UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

Научный журнал
Издается ежемесячно с ноября 2013 года
Является печатной версией сетевого журнала
Universum: химия и биология

Выпуск: 8(62)

Август 2019

Москва
2019

УДК 54+57
ББК 24+28
U55

Главный редактор:

Козьминых Владислав Олегович, д-р хим. наук;

Члены редакционной коллегии:

Аронбаев Сергей Дмитриевич, д-р хим. наук;

Безрядин Сергей Геннадьевич, канд. хим. наук;

Борисов Иван Михайлович, д-р хим. наук;

Винокурова Наталья Владимировна – канд. биол. наук;

Гусев Николай Федорович, д-р биол. наук;

Ердаков Лев Николаевич, д-р биол. наук;

Козьминых Елена Николаевна, канд. хим. наук, д-р фарм. наук;

Кунавина Елена Александровна, канд. хим. наук;

Ларионов Максим Викторович, д-р биол. наук;

Левенец Татьяна Васильевна, канд. хим. наук;

Муковоз Пётр Петрович, канд. хим. наук;

Саттаров Венер Нуруллович, д-р биол. наук;

Сулеймен Ерлан Мэлсулы, канд. хим. наук, PhD;

Ткачева Татьяна Александровна, канд. хим. наук;

Харченко Виктория Евгеньевна, канд. биол. наук;

U55 Universum: химия и биология: научный журнал. – № 8(62). М., Изд. «МЦНО», 2019. – 68 с. – Электрон. версия печ. публ. – <http://7universum.com/ru/nature/archive/category/8-62>

ISSN (печ.версии): 2500-1280

ISSN (эл.версии): 2311-5459

DOI: 10.32743/UniChem.2019.62.8

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 24+28

© ООО «МЦНО», 2019 г.

Содержание	
Биологические науки	5
Общая биология	5
Микробиология	5
ПОЛУЧЕНИЕ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ПЛОДОВ PRUNUS DOMESTICA L. И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТИ	5
Махмудов Сардор Джалилович Джураева Рохила Назаровна Турабоев Шухрат Махмадалиевич Бекназарова Нурия Сейтбаевна Атамуратов Фарход Насриддинович Абрекова Наджие Наримановна Сагдуллаев Баходир Тахирович	
ФИЗИОЛОГИЯ	10
АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	10
Абдуллаева Гулбохор Толибжановна Гайибов Улугбек Гаппаржанович Абдуллаева Муборак Махмусовна Абдуллажанова Нодира Гуломжановна Асраров Музаффар Исламович Назаров Камолжон Комилжанович	
Химические науки	15
Аналитическая химия	15
ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СОВРЕМЕННОМ ЭЛЕКТРОАНАЛИЗЕ	15
Исакова Дильноза Нармаева Гавхар Зарифовна Аронбаев Сергей Дмитриевич Аронбаев Дмитрий Маркизлович	
ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ЭКСТРАКЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА (III) НЕПОСРЕДСТВЕННО В ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗЕ	22
Турабджанов Садритдин Махаматдинович Рахимова Латофат Собиржоновна Отакузиева Вазира Усманжоновна Каюмова Ирода Комоловна Понамарёва Татьяна Владимировна Гиясов Анвар Шарипович	
Биоорганическая химия	29
КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭКСТРАКТОВ RAPHANUS SATIVUS L. ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО В УЗБЕКИСТАНЕ	29
Абдуллаев Шавкат Вохидович Маматкулова Сурайё Абдусаматовна Назаров Отабек Мамадалиевич	
Неорганическая химия	32
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛ МЕТАНОЛА С АКТИВНЫМИ ЦЕНТРАМИ И КАНАЛАМИ ЦЕОЛИТА (NH ₄) _{1,35} ZSM-5	32
Кулдашева Шахноза Абдулазизовна Абдулхаев Толибжон Долимжонович Якубов Йулдош Юсуфбекович	
ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ CaCO ₃ С ФЛОТООТХОДАМИ ГОРНООБОГАТИТЕЛЬНЫХ ПРОИЗВОДСТВ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ	37
Нимчик Алексей Григорьевич Усманов Хикматулла Лутфулаевич Кадирова Зулейха Раимовна	

Органическая химия	41
СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КОЛХАМИНА И АМИНОКОЛХАМИНА С ПРОПАРГИЛОВЫМ ЭФИРОМ α -ФЕНИЛ- β -ЦИАН АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ Аликулов Рустам Валиевич Маулянов Салихжан Алимжанович Чориев Одил Эргашевич Суюнов Жаббор Рузибоевич Нуралиев Гайрат Тураевич	41
ОТХОДЫ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ТРАВ ACONITUM L. И THERMOPSIS ALTERNIFLORA, КАК ВТОРИЧНОЕ СЫРЬЁ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ Йулдашев Шокир Уринович Аскарлов Ибрагим Рахманович Мамарахмонов Мухаматдин Хомидович	45
ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОТХОДОВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ТРАВ ACONITUM L И THERMOPSIS ALTERNIFLORA Йулдашев Шокир Уринович Аскарлов Ибрагим Рахманович Мамарахмонов Мухаматдин Хомидович	48
СИНТЕЗ АКРИЛОИЛМОЧЕВИНЫ ИЗ АЦЕТИЛМОЧЕВИНЫ И ФОРМАЛЬДЕГИДА Тождинов Машхурбек Баходирович Джалилов Абдулахат Турапович Каримов Масъуд Убайдулла угли Ширинов Шавкат Давлатович	51
ПРИМЕНЕНИЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ПРИРОДНОГО И ВТОРИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ПРИ ОЧИСТКЕ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ Сафаев Махмуд Махаммадзахидович Понамарева Татьяна Владимировна Каюмова Ирода Комоловна Эгамова Дилрабо Карамоновна Эшмухамедов Мурод Азимович	54
Химия твердого тела	59
ЛЕГИРОВАНИЕ ТВЕРДОГО СПЛАВА ВК-6 КАРБИДОМ ВАНАДИЯ Рузиев Улугбек Нематович Гуро Виталий Павлович Сафаров Ёдгоржон Тойирович Расулова Ситора Нормуратовна	59
СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ТВЕРДОГО СПЛАВА ВК-6, ЛЕГИРОВАННОГО ВАНАДИЕМ И РЕНИЕМ Рузиев Улугбек Нематович Гуро Виталий Павлович Сафаров Ёдгоржон Тойирович Расулова Ситора Нормуратовна	63

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ**ОБЩАЯ БИОЛОГИЯ****МИКРОБИОЛОГИЯ****ПОЛУЧЕНИЕ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ПЛОДОВ PRUNUS DOMESTICA L.
И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТИ****Махмудов Сардор Джалилович**

базовый докторант (1к PhD) института биоорганической химии Академии наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: s_telecom@mail.ru

Джураева Рохила Назаровна

канд. биол. наук, старший научный сотрудник института микробиологии АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: roxila-14@mail.ru

Турабоев Шухрат Махмадалиевич

базовый докторант (3к PhD) института биоорганической химии АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: shuh_fmi@mail.ru

Бекназарова Нурия Сейтбаевна

младший научный сотрудник института биоорганической химии АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: princessa_nury@mail.ru

Атамуратов Фарход Насриддинович

младший научный сотрудник института биоорганической химии АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: farhod_farm@mail.ru

Абрекова Наджие Наримановна

младший научный сотрудник института биоорганической химии АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: abrekova-bio@mail.ru

Сагдуллаев Баходир Тахирович

докт. техн. наук, ведущий научный сотрудник института биоорганической химии АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: bsagdullaev@gmail.ru

**OBTAINING PECTIN SUBSTANCES FROM FRUITS OF PRUNUS DOMESTICA L.
AND DETERMINATION OF THEIR ANTIMICROBIAL ACTIVITY****Sardor Makhmudov**

basic doctoral student (1k PhD) of the Institute of Bioorganic Chemistry
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Rohila Dzhuraeva*cand. biol. sc., senior researcher, Institute of Microbiology,
Academy of Sciences of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***Shukhrat Turaboev***basic Doctoral Candidate (3k PhD), Institute of Bioorganic Chemistry,
Academy of Sciences of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***Nuria Beknazarova***junior Researcher, Institute of Bioorganic Chemistry,
Academy of Sciences of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***Farhod Atamuratov***junior Researcher, Institute of Bioorganic Chemistry,
Academy of Sciences of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***Nadzhie Abrekova***junior Researcher, Institute of Bioorganic Chemistry,
Academy of Sciences of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***Bakhodir Sagdullaev***dr. tech. sc., leading researcher, Institute of Bioorganic Chemistry,
Academy of Sciences of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Получены пектиновые вещества из растения *Prunus domestica* L., произрастающего в Республике Узбекистан. Изучены параметры экстракции пектиновых веществ из плодов *Prunus domestica* L. Определена антимикробная активность целевого продукта.

ABSTRACT

Pectin substances were obtained from the plant *Prunus domestica* L., which grows in the Republic of Uzbekistan. The parameters of extraction of pectic substances from the fruit of *Prunus domestica* L. were determined. The antimicrobial activity of the target product was determined.

Ключевые слова: пектиновые вещества, экстракция, *Prunus domestica* L., антимикробная активность.

Keywords: pectin substances, extraction, antimicrobial activity.

Пектины – растворимые пищевые волокна, биополимеры, входящих состав клеточных стенок, срединных пластинок и цитоплазмы растительных клеток. Они присутствуют практически во всех фруктах и овощах. Являясь структурным элементом тканей, пектины обеспечивают в растениях целостность и стабилизацию тканей клеток [1].

Пектиновые вещества содержатся во всех высших цветковых растениях, они вместе с другими компонентами клеточной стенки определяют прочность и растяжимость клеточных стенок, тургор, устойчивость растения к засухе и к низким температурам, обеспечивают водно-солевой обмен, характеризуются высокой гелеобразующей способностью, играют важную роль в питании человека как компоненты «пищевых волокон», обладают широким спектром физиологической активности [2].

Исследования последних лет доказали пектино-содержащих продуктов в рационе лечебного питания для детоксикации от продуктов радиационного распада, солей тяжелых металлов (свинец, ртуть, цинк, кобальт, молибден и др) [3, 4]. Молекула пектина связывает радионуклиды и соли тяжелых металлов в кишечнике человека и препятствует их всасыванию вследствие большой молекулярной массы полученных соединений. Таким образом, организм человека получает огромную помощь при избавлении от токсичных и ядовитых веществ [4].

В мазях для ран природные пектины проявляют кровоостанавливающее и заживляющие свойства. Пектины регулируют содержание глюкозы в крови и снижают содержание холестерина в организме человека. Использование пектина для капсулирования ле-

карственных препаратов обеспечивает щадящий режим их всасывания в желудочно-кишечном тракте [5].

Широкое применение пектинов в пищевой, медицинской и фармацевтической промышленности делает необходимой оценку биологических эффектов этой группы соединений. К числу таких эффектов несомненно относится антимикробная активность пектиновых веществ [6].

