



УДК: 541.64:678.547

Kholida AZIZOVA,
doctoral student, National University of Uzbekistan,
100174, Republic of Uzbekistan, Tashkent, st. University, 4
E-mail: azizovaxolida@mail.ru

Nuriddin KATTAEV,
dr. chem. sciences, prof. National University of Uzbekistan,
100174, Republic of Uzbekistan, Tashkent, st. University, 4
E-mail: nkattaev@mail.ru

Tuygun BABAIEV,
dr. chem. sciences, prof. National University of Uzbekistan,
100174, Republic of Uzbekistan, Tashkent, st. University, 4
E-mail: tuygunbabaev@mail.ru

Professor of the Tashkent Institute of Chemical Technology, Doctor of Chemical Sciences Siddikov A. based on the review

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНАЯ МОРФОЛОГИЯ СШИТОГО СОПОЛИМЕРА АКРИЛОНИТРИЛА С ГЕКСАГИДРО-1,3,5-ТРИАКРИЛИЛТРИАЗИНОМ

Аннотация

В статье приведены результаты синтеза и исследования структурной морфологии нового сшитого сополимера акрилонитрила и гексагидро-1,3,5-триакрилiltriazина методом суспензионной сополимеризации. Показано различие морфологии поверхности и среза гранулы нового синтезированного сополимера, а также роль высокомолекулярного стабилизатора в формировании структурной архитектуры.

Ключевые слова: сшивающий агент, суспензионная сополимеризация, пористая структура, структурная морфология

AKRILONITRILNING GEKSAGIDRO-1,3,5-TRIAKRILILTRIAZIN BILAN TIKILGAN SOPOLIMERI SINTEZI VA TUZILISH MORFOLOGIYASI

Annotatsiya

Maqolada suspensiyon sopolimerlanish usuli bilan akrilonitril va geksahidro-1,3,5-triakrililtriazinning yangi tikilgan sopolimeri sintezi va strukturaviy morfologiyasini o'rganish natijalari keltirilgan. Yangi sintez qilingan sopolimerining sirti va ko'ndalang kesimi morfologiyasidagi o'zaro farq, shuningdek, strukturaviy arxitekturasini shakllantirishda yuqori molekulyar stabilizatorning o'rni ko'rsatilgan.

Kalit so'zlar: tikuvchi agent, suspensiyon sopolimerizatsiya, g'ovakli tuzilish, strukturaviy morfologiya

SYNTHESIS AND STRUCTURAL MORPHOLOGY OF A CROSS-LINKED COPOLYMER OF ACRYLONITRILE WITH HEXAHYDRO-1,3,5-TRIACRYLYLTRIAZINE

Abstract

The article presents the results of the synthesis by the method of suspension copolymerization and study of the structural morphology of the new cross-linked copolymer of acrylonitrile and hexahydro-1,3,5-triacrylyltriazine. The difference in the morphology of the surface and the cut of the granule of the newly synthesized copolymer, as well as the role of the high molecular stabilizer in the formation of the structural architecture, are shown.

Key words: crosslinking agent, suspension copolymerization, porous structure, structural morphology

Introduction. It is known that most ion-exchange materials with controlled structure and properties are mainly obtained by copolymerization of hydrophobic monomers dispersed in an aqueous medium, followed by the introduction of ionogenic groups into the polymer units by means of chemical transformations [1-3]. Divinylbenzene is often used as a polyfunctional monomer [4,5]. However, the polyfunctional monomers used for this purpose are not produced in Uzbekistan and, therefore, are imported from abroad at the expense of the gold and foreign exchange resources of the country. In this connection, we propose to use a trivinyl monomer - hexahydro-1,3,5-triacrylyltriazine (HTT) as a cross-linking reagent.

The proposed HTT has a number of advantages over the divinylbenzene usually used for this purpose. Since it is easily obtained from available acrylonitrile and paraform in the presence of sulfuric acid in the form of a colorless crystalline product. Which is easily subjected to further purification and practically does not polymerize during very long storage up to several years. This compares favorably with divinylbenzene, which is easily polymerized and usually contains more than 50% of impurities that contaminate the resulting ion exchangers.

Objects and research methods. Synthesis of a polyfunctional monomer. The synthesis of the crosslinking agent hexahydro-1,3,5 triacrylyltriazine was carried out as follows: 150 ml of acrylonitrile (AN) and 15 ml of concentrated H₂SO₄ were placed in a three-necked flask equipped with a mechanical stirrer, reflux condenser and dropping funnel. This solution was heated to 343 K and a suspension consisting of 90 gr of paraform and 350 ml of AN was added over one hour while the temperature of the reaction medium was kept constant at 80 °C without further heating. After adding the entire suspension, the mixture was cooled and the resulting crystalline product was filtered from the ice-cooled solution. Then the crystals were washed

with 500 ml of 1% NaOH solution, and then with 500 ml of distilled water. The dry product weighed 148 gr. To purify the product, it was recrystallized in ethanol to obtain 129.5 g of HTT (product yield 52%). Molecular formula - $C_{12}H_{15}N_3O_3$, molecular weight - 249.27 gr/mole (Fig. 1).

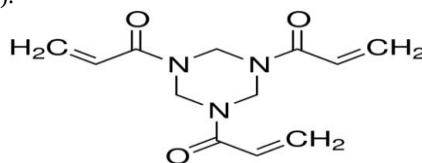


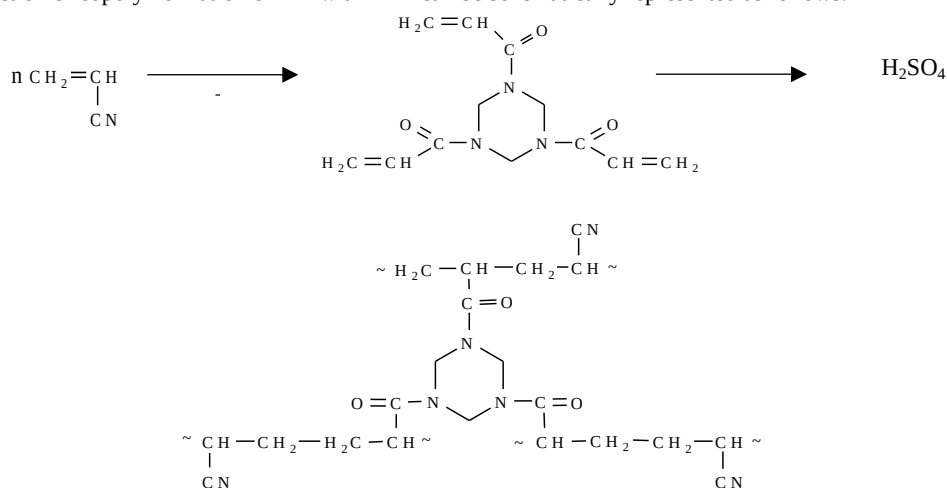
Fig. 1. Structure of hexahydro-1,3,5-triacrylyltriazine

2.2. Synthesis of a copolymer of acrylonitrile with hexahydro-1,3,5-triacrylyltriazine. The synthesis was carried out by the method of suspension copolymerization of AN with HTT at a temperature of 343 K in a water-salt system for five hours, using DAA as an initiator (up to 1% of the mass of a mixture of monomers) and water-soluble starch as a stabilizer. The stirring speed of the reaction mixture was 327-350 rpm, and the ratio of the organic to the aqueous phase was 1:4.

Thus, the required amount of an initiator (0.0526 gr), AN (5 gr), a crosslinking agent (HTT, 0.2630 gr), a stabilizer (starch, 1%), a blowing agent (toluene, 30% by weight of a mixture of monomers) was introduced into a reactor equipped with a mechanical stirrer, a refrigerator and previously placed in a thermostat for copolymerization.

After the end of the reaction, the reactor was removed from the thermostat and the samples were decanted; the action was repeated several times. Then the samples were cleaned with alcohol and distilled water several times, then dried to constant weight in a vacuum oven at a temperature of 323 K.

The reaction of copolymerization of AN with HTT can be schematically represented as follows:



The obtained granular copolymer does not dissolve in dimethylformamide, in a "good" polyacrylonitrile solvent, which indicates the presence of a three-dimensional cross-linked structure.

2.3. IR spectroscopy. Infrared (IR) spectra were recorded on a Nicolet iS50 IR Fourier spectrometer (Thermo Scientific, USA) [6]. Samples of the starting materials and the ion exchanger were used in the form of compressed KBr pellets.

2.4. SEM studies. The morphology of the surface and cut of the copolymer granules and its elemental composition were studied using an EVO MA 10 scanning electron microscope (Carle Zeiss, Germany) [7] equipped with an INCA Energy 300 microanalytical system for energy-dispersive X-ray (EDX) microanalysis (Oxford Instruments, Great Britain) [8], which enables to detect all chemical elements, starting with boron.

III. Results and its discussion. 3.1. Fourier transform infrared spectroscopy. To identify the obtained copolymer, Fourier IR spectroscopy in the range of wave numbers 400-4000 cm^{-1} was used. Figure 2 shows the Fourier IR spectra of the initial GTT and the obtained crosslinked copolymer AN with HTT.



Fig. 2. Fourier transform infrared spectra of HTT and copolymer AN-HTT

The Fourier IR spectrum of HTT in the range of wavenumbers 1600-1644 cm^{-1} contains absorption bands of stretching vibrations of the $C=O$ group ($\nu_{C=O}$). At 1592 cm^{-1} , an absorption band of stretching vibrations of the $C=C$ bond ($\nu_{C=C}$) of the vinyl group is observed. In the region of 1004 cm^{-1} , absorption bands of stretching vibrations of the $-N-C-O-$ bond were found.

In the IR spectrum of the copolymer, the following absorption frequencies were found 2240 cm^{-1} - stretching vibrations of the nitrile group (νCN), 1647 cm^{-1} - stretching vibration of the carboxyl of the amide group ($\nu\text{C} = \text{O}$), 1445 cm^{-1} - deformation vibration of the CH_2 group (δCH_2).

3.2. SEM studies. To obtain information on the morphology of the synthesized copolymer, SEM images were obtained at low and high magnifications of the sample, which are shown in Fig. 3.

As can be seen from the micrographs presented in Fig. 3, the granule of the synthesized crosslinked copolymer has a spherical shape, and the structure of its surface is clearly heterogeneous, the looseness and porosity of which is observed even at small magnifications.

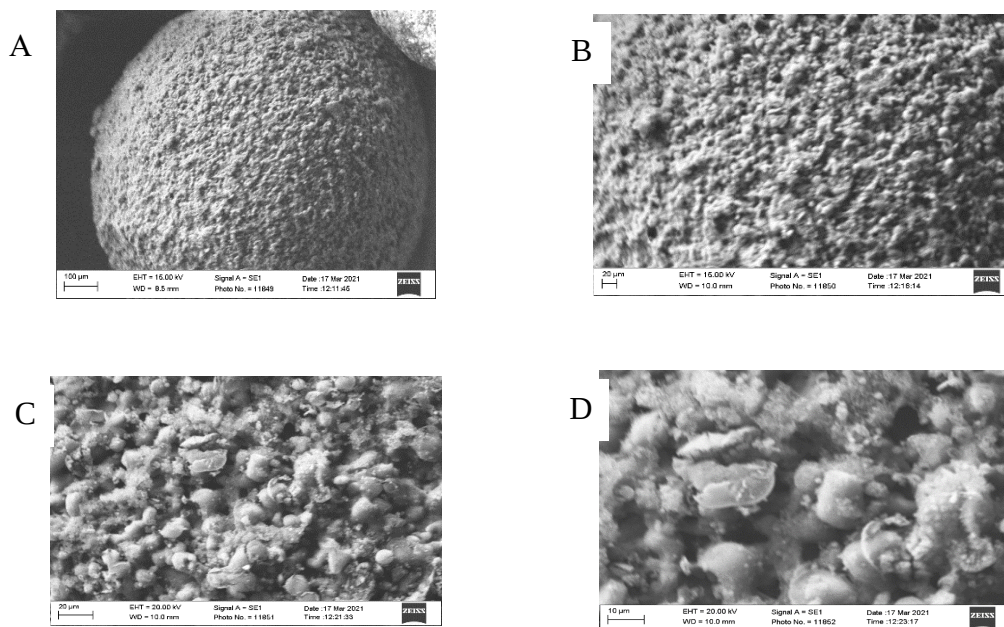
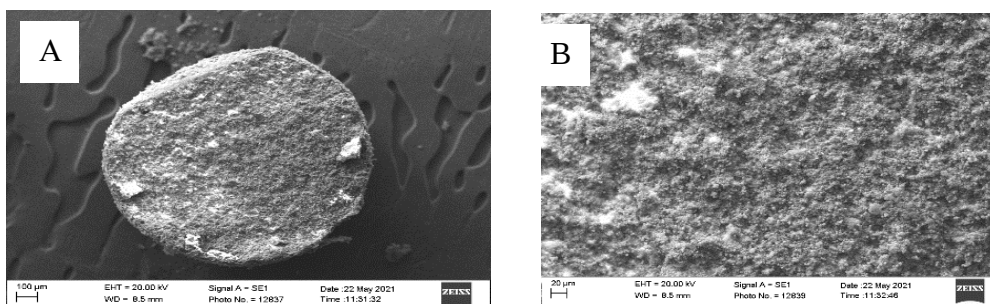


Fig. 3. SEM images of the surface of the AN - GTT copolymer granules at magnifications: x100 (A), x200 (B), x500 (C), x1000 (D)

At high magnifications (x500 - 1000), you can see many round holes (small capillaries, large pores / channels) between the aggregates, penetrating the entire surface of the copolymer. In the formation of such a heterogeneous structure, it is possible that the greatest contribution is made by the pore-forming agent, toluene.

When studying the structural morphology of a slice of a copolymer granule shown in Fig. 4, the architecture is manifested in more detail. As follows from the data presented in Fig. 4, even at low magnifications, it is observed that the copolymer is solid granules consisting of micro-sized globular particles interconnected by a common wall and constituting a common complex architecture [5]. It should be noted that the obtained copolymer retains its original geometric shape and high mechanical strength (more than 98%) after repeated treatment with solvents and drying. This fact testifies in favor of the possible chemical nature of the formation of microglobular architecture.



C

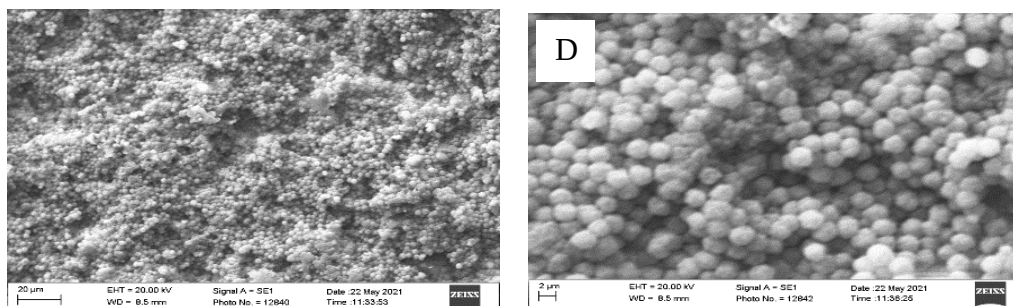


Fig. 4. SEM images of a cross-section of granules of the AN - HTT copolymer at magnifications: x50 (A), x200 (B), x500 (C), x2000 (D)

In this case, a significant role, apparently, is played by the cyclization of chains leading to the formation of crosslinked compact globules with suspended double bonds on the surface, which at subsequent stages provide crosslinking between the globules and the formation of rarefied sections of the polymer network. In turn, they can lead to the emergence of various spatial structures of polymers with high intramolecular accessibility.

Figure 5 shows the energy-dispersive spectra (EDX) of the surface and cut of a granule of the AN-HTT copolymer.

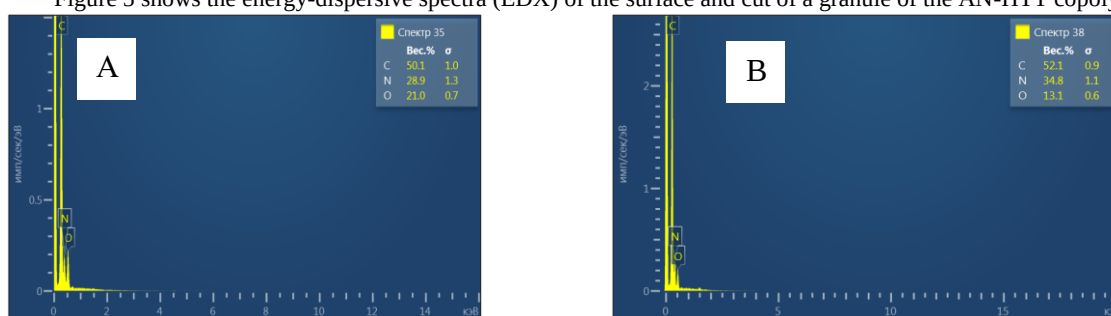
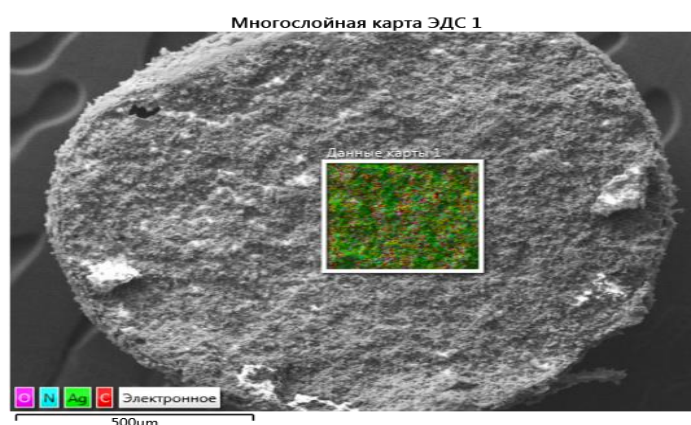


Fig. 5. Energy-dispersive spectra of the surface (A) and cut (B) of the granule of the AN - HTT copolymer

As expected, the energy-dispersive spectra of the copolymer exhibit three spectra related to the C, N, and O atoms included in the starting monomers. The difference between theoretical and experimental data, as well as in the quantitative characteristics concerning the surface and cut of the granule, is possibly related to the additional role of the stabilizer in the formation of the structural architecture of the copolymer. Based on the high molecular weight of the stabilizer (starch), it can be assumed that there is a complex mechanical interlacing of the stabilizer and copolymer macromolecules, which is most pronounced on the surface of the copolymer granule. An indirect proof of this assumption is the fact that the stabilizer molecules cannot be removed from the copolymer granule even under prolonged exposure to various solvents.

Figure 6 shows the maps of the distribution of elements (C, N, and O) included in the composition of the initial monomers on a granule cut.



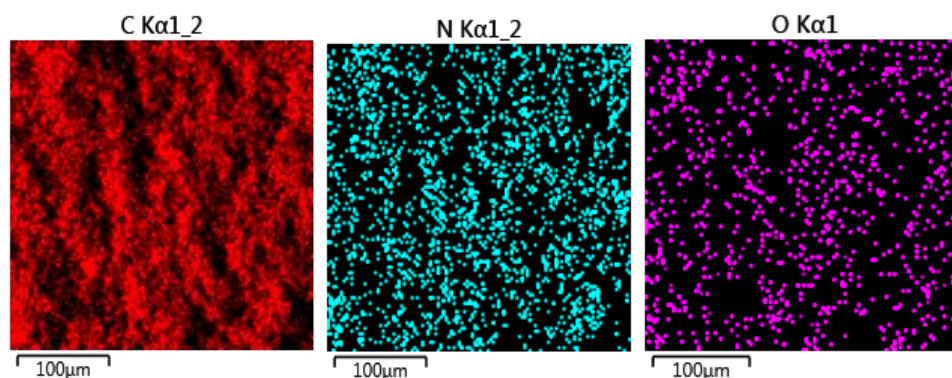


Fig. 6. Maps of the distribution of elements (C, N and O), which are part of the original monomers, on the cut of the granule

Note. The presence of silver atoms in the generalized map of the distribution of elements is due to the fact that before the study, the surface of the sample was covered with a thin layer of silver 10 nm thick by metal deposition in an argon atmosphere.

As can be seen from the data presented in Fig. 6, the distribution map of the elements repeat the profile of the cut. It is important to note that the elements are evenly distributed throughout the volume of the copolymer, which, in turn, indicates a uniform distribution of the molecules of the crosslinking agent in the formation of a three-dimensional spatial structure.

IV. Conclusion. Thus, by the suspension copolymerization of AN with the trivinyl monomer HTT, a new crosslinked spherical copolymer was obtained. It was revealed that in the formation of a three-dimensional porous structure, along with a polyfunctional monomer and a blowing agent toluene, a polymer stabilizer also takes part. It is shown that the participation of the stabilizer has a direct effect on the quantitative composition of the surface and cut of the copolymer granule.

REFERENCES

1. Ergozhin E.E., Tausarova B.R., Ashkeeva R.K., Tugelbaeva L.M. Investigation of the complexing ability of ion exchangers with different groups in relation to the ions of some heavy and transition metals // Bulletin of KazNU. - 2013. - № 1 (69). - p. 84-89.
2. Kattaev N.T., Babaev T.M., Musaev U.N. Modifications of copolymers of acrylonitrile in order to obtain granular sorbents // Vestnik NUUz. - 2005. - № 4. - p. 36-38.
3. Saldadze K.M., Kopylova - Valova V.D. Complexing ion exchangers (complexites). - M.: Chemistry, 1980. - 336 p.
3. Kattaev N.T., Babaev T.M., Ramazanov A.Kh. Investigation of the process of sorption of copper ions by a new complexite based on AN // Universum. - 2016. - № 8 (26)
4. Kattaev N.T., Ramazanov A.Kh. Electron-microscopic study of the supramolecular structure of a copolymer of micro-nanoglobular structure // Natural and mathematical sciences in the modern world: collection of articles. Art. by mater. L int. scientific-practical conf. - № 1 (48). - Novosibirsk: SibAK, 2017. - p. 78-83.
5. www.intertech-corp.ru
6. www.zeiss.com
7. www.brandonu.ca



УДК: 541(64+49):547.391

Мухаббат АЮПОВА,
доцент кафедры «Общей химии»
Ташкентского государственного технического университета.
E-mail: lola4526@mail.ru
Гулноза УСМАНОВА,
доцент кафедры «Общей химии»
Ташкентского государственного технического университета.
E-mail: gulnoza.usmanova67@gmail.com
Мунира АРИПДЖАНОВА,
доцент кафедры «Общей химии»
Ташкентского государственного технического университета.
E-mail: munira.aripdjanova@gmail.com

На основе рецензии д.х.н., доцента Махкамова М.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ СКОРОСТНОЙ СЕДИМЕНТАЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ИОНАМИ Cu^{2+} И Fe^{3+}

Аннотация

Методом скоростной седиментации изучено связывание ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} полиметакриловой кислотой. Показано, что ионы металла неравномерно распределяются между макромолекулами. Доказана равновесность такого распределения. Определен состав образующихся металл-полимерных комплексов.

Ключевые слова: метод скоростной седиментации, полиметакриловая кислота, металлоионы, металл-полимерные комплексы, физико-химические свойства.

ПОЛИМЕТАКРИЛ КИСЛОТАСИНИ Cu^{2+} ВА Fe^{3+} ИОНЛАРИ БИЛАН КОМПЛЕКС ҲОСИЛ ҚИЛИШНИ ТЕЗКОР СЕДИМЕНТАЦИЯ УСЛУБИ БИЛАН ТАДҚИҚ ҚИЛИШ

Аннотация

Полиметакрил кислотасини Cu^{2+} ва Fe^{3+} ионларини боғланиши тезкор седиментация услубида ўрганилган. Металл ионларини макро-молекулалар орасида нотекис тақсимланиши кўрсатилган. Бу тақсимланишнинг мувоза-натда бўлиши исботланган. Ҳосил бўладиган металл-полимер комплекслари-нинг таркиби аниқланган.

Калит сўзлар: тезкор седиментация услуби, полиметакрил кислотаси, металл ионлари, металл-полимер комплекслари, физик-кимёвий хоссалар.

RESEARCH BY THE METHOD OF RATE SEDIMENTATION OF THE COMPLEX FORMATION OF POLYMETHACRYLIC ACID WITH IONS Cu^{2+} AND Fe^{3+}

Abstract

The method of high-speed sedimentation was used to study the binding of Cu^{2+} and Fe^{3+} ions by polymethacrylic acid. It has been shown that polymethacrylic acid are unevenly distributed between macromolecules. The equilibrium of such a distribution has been proved. The composition of the resulting metal-polymer complexes has been determined.

Key words: method rate sedimentation, polymethacrylic acid, metal ions, metal-polymer complexes, physical and chemical properties.

Введение. За последние годы описано уже несколько систем, в которых связывание ионов металла с полимером имеет кооперативный характер [1,2]. В работах [3,4] показано, что такое связывание должно приводить к неравномерному распределению металла между макромолекулами. Это и было обнаружено для систем Cu^{2+} –поли-4-винилпиридин, Ni^{2+} –поли-4-винилпиридин и Cu^{2+} –поли-1-винил-1,2,4-триазол, то есть для комплексов металлов с полиоснованиями [3,4]. Интересно было установить, подчиняются ли этим же закономерностям комплексы металлов с поликислотами. Поэтому в настоящей работе исследовано образование комплексов полиметакриловой кислоты (ПМАК) с ионами Cu^{2+} и Fe^{3+} .

Методы исследований. ПМАК получали радикальной полимеризацией в бензоле при 70°C в токе азота. В качестве инициатора использовали диазоаминомасляную кислоту в количестве 0,05% от веса мономера. Фракционировали ПМАК по методике дробного осаждения из спиртового раствора в эфир [5]. В экспериментах использовали фракцию с $M_w = 180\,000$. Соли металлов $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ квалификации ч.д.а. использовали без дополнительной очистки. Концентрацию ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} в растворе определяли комплексометрическим методом [6].

Седиментационные эксперименты проводили на аналитической ультра-центрифуге «Beckman, Model E» со шпирен-оптикой и с ультрафиолетовой сканирующей системой ($\lambda = 380\text{ nm}$) при 20°.

Экспериментальная часть. В работе [4] явление неравномерного распределения металла между макромолекулами было обнаружено с помощью метода скоростной седиментации. Поэтому было естественно

исследовать наши системы таким же образом. На рисунке 1, а приведены седиментограммы растворов ПМАК в отсутствие металла и в присутствии разных количеств ионов Fe^{3+} . При всех концентрациях металла на седиментограммах виден один пик, площадь которого закономерно уменьшается с ростом концентрации Fe^{3+} (рисунок 1, б). Коэффициент седиментации при этом не меняется и остается равным коэффициенту седиментации свободной ПМАК. Причина уменьшения площади пиков может заключаться либо в уменьшении инкремента показателя преломления полимера при связывании с металлом, либо в неравномерном распределении Fe^{3+} между полимерными клубками и связывании части ПМАК в комплекс, седиментирующий быстрее, чем свободная ПМАК, но невидимый на седиментограмме.

Для выяснения истинной причины система была исследована методом ультрацентрифугирования с УФ сканирующей системой. Регистрацию оптической плотности в кювете проводили при $\lambda=380$ нм. Поглощение при этом длине волны обусловлено только комплексом Fe^{3+} – ПМАК; свободная ПМАК при этой длине волны не поглощает. На рисунке 2 представлены седиментограммы одного и того же раствора Fe^{3+} – ПМАК, полученные шлирен-методом и со сканирующей системой. Сопоставление этих данных свидетельствует о том, что в области кюветы, соответствующей пику на шлирен-седиментограммах, оптическая плотность при $\lambda=380$ нм равна нулю. Это означает, что пик на шлирен-седиментограммах с коэффициентом седиментации $4S$ соответствует практически свободной ПМАК. Поэтому уменьшение площади пика (рисунок 1, а) нельзя объяснить изменением инкремента показателя преломления. Следовательно, это уменьшение обусловлено неравномерным распределением ионов железа между макромолекулярными клубками, то есть наличием в растворе практически свободных клубков ПМАК и клубков, связанных с металлом.

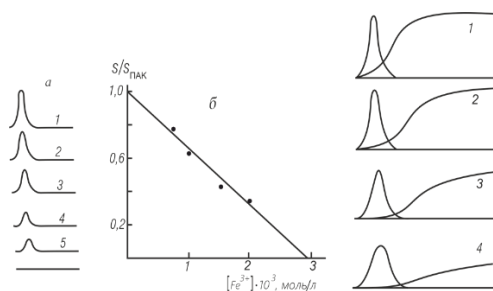


Рис.1. Седиментограммы растворов ПМАК в отсутствие (1) и в присутствии (2)-(5) различных количеств Fe^{3+} (время 60 мин) (а) зависимость отношения площадей пиков ПМАК на седиментограммах в присутствии и в отсутствие Fe^{3+} от концентрации Fe^{3+} (б). а: $[\text{Fe}^{3+}]:[\text{ПМАК}]=1:40$ (2); $1:30$ (3); $1:20$ (4); $1:15$ (5); б: $[\text{ПМАК}]=3 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Рис.2. Седиментограммы системы Fe^{3+} – ПМАК, полученные шлирен-методом и со сканирующей системой в различные моменты времени $t=12$ (1), 25 (2), 35 (3) и 46 мин (4); $[\text{ПМАК}]=3 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Из рис. 2 видно, что граница, соответствующая седиментации комплекса Fe^{3+} – ПМАК, очень размыта. Этот факт, а также большая величина коэффициента седиментации ($11S$ для наиболее медленно седиментирующих частиц) свидетельствует о том, что макромолекулы ПМАК, связавшие металл, образуют ассоциаты с широким распределением по макромолекулам. Такая полидисперсность комплекса и является причиной отсутствия соответствующего ему пика на шлирен-седиментограммах.

Спрямляя зависимость на рисунке 1, б и экстраполируя ее на ось абсцисс, можно определить, что пик свободной ПМАК исчезает при соотношении $[\text{ПМАК}]:[\text{Fe}^{3+}] \approx 10$. Линейность этой зависимости свидетельствует о том, что при увеличении концентрации железа в системе образуется комплекс одного и того же характеристического состава $1:10$.

На седиментограммах растворов ПМАК в присутствии разных количеств ионов меди (рисунок 3, а) виден, как в предыдущей системе, только один широкий пик. Однако по мере роста концентрации ионов Cu^{2+} его площадь остается постоянной, а коэффициент седиментации увеличивается (рисунок 3, б). Это позволяет сделать однозначный вывод о характере распределения металла между полимерными клубками: седиментограммы будут одинаковыми как при равномерном распределении меди между макромолекулами, так и в случае быстрого обмена медью между свободными и заполненными металлом молекулами полилиганда при неравномерном распределении металла.

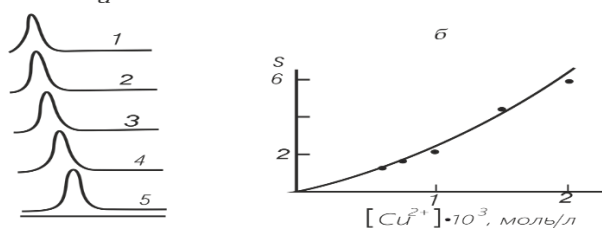


Рис.3. Седиментограммы растворов ПМАК в присутствии различных количеств Cu^{2+} (а) и зависимость коэффициента седиментации комплекса Cu^{2+} – ПМАК от концентрации Cu^{2+} (б). а: $[\text{Cu}^{2+}]:[\text{ПМАК}]=1:50$ (1); $1:40$ (2); $1:30$ (3); $1:20$ (4); $1:15$ (5); время 45 мин; б: $[\text{ПМАК}]=3 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Таким образом, метод скоростной седиментации позволил изучить распределение металла между макромолекулами для системы Fe^{3+} – ПМАК и Cu^{2+} – ПМАК.

Вид этих зависимостей полностью соответствует предложенной модели кооперативного связывания ионов металла на полимере [4]. Из рисунке 4 видно, что для системы Fe^{3+} – ПМАК (кривая 1) указанная зависимость

экстраполируется в начало координат, в то время как в системе Cu^{2+} – ПМАК (кривая 2) связывание меди на полимере начинается лишь по достижении некоторой «пороговой» концентрации металла в растворе. При дальнейшем увеличении концентрации введенной меди часть ионов Cu^{2+} , соответствующая «пороговой» концентрации, остается не связанной с полимером. Как показано в работе [3], это следствие меньшей устойчивости комплексов Cu^{2+} – ПМАК по сравнению с комплексами Fe^{3+} – ПМАК.

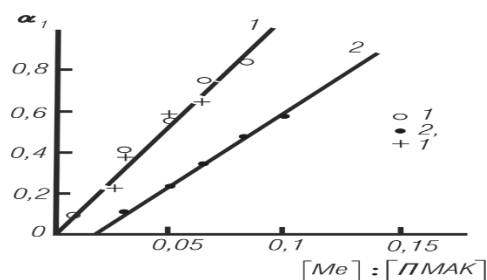


Рис. 4. Зависимость доли макромолекул во фракции комплекса от концентрации металла, рассчитанная по скоростной седиментации (1'): 1 – Fe^{3+} – ПМАК, 2 – Cu^{2+} – ПМАК; $[\text{ПМАК}] = 10^{-3}$ (1, 2) и $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л (1')

Из наклона прямых на рисунке 4 можно определить характеристические составы этих комплексов. Они равны соответственно 1:7 и 1:10. Обращает на себя внимание совпадение характеристических составов комплекса Fe^{3+} – ПМАК и Cu^{2+} – ПМАК. Такое совпадение свидетельствует о том, что неравномерное распределение металла в системе обусловлено свойствами отдельной макромолекулы, а ассоциация образующегося комплекса – вторичный процесс.

Выводы. Таким образом, можно считать установленным, что комплексообразование ионов меди и железа с ПМАК подчиняется тем же закономерностям, что и комплексообразование металлов с полиоснованиями [4]. При недостатке металла равновесным для этих систем является состояние, в котором часть макромолекул заполнена металлом, а часть остается практически свободной от него.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пацевич И.В., Огородников И.А., Жук Д.С. Физико-химические свойства полиметаллокомплексов d-металлов. Высокомолек. соед. Б, 2009, т. 21, № 11, -С. 803-805.
2. Strauss U.P., Begala A.J. Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints, 2008, v. 19, № 2, -P. 255-264.
3. Strauss U.P., Begala A.J. Biochemical properties of polymetal complexes. Advanced Chem. Soc., 2010, № 187, -P. 327-351.
4. Полинский А.С., Пшежецкий В.С., Кабанов В.А. Синтез полиметаллокомплексов на основе полиаминов. Докл. АН СССР, 2011, т. 256, № 1, -С. 129-137.
5. Nagata I., Okamoto Y. The use polymethacrylic acid as a metal carrier. Macromolecules. 2003, v. 16, № 5, p. 749.
6. Шварценбах Г.К., Флашка Г.С., Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 2010, -С. 239, 255.



УДК: 541.64:678.745.547.235

Dilfuza GAFUROVA,

National University of Uzbekistan

Head of the Department of Polymer Chemistry, Doctor of Chemical Sciences.

E-mail: d_gafurova@mail.ru

Dilbar SHAHIDOVA,

National University of Uzbekistan.

Associate Lecturer, PhD.

Mukhtar MUKHAMEDIEV,

National University of Uzbekistan,

Professor, doctor of chemical sciences.

Mirumid MIRAKBAROV,

Student of the Faculty of Chemistry, Moscow Research University "Higher School of Economics" (NUU HSE)

Based on the opinion of the professor of the National University of Uzbekistan, doctor of chemical sciences Smanova Z.

IODINE-CONTAINING ANTIBACTERIAL FIBROUS MATERIALS BASED ON NITRON

Abstract

The iodine complexes based on the ion-changing polyacrylonitrile fibrous materials were obtained and their bactericidal properties were investigated. The kinetics of iodine sorption by anion-changing materials and its desorption from the obtained iodine complexes was investigated. It was shown that desorption of iodine is determined by the nature of the functional groups of the sorbent and iodine content in it. The possibility of using of the obtained iodine complexes of the anion-changing materials as filter-materials for disinfection of water-supply sources was established.

Key words: polyacrylonitrile, sorbent, iodine complexes, filter-materials, microorganisms, disinfection of water.

ЙОДСОДЕРЖАЩИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НИТРОНА

Аннотация

Получены комплексы йода на основе ионообменных полиакрилонитрильных волокнистых материалов и исследованы их бактерицидные свойства. Исследована кинетика сорбции йода анионообменными материалами и его десорбции из полученных йодных комплексов. Показано, что десорбция йода определяется природой функциональных групп сорбента и содержанием в нем йода. Установлена возможность использования полученных йодных комплексов анионообменных материалов в качестве фильтрующих материалов для обеззараживания источников водоснабжения.

Ключевые слова: полиакрилонитрил, сорбент, йодные комплексы, фильтрующие материалы, микроорганизмы, обеззараживание воды.

НИТРОН АСОСИДА ЙОДНИ ЎЗ ИЧИГА ОЛГАН АНТИБАКТЕРИАЛ ТОЛАЛИ МАТЕРИАЛЛАР

Аннотация

Ион алмашинувчи полиакрилонитрил толали материаллар асосида йод комплекслари олинди ва уларнинг бактерицид хусусиятлари ўрганилди. Йодни анион алмашинувчи материаллар билан сорбциялаш ва олинган йод комплексларидан унинг десорбцияси кинетикаси ўрганилди. Йоднинг десорбцияси сорбентнинг функционал гуруҳлари ва ундаги йод миқдори билан белгиланади. Олинган анион алмашинувчи материалларнинг йод комплексларидан сув таъминоти манбаларини зарарсизлантириш учун филтр-материал сифатида фойдаланиш имконияти яратилди.

Калит сўзлар: полиакрилонитрил, сорбент, йод комплекслари, филтр-материаллар, микроорганизмлар, сувни зарарсизлантириш.

Introduction. The high degree of biological and chemical contamination of surface water and other sources of centralized water supply leads to the deterioration of the drinking water indicators and makes it unsafe. According to the World Healthcare Organization, a major part of all infectious diseases in the world are due to the usage of polluted water [1]. Untreated water, especially when it is consumed drinking water from natural reservoirs, becomes a carrier of infection, a source of severe massive illness. The water factor is one of the main reasons of the spread of cholera, hepatitis, typhoid fever, and other diseases. In addition, the quality of the of drinking water provided to the population depends on the state of the water supply sources, sanitary condition surface water bodies of underground sources, which are deteriorated as a result of technological pollution. An important problem in water treatment is the disinfection of the water from microorganisms, which cause dangerous diseases. Today various disinfectants such as chlorine, sodium hypochlorite are mainly applied for this purpose. However, most disinfectants while acting with organic substances dissolved in water, can form toxic substances that negatively affect the organism.

At the same time, it is known that linking bactericidal agents to polymers elongates the period of their actions and reduces their toxic properties. Complexes of iodine with polyvinylpyrrolidone (PVP) and polyvinyl alcohol are all-known antiseptic drugs. These complexes are water-soluble and are used like aqueous solutions or ointments in the medicine as antimicrobial disinfectants. Of particular interest is that strongly basic iodine-containing anion exchangers can be used as new

polymeric bactericide materials intended for disinfection drinking water from microorganisms in portable stand-alone water purifiers [2]. For this purpose, iodine complexes were obtained by the reaction of the strongly basic anion exchanger AB-17-8 in chloride form with iodine solution in KI [3].

However, iodine-containing granular sorbents have several disadvantages, such as low specific surface, different pore volume and long-term diffusion of ions. Therefore, fibrous materials formed from the mixtures of fine-grained ion exchangers and polyacrylonitrile (PAN) are used for anion exchange [4]. Bactericidal activity of such materials is in the release of biologically active substances (BAS) from the polymer by the following scheme: $(BAS)_n \rightleftharpoons (BAS)_{n-1} + BAS$ where $(BAS)_n$ is an oligomeric bactericidal substrate; n is the number of its units.

One of the main properties of this system is the gradual release of BAS what gives a perspective for the design of the controlled release system where the BAS is slowly released over time so that concentration oscillations are negligible.

This work is aimed at the solving of rational usage of water issue, which is achieved in the application of new fibrous filter materials based on chemical resistant synthetic fibers. These fibrous sorbents have high porosity, sorption capacity and selectivity with respect to reagents. Obtained fibrous sorbents based on the polyacrylonitrile polymers have cation exchange, anion exchange and complexing abilities [5],[6]. The formation of complexes by the obtained sorbents with halogens [7] also will allow the development of bactericidal filter materials for the disinfection of drinking water from microorganisms which cause especially dangerous diseases in humans.

In this regard, we have studied the complex formation of synthesized sorbents with iodine. These sorbents were obtained by modification of the PAN with hexamethylenediamine (SMA-1), hydroxylamine (SMA-2) and hydrazine (SMA-3).

Experiment. Complexation of iodine with modified PAN was studied by the static method. Therefore the polymer material, which was preliminarily swollen in the KI solution, was placed in the iodine solution in 4% KI and the iodine concentration in the solution was measured after certain time intervals. The iodine concentration was determined by the photocolometric method at $\lambda = 440$ nm. Experimental studies were carried out to clarify the bactericidal properties of the fibers passing artificially infected microbes in the tap water through them. As microbes used E. coli, murine typhus salmonella and causative agent paratyphoid. Experimental studies of antimicrobial activity of the samples were performed at the Institute of Sanitation, Hygiene, and occupational diseases under MH RUz.

Results and discussion. Kinetic curves of the complex formation of iodine with the sorbents SMA-1, SMA-2 and SMA-3 are shown on the Figure 1, 2. Fig. 1 shows that the saturation of the sorbent with iodine in the initial steps is achieved very fast, then the process slows down and an asymptote is observed. Moreover, the capacity of sorbents for I₂ does not depend only on the time of contact, but also on the nature of functional groups in the sorbent, as well as on the temperature of the process (Fig. 2). Iodine binding mechanism as shown in works [8],[9], proceeds due to ion exchange, I⁻ to I₃⁻. Iodine-containing fiber SMA-2 (23% of iodine) was used as a bactericidal fiber.

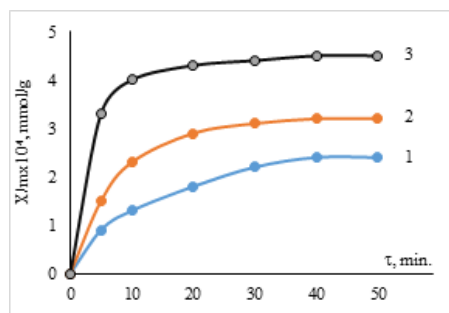


Fig. 1. Kinetic curves of the iodine sorption by the fibrous sorbents SMA-3 (1), SMA-1 (2) and SMA-2 (3) at the temperature 400C. [J₂]=25 mg-equiv/l.

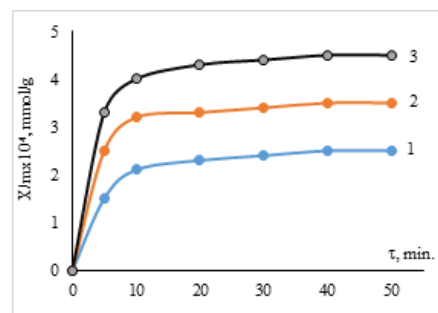


Fig. 2. Iodine sorption by SMA-2 sorbent at temperatures 200C (1), 300C (2) and 400C (3). [J₂]=25 mg-equiv/l.

It is known that for the manifestation of bactericidal properties of iodine-containing materials are necessary gradual release of iodine into the disinfected object [10],[11],[12]. Therefore, to clarify the possibilities of using fibrous materials to create bactericidal medical dressings, the desorption of iodine from obtained polymer complexes was studied with distilled water under dynamic conditions. The iodine content in the solution was analyzed by the spectrophotometric method. Fig. 3 shows the dependence of the concentration of leached iodine from the volume of the passed eluate from iodine sorbent complexes. The transmission speed of water through the sorbent was 25-30 ml per minute.

As it is seen in the Fig. 3, with continuous transmission of the distilled water through the layer of iodine-containing fibrous materials SMA-1 and SMA-2 a gradual decrease in the iodine concentration until its remaining constant in water is observed and after passing 40 liters of water. In the case of iodine desorption from the SMA-3 destruction of unstable polyiodide anions is observed accompanied by the release of the increased amount of iodine.

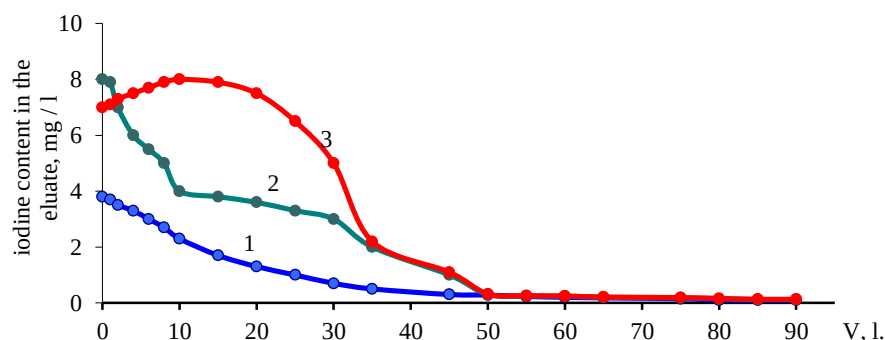


Fig. 3. Iodine concentration in distilled water vs volume of the water passed through the layer of sorbents SMA-1 (1), SMA-2 (2) and SMA-3 (3). Iodine content in the sorbents is 3 mg-equiv/g, diameter of the layer 2 cm, fiber mass 5 g, layer height 15 cm, $T=25^{\circ}\text{C}$.

A characteristic feature of the release of iodine from materials is a jump in iodine concentration after a break in water supply (fig. 4).

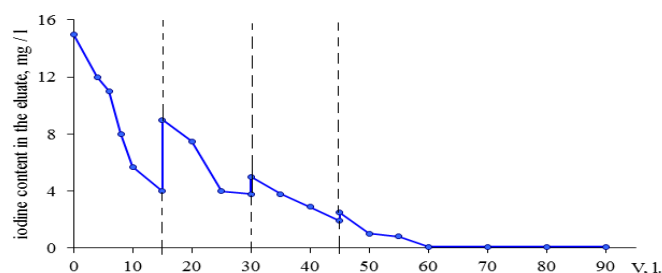


Fig. 4. Iodine concentration in distilled water vs volume of the water passed through the layer of the SMA-3 iodine-containing sorbent with 10-12 h elution breaks.

The maxima on the curves correspond to the samples taken after a 12-hour elution break. Apparently, the water in the column, when the elution is stopped for 12 hours, continues to desorb iodine in static conditions, which leads to an increase in the concentration of iodine in the eluate taken for the sample immediately after elution.

In the UV spectra of the eluates obtained after passing water through the iodide complex with high content of iodine (3 mg-eq/g) two peaks at 360 and 208 nm were observed corresponding to molecular iodine and iodide-ions, and at low iodine content (1mEq/g) one maximum at 208 nm was observed, which indicates the presence of iodide-ions, apparently formed during the hydrolysis of leached molecular iodine.

From the data shown in Fig. 4 and 5 it is seen that the amount of desorbed iodine and the rate of the iodine release highly depends on the nature of functional groups of the initial anion exchangers used for complexation. In the case of SMA-1, which is strongly basic sorbent, release of the iodine occurs more evenly and in the smaller quantities, rather than when slightly alkaline sorbents SMA-2 and SMA-3 are used. The reason of the observed effect is the different iodine binding strength by the sorbents.

Moreover, the sanitary-hygienic properties of the sorbents and their complexes with iodine were studied to identify the possibility of creating water purification systems from the microorganisms. For this purpose, the samples were placed into a glass column and dechlorinated tap water of Tashkent city was passed with the rate 1 ml / min. The quality of the original dechlorinated tap water was taken as a reference. Filtration of the contaminated water through the fiber provides an improvement in its sanitary bacteriological quality, which is indicated from the total viable count (TVC) in 1 ml of water and coli-index. The data represented in the Table 1 shows good bactericidal properties of the fibers.

Table 1

Results of an experiment on studying bactericidal properties.

Research objects	Total microbe number per 1 ml	Coliform index	Salmonella
Tap water. Infection dose 1000 cells/1 l	17	920	-
After filtration through fiber	4	3	-
Infection dose 10000 cells/1 l	24	13000	-
After filtration through fiber	2	4	0
Salmonella contaminated water 50 cells/1 ml	-	-	40
After filtration through fiber	-	-	no growth observed

In the tables 2, 3 it is shown that organoleptic and sanitary chemical indicators of the water, passed through sorbents, do not exceed the established standards, and have no difference with the reference indicators. At the same time, it is noticeable that after the sorption of iodine by the sorbents (here iodine content reached 68%) in the filtrate there is a taste and an odor of the iodine with the 3 points intensity and its yellow color. Although, it should be noted that the complexes of iodine with the sorbents negatively affect some sanitary chemical indicators of water quality. In particular, its ability to oxidation (AO) increases to 9,8-14 mg O₂/l.

Table 2

Organoleptic indicators of the quality of the filtrate after passing through the original sorbents and their complexes with iodine

Sorbent, complex	color	Odor, intensity	Transparency, cm	Taste of the water, points
SMA-2	Colorless	0	30	2
SMA-3	Colorless	0	30	2
SMA-1	Colorless	0	30	2
[SMA-2]I ₂	Yellow	3	30	3
[SMA-3]I ₂	Yellow	3	30	3
[SMA-1]I ₂	Light-yellow	3	30	3
Layout-1	Colorless	0	30	0
Layout -2	Colorless	0	30	0
Reference point	Colorless	0	30	1

Table 3

Sanitary and chemical indicators of the quality of the filtrate after passing through sorbents and their complexes with iodine.

Sorbent, complex	Ammonia, mg/l	Nitrites, mg/l	Nitrates, mg/l	Alkalinity, mg-eq/l	Total hardness, mg-eq/l	Oxidizability, mg O ₂ /l
SMA-2	0.01	0.002	0	1.7	4.0	0.52
SMA-3	0	0.001	0	1.9	5.0	0.44
SMA-1	0	0.002	0	1.7	4.8	0.48
[SMA-2]I ₂	0	0.002	0	1.6	4.0	10.0
[SMA-3]I ₂	0.05	0.006	0	1.7	4.8	14.0
[SMA-1]I ₂	0	0.003	1.8	1.6	4.0	9.8
Layout-1	0.04	0.001	1.2	1.8	3.7	2.0–5.0
Layout-2	0.03	0.001	1.3	2.0	4.0	0.36
Reference point	0	0.001	2.0	2	4.2	0.56

Table 4

Results of bacteriological studies of the quality of water artificially contaminated with E. coli culture after filtering it through models

Layout	E.coli		S. Paratyphi B	
	10 u*	100 u.	10 u.	100 u.
1	<3	<3	<3	<3
2	<3	<3	0	0
Reference point	10	96	11	102

(*“u” means the units of concentration of cells)

As it was already noted above, the reason of the appearance of AO in water is the existence of the excess of the iodine-ions in the filtrate. Considering the above information, complexes with low iodine content, (iodine content was reduced from 68 to 23%) were prepared for further experiments. Furthermore, columns were equipped with the special protection, which consists of the original sorbents and activated carbon (AC). This protection allows to reduce the iodine concentration in filtrate (Fig. 5, a). The layout is a glass column, which is filled with the fibrous iodine-containing sorbent. The original sorbent and AC were used as a sorbent for the iodine absorption. Today many types of stand-alone water purifiers (SWAPs) are known

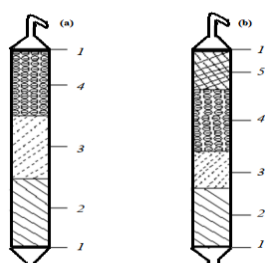


Fig. 5. Scheme of columns for water disinfection. (a) layout-1; (b) layout-2. (1) purified nitron4 (2) SMA-2 ionite - iodine complex; (3) SMA-2 ionite; (4) BAS; (5) silver-containing ionite.

[13],[14],[15],[16],[17],[18]. For instance, there are reagent-free, reagent- needed, and combined type SWAPs, but latter type devices found to be the most efficient. Firstly, water is disinfected by the iodine, chemical disinfectant. Then the sorption of the iodine excess amount, which did not react with the microorganisms, occurs up to the safe norms of iodine. In this stage, the sorption of other dangerous chemical impurities takes place as well.

Sanitary-hygienic research with the layout-1 showed that after the filtrate was passed through these complexes, its AO decreased from 9-14 to 2-5 mg O₂/l. The most effective ones are the complexes based on the sorbents SMA-1 and SMA-2; complexes based on the sorbent SMA-3 showed lower bactericidal activity. However, the supplying of the system with the

special protection could not completely remove AO filtrate. Therefore, as a protection to reduce the concentration of the iodine in the filtrate to the required value and thus creating conditions for the functioning of the water disinfection system a silver-containing cation exchanger based on the polyacrylonitrile fiber with carboxylic strong and amine groups was developed (layout-2), which has the capacity to silver ions 70 mg/g.

It turned out that there is no notable difference between sanitary-hygienic properties of the layout-2 and the reference and that the AO of the filtrate is only 0,36 mg O₂/l.

Additionally, results of the bacteriological studies of the quality of the water, which was artificially polluted with the *E. coli* cultures, after filtration it through layouts became very successful, what is observed in the negligible difference of the sample with the reference.

Thus, from the above, it can be seen that sanitary, hygienic and bactericidal properties of water passed through the layout-2 fully match with the criteria "Drinking water".

The layout-2 belongs to the category of the daily combined SWAPs. Disinfection process of the drinking water is represented as a chemical process of the interaction of the iodine molecules or iodide-ions with subcellular molecular structures with the next inactivation of microorganisms. To solve the issues of introduction of the daily SWAPs to the exploitation it is necessary to determine the validity of the layout, to realize structural and technical work, establish fields of application of the device (tap water, groundwater, surface water or other water reservoirs).

REFERENCES

1. World Health Organization. Water, S. and H. T. Emerging issues in water and infectious disease. 24 (2003).
2. Shanbrom, E. Enhanced iodine treatment of drinking water. (2003).
3. Gutsanu, V. Iodide Ions Sorption on Polymer AV-17(Cl) and Sorbent AV-17(Bi). Chem. J. Mold. 9, 90–98 (2014).
4. Tarchigina N. I., Artemov A. V., K. V. I. Russ. J. Phys. Chem. A 60, 1265–1269 (1986).
5. Jassal, M., Bhowmick, S., Sengupta, S., Patra, P. K. & Walker, D. I. Hydrolyzed poly(acrylonitrile) electrospun ion-exchange fibers. Environ. Eng. Sci. 31, 288–299 (2014).
6. Zhang, S., Chen, S., Zhang, Q., Li, P. & Yuan, C. Preparation and characterization of an ion exchanger based on semi-carbonized polyacrylonitrile fiber. React. Funct. Polym. 68, 891–898 (2008).
7. Yalala, B. N. Ion Exchange Resins and Functional Fibres : A Comparative Bongani Ndhlovu Yalala BSc Hons (Applied Chemistry) NUST. (UNIVERSITY OF THE WESTERN CAPE, 2009).
8. Moulay, S. Molecular iodine/polymer complexes. J. Polym. Eng. 33, 389–443 (2013).
9. Moulay*, S. Macromolecule/Polymer-Iodine Complexes: An Update. Recent Innovations in Chemical Engineering vol. 12 174–233 (2019).
10. Chernov'yants, M. S., Burykin, I. V., Pisanov, R. V & Shalu, O. A. Synthesis and antimicrobial activity of poly(N-methyl-4-vinylpyridinium triiodide). Pharm. Chem. J. 44, 61–63 (2010).
11. Lachapelle, J. M. et al. Antiseptics in the era of bacterial resistance: A focus on povidone iodine. Clin. Pract. 10, 579–592 (2013).
12. Maillard, J.-Y., Kampf, G. & Cooper, R. Antimicrobial stewardship of antiseptics that are pertinent to wounds: the need for a united approach. JAC-Antimicrobial Resist. 3, (2021).
13. Sapurina, I. Y., Shishov, M. A. & Ivanova, V. T. Sorbents for water purification based on conjugated polymers. Russ. Chem. Rev. 89, 1115–1131 (2020).
14. Yu, C. & Han, X. Adsorbent Material Used In Water Treatment-A Review. in 290–293 (2015). doi:10.2991/iwmecs-15.2015.55.
15. Zhuravlev, I. Sorption Membranes and Filter for Water Purification and Disinfection in Outdoor Conditions. Colloids and Interfaces 3, 35 (2019).
16. Chatterjee, S., Mukherjee, M. & De, S. Groundwater defluoridation and disinfection using carbonized bone meal impregnated polysulfone mixed matrix hollow-fiber membranes. J. Water Process Eng. 33, 101002 (2020).
17. Gafurova, D. A., Khakimzhanov, B. S., Mukhamediev, M. G. & Musaev, U. N. Sorption of Cr(VI) on the Anion-Exchange Fibrous Material Based on Nitron. Russ. J. Appl. Chem. 75, 71–74 (2002).
18. Rahi, M. A. et al. Biochemical performance modelling of non-vegetated and vegetated vertical subsurface-flow constructed wetlands treating municipal wastewater in hot and dry climate. J. Water Process Eng. 33, 101003 (2020).



УЎТ: 547.458., 547.29, 541.6

Илхом ҒОЙИБНАЗАРОВ,
Полимерлар кимёси ва физикаси институти кичик илмий ходим
E-mail: igoyibnazarov@bk.ru

Шерзод ЙУЛДАШЕВ,
Полимерлар кимёси ва физикаси институти т.ф.н. PhD
E-mail: sherzodbek_y@mail.ru

Абдушукур САРИМСОҚОВ,
Полимерлар кимёси ва физикаси институти т.ф.д проф
E-mail: sarimsakov1948@mail.ru

Хамдам АКБАРОВ,
Ўзбекистон Миллий университети к.ф.д проф
E-mail: h.akbarov@nuu.uz

Бахтиёр САГДУЛЛАЕВ,
Ўзбекистон Миллий университети к.ф.д доц
E-mail: Sagdullayev@mail.ru

Ахрор ЯРҚУЛОВ,
Ўзбекистон Миллий университети к.ф.д
E-mail: yarkulov@nuu.uz

ЎЗМУ к.ф.д Махкамов М.А. тақризи асосида

ТЕХНИК ВА ТОЗАЛАНГАН НАТРИЙКАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗАНИНГ ТЕРМОДИНАМИК ХОССАЛАРИ

Аннотация

Ушбу мақолада анъанавий ва кислотали усулларда тозаланган техник Na-КМЦ намуналарининг термодинамик ва физик-кимёвий хоссалари ўрганилди. Техник ва тозаланган Na-КМЦ намуналарининг термодинамик параметрлари эритувчи буғларини сорбция қилиш орқали тадқиқ қилинди. Термодинамик хоссалари асосида полимер-эритувчи табиати ўрганилди. Бир хил алмашилиш ва полимерланиш даражасига эга бўлган техник ва тозаланган Na-КМЦ макромолекуларининг Гиббс энергияси ҳисоблаб топилди.

Калит сўзлар: Техник, тозаланган Na-КМЦ, термодинамика, изотерма, сорбция, Гиббс-Дюгем формуласи, Гиббс энергияси, БЭТ назарияси.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕХНИЧЕСКОЙ И ОЧИЩЕННОЙ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ НАТРИЯ

Аннотация

В данной работе изучены термодинамические и физико-химические свойства образцов технического Na-КМЦ, очищенного традиционным и кислотным методами. Термодинамические параметры технических и очищенных образцов Na-КМЦ исследованы методом сорбции паров растворителей. Природа полимера-растворителя была изучена на основе термодинамических свойств. Рассчитана энергия Гиббса технических и очищенных макромолекул Na-КМЦ с одинаковой степенью обмена и полимеризации.

Ключевые слова: технический, очищенный Na-КМЦ, термодинамика, изотерма, сорбция, формула Гиббса-Дугема, энергия Гиббса, теория БЭТ.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF TECHNICAL AND PURIFIED SODIUM CARBOXYMETHYLCELLULOSE

Abstract

In this paper, the thermodynamic and physicochemical properties of samples of technical Na-CMC purified by conventional and acid methods were studied. The thermodynamic parameters of technical and purified Na-CMC samples were investigated by sorption of solvent vapors. The nature of the polymer-solvent was studied on the basis of thermodynamic properties. The Gibbs energy of technical and purified Na-CMC macromolecules with the same degree of exchange and polymerization was calculated.

Key words: Technical, refined Na-CMC, thermodynamics, isotherm, sorption, Gibbs-Dugem formula, Gibbs energy, BET theory.

Кириш. Ҳозирги кунда табиий полимерлардан озик-овқат ва фармацевтика соҳаларида кенг қўлланиб келинмоқда. Табиий полимерлардан олинган натрийкарбоксиметилцеллюлоза(Na-КМЦ) ҳам организм учун зарарли таъсир қилмайди ва экологик жиҳатдан тоза маҳсулот ҳисобланади. Na-КМЦ ишлаб чиқариш бугунги кунда кимё саноатининг муҳим ва йирик бўғинларидан бири ҳисобланади. Чунки Na-КМЦ целлюлозанинг энг кенг тарқалган ва кўп микдорда ишлаб чиқариладиган оддий эфирларидандир. Ҳозирги кунда Na-КМЦ жуда кўп соҳаларда ва турли мақсадларда кенг доирада қўлланилади, жумладан нефт-кимё саноати, қурилиш саноати, қишлоқ хўжалиги тармоқлари, тўқимачилик саноати озик-овқат ва бошқа кўплаб соҳаларда қўлланиб келмоқда.

Мавзуга оид адабиётларнинг таҳлили (Literature review). Ҳозирги кунда целлюлоза ва унинг эфирлари асосида олинган материаллар кўплаб соҳаларда қўлланиб келинмоқда. Хусусан табиатда ва тирик организмда осон парчаланадиган янги хоссага эга бўлган композитларни яратиш полимерлар кимёсининг асосий ва долзарб вазибаларидан биридир [1].

Na-КМЦ намуналарининг ва Na-КМЦ-МФО интерполимер комплекснинг сорбцион хоссалари ўрганилди. Интерполимер комплекснинг сорбцион хоссаси Na-КМЦ намуналарининг сорбцион хоссасига нисбатан кичиклиги аниқланди. Буни поликомплекс сиқилиши ҳамда молекулалараро ҳосил бўладиган водород, ион боғланишлар таъсири орқали тушинтириш мумкин [2].

Полимерлар орасидаги термодинамик яқинлик $\Delta\mu$, таркибий қисмларининг кимёвий потенциалдаги ўзгаришлар, аралаштиришнинг Гиббс энергияси ΔG , Флори - Хаггинс ўзаро таъсир параметрлари χ аниқланди [3].

Чексиз суюлтиришда тескари газ хроматографияси ёрдамида полимерларнинг сирт энергиясининг тарқалишини ўқиди, полимернинг сирт юзасининг эркин энергияси ва адсорбция энергияси ҳисоблаб топилди. Na-КМЦ намуналарининг юзасига адсорбцияланган кутбсиз органик моддалар алканлар, кутбли эритувчиларнинг юзада сақланиш ҳажмлари (V_n) тескари газ хроматографияси усули билан 4 хил 313,15 К, 323,15 К, 333,15 К ҳароратларда текшириб қўрилди. Na-КМЦ намуналарининг сирт юзасининг эркин энергияси Доррис-Грей, Доррис-Грей-Хаами, Ван-дер-Ваалс, Редлих-Квон, Киселева каби олимларнинг геометрик, цилиндрик, сферик ва Хаами моделлари ёрдамида ўрганилди [4].

Na-КМЦ таркибида карбоксил группалар борлиги сабабли полиэлектрولит хоссасини намаён қилади. Сувда эрувчан ацетил целлюлоза ва Na-КМЦ макромолекуласи механик аралашмасининг термодинамик хоссаси ўрганилганда эритмадаги Na-КМЦ миқдорида боғлиқ ҳолда ўзгариб бориши аниқланди. Эритмада Na-КМЦ намуналарининг миқдори 70-80 % бўлган ҳолда сорбцион хоссанинг ошганини кўришимиз мумкин. Буни Na-КМЦ таркибидаги функционал группаларнинг кутбли молекулалар билан ўзаро таъсирининг юқорилиги билан тушинтирилади [5].

Тадқиқот методологияси (Research Methodology). Тозаланган Na-КМЦ намуналари ҳозирги кунда анъанавий ва кислотали усуллардан фойдаланган ҳолда техник Na-КМЦ намуналаридан олинмоқда.

Анъанавий тозалаш усули маҳаллий органик эритувчилар ёрдамида амалга оширилади. Техник Na-КМЦ намуналарини анъанавий усулда тозалаш жараёни этил спиртнинг 70 % ли сувли эритмаси билан бир неча бор ювишга асосланган. Бу жараён намуна таркибидаги хлор ионларидан тўлиқ тозалангунча давом этади. Намуналарнинг тозаланганлиги 0,1 мол/л кумуш нитрат эритмаси ёрдамида текширилади.

Кислотали усул билан тозалаш жараёни техник Na-КМЦ намуналарини 20 % ли сульфат кислота эритмаси билан 2 саот давомида ишлов бериш орқали сувда эримайдиган H-КМЦ шаклига ўтказишга асосланган. Олинган H-КМЦ намуналари сувда эримаганлиги сабабли дистилланган сув билан бир неча бор ювилади. Тозаланган H-КМЦ намуналари нам ҳолда ишқорнинг 6 % ли спирттаги эритмаси ёрдамида сувда эрувчан Na-КМЦ кўринишига ўтказилади. Техник ва тозаланган Na-КМЦ намуналарининг сорбцион хоссалари асосида термодинамик параметрлар тадқиқ қилинди. Тажрибалар давомида полимер-эритувчининг ўзаро таъсири Na-КМЦ намуналарининг сув бўғларини сорбция қилишга асосланган бўлиб тажрибалар юқори вакуумли шароитда олиб борилди. Полимернинг сорбат молекулаларининг адсорбция қилган миқдори қуйидаги формула асосида ҳисоблаб топилди.

$$g_{\text{куруқ}} = g_{\text{нам}} - \left(\frac{r \Delta h_0}{1000} \right) \quad (1)$$

Бу ерда:

$g_{\text{куруқ}}$ – сорбциядан кейинги полимер массаси

$g_{\text{нам}}$ – сорбциядан аввалги полимер массаси

r – пружинанинг сезгирлиги мм/мг

Δh_0 – катетометр кўрсаткичлари фарқи сорбциядан кейин ва олдин

Сорбат, яъни полимерга сорбцияланган сув бўғлари миқдорини аниқлаш учун, ҳар бир намунани ўлчаш жараёнида константа аниқланади:

$$K = r / g \cdot 1000 \quad (2)$$

K – пружинани 1 мм га узайтириш учун сорбцияланадиган бўғнинг фоиз миқдори.

Сорбция фоизи ҳар бир босим учун қуйидаги тенглама бўйича топилади:

$$\% C = K \Delta h \quad (3)$$

Бу ерда:

Δh – юқори вакуумда катетометрда чиққан кўрсаткич ва фойдаланилган сорбатнинг мувозанат ҳолатидаги P_i/P_{i0} кўрсаткичлар фарқи.

P_i – сорбцион ўлчашдаги сорбатнинг бўғ босими

P_{i0} – сорбатнинг тўйинган бўғ босими.

Полимер эритмадаги эритувчининг бўғ босимини ўлчаш учун қуйидаги боғлиқлик асосида график чизилади:

$$X/M = f(P_i/P_{i0}) \quad (4)$$

Қуйидаги боғлиқлик асосида эритувчининг кимёвий потенциали ҳисоблаб топилади:

$$\Delta \mu_1 = RT/M_r \ln \left(\frac{P_i}{P_{i0}} \right) \quad (5)$$

Полимернинг айна температурадаги кимёвий потенциали ($\Delta \mu_2$) ва эритувчининг айна температурадаги кимёвий потенциали ($\Delta \mu_{i0}$) бир-биридан фарқ қилади. Икки компонентли системаларда полимернинг кимёвий потенциали эритувчи молекулаларининг кимёвий ($\Delta \mu_{i0}$) потенциалдан фойдаланиб Гиббс-Дюгем тенгламаси ёрдамида ҳисоблаб топилади.

$$\Delta \mu_2 = - \int_0^{\infty} \omega_1 / \omega_2 (d \Delta \mu_1) \quad (6)$$

Олинган натижалар асосида полимернинг эркин аралашуш энергияси (Δg_m) ҳисоблаб топилади.

$$\Delta g_m = \Delta \mu_1 \omega_1 + \Delta \mu_2 \omega_2 \quad (7)$$

Полимернинг эркин аралашуш энергияси (Δg_m) қиймати барча босимларда аниқланади. Полимернинг эркин аралашуш энергияси ва полимер эритмасидаги полимернинг масса улуши асосида график чизилади.

$$\Delta g_m = f(\omega_2) \quad (8)$$

Олинган график асосида Гиббс энергиясининг (ΔG_i) қиймати топилади.

