувався сушінням [5]. Результати досліджень каталітичної активності отриманих зразків наведено в табл. 1. Аналіз закономірностей змін активності від кількості і послідовності нанесення активної оксидної маси на ВНТ показав наявність двох значних розбіжностей у активностях каталітичних систем, що містять однакову сумарну кількість активної оксидної Cu-Co-Fe складової: 1) (10+10)% мас. і 20% мас. активної фази на ВНТ (NiO) з відповідними  $t^{100}$  47°C