Одним из источников получения пектиновых веществ в Среднеазиатском регионе может быть плодово-ягодное сырье, такое как плоды растения *Prunus domestica* L.

Связи с вышесказанным, целью данной работы было получение пектиновых веществ из плодов растения *Prunus domestica* L., произрастающего в Узбекистане и определение антимикробной активности.

При подборе оптимальных условий для извлечения пектиновых веществ мы изучали влияние температуры, величины гидро модуля и динамики на процесс экстракции. По литературным данным, мы выяснили, что раствор аммония оксалата 5 % и щавелевой кислоты 5 % в соотношении 1:1 являются самым оптимальным экстрагентом для извлечения пектиновых веществ [7, 8, 9].

Исследование влияния температуры на выход пектиновых веществ при экстракции плодов *Prunus domestica* L. осуществляли при температурах 20-30°C, 35-45°C и выше 50°C в течение 2 ч. Из полученных данных (рисунок 1) видно, что влияние температуры на выход пектиновых веществ не оказывает особого влияния.

Рисунок 1. Влияние температуры на выход пектиновых веществ

При определении оптимального гидро модуля при извлечении пектиновых веществ в процессе экстракции с одним контактом фаз, была проведена при следующих соотношениях: 1:1, 1:2; 1:3, 1:4, 1:5 с учетом коэффициента влагопоглощения.

При однократной экстракции наибольший выход экстрактивных и пектиновых веществ наблюдается при гидро модуле 1:5. Известно, что при многократной экстракции меньшим количеством экстрагента можно добиться более полного истощения сырья. С учетом этого мы провели двукратную экстракцию

плодов при соотношении 1:2 и 1:1 (общее соотношение 1:3) и получили из 0,5 кг сырья 1,7 грамм пектиновых веществ.

При исследовании динамики экстракции для выделения пектиновых веществ в экспериментах установили время, необходимое для наиболее полного истощения сырья при двух контактах фаз. В процессе экстракции по истечению заданного времени из экстрактора брали пробу и анализировали на содержание в ней количества извлеченных пектиновых веществ. По полученным результатам, нами было установлено, что для достижения равновесной концентрации пектиновых веществ при первом и втором контактах фаз требуется 2 ч.

На рисунке 2 представлены кривые экстракции, представляющие собой типичные изотермы, стремящиеся к равновесию.

Рисунок 2. Кривые экстракции пектиновых веществ

Для определения антимикробного потенциала пектиновых веществ полученных из плодов *Prunus domestica* L. использовались тест-бактерии из коллекции культур микроорганизмов Института микробиологии АН РУз (*Bacillus subtilis* 5, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans*).

Влияние веществ на неспоровые тест-культуры определяли в экспоненциальной фазе роста (через 36-42 ч), на споровые - на стадии спорообразования (через 48-72 ч). Оценку антагонистической активности осуществляли на 3-5е сутки инкубации по диаметру стерильных зон в бактериальном газоне, образующихся вокруг лунок [10, 11].

Влияние веществ на неспоровые тест-культуры определяли в экспоненциальной фазе роста (через 36-42 ч), на споровые - на стадии спорообразования (через 48-72 ч). Оценку антагонистической активности осуществляли на 3-5е сутки инкубации по диаметру стерильных зон в бактериальном газоне, образующихся вокруг лунок [10, 11].

Контролем служил препарат «Рутан», разработанный в Институте биоорганической химии имени

академика А. С. Садыкова АН РУз на основе растения *Rhus coriaria*. Опыты проводились в 2-х повторностях.

Изучение антимикробной активности данных растительных веществ по отношению к тест-культурам показало определенную антагонистическую и бактериостатическую активность (таблица 1 и рисунок 3, 4).

Рисунок 3. Антимикробная активность пектиновых веществ из плодов *Prunus domestica* L. к следующим тест-культурам: а – *Bacillus subtilis*; б – *Escherichia coli*;

Рисунок 4. Антимикробная активность пектиновых веществ из плодов *Prunus domestica* L. к следующим тест-культурам: в – *Pseudomonas aeruginosa* г- *Staphylococcus aureus*;

Таблица 1.

Результаты антимикробного действия пектиновых веществ, полученных из плодов *Prunus domestica* L. на условно-патогенных штаммов (3-5 сутки)

Условно-патогенный микроорганизм	Контроль (препарат «Рутан»)	Пектиновые вещества
<i>Bacillus subtilis</i>	28,0	0
<i>Escherichia coli</i>	25,0	0
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	28,0	10,0
<i>Staphylococcus aureus</i>	30,0	12,0
<i>Candida albicans</i>	11,0	0

Примечание: «0» - не обнаружено.

В результате проведенных исследований установлено, что пектиновые вещества способны в определенной степени подавлять рост и развитие условно-патогенных микроорганизмов (зона подавления роста патогена составляла 10-12 мм). При этом по отношению к *Pseudomonas aeruginosa* зона лизиса составляла 10 мм, к *Staphylococcus aureus* – 12 мм. А

по отношению к тест-культурам *Bacillus subtilis* 5, *Escherichia coli*, *Candida albicans* зона лизиса не наблюдалось. Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что пектиновые вещества из плодов *Prunus domestica* L. способны в значительной мере подавлять рост и развитие условно патогенных культур.

Список литературы:

1. Типсина Н. Н. Место пектина в функциональном питании/Вестник КрасГАУ, 2009, №3. С. 213-216.
2. Оводов Ю. С. Современные представления о пектиновых веществах /Биоорганическая химия, 2009, том 35, № 3. С. 293-310.
3. Никитина В. С., Абдуллин М. И., Гайнанова Л. Т. Получение пектинов, флаваноидов и каротиноидов из корней лекарственных растений/ Вестник Башкирского университета. 2012. Т.17. №4. С. 1715-1720.
4. Типсина Н. Н., Типсин Э. А., Батура Н. Г. Пектины из хвойных пород деревьев. Перспективы их использования в пищевой промышленности/ Вестник КрасГАУ, 2014, №12. С. 231-233.
5. Тужилкин В. И., Кочеткова А. А., Колеснов А. Ю. Теория и практика применения пектинов/Известия вузов. Пищевая технология., №1-2, 1995. С. 78-83.
6. Вальшев А. В. Антимикробная активность пектинов и их производных/Бюллетень Оренбургского научного центра УрО РАН, 2013, №3. С. 1-7.
7. Yili A., Tao W., Сагдуллаев Б.Т., Aisa H. A., Ульченко Н. Т., Глушенкова А. И., Рахманбердыева Р.К. Липиды и углеводы корней *Saprahis spinosa* /Химия природных соединений, 2006, №1, С. 81-82.
8. Aisa H. A., Zhen C., Yili A., Bahang, Сагдуллаев Б.Т., Рахманбердыева Р.К. Полисахариды двух видов *Cicer*, культивируемых в Китае /Химия природных соединений, 2006, №3, С. 288-289.
9. Aisa H. A., Abdurahim M., Yili A., Xui L., Рахманбердыева Р. К., Сагдуллаев Б.Т. Полисахариды семян *Plantago ovata* /Химия природных соединений, 2006, №3, С. 286-287.
10. Егоров Н. С. Руководство к практическим занятиям по микробиологии. М.: МГУ, 1995, – 205 с.
11. Егоров Н. С. Основы учения об антибиотиках. М.: МГУ, 2003, – 104 с.

ФИЗИОЛОГИЯ

АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Абдуллаева Гулбохор Толибжановна*старший научный сотрудник, Институт биофизики и биохимии при НУУз,
Узбекистан, г. Ташкент**E-mail: gulbahor79@rambler.ru***Гайибов Улугбек Гаппаржанович***старший научный сотрудник, Институт биоорганической химии АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент**E-mail: gayibov.ulugbek@gmail.com***Абдуллаева Муборак Махмусовна***д-р биол. наук, профессор Национальный Университет Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент***Абдуллажанова Нодира Гуломжановна***д-р хим. наук, профессор, Институт биоорганической химии АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент***Асраров Музаффар Исламович***д-р биол. наук, профессор, Институт биофизики и биохимии при НУУз,
Узбекистан, г. Ташкент**E-mail: Asrarov54@mail.ru***Назаров Камолжон Комилжанович***канд. биол. наук, доцент, Ташкентский Государственных Технологических университет имени И. Каримова,
Узбекистан, г. Ташкент*

ANTIRADICAL ACTIVITY OF SOME POLYPHENOL COMPOUNDS

Gulbakhor Abdullayeva*Senior researcher, Institute of Biophysics and biochemistry, National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***Ulugbek Gayibov***Senior researcher, Institute of Bioorganic Chemistry, Academy of Sciences Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***Muborak Abdullayeva***professor, DcS, National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***Nodira Abdullajanova***professor, DcS, Institute of Bioorganic Chemistry, Academy of Sciences Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***Muzaffar Asrarov***professor, DcS, Institute of Biophysics and biochemistry, National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent.*

Kamoljon Nazarovassociate professor, Tashkent State Technical University named after I. Karimov,
Uzbekistan, Tashkent**АННОТАЦИЯ**

В данной статье изучена антирадикальная активность (АРА) по отношению к свободному радикалу 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилу (ДФПГ) трех полифенольных соединений Эуфорбин (*1-O-галлоил-2,4-валонеил-3,6-гексагидроксибифеноил-β-D-глюкоза*), Гетасан (бигексагидроксибифеноил-тригаллоил-глюкоза), ПС-5 (*3,6-бис-O-галлоил-1,2,4-три-O-галлоил-β-D-глюкоза*), выделенных из растений. Установлены количественные характеристики реакции восстановления ДФПГ исследованными полифенолами.

ABSTRACT

In this article the antiradical activity (ARA) of three polyphenolic compounds Euphorbin (*1-O-halloyl-2,4-valoneyl-3,6-geksahidroksildiphenyl-β-D-glucose*), Hetasan (*bigeksahidroksildiphenoil-trihalloyl-glucose*), ПС-5 (*3,6-bis-O-galloyl-1,2,4-tri-O-halloyl-β-D-glucose*), isolated from plants. The quantitative characteristics of the reaction of DPPH reduction by the studied polyphenols were established.

Ключевые слова: свободные радикалы, ДФПГ, константа реакции, полифенольных соединений, рутан, гетасан, эуфорбин.

Keywords: free radicals, DPPH, rate constant, polyphenolic compounds, rutan, hetasan, euphorbin.

Введение. В патогенезе клетки важную роль играет повреждающее действие свободных радикалов и активных форм кислорода [7, 9]. Наиболее опасным фактором является воздействие продуктов перекисного окисления липидов (ПОЛ). Повышение уровня ПОЛ в клетке приводит к изменению внутри- и межклеточных взаимоотношений, расщеплению АТФ и аминокислот, деполяризации ДНК, изменению активности цитоплазматических ферментов, изменению осмотического давления, нарушению структуры мембран и функции клеток и в конечном итоге может приводить к гибели клеток.