Таҳлил ва натижалар (Analysis and results). Техник ва тозаланган Na-KMЦ намуналарининг сорбцион хоссасидан полимернинг кимёвий потенциали, Гиббс энергияси, микро, мезо, макроғоваклар тузилиши, уларнинг радиуси, солиштира юзаси, монокават сифими, тўйиниш ҳажми, полимер ва сувнинг ўзаро таъсири, полимернинг ўртача эркин аралашуш энергияси аниқланди.

1-жадвал

Техник ва тозаланган КМЦ намуналарнинг сорбцион хоссалари

Намуна	Техник Na-KMЦ	Тозаланган Na-KMЦ	
Нисбий буғ босим %		Сорбция, %	
		Спиртда	Кислотада
12,5	0,033426	0,00585	0,000323028
25	0,052182	0,019494	0,017946
37,5	0,082458	0,040932	0,041022
50	0,09882	0,060426	0,06282
62,5	0,21924	0,08577	0,097434
75	0,25182	0,117936	0,142308
87,5	0,30906	0,153018	0,174366
99	0,3744	0,19314	0,24102

1-жадвалда техник ва тозаланган Na-KMЦ намуналарининг сорбцион хоссалари келтирилган. Техник намуналар таркибда қўшимча сифатида минерал тузлар бўлганлиги сабабли сорбцион хоссаси тозаланган намуналарнинг сорбцион хоссасидан юқори бўлмоқда. Турли усулларда тозаланган Na-KMЦ намуналарининг тозалик даражаси юқори бўлганлиги сабабли сорбцион хоссаси бир-бирига яқин бўлмоқда.

2-жадвал

Техник ва тозаланган КМЦ намуналарининг капилляр-ғовак тузилиши

№	Кўрсаткичлар	Техник Na-KMЦ	Тозаланган Na-KMЦ	
			Спиртда	Кислотада
1	X/м, г/г	3,3426	0,585	0,323
2	S см ² /г	166,92	65,09	67,15
3	W ₀ см ³ /г	1,421406	0,6765	0,7772
4	r _k А ₀	44,9	59,3	71,8
5	W _{мезо} см ³ /г	0,15	0,08	0,11
6	W(мик) см ³ /г	0,222	0,117	0,13
7	am ммол/г	2,567	1,001	1,033
8	VS см ³ /г	0,374	0,193	0,24

X/м—сорбентга ютилган сорбтивнинг миқдори см³/г;

S—сорбентнинг ютилиш юзаси см²/г;

W₀—сорбентнинг бутун ҳажмига ютилган миқдори см³/г;

r_k—капилляр радиус А₀;

W_{мезо} \ —микроғовак сифими см³/г;

W(мик) —мезоғовак сифими см³/г;

am—монокаватлар сифими см³/г;

VS —тўйиниш ҳажми см³/г;

Техник Na-KMЦ макромолекуласини тозалаш жараёнида эритувчи молекулалари билан таъсирлашадиган моддалар миқдори камайган натижада тозаланган Na-KMЦ намуналарининг адсорбцион юзаси, монокаватлар сифими, микро ва мезокаватлар сифими камаймоқда.

Техник ва тозаланган Na-KMЦ намуналарининг сорбцион хоссаси Браунаур, Эммет, Тэллер назариясини орқали тушинтирилади. Ушбу назария қуйидагича таърифланади:

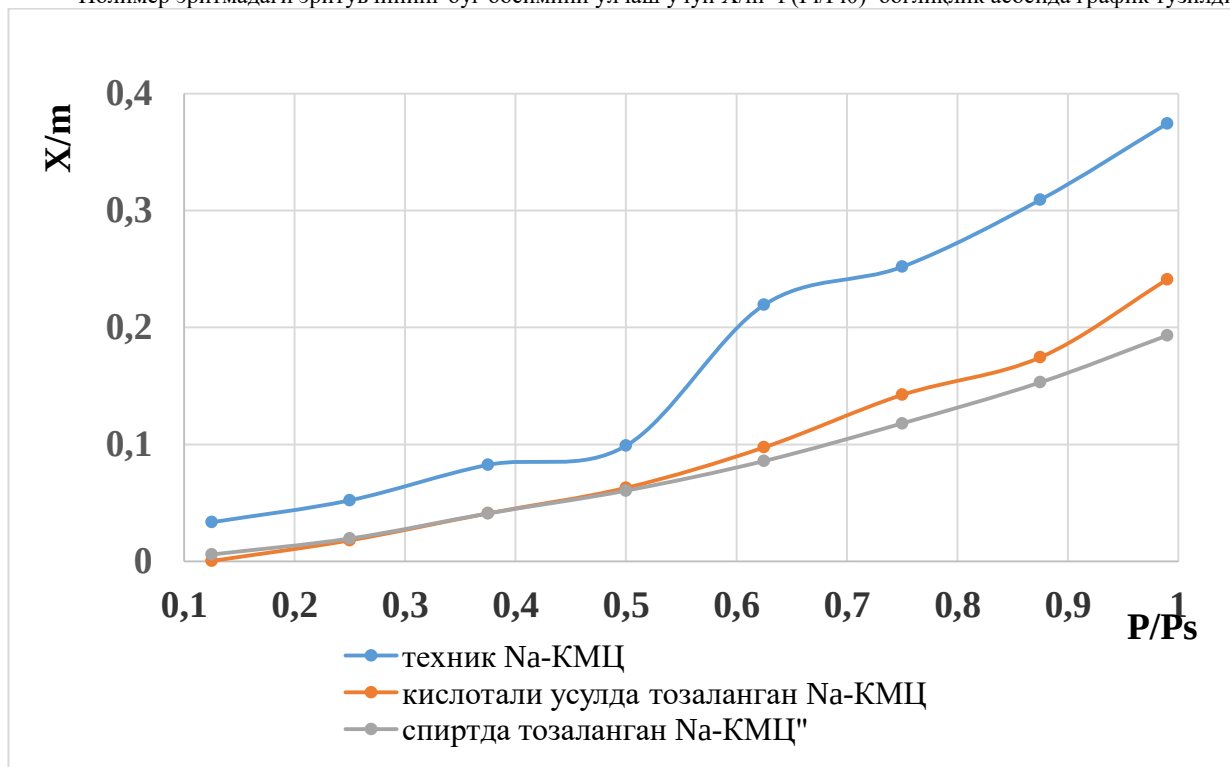
Адсорбент сиртида энергетик жиҳатдан бир хил қийматга эга бўлган ва адсорбтив молекулаларини тутиб тура оладиган актив марказлар бор.

Адсорбент сиртига адсорбланган молекулалар бир-бирига ҳеч қандай таъсир кўрсатмайди.

Молекулалари адсорбент-адсорбциянинг молекулалараро ўзаро таъсири натижасида адсорбент юзасида молекулаларнинг ўзаро таъсири натижасида адсорбцияланади. Биринчи адсорбцион қатламнинг ҳар бир адсорбланган молекуласи, ўз навбатида, иккинчи қатлам молекулаларининг адсорбция маркази бўлиши мумкин ва ҳоказо. Шундай қилиб, иккинчи ва ундан кейинги сорбция қатламлари ҳосил бўлади.

Биринчи қатламдаги адсорбция иссиқлиги адсорбция-адсорбент ўзаро таъсири, кейинги барча қатламларда адсорбция - адсорбция ўзаро таъсири орқали аниқланади.

Полимер эритмадаги эритувчининг буғ босимини ўлчаш учун $X/m=f(P_i/P_{i0})$ боғлиқлик асосида график тузилди.

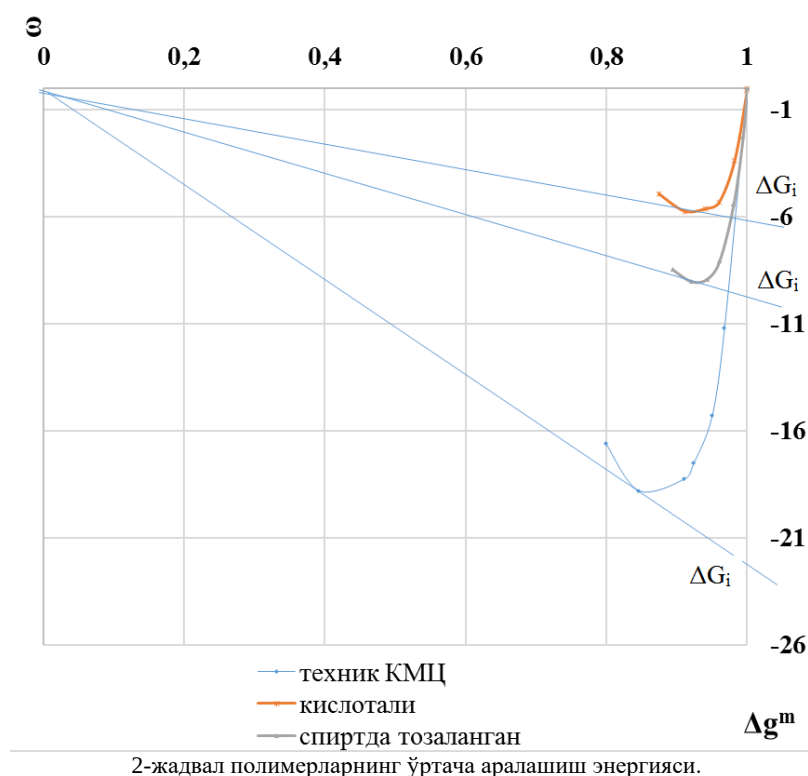


1-расм Техник ва тозаланган Na-KMЦ намуналарининг изотермаси.

1-расмда келтирилган изотермалар асосида техник ва тозалаланган Na-KMЦ намуналарининг сорбциясининг бир-биридан фарқини кўришимиз мумкин. Техник Na-KMЦ сорбция миқдорининг юқорилиги таркибида қўшимча тузларнинг гидрофиллик хусусияти юқорилиги билан изоҳланади. Тозаланган Na-KMЦ намуналарида қўшимча тузлар монотаркибли бўлганлиги сабабли сорбция миқдори камаймоқда ва тозаланган Na-KMЦ намуналарида бир хил текисликда изотермалар ҳосил бўлмоқда.

Техник ва тозаланган Na-KMЦ намуналарнинг сувдаги системаларининг термодинамик фаоллигини миқдорий баҳолаш учун $\Delta\mu_1$ эритувчи ва $\Delta\mu_2$ полимер кимёвий потенциалларини ҳисоблаш асосида полимер эритувчи Δg_m ўртача эркин энергияси ва концентрацияга боғлиқлик асосида Гиббс потенциаллари ΔG_i ҳисоблаб топилди.

Гиббс энергияси полимернинг ўртача аралашуш энергияси ва полимернинг масса улушига боғлиқ ҳолда аниқланди.



Гиббс энергияси асосида полимер-эритувчининг ўзаро таъсири ўрганилди. тозаланган Na-KMЦ намуналарининг Гиббс энергияси техник КМЦ намуналарининг Гиббс энергиясидан катта эканлиги аниқланди.

Хулоса ва таклифлар (Conclusion/Recommendations). Техник ва тозаланган Na-KMЦ намуналарининг сорбцион хоссалари асосида куйидаги термодинамик параметрлар тадқиқ қилинди:

Техник ва тозаланган Na-KMЦ намуналарининг капилляр-ғовак тузилиши аниқланди. Капилляр-ғовак тузилиши асосида намуналарнинг сирт юзаси, ғовакларнинг радиуси, моноқаватлар, микро ва мезоғоваклар тузилиши, тўшиниш ҳажмлари аниқланди. Техник ва тозаланган Na-KMЦ намуналарининг капилляр-ғовак тузилиши ва изотермалари асосида полимернинг эркин аралашуш энергияси аниқланди. Полимернинг эркин аралашуш энергияси эритувчига нисбатан мойиллигини аниқлашга имкон беради.

АДАБИЁТЛАР

1. Акбаров Х.И., Ибрагимова К.С., Умаров М.А., Сидиков А.С., Рахмонбердиев Г.Р. Процессы кластеризации в целлюлозе, ее ацетатов и ацетосмешанных эфиров. «Целлюлоза ва унинг ҳосилаларини кимёси ва техноло-гиясини долзарб муаммолари» Республика илмий-техникавий конференция, Тошкент, 2018, С. 138.
2. Орифов Д.М., Инагамов С.Я., Мурадов С.С., Олимов Х.К. термодинамические свойства интерполимерных комплексов на основе натрийкарбоксиметилце ллюлозы// Scientific Review 2019 № 2, с. 98-102.
3. Акбаров Х.И., Рахмонбердиев Г., Саъдуллаев Б.У., Яркулов А.Ю., Умаров Б.С., Маулянов С.А., Кабулова У.К., Сувда эрувчан целлюлоза эфирлари асосидаги композицияларнинг термодинамик хоссалари. "Целлю-лоза ва унинг ҳосилаларини кимёси ва технологиясини долзарб муаммолари". Республика илмий-техникавий конференция, Тошкент, 2018, С. 128.
4. Praveen Kumar Basivi ., Visweswara Rao Pasupuleti., Tayssir Hamieh. Surface thermodynamic properties of sodium carboxymethyl cellulose by inverse gas chromatography// Chemical Engineering Journal Advances. 10 November 2021.
5. Саъдуллаев Б.У., Мурадов С.А., Яркулов А.Ю., Зияева М.Р., Акбаров Х.И.
6. Вискозиметрические свойства водных растворов водорастворимой ацетат целлю- лозы и Na- карбоксиметилкрахмала // Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн. Саъдуллаев Б.У. [и др.]. 2020. № 3(69).



УДК: 543.251:541.25:541.13:541.8

Аслиддин ДАДОМАТОВ,

Соискатель кафедры аналитической химии химического факультета

Национального университета Узбекистана

E-mail: Asilbek00007@mail.ru.

Нигора КУТЛИМУРОВА,

Доцент кафедры аналитической химии химического факультета Национального университета Узбекистана

E-mail: nigora.qutlimurotova@mail.ru.

Рецензент кафедры органической химии Юлдашева М.Р.

MODIFICATION OF SENSORS FOR DETERMINATION OF RHENIUM IN COPPER-MOLYBDENUM ORES BY INVERSION VOLTAMPEROMETRY

Abstract

New variant of modification of sensors by thioacetamide consisting in localization on their reproduced surface some hard fastening active centers has been elaborated. Some regularities by influence of nature and concentration of modifier and also method of modification of sensors on the useful analytical signal of rhenium were determined.

Key words: rhenium, inversion voltamperometry, thioacetamide, modifier, sensor.

MIS-MOLIBDEN RUDASI TARKIBIDAGI RENIYNI INVERSION VOLTAMPEROMETRIK USULDA ANIQLASH UCHUNMODIFIKASIYALANGAN SENSORLAR

Annotasiya

Sensor elektrodlarini tioasetamid bilan modifikatsiyalashning yangi versiyasi ishlab chiqildi, bu ularning takrorlanadigan yuzasida bir nechta faol biriktiruvchi markazlarni lokalizatsiya qilindi. Modifikatorning tabiati va konsentratsiyasining, shuningdek, sensor-elektrodini reniyning foydali analitik signaliga o'zgartirish usulining ta'siri uchun qonuniyatlar o'rnatildi.

Kalit so'zlar: renium, inversion voltamperometriya, tioasetamid, modifikator, sensor.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ СЕНСОРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕНИЯ В МЕДНО-МОЛИБДЕНОВЫХ РУДАХ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЕЙ

Аннотация

Разработан новый вариант модификации сенсоров тиацетамидом, заключающийся в локализации на их воспроизводимой поверхности нескольких активных центров жесткого крепления. Установлены закономерности по влиянию природы и концентрации модификатора, а также способа модификации электрода на полезный аналитический сигнал рения

Ключевые слова: рений, инверсионная вольтамперометрия, тиацетамид, модификатор, сенсор.

Рений и его соединения используются при получении жаропрочных материалов, вставок рейсфедеров, шарнирных опор, наконечников для перьев, осей геодезической аппаратуры и др. Сплав рения с цирконием обладает высокой износостойкостью, превышающей таковую чистого рения и ряда сплавов даже на платиновой основе [1]. Концентрация рения в природных материалах и промышленных объектах изменяется в широком диапазоне – от 10⁻³ М до десятков процентов.

Определение микроконцентраций рения является актуальной проблемой и необходимо разработать новые аналитические методы, обладающие лучшими метрологическими характеристиками и аналитическими параметрами.

Инверсионная вольтамперометрия (ИВ) как метод анализа извлечения и концентрирования из растворов на поверхности сенсоров и дальнейшей идентификацией определяемого компонента представляет особый интерес как в аналитической химии так и в гидрометаллургической промышленности.

В этом плане особая роль уделяется электрохимическим методам анализа, в особенности их инверсионным вариантам. Поэтому была выбрана ИВ, отличающаяся высокой правильностью, воспроизводимостью, чувствительностью и быстротой выполнения анализа с небольшой погрешностью полученных экспериментальных результатов. Среди других электроаналитических методов она является одной из наиболее удобных, мощных и важных по метрологическим показателям и информативности [2].

Цель исследования – разработка методики ИВ определения рения в широких диапазонах его концентраций в присутствии различных посторонних сопутствующих катионов и мешающих анионов, а также в реальных природных объектах и промышленных материалах с помощью модифицированного сенсора.

Экспериментальная часть. Все электрохимические измерения проводили на вольтамперометрическом анализаторе ТА-LAB (НПО "Томьяналит") при постоянном токовом или в дифференциально-импульсном режиме в трехэлектродной ячейке в постоянно-токовом режиме, электрод рабочий – модифицированный сенсор-электрод с рабочей поверхностью 0,03 см²; электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод; вспомогательный – спектрально чистый графитовый стержень (Ø=5.5 мм, l=70 мм).

Исходные стандартные растворы рения готовили по известной в литературе методике [3], растворением его хлоридной соли (х.ч.) в 100 мл хлористоводородной кислоты с последующим разбавлением до 1 литра тридистиллированной водой. Точную концентрацию используемых растворов металлов и других стандартов устанавливали титриметрически по известным в литературе методикам. Растворы же меньших концентраций (1·10⁻³-2·10⁻⁸ М) готовили последовательным разбавлением их крепких растворов тридистиллятом перед началом проведения эксперимента.

Предложен новый вариант модифицирования сенсоров тиацетамидом, заключающийся в локализации на его воспроизводимую поверхность жестко закрепленных активных центров. Установлены закономерности влияния природы и концентрации модификатора и способа модификации на полезный аналитический сигнал рения.

Использованные модифицированные сенсор-электроды состоят из следующих компонентов: спектрально чистого графита; твердого связующего; модификатора, обладающего различными электрохимическими характеристиками.

Для оптимизации режимов работы созданного сенсора было изучено влияние природы материала на его работу. Эксперименты показали, что чем больше отполирована рабочая поверхность изготовленного сенсора, тем стабильнее его работа, поэтому полировали глянцевой бумагой, оставляющей минимальное количество борозд (следов) на сенсоре.

Результаты и их обсуждение. Одним из перспективных направлений по созданию новых электродов также является использование различных органических комплексообразующих модификаторов, состоящих из селективной органической матрицы, выполняющей функцию медиатора электродного процесса. Интерес к таким системам обусловлен тем, что их адсорбционные, электрохимические и электрокаталитические свойства могут быть изменены варьированием состава и структуры рабочей поверхности создаваемого сенсор-электрода [4].

Модифицирование поверхности электрода приводит к улучшению аналитического сигнала и снижению пределов обнаружения соединений. Так, модифицирование поверхности сенсоров на основе серосодержащих органических модификаторов, содержащих тионную и тиольную группы, обеспечивает ионный транспорт и выполняет функцию структурообразователя.

Применение тиацетамида как матрицы в изготавливаемом сенсоре позволяет достичь более низких пределов обнаружения определяемого компонента.

Модификатор на поверхности сенсора создает активные центры, на которых довольно легко восстанавливаются определяемые ионы металлов. Аналитический сигнал на таких сенсорах формируется за счет электрорастворения образовавшегося концентрата определяемого компонента, в результате чего чувствительность метода повышается на два и более порядка. Для создания модифицированного электрода использовали спектрально чистый графит и воск в соотношения 1:1 до 1:5 и от 2:1 до 5:1 соответственно и полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты испытаний сенсоров, изготовленных при различных соотношениях компонентов (n=5, P=0,95, CR_с(VII) = 7,0 мкг/л)

Соотношение компонентов в пасте, масс. %		Состав	Электро-проводность, χ , 1·10 ⁵ , См	Высота пика h, мм
Графит	Воск	Графит Воск		
50	50	1:1	90	24
33,33	66,67	1:2	25	10
25	75	1:3	3,3	8
20	80	1:4	0,47	5
16,67	83,33	1:5	0,052	2
66,67	33,33	2:1	31	12
75	25	3:1	48	14
80	20	4:1	62	21
83,33	16,67	5:1	87	20

Из приведенных данных видно, что оптимальным соотношением компонентов в пасте является 1:1, так как при избытке воска электропроводность электрода уменьшается, а при больших количествах графита она становится клейкой, вследствие чего возникают трудности с её набором в полиэтиленовые трубочки.

В тех случаях, когда пасту с избытком графита всё же удавалось набрать в полиэтиленовые трубочки, смесь была неоднородной, содержащей воздух, являющийся основной причиной уменьшения электропроводности создаваемого сенсора и соответственно повышения общего сопротивления системы или полного его отсутствия.

Оптимальное количество вводимого модификатора тиацетамида было подобрано экспериментально на основе испытаний электродов, содержащих от 0,01 до 0,07 г модификатора. Результаты, полученные при испытании изготовленных таким образом сенсоров, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты испытаний сенсоров, изготовленных на основе различного содержания модификатора (CR_с(VII))= 7 мкг/мл)

Масса моди-фикатора, г	Состав смеси пасты, масс. %			Электро-проводность, χ , 1·10 ⁵ , См	Высота пика, h мм
	Модификатор	Воск	Графит		

0,01	2,5	50	47,5	81	70
0,02	5	50	45	88	78
0,03	7,5	50	42,5	60	52
0,04	10	50	40	41	48
0,05	12,5	50	37,5	32	35
0,06	15	50	35	10	17
0,07	17,5	50	32,5	23	12

Установлено, что вводить модификатор в смесь следует одновременно с графитом, непосредственно смешанным с ним до получения гомогенной смеси, что связано с введением модификатора, обуславливающего его равномерное распределение его по всему объему электрода.

Из полученных данных видно, что оптимальное количество модификатора в смеси равно 5 масс. %, так как при дальнейшем увеличении его содержания в смеси уменьшается электропроводность электрода, а также снижается его чувствительность. При 5 масс. % содержании модификатора повышается селективность и чувствительность электрода что делает важным, необходимым и целесообразным введение в его состав модификатора.

Конструкционное оформление также играет не последнюю роль при создании электродов. С учетом природы и физических характеристик в качестве конструкции модифицированного сенсора был выбран такой способ оформления. Обновление же рабочей поверхности созданного сенсора осуществляется механической обработки его поверхности бумагой с глянцевой поверхностью.

Было выявлено, что с увеличением плотности и уменьшением пористости электродов уменьшается остаточный ток, увеличивается диапазон рабочей области потенциалов, улучшается воспроизводимость аналитического сигнала, что в целом существенно увеличивает метрологические характеристики и аналитические параметры разработанного метода.

Нами предложено формирование наноразмерных центров модификатора, наносимого на поверхность графитовой подложки. Модификатор как известно, играет роль специфического стабилизатора, увеличивающего устойчивость системы, а распределение частиц в органической матрице имеет более равномерный характер.

Методы разложения медно-молибденовых руд

Применением правильно выбранного метода разложения исследуемого образца довольно легко можно провести разделение простых соединений и катионов металлов или их непосредственное определение, что значительно ускоряет анализ и повышает точность используемого метода, особенно при определении их микро- и следовых количеств [5].

Царская водка энергично, а азотная кислота практически медленно разлагают медно-молибденовые руды, причем окисление рения происходит до высшей его степеней +7.

Сущность методики определения рения и полученные результаты

Тонко измельченную (100 меш.) рений содержащую руду в количестве 100 г растворяют в стакане (50 мл) разбавленной азотной кислотой при умеренном нагревании. Для устранения в анализируемой пробе мешающих катионов и отделения рения от железа и других посторонних компонентов полученный раствор осторожно нейтрализуют раствором NaOH или сухим Na₂CO₃, (до слабо-кислой среды) и затем вливают его в горячий 10 -15 % -ный раствор NaOH, содержащийся в мерной колбе (500 мл), разбавляют до метки водой, тщательно перемешивают и отфильтровывают через фильтр «черной» ленты.

Затем набирают аликвоту приготовленного анализируемого раствора, создают необходимые условия для ИВ определения рения (д.т. = 2.5 мкА, потенциал накопления – 0.66 В, время накопления 90 сек. фон – 2 мл 0.1 М HNO₃) и проводят его определение. По полученным данным (известным и определяемым концентрациям) строится калибровочный график и устанавливается точное содержание рения в медно-молибденовых рудах. Некоторые из полученных данных приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты инверсионно-вольтамперометрического определения рения в медно-молибденовых рудах (Е_{р/2} = –0.66 В, Р = 0.95)

№	Наименование руды и содержание Re в ней, мкг	Найдено Re, мкг ($\bar{x} \pm \Delta X$)	n	S	Sr
1	Контрольная проба № 1 - (10)	0.12 ± 0.03	4	0.02	0.166
2	Контрольная проба № 2 - (20)	0.23 ± 0.05	5	0.03	0.130
3	Контрольная проба № 3 - (50)	0.53 ± 0.09	4	0.06	0.113
4	Контрольная проба № 4 - (90)	0.94 ± 0.13	4	0.08	0.085
5	Контрольная проба № 5 - (100)	0.98 ± 0.14	4	0.09	0.091

Из данных таблицы видно, что во всех случаях полученные результаты при ИВ определении рения не выходят за пределы его истинного содержания в анализируемых пробах руды и доверительного интервала, что свидетельствует об отсутствии систематических погрешностей и наличии высокой точности разработанного метода, при этом относительное стандартное отклонение (Sr) не превышает 0.166.

Выводы. На основе проведенного исследования можно заключить, что разработанный нами ИВ метод вполне может быть применен для точного определения микроколичеств рения в медно-молибденовых рудах и других природных объектах, а также в промышленных материалах.

ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mishra G., Alegria E., Pombeiro A., Martin L. Highly active and selective supported rhenium catalysts for aerobic oxidation of n-hexane and n-heptanes Catalysts. - 2018. - V. 8. - № 3.
2. [Оськина Ю.А., Горчаков Э.В., Колпакова Н.А. Фундаментальные исследования](#). 2013. № 8. С.687-691.
3. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. 304 с.
4. Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. М.: БИНО, Лаборатория знаний, 2010. С. 62-98.
5. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. М.: Мир, 2003. 486 с.



УДК: 543.251:541.25:541.13:541.8

Дилишод ЗИЯЕВ,

Ўзбекистон Миллий университети доценти

E-mail: Dil_analitik@mail.ru

Мақсуд САЙФИЕВ,

Ўзбекистон Миллий университети стажёр-ўқитувчиси

E-mail: msayfiyev351@gmail.com

Достон ХЎЖАҚУЛОВ,

Ўзбекистон Миллий университети магистранти

E-mail: hojaqulov11@gmail.com

Махсуда НАЗАРОВА,

Ўзбекистон Миллий университети магистранти

E-mail: nazarova1990@gmail.com

Ўзбекистон Миллий университети доцент Рўзметов У.Ў. тақризи асосида

РАЗРАБОТКА ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ МЕДИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРАФИТСОДЕРЖАЩИМ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

Аннотация

Цель: Возможность использования метода анодной инверсионно-вольтамперометрии (ИВА) для обнаружения меди в индивидуальных растворах была изучена путем изучения вторичных, третичных и комплексных соединений, имитирующих состав меди в природных объектах и промышленных материалах. Научная новизна: Представлены перспективы использования ЭДТА в качестве модификатора при определении меди в айве с использованием графитовых электродов, а также приведены оптимальные количества, добавляемого модификатора. Результаты: Изучены оптимальная концентрация фоновый электролита, используемого при определении ионов меди в айве, влияние pH раствора на высоту пика при анализе и выбраны оптимальные потенциалы для обнаружения ионов меди инверсионным вольтамперометрическим методом. На основании проведенных исследований был разработан новый метод инверсионно-вольтамперометрического детектирования ионов меди по выбранным параметрам. Точность и повторяемость разработанного метода проверена с применением его для анализа различных модельных соединений.

Ключевые слова: микроэлемент, айва, медь, фоновый электролит, инверсионная вольтамперометрия, соседние катионы, буферное соединение, модельное соединение.

DEVELOPMENT OF INVERSION-VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF COPPER USING GRAPHITE- CONTAINING MODIFIED ELECTRODES

Abstract

Purpose: The possibility of using the method of anodic stripping voltammetry (IVA) for the detection of copper in individual solutions was studied by studying secondary, tertiary and complex compounds that mimic the composition of copper in natural objects and industrial materials. Originality: The prospects of using EDTA as a modifier in the determination of copper in quince using graphite electrodes are presented, as well as the optimal amounts of the added modifier. Results: The optimal concentration of the background electrolyte used in the determination of copper ions in quince, the effect of the pH of the solution on the peak height during the analysis were studied, and the optimal potentials for the detection of copper ions by the stripping voltammetric method were selected. Based on the studies carried out, a new method of stripping voltammetric detection of copper ions by the selected parameters was developed. The accuracy and repeatability of the developed method has been verified using it for the analysis of various model compounds.

Key words: trace element, quince, copper, background electrolyte, stripping voltammetry, adjacent cations, buffer compound, model compound.

МОДИФИКАЦИЯ ЛАНГАН ГРАФИТ АСОСЛИ ЭЛЕКТРОДЛАР ЁРДАМИДА МИСНИ ИНВЕРСИОН- ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИК АНИҚЛАШНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ

Аннотация

Мақсад: Алоҳида эритмаларда мисни аниқлаш учун анодли инверсион-вольтамперометрия (ИВА) усулининг имкониятлари, миснинг табиий объектлар ҳамда саноат материаллари таркибига тақлид қилган ҳолда иккиламчи, учламчи ва мураккаб аралашмаларни тадқиқ қилиш орқали ўрганилди. Илмий янгилиги: Графитли электродлар ёрдамида беҳи таркибидаги мисни аниқлашда модификатор сифатида ЭДТА дан фойдаланиш истиқболлари кўрсатилган ва қўшилган модификаторнинг мақбул миқдорлари ҳам берилган. Натижалар: Мис ионларини беҳи таркибидан аниқлашда фойдаланиладиган фон электролитининг мақбул концентрацияси, анализ олиб боришда чўкки баландлигига эритма pH муҳитини таъсири ўрганилди ва инверсион вольтамперометрик усулда мис ионларини аниқлашнинг мақбул потенциаллари танлаб олинди. Юқоридаги ўрганишлар асосида танлаб олинган кўрсаткичлардан фойдаланилган ҳолда мис ионларини инверсион-вольтамперометрик аниқлашнинг янги усули ишлаб чиқилди. Ишлаб чиқилган усулнинг тўғрилиги ва қайта такрорланувчанлиги турли хил модел аралашмалар анализидида қўллаш орқали текширилди.

Калит сўзлар: микроэлемент, беҳи, мис, фон электролиты, инверсион вольтамперометрия, ёндош катионлар, буфер аралашма, модел аралашма.

Введение. Из электрохимических методов предпочтительное применение при анализе объектов окружающей среды на тяжелые металлы получила анодная инверсионная вольтамперометрия (АИВА), позволяющая проводить электрохимическое детектирование непосредственно после стадии электролитического накопления определяемых элементов, что обеспечивает низкие пределы обнаружения метода [3, 4].

Нами были использованы модифицированные электрохимические сенсоры на основе графитового электрода, в отличие с использованием токсичного металлического ртути для определения меди [1-2] которые не содержат токсичных веществ, позволяют регистрировать аналитические сигналы токсичных элементов на уровне ПДК и ниже.

Электрохимические измерения проводили с помощью прибора АВС-1.1. производства «Анализатор вольтамперометрический», используя трехэлектродную ячейку со угольно-пастовыми модифицированными с ЭДТА в качестве индикаторным и вспомогательным электродами. В качестве электрода сравнения применяли насыщенный хлорсеребряный электрод х.с. ЭВЛ-1М4. Скорость развертки потенциала составляла 0.15 В/с, развертку проводили вплоть до потенциала регенерации (Е_р). Потенциал электролиза во всех случаях был равен -1.35 В. Поверхность электрода обновляли автоматическим очисткам быстрого многооборотным вкручиванием «холостых» циклов измерения в фоновых растворах. В некоторых случаях поверхность индикаторного электрода дополнительно подвергали механической очистке, а так же внесением концентрированным азотной кислоте.

Буферы готовили из солей и кислот квалификации х.ч. и ос.ч. в бидистиллированной воде (дистиллятор Heal Force CR-RO30). Универсальную буферную смесь Бриттона – Робинсона готовили по методу Лурье [5]. В качестве фоновых электролитов использовали растворы калия фталевокислого (ТУ 6-09-4433-77), калия цитрат моногидрат ГОСТ 5538-78 и аминокислотной кислоты (ГОСТ 5860-75).

Целью данной работы явилось изучение возможностей применения АИВА для анализа и исследования цинка цинковым электролите одновременно с меди, свинцом и кадмием. К несомненному достоинством метода АИВА в данном случае следует отнести возможность одновременной регистрации пиков исследуемых металлов, т. е. в одних и тех же условиях эксперимента и в одно и то же время после приготовления растворов или пробоподготовки. Это нам даст возможность увеличить на много экспрессности метода.

С целью понижение чувствительности и возможности определения более низких концентраций меди изучили влияние этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА) в качестве селективного модификатора.

ЭДТА оказывает такое влияние из-за образования комплексного соединения (рК = 18.8) с медью и изменения активного поверхности электрода, что приводит к облегчению восстановления меди (II) на поверхности модифицированного электрода. На таблице 2 представлена анодного тока определение меди с использованием графитсодержащим модифицированным ЭДТА электродом и электрод без модификатора.

Таблица 2

Результаты определения меди с угольно-пастовым электродом на фоне 0,3 М НСl и угольно-пастовых электродом модифицированным ЭДТА (C_{cu}=10,0 мкг/мл; t_н=90 с.)

Природа металла	Потенциал полуволны, В	Высота пика в отсутствие модификатора, мм	Высота пика в присутствии модификатора, мм
Cu	-200	15	25

Из таблицы видно, что наилучшие результаты получены с помощью графитсодержащего электрода, модифицированным ЭДТА.

Известно, что свойства твердых модифицированных электродов, в первую очередь, зависят от соотношения компонентов, входящих в состав угольной пасты. Так, например, в предыдущем сообщении [6] было показано, оптимальное соотношение смеси, состоящие из различных пропорций графитового порошка и воска (по массе).

Оптимальное количество, вводимого в угольную пасту модификатора было подобрано на основе полученных нами экспериментальных данных. При оптимизированных условиях изготовлены электроды, содержащие 0,1-0,9 г модификатора. Результаты, полученные при испытании изготовленных, таким образом электродов, представлены в рис.1

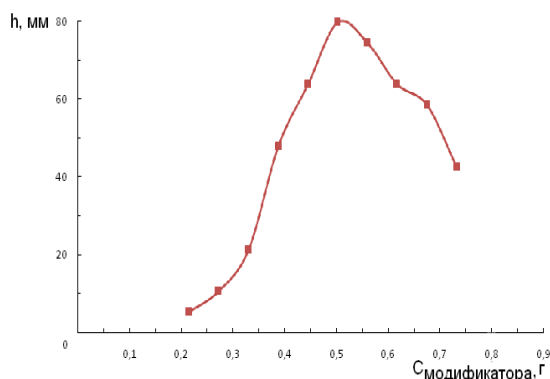


Рис.1. Зависимость АС меди от содержания модификатора в графитсодержащего электрода

Из рисунка видно, что оптимальное количество модификатора в пасте находится на уровне 10,0-15 масс. %, так как при увеличении его содержания в смеси угольной пасты и воска уменьшается электропроводность всей системы (сенсора), а также снижается его чувствительность, обусловленная отсутствием собственной электропроводности модификатора, а следовательно введение его в состав пасты обуславливает электропроводность всей системы. При содержании модификатора 15 масс. % наблюдается незначительное снижение электропроводности сенсора, компенсируемое повышением его селективности и чувствительности, что делает особенно важным, необходимым и целесообразным внедрение различных по природе и концентрации модификатора в создаваемом сенсор.

Влияние ЭДТА в качестве модификатора на электрохимическое поведение меди(II) изучено на различных фоновых электролитах. Также нами было изучено поведение аналитического сигнала меди на универсальном буферном растворе ток пика меди (II) регистрировался в кислых средах универсального буфера, в нейтральных и щелочных средах он практически не проявлялся. Некоторые полученные данные о влиянии полезного аналитического сигнала меди в различных по природе фонах и буферных растворах приведены в таблице 2.

В качестве фоновых электролитов использовали растворы: HNO_3 , HClO_4 , HCl , H_2SO_4 , а буферных растворов: Бриттона-Робинсона, ацетатные и аммиачные смеси с широкими диапазонами значений pH среды.

Таблица 2

Результаты инверсионно-вольтамперометрического определения 0,5 мкг/мл меди(II) на различных по природе фоновых электролитах
(Д.т. = 5,0 мкА; $t_n = 80$ с.; $\text{CCu(II)} = 5,0$ мкг/дм³; $P=0,95$ $V_{\text{обш.}} = 20$ мл)

Природа и концентрация фонового электролита	Найдено меди, мкг	n	S	Sr
0,10 М HCl	0,53±0,07	5	0,06	0,113
0,20 М Лимонная кислота	0,49±0,06	5	0,05	0,102
0,20 М Шавелевая кислота	0,51±0,07	5	0,06	0,120
0,1 М HBr	0,55±0,14	4	0,09	0,164
0,1 М HCl + 0,1 М H ₂ SO ₄	0,48±0,10	5	0,08	0,167
0,02 М Винная кислота	0,54±0,16	4	0,10	0,185

Как видно из данных таблиц наилучшие результаты наблюдаются при ИВ определении меди на фоне (0,20 М Лимонная кислота) поэтому все последующие исследования были проведены именно на этом фоновом электролите в соответствии с установленными их оптимальными концентрациями.

Для повышения чувствительности ИВ определения меди существует несколько один из них это установление времени накопления определяемого металла на электроде. Прямопропорциональная (линейная) зависимость между количеством определяемого вещества на электроде и продолжительностью электролиза в инверсионном анализе играет важную и особую роль. В методе градуировочного графика (ГГ) и стандартных добавок (СД), необходимыми критериями являются продолжительность накопления деполяризатора на рабочем электроде и растворение электроактивного вещества с его поверхности в анализируемый раствор, а также режимы проведения электролиза, которые должны быть, при прочих равных условиях, одинаковыми во всех измерениях. В рисунке XXX приведены зависимости высот пиков меди от времени его накопления на рабочих УПЭ, модифицированных ЭДТА.

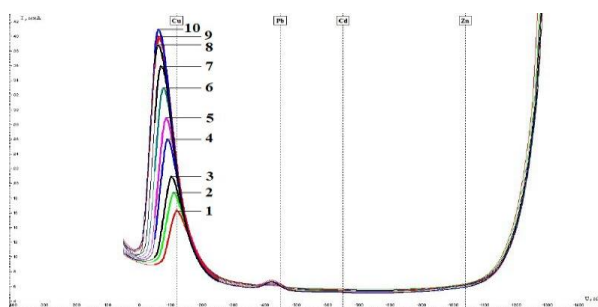


Рис. 2. Зависимости высот пиков меди от времени их накопления на угольно-пастовых электроде модифицированным ЭДТА

Как видно из рисунка, оптимальное время накопления меди равно 60 с., поскольку при дальнейшем повышении времени электролиза высоты пиков перестают быть функциями их накопления и становятся постоянными величинами и поэтому не целесообразно его дальнейшее повышение.

Зависимость тока восстановления меди от ее концентрации в присутствии ЭДТА линейна. При инверсионно-вольтамперометрическом определении иона меди с использованием графитсодержащего модифицированного электрода удалось снизить до два порядка раз. Правильность методики в присутствии ЭДТА на графитсодержащим модифицированным электроде проверена методом «введено – найдено» приведено таблице 3.

Таблица 3

Результаты инверсионно-вольтамперометрического определения различных количеств меди в ее индивидуальных растворах на фоне 0,3 М HCl (n=5)

Введенная добавка Cu, мкг/мл	Найденная добавка Cu, мкг/мл	Sr
------------------------------	------------------------------	----

0,5	$0,50 \pm 0,04$	0,063
1,0	$1,01 \pm 0,03$	0,026
1,5	$1,47 \pm 0,02$	0,012
2,0	$1,97 \pm 0,03$	0,012
2,5	$2,48 \pm 0,05$	0,018

Из представленного в таблице данных можно заключить, что ИВ определения меди в его индивидуального растворе вполне возможно, поскольку относительное стандартное отклонение (S_r) во всех случаях не превышает 0,63 что свидетельствует об отсутствии систематических погрешностей.

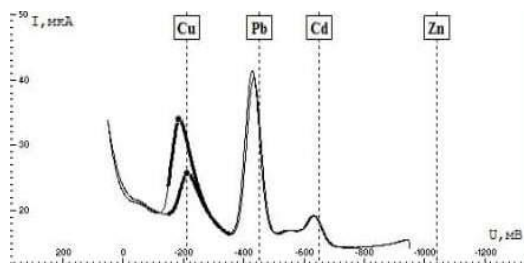


Рис. Результаты инверсионно-вольтамперометрического

определения меди в модельных смесях ($\bar{x} \pm \Delta x$; $P=0,95$)

Для выявления возможности определения меди в сложных модельных смесях, имитирующих реальные природные объекты и промышленные материалы, были предварительно установлены предельно допустимые количества посторонних и сопутствующих катионов, мешающих анионов и комплексообразующих соединений. Некоторые из полученных нами результатов определения меди в синтетических смесях приведены в рис 3.

Из приведенного рисунка 3 видно, что разработанная методика определения меди в модельных смесях вполне возможна, поскольку установленные метрологические характеристики приемлемы, так как соответствуют принятым в аналитической химии требованиям.

Таким образом, установлены условия регистрации сигнала меди (II) на графитсодержащим модифицированным ЭДТА электродом методом анодной вольтамперометрии, найдена оптимальная количества добавляемого модификатора ЭДТА, при которой чувствительность метода наибольшая. Разработана методика определения меди методом анодной вольтамперометрии на графитсодержащим модифицированным ЭДТА электродом, которая позволяет снизить минимальную величину определяемого содержания меди на порядок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Подчайнова В.Н. Аналитическая химия. Медь. – М., 1990.
2. Стромберг А.Г., Каплин А.А. и др. Инверсионная вольтамперометрия в работах томской научной школы // Изв. вузов. Химия и химические технологии. – 2000. – Т. 43, вып. 3.
3. Т. К. [Атанасян](#), В. С. Коницев, С. А. Муравьева. [Вестник московского государственного областного университета. Серия // Естественные науки](#). - №3. - 2017 г. - С. 42-50
4. А. А. Каплин, Н. А. Вейц, Н. М. Мордвинова, Г. Г. Глухов, Журн. аналит. химии. – Москва, 1977.- Т.32.- №4. - С.687-692.
5. Фадеева В.И., Золотов Ю.А., Шеховцова Т.Н., Иванов В.М., Барбалат Ю.А., Прохорова Г.В. Основы аналитической химии. В 2-х томах, 2-ая книга. М., Высшая школа. 2001. 463 с.
6. Геворгян А.М., Зияев А.Л., Нагаев Р.Н. Оптимизация соотношений компонентов смеси угольной пасты и модификатора при создании электродов, используемых в инверсионно-вольтамперометрическом определении индия и тория // ЎзМУ Ёш олимларнинг илмий амалий конф.«Биология ва кимёнинг долзарб муаммолари». Тошкент - 2009. С.156-158.



УДК 547.831:547.94:543.645

Rihsivoy ZIYAYEV,
Toshkent davlat agrar universiteti, fizika va kimyo kafedrası professori
E-mail: ziyayev05@mail.ru ;
Dildora BARAKAYEVA,
Toshkent davlat agrar universiteti, fizika va kimyo kafedrası assistenti
E-mail: barakayevadildora0@gmail.com
Mamadou Sadialiou SIDIBE,
Gvineya Respublikasi Kindiya universiteti kimyo kafedrası professori
Sory FOFANA,
Gvineya Respublikasi Kindiya universiteti kimyo kafedrası professori
E-mail: concocory@yahoo.fr

Toshkent davlat agrar universiteti dotsenti, k.f.n. Jamolova L.Yu. taqrizi asosida

ANNONA SENEGALENSIS PERS ЎСИМЛИГИНИНГ АЛКАЛОИДЛАРИ

Аннотация

Gvineya Respublikasi (Markaziy Afrika)da keng tarqalgan *Annona senegalensis* Pers (Annonaceae) o'simligining alkaloid tarkibi birinchi bo'lib o'rganildi. Bu o'simlik barglaridan odatdagi xloroformli ekstraktsiya natijasida 0,098 % (quruq o'simlik massasiga nisbatan) alkaloidlar yig'indisi olindi va 9 ta toza individual alkaloid ajratib olinib, identifikatsiya qilindi. Asosiy ajratib olingan alkaloidlar: benziltetragidroizoxinolin (koklaurin); noraporfınlar (anonain, asimilobin, normusi-ferin); aporphinlar (remerin, izoboldin); oksoaporfınlar (liriodenin, lizikamin) va N-oksid aporfınlarga mansub hisoblanadi.

Kalit so'zlar. Annonaceae, *Annona senegalensis* Pers, Alkaloidlar: benziltetragidroizoxinolin; koklaurin; noraporfınlar; anonain, asimilobin, normusi-ferin; aporphinlar; remerin, izoboldin; oksoaporfınlar; liriodenin, lizikamin va N-oksid aporfın

АЛКАЛОИДЫ ANNONA SENEGALENSIS PERS

Аннотация

Впервые изучен алкалоидный состав растения *Annona senegalensis* Pers (Annonaceae), широко распространенного в Гвинейской Республике (Центральная Африка). По методу обычной экстракции хлороформом из листьев этого растения получено 0,098 % суммы алкалоидов (по отношению к сухой массе растения), выделено и идентифицировано 9 индивидуальных алкалоидов. Основные изолированные алкалоиды являются: бензилтетрагидроизохинолин (коклаурин); норпорфины (анонаин, асимилобин, нормуси-ферин); апорфины (ремерин, изоболдин); оксоапорфины (лириоденин, лизикамин) и N-оксид апорфины.

Ключевые слова: Annonaceae, *Annona senegalensis* Pers, Алкалоиды: бензилтетра-гидроизохинолины; норпорфины; апорфины; N-оксид-апорфин; оксоапорфины и дегид-роапорфин

ALKALOIDS OF ANNONA SENEGALENSIS PERS

Abstract

The alkaloid content of the plant *Annona senegalensis* Pers (Annonaceae), common in the Republic of Guinea (Central Africa), was first studied. Normal chloroform extraction from the leaves of this plant yielded a total of 0.098 % (relative to dry plant mass) alkaloids and 9 pure individual alkaloids were isolated and identified. The main isolated alkaloids are: benzyltetrahydroisoquinoline (coclaurine); noraporphines (anonain, asimilobin, normusi-ferin); aporphins (remerin, isoboldin); oxoaporphins (lyriodenine, lysicamine) and N-oxide aporphins.

Key words: Annonaceae, *Annona senegalensis* Pers, Alkaloids: benzyltetrahydroisoquinoline; noraporphines; aporphins; N-oxide-aporphine; oxoaporphines and dehydroaporphine.

Kirish. *Annona senegalensis* Pers (senegal olmasi) Annonaceae oilasiga mansub Gvineya Respublikasi (Markaziy Afrikada) da keng tarqalgan, bo'yi 4-7 metrli shifobaxsh mevali daraxt bo'lib, alkaloid saqlovchi o'simlikdir. Bu o'simlik xalq tabobatida turli kasalliklarni, shu jumladan, shamollash, yo'tal, dizenteriya va teri kasalliklarni davolashda ishlatililib kelingan [1- 2].



1– rasm. *Annona senegalensis* Pers

Tadqiqot maqsadi. Ilmiy adabiyotlardan ma'lumki Annona turkum o'simliklarining alkaloidlari dunyoda yetarli darajada o'rganilgan bo'lib, asosan aporfinoid guruhi mansub alkaloidlar ajratib olingan [3-5].

Annona turkum o'simliklar alkaloidlarining tekshirishni davom ettirib [6-8], Gvineya Pespublikasi (Markaziy Afrika) florasiga mansub Annona senegalensis Pers o'simligining alkaloidlari biz tomondan birinchi bo'lib o'rganildi.

Tadqiqot natijalari va ularning muhokamasi. Gvineya Pespublikasi Kindiya universiteti atrofidagi bog'lardan yig'ilgan Annona senegalensis Pers o'simlik bargidan odatdagi xloroformli ekstraktsiya natijasida 0,098 % (quruq o'simlik massasiga nisbatan) alkaloidlar yig'indisini oldik. Bu alkaloidlar aralashmasini fenol va fenol bo'lmagan qismlarga bo'lish, silikagelli kolonkada bir necha bor xromatografiyalash, hamda tegishli erituvchilarda qayta kristallash natijasida jami 9 ta toza individual alkaloidlar ajratib oldik va bu alkaloidlarning fizik – kimyoviy xossalarini o'rganish, YuQX, hamda ularning haqiqiy namunalari bilan solishtirish natijasida quyidagi asoslar ekanligini aniqladik:

Asos 1. C₁₇H₁₉NO₃ fenol tabiatli kristall asos, suyuq. T. 218 – 220oC (aseton) koklaurin (1) ekanligini identifikatsiyaladik [6-7]. Asos 2. C₁₇H₁₅NO₂, suyuq. t. 120 – 122oC. Mass – spektr, m/z: 265 (M⁺), 264 (M – 1)⁺ (100%), 250, 236, 235, m⁺+132,5. Bu asosni anonain (2) ekanligini aniqladik [11].

Asos 3. C₁₇H₁₇NO₂, suyuq. t. 175-176o (aseton), [α]_D - 210oC (CHCl₃). Bu alkaloidni haqiqiy namunasi bilan solishtirib asimilobin (3) ekanligini aniqladik [8].

Asos 4. C₁₈H₁₉NO₂, suyuq. t. 128-129oC. Bu alkaloidni Liriodendron tulipifera L o'simligidan ajratib olingan normusiferin (4) bilan bevosita solishtirib, ular bir xil modda ekanligini aniqladik [10,11].

Asos 5. C₁₈H₁₇NO₂, suyuq. t. 102 – 103.oC, [α]_D – 77o (spirt) Bu alkaloidni remerin (5) bilan bir ekanligini identifikatsiyaladik [7,8].

Asos 6. C₁₉H₂₁NO₄, asetonda kristallantirilgan asosning suyuq. t. 123-125oC. Bu alkaloidni izoboldin bilan bevosita solishtirib, ular aynan bir xil modda ekanligini aniqladik [11,12].

Asos 7 C₁₈H₁₇NO₃, suyuq. t. 168 – 170oC, [α]_D + 55o (spirt). Ajratib olingan alkaloid suvda esa yaxshi eruvchan, optik faol asosdir. Bu alkaloidning suvda eruvchanligi, mass-spektrida molekular ionning kuchsiz intensivlikka egaligi, hamda (M – 16)⁺, (M – 17)⁺ va (M – 18)⁺ ion cho'qqilarni mavjudli va remerinning molekular massasida 16 massa birligiga farq qilishi, bu alkaloidni N-oksidi xarakterga ega ekanligini ko'rsatadi.

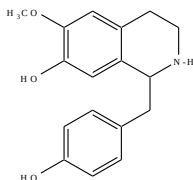
Haqiqatdan, asos 7 ning 10% li H₂SO₄ dagi eritmasini Zn metalli bilan qayta-rib, remerin hosil qildik [8]. Aksincha, remerinning spirtli eritmasini H₂O₂ eritmasi bilan oksidlash natijasida hosil qilingan N-oksidi suyuq. t., YuQX da R_f qiymati va IQ-spektri o'simlikdan ajratib olingan (7) bilan bir xil ekanligini aniqladik. Demak, asos 7 remerin N-oksidi bo'lib, Annona senegalensis Pers o'simligida mavjudligini birinchi bo'lib aniqladik.

Asos 8. C₁₇H₉NO₃ suyuq. t. 273 – 275oC (xloroform), optik faol emas, sariq rangli kristall modda. Bu asos 8 ni liriodenin bilan bevosita solishtirib ular aynan bir xil alkaloid ekanligini aniqladik [8].

Asos 9. C₁₈H₁₃NO₄, tarkibga ega liriodenin kabi optik faol bo'lmagan to'q sariq rangli kristall modda. Uning suyuq. t. 208-210oC. Bu alkaloidni Liriodendron tulipifera L o'simligidan ajratib olingan lisikamin (9) bilan bevosita solishtirib ular aynan bir xil alkaloid ekanligini aniqladik [10,11].

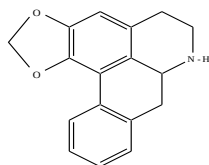
Annona senegalensis Pers alkaloidlari

I. Benzyltetrahydroisoxinolin



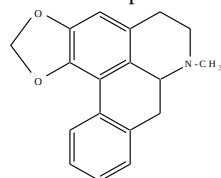
Koklaurin (1)

II. Noraporfinlar

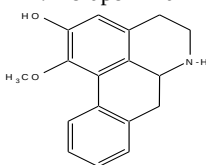


Anonain (2)

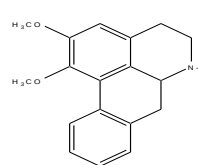
III. Aporfinlar



Remerin (5)

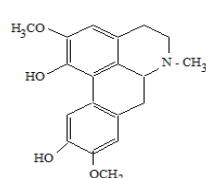


Asimilobin (3)

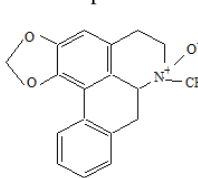


Normusiferin (4)

IV. N-oksidi aporfin

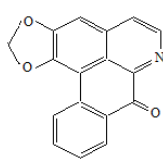


izoboldin (6)

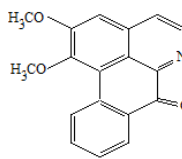


N-oksidi remerin (7)

V. Oxoaporphines



Liriodenin (8)



Lisikamin (9)

III. EKSPERIMENTAL QISM

Annona senegalensis Pers barglaridan alkaloidlar aralashmasini ajratish. Gvineya Respublikasi Kindia univesiteti bog'idan yig'ilgan, quyoshsiz joyda quritilib, maydalangan 3 kg *Annona senegalensis* Pers o'simligi bargini 10 % li ammiak eritmasi bilan namlab odatdagi usul bo'yicha xloroform bilan ekstraksiya qilindi. Ekstraksiya natijasida 2,94 g (yoki 0,098% quruq o'simlik massasiga nisbatan) xloroformli alkaloidlar aralashmasi ajratib olindi.

2,95 g alkaloidlar aralashmasini fenol (1,06 g) va fenol bo'lmagan (1,80 g) qismga bo'lindi.

Fenol va fenol bo'lmagan alkaloidlar aralashmasini bo'lish. 1,80 g fenol bo'lmagan alkaloidlar aralashmasini xloroform bilan ishlab 0,55 g sariq rangli liriodenin(8) kristallarini ajratib oldik. Qo'r eritmani esa silikagelli kolonkada xromatografiyaladik va kolonkani benzol-etanol (98 : 2), (95 : 5) va (90 : 10) erituvchilar aralashmasi bilan yuvdik. Benzol – etanol (98 : 2) elyuatdan 0,095 g anonain (2), 0,12 g normutsiferin (4), 0,15 g remerin (5); benzol – etanol (95 : 5) elyuatdan qo'shimcha 0,15 g liriodenin (8) va 0,16 g lizikamin (9); benzol etanol elyuatdan esa 0, 75 g remerin N-oksadini (7) ajratib oldik.

Fenol tabiatli alkaloidlar aralashmasi yuqorida keltirilgan kabi silikagelli kolonkada xromatografiyalash natijasida koklaurin (1), asimilobin (3) va izoboldin (6) ni ajratib oldik. Barcha ajratib olingan alaraloidlarni *Annona muricata* L va *Liriodendron tulipifera* L o'simliklardan olingan haqiqiy namunalari bilan bevosita solishtirib identifikatsiyaladik [7,8,10].

Remerin N-oksadini qaytarish. 0,05 g remerin N-oksadini 4-5 ml 10% li H₂SO₄ eritmasida eritib, 2 ta kichik Zn bo'lakchasi solinadi va aralashmani 18 soat davomida xona temperaturasi qoldiriladi. So'ngra reaksiya aralashmani filtrlab 25% li ammiak eritmasi bilan ishqorlanadi va efir bilan ekstraksiya qilinadi. Efiri haydab suyuq. t. 102-104oC ga teng reaksiya mahsulotining kristallarini ajratib oldik. Hosil qilingan asos bilan remerin (5) kristallari aralashmasining suyuqlanish temperaturasi depressiya bermadi, ya'ni 102-104o C da suyuqlandi.

Remerini oksidlash. 25 ml sig'imli shliflangan tagi dumaloq kolbada 0,05 g remerinni 5 ml spirtda eritib, eritmaga 2,0 ml 30% li vodorod peroksid eritmasi qo'shiladi. Kolbaga kichik teskari sovitgich o'rnatib, reaksiya aralashmani uch sutka davomida xona temperaturasi qoldiriladi. So'ngra aralashmadagi spirtni vakuumda uchirib, qoldiqga 4 ml suv qo'shib, eritmani ammiak eritmasi bilan ishqoriy muhitga keltiriladi va xloroform bilan ekstraksiya qilinadi va ekstrakti suvsiz natriy sulfatda quritiladi. So'ngra xloroformni haydab, qolgan qoldiqni asetonda ishlash natijasida hosil qilingan reaksiya mahsulotining suyuq. t. 168-170oC da remerin N-oksidi (7) ni hosil qildik.

Xulosa. 1. Gvineya Respublikasi (Markaziy Afrika) da keng tarqalgan Annonaceae oilasiga mansub *Annona senegalensis* Pers (senegal olmasi) o'simligining alkaloidlari birinchi bo'lib o'rganildi.

2. Odatdagi xloroformli ekstraksiya natijasida *Annona senegalensis* Pers o'simlik bargidan 0,098 % (quruq o'simlik massasiga nisbatan) alkaloidlar aralashmasi olindi.

3. Hosil qilingan alkaloidlar aralashmasining fenol va fenol bo'lmagan qismlarga ajratish, eruvchanligi va silikagelli kolonkada bo'lish natijasida benzil-tetragidroizoxinolin va aporfinoid guruhlariga mansub 9 ta alkaloidlar ajratib olindi va identifikatsiya qilindi.

Minnatdorchilik. Mualliflar KINDIA universiteti professori Ousmane SOWga o'simlik materialini yig'ishda yordam bergani uchun o'z minnatdorchiligini bildiradilar.

ADABIYOTLAR

1. Boullard B. Dictionnaire : Plantes Medicinales du Monde- Croyances et Realites. Ed. Estem., Paris., 2001.,P.637
2. Pousset J. L. Plantes Medicinales d'Afrique. Comment les Reconnaître et les Utiliser.Ed. Secum-Edisud., Paris., 2004.,P.325.
3. Cave A., Leboeuf M., Waterman P. G. The Aporphinoids of the Annonaceae Alkaloids Chemical and Biological Perspectives., 1986., vol.5, New-York.
4. Guinaudrau H., Leboeuf M., Cave A. The Aporphinoids Alkaloids // J. Natur. Prod.-1975-vol.38. №2,-P.275-296; ibid., 1979,-vol.42,-№3.-P.325-354; ibid., 1988.-vol.51.-№4.-P.389-410.
5. 8. Egydio-Brandan, Anary Priscila Monteiro, Novaes, Paulo Santos, Deborah Yara Alves Cursino. Alkaloids from *Annona*: Review from 2005 - 2016., JSM Biochem.Mol. Biol., 2017, 4(3), 1031
6. Ziyayev R., Sory Fofana, Diallo Salifou Kaby., Aripova S. F. Alkaloids tetrahydroisoquinolineoques des feuilles d'*Annona muricata* (Annonaceae) Bulletin du Centre de Recherche Scientifique de Rogbane. 2013.-№ 23.-P.37-40.
7. Sory Fofana, Ziyayev P., Abdusamatov A., Zoqirov C. X. Alkaloidy list'ev *Annona muricata* // Химия природ. соедин.-2011.-№ 2.-С.287.
8. Sory Fofana, Keita A., Balde S., Ziyayev P., Aripova C. Ф. Alkaloidy list'ev *Annona muricata* // Химия природ. соедин.-2012.-№ 4.-С.637.
9. Ziyayev R., Arslanova A. H., Abdusamatov A., Yunusov M. C., Alkaloidy *Liriodendron tulipifera* L.// Химия природ. Соедин., -1980. -№ 2. С. 428-429.
10. Ziyayev P., Abdusamatov A., Yunusov C. Ю. Alkaloidy *Liriodendron tulipifera* L. Химия природ. Соедин., -1987, № 4. С.628-638.
11. Chen C. Y., Kao C. L., Li W.J., Chen H.C., Li N.T. A New Aporphine Alkaloid from the stems of *Liriodendron chinense*. Chemistry of Natural Compounds, 2018, 54, № 3, pp. 509-511.
12. Fofana S., Ziyayev R., Diallo S. K., Bah B., Camara M. Alkaloids of the leaves of *Annona muricata* and *A. senegalensis*. Xth International Symposium of the Chemistry of Natural Compounds. Abstracts., November 21-23,2013, p359., Tashkent-Bukhara, Republic of Uzbekistan.



УДК: 663.252(075).

Гулмира ИРГАШЕВА,
Ташкентский химико-технологический институт PhD, доцент
E-mail: Gulmira.Irgasheva@mail.ru,
Шахбоз ШЕРПУЛАНОВ,
Ташкентский химико-технологический институт
Магистрант кафедры Энология и ООП
E-mail: Gulmira.Irgasheva@mail.ru,

На основании рецензии к.т.н., М.Р.Закировой, доцента кафедры "Биотехнология" Ташкентского фармацевтического института

IMPROVEMENT OF WINE TECHNOLOGY BASIS FOR STUDYING THEIR ANTIOXIDANT AKTIVITY

Abstract

Grapes grew in almost every warm corner of the Earth, however, the classical art of winemaking developed, in the manufacture of wine in ancient times they used grape juice, fruits, plants and resin as an antiseptic Wine was transported in ceramic vessels - amphorae. Amphora, intended for long-term transportation, were covered with resin from the inside and sealed with a bundle of straw coated with a thick layer of clay. Thus, the wine was protected from its two main external enemies - oxygen and microorganisms. Getting rid of sulfites (sulfur dioxide) is a goal pursued by an increasing number of winemakers and consumers! In the practice of winemaking, it is not so easy to abandon the use of sulfur dioxide. Alternative measures are required to preserve the wine's sensory profile, clean, fresh tones in the bouquet. Research and Development Department (Recherche & Developpement) IOC has developed a new series of Low SO₂ Solutions processing aids, which, when used in conjunction with rational vinification methods, can significantly reduce sulfitation and SO₂ content in wine. Humanity has been producing wine for several millennia.

Key words: Glutathione, sulfur dioxide, tripeptide, Peroxidase oxidation of sulfite.

ANTIOKSIDANT FAOLLIGINI O'RGANISH ASOSIDA VINO ISHLAB CHIQRISH TEXNOLOGIYASINI TAKKOMILLASHTIRISH

Annotasiya

Uzum Yerning deyarli har bir issiq burchagida o'sgan, ammo klassik vinochilik san'ati rivojlangan, vino ishlab chiqarishda qadimda antiseptik sifatida uzum sharbati, mevalar, o'simliklar va qatronlar ishlatilgan. Sharob sopol idishlarda - amforalarda tashilgan. Uzoq muddatli tashish uchun mo'ljallangan amfora ichkaridan qatron bilan qoplangan va qalin loy qatlami bilan qoplangan somon to'plami bilan muhrlangan. Shunday qilib, sharob o'zining ikkita asosiy tashqi dushmani - kislorod va mikroorganizmlardan himoyalangan. Sulfitlardan (oltingugurt dioksidi) xalos bo'lish - bu vino ishlab chiqaruvchilar va iste'molchilar soni ortib borayotganining maqsadi! Vinochilik amaliyotida oltingugurt dioksididan foydalanishdan voz kechish unchalik oson emas. Sharobning sensorli profilini, guldastaning toza, yangi ohanglarini saqlab qolish uchun muqobil choralar talab qilinadi. IOS ning Recherche & Developpement sho'ba korxonasining yangi seriyasini ishlab chiqdi Past SO₂ Solutions texnologik materiallari, ulardan foydalanish ratsional vinifikatsiya usullari bilan birgalikda sharob tarkibidagi sulfitatsiya va SO₂ miqdorini sezilarli darajada kamaytirishi mumkin. Insoniyat bir necha ming yillar davomida sharob ishlab chiqaradi.

Kalit so'zlar: glutation, oltingugurt dioksidi, tripeptid, sulfitning peroksida oksidlanishi.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВИНА ОСНОВЕ ИЗУЧЕНИЯ ИХ АНТИОКСИДАНТНОЕ АКТИВНОСТИ

Аннотация

Виноград произрастал практически в каждом теплом уголке Земли, однако классическое искусство виноделия развилось, при изготовлении вина в древности использовали виноградный сок, фрукты, растения и смолу в качестве антисептика. Вино перевозилось в керамических сосудах – амфорах. Амфоры, предназначенные для длительной транспортировки, покрывали смолой изнутри и укупоривали пучком соломы, обмазанным толстым слоем глины. Таким образом, вино было защищено от двух его главных внешних врагов – кислорода и микроорганизмов.

Избавиться от сульфитов (диоксида серы) – цель, которую преследует все большее число виноделов и потребителей! В практике виноделия отказаться от использования сернистого ангидрида не так просто. Требуются альтернативные меры, чтобы сохранить сенсорный профиль вина, чистые, свежие тона в букете. Отдел исследований и развития (Recherche & Developpement) IOC разработал новую серию вспомогательных технологических материалов Low SO₂ Solutions, применение которых в совокупности с рациональными методами винификации позволяет в значительной степени уменьшить сульфитирование и содержание SO₂ в вине. Человечество занимается производством вина уже несколько тысячелетий.

Ключевые слова: Глутатион, диоксид серы, трипептид, Пероксидазное окисление сульфит.