В настоящее время коррекция в процесса ПОЛ повреждающая мембран клетку мембран антирадикальными и антиоксидантными средствами широко исследуется в фармакологии и медицине. В фармакологии используется коррекция процесса ПОЛ, где на клетках проводится интенсивное изучение биологических свойств флавоноидов — растительных пигментов, входящих в группу ОН-содержащих полифенолов [7, 8, 9]. В литературе АОА полифенолы связывают с их способностью хелатировать различные ионы металлов [1], так и непосредственно взаимодействовать с активными формами кислорода: $O_2^{\bullet}$ [2], ОН-радикалами [3] и синглетным кислородом [4]. Кроме того, полифенолы могут взаимодействовать и/или связывать компоненты реакционной среды [5], что может приводить к искажению результатов. В этом отношении полезно использовать соединения, несущие свобод-

ную валентность, каковым является стабильные органические радикалы [6]. К примеру, орто-замещенные дифенолы имеют четыре электрона, которые могут восстанавливать различные радикалы [10]. В связи с этим антирадикальная активность полифенолов может быть связана непосредственно с их АОА. Поэтому сегодня актуальным является поиск новых эффективных антирадикальных и антиоксидантных препаратов из полифенолов.

В связи с вышеизложенным, целью настоящей работы является исследование антирадикальной активности некоторых полифенольных соединений: выделенных из растения *Euphorbia ferganensis* В.Федич полифенола эуфорбин, выделенных из растения *Geranium sanguineum* полифенола гетасан, выделенных из растения *Rhus coriaria* полифенола ПС-5.

Мы в экспериментах исследовали антирадикальную активность (АРА) препаратов. Для этого нами была использована методика, основанная на способности антиоксидантов восстанавливать молекулы 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила (ДФПГ) [10]. Мы изучали кинетику рекомбинации препаратов со стабильным радикалом ДФПГ. При добавлении полифенолов в спиртовой раствор ДФПГ происходит изменение окраски раствора, что соответствует переходу ДФПГ в нерадикальную форму. На рисунках (1; 2; 3) (экспериментальными точками) представлены кинетика изменения оптической плотности раствора ДФПГ при добавлении исследуемых нами трех препаратов (1-эуфорбин, 2-гетасан, 3-ПС-5).

Рисунок 1. Антирадикальная активность полифенола эуфорбина

Рисунок 2. Антирадикальная активность полифенола гетасана

Рисунок 3. Антирадикальная активность полифенола ПС-5

Из экспериментальных данных следует, что изучаемые соединения обладают высокой способностью к тушению свободных радикалов. Для количественной оценки антирадикальной активности мы использовали параметр t_{50} – время необходимое для снижения исходной концентрации стабильных радикалов при реакции их с изучаемыми препаратами на 50% [10]. В реакции ДФПГ с полифенолами t_{50} при 20 °С составляет для препарата 1 - 90 с (при соотношении основного вещества к ДФПГ 1:1), препарата 2 - 180 с (соотношение 1:1), для препарата 3 – 45 с (соотношение 1:1). Следовательно, по реакционной способности препарат 3 превосходит остальные препараты в 2 и более раз. Для сравнения можно привести данные работы [10], t_{50} при 20°С при эквимольном соотношении унитиола к ДФПГ составляла 9,8 мин.

Анализ кинетических кривых показывает, что большая часть молекул ДФПГ восстанавливается в первые 5 минут реакции, в дальнейшем реакция восстановления проходит более медленно. Полученные данные согласуются с литературными [4]. Известно, что полифенолы, в отличие от низкомолекулярных соединений (α -токоферол, аскорбиновая кислота, низкомолекулярные фенолы и др.) обладают как быстро, так и медленно действующей АРА, возможно, поэтому кинетические кривые не укладываются на прямые в координатах для реакции второго порядка, как наблюдалось в работе [10]. По-видимому, в данном случае имеют место как прямые реакции исследуемых препаратов с молекулами ДФПГ с образованием неактивных продуктов (кинетика первого порядка), так и реакции, связанные со способностью молекул ДФПГ образовывать промежуточные донорно-акцепторные комплексы, которые реагируют с новыми молекулами ДФПГ (кинетика второго порядка) [10].

Если все соединения, входящие в состав препарата, или их часть обладают антирадикальной активностью по отношению к ДФПГ, то можно для каждого из них написать реакцию:

Значения рассчитанных на основе нелинейной регрессии эффективных констант реакции $k1_{eff}$ и $k2_{eff}$.

	Препарат 1	Препарат 2	Препарат 3
$k1_{eff}(\text{мин}^{-1}) \times 10^{-4}$	3,53	1,26	4,53
$k2_{eff}(\text{М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1})$	0,74	0,56	2,1

Как видно, наиболее эффективными антирадикальными свойствами обладает препарат 3, для которого константы первого и второго порядка наибольшие: $4,53 \cdot 10^{-4} (\text{мин}^{-1})$ и $2,1 (\text{М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1})$, соответственно.

Полученные значения констант $k2_{eff}$ скоростей реакций ДФПГ с комплексными препаратами выше, чем для низкомолекулярных антиоксидантов, так,

где C_i и C_{DPPG} – концентрации каждого индивидуальных полифенолов, входящих в состав экстракта, и ДФПГ;

$2 \cdot C_{DPPG}^*$ - промежуточного донор-акцепторного комплекса;

C_{DPPG}^{**} - мономера восстановленной молекулы ДФПГ;

C_i^* - продукта полифенола после передачи электронов.

Тогда можно написать уравнение восстановления ДФПГ в виде:

$$-\frac{dC_{DPPH}}{dt} = k1_i C_{DPPH} + k2_i C_{DPPH}^2,$$

где i относится к одному из индивидуальных полифенолов.

Суммарную реакцию параллельных процессов взаимодействия суммы полифенолов с ДФПГ можно представить в следующем виде:

$$-\frac{dC_{DPPH}}{dt} = k1_{eff} C_{DPPH} + k2_{eff} C_{DPPH}^2,$$

где C_{DPPG} концентрация ДФПГ, $k1_{eff}$ и $k2_{eff}$ - эффективные константы реакции первого и второго порядка.

В результате построения кривой нелинейной регрессии и решения приведенного уравнения и экспериментальных данных найдены $k1_{eff}$ и $k2_{eff}$. Погрешность суммы отклонений аналитической кривой и экспериментальных точек не более чем 10^{-4} . Величины $k1_{eff}$ и $k2_{eff}$ позволяют сравнить антирадикальные активности изучаемых препаратов.

например, для унитиола эта константа составляет всего $0,37 (\text{М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1})$ [9].

Таким образом, скорость реакции изученных препаратов с ДФПГ различна. Все изученные препараты обладают высокой антирадикальной активностью по сравнению с известными антиоксидантами.

Список литературы:

1. V.D.Tripathi, R.P.Rastogi, J Sci Ind Res., 40, 116-24 (1981).
2. U. Takahama, Photochem Photobiol., 42, 89-91 (1985).
3. U.Takahama, Plant Physiol., 74, 852-855 (1984)
4. U.Takahama, R.J.Youngman, E.F.Elstner, Photobiochem. Photobiophys., 7, 175-181, (1984).

5. K.M.Riedl, S.Carando, H.M.Alessio, M.McCarthy, A.E., Free radicals in Food., 807, 188-200 (2002).
6. T.Yokozawa, C.P.Chen, T.Tanaka, G.-I.Nonaka, I.Nishioka, Biochem. Pharmacol., 56, 13–222 (1998).
7. Nohl H. "Oxygen radical release in mitochondria: influence of age". In: "Free Radical, Aging and Degenerative Disease", Ed. by Johson JE, New York, 1986; 8:77-97.
8. Hanaski Y, Ogawa S, Fukui S. "The correlation between active oxygen scavenging and antioxidative effects of flavonoids". Free Radic Biol Med 1994; 16(6): 845-850).
9. Владимиров Ю.А. Свободные радикалы и антиоксиданты. // Вестник РАМН. - 1998. - №8. - С.43-51.
10. Т.В.Починок, М.Л.Тараховский, В.А.Портнягина, М.Ф.Денисова, В.А. Вонсяцкий, А.Н.Александров, В.А. Мельничук, Хим. Фарм. журн., № 5, 565-567 (1985).

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ****ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СОВРЕМЕННОМ ЭЛЕКТРОАНАЛИЗЕ****Исакова Дильноза**

магистрант I года обучения, Самаркандский государственный университет,
Узбекистан, г. Самарканд
E-mail: diron51@mail.ru

Нармаева Гавхар Зарифовна

аспирант, Самаркандский государственный университет,
Узбекистан, г. Самарканд

Аронбаев Сергей Дмитриевич

д-р хим. наук, профессор кафедры неорганической химии и материаловедения химического факультета
Самаркандского государственного университета, член-корреспондент Российской Академии Естествознания,
Узбекистан, г. Самарканд
E-mail: diron51@mail.ru

Аронбаев Дмитрий Маркизович

канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии и материаловедения химического факультета
Самаркандского государственного университета, профессор Российской Академии Естествознания,
Узбекистан, г. Самарканд
E-mail: diron51@mail.ru

ELECTRODE MATERIALS TO MODERN ELECTROANALYSIS**Isakova Dilnoza**

master student, Samarkand State University,
Uzbekistan, Samarkand

Gavkhar Narmaeva

graduate student, Samarkand State University,
Uzbekistan, Samarkand

Sergey Aronbaev

D. Sci. in chemistry, Professor, Department of Chemistry, Samarkand State University,
Corresponding Member of the Russian Academy of Natural Sciences
Uzbekistan, Samarkand

Dmitry Aronbaev

PhD in chemistry, Associate Professor, Department of Chemistry, Samarkand State University,
Professor of the Russian Academy of Natural Sciences
Uzbekistan, Samarkand

АННОТАЦИЯ

В работе рассматривается эволюция природы электродного материала в соответствии с требованиями электроанализа. Показано значительное влияние на снижение предела определяемых содержаний анализируемого вещества в следовом анализе современных эффективных методов его концентрирования на электроде. Описаны

особенности и достоинства современных аспектов электрохимических определений в анализе многокомпонентных объектов с использованием модифицированных электродов, а также нано аналитики и нелинейной вольтамперометрии.

ABSTRACT

The paper discusses the evolution of the nature of the electrode material in accordance with the requirements of electroanalysis. A significant effect on the reduction of the limit of the determined contents of the analyte in a trace analysis of modern effective methods of its concentration on the electrode is shown. The features and advantages of modern aspects of electrochemical determinations in the analysis of multi-component objects using modified electrodes, as well as nanoanalytics and nonlinear voltammetry, are described.

Ключевые слова: электродные материалы, электроанализ, модифицированные электроды, наноаналитика, мультисенсорный анализ.

Keywords: electrode materials, electrical analysis, modified electrodes, nanoanalytics, multisensory analysis.