Введения. В мировом масштабе 140 стран производят более 250 млн.гектолитров вина при общей площади виноградников 7,6 млн.га. Испания, Китай, Франция занимают первое, Узбекистан тринадцатое место в мире по

площади виноградников, возделывается на 73 тысяч гектарах, из которых 10 тысяч гектаров считаются винными сорта винограда. Сегодня внимание лидеров отрасли во всем мире сосредоточено на расширении возделывания винограда винных сортов; на выработку высококачественной инопродукции, богатой антиоксидантами. Перспективы развития отрасли ориентированы на производство конкурентоспособных, устойчивых к различного вида помутнениям марочных столовых и крепленых вин, отвечающих современным требованиям рынка. Сложившаяся ситуация требует современных решений проблем совершенствования технологий и отдельных ее этапов. Среди нерешенных вопросов в антиоксидантной проблеме, которые требуют дополнительных исследований, [1] следует выделить задачу установления антиоксидантной активности как качественного показателя вин с целью совершенствования технологии ее производства

- **Анализ литературы по теме (Literature review).** Многие вопросы антиоксидантной и антирадикальной активности винодельческой продукции недостаточно изучены, отсутствуют технологии, обеспечивающие направленное регулирование биологической ценности, определяемой наличием антиоксидантов, анализа компонентного состава различных сортов вин. Основные процессы, которые происходят во время брожения, это - экстракция полифенолов, выработка алкоголя (8-15%), экстракция цветных пигментов - антоцианов, выработка двуокиси углерода (SO₂), выделение энергии, образование ароматических соединений - таких как эфиры, многоатомные спирты, жирные кислоты. Диоксид серы содержится во многих продуктах питания и напитках. В последние годы специалисты-технологи стремятся снизить до минимума добавление сернистого ангидрида. Однако положительные эффекты SO₂ столь многочисленны, что найти ему замену непросто. Кроме того, действие этого вещества в большой мере зависит от условий винификации (переработки белого или красного винограда, санитарного состояния сырья, температур брожения, используемых штаммов дрожжей и бактерий). Роль SO₂ при переработке белых сортов винограда заключается в первую очередь в его действии в качестве антиоксиданта. Ключевым моментом при этом является сокращение времени проведения операций до начала брожения, чтобы избежать окисления и развития нежелательных микроорганизмов. Добавление ферментов (препарат INOZYME TERROIR) на как можно более ранней стадии (в приемный бункер или в пресс) способствует ускорению процессов депектинизации и осветления сусла в дальнейшем [2]. Очень важное значение имеет выбор дрожжей для проведения спиртового брожения. Некоторые штаммы могут образовывать SO₂, являющийся их естественным метаболитом, и ацетальдегид, обладающий большой способностью связывать двуокись серы, что приводит к необходимости увеличения доз при сульфитировании, чтобы обеспечить эффективное антисептическое действие. Были выпущены специальные препараты сухих активных дрожжей, которые помимо главной задачи - обеспечения брожения - способствуют ароматическому наполнению вина и практически не продуцируют SO₂ и H₂S, высвобождая при этом очень малое количество ацетальдегида в любых условиях винификации. Штаммы дрожжей IOC Be Thiols и IOC Be Fruits получены с помощью инновационного метода селекции. Представлены результаты сравнительного анализа, доказывающего, что образование SO₂ при брожении сусла зависит от инокулированных дрожжей. Тогда как контрольный штамм продуцирует SO₂ дополнительно к количеству, изначально добавленному в сусло, в винах, сброженных с IOC Be Fruits, конечное содержание сульфитов оказывается ниже по сравнению с исходным. Вкус ароматические характеристики, приобретаемые винами при использовании дрожжей. Его добавление, в значительной степени снижает концентрацию накапливающихся в процессе брожения кетоновых кислот, которые активно связывают SO₂[3]. Можно также уменьшить дозы сернистого ангидрида, добавляемого в сусло, применяя препараты с восстановленным глутатионом (GSH). Он обладает высокой антиоксидантной способностью и вступает в реакции с хинонами, не допуская их агломерации, которая приводит к изменению окраски (побурению) сусла и окисленных вин, а также окисления ароматических соединений. Глутатион в восстановленной форме содержится естественным образом в винограде, но часто в малом количестве, недостаточном для эффективной защиты вина. Glutarom Extra, препарат с очень высоким содержанием GSH, - результат использования последних технологий [GSH] - трипептид, обладающий высокой антиоксидантной способностью. Он вступает в реакции с хинонами, не допуская их агломерации [которая приводит к изменению окраски - побурению сусла и окисленных вин] и окисления ароматических соединений [4]. Глутатион в восстановленной форме содержится естественным образом в винограде, но часто в малой концентрации, недостаточной для эффективной защиты вина.

- **Методология исследования (Research Methodology).** Пероксидазную активность определяли по способности пероксидазы окислять ортофенилендиамин в присутствии перекиси водорода при pH = 5,0 и изменять окраску смеси от бесцветного до различной интенсивности желто-коричневого цвета - в зависимости от количества функционально активного фермента [5]. Первый планшет используется для определения активности пероксидазной системы, второй - для определения свободнорадикальной активности. В лунки первого и второго плоскодонных 96 луночных планшетов вносили по 100мкл исследуемой биологической жидкости (желательно в дублях), в одну лунку вместо биологической жидкости наливают 100мкл физиологического раствора (контрольная лунка для определения фона реакции), затем во все используемые лунки первого планшета добавляют по 100 мкл субстратной смеси для пероксидазы, которая состоит из раствора хромогена (2 мг ортофенилендиамина, растворенного в 10мл цитратно-фосфатного буфера, pH = 5,0) и перекиси водорода (конечная концентрация 0,02 %), в лунки второго планшета добавляют по 100мкл раствора хромогена, который не содержит перекиси водорода (2 мг ортофенилендиамина, растворенного в 10 мл цитратно-фосфатного буфера, pH = 5,0), и через 5-10 мин в зависимости от интенсивности окрашивания субстратной смеси в лунках первого планшета и раствора хромогена в лунках второго планшета при сравнении с соответствующими контрольными лунками останавливают реакцию во всех лунках, добавляя по 50 мкл 10 %-ной серной кислоты, и измеряют интенсивность окраски на планшетном фотометре при длине волны 492 нм.

Результаты выражают в мкмоль/мин/дм³, рассчитанных по формуле:

$$ПОА = [(ОП_0 1 - ОП_к 1) - (ОП_0 2 - ОП_к 2)] \cdot 1000 \text{ (у.е.)}$$

Где: ПОА - пероксидазная активность в исследуемой биологической жидкости;

ОП₀1 - оптическая плотность в лунке с исследуемой биологической жидкостью в первом планшете;

ОП₀2 - оптическая плотность в лунке с исследуемой биологической жидкостью во втором планшете;

ОП_к1 - оптическая плотность в контрольной лунке первого планшета;

ОП_к2 - оптическая плотность в контрольной лунке второго планшета;

1000 - произвольный коэффициент перерасчета для пероксидазы.

- Анализ и результаты (Analysis and results). Влияние технологических обработок на антиоксидантную активность (АОА) сухих белых, красных и крепленых виноматериалов. Антиоксидантная активность белых, красных сухих и крепленых вин изучали при оклейке бентонитом, тепловой обработке (52-54°C) и обработке холодом (минус 2-5° C). В исходном образце до и после каждого технологического приема определяли антиоксидантную активность, количество молекулярного кислорода, активность тирозиназы.

На рис. 1 приводятся результаты анализов АОА по определению интенсивности прохождения процесса окисления различных вин, подвергшихся технологическим обработкам. При исследовании белых вин установлено, что антиоксидантная активность снижается в 0,12 раза при оклейке, увеличивается при обработке холодом в 3,3 раза, при тепловой обработке - в 3 раза.

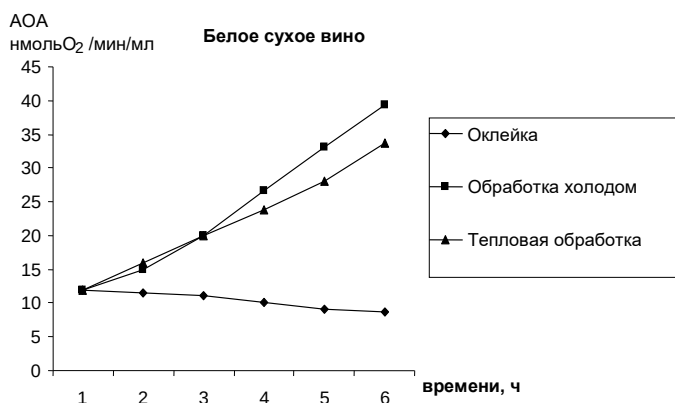


Рис. 1. Влияние технологических обработок на антиоксидантную активность белого сухого вина

В белых винах окислительный процесс определяется не только содержанием фенольных веществ, но и за счет процессов созревания и стабилизации, имеющих место при температурной обработке [6; 7]. Заметим, что максимальную антиоксидантную активность придает обработка холодом. На рис. 1. видна разница в антиоксидантной активности всех трех исследуемых технологических обработок. Обработка белого виноматериала холодом дает самую высокую АОА, в разы превышающую АОА при оклейке и несколько отстающую от неё АОА при тепловой обработке. Но, обработка холодом, и выдержка при температуре охлаждения сухих белых вин обязательна и наличие при этом, антиоксидантной активности, говорит о том, что имеет место процесс окисления.

- **Выводы и предложения (Conclusion/Recommendations).** Следовательно, во избежание окисления компонентов вина и виноматериалов, осветление проводить обработкой их минеральными веществами и в целях придания им стабильности к кристаллическим помутнениям обрабатывать холодом. Определено, что обработка холодом инактивирует все исследованные ферменты системы антиоксидантной защиты вина и виноматериалов. Иными словами, данный технологический прием обеспечивает устойчивое состояние вина к кислородным стрессам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зармаев А.А. Виноградарство с основами технологии первичной переработки винограда. учебник для ВУЗов М.: Изд-во Юрайт 2020.683с.
2. Herderich, M. J. & Smith, P.A., 2005. Analysis of grape and wine tannins: methods, applications and challenges. Aust.J. Grape Wine Res.11,205-214.
3. Parenti P. Spugnoli L. Calamai S. Ferrari C. Gori. Eur Food Res Technol (2004) 218:360–366.
4. Сапаева З.Ш Туйчиева С.Т. Процессы окисления вин // Журнал Виноделие и виноградарство. –Москва, 2006.- №3. - С.40-41.
5. Казимов И.Г., Агеева Н.М., Антоненко О.П., Антоненко М.В. Активность полифенолоксидазы при производстве коньячных спиртов. Виноделие и виноградарство 2013г., №6, С.38-39.
6. Гулямов Ш.М., Туйчиева С.Т., Абдуллаева Б.А. Иргашева Г.Р. Биохимические элементы термокислородной обработки вин. «Химия и химическая технология». - Ташкент, 2012.-№1. – С. 61-64
7. Dizu M., Bisson L.F. Am J Enol Vitic, 1999, p. 50,120-127. Dogan S., Salman U., Partial characterization of lettuce (*Lactuca sativa* L.) polyphenol oxidase. European food research & technology, 2007, vol. 226,-P.93-103.
7. Irgasheva G.R., Sapaeva Z.Sh. Study of the antioxidant protection system og the antioxidant protection system of red grappes and wine. // International journal of innovations in engineering research and technology [ijert] issn: 2394-3696 website: ijert.org vol. 8 no. 06 (2021), pp. 302-308.



УДК: 661.183.3.185.648.18

Махмуд КАРИМОВ,

д.х.н., старший научный сотрудник, доцент кафедры «Общей и нефти-газа»

Национального университета Узбекистана.

E-mail: KMM142216@mail.ru,

Абдуфотих ЭРГАСHEВ,

младший научный сотрудник кафедры «Общей и нефти-газа»

Национального университета Узбекистана.

E-mail: fotix.ergashev@mail.ru,

ЎЗМУ профессори, т.ф.д. Нурмонов С.Э. тақризи асосида

POSSIBILITIES OF LEARNING DETERGENTS BASED ON LOCAL RAW MATERIALS

Abstract

The chemical composition of the secondary technological solution of alkali, obtained during the synthesis of vinyl chloride at the plant for the production of polyvinyl chloride JSC "NAVOIYAZOT", has been established. The interaction of the technological solution with the surfactant of the alkylbenzene sulfonic acid brand "LABSA" has been investigated. The positive effect of increasing the ratio of reagents and temperature on the process has been determined.

Key words: secondary raw materials, ecology, sludge, soda, physical and chemical properties, surfactant, detergents.

МАҲАЛЛИЙ ХОМАШЁЛАР АСОСИДА ЮВУВЧИ ВОСИТАЛАР ОЛИШ ИМКОНИАТЛАРИ

Аннотация

«NAVOIYAZOT» АЖнинг поливинилхлорид ишлаб чиқариш заводининг винилхлорид синтезида олинадиган иккиламчи технологик ишқор эритмаси-нинг кимёвий таркиби аниқланди. Сирт фаол модда «LABSA» маркали алкилбензолсульфокислотасини технологик эритма билан таъсирлаштириш ўрганилди. Жараёнга моддалар нисбати ва ҳарорат ошишининг ижобий таъсири аниқланди.

Калит сўзлар: иккиламчи хом ашё, экология, ишқор, сода, физик-кимёвий хоссалар, сирт фаол модда, ювувчи воситалар.

ВОЗМОЖНОСТИ ПОУЧЕНИЯ МОЮЩИХ СРЕДСТВ НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ

Аннотация

Установлен химический состав вторичного технологического раствора щёлочи, получаемого при синтезе винилхлорида на заводе по производству поливинилхлорида АО «NAVOIYAZOT». Исследовано взаимодействие технологического раствора с поверхностно активным веществом алкилбензолсульфокислоты марки «LABSA». Определено положительное влияние увеличения соотношения реагентов и температуры на процесс.

Ключевые слова: вторичное сырьё, экология, щёлочь, сода, физико-химические свойства, поверхностно активное вещество, моющие средства.

Введение. Рынок синтетических моющих средств (СМС) занимает устойчивые рыночные позиции и является одним из наиболее динамично развивающихся, что обеспечивается широким внедрением достижений научно-технического прогресса [1]. Поэтому мировые производители СМС ориентированы на активное освоение многочисленных инновационных технологий в области разработки новых составов моющих средств, выпуска СМС различного агрегатного состояния, уменьшения, а в дальнейшем и отказа от использования в производстве фосфатов натрия, поиска принципиально новых подходов к сущности моющего действия, внедрения новых технологий производства СМС, повышения функциональности выпускаемой продукции, ее безопасности для человека и окружающей среды, экономичности использования [2].

Методы исследований. Потенциометрическое титрование растворов проводили в иономере марки «Иономер 130» со стеклянным хлорсеребряным электродом, который предварительно калибровали по буферным растворам.

ИК-спектроскопические исследования образцов проводили на Фурье-спектрометре инфракрасный Nicolet iS 50 (Thermo Fisher Scientific) в области 4000-400 см⁻¹.

Вискозиметрические измерения растворов полимеров проводили при температурах 15-350С в капиллярном вискозиметре типа Уббелюде [3]. Температура в термостате достигалась с точностью 0,2 0С. Время течения раствора определяли секундомером отвечающим 2 классу.

Методы расчёта. Содержание NaOH и Na₂CO₃ при совместном их присутствии в растворе был определён методом титрования по методике [4]. Для проведения эксперимента 25 мл испытуемого раствора разбавляли в мерной колбе ёмкостью 250 мл до метки водой и тщательно перемешивали. В первую порцию 25 мл добавляли 2-3 капли метил оранжа и при перемешивании титровали раствором HCl приготовленного из стандартного 0.1 н фиксонального раствора до исчезновения жёлтой окраски от одной капли. Во вторую порцию 25 мл предварительно для нейтрализации Na₂CO₃ добавляли 10 мл 1.0 н раствора хлорида бария (BaCl₂) и не отфильтровывая осадок (BaCO₃) проводили титрования при присутствии фенолфталеина (2-3 капли) раствором HCl приготовленного из стандартного 0.1 н

фиксонального раствора до исчезновения красной окраски от одной капли. Первое титрование даёт объём соляной кислоты (V1), затрачиваемый на нейтрализацию NaOH и Na₂CO₃, второе титрование - объём соляной кислоты (V2), затрачиваемый на нейтрализацию только NaOH. Разность (V3 = V1 - V2) даёт объём соляной кислоты, затрачиваемый на нейтрализацию Na₂CO₃. Найдя таким образом объёмы затраченные на нейтрализацию NaOH и Na₂CO₃ вычисляли нормальность раствора относительно этих веществ, например Na₂CO₃ по формуле:

$$N_x = \text{NHCl } V_x / 25,0$$

где: N_x – нормальность раствора определяемого вещества - Na₂CO₃;

NHCl – нормальность раствора HCl равный 0,10;

V_x – объём раствора HCl израсходованного для нейтрализации Na₂CO₃ = V3.

25,0 – объём аликвоты взятой для титрования.

Количество Na₂CO₃ в приготовленном в мерной колбе в 250 мл растворе рассчитывают по формуле:

$$M_x = N_x 53,00 \cdot 0,25$$

где: 53,00 – г-экв Na₂CO₃;

Отсюда рассчитывают содержание Na₂CO₃ в 100 мл (%) в исследуемом технологическом растворе умножая M_x на 4. Точно так же вычисляют % содержание NaOH в исследуемом технологическом растворе.

Относительную вязкость (η_{отн}) рассчитывали по времени истечения раствора (τ₁) и растворителя (τ₀) по формуле [3]:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\tau_1}{\tau_0}$$

Пенообразующую способность определяли на приборе Росс-Майлса для исследуемых образцов по ГОСТ 22567.1-77. Водяную рубашку соединяли с термостатом, включали термостат и доводили температуру жидкости в рубашке до (25±2)°C. Одновременно 300 см³ раствора испытуемого средства доводили до температуры испытания. Из этого количества брали 50 см³ раствора, наливали в мерный цилиндр по стенке так, чтобы не образовалась пена. Через 10 мин с помощью резиновой груши вводили в пипетку испытуемый раствор в объеме 200 см³ так, чтобы не образовалась пена. Пипетку с раствором закрепляли в штативе так, чтобы ее выходное отверстие находилось на расстоянии 900 мм от уровня жидкости в цилиндре и обеспечивало попадание струи в центр жидкости. Затем открывали кран пипетки. По истечении раствора из пипетки включали секундомер и измеряли высоту образовавшегося столба пены в миллиметрах (Н_{0изм}). Затем через 5 минут измеряли высоту образовавшегося столба пены в миллиметрах (Н_{5изм}). За высоту столба пены принимали среднее арифметическое замеров максимальной и минимальной высот пены. Перед каждым новым определением трубку промывали дистиллированной водой.

По ГОСТ 22567.1-77 установили поправочный коэффициент – K=0,992 для собранного прибора. Пенообразующую способность (Н₀ и Н₅) в миллиметрах вычисляли по формулам: Н₀ = Н_{0изм} K Н₅ = Н_{5изм} K

где: Н_{0изм} – начальная высота столба пены, мм; Н_{5изм} – начальная высота столба пены по истечении 5 минут, мм; K – поправочный коэффициент.

Устойчивость пены (Уп) вычисляли по формуле:

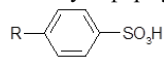
$$Уп = Н_5 : Н_0$$

где: Н₀ и Н₅ – скорректированные высоты столба пены (начальная и по истечении 5 минут), мм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Согласно технологии внедрённой на АО «NAVOIYAZOT» при синтезе полвинилхлорида образуется технологический щелочной раствор содержащий как NaOH, так и Na₂CO₃. В ходе проведения работ были взяты образцы технологического раствора в различные периоды. Установлено, что среднее содержание NaOH в пробах исследованных проб технологического раствора АО «NAVOIYAZOT» достигает 0,94-0,98%, а содержание Na₂CO₃ достигает 11,39-11,53%. Снятием ИК-спектров показано наличие в технологическом растворе низкомолекулярных олигомеров поливинилхлорида.

Исходя из поставленной цели для установления оптимальных условий получения в лабораторных условиях СМС из вторичного продукта АО «NAVOIYAZOT» - раствора щелочи было исследовано взаимодействие его с анионоактивным поверхностно активным веществом (ПАВ) алкилбензол-сульфокислотой марки «LABSA», по сертификату произведённый ООО «Clean Chemicals» в городе Ташкенте. ПАВ «LABSA» содержит 97% основного вещества, имеет светло коричневый цвет, химическую формулу:



где R - C₁₀-14H₂₁-29

В таблице 1 представлены результаты исследований зависимости вязкости растворов от соотношения компонентов. Как видно из таблицы увеличение содержания ПАВ в растворе приводит к увеличению вязкости раствора. Это можно объяснить увеличением в растворе молекул приводящих к увеличению ион-ионных, водородных, гидрофильно-гидрофобных и других слабых взаимодействий между собой, что приводит к увеличению вязкости раствора [3].

Таблица 1

Зависимость вязкости раствора от соотношения компонентов
(СПАВ– 30%, T=115 сек, T=25оС)

№	Объём воды, мл	Объём раствора ПАВ, мл	Объём технологического раствора, мл	время истечения раствора, сек	Относительная вязкость	Удельная вязкость
1	14,7	0,3	30,0	158	1,37	0,37
2	14,4	0,6	30,0	161	1,40	0,40
3	14,1	0,9	30,0	163	1,41	0,41
4	13,8	1,2	30,0	167	1,45	0,45

5	13,5	1,5	30,0	170	1,48	0,48
6	13,2	1,8	30,0	174	1,51	0,51
7	12,9	2,1	30,0	178	1,55	0,55
8	12,6	2,4	30,0	182	1,58	0,58
9	12,3	2,7	30,0	185	1,61	0,61
10	12,0	3,0	30,0	189	1,64	0,64

Выше сказанное утверждение было подтверждено также исследованием изменения pH растворов при различных соотношениях компонентов в исследованных системах. В таблице 2 представлены результаты изменения pH растворов при добавлении ПАВ. Так наличие в структуре сильной кислотной группы в аниообменном веществе «LABSA» приводит большому изменению pH раствора.

Таблица 2

Зависимость pH раствора от соотношения компонентов
(СПАВ– 30%, pH технологического раствора щелочи 13,97, T=25оС).

№	Объём воды, мл	Объём раствора ПАВ, мл	Объём технологического раствора, мл	pH раствора	Относительное изменение pH
1	14,7	0,3	30,0	13,45	0,52
2	14,4	0,6	30,0	13,43	0,54
3	14,1	0,9	30,0	13,40	0,57
4	13,8	1,2	30,0	13,38	0,59
5	13,5	1,5	30,0	13,35	0,62
6	13,2	1,8	30,0	13,32	0,65
7	12,9	2,1	30,0	13,30	0,67
8	12,6	2,4	30,0	13,27	0,70
9	12,3	2,7	30,0	13,25	0,72
10	12,0	3,0	30,0	13,23	0,74

Анализ таблиц 1 и 2 позволяют сделать вывод, что температура 25 оС является наиболее удобным для получения моющих средств на основе вторичного продукта - раствора щелочи АО «NAVOIYAZOT» в нашем регионе.

Одним из важных показателей для моющих средств является устой-чивость пены. Как известно из литературы [5] образование пены позволяет моющим с средствам смывать с поверхности различные органические вещества. Теория взаимодействия моющих средств с различными веществами очень широко представлено в научной литературе [6]. Поверхностно-актив-ными веществами называют вещества, обладающие способностью адсорбиро-ваться на границе (поверхности) раздела двух фаз (несмешивающихся жид-костей, например жир-вода, или систем твердое тело-жидкость), понижая при этом поверхностное натяжение. Под последним понимают избыток энергии или силы межмолекулярного взаимодействия, возникающий в результате некомпенсированности межмолекулярных сил в каждой фазе и проявляю-щийся на границе их раздела. В физическом смысле этот избыток сил оцени-вается как мера работы, которую необходимо произвести для увеличения межфазной поверхности при постоянных температуре и давлении на единицу площади. Присутствие ПАВ адсорбирующихся на межфазной поверхности и повышение температуры, приводит к уменьшению этой силы поверхностного натяжения. Эта способность ПАВ обеспечивается обычно их амбифиль-ностью, то есть. наличием в молекуле как гидрофобного или липофильного фрагмента, так и гидрофильного или липофобного фрагмента.

Пенообразующую способность определяли на приборе Росс-Майлса для исследуемых образцов по ГОСТ 22567.1-77.

Таблица 3

Зависимость устойчивости пены растворов от соотношения компонентов
(СПАВ– 0,5 %, K = 0,992, T = 25оС)

№	Объём раствора ПАВ, мл	Объём техно-логического раствора, мл	Начальная высота пены,мм		Высота пены через 5 минут, мм		Устойчи-вость пены
			H0изм	H0	H5изм	H5	
1	200,0	-	195	193	144	143	0,74
2	195,0	5,0	185	182	133	132	0,72
3	190,0	10,0	180	178	124	123	0,69

Растворы термостатировали и затем открывали кран пипетки. По истечении раствора из пипетки включали секундомер и измеряли высоту образовав-шегося столба пены в миллиметрах (H0изм). Затем через 5 минут измеряли высоту образовавшегося столба пены в миллиметрах (H5изм). Полученные результаты представлены в таблице 3.

Видно, что высота пены в исследованных системах при добавлении тех-нологического раствора уменьшается, а увеличение его содержания в систе-ме приводит также к уменьшению устойчивости пены.

Выводы. Результаты исследований указывают, с научной точки зрения, на возможность получения моющего средства на основе вторичного продукта – технологического раствора щелочи АО «NAVOIYAZOT» и анионообменного ПАВ «LABSA». Так как обе компоненты являются местными реагентами синтез СМС является экономически выгодным и технически удобным. Оптимальной температурой для получения СМС является 25оС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абдрахманова, Г. А. Синтетические моющие средства: польза и вред // Молодой ученый. 2015. № 9 (89). - С. 60-62.
2. Андерсон Д. Методы анализа ПАВ. В кн.: Поверхностно-активные вещества /Подред. К.Р. Ланге.- СПб: Профессия, 2005. 125. - С.
3. Твердохлебова И.И. Конформация макромолекул (Вискозиметрический метод определения). -Москва: Химия, 1981. -284 С.
4. Алексеев В.Н. Количественный анализ. -М.: Химия. 1972. -С. 300-303.
5. Эркаева Н.А., Шарипова Х.Т., Каипбергенов А.Т., Эркаев А.У., Кучаров Б.Х. Влияние состава моющих композиций на их функциональные показатели//Узбекский химический журнал. – Ташкент, 2019. - №3. – С. 76-83.
6. Выглазов О.Т. Динамические межфазные свойства низкопенных ПАВ //Бытовая химия. 2006. -№24. –С.5-9.



УДК: 541.64:678.745.547.235

Хакимхон КУРБАНОВ,

Национальный университет Узбекистана Научный сотрудник кафедры химии полимеров

Махаммасидик РУСТАМОВ,

Руководитель группы ОАО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат», кандидат химических наук

Дилфуза ГАФУРОВА,

Национальный университет Узбекистана Заведующий кафедрой химии полимеров, доктор химических наук.

E-mail: d.gafurova@nuu.uz

На основе отзыва профессора Национального университета Узбекистана, доктора химических наук Махкамова М.А.

FIRE RETARDANT COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYACRYLONITRILE

Annotation

This article is devoted to the modification of polyacrylonitrile materials with urea and then with a phosphorus-containing fire retardant in order to obtain low-combustible materials. Comparative tests were carried out to determine the degree of flammability of fire-resistant fabrics based on polyacrylonitrile, in comparison with other textile materials.

Key words: polyacrylonitrile fiber, carbamide, felt, phosphorus-containing fire retardant, hardly combustible material, combustion.

ТРУДНОГОРЮЧИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Аннотация

Данная статья посвящена модификации полиакрилонитрильных материалов карбамидом и далее фосфорсодержащим антипиреном с целью получения трудногорючих материалов. Были проведены сравнительные испытания на определение степени горючести огнезащитных тканей на основе полиакрилонитрила, в сравнении с другими текстильными материалами.

Ключевые слова: полиакрилонитрильное волокно, карбамид, кошма, фосфорсодержащий антипирен, трудно горючий материал, горение.

ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ АСОСИДАГИ ЁНГИНГА ЧИДАМЛИ КОМПОЗИЦИОН МАТЕРИАЛЛАР

Аннотация

Ушбу мақола қийин ёнувчан материалларни олиш учун полиакрилонитрил материалларини карбамид билан, кейин эса фосфорни ўз ичига олган ёнғинга қарши восита билан модификациялашга бағишланган. Полиакрилонитрил асосидаги ёнғинга чидамли матоларнинг бошқа тўқимачилик материалларига нисбатан ёнувчанлик даражасини аниқлаш учун қийсий синовлар ўтказилди.

Калит сўзлар: полиакрилонитрил толаси, карбамид, наmat, фосфорни ўз ичига олган антипирен, қийин ёнадиган материал, ёниш.

Введение. Горение волокнообразующих полимеров – это сложная совокупность многостадийных физико-химических превращений, включающих в себя, как химические реакции деструкции, сшивания и карбонизации полимера, которые происходят в конденсированной, газовой фазах и на поверхности их раздела, так и физические процессы интенсивной тепло- и масса- передачи. Горение полимерных волокнистых материалов представляется как процесс, имеющий тепловую природу, поскольку причиной его возникновения и развития является в основном выделение тепла. Поэтому при исследовании горения полимерных волокнистых материалов рассматриваются процессы тепло- и массообмена в реагирующей системе [1].

К числу широко известных текстильных материалов, используемых для бытовых и технических целей, относятся ткани и материалы на основе полиакрилонитрила (ПАН), который известен также под названиями орлон, булан, нитрон, кашмилон и др. ПАН как универсальная ткань применяется для одежды и в технических целях. При должном уходе она прослужит долго, не потеряв свой внешний вид. Это волокно по своим свойствам очень напоминает натуральную шерсть – в чем-то уступает ей, а в чем-то и превосходит. Технический ПАН жгутик - это основное сырье для производства углеродных волокон, а также для армирования пластиков, в производстве гардин, брезентов, парусины и палаточных тканей .

Существенным недостатком ПАН волокна является горючесть дымообразующая способность [2]. Температура самовозгорания этих материалов низка и находится в пределах 393-453К., возникшее пламя быстро распространяется по всему материалу вплоть до его полного выгорания. Во многих странах мира приняты законы, согласно которым запрещается применять горючие текстильные материалы для отделки помещений, транспортных средств (судов, самолетов, автомобилей), а также в производстве спецодежды и некоторых товаров народного потребления. Поэтому проблема снижения горючести текстильных ПАН материалов является актуальной задачей [3].

Для понижения горючести текстильных материалов обычно проводят обработку их различными огнезащитными соединениями. Основная масса разработанных огнезащитных композиций, придавая текстильному материалу определенный огнезащитный эффект, вызывает ухудшение его физико-механических свойств. Огнезащитные свойства,

получаемые при обработке текстильных материалов известными составами, снижаются после стирки материала. В результате материал переходит из трудногорючих в категорию горючих. В связи с этим представлял интерес проведение исследования по разработке новых способов огнезащитной обработки, используя фосфорсодержащие замедлители горения. Указанные соединения достаточно эффективны и доступны [4-5].

Экспериментальная часть. Для получения трудногорючих композиций был разработан новый способ огнезащиты различных материалов на основе полиакрилонитрила с использованием композиций антипиренов, позволяющих получать тканые и нетканые материалы с высокими огнезащитными свойствами и улучшенными эксплуатационными характеристиками. Это дает возможность использования таких материалов в качестве кошмы как средства первичного пожаротушения, а так же, как огне защищенные бытовые изделия.

Для достижения поставленной цели полиакрилонитрильные текстильные материалы были химически модифицированы карбамидом [6] и далее фосфорсодержащим антипиреном.

Были проведены сравнительные испытания на определение степени горючести огнезащитных тканей на основе полиакрилонитрила, в сравнении с другими текстильными материалами.

Полученные результаты и их обсуждение

Образцы испытывались на аспирационной огневой трубе и на установке по определению коэффициента дымообразования. Результаты испытания представлены в табл. 1-3.

Таблица 1

Зависимость показания анемометра от природы испытываемых материалов
(l=8 см, Lобр=45 см)

Масса образца, г		Потеря в массе, Δm		Число делений, Δn	τ1, сек	τ2, сек	Длина сгоревшего участка образца , см
до испытания	после испытания	г	%				
Исходный немодифицированный ПАН материал							
7,83	5,44	2,39	30,5	32	30	25	*
7,60	5,35	2,25	29,6	29	30	22	*
7,75	5,31	2,44	31,5	31	30	23	*
ПАН материал, модифицированный карбамидом и антипиреном							
20,22	19,39	0,83	4,1	1	30	0	4,5
19,85	19,13	0,72	3,6	2	30	0	6,5
18,7	17,79	0,91	5,3	1	30	0	5,6
Кошма							
17,68	16,19	2,49	13,3	15	30	0	10
17,26	14,87	2,39	13,84	9	30	0	12
17,10	14,92	2,18	12,8	12	30	0	11

τ_1 - время воздействия источника пламени на образец в секундах; τ_2 - время самостоятельного горения образцов после удаления источника пламени в секундах

Испытание на определение дополнительных конвективных потоков при горении образцов проводили на аспирационной трубе снабженной анемометром. Принцип работы анемометра заключается в том, что чем больше дополнительных конвективных потоков, тем больше показание анемометра, т.е. чем больше горючесть, тем больше показание анемометра. Для определения степени горючести образцов испытания проводились на огневой трубе. При испытании материалов на огневой трубе степень горючести оценивается потерей в массе. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость потери массы от природы испытываемых материалов

Масса образца, г		τ1, сек	τ2, сек	Потеря в массе, Δm	
до испытания	после испытания			г	%
Исходный немодифицированный ПАН материал					
3,1	1,5	15	32	1,6	54,2
3,35	1,67	10	31	1,68	50,1
3,15	1,51	15	30	1,64	52,3
ПАН материал, модифицированный карбамидом и антипиреном					
8,73	8,22	60	0	0,51	5,8
8,66	8,08	60	0	0,58	6,7
8,52	8,002	60	0	0,518 J	6,1
Кошма					
5,74	4,82	60	0	0,92	16,1
8,2	6,9	60	0	1,3	15,9
9,55	8,21	60	0	1,34	14,1

τ_1 - время воздействия источника пламени на образец в секундах; τ_2 - время самостоятельного горения образцов после удаления источника пламени в секундах.

Для определения коэффициента дымообразования образцы подвергались термовоздействию в специальной камере. Выделяющийся дым поступал в камеру измерений куда пронизывал специальный луч, который улавливался фотоэлементом. Фотоэлемент преобразовывает полученный свет в электроэнергию, которая выводится на микровольтметр (В7-45). Следовательно, чем больше в камере дыма, тем меньше попадает свет от луча на фотоэлемент. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Зависимость коэффициента дымообразования от природы испытываемых материалов

Масса образца, г		Потеря в массе, г	τ1, сек	До	Dmin	ДС
до испытания	после испытания					
Исходный не модифицированный ПАН материал						
2,3	1,8	0,5	900	97	26	69/71, 1
2,2	1,65	0,55	900	98	30	68/69, 4
2,4	1,73	0,67	900	101	34	67/66, 3
ПАН-материал, модифицированный карбамидом и антипиреном						
1,76	1,4	0,36	900	107	88	9/17,7
1,77	1,22	0,55	900	99	84	15/15,1
1,66	1,31	0,35	900	93	82	11/11,8
Кошма						
2,26	1,65	0,61	900	101	61	40/39,6
2,16	1,555	0,605	900	98	54	44/44,9
1,77	1,31	0,46	900	100	62	38/38,0

τ_1 [C] - время воздействия источника пламени на образец в секундах; До -показания вольтметра до начала сжигания образцов [mB]; Dmin -показания вольтметра при максимальном выделении дыма из образца [mB] ; ДС - коэффициент дымообразования [mB/%]

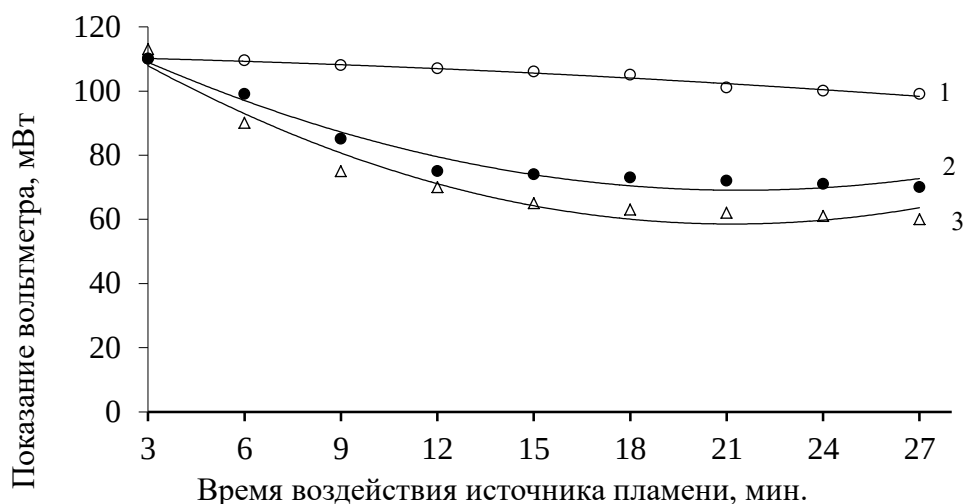


Рисунок 1. Зависимость коэффициента дымообразования от времени воздействия источника пламени. (1-ПАН; 2-ПАН-КДМ; 3-Кошма)

Результаты испытаний материалов на определение коэффициента дымообразования в зависимости от времени воздействия источника пламени представлены на рисунке.

Как видно из рис. модифицированный ПАН материал начинает дымить по истечению 12-15 минут. При этом установлено, что исходный ПАН сгорает полностью с образованием коксового остатка (в виде комочка) за 8-10 минут, а кошма сгорает за 13-15 мин.

Заключение. Необходимо отметить, что имеется различие в механизмах действующих во время горения испытанных образцов. В конденсированной фазе для кошмы происходит уменьшение доступа кислорода и тепловой составляющей, т.е. кошма действует в качестве изолятора, а в газовой фазе происходит отбор энергии из зоны горения за счет ее расходования на тление волокон.

Для ПАН-КДМ-А в конденсированной фазе происходит тот же изолирующий эффект кислорода и тепловой составляющей, однако за счет термостойкости устойчивость ПАН-КДМ-А на горение увеличивается; при воздействии высокой температуры более 20 минут у ПАН-КДМ-А так же начинается тление и обугливание с выделением радикалов алкилфосфоновых кислот.

Как известно, радикалы, в газовой фазе горения соединяясь с другими продуктами горения, образуют устойчивые термостойкие связи, для разложения которых нужно гораздо больше энергии, чем образуется при горении тканей.

На основании полученных результатов можно сделать заключение о том, что по сравнению с ПАН у модифицированного ПАН материала (ПАН-КДМ-А) горючесть снизилась на 8-10 раз. По сравнению с применяемой в настоящее время в качестве первичных средств пожаротушения кошмой горючесть ПАН-КДМ-А ниже на 2-3 раза. Дополнительные аспирационные потоки, образующиеся при горении по сравнению с ПАН у модифицированного ПАН материала (ПАН-КДМ-А) занижены в 25-27 раз, по сравнению с кошмой дополнительные конвективные потоки снижены на 7-9 раз. Дымообразующая способность материалов по сравнению с ПАН у ПАН-КДМ-А занижена в 3-4 раза. По сравнению с кошмой дополнительные конвективные потоки снижены на 2-3 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горение, деструкция и стабилизация полимеров / под ред. Г. Е. Заикова. – СПб. Научные основы и технологии, 2008. – 422 с. – ISBN 978-5-91703-002-9.
2. Самохвалов Е. Вопросы огнезащиты текстильных материалов / Е. Самохвалов // F+S: технологии безопасности и противопожарной защиты. – 2011. – № 4(52). – С. 28-31.
2. Перепелкин К.Е. Характеристики горючести волокнообразующих полимеров, волокон и волокнистых материалов / К. Е. Перепелкин // Химические волокна – 2009. – №3. – С.25-33.
3. Бесшапошникова, В. И. Исследование влияния фосфорсодержащих замедлителей горения на структуру, свойства и процессы пиролиза ПАН волокон / В. И. Бесшапошникова // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2005. – Т48(2). – С. 67-70.
4. Fenimor C.P., Martin F.J. Flame retardants : trends and new developments, Reinforced plastics, 2011. – vol. 45, № 10. – p. 42-46
5. Рустамов М.К. Химическая модификация полиакрилонитрильных волокон и материалов на его основе карбамидом.// Вестник НУУз. 2012. №3/1. -С.56-60.



УДК: 547.982/83/84

Ғайбулло ЛУТПИЛЛАЕВ,

ЎзРФА акад. О. С. Содиқов номидаги Биоорганик кимё институти кичик илмий ходими,
E-mail: lutpillayev96@gmail.com.

Рустамжон МАХМУДОВ,

ЎзРФА акад. О. С. Содиқов номидаги Биоорганик кимё институти катта илмий ходими
E-mail: chemist.makhmudov@gmail.com.

Алимжон МАТЧАНОВ,

ЎзРФА акад. О. С. Содиқов номидаги Биоорганик кимё институт етакчи илмий ходими
E-mail: olim_0172@mail.ru.

Зулфия ИКРАМОВА,

Тошкент педиатрия тиббиёт институти доценти
E-mail: zulfyayikramova0605@gmail.com.

Гулчеҳра СУЛАЙМАНОВА,

Тошкент педиатрия тиббиёт институти доценти
E-mail: gotta1997@mail.ru.

Шохиста МАХМУДОВА,

Мирзо Улугбек номидаги Ўзбекистон Миллий университети магистранти
E-mail: chemist.shokhista@gmail.com

ЎзРФА акад. С.Ю.Юнусов номидаги Ўсимлик моддалари кимёси институти етакчи илмий ходими, к.ф.д., С.З. Нишанбаев тақризи асосида

MACRO- AND MICROELEMENTS OF PLANTAGO MAJOR L. AND PLANTAGO LANCEOLATA L. PLANTS

Abstract

For the first time, the chemical element composition of the aerial part of *Plantago major* L. and *Plantago lanceolata* L. plants belonging to the Plantaginaceae family was studied. The percentage of plant macronutrients, micronutrients, ultramicroelements, elements necessary for life, and heavy metals were comparatively analyzed.

Key words: *Plantago major* L., *Plantago lanceolata* L., ultra microelements, macroelements, microelements, essential elements.

МАКРО И МИКРОЭЛЕМЕНТЫ РАСТЕНИЙ PLANTAGO MAJOR L. И PLANTAGO LANCEOLATA L.

Аннотация

Впервые изучен химический элементный состав наземной части растений *Plantago major* L. и *Plantago lanceolata* L., принадлежащих к семейству Plantaginaceae. Процентное содержание растительных макроэлементов, микроэлементов, ультрамикроэлементов, элементов, необходимых для жизни, и тяжелых металлов сравнительно анализировалось.

Ключевые слова: *Plantago major* L., *Plantago lanceolata* L., ультра-микроэлементы, макроэлементы, микроэлементы, эссенциальные элементы.

PLANTAGO MAJOR L. VA PLANTAGO LANCEOLATA L. ЎСИМЛИКЛАРНИ МАКРО ВА МИКРОЭЛЕМЕНТЛАРИ

Аннотация

Илк бор Plantaginaceae оиласига қирувчи *Plantago major* L. ва *Plantago lanceolata* L. ўсимликлари ер устки қисми кимёвий элементлар таркиби ўрганилди. Ўсимликларнинг макроэлементлар, микроэлементлар, ультрамикроэлементлар, ҳаёт учун зарур бўлган элементлар ва оғир металлларнинг фойз миқдорларини ўсимликларни бир бирига нисбатан таққослаб таҳлил қилинди.

Калит сўзлар: *Plantago major* L., *Plantago lanceolata* L., ультра микроэлементлар, макроэлементлар, микроэлементлар, асосий элементлар.

Қириш. Бугунги кунда ўсимликлардан тайёрланган табиий дори воситаларига талаб кундан-кунга ортиб бормоқда ва дунё фармацевтика бозорларида сотиладиган ушбу синфга қирувчи дори воситалари умумий ҳажмининг 40-50 % ташкил этаётгани ҳам бежиз эмас [1].

Шунингдек, Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Харакатлар стратегиясидаги беш устувор йўналишларидан тўртинчисиди “Фармацевтика саноатини янада ривожлантириш, аҳоли ва тиббиёт муассасаларининг арзон, сифатли дори воситалари ва тиббиёт буюмлари билан таъминланишини яхшилаш, дори-дармонлар нархларининг асоссиз ўсишига йўл қўймаслик бўйича чора-тадбирларни амалга ошириш, аҳоли ўртасида касалланиш кўрсаткичлари пасайишини ва умр узайишини таъминлаш.” йўналиши белгилаб берилган [2].

Истеъмол қиладиган озиқ-овқат маҳсулотлари ва ўсимликлар таркибида жуда ҳам кам миқдорда учрайдиган биоген элементлари мавжуд ва улар организмда борадиган физиологик ва биокимёвий жараёнларда иштирок этади. Улар юқори молекуляр бирикмалар яъни бир қанча ферментлар, витаминлар, гормонлар, нафас пигментлари таркибига қиради [3,4].

№	Фермент номи	Ферментларни фаоллаштирувчи элементлар
1	Карбоксилаза	Mn ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ²⁺ , Ca ²⁺ , Zn ²⁺ ,
2	Полипептидаза	Zn ²⁺ , Co ²⁺
3	Аминопептидаза	Mg ²⁺ , Mn ²⁺
4	Лецитиназа	Mn ²⁺ , Co ²⁺ , Ca ²⁺ , Zn ²⁺ , Mg ²⁺
5	Аргиназа	Co ²⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺ , Fe ²⁺

Макро ва микроэлементлар ферментлар таркибига кириб, организмни ўсишини тезлаштиради, тишни бакувват қилади, қон ҳосил қилиш ва иммунитет реакциялари, скелетнинг ривожланишига, организмда кечадиган метаболизм жараёнларида, мия ва асаб тизимининг ишлаши, қон ивишининг олдини олиш ва иммун тизимининг ривожланишида муҳим роль ўйнайди [5].

Организмининг тўқималарида ва аъзоларида макро-микроэлементлар турли миқдорда тўплана ҳамда кўпчилик микроэлементлар суяк, жигар ва мускул тўқималарида йиғилади. Бу аъзолар организмнинг микроэлементлар сақловчи захиралари ҳисобланади [6].

Танада микроэлементлар боғланган ҳолда ҳам эркин ион ҳолида ҳам учрайди. Кремний, алюминий, мис ва титан бош мия тўқималарида оқсил комплекслари таркибида, марганец эса ион шаклида бўлиши аниқланган [7].

Натрий ва хлор асосан ташқи ҳужайравий суюқликда йиғилади. Фторидлар ҳолатида натрий ва калий суяк ва тиш тўқималари таркибига киради. Магний эса фосфат ҳолатида тишнинг қаттиқ тўқималари таркибига кириши аниқланган [6].

Тирик организм учун зарур бўлган 10 та элемент “ҳаёт металлари” деб ном олган. Массаси 70 кг бўлган одамда ҳаёт металлари миқдори қуйидагича: - Ca 1700 гр, -K 250 гр, -Na 70 гр, -Mg 42 гр, -Fe 5 гр, -Zn 3 гр, -Cu 0,2 гр, 0,1 гр яқин Mn, Mo, ва Co бўлади. Катта одам танасида 3 кг яқин минерал тузлар бўлиб унинг 2,5 кг суяк тўқималарига тўри келади [8].

Баъзи макроэлементлар (Mg, Ca) ва кўпчилик микроэлементлар организмдаги биологандлар- аминокислоталар, оқсиллар, нуклеин кислоталар, гормонлар, витаминлар билан комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Масалан, Fe²⁺ комплекс ҳосил қилувчи сифатида гемоглобин таркибида, Co²⁺ витамин B12 таркибида, Mg²⁺ хлорофил таркибида бўлади [9].

Бошқа элементларнинг (Cu, Zn, Mo ва бошқалар) ҳам биокомплекслари организмда муҳим роль ўйнайди. Организмда макро ва микроэлементларнинг миқдорини маълум метёрда ушлаб туришда гормонлар ҳам қатнашади [10].

Микроэлементлар қон ҳосил бўлиш, оксидланиш-қайтарилиш, аъзо ва тўқималарнинг оксидланувчанлиги каби жараёнларга фаол таъсир кўрсатади. Кальций, фосфор, фтор, йод, алюминий, кремний каби макро ва микроэлементлар суяк тўқималарининг шаклланишини таъминлайди [11].

Юқоридагилардан хулоса қилишимиз мумкинки инсон танасида бирон бир жараён микро ва макроэлементлар иштирокида бормаслиги ва нафақат ташқи муҳит таъсиридан ҳимояланиш, балки иммунитетни мустаҳкамлаш каби хусусиятларини ҳисобга олган ҳолда уларни турли хил ўсимликлар таркибидан аниқлаш катта амалий аҳамият касб этади.

Шунинг учун ушбу ишнинг мақсади *P. major* L., *P. lanceolata* L. ўсимликлари ер устки вегетатив органлари таркибидан макро ва микро элементлари миқдорини индуктив боғланган плазмали масс-спектрометрия (ИБП МС) усули асосида ўрганишдан иборат.

Бунинг учун Республикамиз ҳудудида ўсадиган *Plantago major* L., *Plantago lanceolata* L. ўсимликлари вегетатив органлари таркибидан намли минераллаш усулини микро тўлқинли печда кислота-пероксид усулидан фойдаланиб олиб борилди.

0,1000 г аниқ тортма тефлон автоклавларга миқдорий жойлаштирилади. Устига 3 мл концентранган нитрат кислотасидан (HNO₃) ва водород перексидидан (H₂O₂) 2 мл қўйилади. Автоклав оғзи беркитилиб, микротўлқинли парчалагич қурилма Berghof (Speed Wave Xpert) жойланди. Маълум усулда кўрсатилган автоклавлар ичидаги ҳарорат ва босимни қурилма ўзи автоматик тарзда бошқариб назорат қилиб туради. Жараён тўғрисидаги маълумотлар суюк-кристаллик дисплей орқали кузатилиб борилди. Автоклавлар ичидаги минимал ҳарорат T (500C) ва максимал ҳарорат T (2300C), P [bar] мах 40 [bar] бўлган шароитда 35-45 мин давомида нам парчаланиш шароитида олиб борилди. Автоклавлар ичидаги суюқлик аралашмаси ҳажми 50 ёки 100 мл бўлган улчагич қолбага (чизиқли) га миқдорий ўтказилади. Минерализация қилинган эритмани Perkin Elmer фирмасининг ISP-MS (Nexion 2000) индуктив боғланган плазмали масс-спектрометрида макро ва микро элементлари стандарт намунага нисбатан миқдорий жиҳатдан таҳлил қиланади.

Таҳлил шароитлари: Қурилма - NexION-2000. Perkin-Elmer АКШ (Syngistix™ ICP-MS (USA)); аргон газы оқим тезлиги – 15 л/мин; перисталтик насос – 1,2 мл/мин; детектор – квадруполь масс-анализатор; генератор қуввати – 1500W. Стандарт эритмалар, мулти элемент-29 ва ГСО 7759-2000 (Be), ГСО 7268-96 (Co), ГСО 7252-96 (Pb), ГСО 7472-98 (Cd) (хатолик даражаси чегараси (P=0,95) ±1,0 %). Олинган натижалар 1-жадвалда келтирилган.

1-жадвалда келтирилган катталиклардан кўриниб турибдики, *P. lanceolata* L. ва *P. major* L. ўсимликларининг ер устки қисми таркибида K, Na, P, Mg ва Ca элементларининг миқдори бошқа элементларга нисбатан кўпроқ эканлигини кўриш мумкин бўлади. Олинган натижаларни яққолроқ тасаввур қилиш учун уларни алоҳида диаграммалар кўринишида келтириб ўтилди.

жадвал

Ўсимликлар таркибидаги элементлар миқдорини аниқлаш натижалари

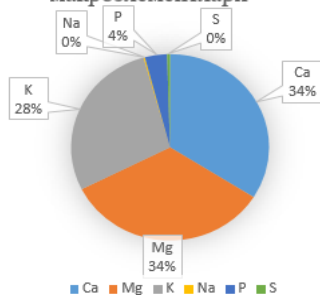
Ўсимлик номлари	Ўсимликлар таркибидаги элементлар ва уларни миқдори (мг/кг)									
	Li	Be	B	Na	Mg	Al	Si	P	S	K

Plantago lanceolata L.	1.38	0.015	47.78	918.6	4586.5	107.1	12.33	2989.03	441.98	19632.06
Plantago major L.	0.385	0.016	24.403	164.17	2485.27	135.29	271.17	2677.05	352.98	20786.84
	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
Plantago lanceolata L.	12.55	0.309	2.504	37.409	334.09	0.257	2.205	16.506	23.91	1.659
Plantago major L.	8.767	0.385	1.976	13.487	294.12	0.151	1.259	5.3	15.06	0.782
	As	Se	Rb	Sr	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd	In
Plantago lanceolata L.	0.228	0.323	4.707	382.2	0.348	0.007	1.496	0.014	0.088	-
Plantago major L.	0.235	0.68	10471	160.42	0.116	0.013	0.296	0.008	0.035	-
	Sb	Cs	Ba	Ta	W	Re	Hg	Tl	Pb	Bi
Plantago lanceolata L.	0.087	0.012	83.653	0.001	0.101	0.003	4.27	0.003	4.509	0.022
Plantago major L.	0.052	0.057	18.163	0.001	0.01	0.000	0.401	0.003	0.649	0.004
	Ca	Ge	Sn	U						
Plantago lanceolata L.	25133.7	0.004	1.221	0.044						
Plantago major L.	16516.3	0.004	1.04	0.030						

Куйидаги 1-расмда келтирилган диаграммаларда P. lanceolata L. ва P. major L. макро-микро ва ултрамикро ҳамда эссенциал элементлари алоҳида келтириб ўтилган.

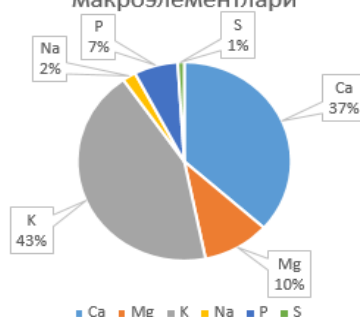
Plantago major L. ўсимлигининг

макроэлементлари



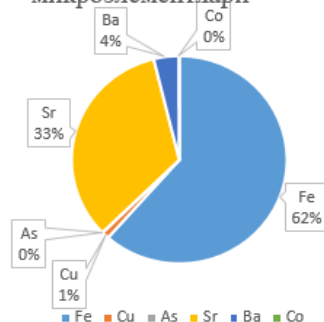
Plantago lanceolata L. ўсимлигининг

макроэлементлари



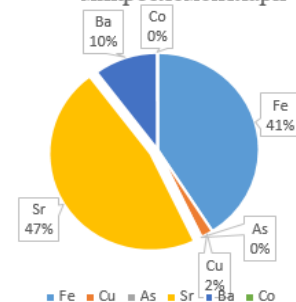
Plantago major L. ўсимлигининг

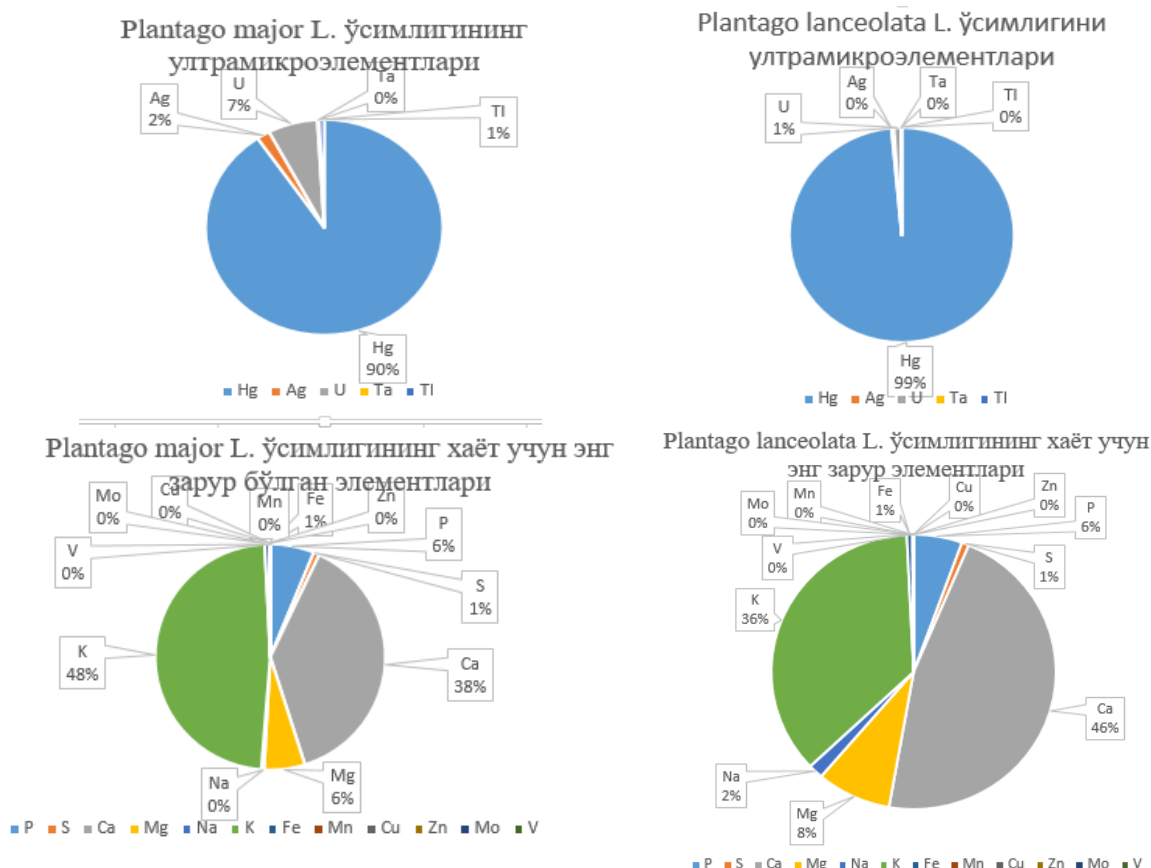
микроэлементлари



Plantago lanceolata L. ўсимлигининг

микроэлементлари





1-расм. Ўсимликлар таркибидagi элементларнинг диаграммаси расмда келтирилган диаграммалардаги катталиклар макро микро ва эссенциал элементларнинг умумий миқдорига нисбатан фоиз миқдорларда келтирилган

Ҳар икки ўсимлик таркибида учрайдиган макро, микро ва ултрамикроэлементларнинг фоиз миқдорлари бир-бирига солиштиб ўрганилганда, *P. major* L. ўсимлиги вегетатив органлари таркибидagi темир, кумуш, титан ва магний элементларининг миқдорлари *P. lanceolata* L. ўсимлигидagi элементларига нисбатан тегишли равишда 3,4%, 2,0%, 1,1% ва 1,51% га кўп эканлиги ва ҳамда *P. lanceolata* L. ўсимлиги таркибидagi калий, кальций, натрий, фосфор, стронций, барий, уран ва миснинг фоиз миқдорлари *P. major* L. ўсимлигидagi элементларини фоиз миқдорларига нисбатан солиштириб таҳлил қилинганда тегишли равишда 1,54, 1,08, 2, 1,75, 1,42, 2,5, 7 ва 2 мартаба фоиз миқдорлари кўп эканлиги аниқланди.

Шу ўринда шуни алоҳида таъкидлаш зарурки, инсон организмда калийни миқдори етарли даражада бўлмаслиги гипокалемиа касаллигига олиб келиши ва ҳамда беморларда мушакларнинг заифлашиши, юракдаги ўзгаришлар, қон айланишининг бузилиши, ич қотиши, нафас қисилиши, чарқоқ ва бошқа аломатлар кузатилиши ва натрий етишмовчилигида вазн йўқотиш, ошқозон-ичак трактида газларнинг ҳосил бўлиши, аминокислоталар ва моносахаридларнинг сўрилишини бузилиши ва невралгия касалликлари олиб келади.

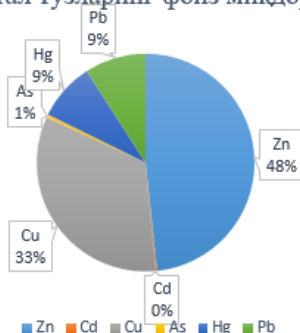
Ўз навбатида фосфор етишмовчилиги суяк тўқималарининг ўсишига, буйраклар ва қалқонсимон без фаолиятига салбий таъсир кўрсатади. Магнийнинг етишмовчилиги натижасида организмда борадиган метаболик реакциялар, асаб импульсларини узатишни бошқарилиши ва мушакларнинг қисқаришини бузилишига олиб келиши мумкин. Шунингдек, тиббиётда магний кардиологик, неврологик, гастроэнтерологик касалликлар бартараф этишда муҳим аҳамият касб этади.

Кальцийни етишмаслиги гипокальсемиа, остеоартрит ва мушаклар кучсизлиги каби муаммоларни келтириб чиқаради. Буйракда тош ҳосил бўлиши, кўп миқдорда сув ичиш, тез-тез сийиш, ҳолсизлик, гастрит, ич қотиши, юрак ритмининг бузилиши ва тушқунлик бошқа гиперкальсемиа белгиларидир.

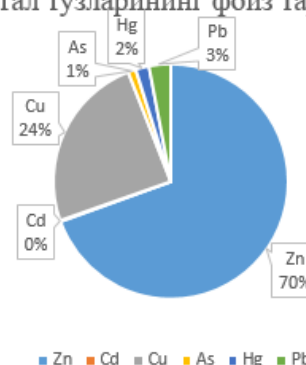
Шу ўринда доривор ўсимликлардан фойдаланишда асосий характеристик катталиклардан бири бу унинг таркибидagi оғир металл тузлари миқдори ҳисобланади. Шунинг учун *P. lanceolata* L. ва *P. major* L. ўсимликлари таркибидagi оғир металл тузлари миқдори ҳам алоҳида таҳлил қилинди.

Олинган натижалар ҳар икки ўсимликнинг таркибида учрайдиган оғир металлларнинг миқдорлари бир-бирига нисбатан солиштиб таҳлил қилинганда, *P. major* L. ўсимлигидagi рухнинг миқдори *P. lanceolata* L. ўсимлигига нисбатан 1,45 мартаба фоиз миқдори кўп эканлиги, *P. lanceolata* L. ўсимлигидagi мис элементининг миқдори эса *P. major* L. ўсимлигига нисбатан 1,37 мартаба кўплиги ва шунингдек, *P. lanceolata* L. ўсимлигидagi симоб, кўрғошин, кадмий ва мишьякнинг умумий миқдорлари *P. major* L. ўсимлигидagi ушбу элементларнинг фоиз миқдорларига нисбатан 3,16 мартаба кўп эканлигини аниқланди.

Plantago lanceolata L. ўсимлигининг оғир метал тузларинг фоиз миқдори



Plantago major L. ўсимлигининг оғир метал тузларининг фоиз таркиби



расм. *P. major* L. ва *P. lanceolata* L. ўсимликлари таркибидаги оғир металл тузлари миқдори

Хулоса. Биринчи марта *Plantago major* L., ва *Plantago lanceolata* L. ўсимликлари ер устки қисми вегетатив органлари таркибидаги макро ва микро элементлари миқдори индуктив боғланган плазмали масс-спектрометрия (ИБП МС) усули асосида тўлиқ ўрганилди.

Текширилган ўсимликлар таркибида К, Na, Р, Mg ва Са элементлари инсон организмда етишмовчилиги натижасида келиб чиқадиган касалликларни даволашда қўллаш учун ушбу ўсимликлар ер устки қисмидан фойдаланиш мумкинлиги кўрсатиб берилди.

Ўсимликлар таркибидаги оғир металл тузлари миқдори биологик фаол қўшимчалар олиш учун ишлатиладиган доривор ўсимликларга Ўзбекистон Республикаси Соғлиқни сақлаш вазирлиги томонидан тасдиқланган санитария талаблари ва меъёрий ҳужжатларида кўрсатилган талабларга жавоб бериши кўрсатилди.

АДАБИЁТЛАР

1. Biren Shah, A.K.Seth. Textbook of Pharmacognosy and Phytochemistry. New Delhi.-Elsevier.- 2010. – p. 578.
2. Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги “Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида”ги ПФ-4947-сон Фармони.
3. Скальный А. В., Рудаков И. А. Биоэлементы в медицине. — Ониск 21 век, Мир, 2004. — С. 18—23. — 272 с.
4. Макро и микроэлементы и их роль в организме. Журнал “Крестьянка”, 1993, №11, с. 21.
5. Скальный А.В. Микроэлементный человек. Ж. «Химия и жизнь» № 1, 2008.
6. Авцын А. П., Жаворонков А. А., Риш М. А., Строчкова Л. С. Микроэлементозы человека. — М.: Медицина, 1991. — 496 с
7. Вернадский В.И. Проблемы биогеохимии // Тр. биогеохим. лаб. М., 1980. Т. 16. С. 9-226
8. Start C., McMillan B. 2.1. Atoms and Elements // Human Biology. — 11 ed. — Cengage Learning, 2014. — P. 16. — 608 p.
9. Скальный А.В. Микроэлементный человек. Ж. «Химия и жизнь» № 1, 2008.
10. Скальный А.В. Биологическая роль макро- и микроэлементов у человека и животных. — Санкт-Петербург: Наука, 2008.
11. Скальный А.В. Микроэлементы: бодрость, здоровье, долголетие. — Издательство Перо - С.11, 2019.



УДК: 547.982/83/84

Рустамжон МАХМУДОВ,

ЎзРФА акад. О.С. Содиқов номидаги Биоорганик кимё институти катта илмий ходими
E-mail: chemist.makhmudov@gmail.com.

Ғайбулло ЛУТПИЛЛАЕВ,

ЎзРФА акад. О.С. Содиқов номидаги Биоорганик кимё институти кичик илмий ходими,
E-mail: lutpillayev96@gmail.com.

Зулфия ИКРАМОВА,

Тошкент педиатрия тиббиёт институти доценти
E-mail: zulfiyaiikramova0605@gmail.com.

Гулчехра СУЛАЙМАНОВА,

Тошкент педиатрия тиббиёт институти доценти
E-mail: gotta1997@mail.ru.

Шохиста МАХМУДОВА,

Ўзбекистон Миллий университети магистранти
E-mail: chemist.shokhista@gmail.com.

кимё фанлари доктори Н.С. Нормухаматов тақризи асосида

PHENOL COMPOUNDS OF PLANTAGINACEAE FAMILIES

Abstract

For the first time studied the chemical composition of plants *Plantago major* L. and *Plantagolanceolata* L. From the ether diethyl, ethyl acetate and n-butanol fraction of plant materials allocated phenolic compounds, the structure of which is established by using physical and chemical methods. Studied the antibacterial activity of the compounds isolated from *Plantago* gentianoides sibth.

Key words: Plantaginaceae, *Plantago major* L. and *Plantagolanceolata* L., atsetonic extraction, acid hydrolysis, partial hydrolysis, flavonoids, phenolic compounds, hydrolysable tannins, gallotannins.

ФЕНОЛОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕМЕЙСТВ PLANTAGINACEAE

Аннотация

Впервые изучен химический состав *Plantago major* L. и *Plantagolanceolata* L. Из диэтилэфирной, этилацетатной и н-бутанольной фракций растительных выделены фенольные соединения, структура которых установлена физико-химическими методами исследования.

Ключевые слова: Plantaginaceae, *Plantago major* L., *Plantago lanceolata* L., ацетонная экстракция, кислотный гидролиз, ступенчатый гидролиз, флавоноиды, фенольные соединения, гидролизующиеся таннины, галлотаннины.

PLANTAGINACEAE ОИЛАСИГА КИРУВЧИ ЎСИМЛИКЛАРИНИНГ ФЕНОЛ БИРИКМАЛАРИ

Аннотация

Plantago major L. ва *Plantago lanceolata* L. ўсимликларини фенол бирикмалари ўрганилди. Ўсимлик хом ашёсидан диэтилэфирли, этилацетатли, бутанолли фракциялар ажратиб олиниб, колонкали хроматография усули ёрдамида индивидуал бирикмалар ажратиб олинди ва уларнинг кимёвий тузилишлари физик-кимёвий (УБ-, ИҚ-, ЯМР-спектроскопия) усуллар ёрдамида аниқланди.

Калит сўзлар: Plantaginaceae, *Plantago major* L., *Plantago lanceolata* L., хлороформли экстракция, ацетонли экстракция, этилацетатли фракция, диэтилэфирли фракция, кислотали гидролиз, босқичли гидролиз, ишқорий гидролиз, флавоноидлар, фенол бирикмалар, гидролизланувчи таннинлар, эллаготаннинлар, галлотаннинлар.

Кириш. Дунёда шифобахш ўсимликлар асосида тайёрланган табиий дори воситаларига эhtiёж кундан-кунга ортиб бормоқда. Ҳозирги кунда дунё фармацевтика бозорларида ушбу турдаги дори воситалари ҳажми 40-50 фоизни ташкил этаётгани бежиз эмас. Кўплаб фитопрепаратлар синтетик воситалардан фаркли ўларок, инсон организмга кенг спектрли таъсир кўрсатиш хусусиятини намоён қилиб, узоқ вақт ноҳўя таъсирларсиз қўллаш мумкинлиги билан характерланади. Фитопрепаратларга бўлган талабнинг ортиши доривор ўсимлик хом ашёси ассортиментини кенгайтириш, кам ўрганилган ўсимлик турлари модаларини кимёвий ва фармакологик тадқиқ қилиш ва улар асосида доривор воситалар яратиш ҳамда тиббиёт амалиётига тадбиқ қилиш имконини беради.