Наиболее важной задачей, стоящей перед аналитиками, является установление зависимости между составом вещества и каким-либо его измеряемым параметром [1]. Используя линейную зависимость аналитического сигнала от содержания вещества, удается провести его количественный анализ. В настоящее время известно не менее трехсот методов исследования контроля химического состава вещества [2]. При этом электрохимическим методам анализа отдается все большее предпочтение ввиду их простоты, высокой чувствительности, экспрессности и не дорогого аппаратного оформления. Так, кондуктометрические методы могут быть использованы при анализе веществ с простым матричным составом или методом кондуктометрического титрования на основе диаграммы состав – удельная электропроводность.

В потенциометрии используется линейная зависимость между потенциалом ионселективного индикаторного электрода и количеством определяемого нона в водном растворе, описываемая уравнением Нернста. Этот перечень может быть продолжен в связи с упоминанием вольтамперометрических и кулонометрических методов.

Основными требованиями, которые предъявляются современным электроаналитическим методам, являются чувствительность, селективность, широкий диапазон определяемых концентраций, экспрессность, низкая погрешность измерений [3,4].

Здесь, уместно напомнить, что еще всего несколько десятилетий тому назад определение количеств анализируемого компонента на уровне 0,01% считалось удовлетворительной для следового анализа. В настоящее время аналитическая практика требует определений содержания на уровне $10^{-7}\%$ в диапазоне концентраций следов веществ от микрограммов (10^{-6}) до аттограммов (10^{-18}) в единице объема или массы. Соответственно, совершенствование методов электроанализа осуществляется в нескольких направлениях: варьирование материала индикаторного электрода, состояния его поверхности (регенерация, модификация, активация, формирование оптимальной структуры), способов концентрирования анализируемого вещества (инверсия, уменьшение размера электрода), методов интенсификации электродного процесса (катализ, световые облучения разной природы, ультразвук и т.д.).

Отмечая длительность эволюции совершенствования природы электродных материалов, следует выделить несколько этапов, обусловленных ужесточением требований постоянно развивающегося электроанализа.

Так, жидкие ртутные электроды, в частности, капаящий ртутный электрод, предложенный Я. Гейровским, сменился менее токсичным амальгамированным электродом, который, подобно ртутному, сохранял хорошо воспроизводимую поверхность и аналитический сигнал в широкой отрицательной рабочей области потенциалов, что позволило проводить количественный анализ большого ряда амальгамообразующих металлов [5].

Однако токсичность ртути, ограниченность рабочей области потенциалов с невозможностью определения электроположительных металлов привели к необходимости, не отказываясь от ртутного материала, уменьшить ее содержание путем нанесения ртутной пленки или мелких ртутных капель на твердую углеродную подложку. Со временем был создан твердожидкий ртутно-графитовый электрод, явившийся «самым большим достижением в инверсионных методах следового анализа» [6,7]. Ртутно-графитовый электрод сочетает в себе свойства твердого и жидкого электродов, он малотоксичен из-за незначительного содержания ртути на твердой подложке (графит, стеклографит, углеситал и др.), обладает высокой чувствительностью (10^{-7} - 10^{-10} М) из-за большой поверхности мелко капельного ртутного покрытия.

Как показали микроскопические исследования, поверхность подложки электрода представляет собой более или менее упорядоченное чередование выступов микрочастиц графита и впадин из диэлектрика–связующего. Восстановленная ртуть локализуется в основном на вершинах графитовых частиц (активных центрах). Вначале формируются двумерные зародыши ртути, которые в процессе электролиза превращаются в трехмерные образования, а затем и в капли размером 1-2 мкм, расположенные на далеких расстояниях друг от друга. Сглаженную поверхность ртутные капли заполняют более плотно. Достигнув критического размера (≥ 1 мкм), капли приходят в движение и коалесцируют с образованием более крупных капель (7-8 мкм). Таким об-

разом, на поверхности твердой подложки микроэлектрода размером $3-6 \text{ мм}^2$: может располагаться до миллиона микрокапель ртути, на которых и протекают окислительно-восстановительные процессы, а сам ртутно-графитовый электрод можно представить как мультисенсорное устройство. При определенных условиях проведения электролиза поверхность пленочного ртутно-графитового электрода достаточно хорошо воспроизводима, что обеспечивает воспроизводимость аналитического сигнала [8].

При работе ртутно-графитового электрода в многокомпонентном растворе отсутствуют интерметаллические взаимодействия металлов на его поверхности.

Перспективными методами концентрирования анализируемого вещества на ртутно-графитовом электроде оказалась предварительная его инверсия, получившая свое интенсивное развитие в последней четверти XX века [7,9]. Предварительное катодное накопление вещества на поверхности или в объеме электрода позволило снизить предел обнаружения неорганических и органических веществ на 3-4 порядка (10^{-8} - 10^{-10} М), значительно повысить селективность и метрологические качества анализа, определять значительное число элементов (более 40).

Принцип инверсии положил начало развитию инверсионных электрохимических методов (инверсионная вольтамперометрия, инверсионная хронопотенциометрия, инверсионная хроноамперометрия, инверсионная кулонометрия) [10,11,12].

Однако, при всех достоинствах твердых ртутно-графитовых электродов, сохранилась такая их отрицательная черта, как применение, хоть и в чрезвычайно низких концентрациях, токсичной ртути. Введение в начале 2000-х годов Евросоюзом моратория на применение токсичных материалов (это касается и ртути, и ее солей), усугубило проблему использования ртутьсодержащих материалов в электроанализе, стимулируя при этом поиски новых нетоксичных материалов. Это привело к созданию модифицированных электродных материалов для вольтамперометрии [13,14]. За последнее десятилетие накоплен достаточно большой экспериментальный материал относительно модифицированных электродов [15]. В качестве модификаторов использовались полимеры, катализаторы, ионообменные и эпоксидные смолы, иммобилизованные ферменты, микроорганизмы и т.д., которые вводились либо в объем электрода, либо на его поверхность. К числу популярных объемных модифицированных электродов следует отнести композиционные электроды. Они получают спеканием порошков металлов и их оксидов, термическим разложением минералов, полимеризацией мономерных компонентов (например, композиты на основе эпоксидной смолы). Эти электроды отличаются достаточной большой чувствительностью, хорошей воспроизводимостью полученных результатов, химической инертностью, простотой технологии изготовления.

Значительную роль в концентрировании определяемого вещества сыграло уменьшение размера элект-

рода (микроэлектрод, ультрамикроэлектрод). приводившее к приобретению электродом ряда характерных свойств. Микро- и ультрамикроэлектроды обладают низким омическим падением напряжения из-за низких токов, малым временем фиксации аналитического сигнала при высокой скорости развертки потенциала. Благодаря малым размерам эти электроды обладают высоким коэффициентом концентрирования и используются для весьма тонких определений, например, определение кислорода в протоплазме клеток, биологически активных веществ (глюкоза, глутамат, лактат, допамин и других веществ мозговой ткани). Они могут проникать в клетки обычных размеров без их повреждения [13,14,15,16].

Стремление к уменьшению объемов анализируемых растворов, что особенно важно при анализе медико-биологических образцов, привело к созданию планарных пленочных электродов, полученных методом трафаретной печати. Такие screen-printed электроды обычно имеют толщину порядка 20-50 мкм, и могут быть изготовлены из бумаги, полимерной или керамической подложки, или других подручных материалов с нанесением на их поверхность с помощью трафарета электропроводящей пасты или чернил, в которую вводится активный модификатор [17,18,19]. Такие электроды не содержат ртуть, обладают хорошими аналитическими характеристиками, просты в конструкции, отличаются низкой стоимостью, универсальны в определении объектов различной природы. В последнее время в печати появилось не мало публикаций по применению стационарных или проточно-инжекционных датчиков на основе screen-printed электродов. На рисунках 1 и 2 приведены образцы таких датчиков [20].

Развитие методов получения модифицированных электродных материалов в начале XXI века обогатилось возможностями применения наноматериалов и разработки основ нового раздела аналитической химии - наноаналитики [21,22]. Углеродсодержащие наноматериалы на основе моно- и поли- стеночных углеродных нанотрубок, нанопакетов, графитированных нановолокон и т.д., а также наностержни из благородных металлов обладают качественно новыми свойствами, необходимыми для создания индикаторных электродов: большая удельная поверхность, обуславливающая их высокую электрохимическую и каталитическую активность, сорбционные свойства, как следствие пористости и дефектности поверхности наноматериалов, их термостабильность. Эти свойства наноматериалов открывают широкие горизонты для дальнейшего снижения пределов определения следовых содержаний вещества в электроанализе путем использования наноструктурированных электродов, совершенствования процессов разделения и концентрирования с применением нанотрубок, наноструктурированных полимеров в качестве новых селективных сорбентов. В настоящее время опубликована серия электрохимических исследований в анализе методом вольтамперометрии с применением различных наночастиц. В электрохимическом анализе применяются наночастицы (Pt, Pd, Sr, Au, Ag, Cu, Bi, Pt-Os, Au-Pd и др.)

наносятся на поверхность электрода в качестве модификаторов с использованием физической сорбции,

хемосорбции, лазерной абляцией из растворов [23,24,25].

Рисунок 1. Метакрилатная ячейка с screen-printed электродом для больших объемов анализируемого раствора (5-8 мл), обеспечивающая оптимальное перемешивание посредством магнитной мешалки

Рисунок 2. Проточная (проточно-инжекционная) ячейка с планарным screen-printed электродом

Наноструктурированные электроды различной модификации проявляют электрокаталитический эффект при окислении (восстановлении) как органических, так и неорганических соединений за счет снижения перенапряжения различных электродных процессов, повышают селективность и чувствительность электроанализа. Пришивая наночастицы металлов к ДНК (электрохимически не активное вещество), можно определять пико- и наномолярные концентрации ДНК [13]. Толсто пленочные графитовые электроды, модифицированные методом ex- или in situ висмутовой пленкой, были использованы для определения следовых содержаний цинка, кадмия и свинца в многокомпонентных объектах, витаминов группы В в фармпрепаратах [26,27,28]. Толсто пленочный углеродсодержащий электрод, модифицированный наночастицами серебра был использован для инверсионно-вольтамперометрического определения сульфид-ионов и меркаптанов в содержаниях 10^{-7} - $5 \cdot 10^{-7}$ М, йода в водах, пищевых продуктах и биологических жидкостях в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-7}$ - $8 \cdot 10^{-7}$ М с коэффициентом корреляции выше 0,990. Наночастицы золота и серебра, силикагеля с нанесенными на них ферментами, нанотрубки используются для электрохимического обнаружения биомолекул, включая ДНК в биосенсорах [29,30,31].

На основе специфических электрохимических свойств наночастиц металлов в последнее время создается новое поколение высокочувствительных сенсоров экологического и медицинского назначения. Так, прошли апробацию бесферментные био- и иммуносенсоры на основе нанослоев берлинской лазури и магнитных наночастиц [32,33,34,35]. Применение таких биосенсоров открывает новые возможности неинвазивных методов медицинской диагностики [36,37].

Эволюция развития электрохимического анализа к началу XXI столетия позволила реализовать новые

принципы конструирования биосенсорных систем [38] и создание мультисенсорных систем типа «электронный язык» и «электронный нос» [39,40,41]. Созданию мультисенсорных систем способствовала объективная проблема электроанализа - ограниченность числа ионоселективных электродов и сложность получения новых высоко селективных сенсорных материалов. Стимулом к созданию мультисенсорных систем явилась идея имитировать характерные способности органов обоняния и вкуса млекопитающих, устройство и механизм функционирования которых были установлены благодаря инновационным достижениям биологии и медицины. В этих системах массив, достигающий порой нескольких десятков не обладающих какой-либо селективностью электродов, позволяет определять химический состав анализируемого вещества в целом, а не компонентно. При этом аналитический сигнал каждого из множества потенциометрических сенсоров является нелинейной функцией химического состава анализируемого вещества. Результат работы такой мультисенсорной системы - интегральная оценка комплекса потенциометрических сигналов в виде химического «образа» анализируемого вещества. Эти системы выполняют функцию «распознавания» разных жидких и газообразных сред и многокомпонентного количественного анализа неорганических и органических соединений.

Для измерения аналитических сигналов набора электродов из благородных металлов, структурированных наночастицами используются различные методы - метод квадратно-волновой импульсной вольтамперометрии, циклической вольтамперометрии со скоростью сканирования потенциала 0,1 В/с и выше, метод газовой хроматографии. Появлению мультисенсорных систем способствовали последние достижения и в области хеометрики. Попытки хеометриков установить зависимость потенциала от концентрации определяемых веществ различными

математическими методами для обработки данных мультисенсорных систем оказались несостоятельными. В конечном счете, для качественного «распознавания» любого сложного вещества (например, бензина, наркотика взрывчатого вещества и пр.) составляется его «образ» из ряда характерных аналитических сигналов набора большого числа сенсоров, полученного методами хеометрики с использованием компьютерной техники. Отсюда можно опознать то или иное неизвестное вещество по стандартному образу этого вещества. Нет необходимости производить идентификацию каждого соединения этого сложного вещества, как обычно проводился анализ до создания мультисенсорных систем. Количественный же анализ вещества начинается с построения градуировочных зависимостей методами многомерных калибровок.

Мультисенсорные системы имеют ряд аналитических преимуществ:

- снижение пределов обнаружения вещества мультисенсорными системами по сравнению с аналогичными сенсорами, используемыми отдельно;
- более низкие погрешности одновременного количественного определения нескольких компонентов неселективными электродами по сравнению с массивами, включающими только высокоселективные электроды;
- возможность проводить потенциометрические измерения, не используя электрод сравнения. Измеряется разность потенциалов между всеми парами электродов в наборе;

- использование массивов электродов дает возможность значительного расширения круга анализируемых веществ или компонентов;

- в отличие от биологического языка «электронный язык» может работать в любых средах, в том числе опасных для живых существ;

- «электронный язык» может различать жидкости неизвестного состава без какой-либо предварительной информации о качественном и количественном составе образцов на уровне биологического языка;

- использование хеометрических методов позволяет решать принципиально новые задачи аналитической химии – распознавание образов, классификация сложных многокомпонентных объектов анализа без исследования их качественного и количественного состава.

В настоящее время мультисенсорные системы используются в пищевой, фармацевтической промышленности, медицине. Вероятно, в ближайшие годы в области применения мультисенсорных систем будет происходить бурный прогресс. Стоят задачи изучения механизма отклика сенсоров к различным анализам, создания новых сенсорных композиций, разработки методик практического применения мультисенсорных систем для решения конкретных задач.

Список литературы:

1. Основы аналитической химии. В 2 т. Т. 2. Под ред. Золотова Ю.А. (6-е изд., перераб. и доп.). – М.: ИЦ Академия Москва, 2014. – 416 с.
2. Matakova R. Modern advances in electrochemical methods // Chemical Bulletin of Kazakh National University. - 2013. - №4. –Р. 89-94.
3. Будников Г.К. Определение следовых количеств веществ как проблема аналитической химии // Соровский образ.ж. -2000. -№ 3.- С. 3.
4. Карякин А.А., Ревельский И.А., Моросанова Е.И., Золотов Ю.А. Аналитические методы для медицинской диагностики. В кн.: Химический анализ: на пути к совершенству (под ред. Золотова Ю.А.). – М.: Ленанд, 2015. – 432 с.
5. Козловский М.Г., Зебрева А.И., Гладышев В.П. Амальгамы и их применение. - М.: Химия. 1971. - 356 с.
6. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. - М.: Химия. 1988. - С. 56.
7. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. - М.: Мир, 1980.-278 с.
8. Аронбаев С.Д. Изготовление и оценка пригодности твердых электродов в инверсионно-вольтамперометрическом определении следовых содержаний тяжелых металлов // Вестник СамГУ. - 2016, №3.- С. 119-125.
9. Брайнина Х.З., Стожко Н.Ю., Алешина Л.В., Липунова Г.Н. Безртутный электрод для определения амальгамообразующих элементов методом инверсионной вольтамперометрии // Ж.аналит. химии. - 2003. - Т. 58. - 42 10.- С. 1078-1084.
10. Брайнина Х.З. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз. - М.: Химия, 1972. - 192 с.
11. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. - М.: Химия. 1988. - 240 с.
12. Ермаков С.С. Инверсионная вольтамперометрия. -LAP: Lambert, 2011. – 204 p.
13. Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды в вольтамперометрии. химии, биологии и медицине. - М.: Бином. Лаборатория знаний. 2010. – 416 с.
14. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Муринов Ю.И. Вольтамперометрия с модифицированными ультрамикроэлектродами. - М.: Наука. 1994.-240С.
15. Narmaeva G., Aronbaev S., Aronbaev D. Achievements and problems of electrode modification for voltammetry //International Journal of Research – Granthaalayah.-2018.-6(7).–P.368-381. <https://doi.org/10.5281/zenodo.1345218>.

16. Fan Y., Han C., Zhang B. Recent Advances in Development and Application of Nanoelectrodes // *Analyst.* - 2016. - v. 141. - №(19). - P. 5474-5487.
17. Lazenby R.A., White R.J. Advances and Perspectives in Chemical Imaging in Cellular Environments Using Electrochemical Methods // *Chemosensors.* - 2018. - 6, 24. <https://doi.org/10.3390/chemosensors6020024>. Дата обращения: 17.07.2019.
18. Брайнина Х.З., Шалыгина Ж.В., Стожко Н.Ю. Модифицированный толстопленочный электрод для определения электроположительных металлов / Тез. докл. Всеросс. конф. «Актуальные проблемы аналитической химии». - Т. 2. - 2002. - С. 123.
19. Патент РУЗ на полезную модель FAP №00929 U. Электрохимический датчик / Аронбаев Д.М. Насимов А.М., Аронбаев С.Д. Заявл. FAP 2013 0002 от 11.01.2013. Опубл. Расмий ахборотнома.- 2014, № 7.
20. Gebretsadik T., Belayneh T., Gebremichael S., Linert W., Thomas M., Berhanu T. Recent advances in and potential utilities of paper-based electrochemical sensors: beyond qualitative analysis // *Analyst.* - 2019. - v.144. - P. 2467-2479.
21. САЙТ ООО «ХИМЛАБ». ПРЕДСТАВИТЕЛЬСТВО DROPSENS CO.LTD В РОССИИ
22. <http://www.dropsens.spb.ru/cell.html>. Дата обращения: 19.07.2019
23. Золотов Ю.А. Наноаналитика // *Ж.аналит.химии.* - 2010. - Т. 65. - № 12. - С. 1235-1236.
24. Штыков С.Н. О концепции наноаналитики // Тез.докл. XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. - Волгоград. 2011.-Т. 1.-307 с.
25. Шайдарова Л. Г. Модифицированные электроды с каталитическими свойствами в органической вольтамперометрии. //Автореф. дисс... доктора хим.наук. - Казань, 2009. - 48 с.
26. Шабалина А.В., Лапин И.Н., Белова К.А., Светличный В.А. Графитовые электроды, модифицированные металлосоединениями наночастицами с использованием метода лазерной абляции: применение в анализе органических соединений // *Электрохимия.* - 2015, т. 51, № 4. - С. 417-422.
27. Носкова Г.Н. Твердые углеродсодержащие композитные электроды для определения элементов вольтамперометрическими методами // Автореф. дисс....доктора хим.наук. - Томск, 2012. - 49 с.
28. Аронбаев С.Д., Нармаева Г.З., Аронбаев Д.М. Исследование поведения углеграфитового электрода, модифицированного пленкой висмута, в вольтамперометрическом определении витамина B2 // *Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн.* 2019. № 3(57). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/6974>
29. Аронбаев С.Д., Норкулов У.М., Нармаева Г.З., Аронбаев Д.М. Висмут-модифицированные электроды в вольтамперометрическом анализе органических соединений и биологически активных веществ: опыт применения и перспективы развития // *Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн.* 2019. № 3(57). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/6974>
30. Нармаева Г.З., Исакова Д., Аронбаев С.Д., Аронбаев Д.М. Модифицированные углеграфитовые электроды с каталитическим откликом в вольтамперометрическом определении биологически активных веществ // Тез.докл.Республ.конф. «Актуальные проблемы химии природных соединений». - Ташкент, 2019. -С.161
31. Штыков С.Н., Русанова Т.Ю. Наноматериалы и нанотехнологии в химических и биохимических сенсорах: возможности и области применения // *Рос. хим.журн.* - 2008. - Т. LII. - № 2. - С. 92-112.
32. Абдуллин Т.И., Никитина И.И., Ишмухаметова Д.Г., Будников Г.К., Коновалова О.А., Салахов М.Х. Электроды, модифицированные углеродными нанотрубками для электрохимических ДНК-сенсоров // *Ж. аналит.химии.* - 2007. - Т. 62. - № 6. - С. 667-671.
33. Wang J., Li M., Shi Z., Li N., Gu Z. Electrochemistry of DNA at Single-Wall Carbon Nanotubes // *Electroanalysis.* - 2004. - V. 16. - P. 140.
34. Глазырина Ю.А., Козицина А.Н., Брайнина Х.З. Электрохимическое определение патогенных микроорганизмов в биологических и природных объектах на основе магнитных наночастиц // *Аналитики России: Материалы 3 Всеросс.конф. с международным участием к 175-летию Д.И. Менделеева.* - Краснодар. 2009. - С. 385.
35. Козицина А.Н., Брайнина Х.З. Электрохимические методы в бесферментных химических и иммуносенсорах // *Аналитическая химия и школа молодых ученых.* - Москва. 2010. Тез.докл. - М.: МИСиС. 2010. - С. 149.
36. Лукачева Л.В., Закемовская А.А., Карякина Е.Е., Зоров И.Н., Сеницын А.П., Сухачева М.В., Нетрусов А.И., Карякин А.А. Определение глюкозы и лактозы в продуктах питания с помощью биосенсоров на основе берлинской лазури // *Ж.аналит.химии.* - 2007. - т.62. -№4. - С.429-435.
37. Карякин А.А., Карякина Е.Е. Амперометрические биосенсоры на основе поликристаллов берлинской лазури (обзор) // *Ж. ВХО. им. Д.И. Менделеева.* - 1998. -т. 42, № 1-2. - С. 86-95.
38. Laptev G. U., Karyakina E. E., Karyakin A. A. Noninvasive Hypoxia Monitor Based on Gene-Free Engineering of Lactate Oxidase for Analysis of Undiluted Sweat // *Anal. Chem.* - 2014. - v.89. - №11. - P.5215-5219.
39. Karpova E. V., Shcherbacheva E. V., Galushin A. A., Vokhmyanina D. V., Karyakina E. E., Karyakin A. A. Noninvasive Diabetes Monitoring through Continuous Analysis of Sweat Using Flow-Through Glucose Biosensor // *Anal. Chem.* - 2019. - v.91. - № 6. - P.3778-3783.
40. Аронбаев С.Д., Нармаева Г.З., Аронбаев Д.М. Модифицированные углеродные электроды: новые подходы в конструировании биоэлектрохимических систем // *Молодой ученый.* -2018.- №3(189) вып1. - С.30-31.
41. Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М. Электронный язык - система химических сенсоров для анализа водных сред // *Росс. хим.журн.* -2008. - Т. LII. -№ 2. - С. 101-112.

42. Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М., Наталь К. Д., Амиго А.Д. Мультисенсорная система с использованием массива химических сенсоров и искусственных нейронных сетей («электронный язык» для количественного анализа многокомпонентных водных растворов) // Журн. прикл. химии. 1996. - Т. 69. - № 6. - С. 958-1185.
43. Кучменко Г.А., Лисицкая Р.П., Голованова В.А., Арсенова М.С. Обнаружение синтетических компонентов в пищевых матрицах с применением системы «пьезоэлектронный нос» // Журн. аналит.химии. - 2009. - Т. 64. - № 4. - С. 352-359.

ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ЭКСТРАКЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА (III) НЕПОСРЕДСТВЕННО В ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗЕ

Турабджанов Садритдин Махаматдинович

д-р техн. наук, профессор, ректор ТГТУ,
Ташкентский государственный технический университет имени И. Каримова,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: tur_sad@mail.ru

Рахимова Латофат Собиржоновна

д-р техн. наук, доцент, заведующая кафедрой «Экология и охрана окружающей среды»,
Ташкентский государственный технический университет имени И. Каримова,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: latofat.2011@mail.ru

Отакузиева Вазира Усманжоновна

ассистент кафедры «Общая химия»,
Ташкентский государственный технический университет имени И. Каримова,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: vazira.otakuz@mail.ru

Каюмова Ирода Комоловна

науч. сотр. кафедры «Экология и охрана окружающей среды»,
Ташкентский государственный технический университет имени И. Каримова,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: iroda.kayumova@inbox.ru

Понамарёва Татьяна Владимировна

науч. сотр. кафедры «Экология и охрана окружающей среды»,
Ташкентский государственный технический университет имени И. Каримова,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: tatyana111183@mail.ru

Гиясов Анвар Шарипович

канд. хим. наук, доцент кафедры «Экология и охрана окружающей среды»,
Ташкентский государственный технический университет имени И. Каримова,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: anvar_giyasov46@mail.ru

SELECTIVE EXTRACTION-SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF GOLD (III) DIRECTLY IN THE ORGANIC PHASE

Sadritdin Turabdjano

Doctor of Science, Professor, rector of Tashkent State Technical University named after Islam Karimov,
Uzbekistan, Tashkent

Latofat Rakhimova

Doctor of Science, Assistant professor, Head of department "Ecology and environmental protection"
of Tashkent State Technical University named after Islam Karimov,
Uzbekistan, Tashkent

Vazira Otakuziyeva

Assistant of department of the department "General chemistry"
of Tashkent State Technical University Named After Islam Karimov,
Uzbekistan, Tashkent

Iroda Kayumova

*Scientist of department "Ecology and environmental protection"
of Tashkent State Technical University Named After Islam Karimov,
Uzbekistan, Tashkent*

Tatyana Ponamaryova

*Scientist of department "Ecology and environmental protection"
of Tashkent State Technical University Named After Islam Karimov,
Uzbekistan, Tashkent*

Anvar Giyasov

*Candidate of Science, Assistant professor of the department "Ecology and environmental protection"
Tashkent State Technical University named after Islam Karimov,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В результате исследования разработан новый высокоизбирательный, ускоренный и простой метод определения золота непосредственно в органической фазе. Разработанный метод проверен на анализе производственных растворов, концентратов и пород без отделения сопутствующих элементов. Метод отличается простотой выполнения, высокой избирательностью и экспрессностью.

Разработанный метод экстракционно-спектрофотометрического определения золота рекомендуется для анализа производственных растворов, сточных вод гидрометаллургических производств, концентратов, руд, пород и других сложных по химическому составу материалов без отделения сопутствующих элементов непосредственно в органической фазе.

ABSTRACT

As a result of research it is developed new high selective, the accelerated and simple method of definition of gold it is direct in an organic phase. The developed method is checked up on the analysis of industrial solutions, concentrates and breeds without branch of accompanying elements. The method differs simplicity of performance, sharp selectivity and the express.

The developed method extraction-spectrophotometric gold definitions is recommended for the analysis of industrial solutions, sewage of hydrometallurgical manufactures, concentrates, ores, breeds and other difficult materials on a chemical compound without branch of accompanying elements directly in an organic phase.

Ключевые слова: золото, экстракционно-спектрофотометрическое определение, диметилформамид (ДМФА), инертные органические растворители.

Keywords: Gold, extraction-spectrophotometric definition, dimethylformamide, inert organic solvents.

Существующие фотометрические и экстракционно-фотометрические методы определения золота (III) с применением органических красителей [1,2,3,4] малоизбирательны, так как комплексообразование золота (III) с органическими реагентами происходит в водной фазе, в которой сопутствующие ионы также образуют комплексные соединения и мешают определению золота.

В последнее время для повышения селективности методов определения элементов применяют новый приём – экстракция бесцветных комплексов элементов инертными органическими растворителями, с последующим добавлением к экстракту органических красителей и комплексообразовании их непосредственно в органической фазе [5,6].

В настоящей работе обсуждается новый селективный, простой метод, основанный на экстракции хлоридного комплекса золота (III) инертными органическими растворителями и определение его непосредственно в органической фазе.

Экспериментальная часть. Исходный раствор золота (III) готовили из соли хлорида золота (III) марки «хч». Титр раствора устанавливали потенцио-

метрически с помощью бихромата калия [7]. Спектры хлоридного комплекса золота снимали на спектрофотометре СФ-26. Оптические плотности комплексов измеряли также на спектрофотометре СФ-26.

Опыты показали, что золото (III) из сильноокислых растворов в присутствии хлорид-ионов и диметилформамида (ДМФА) хорошо экстрагируется хлороформом (бензолом). В отсутствие ДМФА золото (III) не экстрагируется. Исследование экстракции золота (III) хлороформом в зависимости от концентрации водород-ионов, хлорид-ионов и ДМФА показало, что оптимальными условиями экстракции золота (III) являются: 0,5 – 6,0 г-ион/л по водород-ионов, 0,06 – 2,5 г-ион/л по хлорид-ионов; 13 – 26 % (по объёму) по ДМФА и встряхивая фаз 5 – 10 секунд.

При равных объёмах водной и органической фаз извлечение золота (III) при однократной экстракции составляет 99,9 % и не изменяется до соотношения объёмов фаз 20:1.

В указанных оптимальных условиях определён состав экстрагирующегося хлоридного комплекса золота (III) методом сдвига равновесия [8]. Для этого

изучена зависимость экстракции золота (III) от концентрации: 1) водород-ионов (0,03-0,96 г-ион/л) при постоянной концентрации ДМФА (20%) хлорид-ионов (1,0 г-ион/л) и ионной силе ($\mu = 1,3$), создаваемой добавлением необходимого количества раствора NaCl; 2) хлорид-ионов (0,01 - 0,34 г-ион/л), при постоянных концентрациях водород-ионов (1,0 г-ион/л), ДМФА (20%) и ионной силе ($\mu = 1,3$); 3) ДМФА (от 5,0 – 1,3% (по объёму)), при постоянной концентрации водород-ионов (1,0 г-ион/л) хлорид-ионов (1,0 г-ион/л) и ионной силе ($\mu = 1,3$).

Концентрацию золота в экстракте определяли спектрофотометрическим методом. Полученные данные приведены в таблицах 1 – 3 и на рисунках 1 – 3 показывает, что в билогорифмических координатах $\lg D_{Au} - \lg C_{H^+}$, $\lg D_{Au} - \lg C_{Cl^-}$, $\lg D_{Au} - \lg C_{DMFA}$ (где D – коэффициент распределения, C – равновесная концентрация, моль) наблюдается прямолинейная зависимость с тангенсами угла наклона прямых, равными 1,4,3.

Таблица 1.

Определение числа H^+ -ионов, участвующих при экстракции золота хлороформом.
 $A_{пр}=0,57$; $C_{Au}=0,91 \cdot 10^{-5} M$

C_{H^+} , моль	A	D	$\lg D$	$-\lg C_{H^+}$
0.015	0,340	1,100	0,040	1,820
0,030	0,400	2,350	0,372	1,580
0,60	0,470	4,700	0,671	1,320
0,119	0,510	8,500	0,930	0,919
0,340	0,540	18,000	1,360	0,630
0,260	0,550	27,500	1,440	0,440

Рисунок 1 Определение молярных соотношений Au : H^+ -ионов методом сдвига равновесия при экстракции хлороформом, $V_0=10$ мл $\ell=1$ см

Таблица 2.

Определение числа хлорид-ионов, участвующих при экстракции золота хлороформом.
 $A_{пр}=0,57$; $C_{Au}=0,91 \cdot 10^{-5} M$

C_{Cl^-} , моль	A	D	$\lg D$	$-\lg C_{Cl^-}$
0,015	0,080	0,160	0,790	1,819
0,019	0,180	0,450	0,350	1,690
0,035	0,260	0,810	0,090	1,600
0,030	0,360	1,630	0,310	1,530
0,035	0,419	2,630	0,419	1,450
0,040	0,500	6,250	0,790	1,390
0,045	0,540	13,500	1,130	1,340
0,050	0,560	38,000	1,440	1,260

Рисунок 2. Определение молярных соотношений $Au:Cl$ методом сдвига равновесия при экстракции хлороформом, $V_0=10$ мл $\ell=1$ см

Таблица 3.