Дунёда турли илмий йўналишларда, жумладан, фармацевтика, тиббиёт ва бошқа соҳаларда ҳам биологик фаол бирикмаларга бой ўсимлик манбаларини излаб топишга ҳамда уларнинг кимёвий таркибини тадқиқ қилишга катта эътибор берилмоқда. Жумладан, Plantaginaceae оиласига кирувчи ўсимликлар таркибидаги углеводлар, иридоид глюкозидлар, флавоноидлар, фенолкарбон кислоталар ва бошқа синфларга кирувчи бирикмалар ажратиб олиниб, улар асосида яратилган самарали таъсир кўрсатиш хусусиятига эга бўлган дори воситалари тиббиёт амалиётида кенг қўлланилади. Ушбу оиланинг *Plantago* туркумга кирувчи ўсимликларнинг кимёвий таркибини текшириш,

флавоноидлари ва гидролизланувчи таннинларини ажратиш олиш, уларнинг кимёвий тузилиши ва биологик фаолликларини тадқиқ қилиш бўйича илмий-тадқиқот ишларини амалга ошириш муҳим аҳамиятга эга.

Дунёда олиб борилаётган тадқиқотларнинг аксарият қисми полифенолларнинг кимёвий тузилиши ва биологик фаоллиги ўртасидаги боғлиқликни, антиоксидант ва вирусларга қарши фаолликларини аниқлаш ҳамда уларнинг таъсир кўрсатиш механизмини очиқ беришга қаратилган бўлиб, ҳозирги кунгача Plantaginaceae оиласи ўсимликларининг таннинлари ва уларнинг биологик фаолликлари тўғрисида етарлича маълумотлар олинган эмас.

Ер юзида Plantaginaceae оиласи 120 туркум, 1615 турларни ўз ичига олади. Plantago туркумини ер юзида 250 дан ортиқ тури маълум бўлиб, Осиёда 30 та, Ўзбекистонда эса 6 та тури ўсади. Plantago туркумига кирувчи Plantago major L. ва P. lanceolata L. Ўзбекистонни ҳамма туманларида, йўл ёқаларида, далаларда, экинзорларда, ўтлоқларда, ўрмон четларида, ариқ бўйларида ўсади [1]. Халқ табибатида Plantago major L. ўсимлиги турли хил мақсадларда қўлланилади. Ўсимликнинг ер устки қисмлари асосан жароҳатларни даволаш, яллиғланишга қарши, оғриқ қолдирувчи, антиоксидант, антибиотик, иммуномодуловчи, қон босимини туширувчи, гепатопротектор восита ҳисобланади [2, 3, 4.]. Ўсимликнинг ер устки қисмлари спирт ва аспирин билан боғлиқ бўлган ошқозон ярасига қарши антикоагулянт таъсир кўрсатади. Зубтурум экстрактлари инфекция ва ўсмаларни ривожланишига қаршилик қилувчи азот оксиди ва ўсма некрози фактори (TNF-α) ни стимуллайти. Азот оксидининг асосий таъсири ДНК ва АТФ синтезига ингибиторлик қилишдан иборат. Зубтурумнинг баргларида тайёрланган экстрактлар антиоксидант хусусиятларга эга. Ўсимлик таркибидан ажратиш олинган флавоноидлар юқори антиоксидант фаолликка эга [5, 6]

P. major L. ўсимлигидан ажратиш олинган байкалеин гепатопротектор хусусиятга эга бўлиб, каламуш жигарларини патоген зараркуналлардан ҳимоя қилган [8], карцинома хужайраларини йўқ қилиш хусусиятини намоён қилиб [9], одам гепатома хужайраларининг ўсишини секинлаштириб [10], кучли антипролифератив хусусиятни намоён қилган [11]. Скуталлареин ва байкалеин in vitro шароитда ОИТС траскриптазасининг ингибитори ҳисобланади (IC50 2,5; 5,6 mM) [12.].

Plantago major L. ўсимлигининг кимёвий таркиби. Органик кислоталар. Ўсимлик баргларида фумар(0,095-0,117%) [13], откулок (0,031–0,103 %), узум (1,60–1,87%), лимон кислотаси (1,22–1,53%) ва олма(0,20–0,51%), малон кислоталари (0,11–0,35%) [14] мавжуд. Ўсимликни қуруқ массасига нисбатан таркибидagi органик кислоталар умумий миқдори 10–12% ни ташкил этади.

Фенол кислоталари. Pailer ва Haschke-Hofmeisterлар томонидан P. major L. ўсимлиги барглари таркибидан фумар, сирен, ванилин, п-гидроксibenзой, ферул, п-кумар, гентизин, салицил, бензой, долчин кислоталари ажратиш олинган [14]. Флавоноидлар. P. major L. ер устки қисмида 15 га яқин флавоноидлар синфига кирувчи бирикмалар мавжуд (1.1-жадвал). Н.П.Максютина ва ҳамкасблари томонидан биринчи марта P. major L. ўсимлигидан байкалеин ва скутеллареин ажратиш олинган. Harbort томонидан Plantago L. туркумининг 26 та тури кимёвий таркиби ўрганилиб, улардан флавоноид ҳосилалари 6-оксилеотеолин ва скутеллареин [15], Kawashty томонидан 6-оксилеотеолин, 6-окси-4-метоксилеотеолин-7-галактозид ва непетин-7-гликозиди [13], Nishibet томонидан эса гомоплантагинин, 6-оксилеотеолин-7-глюкозид, плантагинин, скутеллареин ажратиш олинган [15]

Амалий қисм. Экстракция ва ажратиш олиш. P. major L. ва P. lanceolata L. ўсимликларининг гуллаган вақтида йиғиб, қуритилган хом ашёсидан олиб, липофил табиатга эга бирикмалардан тозалаш мақсадида хлороформ билан экстракция қилинди. Сўнг хомашёни хона ҳароратида эритувчи қолдиғи қолмағунича қуритиб, 70% сувли ацетон билан уч марта экстракция қилинди. Олинган сувли ацетонли экстрактларни бирлаштириб, роторли буғлатгич ёрдамида қуйилтириб, сувли концентратни этилацетат билан бир неча маротаба ишлов берилди. Этилацетатли фракцияни роторли буғлатгичда қуйилтириб, сувсиз натрий сульфат (Na2SO4) билан қуритиб, полифеноллар фракцияси гексан билан чўктирилди. Чўкмани вакуум-қуритиш шкафида қуритиб, P. major L. ўсимлигидан 4.6 %, P. lanceolata L. ўсимлигидан 5.7 % полифеноллар йиғиндисини ажратиш олинди.

Полифеноллар йиғиндисини қоғозли хроматография усулида н-бутанол-сирка кислота-сув 4: 1: 5 (1-система), н-бутанол-сирка кислота-сув 10: 3: 7 (2-система), н-бутанол-сирка кислота-сув 4:1:2 (3-система), сирка кислотанинг 15% сувли эритмаси (4-система) ёрдамида текширилганда, P. major L. ўсимлиги таркибида 11 та, P. lanceolata L. таркибида эса 10 та фенол моддалар синфига таалуқли бирикмалар борлиги аниқланди.

Полифеноллар йиғиндисини алоҳида бирикмаларга ажратиш мақсадида теридан маҳсул тайёрланган гол кукуни тўлдирилган колонкада диэтил эфир, сув ва 60% ли сувли ацетон эритувчилар системаси билан ювиб, урта фракцияга ажратиш олинди.

Қоғозли хроматография натижасида ҳар икки ўсимликнинг диэтил эфирли фракцияси таркибида Rf 0,51; 0,72 (мос равишда 1, 2-системалар) тенг бўлган модда борлиги аниқланди. Эфирли фракцияни вакуум остида ҳайдаб, қуруқ қолдиқ озгина илиқ сувда эритилди. Натижада суюқланиш ҳарорати 2390C бўлган оқ кристалл модда чўкмага тушди. Ушбу моддани галл кислотаси билан идентификация қилинди.

Сифат реакциялари (аммиак буғи, натрий карбонат эритмаси) натижаларига кўра сувли фракциялар таркибида флавоноллар синфига кирувчи бирикмалар борлиги маълум бўлди. Икки ўлчовли қоғоз хроматографияси (2, 4-системалар) маълумотларига кўра P. major L. ва P. lanceolata L. ўсимликлари таркибида 5 тадан флавоноллар синфига кирувчи бирикмалар борлигига гувоҳ бўлинди.

P. major L. ўсимлигининг 60% сувли ацетон фракцияси таркибида (1, 2 системалар) 5 та, P. lanceolata L. ўсимлигида эса 4 та таннинлар синфига кирувчи бирикмалар борлиги кузатилди.

P. major L., P. lanceolata L. ўсимлигидан ажратиш олинган маълум флавоноидларни идентификация қилиш. Ҳар икки ўсимликдан ажратиш олинган сувли фракцияларни полиамид колонкада хлороформ – метанол (9:1; 8:2) системаларда қайта хроматография қилиб, индивидуал бирикмалар ажратиш олинди. Физик-кимёвий таҳлил натижаларини адабиётларда берилган маълумотлар билан солиштириш натижасида, бу моддаларни кверцетин-3-рутинозид (P. major L. ва P. lanceolata L.), 5,7,3',4'-тетрагидроксифлавоон (P. major L.), изорамнетин (P. major L.), кверцетин-3-O-β-D-галактопиранозид (P. major L., P. lanceolata L.), 3,5,7,3',4'-пентаоксифлавоон (P. major L., P. lanceolata L.), 3,5,7,4'-тетраоксифлавоон (P. lanceolata L.), рамнетин (P. lanceolata L.) эканлиги исботланди.

P. major L., P. lanceolata L. ўсимликларининг маълум таннинларини идентификация қилиш. 60% сувли-ацетонли фракцияни силикагел колонкада диэтилэфир-этилатцетат эритувчилар системасида (этилатцетатнинг концентрацияси

ортиб бориш тартибиди) қайта хроматография қилиб, индивидуал бирикмаларга бўлинди. Ажралиб чиққан фракцияларни ЮҚХ усули бўйича кузатиб борилди ва ўхшаш фракциялар бир-бирига қўшилди. Натижада ўзида индивидуал модда сақлаган бешта фракция ажратиб олинди. Физик-кимёвий усуллар воситасида уларнинг тузилишлари аниқланди.

1,2,3,4,6-пента-О-галлоил-β-D-глюкоза (P. major L.)-жигарранг аморф кукун, Rf 0,68 (2-система), суюқ. х. 278-2800С (парчаланиш билан). УБ-спектр (MeOH, λ_{max}, нм): 265, 221. 5% ли HCl иштирокида олиб борилган гидролиз маҳсулотлари таркибида глюкоза [Rf 0,35 (н-бутанол-пиридин-сув 6:4:3) 5-система, Rf 0,21 (метилэтилкетон:сирка кислота:метанол, ЮҚХ учун 55:5:2) 6-система 1-очилтирувчи (анилин фталат реактиви)] ва галл кислотаси [Rf 0,51 (1-система)] ҳосил бўлди. Гидролиз маҳсулотлари миқдорий таҳлил қилинганда (глюкоза миқдори ферроцианид усули бўйича, галл кислотаси миқдорини эса колориметрик усул бўйича текширилди) 1:5 нисбатда глюкоза ва галл кислотаси ҳосил бўлганлиги маълум бўлди. Олинган натижаларни адабиётларда келтирилган маълумотлар билан солиштириб, бу моддани 1,2,3,4,6-пента-О-галлоил-β-D-глюкоза билан идентификация қилинди.

1,2,3-три-О-галлоил-β-D-глюкоза (P. major L., P. lanceolata L.)- жигарранг аморф кукун, Rf 0,36 (2-система), суюқ.х. 267-2690С (парчаланиш билан), [α]_D20D-70,60 (с 0.1; ацетон). УБ-(MeOH, λ_{max}, нм): 218, 279. 5% HCl иштирокидаги кислотали гидролиз натижасида 1:3 нисбатда глюкоза ва галл кислотаси ҳосил бўлди. Олинган натижаларга ва адабиёт маълумотларига асосланиб бу моддани 1,2,3-три-О-галлоил-β-D-глюкоза билан идентификация қилинди.

1,3,4,6-тетра-О-галлоил-β-D-глюкоза (P. major L.) - жигарранг аморф кукун, Rf 0,31 (2-система), суюқ.х. 273-2750С (парчаланиш билан), [α]_D20D-57.30 (с 0.2; EtOH). УБ-спектр (EtOH, λ_{max}, нм): 265, 283. ИҚ-спектр (KBr, ν, см⁻¹): 3345-3350 (ОН), 1710-1730 (мураккаб эфир боғ), 1510-1620 см⁻¹ (ароматик ҳалқа), 1010-1020 (қанд қисм). 5% ли HCl иштирокида ўтказилган гидролиз маҳсулотлари таркибида 1:4 нисбатда глюкоза ва галл кислотаси ҳосил бўлди. Кимёвий ва спектрал тадқиқотлар натижаларини таҳлил қилиш ва адабиёт маълумотлари билан солиштириш натижасида бу модда 1,3,4,6-тетра-О-галлоил-β-D-глюкоза эканлигини маълум бўлди.

3-О-галлоил-4,6-гексагидроксидифеноил-β-D-глюкоза (P. lanceolata L.),- оқ аморф кукун, Rf 0,68 (2-система), [α]_D20D+400 (с 0.9; ацетон), УБ-спектр (EtOH, λ_{max}, нм): 220, 285. HCl иштирокидаги парчалош реакцияси маҳсулотлари таркибида глюкоза, галл кислотаси ва эллаг кислотаси [Rf 0,20; 0,01; 2- ва 7-система (сирка кислотанинг 2% сувли эритмаси)] борлиги аниқланди. Олинган натижаларни адабиётларда келтирилган маълумотлар билан солиштириб, бу моддани 3-О-галлоил-4,6-гексагидроксидифеноил-β-D-глюкоза билан идентификация қилинди.

2,3-ди-О-галлоил-β-D-глюкоза (P. lanceolata L.) - тўқ-жигаранг аморф кукун, Rf 0,25 (2-система), [α]_D20D-1370 (с 0.5; EtOH). УБ-спектр (EtOH, λ_{max}, нм): 220, 280. HCl Гидролиз натижасида 1:2 нисбатда глюкоза ва галл кислотаси ҳосил бўлди. Натижаларни адабиёт маълумотлари билан таққослаб, ушбу моддани 2,3-ди-О-галлоил-β-D-глюкоза билан идентификация қилинди.

Ҳозирги кунда *Plantago major* L. ва *Plantago lanceolata* L. ўсимликларидан ажратиб олинган маълум бирикмаларни фармако-токсикологик хоссалари ва яллиғланишга қарши фаоллиги Биоорганик кимё институтининг Фармакология лабораториясида ўрганилмоқда.

АДАБИЁТЛАР

1. Флора Узбекистана 1961. -Т.5. – Род. 849. *Plantago* L. -С. 523-530.
2. Samuelsen A.B. The traditional uses, chemical constituents and biological activities of *Plantago major* L//A review Journal of Ethnopharmacology. 2000. -V. 71. -P.1-21.
3. Nyunt T.M., Lwin K.K., Aye T.T., Than M.A., Chit K., Kyaw T., Hlaing O.M.T., Wun M., Win N.N. Antihypertensive effect of *Plantago major* Linn. Whole plant (Ahkyawpaung-tahtaung) on mild to moderate hypertensive patients. Myanmar Health Sciences Research Journal 2007. -V. 19. -P. 97-102.
4. Chiang L.C., Chiang W., Chang M.Y., Ng L.T., Lin C.C. Antiviral activity of *Plantago major* extracts and related compounds in vitro. Antiviral Research. 2002. -V. 55. -P. 53-62.
5. Atta A.H., Nasr S.M., Mouneir S.M. Antiulcerogenic effect of some plants extracts // Natural Product Radiance. 2005. -V.4. -P. 258-263.
6. Than A., Myint M.M.S., Myint W., Myint T., Hlaing S.S. The antiulcerogenic activity of *Plantago major* L// Myanmar Health sciences Research Journal. 1996. -V.8. -P. 74-77.
7. Lin C.C., Shieh D.E. In vivo hepatoprotective effect of baicalin, baicalin and wogonin from *Scutellaria rigularis* // Phytotherapy Research. 1996. -V. 10. -P. 651-654.
8. Matsuzaki Y., Kurokawa N., Terai S., Matsumura Y., Kobayashi N., Okita K. Cell death induced by baicalin in human hepatocellular carcinoma cell lines// Japanese Journal of Cancer Research. 1996. -V. 87. -P. 170-177.
9. Motoo Y., Sawabu N. Antitumor effects of saikosaponins, baicalin and baicalin on human hepatoma-cell lines // Cancer Letters. 1994. -V.86. -P.91-95.
10. Inoue T., Jackson E.K. Strong antiproliferative effects of baicalin in cultured rat hepatic stellate cells // European Journal of Pharmacology. 1999. -V. 378. -P. 129-135.
11. Pailer V.M., Haschke-Hofmeister E. Inhaltstoffe aus *Plantago major* // Planta Medica. 1969. -V. 17. -P. 139-145.
12. Оленников Д.Н., Танхаева Л.М., Михайлова Т.М., Samuelsen A.B. Органические кислоты лекарственных растений. *Plantago major* L. // Химия природных соединений. 2005. №4. С. 354-355.
13. Harborne J.B., Williams C.A. 6-Hydroxyluteolin and Scutellarein as Phyletic Markers in Higher Plants // Phytochemistry. 1971. -V. 10. -P. 367-378.
14. Kwashty S.A., Gamal-el-din, Abdalla M.F., Saleh N.A.M. Flavonoids of *Plantago* Species in Egypt // Biochemical Systematic and Ecology. 1994. -V. 22. -P. 729-733.
15. Nishibe S., Murai M., Tamayama Y. Studies on Constituents of *Plantago* herb. Flavonoids from *Plantago asiatica* and *P. angustifolia* // Natural Medicine. 1995. -V. 49. -P. 340-342.



Шахноза НАМАЗОВА,

Магистрантка I курса по направлению химии Национального Университета Узбекистана
shaxnozadusbaeva91@gmail.com

По рекомендации Тожикухамедова Х.С. и о.проф. кафедры органической химии Национального Университета Узбекистана им. М.Улугбека

CALCULATION OF BIOLOGICAL ACTIVITY OF ORTO ACYLPHENOLS IN THE PASS PROGRAM (online)

Abstract

When planning biological research, it should always be borne in mind that this research is expensive. Therefore, it is very difficult to test a large number of compounds at the same time and investigate a wide range of pharmacological activity under these conditions.

Carrying out such studies allows finding the most effective compounds, which is a modern requirement.

In this work, we used parasubstituted ortho-acylphenols. Using the PASS program (online), the biological values of ortho-benzoyl p-methoxyphenol, ortho-benzoyl p-cresol, ortho-benzoyl p-chlorophenol, and ortho-benzoyl p-nitrophenol were determined. The results were plotted in a diagram.

Key words: biological activity, PASS, radical, disease, parameter, ortho- benzoyl p-methoxyphenol, ortho-benzoyl p-cresol, ortho-benzoyl p-chlorophenol, ortho-benzoyl p-nitrophenol.

РАСЧЕТ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОРТО - АЦИЛФЕНОЛОВ В ПРОГРАММЕ PASS (онлайн)

Аннотация

Планируя проведение биологических исследований, всегда следует учитывать, что это исследование требует больших затрат.

Поэтому очень трудно тестировать большое количество соединений одновременно и исследовать широкий диапазон фармакологической активности в этих условиях.

Проведение таких исследований позволяет найти наиболее эффективные соединения, что является современным требованием.

В данной работе мы использовали пара-замещенные орто-ацилфенолы. С помощью программы ПАСС (онлайн) определили биологические значения орто-бензоил п-метоксифенола, орто-бензоил п-крезола, орто-бензоил п-хлорфенола и орто-бензоил п-нитрофенола. Результаты внесли в диаграмму.

Ключевые слова: биологическая активность, PASS, радикал, болезнь, параметр, орто-бензоил-п-метоксифенол, орто-бензоил-п-крезол, орто-бензоил-п-хлорфенол, орто-бензоил-п-нитрофенол.

ORTO-ATSILFENOLLARNING BIOLOGIK FAOLLIKLARINI PASS (onlayn) DASTURIDA TEKSHIRISH

Annotatsiya

Biologik tadqiqotlarni rejalashtirayotganda, bu tadqiqot qimmat ekanligini doimo yodda tutish kerak.

Shu sababli, bir vaqtning o'zida ko'p miqdordagi birikmalarni sinab ko'rish va bu sharoitda farmakologik faollikning keng doirasini tekshirish juda qiyin.

Bunday tadqiqotlarni olib borish eng samarali birikmalarni topish imkonini beradi, bu esa zamonaviy talabdir.

Ushbu ishda bir nechta orto-asilfenollardan foydalandik.

PASS dasturidan (onlayn) foydalanib orto-benzoil-p-metoksifenol, orto-benzoil-p-krezol, orto-benzoil-p-xlorofenol va orto-benzoil-p-nitrofenolning biologik qiymatlarini aniqladik. Natijalarni diagrammaga joylashtirdik.

Kalit so'zlar: biologik faollik, PASS, radikal, kasallik, parametr, orto-benzoil- p-metoksifenol, orto-benzoil-p-krezol, orto-benzoil-p-xlorofenol, orto-benzoil-p-nitrofenol.

Введение. Программа PASS online разработана под руководством В.В.Поройкова, Д.А.Филимонова в институте биомедицинской химии имени В.Н.Ореховича. Для описания структуры органических соединений в PASS выбрана в качестве основы структурная формула. Программа позволяет осуществить прогноз спектра биологической активности органических соединений на основе их двумерной структурной формулы, представленной в формате mol-файла через интернет, в режиме реального времени.[1]

Для прогнозирования спектра биологической активности индивидуальных соединений на основе их структурной формулы использовалась компьютерная система PASS online, разработанная В.В.Поройковым, Д.А.Филимоновым и предсказывающая спектр биологической активности по структурной формуле (<http://pharmaexpert.ru/passonline>). [2] Так как в качестве основы для описания структур органических соединений в программе PASS выбрана двумерная структурная формула, был использован профессиональный редактор химической графики — программа ChemDraw Ultra 10.0 от компании-разработчика CambridgeSoft. [3]

Литературный обзор (Literature review). Самая важная область народного хозяйства на сегодняшний день - это фармацевтика. Каждый день мы встречаем новые, разные заболевания. В качестве примера можно назвать коронавирус, который поражает человечество уже 2 года. В то время, когда все секторы мира развиваются, удивительно, что не существует специального лекарства от этой болезни. Вакцина была разработана через 1 год после заболевания, и

ее активность еще не полностью изучена. Здесь возникает вопрос, почему ведущие страны мира не могут найти конкретное лекарство и вакцину от этой болезни. Ответ прост, потому что разработка одного препарата требует много времени и усилий. Для предотвращения подобных проблем ученые всего мира используют программу PASS (онлайн). Преимущество этой программы в том, что можно узнать состояние активности за короткое время, не потребляя никаких реагентов. Способы использования этой программы написаны в статье Бойковы О.И. [4] Более точные информации можно взять из источника Хайтбаев А.Х., Далимов Д.Н., Тошов Х.С. «Предсказание биологической активности с помощью программ компьютерного моделирования». [5-7]

Методология исследования (Research Methodology). Современное развитие науки приводит к развитию компьютерных технологий. Объявление 2020 года Годом науки, просвещения и развития цифровой экономики в Узбекистане – тому пример. Третья из наших пяти инициатив направлена на содействие эффективному использованию компьютерных технологий и интернета среди населения и молодежи. Сегодняшние дни мы не можем представить свою жизнь без компьютерной технологии. Преимущества информационных технологий во всех областях огромны. В настоящее время совершенствование системы обучения в сфере информационных технологий является одним из важных условий успешной реализации стратегии «Цифровой Узбекистан - 2030», развития цифровых технологий и их повсеместного внедрения в повседневную жизнь. [8]

Информационные технологии используются для повышения качества образования. Мы использовали в своей работе программное обеспечение Microsoft word, Microsoft excel, PASS (online) и ChemDraw. С помощью этих программ мы уточнили биологическую активность пара замещенных орто ацилфенолов. Составили и сохранили формулы реагентов по программе ChemDraw. С помощью онлайн-программы Pass мы проверили статус биологической активности всех своих реагентов через Интернет. [9] Записали результаты в таблицу на основе программы Microsoft word и построили диаграммы с помощью программы Microsoft excel.

Результаты и их обсуждение. Для определения биологической активности веществ, синтезированных в режиме онлайн с помощью специальных компьютерных программ, были рассчитаны физико-химические и другие параметры. При анализе полученных результатов было установлено, что производные орто ацилфенола обладают различной биологической активностью. При этом в разных соединениях преобладает одинаковая активность, что связано с их близким химическим строением. Результаты прогноза некоторых видов биологической активности приведены в таблице ниже.

Таблица – 1

Результаты тестирования производных орто-ацилфенола против некоторых заболеваний в программе PASS (онлайн)(%)

Активность	Изученные соединения			
	I	II	III	IV
Фибринолитическая	78,8	79,1	78,8	76
Ветрогонная	77,4	68,1	28,1	36,5
Нервно-мышечный блокатор ацетилхолина	72,2	68,9	70,9	67,1
Антигипоксическая	71,6	78,3	82,5	73,6
Ингибитор аспульвинон диметиламилтрона	94,8	89,6	82,9	86,6
Антисеборийная	80,4	84,9	50,8	85,2
Лечение предопухолевых состояний	70,6	-	72,1	61,2
Активатор кальциевого канала	74,48	69,2	56,3	74,2
Ингибитор тауриндегидрогеназы	76,1	74	67,7	79,2
Ингибитор акроцилиндропепсина	2,6	3,5	4,9	4,6

I Орто бензоил п-метоксифенол;

II Орто бензоил п-крезол;

III Орто бензоил п-хлор фенол;

IV Орто бензоил п-нитрофенол

По данным программы PASS, все изученные вещества не токсичны. Результаты прогнозирования биологической активности и токсичности п- замещенных орто ацилфенолов на основе программы PASS коррелируют с литературными данными и раскрывают дополнительные медико-биологические возможности этих соединений. Результаты прогнозов могут быть использованы для планирования экспериментальных исследований in vitro и in vivo.

Все изученные пара-замещенные орто-ацилфенолы (I-IV) обладают фибринолитической активностью. Фибринолитики, или фибринолитические средства, вызывают разрушение образовавшихся нитей фибрина. Они способствуют, в основном, рассасыванию свежих тромбов.

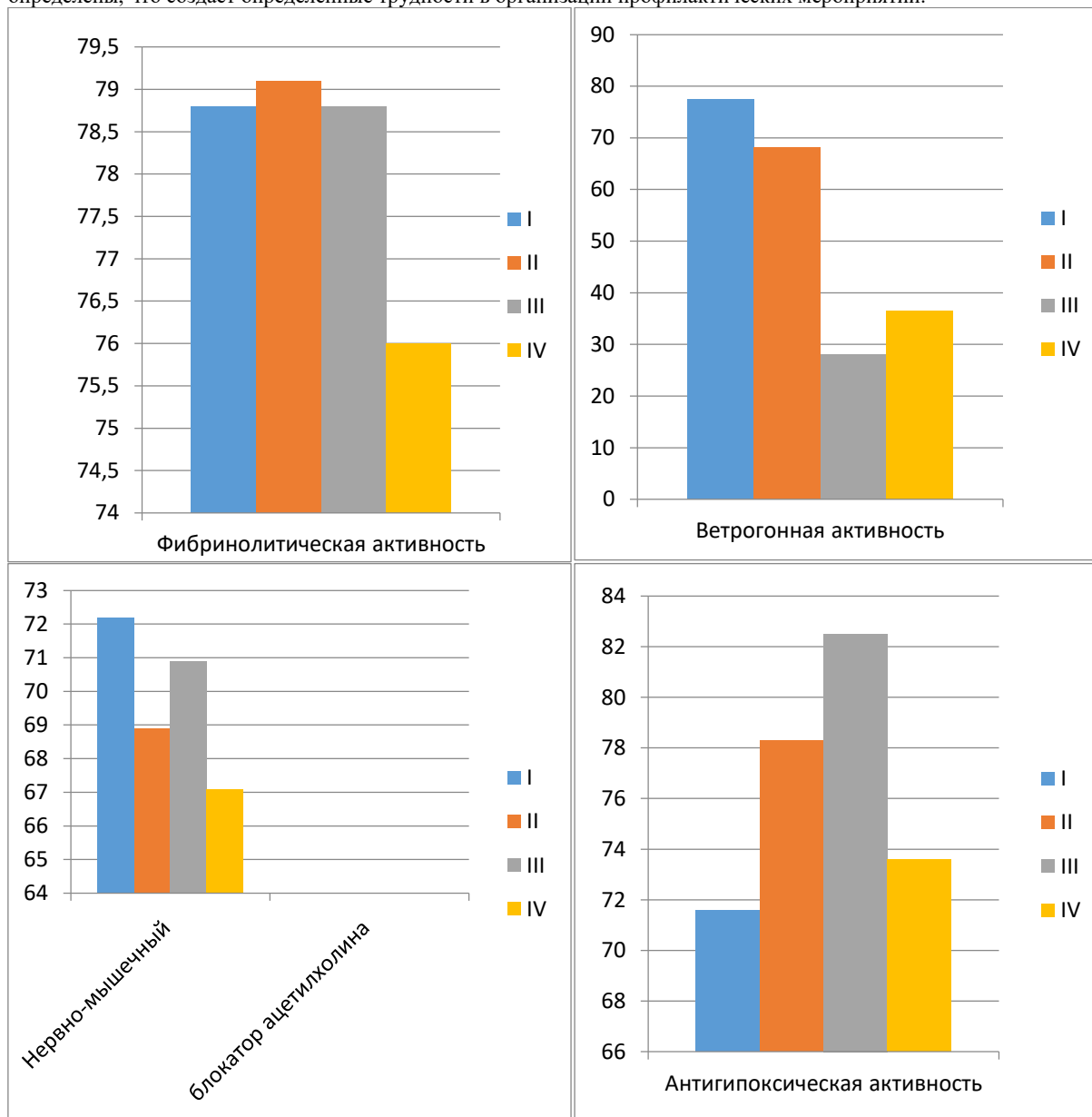
Максимальная антигипоксическая активность имеет орто-бензоил-пара - хлорфенол. Антигипоксанты – группа лекарственных средств, улучшающих утилизацию циркулирующего в организме кислорода и повышающих устойчивость к гипоксии.

Ветрогонную активность обладает орто-бензоил-пара-метоксифенол. Ветрогонные средства – фармакологическая группа лекарственных средств, уменьшающих образование в желудочно-кишечном тракте газов и помогающих их выведению при метеоризме.

Максимальную антисеборийную активность обладает орто-бензоил-пара – крезол. Антисеборийные препараты (противогрибковые) - это препараты, эффективные при себорейном дерматите. Сульфид селена, пиритион цинка,

кортикостероиды, имидазольные противогрибковые средства и салициловая кислота являются распространенными антисеборейными средствами.[10]

Лечение предопухолевых состояний можно использовать орто-бензоил-пара-хлорфенол. Он даёт активность 72,1%. Пред рак или предопухолевое состояние — врождённые или приобретённые заболевания изменения тканей, способствующие возникновению злокачественных новообразований. Для многих опухолей такие состояния не определены, что создаёт определённые трудности в организации профилактических мероприятий.



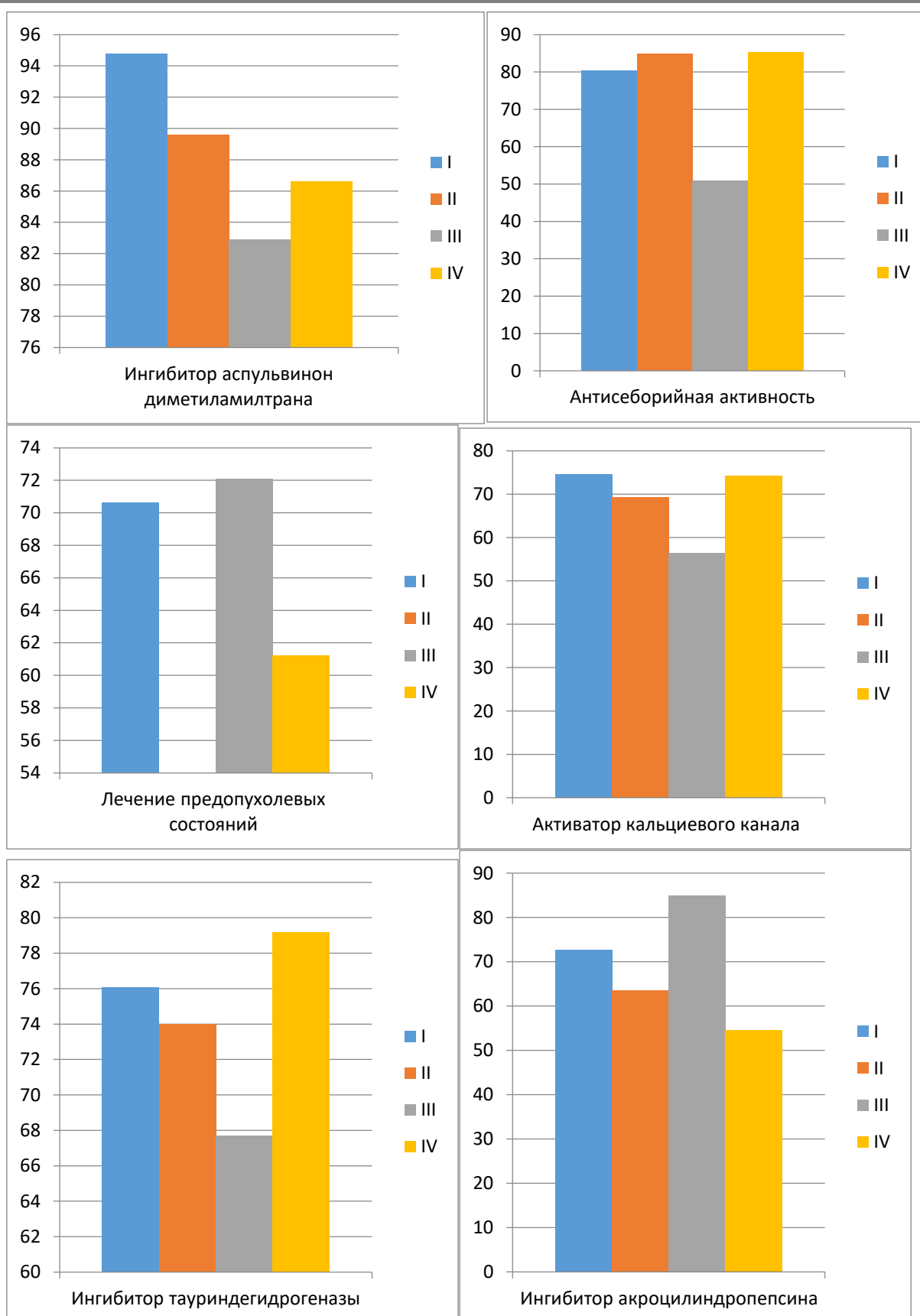


Рисунок 1. Некоторые биологические активности, рассчитанные в программе PASS (онлайн) базы ацилфенолов, виды деятельности.

Заключение (conclusion). Важность программы PASS заключается в том, что она позволяет одновременно тестировать большое количество соединений, экономить ценные реагенты, предотвращать трату реагентов, увеличивать скорость и эффективность научной работы с точки зрения времени.

В настоящее время ученые из научных лабораторий развитых стран мира эффективно работают над синтезом новых веществ путем теоретических расчетов по принципу «структура - биологическая активность».

Существуют специальные разделы, прогнозирующие биологическую активность веществ, по которым делается вывод о синтезе биологически активного препарата против того или иного заболевания.

Благодарность (Acknowledgeolgement). Я хочу выразить особую признательность и огромную благодарность своим преподавателем профессору Хаитбаеву А.Х., Тошову Х.С. и научному руководителю, Тожимухамедову Х.С. за бесценный опыт, переданный мне в процессе научных исследований, и чуткое наставничество.

ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мартынова Н.Б., Филимонов Д.А., Поройков В.В. Компьютерное прогнозирование спектра биологической активности низкомолекулярных пептидов и пептидомиметиков // Биоорганическая химия. — 2000. — № 5(26). — С. 330–339.
2. Арчаков А.И., Поройков В.В. Биоинформатика. Новые биомедицинские технологии. Обзор. — М.: РАМН, — 47 с.
3. Нижний С.В., Эпштейн Н.А. «Количественные соотношения «химическая структура – биологическая активность» // Успехи химии. 1978, Т.67, вып.4, с.740.
4. Бойкова О.И., Ким А.В., Родионова О.В., Ситникова Л.Д. «Использование программного обеспечения PASS online в образовательном процессе вуза».
5. Хаитбаев А.Х., Далимов Д.Н., Тошов Х.С. «Предсказание биологической активности с помощью программ компьютерного моделирования». Сборник конференции. Город Наманган . 21-22 ноября 2014 года. II-том. 17-стр.
6. Khaitbaev Kh.A., Nazirova K.Y., Kh.S. Toshov Medical implementation practice of supramolecular complex of megosin with MASGA. Journal of Medicinal and Chemical Sciences. 2020. Vol. 1, Issue 3 p. 48-54.
7. Тошов Х.С., Хаитбаев А.Х. QSAR-анализ природных соединений. SCIENCE AND EDUCATION SCIENTIFIC JOURNAL. April 2021/ Volume 2, Issue 4 Pp. 232-237.
8. Постановление Президента Республики Узбекистан «О мерах по дальнейшему совершенствованию системы образования в области информационных технологий, развитию и интеграции научных исследований с IT-индустрией» № ПП-4851, 06.10.2020 год
9. [ЭР]. Режим доступа: <http://www.pharmaexpert.ru/passonline>.
10. <https://buildwiki.ru/wiki/Anti-seborrheic>



УДК: 577.1. 577.352.34

Камола РАИМОВА,

Базовый докторант Института Биоорганической химии им. акад. А.С.Садыкова АН РУз,

E-mail: k.raimova_81@mail.ru

Нодира АБДУЛЛАДЖАНОВА,

д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник экспериментально-технологической лаборатории Института Биоорганической химии им. акад. А.С.Садыкова АН РУз, E-mail: anodira73@rambler.ru

Элербек ДАДАМИРЗАЕВ,

Магистр Наманганского Государственного Университета,

E-mail: edadamirzayev@bk.ru

Асадбек САРАБЕКОВ,

Базовый докторант Национального Университета Узбекистана им. Мирзо Улугбека,

E-mail: asads-86@yandex.ru

Рахматилла РАХИМОВ,

канд хим.наук,старший научный сотрудник экспериментально-технологической лаборатории Института Биоорганической химии им. акад. E-mail: rrakhimov.83@mail.ru

Алимжан МАТЧАНОВ,

Д-р хим. Наук, заведующий лабораторией экспериментальной технологии Института Биоорганической химии им. акад. А.С.Садыкова

E-mail: olim_0172@mail.ru

ЎзР ФА О.С.Содиқов номидаги Биоорганик кимё институти катта илмий ходими к.ф.н. Махмудов Р. тақризи асосида

ЧАКАНДА ЎСИМЛИГИНИНГ ЕР УСТИКИ ҚИСМИДАГИ ЭЛЕМЕНТ ТАРКИБИНИ ЎРГАНИШ.

Аннотация

Чаканда ўсимлигининг барглари ва пояларининг элемент (макро –микроэлементлар ва оғир металллар) таркибини ўрганиш ва тахлил қилишни индуктив боғланган аргон плазмали масс-спектрометрия орқали амалга оширилади. Ўсимликдаги тирик организм учун фойдали макро ва микроэлементларнинг катта микдори кўрсатилган. Шунингдек,доривор ўсимлик хом ашёси таркибидаги захарли оғир металл тузлари рухсат этилган меъёрлардан ошмайди.

Калит сўзлар: Масс-спектрометрия, Elaeagnaceae, микроэлементлар.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА В НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ ОБЛЕПИХЫ КРУШИНОВИДНОЙ

Аннотация

Проведены исследования и анализ элементного (макро- микроэлементов и тяжёлых металлов) состава листьев и стеблей облепихи крушиновидной методом масс- спектрометрии с индуктивно связанной аргонной плазмой. Показано содержание в растении большого количества полезных макро и микроэлементов для живого организма. Также содержания солей токсичных тяжелых металлов в лекарственном растительном сырье, который не превышает допустимых нормативов.

Ключевые слова: Масс-спектрометрия, Elaeagnaceae, микроэлементов.

STUDY OF THE CONTENT OF ELEMENTAL COMPOSITION IN THE ABOVEGROUND PART OF THE HIPPOPHAE RHAMNÓIDES

Abstract

Research and analysis of the elemental (macro- microelements and heavy metals) composition of the leaves and stems of Hippóphaë rhamnóides are carried out by mass spectrometry with inductively coupled argon plasma. The content in the plant of a large amount of useful macro and microelements for a living organism has been shown. Also, the content of salts of toxic heavy metals in medicinal plant raw materials, which does not exceed the permissible standards.

Key words: mass spectrometry, Elaeagnaceae, microelements.

Введения. Несмотря на то, что в настоящее время имеется большое количество высокоэффективных синтетических лекарственных препаратов, лекарственные растения продолжают занимать одно из первых мест в арсенале лечебных средств. На территории Узбекистана произрастает около 100 видов лекарственных растений, из которых примерно 70 видов из них пригодна для заготовок в промышленном масштабе. В последние годы наряду с интенсивно развивающимися исследованиями по изучению биологически активных соединений, входящих в состав лекарственных растений, актуальное значение приобретает установление содержания в них ряда химических элементов. Это обусловлено не только важной биологической ролью многих незаменимых микроэлементов, но и экологическими факторами. К тому же ряд наиболее опасных загрязнителей – тяжелые металлы, обладающие высокой токсичностью, способны включаться в биологический круговорот и накапливаться в организме человека. [1, 2].

Облепиха крушиновидная или крушиновая (лат. Hippóphaë rhamnóides) — двудомный кустарник или дерево, вид рода Облепиха (Hippóphaë) семейст-ва Лоховые (Elaeagnaceae) [3,4]. Молодые побеги серебристые, опушённые; многолетние — покрыты тёмно-бурой, почти чёрной корой. В диком состоянии распространена на всей территории Европы, на Кавказе, в Западной и Средней Азии, Монголии, Китае, заходит в тропические районы Пакистана и Индии. На территории России встречается в европейской части, на Северном Кавказе, в Западной и Восточной Сибири, на Алтае. Химический состав листьев облепихи крушиновидной пектиновые вещества, органические кислоты, дубильные вещества, флавоноиды, никотиновая и фолиевая кислоты, макро- и микроэлементы (бор, железо, цинк, медь, марганец, калий, кальций), сахара и некоторые виды растительных антибиотиков. Накапливаются дубильные вещества, которые являются действующим началом лекарственного средства — гипорамина, обладающего противовирусной активностью. Получаемый из листьев облепихи гипорамин в форме таблеток для рассасывания применяется как лечебно-профилактическое средство при гриппе (А и В), а также при лечении других острых респираторных вирусных инфекций. В народной медицине масло используется внутрь при авитаминозах цинге, куриной слепоте, язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки. Листья в Средней Азии употребляют наружно при ревматизме. Более известны и широко используются в клинической практике целебные свойства фитопрепаратов, получаемых из плодов данного растения в то же время следует указать, что целый ряд биологически активных веществ содержится и в других его частях; коре, листьях и др. [5,6]. Растение ветроопыляемое, в его цветках практически отсутствует нектар. Так называемый в быту «облепиховый мёд» представляет из себя сироп из ягод облепихи [7]. Исходя из вышеизложенных данных изучение макро- и микроэлементного состава растительного сырья является актуальной задачей. Цель. Целью данной работы является изучение макро- микроэлементов и тяжелых металлов надземной части растения Облепиха крушиновидной, произрастающей в горных районах Республики Узбекистан.

- **Тадқиқот методологияси (Research Methodology).** Материалы и методы исследования. 0,05-0,5г точная навеска исследуемого образца взвешивают на аналитических весах и переносят в тefлоновые автоклавы. Затем в автоклавы заливают соответствующее количество очищенных концентрированных минеральных кислот (азотной кислоты (х/ч) и перекиси водорода (х/ч)). Автоклавы закрывают и ставят в прибор микроволнового разложения Berghoff с программным обеспечением MWS-3+ или аналогичного типа прибора микроволнового разложения. Определяют программу разложения, исходя из типа исследуемого вещества, указывают степень разложения и количество автоклавов (до 12 шт). После разложения, содержимое в автоклавах количественно переносят в 50 или 100 мл мерные колбы и доводят объём до метки с 0,5% азотной кислотой. Количественное содержание проводят методом ИПС МС. В построении последовательности анализов указывают количество в мг и степень его разведения в мл. После получения данных, истинное количественное содержание вещества в исследуемом образце прибор автоматически вычисляет и выводит в виде мг/кг или мкг/г с пределами ошибки - RSD в % [8-9].

Объект исследования. Объектами исследования служили листья и стебли Облепиха крушиновидной (Hippóphaë rhamnóides), собранные в конце августа 2020 года. Место отбора и проб Наманганская область, Республики Узбекистан. Для исследований использовали листья и стебли растения. Количественный анализ состава макро- и микроэлементов, тяжёлых металлов был изучен методом индуктивно связанной аргонной плазмы масс-спектрометрии и использован мульти элементный стандартные образцы.

Условия проведения анализа: Прибор: NexION-2000. Perkin-Elmer с программным обеспечением Syngistix™ для ICP-MS (USA); поток газа аргон - 15 л/мин; скорость перисталлического насоса - 1,2 Мл/мин; детектор - квадрупольный масс-анализатор; мощность генератора - 1500W.

Для проверки прибора использованы стандартные образцы растворов элементов ГСО 7759-2000 (Be), ГСО 7268-96 (Co), ГСО 7252-96 (Pb), ГСО 7472-98 (Cd) (границы относительной погрешности (P=0,95) ±1,0%), Результаты экспериментов приведены в таблице 1.

- **Таҳлил ва натижалар (Analysis and results).** Количественный анализ состава макро- и микроэлементов, тяжёлых металлов был изучен методом оптика-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной аргонной плазмой (ИСП ОЭС) [10]. Объектами исследования служили листья и стебли Облепиха крушиновидной (Hippóphaë rhamnóides), собранные в конце августа 2020 года. Место отбора и проб Наманганская область, Республики Узбекистан.

Элементный состав растения облепихи крушиновидной

№	Элемент	Количественное содержание мг/кг	
		Листья	Стебель
1	Серебро, Ag	0,020	0,012
2	Алюминий, Al	541,644	86,574
3	Мышьяк, As	0,072	0,066
4	Барий, Ba	186,876	31,569
5	Бериллий, Be	0,106	0,073
6	Висмут, Bi	0,049	0,011
7	Кальций, Ca	13999,437	4890,002
8	Кадмий, Cd	н/о	н/о
9	Кобальт, Co	0,301	0,059
10	Хром, Cr	2,752	1,962
11	Медь, Cu	1,633	0,893
12	Железо, Fe	668,602	146,496
13	Галлий, Ga	4,362	1,576
14	Индий, In	н/о	н/о
15	Калий, K	2258,994	1188,209
16	Литий, Li	3,099	0,597

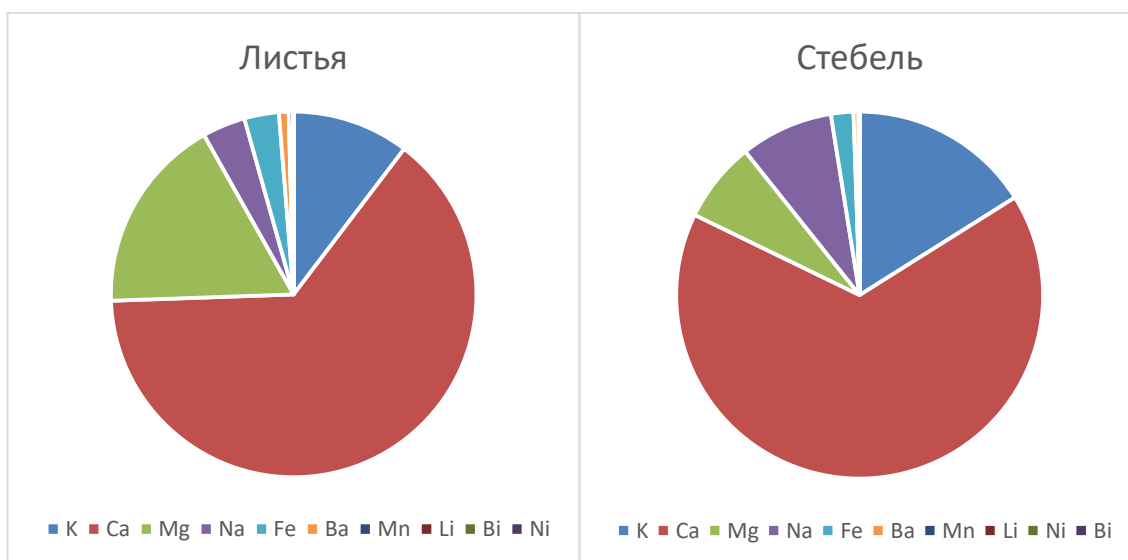
17	Магний, Mg	3800,027	524,910
18	Натрий, Na	829,478	605,404
19	Марганец, Mn	89,016	6,028
20	Никель, Ni	3,016	1,398
21	Рубидий, Rb	0,959	0,497
22	Селен, Se	0,046	0,097
23	Стронций, Sr	184,207	39,671
24	Таллий, Tl	153,529	69,113
25	Уран, U	0,024	0,017
26	Ванадий, V	0,839	0,161
27	Цинк, Zn	6,957	4,667
28	Свинец, Pb	1,119	0,325
29	Цезий, Cs	0,036	0,011
30	Ртуть, Hg	н/о	н/о
31	Фосфор, P	3055,980	2822,765

Примечание: Наибольшее содержание элемента приходится на кальций как в листьях, так и в стебле. А также следует добавить, что в наибольшем количестве выявили элементы алюминия, железа, бария, калия, магния, натрия, стронция, таллия и фосфора; в то время как элементы цезий, уран, селен, рубидий, кобальт, кадмий, висмут, бериллий, мышьяк, серебро были обнаружены в очень малом количестве. Элемент индий в растении облепихи крушиновидной не обнаружили совсем.

Таблица 2

Макро- и микроэлементов в составе облепихи крушиновидной

№	Элементы	Количественное содержание мг/кг	
		Листья	стебель
1	K	2258,994	1188,209
2	Ca	13999,437	4890,002
3	Mg	3800,027	524,910
4	Na	829,478	605,404
5	Fe	668,602	146,496
6	Ba	186,876	31,569
7	Mn	89,016	6,028
8	Li	3,099	0,597
9	Bi	0,049	0,011
10	Ni	3,016	1,398



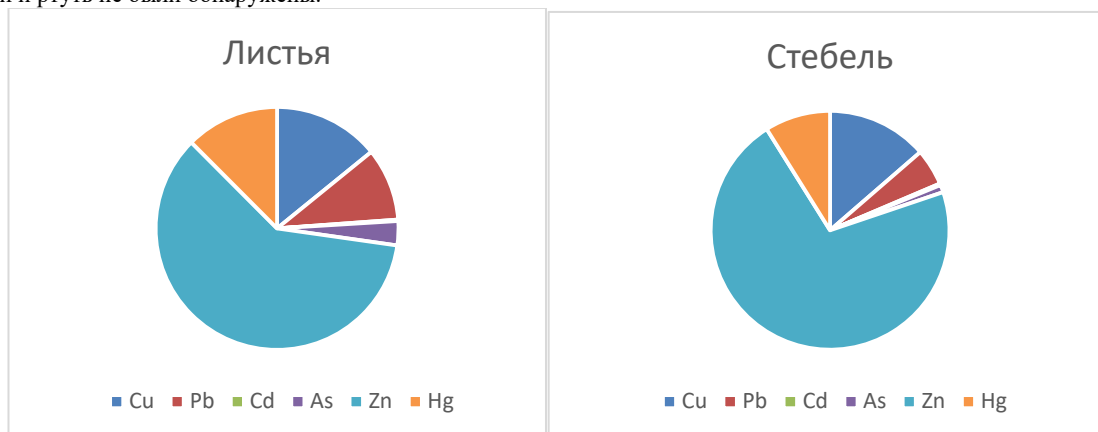
Изучения макро-микроэлементного состава показало, что в листьях и стеблях наибольшее количество приходится на кальций, а наименьшее на висмут. Содержание магния относительно больше чем в стеблях. Потому что магний входит в состав хлорофиллов, который содержится в листьях растения. Содержание железа тоже меньше в стеблях растения. Содержание калия в два раза больше у листьев. Для лекарственных растений содержание тяжелых металлов является одним из основных показателей. Поэтому было исследовано содержание солей тяжелых металлов в составе надземной части растения облепихи крушиновидной. Полученные данные приведены в таблице 3

Таблица 3

Содержание солей тяжелых металлов надземной части растения облепихи крушиновидной

№	Элементы	Количественное содержание мг/кг	
		листья	Стебель
1	Cu	1,633	0,893
2	Pb	1,119	0,325
3	Cd	н/о	н/о
4	As	0,072	0,066
5	Zn	6,957	4,667
6	Hg	н/о	н/о

Как видно из данных таблицы содержание солей тяжёлых металлов относительно близко по содержанию в вегетативных органах растения облепихи крушиновидной близкие, но следует отметить, что такие элементы как кадмий и ртуть не были обнаружены.



Изучение содержания солей тяжелых металлов, заметили, что в листьях и стеблях больше всего цинка, а наименьше всего элемент кадмий.

- **Хулоса ва таклифлар (Conclusion/Recommendations).** Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод, что наибольшее количество макроэлементов содержится в листьях растения. Общее содержание солей тяжелых металлов показывает, что надземной части растения облепихи крушиновидной в перспективе можно использовать как сырье для получения лекарственных средств.

АДАБИЁТЛАР

1. Никифоров Е. Г., Гоголева О. В., Первышина Г. Г. // Комплексная переработка дикорастущей облепихи крушиновидной, как средство сохранения биоразнообразия дикоросов в Красноярском крае. Provided by Siberian Federal University Digital Repository. стр 2-3.
2. Тринеева О. В., Сливкин А. И., Дортгулыев Б. // Исследование микро-элементного состава плодов облепихи крушиновидной. Вестник, Серия: Химия, Биология, Фармация, 2015 год, №2 стр 124-127.
3. Листов С.А./О содержании тяжелых металлов в лекарственном растительном сырье / С.А. Листов, Н.В. Петров, А.П. Арзамасцев // Фармация. — 1992. — №2. — стр 19-25.
4. Попова Н.В., Лекарственные растения мировой флоры / Н.В. Попова, В.И. Литвиненко, А.С. Куцанян — Харьков: Діса плюс, 2016. — 540 с.
5. Т. Ю. Мизина, С. Г. Ситникова. //Противолучевая активность концентрата сока плодов Hippóphaë rhamnóides// Растит. ресурсы. -1999.-Т.35, вып.3-стр 85
6. А.Чукаев.,С.М.Николаев,О.А.Роднаева,Л.А.Нагаслаева./Тепатопротекторная действие сухого экстракта листьев Облепихи_крушиновидной. Лекарственные растения.стр 61-64
7. https://ru.wikipedia.org/wiki/Облепиха_крушиновидная
8. Тринеева О.В., Сливкин А.И., Дортгулыев Б.//Определение тяжелых металлов в лекарственном растительном сырье и масляных препаратах на его основе (на примере листьев крапивы двудомной и плодов облепихи крушиновидной). Вестник ВГУ, Серия: Химия, Биология, Фармация, 2015, №1. стр152-154.
9. Раимова К.В., Собирова Ф.А., Эсанов Р.С., Матчанов А.Д. Исследование содержания солей тяжёлых металлов в корнях и корневищах крапивы двудомной. Узбекский химический журнал. 2019 №4 стр. 69-75.
10. Тринеева О.В., Сливкин А.И., Дортгулыев. Определение тяжелых металлов в лекарственном растительном сырье и масляных препаратах на его основе (на примере листьев крапивы двудомной и плодов облепихи крушиновидной). Вестник ВГУ, Серия: Химия, Биология, Фармация, 2015 №1.стр152-154.



УДК: 543.251:541.25:541.13:541.8

Samariddin RAXIMOV,
O'zbekiston Milliy universiteti katta o'qituvchisi, PhD.
E-mail: raxinmov_s87@mail.ru

Sohiba YANGIYEVA,
O'zbekiston Milliy universiteti mustaqil izlanuvchisi

Dilshod ZIYAYEV,
O'zbekiston Milliy universiteti dotsenti, PhD.
E-mail: Dil_analitik@mail.ru

Nargiza ATAKULOVA,

O'zbekiston Milliy universiteti dotsenti, PhD Ro'zmetov U, U. taqrizi asosida

VANADIY IONINI SORBSION-SPEKTROSKOPIK USULDA IMMOBILLANGAN ORGANIK REAGENTLAR BILAN ANIQLASH USULINI ISHLAB CHIQISH

Annotasiya

Maqsad: vanadiy ionini mikro- miqdorlarda immobillangan organik reagentlar yordamida sorbsion-spektroskopik aniqlash usulini ishlab chiqish

Ilmiy yangilik: vanadiy ionini individual, ikkilamchi, uchlamchi va murakkabroq aralashmalarda fenilfluoron bilan immobilizatsiyalangan organik reagent yordamida aniqlashning sorbsion-spektroskopik usullari tavsiya qilindi. Ishlab chiqilgan usul har xil tabiatdagi vanadiy saqlagan suvlarni tahlil qilishda qo'llanilgan.

Natijalar: Aniqlanishicha, vanadiy sorbsion-spektroskopik usulda aniqlashda eng yaxshi qaytarish va yutilish spektrlari fenilfluoron bilan immobillangan PPD-1 tolasi yordamida olindi. Immobilizatsiyalangan reagentlar va ularning vanadiy ion bilan komplekslarini tuzilishini o'rganishda elektron va IR-spektroskopik tahlil yordamida bu mexanizm isbotlandi. Kislotali va kuchsiz kislotali muhitda immobilizatsiyalangan organik reagentlar yordamida vanadiy sorbsion-spektroskopik usulda aniqlash usuli ishlab chiqildi, bu esa har xil tabiatdagi suv havzalarida vanadiyning tabiiy tarkibini baholash imkonini berdi.

Kalit so'zlar: mikroelement, fenilfluoron, suv, vanadiy, immobilizatsiya, sorbsiya, sorbsion-spektroskopiya, qaytarish va yutilish spektri.

DEVELOPMENT OF METHODS FOR DETERMINATION OF VANADIUM IONS BY IMMOBILIZED ORGANIC REAGENTS BY SORPTION-SPECTROSCOPIC METHOD

Abstract

Purpose: Development of a method for sorption-spectroscopic detection of vanadium ion in trace amounts using immobilized organic reagents.

Scientific novelty: sorption-spectroscopic methods for determining the content of vanadium ion using immobilized phenylfluorone in individual, binary, ternary and more complex mixtures were recommended. The developed technique was applied in the analysis of vanadium-containing waters of different nature.

Results: It was found that when determining vanadium by the sorption-spectroscopic method, the best reflection and absorption spectra are obtained by immobilized fiber PPD-1 with phenylfluorone. With the help of electronic and IR-spectroscopic analysis in the study of the structure of the immobilized reagents and their complexes with vanadium ion, this mechanism was proved. A method has been developed for the determination of vanadium by the sorption-spectroscopic method using immobilized organic reagents against a background of acidic and slightly acidic, which made it possible to assess the natural content of vanadium in water bodies of different nature.

Key words: microelement, phenylfluorone, water, molybdenum, vanadium, immobilization, sorption, sorption spectroscopy, rejection and absorption spectrum.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ВАНАДИЯ ИММОБИЛИЗИРОВАННЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Аннотация

Цел: Разработка метода сорбционно-спектроскопического обнаружения иона ванадия в микроколичествах с использованием иммобилизованных органических реагентов.

Научная новизна: были рекомендованы сорбционно-спектроскопические методы определения содержания иона ванадия с помощью иммобилизованным фенилфлуороном в индивидуальных, бинарных, тройных и более сложных смесях. Разработанная методика была применена в анализе ванадийсодержащих в различных по природе вод.

Результаты: Установлено, при определении ванадия сорбционно-спектроскопическим методом наилучшие спектры отражения и поглощения дает иммобилизованная волокно ППД-1 с фенилфлуороном. С помощью электронного и ИК-спектроскопического анализа при исследовании строения иммобилизованных реагентов и их комплексов с ионом ванадия доказали данный механизм реакций. Разработан способ определения ванадия методом сорбционно-

спектроскопическим методом с применением иммобилизованных органическими реагентами на фоне кислом и слабо кислым, что дало возможность оценки естественного содержания ванадия в различных по природе водных объектах.

Ключевые слова: микроэлемент, фенолфлуорон, вода, молибден, ванадий, иммобилизация, сорбция, сорбционно-спектроскопия, спектр отражения и поглощения.

В мировом масштабе в последние годы в результате интенсификации производства и промышленности, развития науки, а также внедрения в производство новых технологических процессов значительно возрастает антропогенное влияние на окружающую среду. Определение тяжелых токсичных канцерогенных металлов, рассеянных в окружающей среде, с помощью большинства используемых в настоящее время аналитических методов анализа требует значительных затрат времени [1]. Именно поэтому, при определении ионов металлов с использованием иммобилизованных органических реагентов, усовершенствование экспрессных, простых и селективных сорбционно-спектроскопических «гибридных» методов, для достижения высокой эффективности имеет большое значение [2-4].

В мире химиками-аналитиками ведутся широкомасштабные исследования по разработке и совершенствованию «гибридных» методик определения тяжелых токсичных металлов с помощью иммобилизованных на волокна комплексобразующими органическими реагентами [5-7].

В этой связи актуальными проблемами являются иммобилизация органических реагентов на волокнистых носителях, определение механизма участия в этом процессе аналитических активных групп, подбор функционально активных групп при комплексобразовании, иммобилизация, оптимизация и создание новых методов [8]. Использование органических реагентов, иммобилизованных на волокнах и обладающих высокой селективностью, воспроизводимостью и чувствительностью имеют особое значение для разработки современных методов определения ионов ванадия, молибдена, вольфрама из различных объектов окружающей среды [9-11].

Анализ спектров поглощения и отражения реагентов (рис.1-2) показывает, что наблюдается аналогия в спектрах поглощения и отражения. Батохромное смещение максимума поглощения света, которое может быть объяснено тем, что в различных средах реагенты диссоциируют по-разному. Для определения ионов ванадия необходимо проводить реакцию в кислой и слабокислой среде, так как в других средах происходят необратимые процессы, в результате чего отсутствует возможность получения необходимого аналитического сигнала.

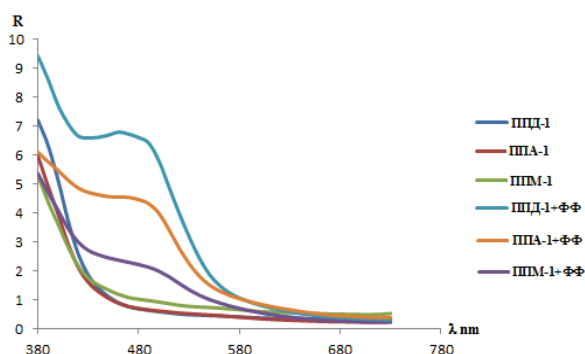


Рис. 1. Спектр отражения фенолфлуорона до иммобилизации (1) и после (2) на различных типах волокон (CR=0,2M, λR=550nm, pH=4-6, m сорб.=0,2000г, V=10мл, t=5 мин)

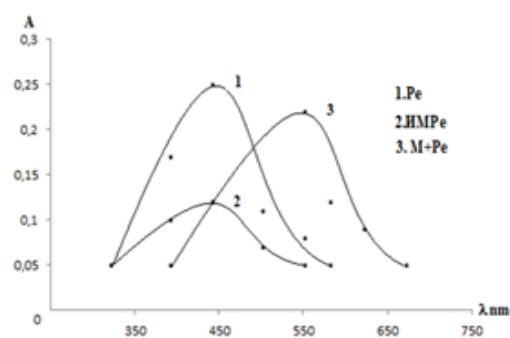
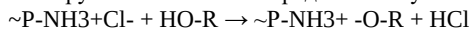


Рис. 2. Спектры поглощения фенолфлуорона до иммобилизации (1) и после (2) на волокне ППД-1 и его комплекса с ионами ванадия (3) (CR=0,2M, λR=550nm, pH=4-6, m сорб.=0,2000г, V=10мл).

Найдено, что наилучшие результаты по спектрам отражения и поглощения дает фенолфлуорон иммобилизованный на волокно ППД-1, которая осуществляется за счет химических связей между его функциональными группами и группами носителя. Предполагаемую схему взаимодействия ФФ можно представить в виде:



На протекание реакций по предполагаемой схеме указывают обнаруженные значения смещения полос поглощения в ИК-спектрах иммобилизованных систем, соответствующих функционально активных групп (ФАГ) сорбентов и иммобилизованных реагентов, участвующих в этих реакциях. Результаты электронного и ИК-спектроскопического анализа при исследовании строения иммобилизованных реагентов и их комплексов с ионами металлов доказали данный механизм реакций.

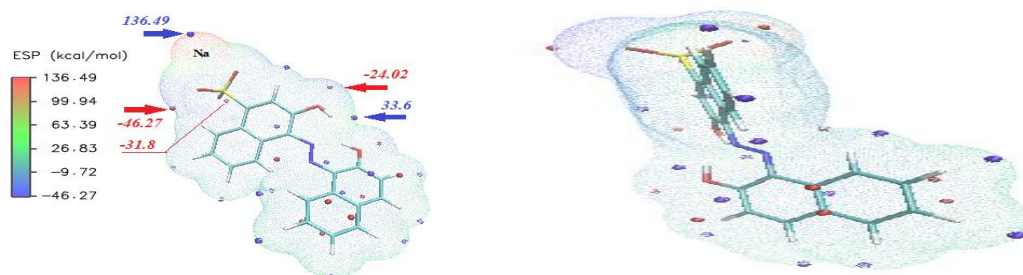


Рис. 3. Максимумы и минимумы ЭСП соединений (вид сбоку справа). Красные сферические линии представляют собой минимумы ЭСП, а фиолетовые сферические линии-максимумы ЭСП. Большие максимумы и малые минимумы обозначены стрелками.

Как известно [12-13], уровни электростатического потенциала являются важным показателем при определении реакционных центров молекул, особенно для нековалентных взаимодействий связей, указывающих на нуклеофильные и электрофильные центры молекулы. На рисунке 3 красная сферическая линия-это отрицательная область линии ЭСП, которая представляет собой поле, богатое электронами. Фиолетовые сферические линии-это положительная область линии ЭСП, указывающая на области с дефицитом электронов.

В соединении 1 имеется три ОН-группы, положительные значения уровней ЭСП играют важную роль в нахождении в них подвижного атома Н (электроно-дефицитного). Анализ уровня ЭСП показал, что электронная плотность в 3-х гидроксильных группах распределена 3-мя различными способами. Установлено, что максимальное значение самого маленького положительного ЭСП находится в атоме водорода в гидроксильной группе, который образует внутреннюю молекулярную водородную связь с атомом кислорода в группе. Наиболее активный натрий, нуклеофильный центр, это атом натрия в гидроксильной группе, максимальное значение ЭСП которого составляет 136,49 ккал/моль. В межмолекулярных взаимодействиях можно указать атом кислорода сульфогруппы молекулы, в качестве центров которой он может участвовать в качестве донора электронов. ЭСП-анализ показал, что связывание этого соединения с полимерными соединениями может проходить через гидроксильную группу, которая удерживает наиболее подвижный атом натрия в сульфогруппе.

Наибольшая плотность электронного облака наблюдалась в сульфогруппе, но так как эта группа неактивна, то реагенты иммобилизуются на носитель за счет атомов кислорода в гидроксильных группах, образование комплекса с ионами металлов происходит за счет гидроксогрупп реагента.

При изучении ИК-спектров ППД-1 сорбента, реагентов и иммобилизованного реагента и комплекса, основные изменения в частотах поглощения наблюдаются в области 1460-1357 см⁻¹, 3450, 3500, 1400-1500 см⁻¹, и 1700-1750 см⁻¹, которые относятся к -N=N-, -ОН и сульфогруппам реагента и сорбента. При сравнении ИК-спектров нативного и иммобилизованного реагента основные изменения происходят в области, характерной для групп -N=N и -ОН. При исследовании ИК-спектров волокна до иммобилизации и после нее основные изменения происходят в области 3316-3437 см⁻¹, характерной для ОН-групп, возможное их расширение происходит за счёт образования межмолекулярных связей. Линии поглощения наблюдаются в области 1460-1357 см⁻¹, 1400-1500 см⁻¹, характерные для групп -N=N- реагента. В области 3164-3437 см⁻¹ появление интенсивных линий, характерные для группы -ОН принадлежит к иммобилизованным реагентам.

Таблица 2

Результаты ИК спектров иммобилизованных реагентов и комплексообразования

Функциональная группа	Носитель см ⁻¹	νреагент см ⁻¹	νиммобилизован реагент, см ⁻¹	νКомплекс см ⁻¹	Δν
-NH ₂	2987	-	2915	2915	72
-N=N-	-	1549	1425	1455	124
-ОН	-	3450	3415	358	3092
-CN	2243	-	2240	2240	3

Исследованы изотермы сорбции ФФ и ПФ в полимерных матрицах. Изотермы относятся к S- и L-типу и характеризуют нехимические типы адсорбции (S-тип), они обусловлены дисперсионными силами, водородными связями или гидрофобными взаимодействиями, хемосорбция (L-тип) обусловлена смешанными взаимодействиями, ионными и координационными связями.

Для сравнения образования комплекса ионов ванадия в растворе и иммобилизованными на носитель реагентами, были проведены определения с участием чужеродных ионов и из полученных результатов рассмотрены методы исключения этих ионов. Установлено, что при образовании комплекса реагентов с ионами ванадия(IV) чувствительность иммобилизованных ОР была выше, чем в растворе. Селективность определения ионов ванадия(IV) была выше в сорбционно-фотометрическом методе, чем в фотометрическом методе, наблюдалось сходство реакций на носителе и в растворе. Железо и другие легко гидролизующиеся ионы могут быть удалены при добавлении в раствор фторидов и тартратов. Определение ионов ванадия в индивидуальных растворах проведено методом «введено-найденно», полученные результаты соответствуют введенным количествам, относительное стандартное отклонение не превышает 0,33. Это указывает на правильность, точность и воспроизводимость разработанных методик. В оптимизированных условиях определения ионов ванадия с помощью иммобилизованных реагентов был построен градуировочный график, который представлен на рис.4.

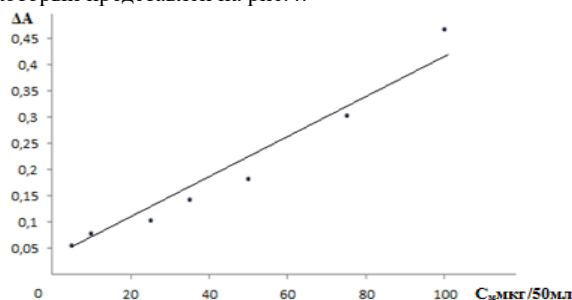


Рис.4. Градуировочные графики определения ионов ванадия иммобилизованными ФФ.

Получены вторичные, третичные и сложные модельные смеси для выявления возможностей использования разработанных сорбционно-спектрофотометрических методов при определении ионов ванадия(IV) в реальных объектах. Результаты определения ионов ванадия(IV) в искусственных соединениях и реальных объектах представлены в таблицах 4 и 5.

Таблица 4

Результаты сорбционно-спектрофотометрического определения ванадия (IV) в сложных модельных смесях ($P = 0,95$; $n = 5$)

Состав смеси, мкг	Найдено V, мкг ($\bar{x} \pm \Delta X$)	S	Sr
V(1,0)+Pb(2,0)+Zn(15);	0,93±0,09	0,08	0,084
V(1,0)+Cr(2,0)+ Cd(4,0);	0,96±0,18	0,16	0,081
V(1,0)+Cr(2,0)+ Cu(1,0);	1,03±0,21	0,19	0,096
V(1,0)+Cr(1,0)+Cd(13,0)+Cu(10,0);	1,06±0,12	0,11	0,112
V(3,0)+Cr(5,0)+ Fe(15,0)+Mn(10,0);	2,87±0,68	0,59	0,121

На основе проведенных исследований показаны возможности использования новых сорбционно-спектроскопических методов анализа реальных объектов (табл. 5), в которых разработано определение ионов ванадия.

Таблица 5

Применение разработанного сорбционно-фотометрического метода определения иона ванадия (IV) к реальным объектам ($P = 0,95$)

Название пробы	Найдено V, мкг/дм ³ ($\bar{x} \pm \Delta X$)	n	S	Sr
Река Чирчик	1,21±0,09	5	0,11	0,090
Река Ангрен	0,94±0,11	4	0,07	0,074
Река Амударья	0,89±0,10	5	0,08	0,089
Река Сурхондарья	0,78±0,09	4	0,06	0,077

Точность и воспроизводимость результатов, полученных разработанным методом, подтверждена определением иона ванадия в реальных пробах природных вод методом добавления добавок. Полученные результаты представлены в таблице 5.

Разработанные сорбционно-фотометрические методы были сопоставлены с методами представленными в литературе и используемыми в промышленности, и показана их конкурентоспособность.

ЛИТЕРАТУРА

- Музгин В.Н., Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л., Безруков И.Я. Аналитическая химия элементов. Ванадий. М.: Наука, 1981. 215 с.
- Makarova, A.N., Vergeichik E.N. Complexation of Vanadium (IV) with Derivatives of Benzenesulfonylurea // Pharmacy. - 2011.- No. 6. - P. 6-8.
- Смирнов А.Н. Изучение фталексонов как реагентов для спектрофотометрического определения ванадия. Саратов, 1983
- Мамедова АМ., Иванов В.М., Ахмедов С.А. Взаимодействие W(VI) и V(V) с пирогалловым красным и бромпирогалловым красным в присутствии ПАВ, Вести // Московского ун-та сер.2, Химия, 2004. Т.45.№2.
- Schiller K., Thilo E. Spektrophotometrische Untersuchung von Vanadatgleichgewichten in verdunnten wassrigen Losungen. // Z. Enorg. Chem. - 1961. - Bd. 310. - HF 4 - 6. - s. 261 –285.
- Ивакина А.А., Фотиева А.А. Химия пятивалентного ванадия в водных растворах, Свердловск, Академия наук СССР, Уральский научный центр, 1971.
- Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов, М: Химия, 1966.
- Калугин А.А., Нипрук О.В., Егорова О.А. Определение микроколичеств ванадия (V) в водных растворах труднорастворимых уранованадатов различных металлов. // Нижегородский ГУ им. Н.И. Лобачевского, 1999.
- Рощин А.В. Ванадий и его соединения, М: Медицина, 1968.
- Ю.Ю.Люре Справочник по аналитической химии – Москва “химия”-1989 г. с.446
- Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Мухамедиев М.Г., Мухамедов Г.И. Некоторые особенности взаимодействия азотсодержащих оснований с полиакрилонитрилом // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. - Ташкент, 2013. -№4. -С. 40-42.
- Квантовохимические методы расчета молекул/Под ред. Ю.А. Устынюка.- М.: Химия, 1980.-256 с.
- James J. P. Stewart Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters// J. Mol. Model., 2013.- 19.- p.1-32.



УДК: 663.43 663.44

Фируза РУСТАМБЕКОВА,

Ташкентский химико-технологический институт PhD, доцент кафедры Энология и ООП

E-mail: frustambek@bk.ru

Мирализ МИРХУЖАЕВ,

Магистрант Ташкентский химико-технологический институт

E-mail: rustambekova83@bk.ru

Мадина ЭГАМБЕРДИЕВА,

Бакалавр Ташкентский химико-технологический институт

E-mail: maddqumxon@gmail.com

на основании рецензии д.х.н. Р.К. Рахманбердиевой ведущего научного сотрудника, заведующего лабораторией "Химия высокомолекулярных соединений", Института химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова Академии Наук Республики Узбекистан.

IMPROVEMENT OF BREWING WITH THE USE OF UNCONVENTIONAL RAW MATERIALS

Abstract

In this work, the ratio of the permissible replacement of the main malt raw material for additives, such as powder, juice and syrup, obtained by a fundamentally new method from local varieties of Jerusalem artichoke in the production of beer, is studied. And also the definition of the introduction of additives from Jerusalem artichoke in the technological process of obtaining beer is considered. Experiments were carried out with partial replacement of malt with Jerusalem artichoke additives in various amounts of 5%; ten %; 15 %; twenty %; thirty %. Preparation of components of raw materials, including the process of brewing beer according to the classical method in light and dark methods, which were carried out according to the accepted traditional technology of the plant. The use of inulin powders of Jerusalem artichoke of local Uzbek varieties "Muzhiza" and "Fayz-Baraka" in beer technology in technological processes such as mashing malt, boiling mash (with hops), the end of boiling, fermentation and fermentation has a positive effect.

Key words: Jerusalem artichoke, inulin powder, Jerusalem artichoke juice, mashing, fermentation, brewing beer mash.

NOAN'ANAVIY XOMASHYODAN FOYDALANIB PIVO TEXNOLOGIYASINI TAKOMILLASHTIRISH

Annotatsiya

Ushbu ishda pivo ishlab chiqarishda topinamburning mahalliy navlaridan prinsipial yangi usulda olingan qo'shimchalar yordamida asosiy solod xomashyosini almashtirish nisbati o'rganilgan. Shuningdek, pivo olishning texnologik jarayoniga qo'shimchalarni kiritish ta'ribi ko'rib chiqildi. Solodni, olingan qo'shimchalar bilan har xil miqdorda 5% qisman almashtirish bilan tajribalar o'tkazildi; 10%; 15%; 20 %; 30%. Zavodning an'anaviy texnologiyasi bo'yicha klassik usulda pivo tayyorlandi, och va to' rangli pivo tayyorlash jarayonini o'z ichiga olgan xom ashyo komponentlarini tayyorlandi. Topinamburning mahalliy "Mujiza" va "Fayz-baraka" navlari bo'lgan, tarkibiy qismida inulin tutuvchi konsentratni pivo texnologiyasida zator, qaynatish (qulmoq bilan), qaynash jarayoninig tugallanishi, big'g'ish kabi texnologik jarayonlarda qo'llanilishi ijobiy natija berdi.

Kalit so'zlar: Quddus artishoki (topinambur), inulin, topinambur sharbat, bo'tqasi, bij'g'ish, pivo sharbatini pishirish.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПИВОВАРЕНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ

Аннотация

В данной работе изучено, соотношении допустимой замены основного сырья солода на добавки, таких как порошок, сок и сироп полученных по принципиально новому способу из местных сортов топинамбура в производстве пива. А также рассматриваются определение внесение добавок из топинамбура в технологическом процессе получения пива. Были проведены эксперименты с частичной заменой солода добавками из топинамбура в различном количестве 5 %; 10 %; 15 %; 20 %; 30 %. Подготовка компонентов сырья, в том числе процесс приготовления пива по классическому методу светлыми и темным способом которые были проведены согласно принятой традиционной технологией завода. Использование в технологии пива инулиновых порошков топинамбура местных узбекских сортов «Мужиза» и «Файз-Барака» в технологических процессах как, затирание солода, варка сусла (с хмелем), конец варки, брожения и дображивания положительно влияет.

Ключевые слова: топинамбур, инулиновый порошок, сок топинамбура, затирания, брожения, варка пивного сусла.

Введения. В технологии переработки клубней топинамбура и применение полученных продуктов в технологии производства пива заложены наукоемкие технологии, основанные на физических, биохимических, микробиологических процессах, обеспечивающие: - ресурсосберегающую, экологически чистую, эффективную технологию, позволяющую получить конечный продукт по упрощенной технологии со значительным сокращением продолжительности технологического цикла производства и повышающих качество получаемых продуктов и применение их в бродильном производстве, дает возможность сэкономить импортное сырьё и улучшить качество, профилактические свойства пива.

Преимущество использования переработки топинамбура и применение полученных в качестве концентратов для производства пива по новой технологии, таких как в качестве углеводосодержащего сырья для Узбекистана; источником для производства сахара – фруктозы функциональных соков и концентратов, природного инулинового порошка из топинамбура для производства большого ассортимента профилактических и функциональных пищевых продуктов, для броидильного производства, инулина и его производных лекарственных препаратов для медицины; импортозамещение; инновационная продукция, предназначенная на экспорт; безотходная технология; организация производства переработки топинамбура может стать одной из эффективных отраслей национальной экономики Узбекистана и основой решения большой социальной проблемы – здоровья нации [1].

Переработка топинамбура предусматривает утилизацию отходов клубней и зеленую массу топинамбура. Зеленая масса – листья топинамбура содержат до 15-18 % сухих веществ. Витаминов в зеленой массе больше, чем в клубнях. Такой богатый состав зеленой массы и отходов клубней является прекрасным сырьем для получения биокормов для птицеводства и силоса для животноводства. Биотехнология биоконверсии зеленой массы симбиозом из пищевых микроорганизмов, состоящие из каротинообразующих дрожжей, базидиомицетов, синтезирующие белки и полезной микрофлорой кишечника бифидобактерий, они изгоняют из желудочно-кишечного тракта животных патогенные, гнилостные микроорганизмы и паразитов. Улучшают полное усвоение кормов. Способствуют повышению продуктивности животных, потребляющих силос, сухие биокорма повысят продуктивность птицеводства.

- Анализ литературе по теме. (Literature review). В Современном мире отмечается рост производства слабоалкогольных и алкогольных напитков, что побуждает производителей увеличивать производство этих напитков. К числу популярных в Европе слабоалкогольных напитков относятся бельгийские «Ламбик» и «Лимфанс Кри», а также комбинированные напитки на основе пива, такие как английское специфическое пиво «Лагер энд лайм», немецкий пивной коктейль «Радлер», голландское яблочное пиво «Бавария» и т. д.

Комбинированные напитки на основе пива — бирмиксы, как их называют в Европе, или специальные сорта пива согласно принятой классификации, представляют собой напиток, состоящий из пива и какого-либо прохладительного напитка, например лимонада или сока. К бирмиксам также относят ароматизированное пиво. Производство таких напитков — еще очень молодой сегмент рынка напитков, который пользуется все возрастающей популярностью у потребителей. [2]. Такие сорта пива еще не выпускаются в Узбекистане, но было бы, целесообразно производить бирмиксы и безалкогольные напитки и пива на основе фруктового сока и нетрадиционного растительного сырья топинамбура.

Современные технологии, направленные на обеспечение безопасности и высокого качества продукции в пивоваренной промышленности, своевременны и актуальны в настоящее время. [3; 4]. Совершенствование технологии, расширение ассортимента, разработка новых видов продукции всегда должна опираться на потребительские предпочтения населения конкретного региона [5; 6].

На сегодняшний день наиболее перспективными видами несоложенного сырья, применяемыми в пивоварении, являются овес, топинамбур, цикорий и амарант [7].

Научные сотрудники Одесской Национальной Академии пищевых технологий разработали рецептуру светлого пива с добавлением тритикале вместо ячменя, а также проанализирована перспектива использования имбиря, цитрусовой цедры и корицы с целью создания новых сортов пенного напитка [8]. И.В. Киселевым показан способ производства нового сорта пива с оригинальным вкусом и медовым свежим ароматом, нехарактерным для 11%-ного пива, при совместном применении овсяной крупы в качестве несоложенного сырья, а также добавлением концентрированного водного экстракта цикория. [2]. В данном способе показано применение дробленой овсяной крупы в виде муки на стадии приготовления затора и концентрированного водного экстракта цикория при кипячении сусла с хмелем для придания полноты вкуса готовому продукту. При производстве одноотварочным способом сорта пива «Квартет». [9; 10]. Данный способ предусматривал применение овса в виде муки в качестве несоложенного сырья при рекомендованной норме задачи 5-15 % от засипи зернопродуктов. Однако известный способ обеспечивает традиционные вкусовые качества пива, но не обладает достаточно высокими органолептическими свойствами. Также известно отдельно применение цикория в технологии пивоварения, причем его рекомендуют вносить на стадии кипячения сусла с хмелем в виде концентрированного водного экстракта [11; 12].

- Методология исследования (Research Methodology). Получение пиво с заменой несоложёного сырья с концентратом из топинамбура. Полученный концентрат из топинамбура, был исследован в лаборатории производственного завода ООО «RAUPXON». В основе производственных испытательных исследований были задачи чёткого определения, которые заключались в следующем: - в каком количестве (в соотношении) можно заменить основное сырьё (солод) концентратом полученного новым способом из местных сортов топинамбура в производстве пива; - определить внесение концентрата из топинамбура в технологическом процессе получения пива.

Из поставленных задач, были проведены испытание с частичной заменой солода концентратом из топинамбура в различном количестве 5 %; 10 %; 15 %; 20 %; 30 %. Подготовка компонентов сырья, в том числе процесс приготовления пиво по классическому методу светлым способом проводили согласно принятой традиционной технологией завода.

- Анализ и результаты (Analysis and results). Были проведены эксперименты по внесению концентрата полученного из местных сортов топинамбура, двух образцов которые далее именуется как №1 (Мужиза), №2 (Файз-Барака). Концентрат добавляли на нескольких технологических стадиях приготовления светлого и темного пива. Были выбраны такие технологические стадии по внесению концентрата, таких как, затираания, варка сусла и брожения.

Основной задачей добавления в пивное сусло концентрата из топинамбура, состоит в том чтобы, получить новые сорта пива (также для темного и светлого), которые будут содержать в себе активные природные ценности за счет обогащения пива нативными веществами, в том числе инулина, макро и микроэлементов и др. веществами, которые содержится в значительном количестве в топинамбуре. В этой предложенной технологии были удачно использованы в качестве несоложёного сельскохозяйственного нетрадиционного сырья в производстве пива наряду с основными компонентами солодом, пшеницей и ячменем.

Внесения концентрата из топинамбура в процессе затирания. Затирания провели одноотварочным способ. Затирания из полной партии пивоваренного солода заменили 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 30 % концентратом из топинамбура. Концентрат вводили вместе солодом. При этом, в процессе затирания начальная температура 42 °С, с белковой паузой в 20 мин, температура подогрева до 52 °С и длительность мальтозной паузы 30 мин. Далее, температуру повышали до 63 °С. Пивное сусло варится 150 мин, при этом промывается пивная дробина, охмеления сусла также проводятся по классической технологии заводов. В конце варки определили плотность начального сусла и количество, который составлял плотностью 12 об. %; 10 гл.

Таблица 1.

Соотношения добавок из топинамбура в процессе затирания

Добавки из топинамбура, %	Количество сырья, кг (соотношения партии).	
	Солод	Концентрат
5	7	173
10	14	166
15	21	159
20	28	152
30	42	138

По определению технологического режима введения полученного концентрат из топинамбура, были внесены в различных стадиях в производства пива таких как, в процессе затирания дробленого солода и воды, варки пивного сусла с хмелем и в процессе брожения. Соотношения солода к добавкам из топинамбура были выбраны следующим: 19:1; 18:2; 17:3; 16:4; 14:6. Во всех процессах добавления в количестве 19:1 результаты пивного сусла были без изменений.

Таблица 2.

Технологический режим введения добавок

Стадии введения порошка	Соотношения солода к концентрату из топинамбура				
	19:1	18:2	17:3	16:4	14:6
Начало затирания	Без изменений	Ускоряется; без изменений	Ускоряется; без изменений	Длительность сократилось	Длительность сократилось
Конец затирания	Без изменений	Угнетает процесс	Угнетает процесс	Длительность сократилось	Длительность сократилось
Начало варки	Без изменений	Без изменений	Без изменений	Без изменений	Без изменений
Конец варки	Без изменений	Длительность сократилось	Длительность сократилось	Длительность сократилось	Длительность сократилось
Брожения	Без изменений	Интенсивное брожения	Интенсивное брожения	Интенсивное брожения	Интенсивное брожения

В соотношениях 18:2; 17:3 при добавления концентрата из топинамбура в начале затирания ускорил процесс, но после 50 мин в заторе не были выявлены изменения; добавления в таких количествах в конце затирания угнетал вес процесс; в конце варки сусло с хмелем концентрат из топинамбура положительно повлиял на весь процесс.

При внесении концентрата 16:4; 14:6 в конце и в начале затирания процесс сократился на 30 мин, но из-за густоты затора были сложности в проведение фильтрации затора. Добавление в таком соотношении в конце варки сусла, длительность в два раза сократилась, и очень хорошо сказалось на процесс брожения молодого пива. Исследования показали, что наиболее добавления в конце варки сусло с хмелем в соотношение 18:2; 17:3 солода к добавкам из топинамбура положительно влияет на весь процесс, и сокращает длительность брожения молодого пива.

Провели качественные анализы пиво полученного из выше указанных соотношений. Из табл. 3., видно, что полученный образец №1 по показателям не отличается от контрольного образца полученным 100 % ным солодом, так как образец № 1 имеет некоторые отличия в содержание этилового спирта почти 1,0 градус от контрольного что способствует на более содержание углеводов топинамбура. При этом улучшается компонентный состав за счёт нативных свойств полисахаридов инулиновой природы в комплексе с нутриентами и биологический активными компонентами, которое обеспечивает получение продукции с положительными качествами.

Таблица 3.

Данные эксперимента полученных образцов пива

Наименования показателей	Контроль 100% солод	Образец №1	Образец №2
Экстрактивность начального сусла, %	11,0	11,8	12
Содержание этилового спирта, об.%	4,0	4,8	5,0
Содержание диоксида углерода, мас.%	0,33	0,35	0,35
Видимая степень сбразивания, %	72	74	74
Стойкость пива, сутки	1	1	1

За счёт обогащения сусла с макро-микроэлементами создается благоприятное условия для размножения дрожжей и ускорению процесса брожения пивного сусла. При этом продолжительность брожения сокращается, что даёт возможность экономии энергии на 10-15 % и экономии сырья на 10-30 %. А также повышается свойства пива профилактической направленности.

- **Выводы и предложения (Conclusion/Recommendations).** К итогу можно сказать, что использование в технологии пива инулиновых порошков топинамбура местных узбекских сортов «Мужиза» и «Файз-Барака» в технологических процессах как, затирание солода, варка сусла (с хмелем), конец варки, брожения и дображивания положительно влияет. Продолжительность брожения сокращается на 22 часа, бродительная активность, флокуляция дрожжей, осветления сусла было хорошим, улучшается микро – и макроэлементный состав, можно сэкономить основное сырьё солода на 10 % для светлого пива и для темного пива до 30 %, а также улучшаются профилактические свойства готового продукта. Эти данные вполне могут использоваться для усовершенствования процесса варки и брожения пивного сусла, а также в создание новых сортов пива с биологическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Firuza Rustambekova, Khasanov Khasan. THE RESEARCH ABOUT ANTIOXIDANT ACTIVITY OF PEPTIDES OBTAINED FROM JERUSALEM ARTICHOKE PROTEINS // NOVATEUR PUBLICATIONS INTERNATIONAL JOURNAL OF INNOVATIONS IN ENGINEERING RESEARCH AND TECHNOLOGY [IJERT] ISSN: 2394-3696 Website: ijiert.org Vol. 8 No. 06 (2021), pp. 298-301.
2. И.В. Мельник, журнал Напитки. Технологии и инновации. 14.04.2016 г.
3. Лиходумова М.А., Ярмаркин Д.А., Прохасько Л.С., Асенова Б.К., Залилов Р.В. Инновационные технологии водоподготовки для производства слабо -и безалкогольной продукции. Молодой ученый. 2013. № 10. С. 159–161.
4. Rebezov M.B., Naumova N.L., Lukin A.A., Alkhamova G.K., Khayrullin M.F. Food behavior of consumers (for example, Chelyabinsk). Вопросы питания. 2011. № 6. С. 23.
5. Кондратьева А.В., Нуштаева А.И., Лиходумова М.А. К вопросу изучения потребительских предпочтений. Современное бизнес-пространство: актуальные проблемы и перспективы: молодежный научно-практический журнал. 2013. № 1. С. 174–176.
6. Перевышин Т.А. Перспективы применения овса в процессе производства сусла для новых сортов пива // Вестник АПК Ставрополя. – 2014. № 3. – С. 31–34.
7. Петров, Р.А. Разработка рациональной технологии затирания и кипячения пивного сусла с применением несоложенного ячменя // Пиво и напитки. – 2012. – № 1. – С. 22–25.
8. Патент Российской Федерации №2441064С2. И.В. Киселев. Способ производства светлого пива «наBEERлин», 2012
9. Дебедева, Е.Д. Способ производства пива «Клинское» светлое. Пат. 2209238, опуб. 25.09.2002.
10. Косминский Г.Н., Моргунова Е.М. и др. Технология нового сорта пива «Квартет» // Пиво и напитки, 2006, № 1, с.36-37.
11. Патент Российской Федерации RU 92015938 А, 19.06.1995.
12. Лиходумова М.А., Прохасько Л.С. К вопросу о потребительских предпочтений слабоалкогольных напитков в г. Челябинске. Молодой ученый. 2013. №11. С. 126–129.



УДК: 547.913+543.51

Асадбек САРАБЕКОВ,
Ўзбекистон Миллий университети таянч докторанти
E-mail: asads-86@yandex.ru

ЎзР ФА Биоорганик кимё институти профессори, к.ф.д. Гафуров М.Б. тақризи асосида

HELICHRYSUM MARACANDICUM ЎСИМЛИГИ ЭФИР МОЙЛАРИ ТАРКИБИНИ ЎРГАНИШ

Аннотация

Helichrysum Mill. туркуми Asteraceae оиласига тегишли бўлиб, ер юзида унинг 500 дан ортиқ тури мавжуд. Ўзбекистон флорасида унинг 4 тури: Helichrysum arenarium, Helichrysum maracandicum, Helichrysum mussae, Helichrysum nuratavicum каби турлари учрайди. Helichrysum maracandicum ўсимлиги дамламаси халқ табobatiда жигар, ўт йўллари касалликларида сафро ҳайдовчи сифатида, ошқозон ва буйрак касалликларида даволашда қўлланилади. Ушбу мақолада Тошкент вилояти, Бўстонлик тумани Нанай қишлоғидан йиғиб олинган Helichrysum maracandicum ўсимлиги вегетатив органлари таркибидан ажратиб олинган эфир мойларининг кимёвий таркибини қиссий ўрганиш натижалари келтирилган.

Калит сўзлар: Helichrysum maracandicum, гидродистиллаш, α -туйон, пулегон, транс-карйофиллен, диллапиол, масс-спектрометрия, монотерпен-лар.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ЭФИРНЫХ МАСЕЛ РАСТЕНИЯ HELICHRYSUM MARACANDICUM

Аннотация

Род Helichrysum Mill. Относится к семейству Asteraceae и на земном шаре имеется более 500 видов этого семейства. Во флоре Узбекистана имеется 4 вида этого растения: Helichrysum arenarium, Helichrysum maracandicum, Helichrysum mussae, Helichrysum nuratavicum. В народной медицине настой растения Helichrysum maracandicum применяется как мочегонное средство при желчегонных заболеваниях и при лечении желудочно-почечных недостатков. В статье приведены данные по изучению химического состава эфирных масел вегетативных органов растения Helichrysum maracandicum собранный из села Нанай Бустанликского района Ташкентской области.

Ключевые слова: Helichrysum maracandicum, гидродистилляция, α -туйон, пулегон, транс-карйофиллен, диллапиол, масс-спектрометрия, монотерпены.

INVESTIGATION OF THE COMPOSITION OF ESSENTIAL OILS OF HELICHRYSUM MARACANDICUM PLANT

Abstract

Genus Helichrysum Mill. Has belonged to the Asteraceae family and on the globe there are more than 500 species of this family. There are 4 types of this plant in the flora of Uzbekistan: Helichrysum arenarium, Helichrysum maracandicum, Helichrysum mussae, Helichrysum nuratavicum. In folk medicine the infusion of the plant Helichrysum maracandicum is used as diuretic of choleric diseases and at the treatment of gastorenal defects. The article is devoted to investigation of the chemical composition of essential oils of the vegetative organs of the Helichrysum maracandicum plant collected from the village of Nanai Bustanlik district of Tashkent region.

Key words: Helichrysum maracandicum, hydrodistillation, α -thujone, pulegone, trans-caryophyllene dillapiole, mass spectrometry, monoterpenes.

Helichrysum maracandicum ўсимлиги Asteraceae (мураккабгулдошлар) оиласига қирувчи Helichrysum Mill. туркумига мансуб бўлиб, ўсимлигининг маҳаллий номи Самарқанд ўлмас ўти (бўзоч) деб ҳам аталади. Helichrysum Mill. туркумининг ер юзида 500 дан ортиқ тури тарқалган бўлиб, МДХ да 16 тури [1], шулардан Ўрта Осиё мамлакатларида 8 та тури [2], Ўзбекистон флорасида эса 4 та тури - Helichrysum arenarium, Helichrysum maracandicum, Helichrysum mussae ва Helichrysum nuratavicum учрайди [3].

Helichrysum maracandicum кўп йиллик ўсимлик бўлиб, бўйи 15-75 см, бир неча вегетатив поялар (2-10) ҳосил қилади. Пояда барглари кетма-кет жойлашган, баргининг учки қисми ўткирлашган. Саватчаси лимонранг сарик, ярим шарсимон ёки гуллаган вақтда шарсимон, диаметри 8-10 мм, тожбарглари узулиги 0.6 мм, эни 0.1 мм. Июнь-июлда гуллаб, июль-август ойлари уруғи пишиб етилади. Бу ўсимлигининг гулларида халқ табobatiда жигар, ўт йўллари касалликларида сафро ҳайдовчи сифатида, ошқозон ва буйрак касалликларида даволашда қўлланилади.

Россия Федерациясининг Астрахан вилоятида ўсадиган H. arenarium ва H. nogaicum ўсимликлари эфир мойлари таркиби ўрганилиб, қуйидаги натижалар эълон қилинган. H. arenarium тури эфир мойи таркибини асосан гексан кислота (13,68%), цинеол-1,8 (5,97%), камфора (14,59%), октан кислота (13,62%), декан кислота (4,84%) лар ташкил қилиши, H. nogaicum тури эфир мойи таркибини цинеол-1,8 (11,37%), камфора (38,33%), барнеол (14,21%), терпен-4-ол (5,18%) α -терпенеол (4,77%), ва элимола (4,05%) лар ташкил этиши аниқланган [4].

Франциянинг Корсика оролида кенг тарқалган H. italicum тури эфир мойининг асосий таркибий қисмида лимонен (6,9%), нерил ацетат (36,3%), нерил пропионат (4,8%), α -куркумен (2,3%), γ -куркумен (12,9%) каби терпеноид моддалар борлиги аниқланган [5].

Туркияда ўсадиган *H.plicatum* туридан ажратиб олинган эфир мойи-нинг асосий қисмини ёғ кислоталар ва уларнинг эфирлари (24,9-70,8%), монотерпенлар (15,0-93,1%), шунингдек, сесквитерпенлар (1,1-12,5%) ташкил қилиши келтирилган [6].

Туркияда кенг тарқалган ўсимликнинг бошқа тури - *H.chasmolycicum* эфир мойларида 57 та бирикма аниқланган бўлиб, улардан β-кариофиллен (21,6%), β-селинен (8,9%), α-селинен (8,4%), кариофиллен оксиди (7,3%) ва карвакрол (2,4%) энг кўп миқдорда учраши аниқланган [7].

Италияда ўсадиган *H.litoreaum* тури эфир мойининг асосий таркибий қисмида β-кариофиллен (24,4%), α-пинен (23,2%), β-1,8-пинен (23,2%), γ-куркумен (5,6%), лимонен (74,6%), γ-терпинен (1,6%), α-хумулен (1,1%) каби моно ва сесквитерпен моддалар борлиги кўрсатилган [8].

Грецияда ўсадиган *Helichrysum* тўртта турининг эфир мойлари кимёвий таркиби ўрганилган ҳамда *H.orientale* эфир мойининг асосий компонентлари ациклик углеводородлар, шу жумладан назокозан (11,1%) ва кариофиллен эпоксиди (4,4%), *H.Heldreichit* мойида Е-кариофиллен (38,5%) кўрсатилди. *H.italicum ssp microphyllum* эфир мойида β-селинен (17,2%), γ-куркумен (13,7%), *H.doerfleri* мойида эса эвдесмолнинг тўртта изомер аралашмаси (31,4%) мавжудлиги билан фарқ қилади [9].

Мамлакатимизда доривор ўсимлик сифатида қўлланиладиган *H.maracandicum* кенг тарқалган, лекин унинг кимёвий таркиби тўғрисида адабиётларда маълумотлар нисбатан кам ўрганилган бўлиб, ўсимлик таркибидаги терпеноидларни ажратиб олиш ва уларни сифат ҳамда миқдорий жиҳатдан аниқлаш долзарб мавзулардан ҳисобланади.

Юқоридагиларни инобатга олган ҳолда, ушбу ишнинг мақсади *Helichrysum maracandicum* ўсимлигининг гуллари ва барглари таркибидан ажратиб олинган эфир мойларининг кимёвий таркибини сифат ҳамда миқдорий жиҳатдан қиёсий ўрганишдан иборат.

- Тадқиқот методологияси (Research Methodology). Ўсимлик объекти сифатида, *Helichrysum maracandicum* ўсимлигининг гули ва барглари гуллаш даврида Тошкент вилояти, Бўстонлик тумани, Нанай қишлоғидан 2019 йилнинг июль ойида йиғиб олинган органлари танланди. Ўсимлик хом ашёси доривор ўсимликларни қуритиш қондаларига мувофиқ қуритилди. Ўсимлик намуналари етарлича ҳаво айланадиган қуёш нури тушмайдиган жойда қуритилди. Қуритилган ўсимлик хом ашёсидан эфир мойларини ажратиб олиш учун 0,5 кг ўсимлик ҳажми 5 литрли қолбада гидродистиллаш усули билан 6 соат давомида экстракция қилиб олинди. Олинган сувли экстрактдан эфир мойларини ажратиб олиш учун экстракт 3 маротаба тоза хлороформ билан ювилди. Хлороформли экстрактни қуритиш учун сувсиз кальций хлориддан фойдаланилди. Органик эритувчи қисми вакуум остида ҳайдаб олинган, ўзига хос ҳидли сариқ рангли эфир мойлари ампулада 40°C дан ошмаган ҳароратда сақланди.

Олинган эфир мойларининг кимёвий таркибини аниқлаш учун Agilent фирмасининг Agilent 5975C inert MSD/7890A ГХ хромато-масс-спектрометр-ида таҳлил қилинди. Эфир мойлари таркибидаги моддаларни бир биридан ажратиш учун маълум ҳарорат оралиғида: 50 оС (1 мин) - 4 оС /мин дан 200 оС (6 мин) гача- 15 оС /мин дан 250 оС (25 мин) градиент усулида олиб борилди. Колонка кварцдан ясалган Agilent HP-INNOWax (30m x 250µm x 0.25µm) фойдаланилди. Наъмуна миқдори 1 µl, оқим тезлиги 1.1 мл/мин, Split 500/1. Инжектор ҳарорати 240 оС. Моддаларнинг масс спектрлари EI-MS m/z 10-550 м.а.б оралиғида рагистрация қилинди. Масс-спектрлар солиштирма таҳлили Willey Registry of Mass Spektral Data-9th Ed., NIST Mass Spektral Library, 2011 электрон базалар билан солиштириб қиёсий жиҳатдан ва стандарт намуналар хроматограммалари асосида чиқиш вақти (RI) аниқланди [10].

- Таҳлил ва натижалар (Analysis and results). *Helichrysum maracandicum* ўсимлиги гулидан 0,1 % унум билан эфир мойлари ажратиб олинди. Ажратиб олинган эфир мойидан газ хромато-графияси масс-спектрометрия усулида хромато-масс спектри олинди.

Ўсимлик гули эфир мойида 52 та модда мавжудлиги аниқланди ва идентификация қилинди. Таҳлил натижаларига кўра ўсимлик гули эфир мойининг таркибий қисмини юқори интенсивлик ва унумларда асосан 7 та модда гексенал-2 (6,91%), транс-2-гексенал (6,81%), α-терпенолин (10,91%), (+)-валенсен (4,41%), (+)-пулегон (14,33%), R(+)-лимонен (4,97%) ва транс-кариофиллен (6,44%) каби альдегид ва терпеноид моддалар ташкил қилиши аниқланди.

Ўсимлик гули эфир мойининг хромато-масс спектри таҳлили натижалари 1-жадвалда келтирилган.

1-жадвал

Ўсимлик гули эфир мойининг кимёвий таркиби

№	Бирикмалар номи	Чиқиш вақти RI	Ўсимлик гули %
Ациклик бирикмалар			
1.	n-Гексенал	1070	0.42
2.	2-Метоксиэтанол	1157	0.14
3.	n-Гептанал	1171	0.14
4.	3-Метоксибутандиен-1,2	1183	0.13
5.	Гексенал-2	1202	6.91
6.	Октанал	1233	0.43
7.	Изопрен	1248	0.15
8.	Гексанол-1	1265	1.15
9.	Цис-3-гексенол	1280	1.29
10.	3,7-Диметил октен-1	1286	0.43
11.	Гексадиен-2,4	1292	0.93
12.	Октанол-1	1538	0.84
Ароматик бирикмалар			
13.	p-Цимол	1223	1.15
14.	Бензальдегид	1488	0.86
15.	О-цимол	1773	1.66
16.	α-диметилстерен	1808	0.46

17.	Фенилметанол	1814	1.29
18.	2-Фенилэтанол	1829	1.92
19.	Цис-изоэугенол	2021	1.94
Ациклик монотерпенлар			
20.	β -Осимен	1619	0.68
21.	Цитронеллацетат	1811	3.23
Моноциклик монотерпенлар			
22.	1,8-Цинеол	1191	1.19
23.	γ -Терпинен	1213	0.13
24.	(+)-Ментон	1434	0.39
25.	α -Терпинолен	1531	10.91
26.	(1S,3S)-(+)-m-Ментадиен-4,8	1582	1.03
27.	(+)-Пулегон	1606	14.33
28.	p-1,3,8-ментатриен	1646	0.96
29.	R(+)-лимонен	1669	4.97
30.	Дигидрокарвеол	1844	1.81
Бициклик монотерпенлар			
31.	α -Туйон	1411	3.42
32.	Борнанон-2	1477	1.15
33.	Камфен	1564	0.30
34.	(+)-2-Карен	1573	3.87
35.	Миртенил ацетат	1624	0.26
Трициклик монотерпенлар			
36.	2-Метиладомантан	1636	0.49
Моноциклик сесквитерпенлар			
37.	α -Бисаболен	1629	0.55
38.	β -Хумулен	2065	0.70
Бициклик сесквитерпенлар			
39.	(+)-Валенсен	1561	4.41
40.	(-)- α -Химахален	1676	0.39
41.	β -Химахален	1718	0.25
42.	Транс-Кариофиллен	1859	6.44
43.	Туйопсен	1868	0.98
44.	(-)-Синуларен	1896	0.21
45.	α -Гуаиен	2001	0.56
46.	α -Аморфен	2022	1.41
47.	α -Селинен	2046	2.61
48.	β -Кариофиллен	2056	0.95
Трициклик сесквитерпенлар			
49.	(+)-Аромадендрен	1855	0.27
50.	(-)-Аромадендрен	2013	0.29
Гетероциклик бирикмалар			
51.	Фуран	1239	0.11
52.	Фурфурал	1435	0.30
Умумий			91.08

Юқоридаги усул каби ўсимлик баргидан ҳам 0,08 % унум билан эфир мойи ажратиб олиниб, газ хроматографияси масс-спектрометрия усулида хромато-масс спектри олинди.

Ўсимлик барги эфир мойи таркиби 57 та моддадан иборат эканлиги аниқланди ва идентификация қилинди. Ўсимлик баргининг асосий таркибий қисмларини 6 та модда цис-3-гексенол(4,82%), α -терпенолин (14,29%), R(+)-лимонен (6,57%), эугенол(5,50%), 2-карбоксибензалдегид (4,79%) ва диллапиол (6,13%) каби моддалар ташкил қилиши аниқланди.

Ўсимлик барги эфир мойининг хромато-масс спектри таҳлили натижалари 2-жадвалда келтирилган.

2-жадвал

Ўсимлик барги эфир мойининг кимёвий таркиби

№	Бирикмалар номи	Чиқиш вақти	Ўсимлик барги
		RI	%
Ациклик бирикмалар			
1.	Гексанон-2	1069	2.76
2.	Бутанол-1	1128	0.20
3.	Гептанон-2	1167	1.43
4.	n -Гептанал	1171	1.30
5.	3-метилбутенал-2	1183	0.49
6.	Гексенал-2	1202	2.78

7.	Пентанол-1	1216	0.09
8.	Октанол	1233	0.53
9.	Изопрен	1248	0.30
10.	Сулкатон	1253	0.46
11.	Гексанол-1	1265	0.91
12.	Цис-3-гексенол	1280	4.82
13.	n -Нонал	1286	1.57
14.	Гексадиен-2,4	1292	0.78
15.	1-Циклопентан	1608	0.49
16.	Оксалат кислота	1710	0.35
17.	4-метилоктадиен-2,7	1808	3.36
Циклик бирикмалар			
18.	2-Метил-1-гептилциклопропан	1193	1.07
19.	1-Метил-1-циклогексен	1661	0.27
20.	6-Метил-1,3-диизопропилциклогексен	1873	1.53
Ароматик бирикмалар			
21.	p-Цимол	1223	2.22
22.	Бензальдегид	1488	0.46
23.	Ацетофенон	1608	1.14
24.	m-ксилол	1644	1.50
25.	p-Цименен	1806	1.01
26.	Фенилметанол	1814	1.99
27.	2-Фенилэтанол	1829	0.81
28.	Эугенол	2017	5.50
29.	2-Карбоксибензалдегид	2100	4.79
Моноциклик монотерпенлар			
30.	γ-Терпинен	1213	1.08
31.	Терпинолен	1229	0.25
32.	α-Камфеленал	1460	0.19
33.	α-Терпинолен	1531	14.29
34.	R(+)-лимонен	1669	6.57
35.	Карвакрол	2025	0.89
Бициклик монотерпенлар			
36.	β-Пинен	1097	0.53
37.	α-Фенхен	1440	0.18
38.	Фенхол	1556	1.21
39.	Камфен	1564	0.65
40.	(+)-2-Карен	1573	2.41
41.	α-Пинен	1618	0.51
42.	(-)-Камфен	1769	1.09
43.	Диллапиол	2051	6.13
Моноциклик сесквитерпенлар			
44.	Зингибрен	2022	1.12
Бициклик сесквитерпенлар			
45.	β-Кадинен	1717	0.88
46.	Цис-каламенен	1787	0.08
47.	α-Гуаиен	2001	0.15
48.	γ-Мууролен	2019	2.81
49.	δ-Кадинен	2030	1.17
50.	Дигидроактинолид	2041	0.21
Трициклик сесквитерпенлар			
51.	α-Гурджуен	1675	0.32
52.	Дегидроаромадендрен	2010	0.40
Гетероциклик бирикмалар			
53.	Пиридин	1163	0.13

54.	2-Пентилфуран	1208	0.10
55.	Фуран	1239	0.31
56.	Фурфурал	1435	0.57
57.	2(5h)-Фуранон	1569	1.38
Умумий			90.52

Ўтказилган таҳлил натижалари асосида *Helichrysum maracandicum* ўсимлигининг гули ва баргларида мавжуд бўлган учувчан бирикмалар сифат ва миқдорий таркиби жihatдан бир бирдан фарқ қилиши аниқланди. Мисол учун ўсимлик гулида юкори унумда учрайдиган цитронелилацетат (3,235%), (+)-Пулегон (14,33%), α -Туйон (3,42%), (+)-Валенсен (4,41%) ва Транс-Кариофиллен (6,44%) каби моддалар ўсимлик баргида учрамаслиги кузатилди. Бу каби тафоввотлар ўсимликнинг ўсиш жойи ва вегетация даврига боғлиқ бўлиши мумкинлиги тахмин қилинди.

Бундан ташқари адабиётлар шарҳи ва таҳлил натижаларига кўра, *Helichrysum maracandicum* ўсимлиги кимёвий таркиби *Helichrysum* туркумининг бошқа турларига нисбатан Италияда ўсадиган *Helichrysum litoreum* турига маълум бир жиҳатдан ўхшашлигини кўришимиз мумкин.

- Хулоса ва таклифлар (Conclusion/Recommendations). Шундай қилиб, ўтказилган тадқиқотлар асосида *Helichrysum maracandicum* ўсимлигининг гули ва барги таркибидан эфир мойлари ажратиб олинди. Олинган эфир мойларининг таркиби сифат ва миқдорий жиҳатдан қиссий ўрганиш натижасида, унинг таркиби хорижда ўсадиган айрим ўсимликлар эфир мойлари таркибига ўхшашлиги аниқланди.

АДАБИЁТЛАР

1. Флора СССР. –М. 1959.–Т. XXV.–С. 404–431.
2. Определитель растений Средней Азии.–Ташкент, 1993.–Т. X. – С. 464–467.
3. Флора Узбекистана. – Ташкент, 1962.–Т. VI.–С. 78–81.
4. А.С.Баймухамбетова, Л.Т.Сухенко, А.В.Великородов, М.А.Егоров, G.Capodaglio. Химический состав эфирных масел *Helichrysum Arenarium* и *Helichrysum nogaicum*, произрастающих в Астраханской области //Химия растительного сырья 2019.№ 2. С.99-104. DOI: 10.14258/jcprm.2019024209.
5. Ange Bianchini, Pierre Tomi, Jean Coşta and Franchois Bernardini. Composition of *Helichrysum italicum*(Roth) G. Don fil. subsp. *italicum* essential oils Corsica(France) //Flavour and fragrance journal. 2001. 16: 30-34.
6. Öztürk B., Özek G., Özek T., Başer K.H.C. Chemical diversity in volatiles of *Helichrysum plicatum* DC. Subspecies in Turkey//Rec. Nat.Prod. 2014. Vol.8. N4. Pp. 373-384.
7. Chalchat J.C., Özcan M.M. composition of the essential oils of four *Helichrysum chasmolycicum* growing wild in Turkey// J. Med. Food. 2006. Vol.9. N2. Pp. 287-289. DOI: 10.1089./jmf.2006.9.287.
8. Giuseppe Ruberto., Daniela M. Biondi, Claudia Barbagallo, Rosa Meli., Francesca Savoca. Constituents of stem and flower oils of *Helichrysum litoreum* Guss.// Flavour and fragrance journal. Flavour Fragr. J. 2002; 17: 46–48. DOI: 10.1002/ffj.1037
9. Roussis V., Tsoukatou M., Petrakis P.V., Chinou I., Skoula M., Harborne J. Volatile constituents of four *Helichrysum* Species growing in Greece// biochem. Systematics Ecol. 2000. Vol. 28. Pp. 163-175. DOI: 10.1016/S03051978(99)00046 - 0.
10. Ткачев А.В. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск. 2008. 969 с.



543.422.3-74+543.33+ 547.556.33

Nurmukhammad TURABOV,
Professor of the Chemistry Department, the National University of Uzbekistan,
Jamoliddin TODJIEV,
Associate Professor of the Chemistry Department, the National University of Uzbekistan, PhD
Nataliia LEONOVA,
PhD, Associate professor,
Scientist Department of Chemical Metrology Kharkov V.N. Karazin National University
Dilrabo TURAEVA,
Master's student of the Chemistry Department, the National University of Uzbekistan,
Akobir TOSHOV,
Master's student of the Chemistry Department, the National University of Uzbekistan,
Shahnoza OLIMJONOVA,
Master's student of the Chemistry Department, the National University of Uzbekistan,
E-mail: turabov2019@mail.ru, todjiev@mail.ru

O'zMU analitik kimyo kafedrası mudiri, prof. k.f.d. Z.A.Samanovanning taqrizi asosida

TABIIY VA TEXNOGEN OBYEKTlarda RUX VA MIS(II) IONLARINI ANIQLASH

Annotatsiya

Organik analitik reagent rux va mis(II) ionlari bilan shiddatli reaksiyaga kirishib, pushti va ko'k rangli suvda eruvchan kompleks hosil qiladi. 5-metil-(piridil-2-azo)-1,8-aminonafтол-2,4-disulfonik kislota mononatriy tuzining (HR) rux va mis(II) ionlari bilan kompleks hosil qilishi suvli eritmalarida spektrofotometrik usulda o'rganildi. Rux va mis(II) ni aniqlash usulining sezgirligi aniqlandi ($pH_{Zn}=6.50$; $pH_{Cu}=4.0$; $\epsilon_{ZnR}=42017$, $\epsilon_{CuR}=20000$; $EHR=3306$, $K_{muv.ZnR}=1.26 \cdot 10^{-4}$; $K_{muv.CuR}=2.73$; $\Delta\lambda_{ZnR}=55nm$, $\Delta\lambda_{CuR}=90nm$, $K_{dis.HR}=2.95 \cdot 10^{-8}$). HR ning rux va mis(II) ionlariga selektivligi o'rganildi. Tavsiya etilgan spektrofotometrik usuli namunaviy aralashmalarni, alyuminiy asosidagi sanoat qotishmalar va tabiiy suvlarini tahlil qilishda qo'llanildi va olingan natijalar metrologik baholandi.

Kalit so'zlar: og'ir va zaharli metal, organik reagent, sezgirlik, tabiiy va texnogen ob'ektlar, spektrofotometrik usul.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ЦИНКА И МЕДИ(II) В ПРИРОДНЫХ И -ТЕХНОГЕННЫХ ОБЪЕКТАХ

Аннотация

Органический аналитический реагент резко реагирует с цинком и медью (II) с образованием розового и голубого водорастворимого комплекса. Спектрофотометрическим методом исследовано комплексобразование мононатриевой соли 5-метил-(пиридил-2-азо)-1,8-аминонафтол-2,4-дисульфоновой кислоты (HR) с ионами цинка и меди(II) в водных растворах. Определена чувствительность метода определения цинка и меди(II) ($pH_{Zn} = 6.50$; $pH_{Cu}=4.0$; $\epsilon_{ZnR}=42017$, $\epsilon_{CuR}=20000$; $EHR=3306$, $K_{равн.ZnR} = 1.26 \cdot 10^{-4}$; $K_{равн.CuR} = 2.73$; $\Delta\lambda_{ZnR}=55$ нм, $\Delta\lambda_{CuR}=90$ нм, $K_{д. HR}=2.95 \cdot 10^{-8}$). Исследована селективность HR к ионам цинка и меди(II). Предложенный спектрофотометрический метод определения применен при анализе модельных смесей, промышленных сплавов на основе алюминия, природной воды и полученные результаты оценены метрологически.

Ключевые слова: тяжелых и токсичных метал, органический реагент, чувствительность, природные и техногенные объекты, спектрофотометрия

DETERMINATION OF ZINC AND COPPER (II) IONS IN NATURAL AND TECHNOGENICAL OBJECTS

Abstract

An organic analytical reagent reacts violently with zinc and copper (II) to form a pink and blue water-soluble complex. Complexation of monosodium salt of 5-methyl-(pyridyl-2-azo)-1.8-aminonaphthol-2.4-disulfonic acid (HR) with zinc(II) and copper(II) ions has been investigated in aqueous solutions by spectrophotometric method. The sensitivity of the determination method of zinc(II) and copper(II) was determined ($pH_{Zn}=6.50$; $pH_{Cu}=4.0$; $\epsilon_{ZnR}=42017$, $\epsilon_{CuR}=20000$; $EHR=3306$, $K_{eq.ZnR}=1.26 \cdot 10^{-4}$; $K_{eq.CuR}=2.73$; $\Delta\lambda_{ZnR}=55$ nm, $\Delta\lambda_{CuR}=90$ nm, $K_{dis.HR}=2.95 \cdot 10^{-8}$). The selectivity of HR to zinc(II) and copper(II) ions has been investigated. Suggested spectrophotometric method of definition was applied in the analysis of model mixtures, industrial alloys based on aluminum, natural water and obtained results were metrologically evaluated.

Key words: heavy and toxic metal, organic reagent, sensitivity, natural and technogenical objects, spectrophotometric method

Introduction. The modern development of science, technology and industry has required the development of new sensitive, selective and affordable methods of determination of micro quantities of heavy and toxic metals [1]. It is known, that azo compounds play an important role in analytical chemistry as stable and specific reagents for highly sensitive reactions; they are selective for ions of various metals, in particular, zinc and copper. Pyridine derivatives are highly selective reagents for spectrophotometric determination of zinc(II) and copper(II) ions in natural and industrial objects [2]. Contamination of environment by heavy metals is serious health [3]. Zinc deficiency can lead to growth retardation, hair loss, and diarrhea, food damage to the skin, eyes and loss of appetite [8]. In this regard, the determination of traces of zinc in environmental samples

and biological objects is of increasing interest [4]. Direct determination of trace metals in aqueous and biological samples is often difficult owing to low concentrations and matrix effects [5] and by this reason preliminary concentration is necessary to be carried out. Zinc ions are widely used in metallurgy, electrical industry and other fields. Zinc as a biometal which has played an important role in the processes of blood formation, cell respiration, and metabolism in the human body. However, at a concentration exceeding the MPC it is toxic. The MPC of zinc in drinking water is 1 mg/l, in the waters of cultural and domestic and drinking purposes - 5 mg/l and fishery - 0.01 mg/l, in the soil - 110 mg/kg [6]. Determination of copper(II) ions in natural waters is an actual task. The content of copper(II) ions in natural and drinking fresh waters is 2–30 µg/L and their MPC in natural waters with a salinity don't exceeds 1 g/l [7-11].

The aim of this work is elaboration of express and highly sensitive spectrophotometric method of determination Zn and Cu(II) in individual solutions, alloys, natural waters and also real objects at the level of microtrace amounts with improved metrological characteristics based on the complexation reaction with reagent HR in aqueous solutions.

Experimental part. Optimal conditions for the formation of a zinc complex. Zinc ions interact with the new azo reagent HR in a slightly acidic medium ($pH_{opt}=5.9-7.0$) with formation of intensely colored pink compound ($\epsilon_{ZnR} = 42017$) with an absorption maximum at 565 nm. For complete binding of 50 µg of zinc in complex, 1.5 ml of $1.086 \cdot 10^{-3}$ M solution of HR was sufficient. A complex stable for at least three hours was quantitatively formed within 0.5-1.0 min at room temperature at 2-fold excess of reagent. The lower limit of the determined zinc content is 0.175 µg/25 ml. The Bouguer-Lambert-Beer law has been observed at content of zinc ions 1.0-18.0 µg in 25 ml. The data have obtained shown that in the studied concentrations, copper(II) has interacted with HR in ratio 1:2, what has indicated on formation of a complex of composition CuR_2 . In this case one proton is released from the reagent molecule and chelate cycle is formed mainly through the atoms of the oxygen-OH group, nitrogen of the pyridine ring and -N=N group. According to published data [3], the following characteristic frequencies have been found in the IR spectrum of the reagent: 2868, 2942 cm^{-1} symmetric and asymmetric stretching vibrations of the methyl group ($-CH_3$), 3258 cm^{-1} stretching vibrations of the hydroxyl group, 1542 cm^{-1} -valent vibration $C=C$ of aromatic ring, 1654 cm^{-1} stretching vibration of diazogroup ($-N=N-$), 1077, 1191 cm^{-1} -symmetric and asymmetric stretching vibrations of sulfo group ($-SO_3^-$), 673 cm^{-1} stretching vibration -SO groups, 1497 cm^{-1} -deformation vibrations and 3443 cm^{-1} stretching vibrations of the amino group ($-NH_2$), 792 cm^{-1} -deformation vibrations C-H oscillation of the naphthalene ring.

In the IR spectrum of the complex compound, the main changes occur in the region of stretching vibrations of the hydroxyl group, since, in contrast to the reagent, the observed broadened band in the IR spectrum of the complexes narrows in the region of 535 cm^{-1} (O-Zn) and 516 cm^{-1} (O-Cu), which is associated with the formation of a valence bond between the metal ion and the hydroxyl group due to displacement of a hydrogen ion. In addition the frequency of stretching vibrations of the diazo group at 1654 cm^{-1} changes very significantly, at 1679 cm^{-1} , which indicates the formation of a coordination bond with the participation of the diazo group [30-33]. According to IR spectroscopy, quantum chemical calculations [3] and the results of studying molar ratios of metal: reagent (1:2) of the inverse complex compounds of zinc and Cu(II) with reagent HR, the following assumption about their structures has been proposed (Fig. 1):

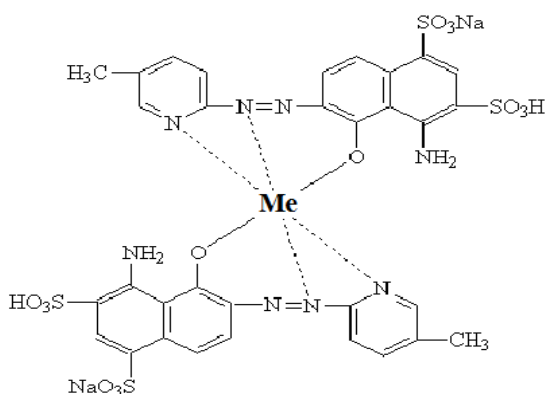


Figure 1. The expected structure of the zinc(II) and copper(II) complexes with reagent 5MPAANS,S-2.4

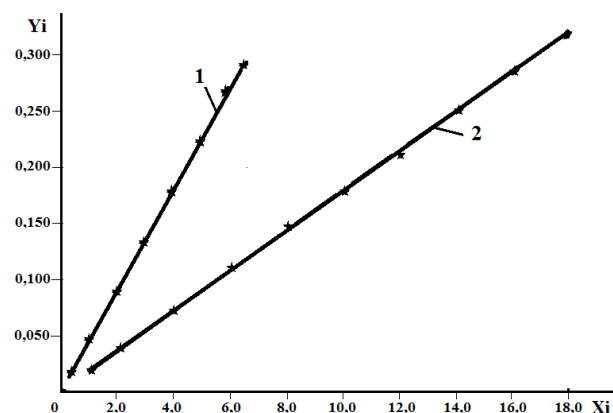


Figure 2. Calibration schedule for the determination of copper(II)-(1) and zinc(II)-(2) reagent 5MPAANS,S-2.4

Have been determined the experimental results have shown that the relative standard deviation at determination of 1.0-6.5 µg of copper (II) does not exceed 0.0420. The equation of the grading plot was calculated by the least square method, while $Y_i = a + bX_i$; $a = 0.0036$ and $b = 0.045$; (Fig. 2).

The equation of the calibration graph was calculated by method of the least squares, at this $Y_i = a + bX_i$; $a = 0.0054$ and $b = 0.0171$. (Fig. 2).

Determination of zinc(II) by HR in model mixtures. The elaborated procedure for the determination of zinc ion by 5MPAANS,S-2.4 was used in the analysis of artificial mixtures with the addition of masking substances. The measurement results and their metrological data are presented in table. 2.

Table 2: The results of the determination of zinc(II) in an artificial mixture

The composition of artificial mixtures (ratio)	Introduced Zn^{2+} , µg	A	Found Zn^{2+} , µg	S	Sr	$\bar{X}_i \pm \Delta x$
K ⁺ , Na ⁺ (500)	10.00	0.180	10.21	0.228	0.023	9.85 ± 0.28
Bi ³⁺ , Ni ²⁺ (0,5)		0.170	9.63			
Co ²⁺ (0,03)Hg ²⁺ (0,02)		0.172	9.74			

Mn2+, Ba2+, CH3COO-(100)		0.172 0.175	9.74 9.92			
--------------------------	--	----------------	--------------	--	--	--

Determination of copper(II) ions by HR in model mixtures. The elaborated of copper(II) ions determination HR was used in the analysis of artificial mixtures with the addition of masking substances (F-1:150, CH3COO-1:100). The measurement results and their metrological data are presented in table 3, which have shown that the spectrophotometric determination of copper(II) ions in complex model mixtures imitated real objects is quite possible, and the relative standard deviation does not exceed 0.02, what has indicated on good accuracy and reproducibility of elaborated method.

Table 3: The results of the determination of copper(II) in an artificial mixtures

The composition of artificial mixtures (ratio)	Introduced Cu2+, μg	A	Found Cu2+, μg	S	Sr	$\bar{X}_i \pm \Delta x$
K+, Na+(500)	6.00	0.275	6.03	0,122	0.02	6.10 $\pm$ 0.15
Mn2+, Ca2+(75)		0.284	6.23			
NH4+, Ba2+, Al3+(75)		0.280	6.14			
TI3+, Ni2+, Pb2+(4)		0.270	5.92			
CH3COO-(100)		0.282	6.18			

Method of preparing samples to analysis [3]: a sample of alloy 0.1000 g (0.050 g for M123-1 and M99-5) was dissolved in a heat-resistant glass with capacity 50.0 ml, a minimal volume (8.0-10.0 ml) of the tsar vodka was added, heated with gentle boiling on an electric stove until completely dissolution and nitrogen oxides were removed. After cooling the solution was quantitatively transferred in 1000 ml volumetric flask (2000 ml for M123-1 and M99-5) was diluted with distilled water to the mark and was stirred. The contents of zinc(II) and copper(II) ions were determined from an aliquots of this solution.

Table 4:

The results of the determination of zinc(II) in aluminum alloys (n=5, p=0.95)

Name of sample, Zn, %	$\bar{A}_{590}$	Contined. Zn2+ solution, μg	Found Zn2+, μg	S	Sr	$\bar{X}_i \pm \Delta x$
A-203-1, 0.2	0.106	6.0	5.88	0.185	0.0314	5.88 $\pm$ 0.23
	0.209	12.0	11.91	0.226	0.0190	11.91 $\pm$ 0.28
	0.312	18.0	17.93	0.166	0.0093	17.93 $\pm$ 0.21
A-203-5, 1.0	0.090	5.0	4.95	0.185	0.0374	4.95 $\pm$ 0.23
	0.179	10.0	10.15	0.154	0.0154	10.15 $\pm$ 0.19
	0.258	15.0	14.77	0.262	0.0177	14.77 $\pm$ 0.33

Method of determination of zinc(II) ions: a certain amount of sample solution was placed in a 25 ml volumetric flask; 5 ml of universal buffer solution with a pH of 6.5; 1.5 ml of 1.086 $\cdot$ 10⁻³ M solution of HR; masking agents (F-, S2O32-, CH3COO-) in calculated concentrations for masking ions [22] of aluminum, lead, iron, copper have been added and the volume was adjusted to the mark with distilled water. OD have been measured on KFK-3, at $\ell=3.0$ cm relative by the blank solution (table. 4).

Method for determination of copper(II) ions: a certain amount of sample solution was placed in a 25 ml volumetric flask; 5.0 ml universal buffer solution with pH 4.0; 0.9 ml of 1.086 $\cdot$ 10⁻³ M solution of HR were added; masking agents (F- 1:300, CH3COO-1:500) in the calculated concentrations for masking aluminum, lead, iron ions were introduced and the volume of flask was adjusted to the mark with distilled water. OD were measured on KFK-3, at $\ell=3.0$ cm relatively to the blank solution. The obtained data and their mathematical processing are presented in table. 5. Thus, the developed spectrophotometric method for the determination of zinc(II) and copper(II) ions by azoreagent HR is characterized by high sensitivity, selectivity and reproducibility with a relative standard deviation (Sr) not exceeding 0.043 [3].

Table 5: Spectrophotometric determination of copper(II) ions in standard samples of industrial aluminum and copper alloys (pH=4,0, $\ell=3,0$, n=3, P=95)

Name of sample, Cu, %	$\bar{A}$	Contined. Cu (II) solution, μg	Found Cu2+, μg	S $\cdot$ 10-2	Sr $\cdot$ 10-2	$\bar{X}_i \pm \Delta x$
A-203-1, 3.3	0.154	3.30	3.34	4.53	1.35	3.34 $\pm$ 0.11
	0.231	4.95	5.05	4.06	0.80	5.05 $\pm$ 0.10
	0.279	5.94	6.12	7.14	1.17	6.12 $\pm$ 0.18
A-203-5, 1.5	0.134	3.00	2.90	7.52	2.60	2.90 $\pm$ 0.19
	0.202	4.50	4.41	4.53	1.03	4.41 $\pm$ 0.11
	0.278	6.00	6.09	8.70	1.43	6.09 $\pm$ 0.22
M 123-1, 81.964	0.098	2.05	2.10	4.53	2.15	2.10 $\pm$ 0.11
	0.183	4.10	3.98	5.20	1.31	3.98 $\pm$ 0.13
	0.280	6.15	6.14	4.53	0.74	6.14 $\pm$ 0.11
M 99-5, 82.14	0.098	2.05	2.10	9.00	4.28	2.10 $\pm$ 0.22
	0.192	4.11	4.19	5.52	1.32	4.19 $\pm$ 0.14

	0.280	6.16	6.14	4.53	0.74	6.14±0.11
--	-------	------	------	------	------	-----------

Determination of zinc(II) and copper(II) in the composition of natural waters by method of the additives. A sample of 1.0 L taken from the Omonkhon spring was placed in a heat-resistant glass with capacity 1000 ml, 10-12 ml of a 1.0 N HNO₃ solution were added, heated in a sand bath and evaporated to formation wet salts. The precipitate was dissolved in 10 ml of distilled water and was filtered in glass to volume 50 ml.

Method for determination of zinc ions in natural waters. The solution was quantitatively transferred into a flask with volume of 25 ml, various amounts (1.0-7.0 µg) of standard zinc(II) solutions (10.0 µg/ml), 5 ml of universal buffer solution with pH 6.50, 1 were added; 5 ml of 1.086·10⁻³ M solution of HR was also introduced and the volume was adjusted to the mark with distilled water with following stirring. In order to improve the selectivity of the method, the following masking agents were added: 4.0 ml F- and 1 ml S2O3²⁻ [11] (10 µg/ml) in calculated concentrations for the binding of aluminum, manganese, copper and arsenic ions. The OD was measured on KFK-3, at $\ell = 3.0$ cm relative to a blank test solution. The obtained experimental results by determination of Zn in the composition of samples from the Omonkhon spring and their mathematical processing are presented in table 6 [3,10].

Table 6: The results of determination the microconcentration of Zn with 5MPAANS,S-2.4 in the Omonkhon spring water by "method of additive"

№	Introduced Zn ²⁺ , µg	$\bar{A}$	Continued. Zn ²⁺ solution, µg	Found Zn ²⁺ , µg ($\bar{X} \pm \Delta X$)	Quantity of Zn ²⁺ in the sample, µg	S	Sr
1	-	0.141	8.0	7.93±0.193	7.93	0.155	0.0195
2	1.00	0.158	9.0	8.92±0.180	7.92	0.143	0.0160
3	2.00	0.174	10.0	9.86±0.150	7.86	0.120	0.0122
4	3.00	0.193	11.0	10.97±0.144	7.97	0.116	0.0106
5	4.00	0.209	12.0	11.90±0.128	7.90	0.103	0.0086
6	5.00	0.225	13.0	12.84±0.195	7.84	0.195	0.0152
7	6.00	0.245	14.0	14.01±0.163	8.01	0.131	0.0093
8	7.00	0.262	15.0	15.00±0.23	8.00	0.185	0.0123

Method for determination of copper(II) ion in natural waters. The solution was quantitatively transferred to a flask with both volumes of 25 ml; various amounts (0.5-2.0 µg) of standard solutions of copper(II) were added; 5.0 ml universal buffer solution with a pH of 4.0; 0.9 ml of 1.086·10⁻³ M solution of 5MPAANS,S-2.4; the volume was adjusted to the mark with distilled water and mixed. In order to improve the selectivity of the method, 8.0 ml of F- and 2.0 ml of OH- (10 µg/ml) were added in the calculated concentrations for the binding of aluminum, manganese, zinc and arsenic ions. Measured OD on KFK-3, at $\ell = 3.0$ cm relative to the blank solution. The results obtained and their mathematical processing are presented in table 7.