Определение числа молекул ДМФА, участвующих при экстракции золота хлороформом.
 $A_{пр}=0,57$; $C_{Au}=0,91 \cdot 10^{-5}$ М.

$C_{ДМФА}$, моль	A	Д	lgD	$-lgC_{ДМФА}$
0,519	0,135	0,310	- 0,508	0,285
0,789	0,280	0,960	-0,0177	0,103
0,909	0,340	1,480	0,170	0,040
1,039	0,390	3,160	0,499	-0,016
1,169	0,440	3,380	0,530	-0,067
1,300	0,480	5,300	0,724	-0,113

Рисунок 3. Определение молярных соотношений $Au:ДМФА$ методом сдвига равновесия при экстракции хлороформом

Следовательно, золото (III) извлекается хлороформом в виде $HAuCl_4$; сольватное число $HAuCl_4$ в экстракте равно 2.

Для полного выявления механизма экстракции изучено число гидратированных молекул воды в экстракте золота. Для этого к 5 мг золота (III) приливали

10 мл смеси содержащей 1 М HCl , 20% (по объёму) ДМФА, 10 мл хлороформа и встряхивали 5 – 10 секунд. Аналогичным образом готовили холостой раствор, не содержащий золота (III). После полного расслоения экстракты переносили в сухие цилиндры с

притёртыми пробками. Определение воды проводилось методом Фишера [9] биамперометрическим титрованием. Для этого к 1 мл испытуемого экстракта, взятого дозатором, приливали реактив Фишера из микробюретки, титр которого определяли заранее по навеске воды. Под действием реактива Фишера стрелка гальванометра смещалась в сторону увеличения тока и устанавливалась постоянной в конце титрования. Зная титр реактива Фишера ($T=0,0018$ г/мл), определяли содержание воды по формуле: $g_{H_2O} = T \cdot V$, где V – объём реактива Фишера, пошедшего на титрование гидратированной воды ($V=0,101$ мл) количество гидратированной воды при экстракции хлороформом: $g_{H_2O} = 0,0018 \cdot 0,101 = 0,0001818$ г/мл = 0,1818 г/л. Учитывая, что на титрование взятого 5 мг золота и объём хлороформа 10 мл рассчитываем число гидратированных молекул воды:

$$n_{H_2O} = \frac{g_{H_2O}}{M_{H_2O}} \cdot \frac{g_{Au}}{A_{Au}} = \frac{0,1818}{18} \cdot \frac{0,5}{196,9} = \frac{35,7964}{9} = 3,9777 \approx 4.$$

Следовательно, при экстракции золота (III) хлороформом гидратируется 4 молекулы воды. Учитывая это, механизм экстракции золота (III) можно представить уравнением: $AuCl_4^{-(в)} + H(H_2O)_4^{+} + 2 \text{ ДМФА(в)} \rightleftharpoons [H(H_2O)_4 (\text{ДМФА})_2]^{+} [AuCl_4]^{-(0)}$.

Таким образом установлено, что хлоридный комплекс золота (III) в присутствии ДМФА экстрагируется хлороформом по гидратно-сольватному механизму [10].

Хлоридный комплекс золота (III) в экстракте подчиняется закону Бера в широком интервале концентраций 10 – 1000 мкг золота в 10 мл экстракта. Воспроизводимость определений находится в пределах 2 – 5 %.

Изучена устойчивость экстракта хлоридного комплекса золота (III) в экстракте по времени. Найдено, что хлороформный экстракт золота (III) устойчив более 3 суток. Максимум светопоглощения хлоридного комплекса золота (III) находится при 315

нм. Молярный коэффициент погашения комплекса при этом составляет $6,58 \cdot 10^3$. Построены три градуированных графика в интервалах 10 – 100, 100 – 500, 500 – 1000 мкг золота. Оптическую плотность комплексов измеряли в кюветах 20, 10, 5 мм.

Методика определения золота в чистых растворах. В мерные цилиндры ёмкостью 25 мл с притёртой пробкой вносят анализируемый раствор, содержащий 10 – 1000 мкг золота (III), разбавляют до 7 мл дистиллированной водой, приливают 1 мл HCl ($d = 1,19$), 2 мл ДМФА, 10 мл хлороформа и встряхивают 5 – 10 сек. Затем смесь переливают в делительную воронку, экстракт фильтруют в кювету через фильтровальную бумагу и измеряют оптическую плотность при 315 нм относительно холостого опыта.

В промышленных образцах и минеральном сырье золото встречается в смесях со многими элементами. Для выявления возможности определения золота из сложных по химическому составу образцов было изучено влияние посторонних ионов. Методика определения золота в присутствии посторонних ионов такая же, что и при определении его в чистых растворах с той лишь разницей, что в чистый раствор золота предварительно добавляли определённые количества посторонних ионов или соединений и в отдельных случаях, по необходимости, добавляли маскирующие агенты и однократно промывая экстракта промывочным раствором, содержащих из 1 м HCl и 20% ДМФА. В условиях экстракции золота (III) частично экстрагируются ионы таллия (III) и сурьмы (V), однако небольшие количества эти ионы не мешают определению золота. Мешающие влияния таллия (III) и сурьмы в больших кратных количествах устраняют добавлением в экстракционную смесь тионалида и винной кислоты соответственно. Результаты определения золота (III) в присутствии посторонних ионов, где ошибка определений не превышает 2 – 5 % приведены в табл. 4.

Таблица 4.

Определение золота (III) в присутствии потусторонних ионов (взято 100 мкг золота)

М	М/Au	М	М/Au	М	М/Au	М	М/Au
Ag (I)	200	Mn (II)	10000	Cr (III)	2000	Mo (VI)	1500
Ag (I)	1500	Cd (II)	8000	Ti (IV)	1500	Te (VI)	3000
Pb (II)	200	Hg (II)	1000	Sn (IV)	5000	Mn (VII)	100
Pb (II)	2000 ³	Bi (III)	2000	Pt (IV)	200	Os (VIII)	5000
Zn (II)	50000	Fe (III)	3000	Se (IV)	300	NaF	5000
Ca (II)	20000	Iu (III)	1500	Zr (IV)	1500	NO ₃ ⁻	6000
Ba (II)	20000	Al (III)	1500	Sb (V)	150	PO ₄ ⁻³	2000
Cu (II)	2000	Ga (III)	1000	Sb (V)	3000 ²	винная кислота	10000
Ni (II)	3000	La (III)	2000	As (V)	2000	лимонная кислота	10000
Co (II)	3500	Tl (III)	100	U (VI)	1000	тионалид	10000
Pd (II)	200	Tl (III)	1000 ¹	W (VI)	150		
Be (II)	200	Th (IV)	2000	W (VI)	2000 ²		

Где М – ион или соединение; М/Au – допустимое отношение к золоту по массе; 1 – в присутствии 100 мг тионалида; 2 – в присутствии 0,2 г винной кислоты; 3 – после нагревания раствора с осадком на водяной бане в течение 2 – 3 мин.

Для выяснения возможности определения золота в различных объектах, нами проверены на анализе производственных растворов, концентратов и пород без отделения сопутствующих элементов непосредственно в органической фазе.

При определении золота в производственных растворах (табл. 5) отбирали 1 – 2 мл аликвотной части раствора и дальнейший анализ проводили как

при анализе золота из чистых растворов, включая однократного промывая промывочным раствором, содержащих из 1 м HCl и 20% ДМФА.

Таблица 5.

Определение золота в производственных растворах (n = 4; p = 0,95)

Содержание золота в производственном растворе, мг/л	Найдено ($\bar{x}$) золота, мг/л	Sr	$\Delta\bar{x}$	$\pm \frac{\Delta x}{\bar{x}} \cdot 100$
1,60	1,55	0,0160	$\pm 0,039$	$\pm 2,50$
15,20	15,30	0,0094	$\pm 0,220$	$\pm 1,50$
45,00	45,50	0,0056	$\pm 0,410$	$\pm 0,990$
101,00	101,60	0,0075	$\pm 1,220$	$\pm 1,20$
142,50	142,30	0,0094	$\pm 2,134$	$\pm 1,50$

При анализе концентратов и пород (табл.6) прокалившую при 600 - 650 % в течение 1,5 часа. Навеску (10 – 20 г) помещают в коническую колбу на 250 мл, приливают 30 – 60 мл смеси соляной (пл. 1,19) и азотной (пл. 1,4) кислот (3:1) и выпаривают до влажных солей. Затем добавляют 10 – 20 мл этой же смеси кислот и снова выпаривают до влажных солей, затем

наливают 20 – 30 мл 1 М HCl и кипятят 5 – 10 мин. Раствор охлаждают и отфильтровывают в мерную колбу на 50 или 100 мл, затем фильтрат разбавляют 1 М HCl до метки и из аликвоты раствора определяют содержание золота (III) по методике определения золота из чистых растворов.

Таблица 6.

Результаты определения золота (III) в концентратах и породах при экстракции хлороформом (n = 4; p = 0,95)

Образец	Содержание Au, г/т	Найдено Au ($\bar{x}$), г/т	Sr	$\Delta\bar{x}$	$\pm \frac{\Delta x}{\bar{x}} \cdot 100$
Концентрат	50,00	51,20	0,034	$\pm 2,780$	$\pm 5,42$
Концентрат	37,50	96,50	0,022	$\pm 1,277$	$\pm 3,50$
Концентрат	22,00	21,60	0,028	$\pm 0,972$	$\pm 4,50$
Порода	8,30	7,60	0,036	$\pm 0,441$	$\pm 4,80$
Порода	5,60	5,15	0,041	$\pm 0,334$	$\pm 6,50$

Обсуждение результатов. Таким образом, проведённое нами исследование позволяет заключить, что малая избирательность определений металлоидов с применением основных красителей, также как и при применении других органических реагентов, при комплексообразовании в водной фазе является основным недостатком существующих методов.

В наших исследованиях большое внимание было уделено способам повышения избирательности простоты и экспрессности фотометрических определений, так как эти аналитические характеристики играют важную роль в практике аналитической химии. Нами исследованы условия избирательной экстракции хлоридного комплекса золота в присутствии ДМФА инертными органическими растворителями и определении его непосредственно в органической фазе без отделения сопутствующих элементов.

Исследования показали, что золото (III) из сильноокислой среды в присутствии хлорид-ионов и ДМФА избирательно экстрагируется хлороформом. При 5 – 10 секундном встряхивании фаз золото (III) извлекается на 99,9% без изменений до соотношения объёмов фаз 20:1.

В этих оптимальных условиях совместно с золотом частично экстрагируется таллий (III), сурьма (V) и вольфрам (VI) и мешают определению. Однако, ме-

шающие влияния таллия и сурьмы и устраняют добавлением в экстракционную смесь маскирующие агенты.