Table 7: The results of determination of the Cu(II) content in the Omonkhon spring water by the method of additives (V_{water}=1.0 l, pH=4.0, $\ell=3.0$ cm, n=5)

№	Introduced, Cu ²⁺ , µg	$\bar{A}$	Continued. Cu ²⁺ in solution, µg	Found, Cu ²⁺ , µg ($\bar{X} \pm \Delta X$)	Quantity of Cu ²⁺ in the sample, µg	S	Sr
1	-	0.182	4.0	3.96±0.08	3.96	0.063	0.0159
2	0.50	0.205	4.5	4.48±0.06	3.98	0.050	0.0112
3	1.00	0.226	5.0	4.95±0.06	3.95	0.052	0.0105
4	1.50	0.250	5.5	5.48±0.08	3.98	0.063	0.0115
5	2.00	0.272	6.0	5.96±0.06	3.96	0.045	0.0076

Conclusion. The results of the analysis of artificial mixtures (Tables 2,3), standard samples of industrial aluminum and copper alloys (Tables 4,5), natural waters (Tables 6,7) and rainwater (Table 8) have shown that the elaborated spectrophotometric method of determination Zn and Cu(II) by HR in the optimal conditions has been characterized by correctness, reproducibility, selectivity and low limits of the determined concentrations and a relative standard deviation didn't exceed 0.043 in all cases what is consistent with literatures data. It was shown that in all cases the determination error does not go beyond the confidence interval, what has indicated on rightness and reproducibility of the elaborated spectrophotometric method of determination of zinc and copper(II) with reagent HR.

REFERENCES

1. Sahin C.A., Durukan I. A novel solidified floating organic drop microextraction method for preconcentration and determination of copper ions by flow injection flame atomic absorption spectrometry. Anal. Chim. Acta. 2010, 667(1-2), 83-87.

2. Anisah D., Proespichaya K., Panote T., Warakorn L. An environmental friendly electrode and extended cathodic potential window for anodic stripping voltammetry of zinc detection. *Electrochimica Acta*. 2016, 221(10) 133-143.
3. Turabov N.T., Todjiev J.N., Eshmurzaev Y.Sh. Actual problems of chemistry of complex compounds. Tashkent, 116-119 (2011).
4. Babayeva K, Demir S, Andac M. A novel spectrophotometric method for the determination of copper ions by using a salophen ligand N, N'-disalicylidene-2,3-diamino pyridine. *J. of Taibah university for science*. 2017, 11(5), 808-814.
5. Bandita M., Thi Th., Nga P., Huu H.N, Wenshan G. Maximum allowable values of the heavy metals in recycled water for household laundry. *Science of The Total Environment*. 2013, 452-453(1), 427-432.
6. Bagheri H., Shirzadmehr A., Rezaei M. Determination of copper ions in foodstuff products with a newly modified potentiometric carbon paste electrode based on a novel nanosensing layer. *Ionics*. 2016, 22 (7), 1-12. Andac M., Coldur F., Bilir S., Birinci A., Demir S., Uzun H. Solid-contact polyvinyl chloride membrane electrode based on the bis[(2-(hydroxyethylimino)phenolato]-copper(II) complex for trace level determination of copper ions in wastewater. *Can. J. Chem*. 2014, 92(4), 324-328. doi: 10.1139/cjc-2013-0530.
7. Ghanei-Motlagh M., Taher M.A., Saheb V., Fayazi M., Sheikhsheia I. Theoretical and practical investigations of copper ion selective electrode with polymeric membrane based on N,N'-(2,2-dimethylpropane-1,3-diyl)-bis(dihydroxyacetophenone). *Electrochim. Acta*. 2011, 56(15), 5376-5385.
8. Issa Y.M., Ibrahim H., Shehab O.R. New copper(II)-selective chemically modified carbon paste electrode based on etioporphyrin I dihydrobromide J. *Electroanal. Chem*. 2012, 666, 11-18.
9. Rudomyotkina T.F., Ivanov V.M. Development and certification of photometric determination of copper in natural waters *Bulletin of Moscow University. Ser. 2. Chemistry*. Vol. 57, Issue 5, 364-368 (2016).
10. Turabov N.T., Todjiev J.N. Fotometricheskoe opredelenie medi(II) v sostave promishlennix splavov i prirodnix vod. *Uzbekskiy ximicheskiy jurnal*. 2018, 3, 83-89. <http://uzchemj.uz/en/node/76>.
11. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. A practical guide to photometric and spectrophotometric methods of analysis. L.: Chemistry, 432 (1986).



УДК: 541.1:547.458.8

Бахром УМАРОВ,
преподаватель кафедры физической химии
Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
100174, Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок
Email: b.umarov57@mail.ru:

Ахрор ЯРКУЛОВ,
доцент кафедры физической химии Национального
университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
100174, Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок
E-mail: a.yarkulov80@gmail.com

Хамдам АКБАРОВ,
д-р хим. наук, профессор зав. кафедры физической химии
Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека
100174, Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок,
Email: akbarov_kh@rambler.ru:

Рецензент: д.х.н., в. и.о., проф. Махкамов М.А.

SORPTION AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF HYBRID BIONANOCOMPOSITIONS CELLULOSE DIACETATE-SILICA

Abstract

Sorption of water steams by bionanocomposition DAC-silica has been investigated by precisional adsorption-calorimetric method obtained isotherms were treated by equations of theory of volume filling of micropores (TVFM). Isotherms of adsorption are in good consent with difractional heats of water sorption by hybrid bionanocompostion DAC-silica. By equation Gibbs-Gelmgolc the mole difractional entropy of water sorption by hybrid by bionanocomposition system DAC-silica has been calculated and also dependence of time of sorption equilibrium (τ) on filling of hybrid bionanocomposition by water molecules has been determined. Also their structural particulates have been investigated by method atom-strength microscopy. Small additions of lemon acid (LA) have shown it's influence structure of obtained bionanocomposition materials.

Key words: sorption, water, bionanocomposite, isotherm, TVFM, DAC-silica, kinetics, differential heats, entropy, AFM.

ГИБРИД ДИАЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗА-КРЕМНЕЗЕМ БИОНАНОКОМПОЗИЦИЯСИНИ СОРБЦИОН ВА ТЕРМОДИНАМИК ХОССАЛАРИ

Аннотация

Гибрид ДАЦ-кремнезем бионанокомпозициясининг сув буғини изотермаси прецизион адсорбцион-калориметрик усул билан ўрганилган. Сув буғи билан олинган изотермалар МХТН тенгламаси билан таҳлил қилинди. Гибрид ДАЦ-кремнезем бионанокомпозициясини сув буғини сорбциялашдаги дифференциаль иссиқлиги унинг изотермасига тўлиқ мос келади. Гиббс-Гельмгольц тенгламасидан фойдаланиб гибрид ДАЦ-кремнезем бионанокомпозицияларни сув буғи билан сорбцияланиш дифференциал иссиқлик энтропияси ҳисоблаб топилди ва термокинетик унинг мувозанат вақти ўрганилди. Шунингдек унинг тузилиши АКМ да ўрганилди. Намунага лимон кислота (ЛК) дан оз микдорда қўшилиши унинг тузилишига таъсир қилиши тасдиқланди.

Калит сўзлар: сорбция, сув, бионанокомпозиция, изотерма, МХТН, ДАЦ-кремнезем, кинетика, дифференциаль иссиқлик, энтропия, АКМ.

СОРБЦИОННЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ БИОНАНОКОМПОЗИЦИЙ ДИАЦЕТАТ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ-КРЕМНЕЗЕМ

Аннотация

Гибридных бионанокомпозиций ДАЦ-кремнезема исследование сорбции паров воды прецизионным адсорбционно-калориметрическим методом. Уравнениями ТОЗМ обработаны изотермы сорбции паров воды. Изотермы сорбции находятся в полном согласии с дифференциальными теплотами сорбции воды гибридным бионанокомпозиций ДАЦ-кремнезем. По уравнению Гиббса-Гельмгольца рассчитана мольная дифференциальная энтропия сорбции воды в гибридным бионанокомпозиционном материалом ДАЦ-кремнезем, установлена зависимость времени сорбционного равновесия (τ) от заполнения гибридной бионанокомпозицией молекулами воды. Методом АСМ исследованы их структурные характеристики. Небольшие добавки лимонная кислота (ЛК) показали ее существенные влияние на структуру формируемых бионанокомпозиционных материалов.

Ключевые слова: сорбция, воды, бионанокомпозиция, изотерма, ТОЗМ, ДАЦ-кремнезем, кинетика, дифференциальные теплоты, энтропия, АСМ.

Введение: Анализ литературных данных показал [1-8], что изучение сорбции находится на пороге нового этапа развития, который можно охарактеризовать как этап визуализации молекул. Имеются основания ожидать, что на этом

этапе будет преодолен разрыв между макроскопическим и молекулярным описаниями сорбции. К началу данного этапа созданы условия для экспериментального изучения всех элементарных процессов, протекающих на поверхности и в объеме сорбирующих тел. Эти возможности пока не использованы настолько полно, чтобы создать теорию сорбции, способную описать всю совокупность ее элементарных процессов. Поэтому количественный прогноз поведения сорбентов в широком интервале условий сорбции пока невозможен.

Экспериментальная часть. Прецизионные адсорбционно-калориметрические исследования проводились на универсальной высоковакуумной объемной установке, позволяющей проводить дозировку адсорбата объемно-жидкостным методом и подключенным к нему изотермического дифференциального автоматического микрокалориметра типа Тиана-Кальве.

Основное уравнение ТОЗМ выражает зависимость степени заполнения микропор $\theta = a/a_0$ от работы адсорбции

$$A = RT \ln P/P_0; \quad \theta = \exp \left[- (A/E)^n \right] \quad (1)$$

$$a = a_0 \exp \left[- (A/E)^n \right] \quad (2)$$

где: a – адсорбция в микропорах, ммоль/г [9, 10]; a_0 – предельная адсорбция, ммоль/г; A – дифференциальная молярная работа адсорбции, кДж/моль [9, 10]; т.е. работа переноса 1 моля газа с поверхности жидкого адсорбата (давление P_0) в равновесную газовую фазу (давление P); E и n константы, не зависящие от температуры; E – характеристическая энергия адсорбента, непосредственно связанная с микропористыми структурами адсорбентов, кДж/моль; n – параметр, связанный со структурой пористого пространства адсорбента, который выражается целыми числами от 1, 2, 3, ...;

Структурные исследования проводились методом атомно-силовой (АСМ) микроскопии на сканирующем зондовом микроскопе Agilent 5500 при комнатной температуре в полуконтактной моде. В работе применялись кремниевые кантилеверы жесткостью 9.5 Н/м с частотой 162 кГц. Максимальная область сканирования на АСМ по X и Y составляет 20×20 мкм², по Z – 1 мкм.

Результаты и их обсуждение

В данной работе проведена корреляция между молекулярной структурой и термодинамическими характеристиками для установления числа, силы и локализации адсорбционных центров, структуры бионаноконпозиционного материала, механизма адсорбции полярных молекул воды, природы межмолекулярных взаимодействий, конформации и состояния адсорбционных кластеров, а также изучена термокинетика адсорбции.

Изотерма адсорбции воды на ДАЦ-кремнеземных гибридных бионаноконпозиционных материалах в полулогарифмических координатах, которая изображается вогнутой кривой при низких давлениях $P/P_0 = 0,02-0,03$, ($\ln P/P_0 = -3,80-3,60$), что указывает на существование сильно взаимодействующих адсорбционных центров. Это возможно связано с тем, что в системах имеет место образование водородных связей между гидроксильными группами аморфного кремнезема и функциональными группами гидрофильных полимеров, а также с проявлением интенсивного взаимодействия сорбированных молекул воды с доступными функциональными группами компонентов органико-неорганических систем. Далее с увеличением давления изотерма линейно поднимается вверх до насыщения 2,92 ммоль/г при $P/P_0 = 0,99$.

Теоретически рассчитанная изотерма адсорбции воды на ДАЦ-кремнеземных гибридных бионаноконпозициях, которые указаны черными треугольниками. Расчетные данные на основе ТОЗМ хорошо согласуются с экспериментальными. Изотерма адсорбции воды в гибридных бионаноконпозиционных материалах хорошо описывается трехчленным уравнением ТОЗМ:

$$a = 0,626 \exp[-(A/11,99)3] + 1,033 \exp[-(A/6,63)3] + 1,380 \exp[-(A/1,93)]$$

Зависимость времени установления адсорбционного равновесия (τ) от заполнения гибридных бионаноконпозиций молекулами воды. Адсорбция первой молекулы воды замедлена и время установления адсорбционного равновесия доходит до 4,5 часов. Далее равновесие устанавливается за 1,5 часа.

Исследование адсорбционной теплоты и энтропии важно для изучения адсорбат-адсорбентного и адсорбат-адсорбатного взаимодействий в адсорбентах с различной структурой поглощения. Использование метода компенсации тепловых потоков эффектом Пельтье позволило более чем на порядок увеличить точность измерения теплоты адсорбции. Адсорбционные измерения проводились на универсальной высоковакуумной объемной установке, позволившей проводить адсорбционные измерения и дозировку адсорбата с высокой точностью. Перед началом опыта адсорбенты откачивались в течение 10 ч до высокого вакуума. Изотерма адсорбции находится в полном согласии с дифференциальными теплотами адсорбции, воды в гибридном бионаноконposite ДАЦ-кремнезем, которые представлены на рис. 1. Откуда видно, что приведенная кривая имеет сложный ступенчатый вид. В дальнейшем эти волны на кривой для простоты условно будем называть ступенями, появление их также связано со структурными изменениями при взаимодействии адсорбат-адсорбент. Экспериментальные данные по определению теплот адсорбции показывают, что у данной системы очень сильная энергетика. Кривая теплоты адсорбции воды на ДАЦ-кремнеземном материале имеет ступенчатый вид, что указывает на наличие гидрофильных центров, количество которых 0,52 ммоль/г, на которых вода адсорбируется с очень высокой теплотой, равной 120 кДж/моль.

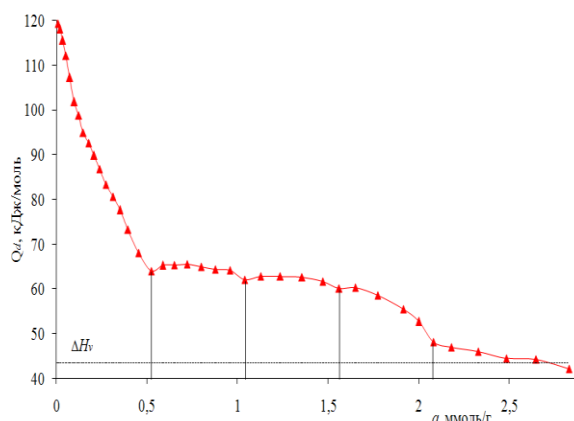


Рис. 1. Дифференциальные теплоты адсорбции воды в диацетатцеллюлоза-кремнеземных гибридных бионанокмпозиционных материалах при 303 К: горизонтальная штриховая линия-теплота конденсации воды при 303 К.

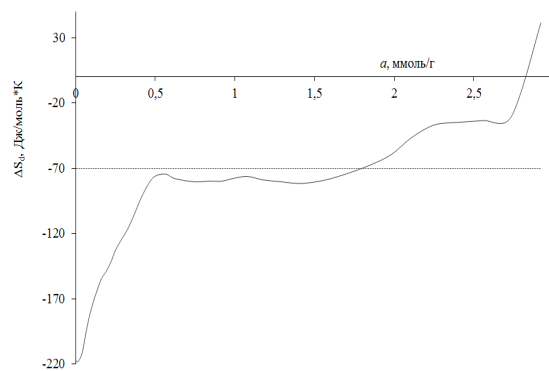


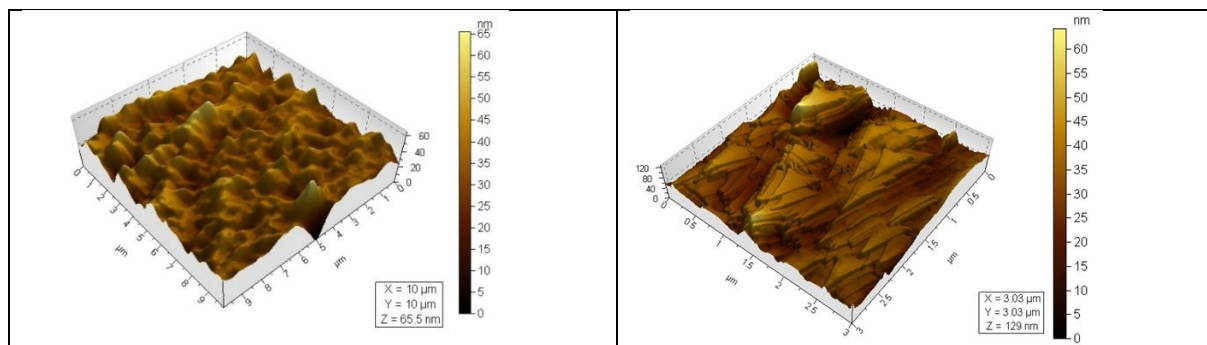
Рис. 2. Энтропия адсорбции воды в диацетатцеллюлоза-кремнеземных гибридных бионанокмпозиционных материалах при 303 К: горизонтальная штриховая линия - среднемольная интегральная энтропия; энтропия жидкой воды принята равной нулю.

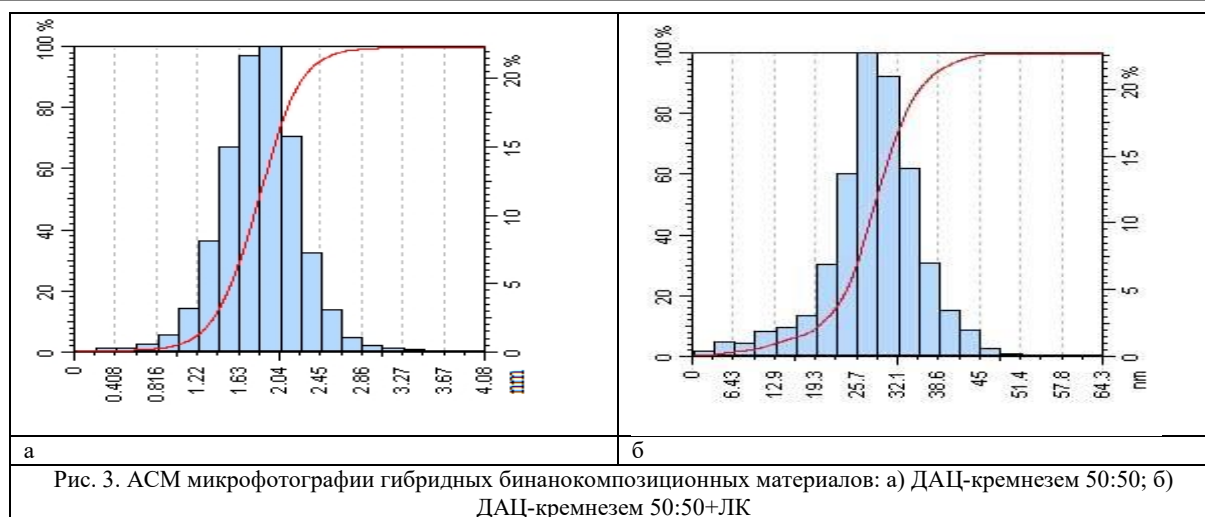
В соответствии со ступенями на кривой Qd её можно разделить на 4 секции с теплотой, меняющейся от 120 кДж/моль до теплоты конденсации. Из дифференциальных теплот адсорбции видно, что протяженность каждой ступени кратно $\approx 0,52$ ммоль/г, т.е. числу гидрофильных центров воды в бионанокмposite. Сложный характер кривых изотермы и дифференциальных теплот адсорбции отражают тонкие детали адсорбционного взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом, а также между адсорбатами. Адсорбция воды в первой большой энергетической гидрофильной области меняется до 0-0,52 ммоль/г и сопровождается резким падением теплоты от 120 до 64 кДж/моль. Во второй, относительно низкоэнергетической гидрофильной области, адсорбция воды меняется от 0,52 до 1,04 ммоль/г. Она характеризуется незначительным понижением теплоты адсорбции от 64 до 62 кДж/моль. В третьей ступени адсорбция воды меняется от 1,04 до 1,56 ммоль/г, а теплота незначительно поднимается от 62 до 63 кДж/моль, в четвертой области адсорбция воды меняется от 1,56 до 2,04 ммоль/г, а теплота падает от 63 до 47 кДж/моль, т.е. приблизительно до теплоты конденсации воды (43,54 кДж/моль). Далее идет формирование n-мерных (H₂O)_n/Ц кластеров, где n = 1÷4; Ц - гидрофильный активный центр.

Таким образом, адсорбция воды гибридным бионанокмpositeм ДАЦ-кремнезем с четырьмя значениями адсорбции, равными 0,52 ммоль/г, является адсорбцией на гидрофильных центрах. Гибридный бионанокмposite ДАЦ-кремнезем представляет собой сложную структуру с множеством различных групп. Эти группы служат активными центрами и как показали микрофотографии АСМ, гибридный бионанокмposite состоит из слоев и каждый слой в активном центре имеет 0,52 ммоль/г воды. Согласно теории адсорбции происходит сначала в наиболее активных центрах а именно до a=0,52 ммоль/г. Затем адсорбция наблюдается в интервале 0,52-2,04 ммоль/г, т.е. на относительно низких гидрофильных центрах, где вода и гидрофильные центры взаимодействуют образуя водородные связи, далее идет конденсация воды с образованием ее кластеров.

По уравнению Гиббса-Гельмгольца рассчитана мольная дифференциальная энтропия адсорбции воды в гибридных бионанокмпозиционных материалах ДАЦ-кремнезем. На рис. 2 показана зависимость изменения дифференциальной энтропии адсорбции от величины адсорбции воды в гибридном бионанокмposite ДАЦ-кремнезем (за ноль принята энтропия жидкой воды). Среднемольная интегральная энтропия адсорбции воды, адсорбированной на поверхности, равна -70,3 Дж/моль·К. Это величина указывает на то, что подвижность молекул адсорбированной воды сильно заторможено в гибридном бионанокмposite.

На рис. 3 представлены АСМ микрофотографии поверхности гибридных бионанокмпозиционных материалов со специфической структурой, сформировавшейся в результате введения органической добавки - ЛК в количестве всего $\sim 0,1$ моль. Показано, что даже небольшие добавки ЛК существенно влияют на микро- и наноструктуру формируемых бионанокмпозиционных материалов. В данном случае органическая добавка является структурообразующим, т. е. темплатным агентом, ответственным за формирование структуры.





Результаты показали, что разветвленные молекулы, в обрамлении которых находится большое количество -ОН и -СООН групп, являются наиболее эффективными темплатами. Полученные результаты показывают, что образование гибридных ДАЦ-кремнеземных биананокпозиционных материалов при соотношении 50:50 (Рис. 3, а), наблюдается в интервале 0,40-3,27 нм. Средний размер кристаллоподобных биананокпозиций равных 2 нм составляет 24% от общего количества образца. Результаты АСМ свидетельствуют, что биананокпозиции практически равномерно распределены по всей матрице. По шероховатости поверхности можно рассуждать, что в выбранных условиях синтеза формировались полидисперсные биананокпозиции с узким распределением по всей поверхности.

При гидролизе тетраэтоксисилана с участием поверхности кремнезема образуются гидроксильные группы, которые взаимодействуют с молекулами темплата (Рис. 3.б), с образованием водородных связей. Результаты АСМ исследований показывают, что при соотношении ДАЦ-кремнезем 50:50 с участием темплата в системе образуются слоистые кристаллы биананокпозиций в интервале 6-50 нм. Кристаллы со средним размером 25,5 нм, составляют 25% от общего количества образца. По шероховатости пленок видно, что биананокпозиции равномерно распределены по всей ее поверхности.

Выводы. Исследованы изотермы и дифференциальные теплоты адсорбции воды гибридными биананокпозиционными ДАЦ-кремнеземными материалами.

Изотермы обработаны уравнениями теории объемного заполнения микропор. Изотерма адсорбции воды в гибридных биананокпозиционных материалах хорошо описывается трехчленным уравнением ТОЗМ.

Методом АСМ, показано, что даже небольшие добавки ЛК существенно влияют на микро- и наноструктуру формируемых биананокпозиционных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кудина Е.Ф. Гибридных наноструктурированных композиционных материалов. Пятая международная конференция стран СНГ "Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем" Санкт-Петербург. 2018. С. 203.
2. Рузимурадов О.Н. Молекулярный дизайн функционализированных пористых материалов на основе полимер-металлоксидных наноккомпозитов. Пятая международная конференция стран СНГ "Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем" Санкт-Петербург. 2018. С. 25.
3. Суздалев И.П. Многофункциональные наноматериалы. Успехи химии 78 (3) 2009. С. 266-301.
4. А.Р. Давлетова, Х.И. Акбаров, Б.Д. Кабулов. Золь-гель синтез наноматериалов на основе кремнезема и перспективы их применения. Композиционные материалы. 2015. №4. С. 37-38.
5. Щипунов Ю.А. Силикаты с регулируемой мезо/макропористостью, гидрофильностью/гидрофобностью и эластичностью. Пятая международная конференция стран СНГ "Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем" Санкт-Петербург. 2018. С. 12.
6. Y. Yakubov, G. Rakhmatkariev, F. Rakhmatkarieva. Adsorption energetic of gases in H₃25ZSM-5 zeolite// Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. – Vienna (Austria). 2016. №5-6. –PP. 79-83.
7. Г.У. Рахматкариев, Й.Ю. Якубов, Ф.Г. Рахматкариева. Механизм адсорбции н-гептана и диоксида углерода в HZSM-5. Химический журнал Казахстана. Алмата, 2015. №3. С.410-416.
8. Акбаров Х.И. Термодинамический анализ состояния воды в различных целлюлозах. Химия природн. соедин. Тошкент 2004. №5. С. 425.
9. Дубинин М.М., Рахматкариев Г.У., Исириян А.А. Дифференциальные теплоты и изотермы адсорбции спиртов на силикате. Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989 №.9. С. 2117-2120.
10. Дубинин М.М., Исириян А.А. Теплота адсорбции паров воды на активных углях. Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1989, №10. С. 2183-2186.
11. Усмонов Т.И., Ашуrow Н.Ш., Рашидов С.Ш. Изучение полисахаридов и их водоростворимых производных методом импульсного ЯМР.// Высok. молек. соедин. Серия Б. 2001. Т.Б43. №9. С.1570-1573.

-
12. Грунин Ю.Б., Грунин Л.Ю., Никольская Е.А. Импульсный метод ЯМР для определения термодинамических характеристик адсорбционных процессов в биополимерах. Журнал физической химии. 2007. Т.81. №7. С.1324-1328.
 13. М.М. Dubinin. Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores. Progress in surface and membrane Sci. New York: Acad. Press. 1975. V. 9. P. 1-70.



УДК: 547.3+615.3

Нурилло УМИРОВ,
старший преподаватель Гулистанского государственного университета,
Алимжон МАТЧАНОВ,
заведующий экспериментально-технологической лаборатории Института биоорганической химии
Академии наук Республики Узбекистан,
Рахмат ЭСАНОВ,
PhD, стар. науч. сотр. экспериментально-технологической Лаборатории Института биоорганической химии
Академии наук Республики Узбекистан,
Мунира ЭГАМОВА,
Магистрантка кафедры Химии Гулистанского государственного университета,

ГулДУ доценти, к.ф.н. Абдурахмонова У.К. тақризи асосида

АЛЬБЕНДАЗОЛНИНГ СУПРАМОЛЕКУЛЯР КОМПЛЕКСЛАРИ ВА УЛАРНИНГ БИОЛОГИК ФАОЛИГИ

Аннотация

Мақолада албендазолнинг глицирризин кислотаси, унинг моноаммоний ва монокал тузлари билан турли моляр нисбатларда супрамолекуляр комплексларини олиш натижалари ёритилган. Олинган комплексларнинг турли физик-кимёвий хоссалари аниқланди ва олинган супрамолекуляр комплексларнинг антигельминтик хусусиятларининг кўрсаткичлари тасдиқланди.

Китил сўзлар: албендазол, глицирризин кислота, супрамолекуляр комплекс, суюклиниш харорати, ултрабинафша спектр, инфракизил спектр, дорихона зулуғи, гельминтлар.

SUPRAMOLECULAR COMPLEXES OF ALBENDAZOLE AND THEIR BIOLOGICAL ACTIVITY

Abstract

The article describes the results of obtaining supramolecular complexes of albendazole with glycyrrhizic acid, its monoammonium and monocalic salts in various molar ratios. The various physicochemical properties of the obtained complexes were determined and the indicators of the anthelmintic properties of the obtained supramolecular complexes were confirmed.

Key words: albendazole, glycyrrhizic acid, supramolecular complex, liquefaction temperature, ultraviolet spectrum, infrared spectrum, pharmaceutical leech, helminths.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ АЛЬБЕНДАЗОЛА И ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Аннотация

В статье описаны результаты получения супрамолекулярных комплексов альбендазола с глицирризиновой кислотой, ее моноаммониевыми и монокаллическими солями в различных мольных соотношениях. Определены различные физико-химические свойства полученных комплексов и подтверждено показатели антигельминтных свойств полученных супрамолекулярных комплексов.

Ключевые слова: альбендазол, глицирризиновая кислота, супрамолекулярный комплекс, температура плавления, ультрафиолетовый спектр, инфракрасный спектр, аптечная пиявка, гельминты.

Введение. Гельминтозы животных широко распространены в нашей стране и по всему миру и болезни, вызываемые ими, наносят большой экономический ущерб животноводству.

В настоящее время одним из основных препятствий в реализации аграрных реформ, направленных на более полное обеспечение потребностей населения республики в дешевых и качественных продуктах питания, является ряд заболеваний скота. Способы заражения животных гельминтами различаются в том, что при этом гельминты попадают в организм через пищу и воду, содержащие яйца гельминтов, личинок, или через кожу животных. Гельминтоз часто передается от больного животного его будущему ребенку. В результате действий гельминтозы снижается продуктивность животных, в свою очередь, наносит большой экономический ущерб в национальной экономике. В Узбекистане на позвоночных животных выявлено паразитирующие действие более 1000 гельминтов, обычно распространен в сельском хозяйстве и домашних животных [1,2].

До сих пор актуальными остаются применение местных средств гельминтозов домашнего скота и птицы, локализация зарубежных препаратов, т.е. получение и применение водорастворимых форм комплексов альбендазола противостоящие к действию гельминтозов овец.

Актуальность работы. В настоящее время методы лечения гельминтозов животных базируются на применении широкого ассортимента антигельминтных препаратов, некоторые из которых часто не обеспечивают необходимую эффективность и нередко их использование может вызывать нежелательные побочные эффекты, наносящие вред здоровью животных [1]. В связи с этим в разных странах постоянно ведется разработка новых и усовершенствование уже применяемых антигельминтиков. Ранее, т.е. во второй половине XX века основным направлением фармации было создание новых препаратов – субстанций. Только в ВИГИСе в 60-70-е годы прошлого века синтезировано свыше 150 соединений, из которых около 30 при скрининге проявили антигельминтные свойства. Особо ценными из них были

гексихол, битионол, оксид, оксинид, пиперазин, гигроветин и др. Многие из них применялись на практике [2,3]. В настоящее время имеется достаточный арсенал нематодцидных, цестододцидных и трематододцидных препаратов.

В настоящее время актуальной является разработка новых высокоэффективных средств борьбы с инвазионными болезнями, удобных для применения индивидуально и групповым методами, малотоксичных и обладающих широким спектром действия [4].

Другим направлением инноваций является создание новых лекарственных средств, на основе уже существующих антигельминтиков - путем микронизации субстанций, повышения растворимости, использования вспомогательных веществ, стабилизаторов и полимеров, а также других физико-химических методов и приемов, повышающих биодоступность [4]. Улучшение фармакологических свойств препаратов достигается за счет их направленного транспорта в заданную область, органы или клетки, а также контроля скорости, времени и места действия лекарственного средства в организме. Такие технологии улучшения фармакологических свойств препаратов в англоязычной терминологии называются Drug Delivery Technology. В последние годы удельный вес разработок Drug Delivery становится доминирующим в мировой фармации [7].

Известно, что биологическая эффективность большинства лекарств зависит от их водорастворимости. Поскольку большинство биологических процессов, происходящих в организме, происходят в водной среде, это приводит к ограничению биологической эффективности нерастворимых в воде лекарств. Следовательно, большинство биологически активных веществ образуют водорастворимые супрамолекулярные комплексы [10].

Глицирризиновая кислота образует сложные вещества (клатраты) с рядом фармаконов. Обычно такие комплексы находятся в соотношении 2:1. Например, клатрат ацетилсалициловой кислоты с моноаммониевой солью глицирризиновой кислоты не только проявляет противовоспалительную активность, но и имеет самый высокий уровень индукции интерферона в дозах 2–10 мг/кг [7].

В Узбекистане при предосторожности от заболеваний гельминтозов используются растворы алказана 10%, альбаз 11,36%, энвайр, альвет, клотатрем, риказол и другие химические препараты [5]. В перечисленных выше препаратах более эффективным считается антигельминтное средство - альбендазол.

В последнее время некоторые формы альбендазола (зентел, гелмадол, немозол, саноксаль) очень успешно используются при лечении гельминтозов благодаря их высокому терапевтическому эффекту [8].

Альбендазол эффективен против тканевых паразитов, например: *Ascaris lumbricoides*, *Trichuris trichiura*, *Enterobius vermicularis*, *Ancylostoma duodenale*, *Necator americanus*, *Strongyloides stercoralis*, в том числе нематоды: *askariyaz*, *trichocefalo*, *ankilostomioz*, *enterobioz*, *nonkatoroz*, *toksokaroz*, *strongiloidioz*, *opistorxioz*, *giardiasis*, *mikrosporidioz* и другие используются при лечении симптомов.

Исходя из вышеизложенного, целью исследования является получение супрамолекулярных комплексов альбендазола с глицирризиновой кислотой, с моноаммониевой солью глицирризиновой кислоты и монокальевой солью глицирризиновой кислоты в различных соотношениях, а также определение их физико-химических констант и биологической активности.

Обзор полученных результатов исследования. Нами была получены супрамолекулярные комплексы альбендазола (АБЗ) с глицирризиновой кислотой (ГК), с моноаммониевой солью глицирризиновой кислоты (МАСГК) и с монокальевой солью глицирризиновой кислоты (МКСГК) в различных соотношениях и определены некоторые физико-химические константы.

Получены супрамолекулярные комплексы альбендазола с глицирризиновой кислотой и ее моноаммонийной, монокальевой солями в соотношениях 1:9, 1:15, 1:20. Температуры плавления полученных комплексных соединений отличаются от температур плавления исходных реагентов. Плавление сопровождается разложением при температуре выше 200 °C.

Далее для качественного и количественного анализа супрамолекулярных комплексов использовано высокоэффективная жидкостная хроматография. При анализе содержание альбендазола во всех полученных комплексных соединениях определено в количестве 97,0-99,9% от теоретического количества. Что при определении альбендазола в составе супрамолекулярных комплексов ГК и ее солей можно эффективно использовать метод ВЭЖХ с достаточной точностью. В частности, показано, что использование флуоресцентного детектора для обнаружения альбендазола является более точным и дает среднюю ошибку в пределах $\pm 0,169\%$.

Биологическая активность полученных супрамолекулярных комплексов, т.е. глистогонные свойства, проверена в лабораторных условиях по методике, основанной на способности препаратов оказывать глистогонное действие к аптечным пиявкам. [6]. Эксперименты проводили в 30 штук аптечных пиявках средним размером в 10 группах за 3 животных для альбендазола. Эксперименты показывают, что лепрозный паралич и смерть наблюдались у альбендазола через 190,00 секунд, в супрамолекулярных комплексах самый ранний эффект наблюдался в АБЗ:МАСГК 1:20 через 193,33 секунды, а самый последний эффект в АБЗ:МКСГК 1:20 за 228,00 секунд (Таблица 2).

Испытание комплексов альбендазола и ГК также проводили в экспериментальном хозяйстве Баяутского района Сырдарьинской области на 45 мелких скотах, спонтанно инвазированных нематодами и другими видами желудочно-кишечных стронгилят.

Таблица 2

Результаты исследований антигельминтной активности супрамолекулярных комплексов.

№	Время смерти (сек)	Средняя значения
№ 1 АБЗ :ГК 1:9		
1	191	215,33 (198,19÷225,13)
2	220	
3	235	
№ 2 АБЗ :ГК 1:15		
1	190	206,00 (197,98÷218,68)
2	208	

3	220	
№3 АБЗ:ГК 1:20		
1	190	210,00 (198,19÷225,13)
2	210	
3	230	
№ 4 АБЗ :МАСГК 1:9		
1	190	206,00 (197,98÷218,68)
2	208	
3	220	
№ 5 АБЗ :МАСГК 1:15		
1	181	198,00 (188,19÷215,13)
2	195	
3	218	
№ 6 АБЗ :МАСГК 1:20		
1	185	193,33 (187,19÷199,13)
2	195	
3	200	
№ 7 АБЗ :МКСГК 1:9		
1	188	202,00 (190,19÷217,13)
2	198	
3	220	
№ 8 АБЗ :МКСГК 1:15		
1	178	211,00 (182,19÷235,13)
2	215	
3	240	
№ 9 АБЗ :МКСГК 1:20		
1	197	228,00 (218,19÷256,13)
2	228	
3	259	
№ 10 АБЗ		
1	180	190,00 (186,31÷193,68)
2	190	
3	200	

Скотам разных групп по 8-9 голов в каждой задавали однократно перорально комплексы албендазола и ГК в дозе 1,0 мг/кг в сравнении с базовыми препаратами альбендазолом и ГК в дозах 1,0 и 10 мг/кг. Животные контрольной группы препарат не получали [9].

Эффективность препаратов учитывали по результатам копроовоскопических исследований фекалий методом флотации до и через 18 суток после дегельминтизации. Учет эффективности препаратов проводили по типу «контрольный тест» с расчетом среднего количества обнаруженных яиц нематод.

Результаты испытания комплексов албендазола свидетельствуют о 100%-ной эффективности против *T. spiralis* комплексов. Животные, получавшие эти препараты, полностью освободились от трихинелл, о чем свидетельствуют результаты вскрытий кишечника животных.

И так, исследованы супрамолекулярные комплексы и получены положительные результаты, при тестировании мелких рогатых животных зараженных гельминтозами АБЗ-МАСГК 1:20, АБЗ-МАСГК 1:15, АБЗ-ГК 1:20, АБЗ-ГК 1:15.

Установлено, что животные первой опытной группы незначительно уступали в росте и развитии животный контрольной группы. Разница прироста живой массы контрольной и опытной группы за период проведения опыта составила 1,16%. Среднесуточный прирост опытных животных был меньше, чем показатель контрольных животных на 1,19%.

Сравнительный анализ физико-химических и биохимических показателей мяса контрольных и опытных животных достоверных различий не установил.

Вывод. Нами впервые получены водорастворимые супрамолекулярные комплексы албендазола с ГК, МАСГК и МКСГК в различных мольных соотношениях.

Антигельминтные свойства супрамолекулярных комплексов определены в лабораторных условиях с мелкими рогатыми животными и аптечными пиявками.

ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акбаев М. Ш., Василевич Ф. И., Акбаев Р. М. и др. Паразитология и инвазионные болезни животных. М.: Колос, 2009. 776 с.
2. Шувалова Е.П. Инфекционные болезни. М. 2001., 1225 с.
3. Архипов И.А. Антигельминтики: фармакология и применение. М. 2009., 405 с.
4. Г.А. Душенко, И.Е. Михайлов, А.В. Казарникова, Е.Н. Пономарева "Квантово-химическое моделирование структуры и стереохимической жесткости альбендазола". Вестник южного научного центра Том 11, № 3, 2015, стр. 46–52 с.

5. С.С.Халиков, М.С.Халиков, Э.С.Метелева, С.А.Гуськов, В.И.Евсеев, А.В.Душкин, В.С.Буранбаев, Р.Г.Фазлаев, В.З.Галимова, А.М.Галиулина. Механохимическая модификация свойств антигельминтных препаратов. Химия в интересах устойчивого развития 19 (2011) 699-703 с.
6. Халиков С.С., Архипов И.А., Варламова А.И., Халиков М.С., Чистяченко Ю.С., Душкин.А.В. Экологически безопасные антигельминтные препараты в ряду бензимидазолов: синтез, свойства, применение // Юг России: экология, развитие. 2016. Т.11, N1. 178-192 с.
7. Диденко П. П., Архипов И. А., Успенский А. В., Мусаев М. Б. Способ получения растворимых комплексных препаратов из нерастворимых в воде субстанций лекарственных средств. Патент № 2524652 // Бюл. ФИПС № 21, 27.07.2014 г
8. Миносян Б.А., Ивашев М.Н., Сергиенко А.В. Фармакодинамика альбендазола //Современные наукоемкие технологии №10, 2014. 77-78 с.
9. Имамалиев Б.А., Хасанов И.Т. Способ экспериментального изучения противогельминтной активности препаратов // Официальный бюллетень. Ташкент, 2018. - №1 (201): заявка № IAP 20170494 от 16.11.2017 г. 13с.
10. Колотова Н.В., Старкова А.В. Антигельминтная активность гетериламидов 1,4-дикарбоновых кислот [Текст] / Н.В. Колотова, А.В. Старкова // Разработка и регистрация лекарственных средств. – 2017. №1 (18). 178–180с.



УДК 66.097.661.961

Бехзод ФАРМАНОВ,
Старший преподаватель Каршинский инженерно-экономический институт
E-mail: behzod_9900@bk.ru
Шахзод ТАБАШОВ,
Ассистент Каршинский инженерно-экономический институт
E-mail: t_shahzod@mail.ru

На основе отзывы доцент КИЭИ, к.т.н. Росилов М.С.

NATURAL GAS PRIMARY REFORMING CATALYSTS

Abstract

The activity of the prepared catalyst samples corresponds to TC. Nickel catalysts for the conversion of gaseous hydrocarbons were identified using the GIAP-3-6N and ChKR-3-06 catalysts method. The study was carried out at JSC "Maxam-Chirchik". For the primary reforming of natural gas, a reliable technology for extracting a catalyst carrier based on aluminum oxide and hydroxide or calcium carbonate and magnesium oxide with a Ca/Mg/Al₂O₃ ratio of 3.5÷7.5 was developed. The reforming catalyst has mechanical strength, the volume of unchanged methane is 5000C -35.5%, 7000C is 3%.

Key words: Hydrocarbon gas, chemical composition, nickel, GIAP-3-6N, ChKR-3-06, mixed catalysts.

TABIY GAZGA BIRLAMCHI ISHLOV BERISH RIFORMINGI KATALIZATLARI

Annotatsiya

Tayyorlangan katalizator namunalarining faolligi texnik shartlarga muvofiq keladi. Gazsimon uglevodorodlarni konversiyalash uchun nikelli katalizatorlar GIAP-3-6N, ChKR-3-06 katalizatorlari usuli bilan aniqlandi. Tadqiqotlarni "Maxam-Chirchik" OA da olib borilgan. Ca/Mg/Al₂O₃ nisbati 3,5 ÷ 7,5 ga teng bo'lgan alyuminiy oksidi va gidroksidi yoki kaltsiy karbonat va magniy oksidi asosida tabiiy gazni birlamchi isloh qilish uchun bardoshli katalizator tashuvchisi olish texnologiyasi ishlab chiqilgan. Reforming qiluvchi katalizator mexanik kuchga ega bo'lib, o'zgarmagan metanining hajmi 5000C-35,5%, 7000C-3% ga teng.

Kalit so'zlar: Uglevodorod gazi, kimyoviy tarkibi, nikel, GIAP-3-6N, ChKR-3-06, aralash katalizatorlar.

КАТАЛИЗАТОРЫ ПЕРВИЧНОГО РИФОРМИНГА ПРИРОДНОГО ГАЗА

Аннотация

Активность приготовленных образцов катализатора соответствует ТУ. Никелевые катализаторы конверсии газообразных углеводородов идентифицированы методом катализаторов ГИАП-3-6Н, ЧКР-3-06. Исследование проводилось в АО "Максам-Чирчик" Для первичного риформинга природного газа была разработана надежная технология извлечения носителя катализатора на основе оксида и гидроксида алюминия или карбоната кальция и оксида магния с соотношением Ca/Mg/Al₂O₃ 3,5÷7,5. Катализатор риформинга имеет механическую прочность, объем неизмененного метана 5000C -35,5%, 7000C-3%.

Ключевые слова: углеводородный газ, химический состав, никель, GIAP-3-6N, ChKR-3-06, смешанные катализаторы.

Введение. Катализаторы конверсии углеводородных газов разделяют на две основные группы: для первичного риформинга - эндотермические, протекающие в трубчатых печах и автотермический риформинг в шахтных конверторах.

Смешанные катализаторы имеют в своем составе 23-26 % NiO, что в 2-3 раза больше, чем в катализаторах нанесенного типа. Смешанные катализаторы теряют прочность при нагревании на воздухе выше 800°C.

Из-за высокого содержания никеля и метода его внесения смешанные катализаторы в большей степени теряют прочность при восстановлении. Связывание никеля в малоактивную форму может происходить как при приготовлении, так и при эксплуатации.

Обзор литературы (Literature review). Ввиду указанных недостатков средняя продолжительность работы смешанных катализаторов редко превышает 3 года [1]. Поэтому к настоящему времени все основные зарубежные фирмы используют для процессов конверсии углеводородных газов нанесенные катализаторы.

Таблица 1

Характеристики катализаторов первичного риформинга углеводородных газов

Марка катализатора	Тип катализатора	Форма, размеры	Химический состав. % масс.	Насыпная плотность, кг/дм ³	Механ. Прочность по торцу/по МПа	Активность: остаточное содержание CH ₄ , %об.		Носитель
						5000C	700°C	
ГИАП-19	Нанесенный	Кольца 14,5x6,5x12	NiO-11	0,9+1,2	35+60 1,3+2,5	37	5	Al ₂ O ₃

ГИАП-19	Сме-шан-ный	Кольца 15x7x12	NiO-26	0,9-1,0	36+62 1,3+2,5		A1203
AKH-M(ц/к) Ангарск	Нанесен-ный	Кольца/ц 18,0/18,0 ±2,0 14,0 18,0/18,0=2,0	NiO-6,0/6,0	1,4/1,2	18/5	-	4,0/4,0 при 800°C A1203 CaO
ДКР-1 (К)	Нане-сенный	Кольца 15,0/17,0 ±2,0 7,0/8,0 ±1,0 12/14 ±2,0	NiO-12,0±2	1,2±0,2	30/2		9,5÷ 10,7 A1203
НИАП-03-01	Нане-сен-ный	7 отв. 16,5x14x3	NiO-11,0	1,0±0,1	40/3	3,3	3,3 A12O ₃ CaO
Katalco 25-4Q, Katalco 57- 4Q Jonhsonmattheу	Нанесен-ный Нанесен-ный	Цилиндры с 4 отв. 16x9,5 19x19	NiO-18,0 NiO-16,0	0,95 0,90	7/6 7/6	-	9,3- 10,5 CaO/A12 O ₃
RK- 211 RK -201 RK-67-7H HaldorTopsoe	Нане-сен-ный	Цилиндры с 7 отв. 16+17/9+11/3 +4	NiO>9,0 NiO>14,0 NiO>15,0	0,9+1,0	Не измер. > 2,5	-	10,26÷ 10,45 MgAl20 3+ алюмина т кальция K-0,3 - 0,6
G-90 LDP SudChemil AG	Нане-сен-ный	Цилиндры с 5 отв. 16x16	NiO-11,0±1	0,9=1	40 >3	-	8,0+ 9,4 алюмина т кальция

На АО "Максам-Чирчик" была разработана технология производства нанесенного никелевого катализатора первичного риформинга углеводородов под маркой ЧКР-3-06. Катализатор готовился методом пропитки азотнокислым никелем носителя, состоящего из оксида алюминия с добавлением 4-5% оксида кальция.

Методы исследований (Research Methodology). Технология приготовления была следующая. Носитель готовится из глинозема, древесной муки, азотной кислоты добавкой связующего раствора - Ca(NO₃), из расчета содержания 3-5% масс. CaO в готовом носителе.

Носитель провяливается, сушится при 100-130°C и прокаливается при температуре 1300-1360°C с постепенным подъемом температуры. Носитель пропитывается смешанным раствором NiNO₃ и Al(NO₃)₃ при соотношении 3:1.

Концентрация NiNO₃ в пропиточном растворе - 480 г/дм³. В пропиточный раствор добавляется связующий раствор из расчета 0.3 % CaO в пропиточном растворе.

Определение активности приготовленных образцов катализаторов выполняли согласно ТУ 113-03-352-87 по методике ТУ 113-03-313-85 "Катализатор ГИАП-3-6Н никелевый для конверсии газообразных углеводородов".

Результаты и обсуждение (Analysis and results). Активность определяли при температуре 500 и 700°C в течение 7 часов, отбирая каждый час пробу конвертированного газа на анализ.

Перед определением активности катализатор восстанавливали в токе водорода при температуре 500°C в течение 6 часов.

Газовые анализы проводились хроматографически на хроматографе М-3700 и ЛХМ-8 МД, согласно методического руководства сектора хроматографии ЦЗЛ. Результаты испытания активности представлены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-химические характеристики разработанного катализатора

Физико-химические характеристики разработанного катализатора								
Марка Катализа-тора	Состав замеса носителя	Влаго ёмкость, %	Мех Прочность кг/см2 по торцу	Активность при W=6000ч			Примечание	
				Газ на входе в реактор, ПГ	Газ на выходе из реактора			
					CH4	CO		CO4
ЧКР-3-06 NiO- 9,7% трижды пропитан	Глинозем, раствор Ca(NO3)2 из расчета на4% СаО, Древесная мука -6% HNO3	18	188	2,2,0÷2,2/1	5000С			Цилиндр с одним отверстием и с наружными канавками
					35,3	2,0	12,8	
					35,3	2,2	13,9	
					32,7	1,9	14,8	
					30,7	1,8	15,4	
					31,6	2,0	14,8	
					32,1	1,8	14,7	
					32,1	1,8	15,1	
					Ср.32,8			
					7000С			
					3,4	17,0	9,3	

					3,4 4,1 3,8	17,0 18,1 17,5	9,3 7,8 8,3	
					3,3 5,0 2,5 Ср.3,7	17,6 18,7 16,4	6,3 7,3 9,8	

Как следует из полученных данных, приготовленный катализатор обеспечивает степень конверсии в среднем - 63 % при 500°C. 93 % при 700°C и 99,4-99,5 % при 800°C.

Сравнение концентраций СО и СО₂ на выходе из реактора показывает, что при эндотермическая конверсия природного газа преимущественно протекает по реакции (1).

Сравнение активности катализаторов, полученных нами с катализаторами зарубежных фирм, табл. 3 показывает, что катализатор ЧКР по активности не уступает катализаторам первичного риформинга природного газа.

Таблица 3
Результаты сравнения активности разработанного катализатора с зарубежными катализаторами

Производителе-ли	Ангарск Россия	Дорогобуж Россия	НИАПр Россия	НИАПТалл ин Эстония	Jon. Matt.	HoldTops oe	SuedCh em	Чирчик Узбекистан
Содержание остаточного метана, % об.	4 при 800°C	10,4- 10,7 при 700°C	3,3 при 800°C	3,3 при 800°C	10,5 при 700°C	10,45 при 700°C	9,4 при 700°C	<9,56 При 700°C

Результаты испытания активности разработанного катализатора сравнивались с данными действующего агрегата АМ-76 АО "Максам-Чирчик".

В трубчатой печи цеха АМ-2 в основном находится катализатор марки "HoldTopsoe AS" (Дания) с досыпкой ГИАП - 8. При температуре в трубках 840°C содержание остаточного метана составило 6-7 % об., СО - 10,8 % об. и СО₂ - 8 % об.

Данное сравнение еще раз подтверждает вывод о том, что разработанный катализатор по активности отвечает требованиям, предъявляемым катализаторам первичного эндотермического риформинга.

Выводы и рекомендации (Conclusion/Recommendations). Из таблицы следует, что катализатор ЧКР 3-07 по всем параметрам не уступает лучшим мировым образцам.

Разработанная технология приготовления катализатора ЧКР 3-07 заключается в следующем:

Смешивание оксидов алюминия и кальция с азотной кислотой с концентрацией 20 %.

Формовка полученной пасты в виде цилиндров.

Проваливание и сушка сформованной

Прокалка при температуре 1400°C.

Измельчение прокаленных цилиндров.

Увлажнение полученного порошка, формовка на таблеточной машине.

Трехразовая пропитка раствором NiNO₃: Al(NO₃)₃ = 3:1.

Сушка после каждой пропитки при температуре 250 - 300°C.

После последней пропитки прокалка при температуре 500°C.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Егубаев С.Х. Создание современных технологий и катализаторов риформинга углеводородов в производстве водорода и водород содержащих газов в промышленности России // Катализ в промышленности, 2001. № 2. - С. 24-32.
2. Катализаторы: Сб. матер.совещ. и информ. предир. и зарубежных. М: Клуб НТИ при междунар. общехим. журн. «Химия и бизнес», 1999, с.3,32,55,67,71,108,109.
3. Farmanov B., Tavashov Sh., Dadaxodjaev A., Mirzaqulov X. «Tabiiy gazni birlamchi riforming qilishda jahon talabiga mos keladigan katalizatorlar texnologiyasini ishlab chiqish» O'zMU Xabarlari, Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston milliy universiteti ilmiy jurnali, 2021 3/1 Tabiiy fanlar, Toshkent – 2021/300.
4. Примаченко В.В и др. корундовый носитель катализатора паровой конверсии метана..., материалы IX Украинской научно-технической конференции по катализу, г. Яремче.2004г., с.125
5. Отчет «Изготовление и испытание головной опытно-промышленной партии катализатора ГИАП-29/30, ГИАП, Москва, Чирчик, Щекино, 1980-1985.г.г»
6. Farmanov B.I., Tavashov Sh.Kh., Ismailov F.S., «Development of production of natural gas primary reforming catalyst» International Journal on Integrated Education Volume 3, Issue IX, September 2020/264
7. Фарманов Б.И., Тавашов Ш.Х. «Разработка технологии получения прочных носителей и никелевых катализаторов для первичного риформинга природного газа» Universum: технические науки: научный журнал. – № 5(86) с 17.



УДК: 621.892.31

Jahongir HASANOV,
O'zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasi Bioorganik kimyo instituti
t.f.n. Oqsillar va peptidlar laboratoriyasi ilmiy xodimi
E-mail: hasanovjahongir1980@gmail.com
Sherzod MIRZAXMEDOV,
Toshkent davlat texnika universiteti tayanch doktoranti
E-mail: mirzaxmedovsherzod84@gmail.com

Toshkent davlat texnika universiteti professori, t.f.d. Sh.A.Sultanova taqrizi asosida

PREDICTING OF THE CONSTRUCTIVE SIZES OF FLAX SEED SCREW PRESS

Abstract

Screw pressing equipments constructive calculation has been performed as an example of flax. Calculations were fulfilled at the traditional methods. Primary prediction for diameter of the barrel, pitch of screw, longitude of screw was determined. These calculations may appear theoretical outlook of the pressure inside the screw press.

Key words: screw press, auger, flax, barrel, pitch of screw.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПРОГНОЗ ОСНОВНЫХ КОНСТРУКТИВНЫХ РАЗМЕРОВ УСТРОЙСТВА ДЛЯ ПРЕССОВАНИЯ СЕМЯН ЛЬНА

Аннотация

Сформулированы конструктивные расчёты прессующего устройства на примере льняного семени. При этом использовались существующие традиционные методики расчёта. В предварительных расчётах были спрогнозированы диаметр барабана зерра, а также шаг и длина шнека. Также был определён свободный размер интервала каждого шага шнека. Эти расчёты позволяют в последующих случаях сформировать теоретические представления об общем давлении внутреннего объёма пресса.

Ключевые слова: пресс шнека, нитка, лен, зерновой барабан, число оборотов, объёмная масса мезги.

ZIG'IR URUG'INI PRESSLASH QURILMASINING ASOSIY KONSTRUKTIV O'LCHAMLARINI NAZARIY BASHORATLASH

Аннотасиё

Zig'ir urug'i misolida presslash qurilmasining konstruktiv hisoblari shakllantirildi. Hisoblashlarda mavjud ananaviy usullardan foydalanildi. Dastlabki, bashoratlarda zeer barabani diametri, shnek qadami va shnek uzunligi aniqlandi. Shuningdek, shnekning har bir qadami oralig'ining bo'sh hajmi aniqlandi. Ushbu hisoblashlar press ichki hajmining umumiy bosimi haqidagi nazariy qarashlarni hosil bo'lishiga imkon beradi.

Kalit so'zlar: shnekli press, nitka, zig'ir, zeer barabani, aylanishlar soni, urug'ning zichligi.

Kirish (Introduction). Zig'ir (*Linum usitatissimum*) yog'i o'zining tarkibi nuqtai nazaridan to'yinmagan yog' kislotalariga va bioaktiv moddalarga boyligi bilan ajralib turadi. Zig'ir urug'ida 40 % atrofida yog' mavjud bo'lib, uning yog'i tarkibida lenolin-(53%), oleyin (19%), lenol (17%), palmitin (5%) va stearin (3%) yog' kislotalari va tokoferollar, sterollar, lignen bioaktiv moddalari mavjud [1;2]. Shundan kelib chiqqan holda respublikamiz sharoitida zig'ir urug'idan yog' olish dolzarb masala hisoblanadi. Ushbu kuchli tarkibli urug' yog'i haroratga ta'sirchanligi bilan ajralib turadi. Zig'ir urug'i yog'i sanoat miqyosida bir necha usullarda olinadi. Bular ekstraksiyalash, presslash, sovuq presslash usullaridir.

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili (Literature review). Presslash mexanik kuchlar yordamida mahsulot sirt yuzasiga kuchli bosim ta'siri orqali mahsulotning tashqi va ichki yuzalari kichik mikrokanallari ko'ndalang kesim yuzalari qisqarishi natijasida suyuq faza oqimining hosil bo'lishidir. Odatda mexanik siqish orqali 75-90 % oralig'ida yog' olish mumkin [3-6]. Mexanik usul yordamida urug'lardan yog' olish bir qancha ko'rsatkichlarga bog'liq bo'lib, bular mahsulot ko'rsatkichlari, texnologik ko'rsatkichlar va konstruktiv ko'rsatkichlardir.

Hozirgi presslash qurilmasining mavjud hisoblash usullari qurilmani real fizik modelini shakllantirish imkoniyatini to'liq ta'minlamaydi. Hisoblashlarda asosiy konstruktiv ko'rsatkichlarning bir qismini mavjud qo'llanmalardan tanlash hisobiga real holatda qurilma o'lchamlarining o'zaro nomoslik paydo bo'ladi va bu shakllantirilgan presslash qurilmasida kerakli bosimni tashkil qilish, sirpanish, mahsulotning tiqilish holatlarini keltirib chiqaradi. Natijada presslash qurilmasi unumdorligining pasayishi yoki qurilmada siqish jarayon to'laqonli amalga oshmaslik holati paydo bo'ladi. Shundan kelib chiqqan holda, odatda orttirilgan tajribalar va konstruktiv hisoblarning o'zaro mutanosibligi asosida presslash qurilmalari yig'iladi.

Ushbu maqolada zig'ir urug'i misolida presslash qurilmasining asosiy konstruktiv o'lchamlarini bashoratlashga harakat qilingan va haqiqiy qurilma qismlariga o'zaro mutanosibligi tahlil qilingan.

Tadqiqot metodologiyasi (Research methodology). Presslash qurilmasi konstruktiv ko'rsatkichlarini hisoblash. Press unumdorligini aniqlashda quyidagi empirik formuladan foydalanamiz. Formulada shnek ta'minlovchi qismi ko'ndalang kesim yuzasi va shu qism uzunligi o'zaro ko'paytmasidan umumiy hajm hosil bo'lishini hisobga olgan holda massaviy sarf aniqlashga harakat qilingan. Bunda, D_3 zeer barabani ichki diametri va D shnek diametri orasidagi farq juda kichik miqdorni tashkil qilishidan kelib chiqib D_3 qabul qilingan [7].

Zig'ir urug'ining 5 kg/soat sarfida presslash qurilmasining o'lchamlari hisoblandi.

$$Q_M = 4,71 \cdot D_3^2 \cdot L_{ш} \cdot n \cdot (1 - \Psi) \cdot \rho \cdot (1 - K_n), (1)$$

$$D_3 = \sqrt{\frac{Q_M}{4,71 \cdot L_{ш} \cdot n \cdot (1 - \Psi) \cdot \rho \cdot (1 - K_n)}} \cdot (2)$$

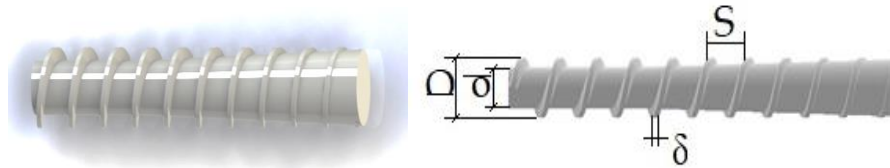
Bu yerda D_3 -zeer barabani diametri. $L_{ш}$ --shnek uzunligi (m); n -shnekning vaqt birligi ichidagi aylanishlari soni, $n=17$ ayl./min. deb qabul qilindi. ρ -urug'ning zichligi, $\rho=656...682$ kg/m³, $\rho=670$ kg/m³ deb qabul qilindi (8). Ψ -presslash jarayonidagi ishchi hajmni press shnegi egallagan hajmiga nisbati, odatda adabiyotlarda $\Psi=0,287...0,550$; hisoblashlarda $\Psi=0,52$ deb qabul qilindi [7]. K_n - qaytarish koeffitsienti, ya'ni shnek nitkasi ustidan oqib o'tuvchi oqimga qarama-qarshi yo'nalgan yanchilma oqimi $K_n=0,731$.

Shnek uzunligi quyidagi (3) formuladan aniqlanadi:

$$L_{ш} = 3 \cdot L_{ю}, (3)$$

Bunda: $L_{ю}$ -yuklash kolonnasining uzunligi quyidagi (4) formuladan aniqlanadi, (m)

$$L_{ш} = (3 \dots 4) \cdot S, (4)$$



1-rasm. Press shnegining 3D ko'rinishi va konstruktiv ko'rsatkichlari

S – shnek qadami uzunligi, $S=0,0336$ m; D – shnek spiralining tashqi diametri; d – shnek spiralining ichki diametri; δ – spiralning qalinligi.

$L_{ю} = (3 \dots 4) \cdot 0,032 = 0,096 \dots 0,128$ m - yuklash kolonnasining uzunligi.

$L_{ш} = 3 \cdot 0,096 = 0,288$ m - shnek uzunligi.

$$D_3 = \sqrt{\frac{5}{4,71 \cdot 0,288 \cdot 17 \cdot (1 - 0,52) \cdot 670 \cdot (1 - 0,731)}} = 0,05 \text{ m},$$

D_3 – zeer barabani diametri aylanishlar sonining 17 ayl./min. qiymatida 0,05 m ni tashkil qilishi aniqlandi va shunga mos ravishda aylanishlar sonining har xil qiymatlarida zeer barabanining diametri o'zgartirish mumkin. Ammo, yuqoridagi empirik formulani mantiqiy baholanganida har xil aylanishlar sonida diametrning o'zgarishini ko'rishimiz mumkin va bu faqat bitta xususiy hol uchun hisoblashda haqiqiy holat bilan solishtirish orqali qo'llanilishi zarur.

Ushbu bog'liqlikda o'zgarish teskari proporsional bo'lib, empirik tenglamadan shuni ko'rishimiz mumkinki, zeer diametri va aylanishlar soni orasida son qiymat nuqtai nazaridan bog'liqlik mavjud ammo aylanishlar sonining ortishi, zeer barabani diametri umumiy kamayishida hech qanday amaliy ahamiyat kasb etmaydi hamda shu holatda reduktor tanlanishi va tajribalar asosida aniqlash zaruriyatini keltirib chiqaradi.

Zeer barabani ichki diametri D_3 - qiymatidan kelib chiqib, shnek va zeer barabani orasidagi masofani 1 mm deb qabul qilingan holda, shnek diametrini $D=0,048$ m qiymati aniqlandi. Shuningdek, shnek qadami va diametri orasidagi bog'liqlik (5) formula orqali aniqlandi [8].

$$S = (0,7 \div 0,8) \cdot D = (0,7 \div 0,8) \cdot 0,048 = 0,0336 \div 0,0384 \text{ m} (5), \quad S = 0,0336$$

Shnek vali diametri uchun quyidagi (6) shart bajarilishi lozim:

$$d \geq \frac{S}{\pi} \cdot \operatorname{tg} \varphi = \frac{0,0336}{3,14} \cdot 0,384 = 0,0041 \text{ m} (6)$$

Bunda, $\operatorname{tg} \varphi=f$ – ishqalanish koeffitsienti, namligi 8,9% bo'lgan zig'ir uchun $f=0,384$ qabul qilindi [8].

Konstruktsiyaning o'zaro mosligini ta'minlash maqsadidan kelib chiqib $d=0,034$ m, shunda nitka balandligi quyidagiga teng (7) bo'ladi:

$$Z = \frac{D-d}{2} = \frac{0,048-0,034}{2} = 0,007 \text{ m} (7)$$

Presslash qurilmasi shnegining ta'minlovchi birinchi spirali uchun umumiy hajmini aniqlash.

Zeer kamerasi silindr ko'rinishida bo'lganligidan hisobga olgan holda, uning umumiy hajmini quyidagi (8) formula orqali aniqlaymiz:

$$V = \frac{\pi D_3^2}{4} \cdot S = 0,785 \cdot 0,5^2 \cdot 0,336 = 0,06594 \text{ литр} (8)$$

Umumiy hajmda shnek vali hamda unga o'rnatilgan nitka hajmi mavjudligini hisobga olib, shnek vali hajmini quyidagi (9) formuladan aniqlandi:

$$V_{ш} = \frac{\pi d^2}{4} \cdot S = 0,785 \cdot 0,34^2 \cdot 0,336 = 0,0305 \text{ литр} (9)$$

Shnek nitkasining hajmi (10) formula orqali aniqlandi:

$$V_n = L F (10)$$

O'ramni o'rtacha diametri quyidagi (11) formuladan aniqlandi:

$$D_{\text{ypr}} = \frac{D + d}{2} = \frac{0,48 + 0,34}{2} = 0,41 \text{ дм} (11)$$

Shnek nitkasining o'rtacha uzunligi quyidagi (12) formulada ifodalandi:

$$l_{\text{ypr}} = \pi \cdot D_{\text{ypr}} = 3,14 \cdot 0,41 = 1,2874 \text{ дм} (12)$$

Shnek qadamidagi spiral uzunligini aniqlashda nazariy jihatdan tekislikka yoyiladi. Buning uchun bir qadamdan iborat shnekni bo'sh joylari to'lgan deb tasavvur qilib silindr ko'rinishiga keltiramiz hamda shu silindrni yon sirtini tekislikka yoyiladi. Bunda shnek uchlarini tutashtiruvchi silindrni yasovchisi orqali tasavvuriy qirgim amalga oshirildi. Shu yasovchi silindr yon sirti tekislikka yoyilganda to'g'ri to'rtburchakning qarama-qarshi tomonlarini ifodalaydi. Ma'lumki silindr yon sirti yoyilmasi to'g'ri to'rtburchakdan iborat, shunda spiralning uchlarini to'g'ri to'rtburchakning bir tomonida yotmaydigan uchlarida joylashadi. Bu uchlar orqali o'tuvchi kesma to'g'ri to'rtburchakning diagonalidir. Bundan kelib chiqadiki spiral uzunligi to'g'ri to'rtburchakning diagonalini ifodalaydi. To'g'ri to'rtburchakning tomonlaridan biri silindrning asos aylana yoyilmasini, ikkinchisi esa silindr balandligini ifodalaydi. To'g'ri to'rtburchakning tomonlari asosida diagonalini aniqlash uchun Pifagor teoremasidan foydalanildi.

Shnek qadamidagi spiral uzunligi Pifagor teoremasiga asosan quyidagicha aniqlandi [8]:

$$l = \sqrt{S^2 + l_{\text{ypr}}^2} = \sqrt{0,336^2 + 1,2874^2} = 1,331 \text{ дм} \quad (13)$$

Shnek nitkasini haqiqiy uzunligini aniqlashda (14) formuladan foydalanildi:

$$L = \frac{1,331 \cdot 360}{360} = 1,331 \text{ дм} \quad (14)$$

Press shnegi nitkasini ko'ndalang kesimi trapetsiya ko'rinishiga mosligidan kelib chiqqan holda, ko'ndalang kesim yuzasini aniqlashda asoslar yig'indisini yarmini uning balandligiga ko'paytiramiz:

$$F = \frac{0,08 + 0,04}{2} \cdot 0,07 = 0,0042 \text{ дм} \quad (15)$$

Shnek nitkasining hajmi yuqoridagi (10) formulaga asosan aniqlandi:

$$V_H = LF = 1,331 \cdot 0,0042 = 0,0056 \text{ литр}$$

Presslash qurilmasida mahsulot harakatlanishiga mo'ljallangan bo'sh hajm quyidagicha (16) aniqlandi va bu (8)-(9)-(10) hajmlar ayirmasiga teng:

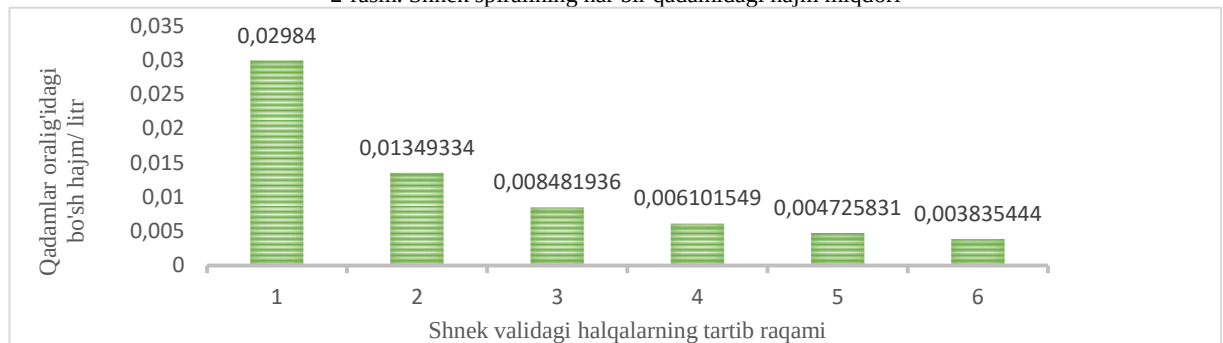
$$V_{6,x} = V - V_{\text{ш}} - V_H = 0,06594 - 0,0305 - 0,0056 = 0,02984 \text{ литр} \quad (16)$$

Qadamlar ketma-ketligi orasidagi bo'sh hajmini quyidagi (17) formuladan aniqlandi [9]:

$$V = \frac{V_{6,x}}{n_0^{1,145}} = \frac{0,02984}{n_0^{1,145}} \quad (17)$$

Bu yerda: n_0 – shnek vali halqalari ketma-ketligidagi tartib raqami.

2-rasm. Shnek spiralining har bir qadamidagi hajm miqdori



Shnek spiralining har bir qadamidagi hajmining miqdorini kamayib borishi, yanchilmani bosqichma-bosqich siqilishini ta'minlaydi va shu asosida yanchilmaning siqilish darajasi aniqlandi. Ushbu holatda oxirgi va birinchi halqalarning o'zaro hajmlari nisbati orqali yanchilmaning siqilish darajasi aniqlandi [9].

Tahlil va natijalar (Analysis and results).

Shnekda mahsulotning siqilish darajasi quyidagicha (18):

$$\varepsilon_{\text{ш.б}}^{\text{наз}} = \frac{V_1}{V_6} = \frac{0,02984}{0,003835444} = 7,78 \quad (18)$$

Shuningdek, pressda hosil bo'ladigan nazariy siqilish darajasi quyidagi (19) formula asosida aniqlandi:

$$\varepsilon_{\text{пп}}^{\text{наз}} = \frac{10,2 \cdot \varepsilon_{\text{ш.б}}^{\text{наз}}}{\sigma^{0,85}} = \frac{10,2 \cdot 7,78}{1} = 79,356 \quad (19)$$

σ – press chiqish tirqishi o'lchami, $\sigma = 1 \text{ mm}$.

Pressdagi yanchilmaning haqiqiy siqilish darajasi quyidagi (20) emperik formula asosida ifodalandi:

$$\varepsilon_{\text{пп}}^{\text{амал}} = 0,93[\varepsilon_{\text{пп}}^{\text{наз}} - (20,2 - 1,02\sigma)] = 0,93[79,356 - (20,2 - 1,02)] = 55,964 \quad (20)$$

v - chiqish tirqishining ishchi kengligi, press konusidagi yanchilmaning nazariy va amaliy siqilishlar nisbati quyidagicha (21):

$$v = \frac{\varepsilon_{\text{пп}}^{\text{наз}} - 1}{\varepsilon_{\text{пп}}^{\text{амал}} - 1} = \frac{78,356}{54,964} = 1,4256 \quad (21)$$

Spiraldagi haqiqiy siqilish darajasi shu nisbatga bog'ligi quyidagi (22) formula asosida hisoblandi:

$$\varepsilon_{\text{ш.б}}^{\text{амал}} = \frac{\varepsilon_{\text{ш.б}}^{\text{наз}} - 1}{v} + 1 = \frac{7,78 - 1}{1,4256} + 1 = 5,7559 \quad (22)$$

Bu yerda: $\varepsilon_{\text{ш.б}}^{\text{амал}}$, $\varepsilon_{\text{ш.б}}^{\text{наз}}$ – halqadagi yanchilmani amaliy va nazariy siqilish darajalari.

1-jadval. Yanchilmani har bir halqadagi amaliy va nazariy siqilish darajalari

№	1	2	3	4	5	6	F*
---	---	---	---	---	---	---	----

$\varepsilon_{\text{ш.в}}^{\text{наз}}$	-	2,211	3,518	4,89	6,3142	7,78	(18)
$\varepsilon_{\text{пр}}^{\text{наз}}$	-	22,552	35,8836	49,878	64,4052	79,356	(19)
$\varepsilon_{\text{пр}}^{\text{амал}}$	-	3,136	15,534	28,549	42,06	55,964	(20)
ν	-	10,09	2,4	1,7742	1,544	1,4256	(21)
$\varepsilon_{\text{ш.в}}^{\text{амал}}$	-	1,12	2,05	3,1925	4,442	5,7559	(22)

F*-hisoblash formulasi.

Xulosa (Conclusion). Olib borilgan nazariy bashoratlashlar asosida shuni xulosa qilish mumkinki, ananaviy usulda hisoblashlar qisman haqiqiy holatlarga mos kelishi mumkin.

ADABIYOTLAR

1. Deli S, Farah Masturah, Tajul Aris, Y., Wan Nadiah. W.A. The Effect of physical parameters of the screw press oil expeller on oil yield from Nigella sativa L seeds. International Food Research Journal (2011) 19 (4): 1367-1373
2. Mangesh Pachkawade, Prof. Pawan A Chandak A review on design and analysis of oil expeller spares. Datta Meghe Institute of Engineering, Technology & Research International journal of research in advent technology (2013).
3. Arisanu, A.O. 2013. Mechanical continuous oil expression from oilseeds: Oil yield and press capacity. 5TH International Conference of Computational Mechanics and Virtual Engineering, Braşov, Romania. 2013, October 24-25, pp. 347–352.
4. Liu, S.X., and Mamidipally, Quality comparison of rice bran oil extracted with d-limonene and hexane. Cereal Chemistry. P.K. 2005. 82(2): 209–215.
5. Deli, S., Farah Masturah, M., Tajul Aris, Y., Wan Nadiah, W. A. The Effects of physical parameters of the screw press oil expeller on oil yield from Nigella sativa L seeds. International Food Research Journal (2011) 18(4): 1367-1373.
6. Mangesh Pachkawade, Prof. Pawan A Chandak. A review on design and analysis of oil expeller spares. Datta Meghe Institute of Engineering, Technology & Research. International journal of research in advent technology (2013).
7. V.A.Maslikov, Technologicheskoe oborudovanie proizvodstva rastitel'nykh masel [Технологическое оборудование производства растительных масел]. Москва. Пищевая промышленность, 1974, 215-234.
8. G.I.Starshov, S.N.Nikonov, A.I.Nikitin, Osnovy proektirovaniya i raschet technologicheskogo oborudovaniya pishchevyykh predpriyatiy. [Основы проектирования и расчет технологического оборудования пищевых предприятий] Саратов. Технологическое оборудование, 2018, 71-81.
9. Maslikov V.A., Primery raschetov oborudovaniya proizvodstva rastitel'nykh masel. [Примеры расчетов оборудования производства растительных масел] Москва. Пищевая промышленность, 1959, 92-102.



УЎТ: 546.215+547.262.264.284.311.

Севара ХУДАЙБЕРГАНОВА,
Ўзбекистон Миллий университети таянч докторанти
E-mail: element.xudayberganova.1991@mail.ru
Сувонкул НУРМОНОВ,
Умумий ва нефт-газ кимё кафедраси профессори, т.ф.д.
E-mail: nurmonov_se@mail.ru

ТДТУ доценти М.Эшмухаммедов тақризи асосида

TELOMERIZATION ON THE BASIS OF GAS PROCESSING EFFICIENCY THE EFFECT OF HYDROGEN PEROXIDE INITIATOR ON THE REACTION

Abstract

This article describes the method of obtaining isopropanol from ethylene by telomerization. The effect of the initiator on product yield and optimal process conditions is determined. Kinetic laws of thermal destruction of hydrogen peroxide and acetone adducts in the atmosphere of aliphatic alcohols were studied. In the telomerization reaction of methyl alcohol and ethylene, peroxide was used as a radical initiator. It was shown that this initiator allows the telomerization processes of ethylene to be carried out at relatively low temperatures (40-100°C) and the product is formed with a high yield.

Keywords: methyl alcohol, initiator, ethylene, isopropanol, temperature, pressure, catalyst, telomerization reaction.

ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ НА ОСНОВЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ГАЗА ВЛИЯНИЕ ИНИЦИАТОРА ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА НА РЕАКЦИЮ

Аннотация

В данной статье описывается способ получения изопропанола из этилена методом теломеризации. Определено влияние инициатора на выход продукта и оптимальные условия процесса. Изучены кинетические закономерности термической деструкции аддуктов перекиси водорода и ацетона в атмосфере алифатических спиртов. В реакции теломеризации метилового спирта и этилена в качестве инициатора радикалов использовалась перекись. Было показано, что этот инициатор позволяет проводить процессы теломеризации этилена при относительно низких температурах (40-100°C) и получать продукт с высоким выходом.

Ключевые слова: метиловый спирт, инициатор, этилен, изопропанол, температура, давление, катализатор, реакция теломеризации.

ГАЗНИ ҚАЙТА ИШЛАШ МАҲСУЛОТИ АСОСИДА ТЭЛОМЕРЛАНИШ РЕАКЦИЯСИГА ВОДОРОД ПЕРОКСИД ИНИЦИАТОРИ ТАЪСИРИ

Аннотация

Ушбу мақолада теломеризация йўли билан этилендан изопропанол олиш усули тасвирланган. Инициаторнинг маҳсулот унумига ва optimal жараён шароитларига таъсири аниқланади. Алифатик спиртлар муҳитида водород пероксид ва ацетон аддуктининг термик деструкцияланиши кинетик қонуниятлари ўрганилди. Метил спирти ва этиленнинг теломерланиш реакциясида пероксид радикал инициатори сифатида қўлланилди. Ушбу инициатор этиленнинг теломерланиш жараёнини нисбатан паст ҳароратларда (40-100°C) олиб боришига ва маҳсулотнинг юқори унуми билан ҳосил бўлишига имкон яратиши кўрсатилди.

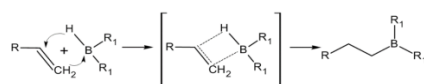
Калит сўзлар: метил спирти, инициатор, этилен, изопропанол, ҳарорат, босим, катализатор, теломерланиш реакцияси.

Кирриш. Бугунги кунда бир атомли спиртлар бир қанча соҳаларда кенг қўламда қўлланилади. Республикамізда мавжуд ресурслардан импорт ўрнини босувчи органик бирикмалар синтез қилиш, улар асосида эритувчилар, дезинфекцияловчи воситалар (антисептик воситалар), антибиотиклар, стабилизаторлар, косметик маҳсулотлар учун хушбўй моддалар яратиш долзарб вазифалардан ҳисобланади. C3-C5 таркибли тўйинган спиртлар саноатнинг турли соҳаларида эритувчи, дезинфекцияловчи воситалар антибиотиклар, стабилизаторлар, парфюмерияда қўшимчалар сифатида фойдаланилади.

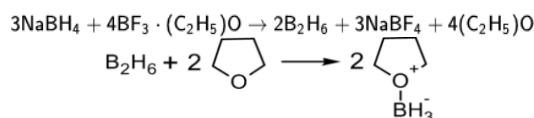
Республикамізда мавжуд ресурслардан ҳисобланган этилен ва метил спирти асосида C3-C5 таркибли тўйинган спиртларни синтез қилиш, жараёнининг технологик параметрларини аниқлаш, маҳсулот унумини оширишнинг самарали усулларини ишлаб чиқиш каби масалалар долзарб ҳисобланади.

Мавзуга оид адабиётларнинг таҳлили (Literature review). Г.Браун томонидан кашф этилган алкенларга бор гидридларининг водород пероксид катализаторлигида этилен углеводородларга бирикиши ва уларнинг ишқорий муҳитда кейинги ажралиши муҳим реакциялардан ҳисобланади [1].

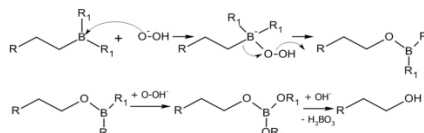
Ушбу бирикми жараёни қўп босқичли тарзда оралик циклик активланган комплекс ҳосил бўлиши билан Марковников қоида-сига тесқари йўналишда, яъни энг кам гидрогенланган углерод атомига содир бўлади [2]:



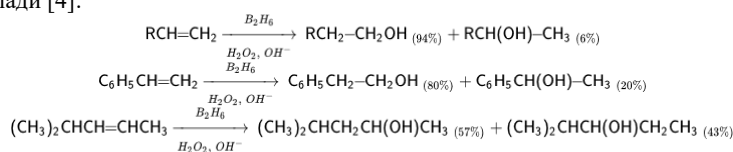
Синтез жараёнида дибораннинг ўзи эмас, балки оддий эфир билан донор-акцептор комплексидадан фойдаланилади; дибораннинг ўзи эса натрий боргидриднинг тетрагидрофуран муҳитида бортрифторид билан реакцияси орқали ҳосил бўлади:



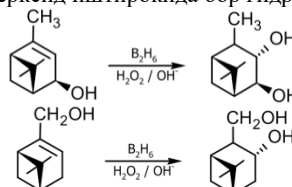
Алкилборанлар ишқорий муҳитда водород пероксид таъсирида осон парчаланиб, спиртлар ҳосил қилади :



Гидроборлаш реакцияси син-бирикиш реакцияси ҳисобланиб, цис-аддуктлар ҳосил бўлишига олиб келади. Бу усул кенг препаратив аҳамиятга эга. Масалан, терминал қўш боғли алкенлар асосий маҳсулот сифатида 80-90% унум билан спиртларни ҳосил қилади [4]:

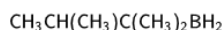


Бициклик терпен спиртлар ҳам водород пероксид иштирокида бор гидриддан синтез қилинади [5]:



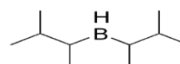
Тексилборан

2,3-диметилбутил-2-боран



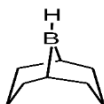
Дисаамилборан

бис-(1,2-диметилпропил)боран



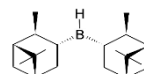
9-ББН

9-борабицикло[3,3,1]нонан

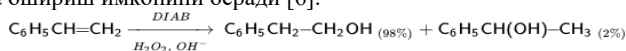


Диизопинокамфеилборан

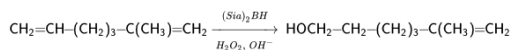
(+)-3-дипинанилборан



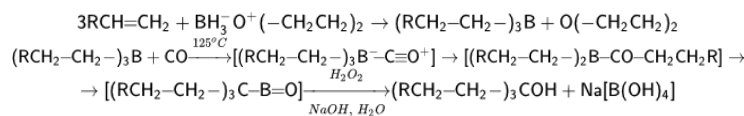
Стирол билан реакциясида дисаамилборандан фойдаланиш бирламчи спирт ҳосил бўлиш унумини 80 % дан 98 % гача ошириш имконини беради [6]:



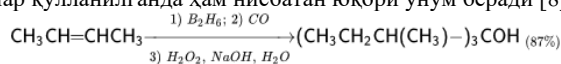
Тадқиқот методологияси (Research Methodology). Бор ҳосилаларининг юқори селективлиги цис- ва транс-изомерларни танлаб реакцияга киришиши ёки иккита мавжуд алкен молекулаларидан битта қўш боғни гидробация қилиш имконини беради [7]:

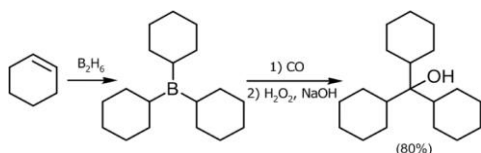


Учламчи спиртлар ишлаб чиқаришнинг энг мақбул усулларида бири алкилборанларга углерод монооксидини бириктириш ҳисобланади. Реакция нормал босим ва 125 °C ҳароратда осон кетади, бунда эритувчи сифатида диглим ишлатилади [7]:

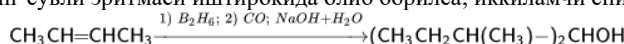


Бу усул бошқа қўплаб алкенлар қўлланилганда ҳам нисбатан юқори унум беради [8]:





Агар бу реакция ишқорнинг сувли эритмаси иштирокида олиб борилса, иккиламчи спиртлар олинади [9]:



Таҳлил ва натижалар (Analysis and results). Водород пероксид радикал механизм билан борадиган жараёнларда радикаллар манбаи бўлиб хизмат қилади. Аммо водород пероксиддаги пероксид боғининг мустаҳкамлиги анча юқори (214 кЖ/моль) ва шунинг учун ундан радикаллар ҳосил бўлиши юқори ҳароратларда (>150 0С) кузатилади. Ушбу ҳолат H₂O₂ нинг радикал инициатор сифатида кенг қўлланилмаслигининг сабабларидан биридир [10]. Бундан ташқари ундан олефинларнинг радикал теломерланиши инициатори сифатида фойдаланилганда жараённинг селективлиги ва мос равишда маҳсулотнинг унуми ҳам паст (20-30%) бўлади. Ундан ташқари водород пероксиднинг сувли эритмаларини органик муҳитда эрувчанлиги кам [11].

Сирка кислотаси муҳитида H₂O₂ нинг сувли эритмаларини эрувчанлиги юқори [12]. Аммо органик кислота молекуляр массаси ошиши билан пероксиднинг эрувчанлиги камаяди. Масалан, водород пероксиднинг 30% ли пропион кислота эритмасидаги эрувчанлиги 50, бутан кислотада - 2,5 ва изобутан кислотада 1% га тенг [13].

Ушбу ишда водород пероксид катализаторлигида этиленни метанол билан теломерланиш реакциясининг кинетик қонуниятлари ўрганилди. Тажрибаларда 2-32 % ли водород пероксиднинг сувли эритмаларидан фойдаланилди. Унинг концентрацияси йодометрик усулда аниқланди. Метанол билан этиленни радикал теломерланиши юқори босимда ишлайдиган реакторда амалга оширилди.

Жадвал

Маҳсулот унумига инициатор таъсири
(реакция давомийлиги 4 соат, ҳарорат 60 0С, босим 40 атм.)

№	Водород пероксид концентрацияси, %	Изопропанол унуми, %
1	2	21,3
2	7	26,5
3	12	31,2
4	17	34,4
5	22	40,6
6	27	52,5
7	32	46,3

Этиленни метанол билан теломерланиш реакциясида инициатор сифатида ацетондан ҳам фойдаланилди. Унинг вазифаси H₂O₂ нинг сувли эритмасини кислоталарда эрувчанлигини ошириши ҳисобига гомоген система ҳосил қилишдан иборат [14].

Қўлланилган алифатик спиртнинг молекуляр массаси ошиши билан водород пероксиднинг эрувчанлиги камаяди, ацетоннинг қўшилиши эса системани гомогенлаштиради. Спирт+сув+ ацетон +водород пероксид реакцияи аралашмасида барча ўрганилган системалар учун ацетон ва водород пероксиднинг ҳажмий нисбати 2:1 бўлиши самарали эканлиги аниқланди. Ацетондан фойдаланишнинг афзалликлари фақат шу билан чекланиб қолмайди. Ацетон кислотали хусусиятга эга эмас ва шунинг учун H₂O₂ нинг гетеролитик парчаланишини камайтиради.

Синтез қилинган изопропанол ва изоамил спиртларининг ИҚ-спектрида гидроксил гуруҳининг интенсив водород боғланишлари сигнали 3333 см⁻¹ соҳада, углерод билан боғланган гидроксил гуруҳининг (С-ОН) деформацион тебраниши эса 950 см⁻¹ соҳада кузатилди. Углерод билан водороднинг ассиметрик деформацион тебраниши юқори интенсивлик билан 1460 см⁻¹ соҳада, симметрик деформацион тебраниш сигнали 1376 см⁻¹ соҳада; метил (CH₃) гуруҳининг ассиметрик валент тебраниши эса 2960 см⁻¹ соҳада, ассиметрик деформацион тебраниши эса 1460 см⁻¹ соҳада кузатилди. Углерод билан водороднинг ассиметрик валент тебраниши юқори интенсивлик билан 2932-2960 см⁻¹ соҳада, симметрик валент тебраниш сигнали эса 2883 см⁻¹ соҳада кузатилди.

- Хулоса ва таклифлар (Conclusion/Recommendations). Этиленни теломерланиш реакциясида водород пероксид ва ацетон аддуктининг термик деструкцияланиши кинетик қонуниятлари ўрганилди. Метил спирти ва этиленнинг теломерланиш реакциясида пероксид радикал инициатори сифатида қўлланилди. Унинг иштироки этиленнинг теломерланиш жараёнларини нисбатан паст ҳароратларда (40-100°С) олиб борилишига ва маҳсулотнинг нисбатан юқори унуми билан ҳосил бўлишига имкон яратиши кўрсатилди.

АДАБИЁТЛАР

1. Beata Kolesinska, Justyna Fraczyk, Michal Binczarski, Magdalena Modelska //Butanol Synthesis Routes for Biofuel Production:Trends and Perspectives. 23 January 2019
2. [Pd-Catalyzed Nucleophilic Alkylation of Aliphatic Aldehydes with Allyl Alcohols: Allyl, 2-Tetrahydrofuryl, and 2-Tetrahydropyranyl Ethers as Useful C3, C4, and C5 Sources](#) (англ.). Angewandte Chemie. Wiley InterScience. Дата обращения 16 сентября 2009. [Архивировано](#) 23 апреля 2012 года.
3. Nishiyama Y., Kakushou F., Sonoda N. Rhenium complex-catalyzed allylation of aldehydes with allyltributylstannane (англ.) // Tetrahedron Letters. - 2005. - Vol. 46, no. 5. - P. 787-789.

4. Канниццаро реакция // Химическая энциклопедия / Главный редактор И. Л. Кнунянц. - М.: «Советская энциклопедия», 1988. - Т. 2. - С. 603-604.
5. Д. Бартона и В.Д. Оллиса. Реакция Канниццаро // Общая органическая химия. Кислородсодержащие соединения - Comprehensive Organic Chemistry / Под ред. - М.: «Химия», 1992. - Т. 2. - С. 737-739.
6. Марч Дж. Глава 19. Реакции окисления и восстановления// Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. Углубленный курс для университетов и химических вузов: в 4-х томах - Advanced organic chemistry. Reactions, Mechanisms and Structure / Пер. с англ., под редакцией И.П. Белецкой. - М.: «Мир», 1988. - Т. 4. - С. 337-338.
7. [Traditional Morita-Baylis-Hillman reaction of aldehydes with methyl vinyl ketone co-catalyzed by triphenylphosphine and nitrophenol](#) (англ.). Abstracts. Organic Chemistry Portal. Дата обращения 23 сентября 2009. [Архивировано](#) 23 апреля 2012 года.
8. [Baylis-Hillman Reaction](#) (англ.). Name Reactions. Organic Chemistry Portal. Дата обращения 23 сентября 2009. [Архивировано](#) 21 августа 2011 года.
9. [Cannizzaro Reaction](#) (англ.). Name Reactions. Organic Chemistry Portal. Дата обращения 23 сентября 2009. [Архивировано](#) 23 апреля 2012 года.
10. Антоновский В.Л., Терентьев В.А. // Журнал физ. химии. 1966. Т. 40. № 1. С. 19.
11. Денисов Е.Т. Механизмы гомолитического распада молекул в жидкой фазе. Кинетика и катализ (Итоги науки и техники). М.: ВИНТИ, 1981. Т.9. 158 с.
12. Антоновский В.Л. // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. № 3. С. 370.
13. Борисов И.М. Кинетика и механизм окисления карбонилсодержащих соединений. Дис. ... докт. хим. наук. Уфа: ИОХ УНЦ РАН, 1999. 278 с.
14. Beata Kolesinska, Justyana Fraczyk, Michal Binczarski, Magdalena Modelska //Butanol Synthesis Routes for Biofuel Production:Trends and Perspectives. 23 January 2019



Нозима ҲАБИБУЛЛАЕВА,
Ўзбекистон Миллий университети докторанти
E-mail: habibullayeva.nozima1996@mail.ru
Алишер ХАЙТБАЕВ,
Ўзбекистон Миллий университети профессори
E-mail: polyphenol-10@yandex.ru

ЎЗМУ профессори М.А.Маҳкамов тақризи асосида

EXTRACTION AND CHARACTERIZATION OF CHITOSAN FROM APIS MELLIFERA

Abstract

Currently, numerous studies are being done to identify and use new sources of chitin. For this purpose, in our research, we aimed to obtain chitosan based on *Apis mellifera* through chitin and its deacetylation, and analyze their structure using IR and X-ray Diffraction methods. In our study, we initially isolated α chitin and chitosan with an amorphous crystallinity of 31.65%.

Key words: Chitin, chitosan, α -chitin, crystalline index, IR spectroscopy, X-ray Diffraction (XRD).

ЭКСТРАКЦИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИТОЗАНА ИЗ APIS MELLIFERA

Аннотация

В настоящее время проводятся многочисленные исследования по выявлению новых источников и использованию хитина. В связи с этим целью нашего исследования являлось получение хитозана на основе *Apis mellifera* деацетилированием хитина, а также анализ структуры методами ИК и рентгеновская дифракция. При проведении исследования первоначально выделили α -хитин, а из него получили аморфный хитозан с кристалличностью 31,65%.

Ключевые слова: хитин, хитозан, α -хитин, кристаллический индекс, ИК спектроскопия, рентгеновская дифракция.

APIS MELLIFERA АСОСИДА ХИТОЗАН ОЛИШ ВА ТАСНИФЛАШ

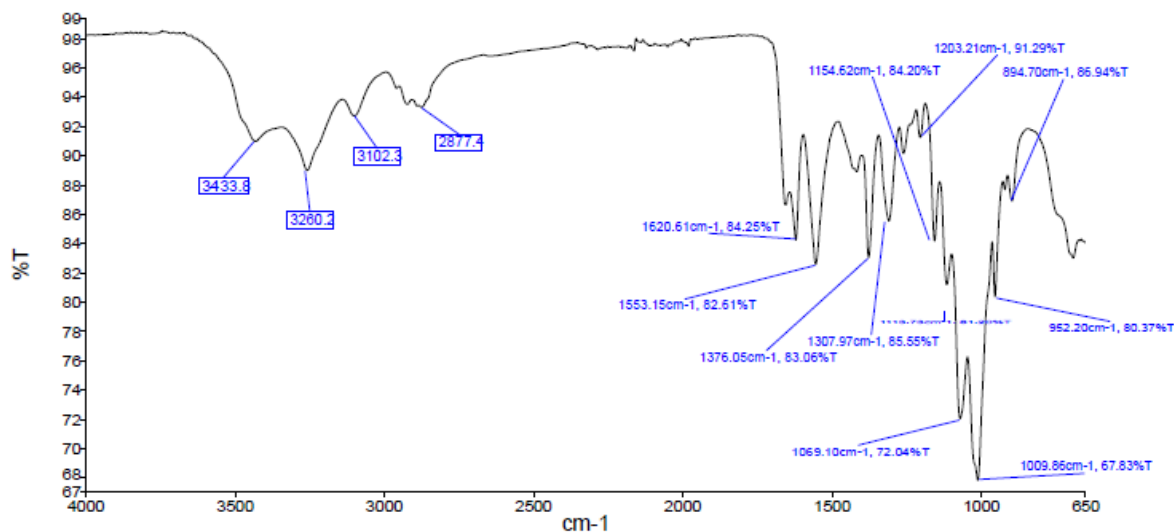
Аннотация

Ҳозирги кунда хитиннинг янги манбааларини аниқлаш ва улардан фойдаланиш мақсадида кўплаб тадқиқотлар амалга оширилмоқда. Шу мақсадда тадқиқотимиз давомида *Apis mellifera* асосида дастлаб хитин ва уни деацетиллаш орқали хитозан олишни ва уларнинг тузилишини ИК ва рентген диффракцион усуллари ёрдамида таҳлил қилишни мақсад қилиб олдик. Тадқиқотимиз давомида дастлаб α хитин ва ундан аморф тузилишдаги кристаллиги 31.65% бўлган хитозан ажратиб олдик.

Калит сўзлар: Хитин, хитозан, α -хитин, кристаллик индекси, ИК спектроскопия, рентген диффракцион усул.

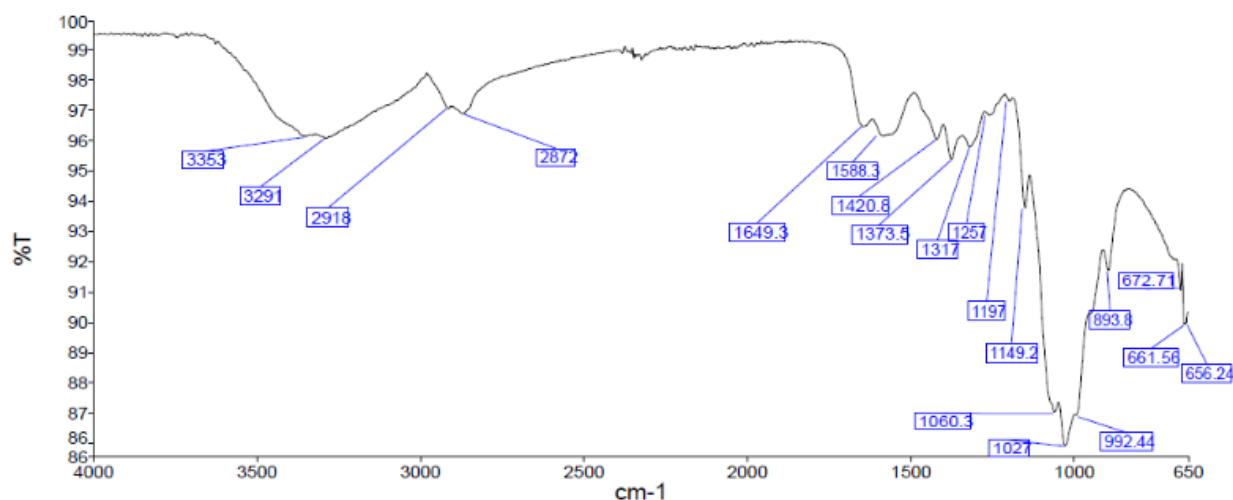
Кириш. Сўнгги вақтларда табиий полисахаридлар (полимерлар) дан олинган маҳсулотларга бўлган талаб ортиб бормоқда. Чунки улар биопарчаланмиш, биомослик, саратон, бактерия ва замбуруғларга қарши фаолликлари ва шунга ўхшаш кўплаб хоссаларни намоён қилганлиги учун кенг фойдаланилиш соҳаларига эга. Нафақат табиий полисахаридлар, балки уларнинг биосинтетик полимерлари ҳам биологик парчаланмиш ва атроф-муҳитга зарар келтирмайди. Бу хилдаги полисахаридларга алгинат, каррагинан, агароза, глюкоманнон, галактоманнон, пектин, хитин ва хитозан, гиалурон кислота ҳосилалари ва бошқалар қиради. Табиий полисахаридларнинг турли биологик функциялари уларнинг энг муҳим хоссалари ҳисобланади [1]. Кам заҳарлилиги, биомослиги, биопарчаланувчанлиги, кўплаб терапевтик хоссалар (антиоксидант, микроб ва замбуруғлар, ўсимта ва рақ ҳужайраларига қарши фаолликлари юқорилиги, оғриқ қолдирувчи, қон тўхтатувчи ва бошқалар) га эгаллиги учун биотиббӣёт, фармацевтика, косметология ва озик-овқат саноатида хитин ва хитозан полиаминосакхаридларига бўлган қизиқишлар тобора ортиб бормоқда [2,3]. Табиатда хитин турли хилдаги организмлар инфузория, амёба, хризифитлар, айрим алгае сувўтлари, замбуруғлар, қисқичбақасимонлар, чувалчанглар, ҳашаротлар ва моллюскалар таркибида, замбуруғ ва (микроорганизм)ларнинг ҳужайра деворларида учрайди [4,5]. Хитозан табиатда зиғомецет ва мукорал, *Absidia coerulea* га ўхшаш айрим замбуруғлар таркибида учрайди [6]. Дунё миқёсида хитин ва хитозан асосан қисқичбақасимонлар таркибидан ажратиб олинади, сўнгги вақтларда ҳашаротлар кутикуласидан олишга доир кўплаб тадқиқотлар амалга оширилмоқда [7]. Бу хилдаги ҳомашё манбааларидан саноат миқёсида фойдаланиш айрим ноқулайликларга эга бўлсада, ҳашаротларнинг айрим хилларидан катта миқдорда хитин олишда фойдаланиш мумкин. Булар сунъий равишда кўпайтириш мумкин бўлган ҳашаротлардир (асаларилар, ипак қурти, тифф пашшалари). Ҳашаротлар кутикуласида учрайдиган хитин моддаси меланин ва склеротинга ўхшаш протеинлар билан ковалент боғланган бўлади [8], бу эса хитинни ажратиш олиш жараёнида айрим муаммоларни келтириб чиқариши мумкин. Республикамизда асаларичилик бирмунча ривожланганлиги, асалари (*Apis mellifera*) лардан хитин манбааси сифатидан фойдаланишимизга имконият беради. Шу мақсадда *Apis mellifera* дан дастлаб хитинни экстракция қилиб, сўнгра хитинни деацетиллаш орқали хитозан олдик ва тузилишини ўрганиш мақсадида физикавий-тадқиқот усуллари (ИК спектроскопия ва рентген диффракцион усуллар) дан фойдаландик. Спектроскопия усуллари ёрдамида таркиби ва рентген диффракцион усул ёрдамида кристалл тузилишини таҳлил қилдик.

Таҳлил ва натижалар. Тадқиқотимиз давомида *Apis mellifera* асосида дастлаб хитин, сўнг хитозан ажратиб олинди ва олинган моддалар ИҚ спектроскопия ва Рентген дифракцион усуллар ёрдамида таҳлил қилинди. Қуйида бу усулларда олинган натижалар келтирилган.



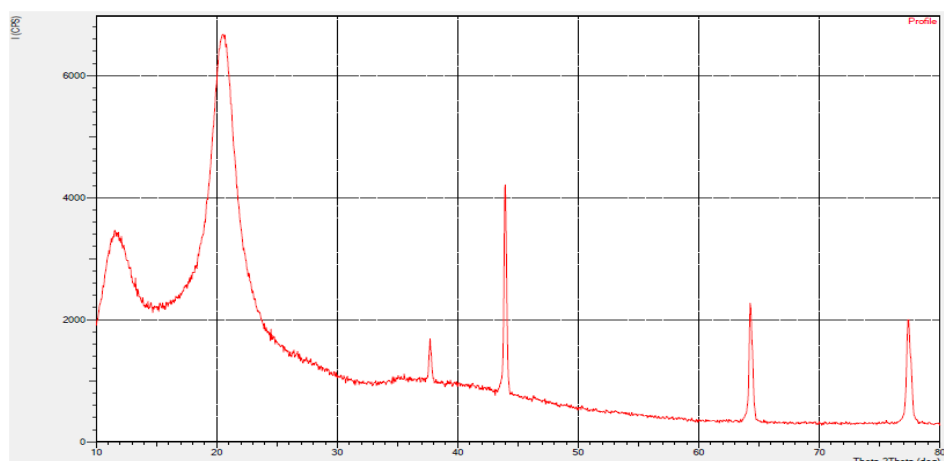
Расм-1. *Apis mellifera* асосида олинган хитин ИҚ спектри

Apis mellifera асосида олинган хитиннинг ИҚ спектри 1-расмда келтирилган. Адабиётларда келтирилган маълумотларга қўра α -хитиннинг амид I боғи иккита чўққидан иборат бўлади [8]. Ажратиб олинган хитиннинг амид I боғи 1652 ва 1620.61 cm^{-1} да иккита чўққидан иборатлиги экстракция қилинган хитин α шаклида эканлигини кўрсатади. Хитиннинг ИҚ спектри ўрганилганда шунингдек, қуйидаги сигналлар ҳам кузатилди: 3433 cm^{-1} (О-Н валент), 3102.3-3260.2 cm^{-1} (N-H валент), 2877.4 cm^{-1} (пираноза халқасидаги метилен гуруҳлар); 1553.15 cm^{-1} (амид II), 1430 cm^{-1} (CH_2 ва CH_3 деформацион), 1154.62 cm^{-1} (асимметрик кислород кўприги), 1115 cm^{-1} (халқадаги асимметрик валент тебраниш), 1069.10 cm^{-1} (сахарид халқалар), 1009.86 cm^{-1} (C-O халқа ичидаги асимметрик валент тебраниш), 952.20 cm^{-1} (занжир бўйлаб тебраниш) ва 894.70 cm^{-1} (сахарид халқалар). Сигналларда юз берувчи ўзгаришлар полимер занжирининг узунлиги ва молекуляр массанинг камайишидан далолат беради [9,10].



Расм-2. *Apis mellifera* асосида олинган хитозан ИҚ спектри

Хитинни деацетиллаш орқали олинган хитозаннинг ИҚ спектридаги асосий ўзгаришлар 1650 ва 1590 cm^{-1} соҳаларда юз беради. 1590 cm^{-1} соҳада янги ва кенгайган сигнал пайдо бўлиши, 1650 cm^{-1} даги интенсивлик камайиши деацетилланиш жараёни анча яхши кетганлиги ва хитозан ҳосил бўлганлигидан дарак беради [9,11]. Тадқиқотимиз давомида экстракция қилинган хитозаннинг ИҚ спектрида 1649.3 ва 1588.3 cm^{-1} соҳаларда сигналлар ҳосил бўлиб бу ўзгаришлар адабиётларда келтирилган маълумотлар билан мос келади. Шунингдек, 900-1100 cm^{-1} соҳадаги ютилиш сигналлари интенсивликларининг ўзгариши деацетилланиш жараёнида полимер занжири узунлиги ва молекуляр массасининг камайганлигидан дарак беради [9]. *Apis mellifera* дан экстракция қилиб олинган хитозан ИҚ спектрида шунингдек қуйидаги соҳаларда ҳам сигналлар кузатилди: 3353, 3291, 2918, 2872, 1649.3, 1588.3, 1420.8, 1373.5, 1317, 1257, 1197, 1149.2, 1060.3, 1027, 992.44, 893.8, 672.71, 661.56 ва 656.24 cm^{-1} .



Расм-3. Apis mellifera асосида олинган хитозан рентгенограммаси

Apis mellifera асосида олинган хитозаннинг кристалланиш индексини ўрганиш мақсадида рентген диффракцион таҳлил усулидан фойдаланилди (3-расм). Бунда $2\theta = 10^\circ$ ва 20° да хитозаннинг ўзига хос бармоқ изи соҳалари ҳисобланувчи кенг диффракцион чўққилар ҳосил қилади [12], бу чўққилар Apis mellifera хитозанида 11.55° ва 20.53° да ҳосил бўлди. Бу соҳадаги характеристик чўққилар хитозан эркин аминокислоталар молекулалараро ва ички молекуляр водород боғларни ҳосил қилганлигидан дарак беради [13]. Лекин, стандарт хитозанга нисбатан Apis mellifera дан экстракция қилиб олинган хитозаннинг кенг диффракцион чўққилари унинг аморф табиати билан боғлиқ [14]. Турлича характеристик чўққиларнинг ҳосил бўлиши хитин манбаасининг хилига боғлиқ равишда фарқланиши ҳам мумкин [15]. Apis mellifera асосида олинган хитозаннинг рентген диффракцияси натижалари қуйидаги 1-жадвалда келтирилган.

1-Жадвал

Экстракция қилинган Apis mellifera хитозанининг рентген диффракцияси натижалари

Модда номи	2θ (даражаси)	d (spacer value) (Å)	I/I ₁ нисбий интенсивлик (%)	Кристаллик индекси	Кристалл системаси
Хитозан	12.008	7.364	29	31.65%	Тетрагонал
	20.571	4.314	100		
	37.692	2.384	6		
	43.922	2.059	19		
	64.263	1.448	12		
	77.372	1.232	14		

Юқорида келтирилган 1-жадвалдан кўриниб турибдики, Apis mellifera асосида экстракция қилинган хитозаннинг кристаллик индекси 31.65% га тенг бўлиб, кристалл панжараси тетрагонал тузилишга эга экан.

Тажрибалар қисми

Apis mellifera дан хитинни экстракция қилиш

Маълум миқдордаги қурииб майдаланган Apis mellifera тортиб олинди ва дистилланган сув қуйиб, $70-80^\circ\text{C}$ да 1 соат давомида қиздирилди. Кейин филтрланди ва қуритгичда 60°C да 24 соат давомида қуритилди. Сўнг сувли 0.1 N HCl эритмасида $70-80^\circ\text{C}$ да 1 соат давомида қиздирилди, филтрлаб сув билан нейтрал муҳитгача ювилди. Кейин қуритгичда 60°C да 24 соат давомида қуритилди. Депротенилаш мақсадида олинган модда 0.1N NaOH эритмасида $70-80^\circ\text{C}$ да 1 соат давомида қиздирилди ва филтрлаб, нейтрал муҳитгача ювилди ва қуритгичда 60°C да 24 соат давомида қуритилди. Олинган моддани рангсизлантириш (депигментациялаш) мақсадида 30% H_2O_2 эритмасида 24 соат давомида сақланди. Олинган оқиб тусдаги хитин пластинкалари қуритгичда 60°C да 24 соат давомида қуритилди.

Хитиннинг деацетилланиши

Экстракция қилинган хитин, 40% ли NaOH эритмасида $70-80^\circ\text{C}$ да 4 соат давомида қиздирилди. Олинган хитозан (деацетилланган хитин) филтрланди, нейтрал муҳитгача ювилди ва қуритгичда 60°C да 24 соат давомида қуритилди.

ИК спектроскопия

Apis mellifera асосида олинган хитин ва хитозан, частотаси диапазони $4000-650\text{ cm}^{-1}$ бўлган Perkin-Elmer FTIR spectrophotometer ёрдамида таҳлил қилинди.

Рентген диффракцион анализ (XRD)

Рентген диффракцион анализ (XRD) Shimadzu X-ray diffractometer [(XRD-6100) with $\text{CuK}\alpha_1 - \alpha_2$ ($\text{K}\alpha_1$ α_2 ratio 50%) radiation ($\gamma = 0.15406\text{ nm}$, 40 kV, 30 mA, scan range $10^\circ - 80^\circ$, scanning rate $2^\circ/\text{min}$ and step length 0.05°)] ёрдамида амалга оширилди. Кристалл индекси қуйидаги формула ёрдамида ҳисобланди [12]:

$$\text{Crystalline index}(\%) = \frac{(I_{110} - I_{\text{am}})}{I_{110}} \times 100\%;$$

 $I_{110} - 2\theta = \sim 20^\circ$ даги максимал интенсивлик $I_{\text{am}} - 2\theta = \sim 16^\circ$ даги аморф диффракциянинг интенсивлиги

Хулосалар

Apis mellifera асосида экстракция қилиб олинган хитин ва хитозаннинг структуралари ИҚ спектроскопия асосида таҳлил қилинди ва олинган натижалар адабиётларда келтирилган маълумотлар билан деярли ўхшаш эканлиги аниқланди;

Олинган хитозаннинг кристалл тузилишини Рентген диффракцион усулида ўрганилганда кристалл панжараси тетрагонал тузилишга ва кристаллик индекси 31.65% га тенглиги аниқланди. Бундан тадқиқотимиз давомида экстракция қилинган хитозан аморф тузилишга эгаллиги ҳақида хулоса қилишимиз мумкин.

АДАБИЁТЛАР

1. Rinaudo, M. *Macromolecular Symposia* 2006, 245/246, (World Polymer Congress--MACRO 2006), 549-557.
2. Morin, A., Dufresne, A., *Nanocomposites of chitin whiskers from Riftia tubes and poly(caprolactone)*. *Macromolec.* 35, 2190, 2002.
3. Khabibullaeva Nozima, Khaitbaev Alisher; *Synthesis of Schiff Bases from Glucosamine on the basis of Apis Mellifera*; *The American Journal of Applied Sciences* Vol.02. Issue 09. USA 2020. p. 263-272
4. Wu, T. *Physicochemical Properties and Bioactivity of Fungal Chitin and Chitosan* / T. Wu, S. Zivanovic, F. A. Draughon [и др.] // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. - 2005. - С. 3888-3894.
5. Sandford, P.A., 2004. *Advances in chitin science*. vol (5) *Proceeding from the international conference. of the European Chitin Society*. *Carbohydr. Polym.*, 56(1): 59-95.
6. Muzzarelli, R.A.A., P. Ilari, R. Tarsi, B. Dubini and W. Xia, 1994. *Chitosan from Absidia coerulea*. *Carbohydr. Polym.*, 25: 45-50.
7. Khabibullaeva N.F., Makhkamova N.O., Khaitbaev A.Kh.; *Extraction method of aminopolysaccharides from Apis Mellifera*; *MATERIALS OF THE XVI INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND PRACTICAL CONFERENCE CUTTING-EDGE SCIENCE – 2020* April 30 - May 7, 2020 Volume 10 Washington. p.80-81.
8. S. V. Nemtsev, O. Yu. Zueva, M. R. Khismatullin, A. I. Albulov, and V. P. Varlamov; *Isolation of Chitin and Chitosan from Honeybees*; *Applied Biochemistry and Microbiology*, Vol. 40, No. 1, 2004, pp. 39–43.
9. Kaya Mand Baran T 2015 *Description of a new surface morphology for chitin extracted from wings of cockroach (Periplaneta americana)* *Int. J. Biol. Macromol.* 75 7–12
10. P.R. Sivashankari, M. Prabakaran.; *Chitosan Based Biomaterials*, Volume 1.; p.117-133. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100230-8.00005-4>
11. Paulino, A. T., J. I. Siminato, J. C. Carcia, and J. Nozaki. 2006. *Characterization of chitosan and chitin produced from silkworm chrysalides*. *Carbohydrate Polymers* 64: 98-103.
12. Sneha Paul, Aiswarya Jayan, Changam Sheela Sasikumar, Sanjay M Cherian; *Extraction and purification of chitosan from chitin isolated from sea prawn (fenneropenaeus indicus)*; *Asian J Pharm Clin Res*, Vol 7, Issue 4, 2014
13. Ti Feng Jiao, Juan Zhou, JingXin Zhou, LiHua Gao, YuanYuan Xing, and XuHui Li; *Synthesis and Characterization of Chitosan-based Schiff Base Compounds with Aromatic Substituent Groups*; *Iranian Polymer Journal* 20 (2), 2011, 123-136
14. Dhanashree B. Gachhi, Basavaraj S. Hungund; *Two-phase extraction, characterization, and biological evaluation of chitin and chitosan from Rhizopus oryzae*; *Journal of Applied Pharmaceutical Science* Vol. 8(11), pp 116-122, November, 2018
15. Aygul Kucukgulmez, Mehmet Celik, Yasemen Yanar, Didem Sen, Hurriyet Polat, A. Eslem Kadak; *Physicochemical characterization of chitosan extracted from Metapenaeus stebbingi shells*; *Food Chemistry* 126 (2011) 1144–1148; doi:10.1016/j.foodchem.2010.11.148



УДК: 541.64:678.01: 547.47:542.592

Севара ХАЗРАТКУЛОВА,

Старший преподаватель, кандидат химических наук, Ташкентский фармацевтический институт

E-mail: sevara.hazratqulova.83@mail.ru

Нодира ЗОКИРОВА,

Доцент, кандидат химических наук, Ташкентский фармацевтический институт

E-mail: sevara.hazratqulova.83@mail.ru

Муниса КАСИМОВА,

Старший преподаватель, Ташкентский фармацевтический институт

E-mail: sevara.hazratqulova.83@mail.ru

Бахтигул АЗИМОВА,

Доцент и.о., кандидат биологических наук, Ташкентский фармацевтический институт

E-mail: sevara.hazratqulova.83@mail.ru

Хакима АЛИҚУЛОВА,

Ассистент, Ташкентский фармацевтический институт

E-mail: sevara.hazratqulova.83@mail.ru

TABIY OKSI KISLOTA ASOSIDAGI POLIMERLARNING SINTEZI

Аннотация

Yangi monomerlar sintez qilindi: akrilamido-N-metilen-sut kislotasi va akrilamido-N-metilen-limon kislotasi kimyoviy tuzilishi fizik-kimyoviy usullar bilan aniqlangan. Ularning asosida suvda eriydigan polimerlarni olish imkoniyati ko'rsatilgan.

Калит сўзлар: AA-N-МЛК -акриламидо-N-метиленимон кислота, AA-N-ММК -акриламидо-N-метиленисуп кислота, полимер.

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ОКСИКИСЛОТЫ

Аннотация

Синтезированы новые мономеры: акриламидо-N-метиленимолочная и акриламидо-N-метиленилимонной кислота химическое строение которых идентифицировали физико-химическими методами. Показана возможность получения водорастворимых полимеров на их основе.

Ключевые слова: AA-N-МЛК -акриламидо-N-метиленилимонной кислота, AA-N-ММК -акриламидо-N-метиленимолочной кислота, полимер.

SYNTHESIS OF POLYMERS BASED ON NATURAL OXY ACID

Abstract

New monomers: acryl amide – N- methylen lactic acid and acrylamide-N-methylene citric acid was synthesized and it's chemical structure was determined by physico-chemical methods. Water-soluble polymers on the base of this monomers were obtained.

Key words: AA-N-MCA-acrylamide-N-methylene citric acid, AA-N-MLA-akrilamid-N-methylenelactic acid, polymer.

Введение. В последние годы особый интерес представляют водорастворимые и водонабухающие полимеры, поведение которых в водных средах существенно зависит от природы растворителя, pH среды, присутствия различных веществ, температуры и других факторов. Такие полимеры перспективны для применения в медицине, биотехнологии, электронике (для создания датчиков и сенсоров), для решения экологических задач и т.д.[1-3]. Одним из методов получения таких полимеров является радикальная полимеризация мономеров содержащих в боковой цепи различные функциональные группы [4].

Обзор литературы. В данной работе приведены результаты исследования по синтезу и радикальной полимеризации нового мономера на основе молочной лимонной кислоты - акриламидо- N-метиленимолочной кислоты (AA-N-ММК), акриламидо- N-метиленилимонной кислоты (AA-N-МЛК). Выбор данного объекта исследования обусловлен тем, что полимеры и сополимеры, полученные поликонденсацией гликолевой и молочной кислот, из-за своей безвредности находят широкое применение в биотехнологии и медицине [5].

К тому же, ранее проведенные исследования, по синтезу мономеров и карбоцепных полимеров на основе другой природной оксикислоты – гликолевой, показали их перспективность. Полимеры, синтезированные на основе ненасыщенных производных гликолевой кислоты проявляли pH – чувствительные свойства и обладали малой токсичностью и были не аллергены [6].

Экспериментальная часть

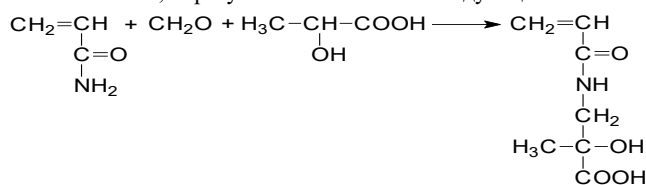
Синтез акриламидо-N-метиленимолочной кислоты. В двухголовую колбу с мешалкой помещали 15 гр (0,21 моль) акриламида, 20 мл 40% раствора формальдегида (0,27 моль), 50 мл 40% водного раствора молочной кислоты (0,22 моль) и 0,03 гр гидрохинона. Смесь перемешивали при температуре 323K 3 часа. Воду упаривали в вакууме, мономер сушили над хлористым кальцием, промывали сначала хлороформом, потом ацетоном. Чистоту мономера определяли с помощью метода тонкослойной хроматографии. Для этого хроматографию проводили на UV-254 Силуфол, используя разделительную систему этиловый спирт : ацетон в соотношении 2 :1. Мономер проявлялся в виде одного пятна с

Rf=0,56. Полученный мономер представляет собой желтоватую, вязкую жидкость, растворяющуюся в воде, спирте, но не растворяющийся в хлороформе, ацетоне и неполярных растворителях.

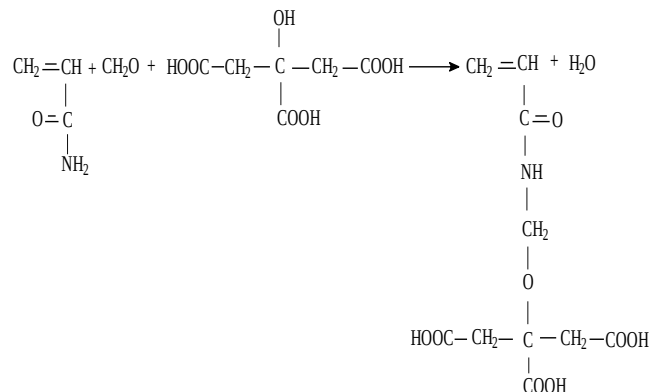
Синтез акриламида-N-метилениммонной кислоты. Акриламид N – метилениммонной кислоты (AA-N-МЛК). В двухгорлую колбу с мешалкой помещали 7,1 г (0,1 моль) акриламида, 3г (0,1 моль) формалина, 19,2г (0,1 моль) лимонной кислоты и 0,03 г (0,002 моль) гидрохинона. Смесь перемешивали при температуре 333К 3 часа. Из полученного продукта выпаривали воду с помощью водоструйного насоса при температуре 333К. Целевой продукт очищали от непрореагировавших компонентов последовательной экстракцией четырёххлористым углеродом и хлороформом. Выход продукта составил 70%.

Физико-химические исследования мономеров и синтезированных полимеров ИК-спектры регистрировали спектрометре Specord IR-75 в области 4000 - 400 см-1(KBr). ПМР-регистрировали спектрометре UNITY Plus 400 (Varian), 0 – ГМДС. Плотность мономеров и полимеров определяли пикнометрическим методом [7]. Кинетику радикальной полимеризации изучали dilatометрическим методом. Для расчётов конверсии мономера в полимер использовали коэффициент контракции равный 0,16. Потенциометрическое титрование мономера и полимера проводили в термостатируемых ячейках на универсальном ионномере ЭВ-74, который предварительно калибровали по стандартным буферным растворам.

Результаты и их обсуждение: При синтезе AA-N-ММК и AA-N-МЛК была использована реакция Манниха [8]. В данной реакции происходит взаимодействия акриламида с формальдегидом с образованием метилолакриламида, последний конденсируясь с молочной кислотой, образует AA-N-ММК по следующей схеме:



акриламида -N-метилениммонная кислота



акриламида -N-метилениммонная кислота

При изучении зависимости выхода мономера от соотношения исходных реагентов установлено, что наибольший выход (≈62%) AA-N-ММК и (≈70%) AA-N-МЛК наблюдается практически при эквимольных соотношениях исходных компонентов. Наиболее приемлемым методом синтеза AA-N-ММК и AA-N-МЛК является одновременная загрузка исходных компонентов и нагревание реакционной смеси при 60 0С в течении 3 часов при постоянном перемешивании. Химическое строение синтезированного мономера идентифицировали с помощью ИК- и ПМР- спектров, расчетами молекулярной рефракции и определением кислотного числа. Некоторые физико-химические показатели полученного мономера представлены в таблице 1.

Таблица 1

Некоторые физико-химические показатели акриламид-N-метилениммонной кислоты

Мономер	Элементный состав %											
	MR, см ³ /г		n _D 20	d ₄ 20 г/см ³	C		H		N		Кис.число	
	найд	выч			найд	выч	найд	выч	найд	выч	найд	выч
AA-N-ММК	41,5	42,0	1,4312	1,05	48,5	49	6,3	6,8	8,5	8,8	230	231
AA-N-МЛК	79,56	80,06	1,51	1,31	43,6	48	4,7	4,9	5,1	5,4	172,6	174,7

ИК-спектры мономера характеризуется полосами поглощения в области 3500-3000 см-1, соответствующим как валентным колебаний – OH, так и амидных групп, что затрудняет точную их идентификацию. Полоса поглощения, обусловленная карбонильной группы карбоксила проявляется вблизи 1750 см-1, для деформационных колебаний NH-группы характерна полоса поглощения в области 1500 см-1, полоса поглощения вблизи 1690 см-1 характеризует валентные колебания -C=C- связи, сопряжённой с C=O группой.

В ПМР - спектрах мономера наблюдаются группы сигналов акрилового фрагмента при 6,15 м.д. (2 H) и 5,875 м.д. (1 H) и два эквивалентных дублета с расщеплением 14 Гц, принадлежащих протонам группы NCH₂ с центрами при 2,9 м.д. (экваториальный 1H) и 2,75 м.д. (аксиальный 1H). сигнал при 4,88 м.д. принадлежит протонам группы NH, OH. Так

же наблюдается присутствие триплета от протонов группы CH_3 при 1,4 м.д. двух квартетов с разной интенсивностью в области 4,3 м.д.

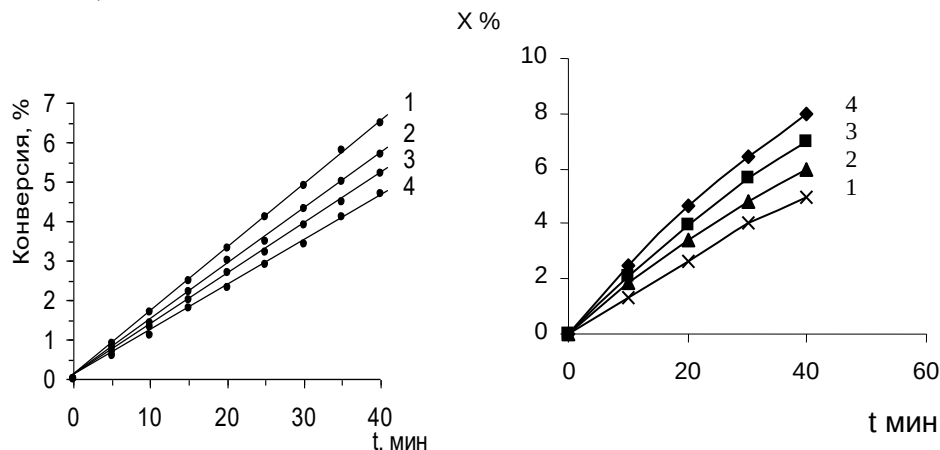


Рис.1. Кинетика полимеризации AA-N-MMK в воде при различных концентрациях инициатора. ($[M]=0,6$ моль/л, $T=333\text{K}$) 1, 2, 3, 4- концентрация инициатора $0,6 \times 10^{-2}$; $0,48 \times 10^{-2}$; $0,36 \times 10^{-2}$; $0,24 \times 10^{-2}$ моль/л, соответственно и AA-N-МЛК 1, 2, 3, 4- концентрация инициатора 6×10^{-3} ; $4,8 \times 10^{-3}$; $3,6 \times 10^{-3}$; $2,4 \times 10^{-3}$ моль/л, соответственно. $[M]=0,38$ моль/л, $T=333$

Радикальную полимеризацию мономеры изучали методом химического инициирования, в водном растворе используя в качестве инициатора – динитрил- азо-изомасляной кислоты (ДАК) dilatометрическим методом, при 333K в зависимости от концентрации инициатора и мономера.

На рис.1,2 переставлены кинетические прямые полимеризации AA-N-MMK AA-N-МЛК полученные при различных концентрациях инициатора ДАК (рис.1) и мономера. Видно, что с увеличением концентрации как инициатора, так и мономера скорость полимеризации возрастает. Из логарифмических зависимостей скорости полимеризации от концентрации инициатора и мономера рассчитаны порядки реакции по концентрациям инициатора и мономера, которые соответственно равны 0,5 и 1,4.

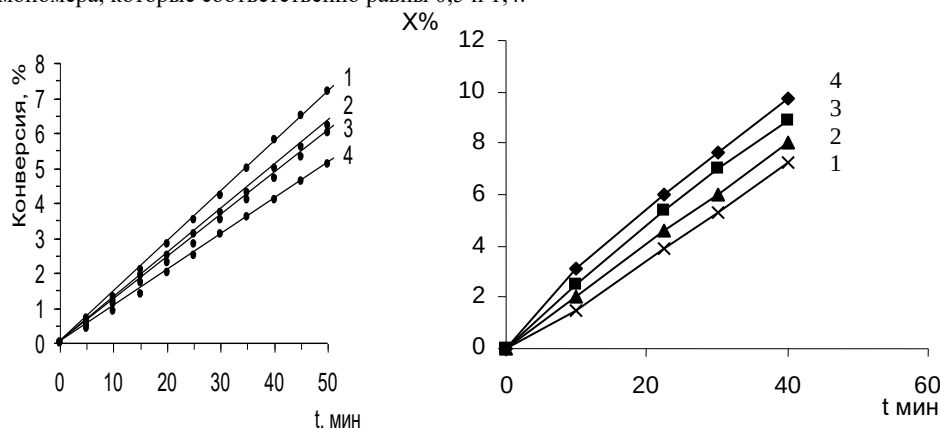


Рис. 2. Кинетика полимеризации AA-N-MMK и AA-N-МЛК при различных концентрациях мономера. ($[I]=0,6 \times 10^{-2}$ моль/л, $T=333\text{K}$) 1,2,3,4-концентрация мономера 1,08; 0,84; 0,6; 0,36 моль/л, и 1,2,3,4-концентрация мономера 0,23, 0,38, 0,54, 0,69 моль/л, соответственно. ($[I]=6 \times 10^{-3}$ моль/л, $T=333$)

Отличие порядка реакции по мономеру от теоретического - первого, при полимеризации мономеры свидетельствует об ассоциированности данного мономера, характерной для карбоновых кислот и амидов. Таким образом, общее уравнение скорости радикальной полимеризации мономеры в водном растворе имеет следующий вид:

$$\text{AA-N-MMK } V = K \times [I]^{0,5} \times [M]^{1,37}$$

$$\text{AA-N-МЛК } V_n = K_m \times [I]^{0,47} \times [M]^{1,5}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Fong Liu, Marek W, Urban. // Progress in polymer science, №35, 2010, p. 3-23
1. M.Motornov, Yuri Roiter, Sergey Minko. // Progress in polymer science, N 35, 2010, p. 174-211.
2. Hyung -il Lee, Joanna Peetrosik, Sergeis S. Sheiko. // Progress in polymer science, №35, 2010, p. 24-44.
3. Мухамедиев М.Г., Садыков З.М., Мусаев У.Н. // Докл. АН РУз.-2000.-№1.-С.52-53.
4. Synthetic polymers for biotechnology and medicine / Editor Ruth Freitag. 2003, Eurekan.com, Austin, Texas USA, P.163
5. Мусаев У.Н., Джахангиров Ф.Н., Режепов Ж., Махкамов М.А., Мухамедиев М.Г. // Наука о полимерах 21-му веку: Тез. докл. Четвертой всероссийской Каргинской конф. – (Москва, 29 янв-2 февр. 2007). Москва, 2007. –С. 196.
6. Махкамов М.А., Мухамедиев М. Г, Мусаев У. Н. // Вестник НУУз. –Ташкент, 2003. -№ 3. -С.51-56.
7. Марч Дж. Органическая химия. «Мир», т.2, 1988, с.370.



УДК 661.85+661.632:19

Мохичеҳра ШАЙМАРДАНОВА,

Ташкентский химико-технологический институт

Базовый докторант кафедры химической технологии неорганических веществ

E-mail: shaymardanova@mail.ru

Гавҳар МЕЛИКУЛОВА,

Докторант кафедры химической технологии неорганических веществ

E-mail: melikulova@mail.ru

Камола АРИФДЖАНОВА,

Доцент кафедры химической технологии неорганических веществ

E-mail: mkskamola@mail.ru

Холтура МИРЗАКУЛОВ,

Профессор кафедры химической технологии неорганических веществ

E-mail: khchmirzakulov@mail.ru

на основе отзывы доцент ТКТИ, к.т.н. Шарипова Х.Т.

TECHNOLOGY FOR OBTAINING MONOPOTASSIUMPHOSPHATE FROM A SOLUTION OF MONOSODIUMPHOSPHATE AND FLOTATION POTASSIUM CHLORIDE BY THE CONVERSION METHOD

Abstract

The results of studies of the process of conversion of the flotation potassium chloride of the Tyubegatan deposit with solutions of sodium dihydrogen phosphate obtained on the basis of purified extraction phosphoric acid from phosphorites of the Central Kyzylkum to potassium dihydrogen phosphate are presented. The effect of the ratio of the components, S:L on the formation of potassium dihydrogen phosphate at temperatures of 25°C and 100°C was studied.

The optimal technological parameters for the isolation of potassium dihydrogen phosphate have been determined. The rheological properties of solutions formed in the process of obtaining potassium dihydrogen phosphate have been determined.

Key words: flotation potassium chloride, solubility diagram, conversion, sodium and potassium dihydrogen phosphates, density, viscosity.

MONONATRIYFOSFAT ERITMASI VA FLOTATSION KALIY XLORIDIDAN KONVERSION USULDA MONOKALIYFOSFAT OLIISH TEXNOLOGIYASI

Annotatsiya

Markaziy Qizilqum fosforitlaridan tozalangan ekstraksiyon fosfor kislotasi asosida olingan natriy digidrofosfat eritmali bilan Tyubegatan konining flotatsion kaliy xloridini kaliy digidrofosfatga konversiyalash jarayonini o'rganish natijalari keltirilgan. 25°C va 100°C haroratda kaliy digidrofosfat hosil bo'lishiga komponentlar S:Q nisbatining ta'siri o'rganilgan.

Kaliy digidrofosfatni ajratib olishning optimal texnologik parametrlari o'rnatilgan. Kaliy digidrofosfat olish jarayonida hosil bo'lgan eritmalarining reologik xossalari aniqlangan.

Kalit so'zlar: flotatsion kaliy xlorid, eruvchanlik diagrammasi, konversiya, natriy va kaliy digidrofosfatlar, zichlik, yopishqoqlik.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОКАЛИЙФОСФАТА ИЗ РАСТВОРА МОНОНАТРИЙФОСФАТА И ФЛОТАЦИОННОГО ХЛОРИДА КАЛИЯ КОНВЕРСИОННЫМ МЕТОДОМ

Аннотация

Приводятся результаты исследований процесса конверсии флотационного хлорида калия Тюбегатанского месторождения растворами дигидрофосфата натрия, полученного на основе очищенной экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов на дигидрофосфата калия. Изучено влияние соотношения компонентов, Ж:Т на образование дигидрофосфата калия при температурах 25°C и 100°C.

Установлены оптимальные технологические параметры выделения дигидрофосфата калия. Определены реологические свойства растворов, образующихся в процессе получения дигидрофосфата калия.

Ключевые слова: флотационный хлористый калий, диаграмма растворимости, конверсия, дигидрофосфаты натрия, калия, плотность, вязкость.

Введение. Необходимость расширения масштабов производства фосфорнокислых солей определяется как увеличением спроса на минеральные удобрения со стороны традиционных потребителей, так и расширением областей их применения в народном хозяйстве [1].

Обзор литературы (Literature review). Дигидрофосфат калия относится к ценным безбалластным, сложным удобрениям, содержащим два питательных для растений элемента - фосфор (52,16% P₂O₅) и калий (34,60% K₂O). Особенностью дигидрофосфата калия является его значительная растворимость в воде [2].

Дигидрофосфат калия применяется в основном в качестве минерального удобрения для различных сельскохозяйственных культур, но кроме этого он также находит применение в других областях, таких как,

приготовление буферных систем, в производстве фармацевтических препаратов, дрожжей, жидких моющих средств, в фотографии, в гальванопластике и т.д. [3].

Современное производство фосфорных солей, как правило, базируется на многостадийных процессах, включающих получение фосфорной кислоты, ее нейтрализацию до соответствующих гидрофосфатов, их выделение и сушку [4]. Обычно используются поташ или гидроксид калия и фосфорная кислота.

В научно-технической литературе имеются сведения о различных методах получения дигидрофосфата калия: нейтрализацией фосфорной кислоты поташом [5], гидроксидом калия [6] или взаимодействием фосфорной кислоты с хлористым калием и отгонкой соляной кислоты [7], реакцией обмена между дигидрофосфатом натрия и сульфатом калия [8], либо хлоридом калия.

В последнее время разработаны способы получения натриевых, кальциевых и аммонийных солей фосфорной кислоты с использованием экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) полученной из фосфоритов Центральные Кызылкумов (ЦК) [9-12].

Методы исследований (Research Methodology). В качестве исходных компонентов использовали очищенные растворы моносодийфосфата, полученные на основе обесфторенной ЭФК из фосфоритов ЦК путем нейтрализации кальцинированной содой и флотационный хлорид калия производства УП «Дехканабадский калийный завод» состава (масс. %): KCl - 95,3; NaCl - 2,97; н.о. - 1,1; H₂O - 0,43, полученный из сильвинитов Тюбегатанского месторождения флотационным методом и раствора дигидрофосфата натрия, имеющий состав (масс. %): Na₂O - 6,13; P₂O₅ - 13,92; SO₃ - 0,74; CaO - 0,22; MgO - 0,79; Al₂O₃ - 0,026; Fe₂O₃ - 0,012; F - 0,026.

Разделение жидкой и твердой фаз проводили фильтрованием. Анализ исходных, промежуточных и конечных продуктов проводили известными методами химического и физико – химического анализа [13, 14].

Результаты и обсуждение (Analysis and results)

Для проведения экспериментов были изучены реологические свойства раствора моносодийфосфата при температуре 20-80 °C и pH=3,8 - 4,5. Результаты исследований приведены в таблице 1.

Таблица - 1

Плотность и вязкость растворов моносодийфосфата, полученного путем нейтрализации ЭФК из фосфоритов ЦК кальцинированной содой

№	pH	Плотность, г/см3				Вязкость, сПз			
		20°C	40°C	60°C	80°C	20°C	40°C	60°C	80°C
Исходный раствор дигидрофосфата натрия									
1	3,8	1,240	1,234	1,230	1,228	3,41	2,17	1,42	1,10
2	4,1	1,242	1,236	1,232	1,230	3,50	2,23	1,49	1,14
3	4,5	1,246	1,240	1,236	1,234	3,96	2,55	1,68	1,29
Упаренной раствор дигидрофосфата натрия									
4	3,8	1,389	1,382	1,378	1,375	3,82	2,43	1,59	1,23
5	4,1	1,391	1,384	1,380	1,378	3,92	2,50	1,67	1,28
6	4,5	1,396	1,389	1,384	1,382	4,39	2,86	1,88	1,45

С повышением pH с 3,8 до 4,5 плотности исходного и упаренного растворов увеличиваются и составляют 1,240-1,246 и 1,389-1,396 г/см³ при 20°C и 1,228-1,234 и 1,375-1,382 при 80°C, соответственно.

С повышением pH вязкости растворов также повышаются и составляют 3,41-3,96 и 3,82-4,39 сПз при 20°C и снижаются до 1,10-1,29 и 1,23-1,45 сПз при 80°C, соответственно. Исходные и упаренные растворы моносодийфосфата обладают хорошими реологическими свойствами.

Авторами [15] были изучены диаграммы растворимости для теоретические обоснование получения дигидрофосфата калия, пригодного для пищевого производства конверсионным методом из дигидрофосфата натрия, полученного путем нейтрализации термической фосфорной кислоты с кальцинированной содой и химически чистого хлорида калия.

Для выбора оптимальных условий конверсии раствора моносодийфосфата, полученного на основе ЭФК из фосфоритов ЦК флотационным хлоридом калия для получения дигидрофосфата калия анализированы ранее изученные системы и были проведены сопоставительные исследования о растворимости в четырехкомпонентной водно-солевой системе K⁺, Na⁺/Cl⁻, H₂PO₄—H₂O при 25 и 100°C, применительно к предлагаемым составам исходного сырья.

Анализ системы NaH₂PO₄-KH₂PO₄-NaCl-KCl-H₂O показал возможность получения монокалийфосфата путем конверсии раствора моносодийфосфата флотационным хлористым калием с предварительным выделением хлорида натрия. Поэтому дальнейшие исследования были направлены на получение монокалийфосфата конверсией раствора моносодийфосфата флотационным хлористым калием.

Технологический процесс протекает следующим образом (рис. 1): в циркуляционный раствор добавляется дигидрофосфат натрия в точке P0, далее добавляется хлористый калий в точке S0, затем раствор выпаривается до точки насыщения Q0, лежащей на линии, проведенной из точки D до точки M0, которая относится к точке насыщения хлористого натрия при 100°C.

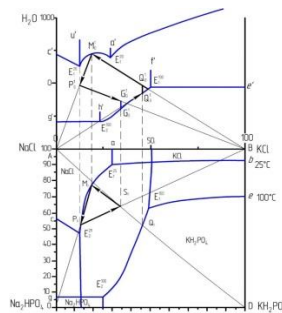


Рис. 1. Получение дигидрофосфата калия на диаграмме растворимости в четырехкомпонентной системе $K^+, Na^+ // Cl^-, H_2PO_4^{2-}-H_2O$ из дигидрофосфата натрия и хлорида калия.

После того, как отделили осадок, маточный раствор охлаждается до температуры 25°C до точки M1. При достигнутой температуре продукт отделяется фильтрованием, затем высушивается при температуре $115-120^\circ\text{C}$, маточный раствор направляется в цикл.

В таблице 2 приведены характеристики суспензий при получении дигидрофосфата калия из раствора дигидрофосфата натрия и флотационного хлорида калия.

Таблица - 2

Характеристики суспензии при получении дигидрофосфата калия из раствора дигидрофосфата натрия и хлорида калия

№ Вар.	Q0				M0				P0	S0	
	Сузп., г.	Ж.Ф.	Т.Ф.	Ж:Т	Сузп., г.	Ж.Ф.	Т.Ф.	Ж:Т	Сузп., г.	Сузп., г.	Ж.Ф.
1	189,35	170,73	18,62	9,17:1	183,33	142,49	40,84	3,49:1	323,68	300,21	189,35
2	189,74	169,93	19,71	8,62:1	180,76	137,12	43,64	3,15:1	330,38	305,35	189,74
3	191,31	170,84	20,47	8,35:1	181,67	136,71	44,96	3,04:1	336,01	310,20	191,31
4	190,63	170,15	20,48	8,31:1	184,58	139,62	44,95	3,11:1	338,93	313,11	190,63
5	189,35	170,74	18,61	9,17:1	183,96	143,09	40,87	3,50:1	324,28	300,81	189,35
6	182,77	167,26	15,51	10,79:1	196,09	162,03	34,06	4,76:1	313,0	293,45	182,77

В таблице 3 приведены результаты экспериментов при получении дигидрофосфата калия по шести вариантам циклического способа.

Таблица - 3

Химический состав осадков и маточных растворов, образующихся при конверсии раствора NaH_2PO_4 с KCl

№	Состав осадков KH_2PO_4 , %				Состав осадков $NaCl$, %				Состав маточного раствора (Mo), %			
	P_2O_5	K_2O	Na_2O	Cl^-	P_2O_5	K_2O	Na_2O	Cl^-	P_2O_5	K_2O	Na_2O	Cl^-
1	42,05	29,15	0,89	0,99	0,64	0,95	52,24	43,71	4,18	6,04	10,88	6,13
2	43,76	28,87	0,12	0,81	0,73	0,14	52,75	44,42	4,93	10,44	11,41	6,85
3	48,85	33,02	1,66	0,62	1,99	1,70	60,23	56,83	6,42	4,41	12,69	7,99
4	43,95	28,30	8,99	3,49	3,90	3,04	52,74	44,61	5,77	5,53	13,08	8,70
5	39,52	25,29	10,62	4,54	6,35	3,11	57,82	42,26	11,15	4,08	14,22	7,60
6	43,72	22,40	8,66	3,41	6,93	2,71	41,87	40,34	17,17	3,10	11,59	7,20

После нескольких циклов выделен дигидрофосфат калия, содержащий 48,85% P_2O_5 , 33,02% K_2O , 1,66% Na_2O и 0,6% Cl^- . Осадок $NaCl$, полученный путем выпаривания воды из раствора содержит 1,99% P_2O_5 , 1,70% K_2O , 60,23% Na_2O и 56,83% Cl^- . Маточный раствор, который содержит 6,42% P_2O_5 , 4,41% K_2O , 12,69% Na_2O возвращается в цикл. Далее осадок монокалийфосфата промывали насыщенным раствором монокалийфосфата и сушили при $100-110^\circ\text{C}$.

В таблице 4 приведены химический и солевой составы дигидрофосфата калия, полученные при однократной промывке насыщенным раствором монокалийфосфата.

Таблица - 4

Химический состав KH_2PO_4 после промывки

№	KH_2PO_4 :Пром.	$H_2PO_4^-$	K^+	Na^+	Cl^-	KH_2PO_4	NaH_2PO_4	KCl	$NaCl$
1	1:0,5 KH_2PO_4	70,47	28,08	0,66	0,79	97,91	0,79	—	1,30
2	1:0,5 KH_2PO_4	70,43	28,32	0,49	0,71	98,75	—	—	1,15
3	1:0,5 KH_2PO_4	70,64	28,39	0,38	0,59	99,03	—	—	0,97

В таблице 5 приведены значения плотности и вязкости маточных растворов, образующихся после отделения дигидрофосфата калия по трём вариантам.

Таблица - 5

Плотность и вязкость маточных растворов, образующихся после фильтрации дигидрофосфата калия

№	Плотность, г/см ³			Вязкость, сПз		
	20°C	40°C	60°C	20°C	40°C	60°C
1	1,285	1,277	1,273	2,718	1,867	1,364
2	1,295	1,287	1,283	2,787	1,973	1,462
3	1,291	1,283	1,279	2,786	1,972	1,461

Во всех вариантах с увеличением температуры плотности и вязкости маточных растворов снижаются. Изучение реологических свойств маточных растворов показывает, что они обладают удовлетворительной подвижностью и могут легко транспортироваться.

Проведенные анализы и расчеты по диаграммам растворимости в четырехкомпонентной системе $K^+, Na^+//Cl^-, H_2PO_4^-$ -H₂O и полученные экспериментальные данные показали принципиальную возможность получения дигидрофосфата калия конверсионным методом из растворов моноватрийфосфата, полученного на основе ЭФК из фосфоритов ЦК и флотационного хлорида калия.

Процесс производства дигидрофосфата калия состоит из стадий:

1. Нейтрализации очищенной ЭФК карбонатом натрия при норме 100-105 % на образование дигидрофосфата натрия;

2. Отделение фосфатного шлама;

3. Упаривание раствора дигидрофосфата натрия;

4. Конверсия дигидрофосфата натрия флотационным хлористым калием;

5. Отделение и промывка дигидрофосфата калия;

6. Упарки маточного раствора;

7. Отделение и промывка хлорида натрия;

8. Возврат маточных и промывных растворов на стадию конверсии.

Материальный баланс получения монокальцийфосфата на основе ЭФК, полученного из фосфоритов ЦК, представлен на рисунке 2.

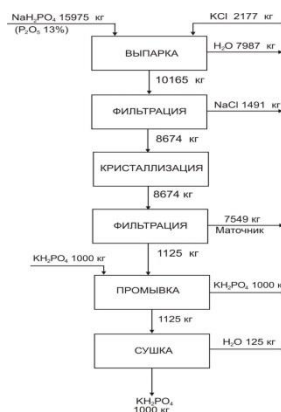


Рис. 2. Схема материальных потоков и материальный баланс получения монокальцийфосфата конверсионным методом

Обесфторенная и обессульфаченная ЭФК из хранилища поступает в реактор для нейтрализации карбонатом натрия до pH 4,0-4,5 и подается насосом на выпарку. Раствор моноватрийфосфата упаривается в выпарном аппарате и поступает в реактор, куда подается флотационный хлористый калий для конверсии. Полученный раствор моноватрийфосфата и хлорида калия упаривается в выпарном аппарате, образующиеся кристаллы хлорида натрия отделяются на фильтре, промываются водой и сушатся. Маточный раствор и промывные воды упаривают, охлаждают в теплообменнике и отделяют монокальцийфосфат на фильтре, промывают раствором монокальцийфосфата и сушат. Маточный и промывные растворы объединяют и возвращают на стадию донейтрализации в реактор.

В связи с тем, что основной задачей исследования было получение монокальцийфосфата конверсионным методом материальный баланс составлен для стадии конверсии.

Для получения 1000 кг монокальцийфосфата кормовой чистоты необходимо в 15975 кг очищенного раствора моноватрийфосфата, содержащего 13,00% P₂O₅ ввести 2177 кг хлорида калия и выпарить 7987 кг воды и от фильтровать выпавший осадок хлорида натрия в количестве 1491 кг. Маточный раствор охладить до 20-30°C и от фильтровать осадок монокальцийфосфата, промыть насыщенным раствором монокальцийфосфата и высушить.

Таким образом, проведенные испытания показали возможность получения монокальцийфосфата из растворов моноватрийфосфата на основе ЭФК из фосфоритов ЦК путем конверсии флотационным хлористым калием, полученным из силвинитов Тюбегетанского месторождения.

Выводы и рекомендации (Conclusion/Recommendations)

На основе анализа фазовых равновесий, с помощью диаграмм растворимости в четырехкомпонентной водно-солевой системы $K^+, Na^+ // Cl^-, H_2PO_4^-$ -H₂O при 25 и 100°C получены данные о возможности выделения

дигидрофосфата калия и хлористого натрия путем кристаллизации их из растворов. Путем конверсии растворов монопотassiumфосфата хлоридом калия при температуре 100°C и последующем охлаждении получен дигидрофосфат калия, промытый насыщенным раствором монопотassiumфосфата и высушенный при 100°C содержащий 70,64% $H_2PO_4^-$, 28,39% K^+ , 10,38% Na^+ , 0,59% Cl^- или содержащий 99,03% KH_2PO_4 , 0,97% $NaCl$.

Составлен материальный баланс получения дигидрофосфата калия на основе дигидрофосфата натрия из ЭФК на основе фосфоритов ЦК и флотационного хлорида калия, полученного из сильвинита Тюбегетанского месторождения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Угай Д. Минеральные удобрения: тренды мирового рынка и Узбекистана // Экономическое обозрение №2 (242) 2020. <https://review.uz/post/mineralne-udobreniya-trend-mirovogo-rynka-i-uzbekistana>
2. Воробьев Н.И. Технология фосфорных и комплексных удобрений. – Минск: БГТУ, 2015. – 177 с. ISBN 978-985-530-432-7.
3. Дормешкин О.Б., Воробьев Н.И., Шатало В.И. Безотходный технологический процесс получения бесхлорного водорастворимого комплексного удобрения на основе фосфата калия. // Химическая технология, Т.15. № 6. 2014. – Минск, Белоруссия.
4. Сотиболдиев Б.С., Хошимханова М.А., Дехканов З.К., Арипов Х.Ш. Технология получения новых комплексных фосфорных удобрений // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. 2020. № 6(72). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/9375>.
5. Патент № 2608017 РФ. Способ получения растворимых бесхлорных калийных удобрений / Хамизов Р.Х., Власовских Н.С., Егоров В.Г., Морошкина Л.П., Петухов М.А., Смирнов А.А., Хамизов С.Х. // Заявл. 14.07.2015. № 2015128269. Опубл. 11.01.2017. Бюл. № 2.
6. Кисилев А.А. Разработка технологии реактивных марок фосфатов аммония и натрия из растворов технического фосфата аммония // Дисс. ... канд. техн. наук. Москва, РФ. 2005. 151 с.
7. Jančaitienė K. Sustainable technology of potassium dihydrogen phosphate production and liquid waste recovery // Summary of Doctoral Dissertation Technological Sciences, Chemical Engineering (05T). Kaunas, Germany. 2017, 36 p.
8. Алосманов М.С., Кармышов В.Ф., Мамедова Л.Р., Ибрагимова С.М., Агаев Н.Б., Држафаров А.П. Получения бесхлорных фосфорно – калийных удобрений на оборудовании суперфосфатного производства. // Журнал Химическая промышленность. – Санкт-Петербург, РФ. 1989. - №10. - С. 68 – 69.
9. Арифджанова К.С., Мирзакулов Х.Ч., Арифджанов С.З., Усманов И.И. Исследование процесса получения очищенного моногидрата дигидрофосфата натрия из фосфоритов Центральных Кызылкумов / Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. 2020 № 12(81). URL:<https://7universum.com/ru/tech/archive/item/11038>.
10. Арифджанова К.С. Разработка физико-химических основ и технологии ортофосфатов натрия и натрия-аммония на основе экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов // Дисс. ... докт. техн. наук. – Ташкент. 2021. 200 с.
11. Меликулова Г.Э. Разработка технологии кормовых фосфатов аммония и кальция из фосфоритов Центральных Кызылкумов. Дисс. ... докт. фил. (PhD) по техн. наук. Ташкент, 2018. 107 с.
12. Патент № IAP 05054 UZ. Способ получения кормового преципитата / Мирзакулов Х.Ч., Усманов И.И., Садыков Б.Б., Волинскова Н.В., Меликулова Г.Э., Умаров Ш.И. (UZ) / Опуб. 31.07.2015. – Бюл. №7.
13. Винник М.М., Ербакова Л.Н., Зайцев Г.И. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. – Москва: Химия, 1975. – 218 с.
14. Бурриель – Марти Ф., Рамирес–Муньос Х. Фотометрия пламени. М., «Мир», 1972, 520 с.
15. Агилар К.К. Получение дигидрофосфата калия конверсионным методом. Дисс. ... канд. техн. наук. Санкт-Петербург. РФ. 2004. 196 с.



УДК: 541.64.678

Нилуфар ЭРМУРАТОВА,

преподаватель Термезского филиала Ташкентского государственного технического университета
nilufarermuratova83@gmail.com

Хайит ТУРАЕВ,

декан химического факультета Термезского государственного университета,
доктор химических наук, профессор.

Email: hhturaev@rambler.ru

Шерзод КАСИМОВ,

доцент кафедры неорганической и аналитической химии
Термезского государственного университета,
доктор философии по химическим наукам.

sh_kasimov@rambler.ru

Акрам РАХИМОВ,

студент Термезского филиала Ташкентского государственного технического университета

На основе рецензии профессора НУ Уз, д.х.н. Ш.Ш.Даминовой.

SYNTHESIS AND STUDY OF COMPLEX-FORMING POLYAMPHOLITE BASED ON MODIFICATION OF FORMALDEHYDE RESIN CARBAMIDE WITH AMINO ACIDS

Annotation

In the article, according to the results obtained and the studies performed, the formulas of the formed ion exchangers are given in the reaction of synthesis of nitrogen-, oxygen-containing sorbent based on the polycondensation reaction of carbamide, formaldehyde and 2-aminopentanedioic acid (MPG) as well as carbamide, formaldehyde and amino succinic acid (CFA). The dependences of the sorption properties of ion exchangers with some d-metals on the ratio of reactants and the static exchange capacity have been investigated. The IR spectra of the obtained ion exchangers with some d-metals as well as the formulas of the complex compounds (IPG) and (CFA) with Cu (II), Zn (II), Ni (II) ions are given.

Key words: sorbent, polycondensation, urea, formaldehyde, glutamic acid, amino succinic acid, swelling capacity, bulk density, g / ml, static exchange capacity

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОБРАЗУЮЩЕГО ПОЛИАМФОЛИТА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ КАРБАМИД ФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ С АМИНОКИСЛОТАМИ

Аннотация

В статье согласно полученным результатам и выполненным исследованиям приведены формулы образовавшихся ионитов при реакции синтеза азот-, кислородсодержащего сорбента на основе реакции поликонденсации карбамида, формальдегида и 2-аминопентандиовой кислоты (МФГ) а также карбамида, формальдегида и аминокислоты (КФА). Исследованы зависимости сорбционных свойств ионитов с некоторыми d-металлами от соотношения реагирующих веществ и статическая обменная ёмкость. Приведены ИК спектры полученных ионообменников с некоторыми d-металлами а также формулы комплексных соединений (МФГ) и (КФА) с ионами Cu(II), Zn(II), Ni(II)

Ключевые слова: сорбент, поликонденсация, мочеви́на, формальдегид, 2-аминопентандиовая кислота, аминокислота, набухаемость, насыпной вес, статическая обменная ёмкость.

KARBAMID FORMALDEGID SMOLASINI AMINOKISLOTALAR BILAN MODIFIKATSIYALAB OLINGAN KOMPLEKS HOSIL QILUVCHI POLIAMFOLITNING SINTEZI VA TADQIQOTI

Annotatsiya

Maqolada olingan natijalar va o'tkazilgan tadqiqotlarga ko'ra, hosil bo'lgan ion almashinuvchilarning formulalari karbamid, formaldegid va 2-aminopentandion kislotalari(MFA), hamda karbamid, formaldegid va aminokislotalar kislotalarining (KFA) polikondensatsiyalanish reaksiyalari asosida azotli, kislorodli sorbentlarning sintezi keltirilgan. Ba'zi d-metallar bilan ion almashinuvchilarning sorbsion xossalari reaktivlar nisbati va statik almashinish imkoniyatlariga bog'liqligi o'rganildi. Sintez qilingan ion almashinuvchilarning ba'zi d-metallar bilan IQ spektrlari hamda (MFA) va (CFA) ning Cu (II), Zn (II), Ni (II) ionlari bilan hosil qilgan kompleks birikmalarining formulalari berilgan.

Kalit so'zlar: sorbent, polikondensatsiya, karbamid, formaldegid, 2-aminopentandion kislota, aminokislotalar kislotalari, bo'kish darajasi, sochma og'irligi, statik almashinuv qobiliyati.

Введение (Introduction). Иониты широко применяются в гидрометаллургии для сорбционного концентрирования ионов металлов, а также для утилизации отходов, содержащих вредные компоненты, какими могут являться ионы тяжелых металлов, связанных с созданием большого ассортимента ионообменных и комплексообразующих полимеров и полимерных материалов.

Анализ литературы по теме (Literature review). Изучен процесс комплексообразования ионов Cu(II), Zn(II), Cd(II) с синтезированным хелатообразующим сорбентом КФГТ [1], ковалентного закрепления на матрице карбамид

формальдегидной смолы: 2-аминопентандиовой кислоты [2], дитизона [3]. В полимере обнаружены одиночные наночастицы и их агрегаты. Неорганический компонент улучшает извлечение Cd^{2+} из раствора, который также содержит Ca^{2+} и Mg^{2+} [4]. Предложены эмпирические параметры, связанные с пористостью мембран и переносом ионов. Наночастицы (4-20 нм) в кластерах и каналах ионообменного полимера улучшают транспорт противоионов [5]. В зависимости от растворимости полимера, плотности шивки и структуры полимера наблюдались значительные различия в отношении сорбционных свойств в кинетике сорбции [6]. Настоящий обзор посвящен получению этих адсорбентов на полимерной основе, их физико-химическим свойствам, адсорбционным характеристикам и механизму. [7]. Металлоорганические каркасы (MOF) с ионообменными свойствами привлекли большой интерес с точки зрения захвата различных опасных катионных и анионных частиц. Согласно исследованиям этих ионообменников, их сорбционная способность признана значительно выше, чем у обычных материалов [8]. Исследованы сорбционные свойства полученного катионита в ряду ионов металлов - медь, никель, кобальт, кальций, магний и др. в зависимости от pH среды, ионной формы катионита и концентрации исследуемых катионов. Установлено, что полученный катионит может быть использован в процессах сорбции исследуемых катионов из различных вод [9], также изучены состав и структура синтезированного азот- и фосфорсодержащего олигомера с помощью ИК-спектроскопического анализа, который определил химические связи и функциональные группы [10]. В процессах очистки воды от ионов тяжелых металлов наибольшая эффективность наблюдается при хелатировании волокнистого ионообменника. [11]. Конечными адсорбционными материалами, полученными путем термической обработки ксерогелей, были слоистые мезопористые материалы [12].

Цель исследования. Целью исследования является адсорбция некоторых d-металлов на полученные сорбенты (МФГ), (КФА), полученного поликонденсацией на основе карбамида, формальдегида и 2-аминопентандиовой кислоты, а также карбамида, формальдегида и аминоксантиновой кислоты.

Методология исследования (Research Methodology). Приведены предполагаемые формулы полученного сорбента и комплексного соединения, изучены их сорбционные свойства и зависимости сорбционных свойств ионита от соотношения реагирующих веществ. ИК- спектроскопические исследования проводили на инфракрасном ИК-Фурье спектрометре IRTracer-100 SHIMADZU (Япония) (диапазон 400-4000 cm^{-1} , разрешение 4 cm^{-1}), порошкообразным методом.

Анализ и результаты (Analysis and results). Согласно полученным результатам выполненных исследований иониты с лучшими показателями полученные при 2:5:0,2 мольном соотношении реакции поликонденсации карбамид, формальдегид и 2-аминопентандиовой кислоты (рис. 1.) а также карбамид, формальдегид и аминоксантиновой кислоты можно представить следующим образом (рис. 2.)

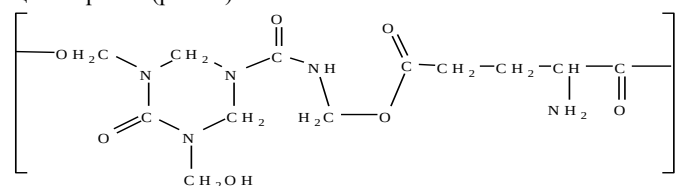


Рисунок 1. Структура сорбента МФА

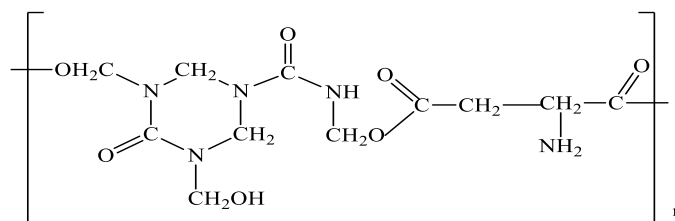


Рисунок 2. Структура сорбента КФА

Формальдегид при взаимодействии с карбамид и 2-аминопентандиовой кислотой, а также формальдегид, карбамид и аминоксантиновая кислота является не только конденсирующим агентом, но также и сшивающим агентом и от его концентрации зависят основные сорбционные и физико-химические свойства полученного ионита. Для получения ионита с различным числом поперечных связей были синтезированы различные образцы ионитов. Реакцию поликонденсации проводили при мольном соотношении реагирующих веществ: карбамида, формальдегида и 2-аминопентандиовой кислоты и формальдегид, карбамид и аминоксантиновая кислота от 2:5:0,1 до 2:5:0,3 соответственно. Результаты исследований влияния количества формальдегида на свойства ионита (МФГ) и (КФА) приведены в табл.1.

Таблица 1.

Зависимости сорбционных свойств ионита от соотношения реагирующих веществ

Соотношение (МФГ) и (КФА), в молях	Насыпной вес, г/мл	Статическая обменная ёмкость по 0.1 N растворам, мг-экв/г:					
		Cu2+	Zn2+	Ni2+	Cl-	NO2-	SO42-
2-аминопентандиовая кислота							
2:5:0,1	0.71	4.2	4.0	3.8	2.7	2.6	2.4
2:5:0,2	0.78	4.5	4.2	4.3	3.0	2.8	2.2
2:5:0,3	0.82	4.3	3.8	4.0	2.8	3.0	2.6
аминоянтарная кислота							
2:5:0,1	0.71	4.0	1.8	2.8	2.6	2.5	2.3

2:5:0,2	0.78	4.3	2.3	3.3	2.8	2.6	2.4
2:5:0,3	0.82	4.1	2.1	2.0	2.9	2.4	2.5

Из табличных данных видно, что с увеличением содержания количества формальдегида обменная емкость постепенно снижается. Это можно объяснить уменьшением радиуса пор ионитов, где появляются геометрические препятствия для диффузии ионов, а также уменьшением набухаемости. На основании проведенных исследований иониты с лучшими показателями получены при 2:5:0,2 соотношении карбамида, формальдегида и 2-аминопентандиовой кислоты, а также сорбент имеющий аминоянтартную кислоту соответственно.

Наряду с химическими методами анализа также проводили и физико-химические методы исследования. Для определения структуры полученных ионообменников с некоторыми d-металлами использовали ИК-спектроскопию.

ИК спектры полученного ионита МФА с некоторыми d-металлами содержат полосы в области 3319 см⁻¹ и соответствуют валентным колебаниям связанной группы -ОН. Появление полос в области 1663 см⁻¹ свидетельствует о производных мочевины RNH-CO-NHR, а в области 1635 см⁻¹ 2 группы -C=O в разных циклах, от 1489 см⁻¹ до 1456 см⁻¹ разрешенные резонансы групп -CH₂ и R-O-H, в области от 1386 до 1338 см⁻¹ мы наблюдаем первичные спирты, циклические эфиры эпоксисоединения на частоте 1242 см⁻¹ (рис.3.).

ИК спектры полученного ионита КФА с некоторыми d-металлами содержат полосы в области от 3327 см⁻¹ до 1622 см⁻¹ - это показывает наличие первичных амидов -CO-NH₂, валентные колебания в области 1388 см⁻¹ показывает наличие группы C(CH₃)₂, 1242 см⁻¹ свидетельствует о группе циклических эфиров эпоксисоединений, а в области 1029 см⁻¹ наличие содержания алифатических аминов. (рис.4.).

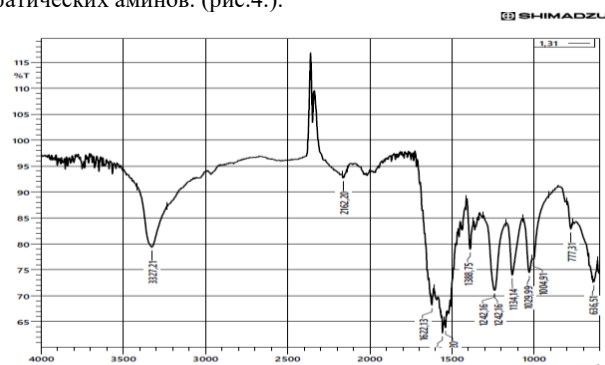


Рисунок 3. ИК спектр полученного сорбента МФА.

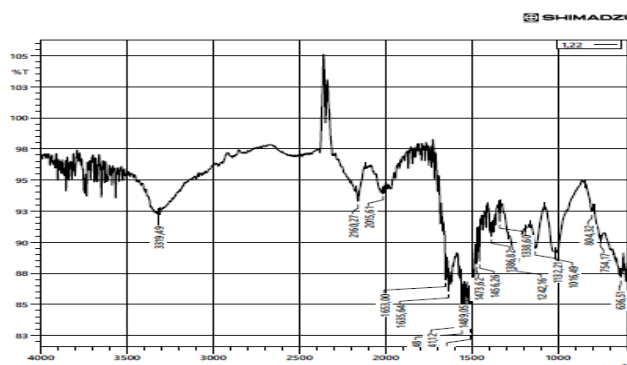


Рисунок 4. ИК спектр полученного сорбента КФА.

Исходя из проведенных исследований и полученных результатов формулу комплекс образующего ионита МФА и КФА с некоторыми d-металлами можно представить следующим образом (рис.5,6)

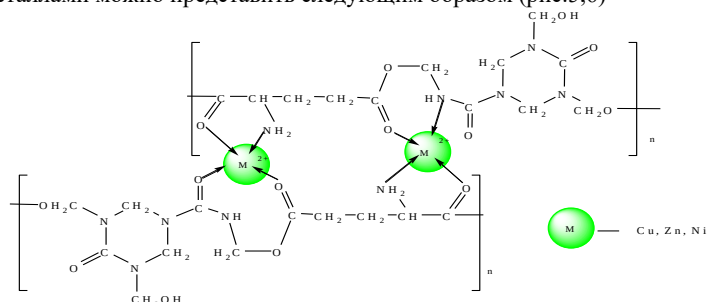


Рисунок 5. Комплекс МФА с некоторыми d-металлами.



Мавжуда ЭШКОБИЛОВА,
PhD, доцент
Самаркандский архитектурно-строительный институт
Хулкар СИДИКОВА,
Преподаватель,
Джизакский государственный педагогический институт
Эргашбой АБДУРАХМАНОВ,
Профессор Самаркандского государственного университета,
E-mail: ergash50@yandex.ru

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ГАЗОАНАЛИЗАТОРА ОКСИДА УГЛЕРОДА «ПГА-CO»

Аннотация

В работе разработан селективный полупроводниковый газоанализатор оксида углерода «ППГ-CO» предназначенный для автоматического мониторинга концентрации оксида углерода в газовых пробах. Газоанализатор выполнен как переносный (портативный) прибор в едином блоке. В состав разработанного газоанализатора оксида углерода «ППГ-CO» входит: селективный полупроводниковый сенсор, электронный усилитель сигнала и регистрирующие устройства. Электропитание газоанализатора осуществляется как от сети переменного тока с напряжением 220 В, так и от встроенного блока питания.

Ключевые слова: оксида углерода, газоанализатор, метрологические характеристики, диапазон измерения, основной абсолютной, относительной, приведенной, дополнительной погрешность, мониторинга концентрации оксида углерода.

METROLOGICAL CHARACTERISTICS OF THE SEMICONDUCTOR GAS ANALYZER OF CARBON OXIDE "PGA-CO"

Abstract

In the study, a selective semiconductor gas analyzer "PPG-CO" was developed for automatic control of the concentration of carbon monoxide in the gas samples. The gas analyzer is designed as a small-sized (portable) device integrated into a single block. The developed carbon monoxide gas analyzer PPG-CO includes: a selective semiconductor sensor, an electronic signal amplifier and a device that records the result. The power supply of the gas analyzer is provided from the 220 V mains and the voltage source installed in the device.

Key words: Carbon monoxide, gas analyzer, metrological properties, measurement range, basic absolute, relative, quoted, additional error, carbon monoxide concentration monitoring. Keywords. Carbon monoxide, gas analyzer, metrological properties, measurement range, basic absolute, relative, quoted, additional error, carbon monoxide concentration monitoring.

"YaGA-CO" UGLEROD OKSIDINI YARIMO'TKAZGICH GAZ ANALIZATORINING METROLOGIK XUSUSIYATLARI

Annotatsiya

Ishda gaz namunalarda uglerod oksidi kontsentratsiyasini avtomatik kuzatish uchun mo'ljallangan "YaGA-CO" uglerod oksidining selektiv yarimo'tkazgichli gaz analizatori ishlab chiqildi. Gaz analizatori bitta blokda ko'chma (portativ) qurilma sifatida ishlab chiqilgan. "YaGA-CO" uglerod oksidini aniqlash uchun ishlab chiqilgan gaz analizatorining tuzilishi quyidagilarni o'z ichiga oladi: selektiv yarimo'tkazgich sensori, elektron signal kuchaytirgichi va yozish moslamalari. Gazanalizatori ham 220 V o'zgaruvchan tok tarmog'idan, ham o'rnatilgan quvvat manbaidan quvvatlanadi.

Kalit so'zlar: uglerod oksidi, gazanalizator, metrologik tavsiflari, o'lchov diapazoni, asosiy xato, mutlaq xato, nisbiy xato, qo'shimcha xato, uglerod oksidi kontsentratsiyasini kuzatish.

Введение. Оксид углерода (угарный газ) опасен, так как не имеет запаха и вызывает отравление. Признаки отравления: головная боль и головокружение; одышка, сердцебиение, общая слабость, тошнота; в тяжелых случаях судороги, потеря сознания, кома. Токсическое действие оксида углерода основано на том, что он связывается с гемоглобином крови прочнее и в 200-300 раз быстрее, чем кислород, таким образом, блокируя процессы транспортировки кислорода и клеточного дыхания. Концентрация в воздухе более 0,1 % приводит к смерти в течение одного часа [1]. Угарный газ является побочным продуктом горения. Образуется при неполном сгорании топлива из-за нехватки кислорода. Предельно допустимая концентрация (ПДК) содержания оксида углерода (CO) в воздухе рабочей зоны - 20 мг/м³ [1]. Концентрации всего лишь в 1% достаточно для летального исхода в течение трех минут вдыхания. Именно поэтому CO называют невидимым убийцей. Для обеспечения безопасности работ на многих объектах, требуется постоянный аналитический контроль за содержанием CO. Задача измерения оксида углерода многопланова: она относится к комплексу задач оптимального управления процессами горения, и входит в комплекс задач контроля окружающей среды [2].

Целью данной работе является изучение метрологических и аналитических характеристик полупроводникового газоанализатора оксида углерода «ПГА-CO». Рассматриваются результаты разработки переносного (портативного)

полупроводникового газоанализатора для контроля содержания оксида углерода и изучения его метрологических характеристик.

Методика эксперимента. Одним из наиболее широко используемым методом определения горючих газов (в частности оксида углерода) является полупроводниковый метод. Принцип действия полупроводникового газоанализатора основан на изменении электропроводности полупроводникового газочувствительного слоя при химической адсорбции газов на поверхности его газочувствительного слоя. Это обстоятельство позволяет эффективно использовать их при контроле СО в различных объектах. А высокую чувствительность, селективность, быстрдействие и дешевизну полупроводниковых газовых датчиков следует рассматривать как основные их преимущества перед другими типами приборов контроля оксида углерода. Используемые в них физико-химические принципы детектирования сигналов сочетаются с современными микроэлектронными технологиями, что обуславливает низкую стоимость изделий при массовом производстве и высокие технические и энергосберегающие характеристики.

В качестве чувствительных полупроводниковых слоев обычно используют мелкодисперсные оксиды металлов (TiO₂, SnO₂, ZnO и др.) с легирующими добавками CdO, Fe₂O₃ и др. Благодаря структурной пористости формируемых материалов, достигаемой с помощью некоторых технологических приемов, их удельная поверхность – около 30 м² /г. Нагревателем служит резистивный слой, выполненный из инертных материалов (Pt, RuO₂, Au и др.) и электрически изолированный от полупроводникового слоя. Полученные нами результаты [3, 4] позволили разработать селективный полупроводниковый газоанализатор оксида углерода «ППГ-СО», предназначенный для автоматического мониторинга его концентрации в газо-воздушных пробах.

Газоанализатор выполнен как переносный прибор в едином блоке, где его электропитание осуществляется от встроенного блока питания. В состав разработанного газоанализатора оксида углерода «ППГ-СО» входит: ПП - первичный преобразователь (селективный полупроводниковый сенсор), ВП - вторичный преобразователь (электронный усилитель сигнала) и регистрирующие устройства. Некоторые технические характеристики созданных газоанализаторов оксида углерода ППГ-СО приведены в табл. 1.

Таблице 1. Некоторые технические характеристики газоанализаторов оксида углерода ППГ-СО

№п/п	Наименование параметра	«ППГ-СО 1 М»	«ППГ-СО 2 М»
1	Диапазон измерений	0-5000 мг/м ³	0-5,0 об. %
2	Точность	10 мг	0,01 %
3	Время установления показаний, с.	10	10
4	Время прогрева не более, мин.	10	10
5	Максим. потреб. мощность, Вт	0,1	0,1
6	Габаритные размеры, мм.	20x10x3	20x10x3
7	Масса не более, г.	200	200
8	Информация о содержании оксида углерода	В цифровом виде на индикаторе.	В цифровом виде на индикаторе.

Условия эксплуатации газоанализатора: - режим работы простой; средний коэффициент эксплуатации-0,25. Параметры окружающей среды: температура -25 - +50 0С; атмосферное давление 84,0-106,7 кПа (630-800) мм рт.ст.; производственные вибрации с частотой 5-25 Гц и амплитудой, не более 0,1 мм; отклонение напряжения питания переменного тока 220 В±10 %. Параметры анализируемой смеси на входе газоанализатора максимальная, а концентрация определенного компонента до 5,0 % об; температура -25 - +50 0С; расход анализируемой пробы 20 ± 2 л/ч; давление 84,0-106,7 кПа. Оценка метрологических характеристик разработанного газоанализатора «ППГ-СО 1М» проводилась согласно ГОСТу 52033-2003. Схема экспериментальной установки для изучения характеристик «ППГ-СО» представлена на рис . 1.

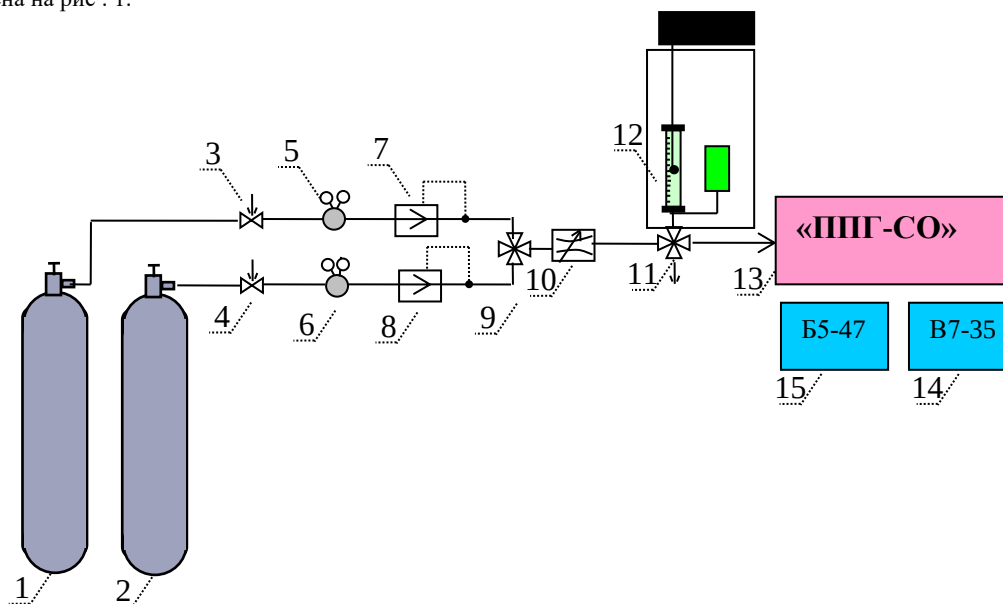


Рис . 1 . Схема экспериментальной установки для изучения характеристик «ППГ-СО». 1-баллон с воздухом, 2-баллон со стандартным газом, 3,4 и 10-регулятор расхода газа, 5 и 6 - манометр, 7 и 8-блок подготовки газа, 9 и 11-смеситель, 12-дозатор, 13-газоанализатор «ППГ-СО», 14- милливольтметр, 15- блок питания

Газоанализаторы подвергались испытаниям в диапазонах концентрации оксида углерода 0-5000 мг/м³ и 0-5,0 об.%, в лабораторных условиях и эксплуатационных режимах работ.

Проверка диапазона измерений и основных погрешностей газоанализатора «ППГ-СО». Проверка диапазона измерений газоанализаторов оксида углерода проводилась подачей на его вход смеси СО с воздухом в определенной последовательности. Эксперименты повторялись не менее 5 раз, результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Результаты зависимости сигнала газоанализатора «ППГ-СО» с диапазоном измерений 0-5000 мг/м³ и 0-5,0 об.%, от концентрации оксида углерода в смеси (n = 5, P = 0,95)

«ППГ-СО 1М»			«ППГ-СО 2М»		
Введено СО, мг/м ³	Найдено оксида углерода, мг/м ³		Введено оксида углерода, об.%	Найдено оксида углерода, об.%	
	$\bar{x} \pm \Delta x$	Sr·102		$\bar{x} \pm \Delta x$	Sr·102
5,0	5,1±0,2	2,15	0,10	0,11±0,01	2,22
25	25,3±0,5	1,07	0,20	0,18±0,01	1,68
125	126,0±1,1	0,91	0,40	0,43±0,02	1,04
250	254,1±2,4	1,02	0,50	0,51±0,02	0,76
375	376,4±5,1	0,83	0,60	0,63±0,03	0,89
500	496,5±4,6	0,63	0,70	0,73±0,01	1,01
750	756,3±6,3	0,49	0,80	0,82±0,03	0,98
1000	1011,3±8,2	0,87	0,90	0,94±0,02	1,21
1250	1252,9±10,7	0,87	1,00	1,06±0,03	1,73
2500	2510,2±9,5	0,75	1,50	1,52±0,01	1,11
3500	3509,4±11,0	0,61	2,00	2,07±0,02	0,95
4500	4493,7±13,2	0,68	2,50	2,55±0,03	0,22
5000	4989,6±12,5	0,54	5,00	4,96±0,04	

Как следует из данных, приведенных в таблице 2 разработанные газоанализаторы «ППГ-СО 1 М» и «ППГ-СО 2 М» в изученном интервале концентрации имеет прямолинейную зависимость сигнала от количества оксида углерода. В интервале концентрации 0-5000 мг/м³ и 0-5,00 об.%, значение Sr не превышает 0,021 и 0,022.

При определении основной погрешности газоанализаторов в качестве ПГС использовали смесь с аттестованной концентрацией паров оксида углерода в воздухе, которая подавалась в прибор со скоростью 20±2 л/ч.

Основная погрешность (Δ) определялась разностью между показаниями газоанализатора и истинными значениями концентрации, отнесенные к диапазону измерения по формуле :

$$\Delta = A_i - A_0 \quad (1),$$

где A_i - концентрация измеряемого компонента в проверяемой точке измерений, индуцируемая на индикаторе; A_0 - истинная концентрация измеряемого компонента в проверяемой точке измерения.

Основные приведенные погрешности ($\gamma_{пр}$) газоанализаторов «ППГ-СО 1М» и «ППГ-СО 2М» определяли по формуле:

$$\gamma_{пр} = A_1 - A_0 / C_k - C_n \quad (2),$$

где C_k - C_n начальный и конечный пределы измеренной концентрации определяемых компонентов газовых сред, мг/м³ (%). Значение $\gamma_{пр}$ находим на ПГС из трех показаний газоанализатора при подходе к точке поверки, начиная от меньших к большим значениям: средние арифметические величины 249 и 256 мг/м³. Далее из двух средних арифметических значений находим среднюю суммарную арифметическую величину, равную 252,5 и подставим в формулу: $\gamma_{пр} = (252,5 - 250) \cdot 100 / 2500 = 0,10$.

Таблица 3.

Результаты, полученные при поверке основной погрешности газоанализатора «ППГ-СО 1М» в диапазоне измеряемых концентраций 0-2500 мг/м³ (содержание оксида углерода в ПГС, мг/м³: №1-250, №3-1250, №5-2250, n = 5, P = 0,95)

Номер опыта	Показания прибора, мг/м ³					
	Номер ПГС					
	1	3	5	3	1	5
1	2	3	4	5	6	7
1	249	1246	2241	256	1264	2255
2	249	1246	2240	256	1259	2253
3	250	1247	2242	255	1261	2254
4	248	1247	2241	257	1265	2255
5	249	1249	2241	256	1261	2253
средн.	249	1247	2241	256	1262	2252
средн.	252,5	1254,5	2246,5			
Основ.абс. погр.Δ	2,5	4,5	3,5			
Основ.прив.погр.γ%	0,10	0,36	0,16			

Таблица 4. Результаты, определение основной погрешности «ППГ-СО 2М» в диапазоне измеряемых концентраций 0-2,50 об.% (n = 5, P = 0,95)

№ п/п	Введено оксида углерода, об.%	Найдено оксида углерода, об.%	Найденные значения		Допустимые по ГОСТу	
			Основ. абс. погр. (Δ)	Основ. прив. погр. (γ)	Основ. абс. погр. (Δ), об.%	Основ. прив. погр. (γ), %
1	0,25	0,24	0,01	0,2	±0,25	±5,0
2	0,50	0,49	0,01	0,2	±0,25	±5,0
3	0,75	0,73	0,02	0,4	±0,25	±5,0
4	1,00	1,02	0,02	0,4	±0,25	±5,0
6	1,50	1,52	0,02	0,4	±0,25	±5,0
8	2,00	2,02	0,02	0,4	±0,25	±5,0
10	2,50	2,48	0,02	0,4	±0,25	±5,0
11	3,00	2,97	0,03	0,6	±0,25	±5,0
12	3,50	3,54	0,04	0,8	±0,25	±5,0
13	4,00	4,06	0,06	1,2	±0,25	±5,0
14	4,50	4,46	0,04	0,8	±0,25	±5,0
15	5,00	4,94	0,06	1,2	±0,25	±5,0

Как следует из данных, приведенных в таблицах 3 и 4, найденные значения погрешности разработанных газоанализаторов намного меньше, чем допустимых по ГОСТу величин. Следовательно, разработанные газоанализаторы могут быть использованы при мониторинге содержания оксида углерода в различных по природе объектах.

Вариации показаний газоанализатора «ППГ-СО». Определение вариации показаний созданных «ППГ-СО» проводилось при трёхкратном пропускании парогазовой смеси через него в последовательности: № 1; 2; 3; 4 и 5. Эксперименты проводились при температуре 20 ± 5 °C и давлении 101,3 кПа, где использовалась смесь с содержанием оксида углерода 500, 1000, 1500 мг/м³ и 0,50, 1,00, 1,50 об.%. Вариации (В) показаний газоанализаторов определялись по формуле:

$$B = A_{\max} - A_{\min} \quad (3),$$

где В - вариация показаний; $A_{\max}$ и $A_{\min}$ соответственно наибольшее и наименьшее значения показаний газоанализаторов на одну и ту же газовую смесь. Газоанализатор считают выдержавшим испытание, если в каждой из точек проверки соблюдается неравенство: $B < B_g$ (B_g - допускаемая вариация сигнала). Допускаемое значение вариаций выходного сигнала (показаний) прибора по ГОСТу 13320-81 не более 50 % от основной погрешности. Полученные результаты вариаций выходных сигналов «ППГ-СО 1М» представлены в таблице 5.

Таблица 5. Результаты определения вариации сигнала газоанализатора «ППГ-СО 1 М» (n = 5, P = 0,95)

Содержание СО в смеси, мг/м3(об.%)	Найдено оксида углерода — ($\bar{x} \pm \Delta x$), об.%		Осн.абс. погрешность (Δ)	Вариация
	Amax	Amin		
Cco-мг/м3				
500	506±4	497±5	6	9
2500	2511±5	2498±3	11	13
5000	5017±7	4989±8	17	28
Cco-об.%				
0,50	0,52±0,02	0,48±0,02	0,2	0,04
1,00	1,03±0,03	0,94±0,03	0,6	0,09
1,50	1,54±0,03	1,46±0,03	0,4	0,08
2,50	2,56±0,05	2,45±0,04	0,6	0,11
5,00	5,10±0,08	4,93±0,05	0,10	0,17

Из полученных нами экспериментальных данных (табл.5) следует, что найденные значения вариаций анализатора оксида углерода, не превышают 0,5 долей основной приведенной погрешности на каждом из диапазонов измерений, что свидетельствует о пригодности созданного газоанализатора. Таким образом, найденные значения погрешностей и вариации аналитического сигнала не превышают допустимые пределы необходимых параметров, установленных при нормальных условиях работы прибора согласно ГОСТу 13320-81.

Проверка дополнительной погрешности «ППГ-СО», обусловленной изменением температуры окружающей среды. Проверку дополнительной погрешности газоанализаторов «ППГ-СО 1М» и «ППГ-СО 2М», обусловленной изменением температуры окружающей среды, проводили в диапазоне -20 - +50 °C. В опытах использовали ГС с содержанием оксида углерода в смеси 500, 1500, 2450 мг/м³ и 0,50, 1,00, 2,40 % об. Последовательность установления температуры в камере +20 °C (оптимальная температура, установленная при определении основной погрешности): -20, -10, 0, 25, 30, 40 и 50 °C. При каждой температуре прибор выдерживали 1 час, после чего подавали ПГС и снимали показания прибора. Испытания проводили не менее 5 раз. Влияние температуры газовой среды для каждой точки на дополнительную погрешность (γ_{доп}) газоанализатора определяли по формуле: $\gamma_{\text{доп}} = \gamma_{\text{осн.}} - \gamma_{\text{норм}}$ (5.5), где $\gamma_{\text{норм.}}$

основная погрешность по градуировочной характеристике; $\gamma_{\text{осн.}}$ - основная погрешность газоанализатора для каждого измерения. Результаты определения дополнительной погрешности газоанализатора, обусловленной изменением температуры окружающей среды, представлены в таблицах 6.

Таблица 6. Результаты установлению дополнительных погрешностей «ППГ-СО 1М» и «ППГ-СО 2М» от температуры газовой среды в интервале -20 - +50 0С (n = 5, P = 0,95)

Температура, 0C	Найдено оксида углерода, мг/м3 (об.%)			Основ. абс. погр.(Δ),об.%	Дополнительная погрешность, %	Доп. погреш. по ГОСТу, %
	$\bar{x} \pm \Delta x$	S	Sr-102			
Соксида углерода-500 мг/м3						
+20	503±4	3,22	0,64	3		±7,5
- 20	496±6	4,82	0,97	4	1	±7,5
-10	505±4	3,22	0,64	5	2	±7,5
0	506±7	5,63	1,11	6	3	±7,5
+25	505±5	4,02	0,8	5	2	±7,5
+30	496±4	3,22	0,65	4	1	±7,5
+40	497±6	4,82	0,97	3	6	±7,5
+50	506±8	6,43	1,27	6	3	±7,5
Соксида углерода -0,50 об. %.						
+20	0,51±0,01	0,01	1,6	0,01		±7,5
- 20	0,52±0,01	0,01	1,5	0,02	0,01	±7,5
-10	0,52±0,02	0,02	3,1	0,02	0,01	±7,5
0	0,53±0,02	0,02	3,0	0,03	0,02	±7,5
+25	0,48±0,01	0,01	1,7	0,02	0,01	±7,5
+30	0,53±0,3	0,03	2,6	0,03	0,02	±7,5
+40	0,52±0,02	0,02	3,1	0,02	0,01	±7,5
+50	0,47±0,03	0,02	2,9	0,03	0,02	±7,5

Из данных, приведенных в таблицах следует, что дополнительных погрешностей газоанализатора «ППГ-СО 2М» от изменения температуры газовой среды не более 1,0 %, причем во всех случаях намного меньше, чем основная погрешность самого прибора.

Влияние давления на погрешность газоанализатора «ППГ-СО» при определении оксида углерода. Испытания воздействия давления на работу газоанализатора проводились в интервале 600-900 мм.рт.ст. Для определения влияния этого фактора на работу «ППГ-СО 1М» и устанавливали давление в его камере, где были подобраны оптимальные условия испытания. После первичной стабилизации устанавливали основную погрешность при нормальных условиях испытаний прибора. Давление в камере плавно доводили до 600 мм рт.ст. (кПа) и через один час записывали показания прибора при пропускании стандартной смеси с содержанием оксида углерода 250, 1000, 2250 мг/м3 и 0,35; 0,65; 2,25 об.%. Аналогичные эксперименты проводили для каждой величины давления. Результаты проведенных экспериментов по определению дополнительной погрешности «ППГ-СО 2М» за счет изменения давления в диапазоне от 600 до 900 мг/м3 представлены в таблицах 7.

Таблица 7. Результаты установлению дополнительных погрешностей «ППГ-СО 1М» и «ППГ-СО 2М» от давления газовой среды в интервале 600-900 (n=5, P=0,95)

Давление, мм рт.ст	Найдено оксида углерода, мг/м3 (об.%)			Основ.абс. погр.(Δ), об.%	Дополнительная погрешность,%	Доп. погр. по ГОСТу,%
	$\bar{x} \pm \Delta x$	S	Sr-102			
Соксида углерода-500 мг/м3						
760	503±3	2,4	0,48	3		±7,5
600	506±3	2,4	0,48	6	3	±7,5
650	505±5	3,6	1,11	5	2	±7,5
700	501±4	3,2	0,64	1	2	±7,5
750	495±3	2,4	0,49	5	2	±7,5
800	498±3	2,4	0,48	2	1	±7,5
850	498±6	4,8	0,97	3	2	±7,5
900	505±5	4,0	0,8	5	2	±7,5
Соксида углерода -0,50 об. %.						
+20	0,51±0,01	0,01	0,8	0,01		±7,5
760	0,53±0,02	0,02	1,6	0,03	0,02	±7,5
600	0,55±0,02	0,02	1,6	0,05	0,04	±7,5
650	0,53±0,03	0,03	2,4	0,03	0,02	±7,5
700	0,54±0,01	0,01	0,8	0,04	0,03	±7,5

750	0,53±0,02	0,02	1,6	0,03	0,02	±7,5
800	0,52±0,02	0,02	1,6	0,02	0,01	±7,5
850	0,54±0,01	0,01	0,8	0,04	0,03	±7,5

максимальная дополнительная погрешность наблюдается при 650 мм рт.ст. и равна 0,05 % (табл.7).

Результаты изучения влияния влагосодержания газовой смеси на аналитический сигнал «ППГ-СО». Эксперименты по изучению влияния влажности проводили по следующей последовательности: прибор помещали в камеру влажности, в которой заблаговременно устанавливали нормальные условия испытаний. После начальной стабилизации определяли основную погрешность газоанализатора для ПГС с содержанием оксида углерода 1250 мг/м³ и 1,75 об.%. Через час устанавливали погрешность самого прибора, подавая ГС на вход газоанализатора через три склянки Тищенко, соединенные между собой последовательно, заполненные дистиллированной водой, обеспечивающие увлажнение ГС до 95 %. Выключив газоанализатор, устанавливали нормальные условия его работы, стабилизировали в течение 2 час, после чего включали прибор и определяли основную погрешность при нормальных эксплуатационных условиях испытания.

Таблица 8. Результаты определения зависимости сигнала газоанализатора «ППГ-СО 2М» от изменения напряжения питания прибора (n = 5, P = 0,95)

Напряжение питания, В	Найдено оксида углерода, мг/м3 (об.%)					
	ССО -0,50 об.%			ССО -2,50 об.%		
	$\bar{x} \pm \Delta x$	S	Sr ·102	$\bar{x} \pm \Delta x$	S	Sr ·102
	Питание от постоянного тока. ППС-CO 1М, Cco					
ППГ-CO 2М						
187	0,52±0,4	0,332	1,28	2,53±1,8	1,417	1,13
220	0,56±0,3	0,221	0,92	2,52±1,1	0,881	0,72
242	0,54±0,5	0,423	1,53	2,53±0,8	0,642	0,54

Изменение значения Sr102 в изученном интервале напряжения не превышает 1,6. Результаты опытов, приведенные в таблице 10 показывают, что дополнительная погрешность газоанализатора в исследованном интервале влажности составляет 0,35 %, т.е. удовлетворяет требованиям ГОСТа3320-81.

Результаты определения зависимости аналитического сигнала газоанализатора «ППГ-СО» от напряжения сети его питания. Зависимость сигнала «ППГ-СО 1 М» от изменения напряжения питания прибора изучали при значениях переменного напряжения питания 187, 220, 242 В и от напряжения постоянного тока 10,5, 12,0, 13,5 В. Полученные при этом результаты приведены в таблице 9.

Таблица 9. Результаты определения зависимости сигнала газоанализатора «ППГ-СО» от изменения напряжения питания прибора (n = 5, P = 0,95)

Напряжение питания, В	Найдено оксида углерода, мг/м ³ (об.%)					
	ССО -0,50 об.%			ССО -2,50 об.%		
	$\bar{x} \pm \Delta x$	S	Sr · 102	$\bar{x} \pm \Delta x$	S	Sr · 102
	Питание от постоянного тока. ППС-СО 1М, Ссо					
187	0,52±0,4	0,332	1,28	2,53±1,8	1,417	1,13
220	0,56±0,3	0,221	0,92	2,52±1,1	0,881	0,72
242	0,54±0,5	0,423	1,53	2,53±0,8	0,642	0,54

Изменение значения Sr102 в изученном интервале напряжения не превышает 1,6. Как следует из данных, приведенных в таблице 9 в изученном интервале напряжения питания не оказывают существенного влияния на сигнал газоанализатора «ППГ-СО 1М». Изменение значения Sr в изученном интервале напряжения не превышает 0,02.

Устойчивость прибора к перегрузкам по концентрации. Проверка устойчивости газоанализатора оксида углерода к перегрузкам его концентрации проводилась при содержании оксида углерода в смеси 7500 мг/м³ и 6,50 об.%. В качестве контрольной смеси 750 мг/м³ и 1500 мг/м³ (для ППС-СО 1М) 1,25 и 2,50 об.%(для ППС-СО 2М), при такой концентрации были сравнены выходные сигналы ППГ-СО до и после воздействия перегрузочной смеси. Время воздействия перегрузочной смеси-20 мин.

Время восстановления нормальной работы газоанализатора «ППГ-СО» определялось по его выходному сигналу в зону основной погрешности. Результаты проведенных экспериментов показали, что разработанный газоанализатор оксида углерода в изученном интервале концентрации выдерживает перегрузки по испытываемым параметрам (таблица 10.).

Таблица 10. Результаты проверки устойчивости «ППГ-СО» к перегрузкам по концентрациям (n=5, P=0,95)

№ п/п	Концентрация оксида углерода в смеси.	Выходной сигнал газоанализатора до и после возд. перегрузки, мг/м3 (об.%)		Основ. абсол. погреш- ность	основ. привед.погреш. %
		до возд. перегрузки	после возд. перегрузки		
«ППГ-CO 1М»					
1	Cco=750 мг/м3	756±5	762±5	6	0,12
2	Cco=1500 мг/м3	1494±9	1204±6	10	0,20

«ППГ-СО 2М»					
3	Cco1,25 об.%	1,23±0,02	1,18±0,01	0,01	0,20
4	Cco=2,50 об.%	2,48±0,02	2,61±0,03	0,03	0,6

Значение приведенной погрешности «ПГ-СО» при воздействии перегрузочной концентрации на работу прибора не превышает 0,6 %.

Стабильность выходных сигналов «ППГ-СО» во времени. Проверка стабильности выходных сигналов газоанализатора в течение 1000 часового испытания проводилась при температуре 20±5 °С и давлении 92-101,3 кПа.

В опытах использовали газовые смеси с содержанием оксида углерода 500 мг/м³ и 2,70 об.%. Полученные результаты стабильности выходных сигналов «ППГ-СО» представлены в таблице 11.

Таблице 11. Результаты стабильности выходных сигналов «ППГ-СО»

№ п/п	Время, час	Найдено оксида углерода, мг/м ³					
		«ППГ-СО 1 М» Соксида углерода= 500 мг/м ³			«ППГ-СО 2М» Соксида углерода= 2,70 об.%		
		$\bar{x} \pm \Delta x$	S	Sr · 102	$\bar{x} \pm \Delta x$	S	Sr · 102
1	1	507±5	4,02	0,8	2,72±0,03	0,024	0,9
3	24	509±4	3,22	0,6	2,69±0,07	0,056	2,1
5	48	504±6	4,82	1	2,72±0,01	0,008	0,3
7	240	511±2	1,61	0,3	2,71±0,03	0,024	0,9
9	480	508±6	4,82	0,9	2,72±0,08	0,064	2,4
11	960	511±7	5,63	1,1	2,73±0,06	0,048	1,8
13	1000	509±6	4,82	0,9	2,73±0,03	0,024	0,9

Как следует из полученных данных, сигнал газоанализатора в изученном интервале времени сохраняется стабильно во всём диапазоне изменения концентрации оксида углерода в воздухе.

Суммарная дополнительная погрешность, характеризующая совокупностью значений погрешностей в зависимости от влияния различных факторов, определялась по формуле:

$$\gamma_{\text{дон}} = \pm \sqrt{\gamma_{1\text{дон}}^2 + \gamma_{2\text{дон}}^2 + \gamma_{\text{пдон}}^2} \quad (6),$$

где $\gamma_{21\text{дон}}$; $\gamma_{22\text{дон}}$; $\gamma_{23\text{дон}}$ -значения дополнительных погрешностей, полученных при изменении влияющих факторов.

Согласно ГОСТу 13320-81 предельно допустимое значение суммарной дополнительной погрешности не должно превышать удвоенного значения предела допустимой основной погрешности. Суммарная дополнительная погрешность газоанализатора за счет изменения температуры, влажности и давления газовой среды во всех случаях составляла не более ±1,5 %.

Закключение. Таким образом, полученные нами результаты позволили разработать селективный полупроводниковый газоанализатор оксида углерода «ППГ-СО» предназначенный для автоматического мониторинга концентрации оксида углерода в газовых пробах. Газоанализатор выполнен как переносный (портативный) прибор в едином блоке. В состав разработанного газоанализатора оксида углерода «ППГ-СО» входит: селективный полупроводниковый сенсор, электронный усилитель сигнала и регистрирующие устройства. Электропитание газоанализатора осуществляется как от сети переменного тока с напряжением 220 В, так и от встроенного блока питания с напряжением постоянного тока 12 В.

Оценка метрологических характеристик разработанного газоанализатора «ППГ-СО 1М» проводилась согласно ГОСТу 52033-2003. В ходе проведения эксперимента были определены: диапазоны измерения; основной абсолютной, относительной, приведенной и дополнительной погрешностей при изменении параметров окружающей среды (температуры, давления, влажности, угла наклона, транспортных трясок, механических ударов и др.). Установлено, что в диапазонах концентрации оксида углерода 0-2500 мг/м³ и 0-2,50 об.%, зависимость сигнала от количества оксида углерода имеет прямолинейный характер. Найденные значения основной абсолютной и приведенной погрешностей разработанных газоанализаторов намного меньше, чем допустимых их значений по ГОСТу. Следовательно, разработанные газоанализаторы могут быть использованы для мониторинга содержания оксида углерода в различных по природе объектах. Результаты определения дополнительной погрешности газоанализатора, обусловленной изменением температуры окружающей среды, равной 0,7 % и во всех случаях намного меньше, чем основная погрешность самого прибора.

Суммарная дополнительная погрешность газоанализатора за счет изменения температуры, влажности и давления газовой среды во всех случаях составляла не более ±1,5 %. Проверка устойчивости газоанализатора оксида углерода к перегрузкам концентрации оксида углерода проводилась при содержании оксида углерода в смеси 3500 мг/м³ и 3,50 об.%.

Эксперименты показали, что разработанный газоанализатор оксида углерода в изученном интервале концентрации выдерживает перегрузки по концентрации, а также его сигнал в изученном интервале времени сохраняется стабильно во всём диапазоне изменения концентрации оксида углерода в воздухе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Оксид углерода (CO), его воздействие на человека и приборы, контролирующие его содержание в воздухе// ГАЗОАНАЛИТИКА.РФ, 2021- Оксид углерода (CO) - газоанализаторы, gaz-rf@mail.ru. Дата обращения 14.09.20

2. В. Антоненко, А.Васильев, и. Олихов. Раннее обнаружение пожара. Полупроводниковые газовые сенсоры //ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес 4/2001. С.48-51.
3. Ergashboy Abdurakhmanov, Khulkar Sidikova Gulomovna, Ilkhom Abdurakhmanov Ergashboyevich, Nargiza Muminova Isatullayevna. Elaboration And Investigation Of Metrological Characteristics Of SemiConductor Sensor Of Methane // International Journal of Advanced Science and Technology Vol. 29, No. 7, (2020), pp. 2058-2065
4. Sultanov Marat Mirzaevich, Abdurakhmanov Ergashboy & Isomiddinov Zhavokhir Kamariddinovich. Studying the Influence of External Parameters on the Error of the Thermocatalytic Analyzer of Carbon Monoxide //International Journal of Mechanical and Production Engineering Research and Development (IJMPERD) Vol. 10, Issue 4, Jun 2020, 11493-11496