Изучение вещества экстрагирующегося хлоридного комплекса золота (III) в экстракте показало, что хлоридный комплекс золота (III) экстрагируется по гидратно-сольватному механизму. Хлоридные комплексы золота (III) в экстракте устойчивы в течении длительного времени и подчиняются закону Бера в широком интервале концентрации. Метод ценен ещё и тем, что после извлечения золота в органической фазе появляется возможность образования комплексов с более чувствительными органическими реагентами, которые из-за низкой избирательности не получили широкого применения.

Выводы. В результате исследования разработан новый высокоизбирательный, ускоренный и простой экстракционно-спектрофотометрический метод определения золота непосредственно в органической фазе. Установлено, что золото (III) экстрагируется хлороформом из сильноокислой среды в присутствии хлорид-ионов и ДМФА по гидратно-сольватному механизму. Изучено влияние посторонних ионов, которые не мешают определению золота в больших кратных количествах. Разработанный метод проверен на анализе производственных растворов, концентратов и пород без отделения сопутствующих элементов.

Метод отличается простотой выполнения, высокой избирательностью и экспрессностью.

Таким образом, разработанный метод экстракционно-спектрофотометрического определения золота

рекомендуется для анализа производственных растворов, сточных вод, концентратов, руд, пород и других сложных по химическому составу материалов без отделения сопутствующих элементов непосредственно в органической фазе.

Список литературы:

1. Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота. - М.: Наука, 1973. - С.263
2. Нестеренко П.Н., Иванов В.М., Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В. Экстракционно-фотометрическое определение золота (III) метиленовым голубым с предварительным концентрированием на химически модифицированном кремнезёме // ЖАХ. -1984, - т.39, - №3, - С.456-461.
3. Лосев В.Н., Мазняк Н.В., Трофимчук А.К., Рунов В.К. Сорбционно-фотометрическое определение золота после его выделения кремнезёмами, химически модифицированными производными тиомочевина. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов - 1998. - Т.64, - №6. - С.11-13.
4. Лосев В.Н., Буйко Е.В., Трофимчук А.К. Способ определения золота. RU 2279060C1.
5. К. Рахматуллаев, Б.Г. Закиров. Избирательное экстракционно-фотометрическое определение олова (IV) 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом // Ж.аналит.химии. - 1980. - Т.35. - №2. - С.282-288.
6. К. Рахматуллаев, А.Ш.Гиясов. Экстракция таллия (III) в присутствии хлорид-ионов и диметилформамида и его комплексообразование с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в органической фазе // Известия вузов. Химия и хим. Технология. - 1984. - Т.27. - Вып.9. -С.1028-1031.
7. А.П.Крешков. Основы аналитической химии. - М.: Химия. - 1970. -С.65-66.
8. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим методам анализа. - Л.:Химия, - 1986. - С.244-251.
9. Денеш И. Очистка растворителей // Титрование в неводных средах. - М.: Мир. - 1971. - С.131.
10. Ю.А.Золотов, Б.З. Иофа, Л.К.Чучалин. Экстракция галогенидных комплексов металлов. - М.: Наука. - 1979. - С.29,59,153-158.

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭКСТРАКТОВ *RAPHANUS SATIVUS* L.
ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО В УЗБЕКИСТАНЕ*Абдуллаев Шавкат Вохидович**д-р хим. наук, профессор, Наманганский государственный университет,
Узбекистана, г. Наманган**E-mail: abdullayev_sh_v@mail.ru**Маматкулова Сурайё Абдусаматовна**преподаватель, Ферганский государственный университет,
Узбекистана, г. Фергана**E-mail: indijon4@gmail.com**Назаров Отабек Мамадалиевич**старший преподаватель, Ферганский государственный университет,
Узбекистана, г. Фергана**E-mail: fulluren777@mail.ru*THE COMPONENT COMPOSITION OF *RAPHANUS SATIVUS* L. EXTRACTS GROWING
IN UZBEKISTAN*Shavkat Abdullayev**Doctor of Chemistry, Professor, Namangan State University,
Uzbekistan, Namangan**Surayo Mamatkulova**Lecturer, Fergana State University,
Uzbekistan, Fergana**Otabek Nazarov**Senior Lecturer, Fergana State University,
Uzbekistan, Fergana*

АННОТАЦИЯ

Проведено исследование соединений методом хромато-масс-спектрального анализа гексанового и бензольного экстрактов надземной части *Raphanus sativus* L., собранной в период массового цветения в Ферганской области Республики Узбекистан. В результате проведенных исследований в составе гексанового и бензольного экстрактов обнаружено 15 компонента, среди которых преобладают: неофитадие (69.26%), фитол (42.84%), 3-метилбицикло[4.1.0]гептен (16.14%), триацетин (15.08%) и лавандулилацетат (11.02%).

ABSTRACT

The research of compounds has been carried out by the chromat-mass-spectral analysis of hexane and benzene extracts of the aerial part of *Raphanus sativus* L., collected during the period of mass flowering in the Fergana Region of the Republic of Uzbekistan. As a result of the conducted research, 15 components have been found in the composition of hexane and benzene extracts, among which prevail: neophytadiene (69.26%), phytol (42.84%), 3-methylbicyclo [4.1.0] heptene (16.14%), triacetin (15.08%) and lavandulyl acetate (11.02%).

Ключевые слова: *Raphanus*, *Raphanus sativus* L., компоненты, хромато-масс-спектральный анализ.

Keywords: components; chromat-mass-spectral analysis.

Род *Raphanus* насчитывает более 8 видов. *Raphanus sativus* L. Родом из Европы и Азии. Он растёт в умеренных климатах в высотах между 190-1240

метров над уровнем моря. Он достигает длину 30-90 см, корни толстые, разной формы, размера и цвета [1-3]. В народной медицине широко используется сок и

мякоть редьки. Сок применяется в сочетании с другими препаратами, при лечении злокачественных и доброкачественных опухолей, помогает от кашля, как отхаркивающее средство используется при бронхитах, коклюше, кровохарканье. Редька обладает мочегонным и желчегонным действием. Сок редьки рекомендуют при болезнях сердца, при ревматизме, невралгии и подагре[1].

Химический состав *Raphanus sativus* L. Разнообразен, и к настоящему времени из растения выделены соединения, относящихся к ароматическим кислотам, фенолокислотам, карбоновым кислотам, флавоноидам, флавоноидным гликозидам, антоцианинам, гиббереллинам, углеводам, алкалоидам, аминокислотам, кумаринам, фенологлюкозидам, каротиноидам. Кроме того, выделены азотсодержащие и серосодержащие соединения, ферменты, протеины, пептиды и пигменты [4-6].

Современные фармакологические исследования показали разнообразную биологическую активность экстрактов и индивидуальных соединений *Raphanus sativus* L. Сок редьки обладает антимикробной активностью. Цистеин-богатые пептиды (RS-AFP1 и RS-AFP2) и протеины (RAP₁ и RAP-2) показывают антимикробную активность. Красный пигмент *Raphanus sativus* L. (реларгонидин-3-софорозид-5-глюкозид) проявляет антиокислительную активность. Водный экстракт обладает антиканцерогенным свойствам в условиях *in vitro*. Цис-и транс-рафанузаины и рафанузамид являются ингибиторами роста. Арабиногалактановые протеины проявляют иммунные свойства [4,7]. Порошок редьки уменьшает уровень липидов. Редька рекомендуется для лечения и предохранения сердечно-сосудистых заболеваний и рака, а также болезни Альцгеймера.

Целью данной работы являются фитохимическое исследование компонентов *Raphanus sativus* L. собранного в Алтыарикском районе Ферганской области.

Экспериментальная часть: Экстракция надземной части *Raphanus sativus* L. проведена гексаном и

бензолом (1 г, в соотношении 1:-6 (вес-объем). Анализ полученных экстрактов проводили на хромато-масс-спектрометре Agilent 5975C inert MSD/7890A GC. Разделение компонентов смеси проводили на кварцевой капиллярной колонке Agilent HP-INNOWax (30м×250μm×0.25μm) в температурном режиме: 50°C (1мин) – 4°C/мин до 200°C (6 мин) – 15°C/мин до 250°C (15 мин). Объем вносимой пробы 1 μl(гексан,бензол), скорость потока подвижной фазы – 1.1 мл/мин. Компоненты идентифицировали на основании сравнения индексов характеристик масс-спектров с данными электронных библиотек W9N11.L, W8N05ST.L и NIST08 и сравнения удерживания (RI) соединений, определенного по отношению времени удерживания смеси n-алканов (C₉-C₂₄).

Обсуждение результатов: В результате анализа гексанового экстракта идентифицировано 12 соединений, из которых мажорными соединениями являются ациклический дитерпеновый спирт фитол (42.84%), триглицерид или триацетат глицерина триацетин (15.08%), альдегидоспирт или оксиальдегид альдоль (4.37%) и ациклический дитерпен неофитадиен (3.94%), которые составляют 66.23%. Минорном количестве имеются насыщенные углеводороды n-ундекан и n-додекан, ароматический углеводород мезитилен, насыщенный альдегид пеларгональдегид, а также дигидроактинолид. Кроме того, обнаружено большое количество контактного инсектицида широкого спектра действия хлорпирифоса (26.49%) (табл. 1). В экстракте, полученном с использованием более полярного растворителя бензола, идентифицировано 4 соединения. В бензольном экстракте преобладающим является ациклический дитерпен неофитадиен (69.26%), дополнительно присутствуют следующие компоненты: бициклический углеводород 3-метилбицикло [4.1.0] гептен (16.14%), монотерпеноид лавандулилацетат (11.02) и бутил-2-этилгексилфталат (3.58%)(табл. 1).

Таблица 1.

Компонентный состав гексанового и бензольного экстрактов *Raphanus sativus* L.

№	Соединение	*RI	Содержание, %	
			ГЭ	БЭ
1	Мезитилен	1157	1.27	
4	n-Ундекан	1234	0.83	
5	Пеларгональдегид	1237	0.77	
6	n-Додекан	1289	1.59	
7	Альдоль	1442	4.37	
8	Триацетин	1547	15.08	
9	Дигидроактинолид	1729	1.49	
10	Неофитадиен	1908	3.94	69.26
11	Фитол	1912	42.84	
12	Лавандулилацетат	1919		11.02
13	3-Метилбицикло[4.1.0]гептен	1927		16.14
14	Бутил-2-этилгексилфталат	1964		3.58
15	Хлорпирифос	1978	26.49	
			98.67 %	100 %

RI* – Retention index-линейный индекс удерживания, ГЭ – гексановый экстракт, БЭ – бензольный экстракт.

Выводы: Таким образом, проведенные исследования показали, что качественный и количественный

состав фитохимических компонентов *Raphanus sativus* L. зависит от метода их выделения. Следует отметить, что бензольном экстракте обнаружено большое содержание ациклического дитерпена неофитадина, а в гексановом экстракте преобладает

фитол. В гексановом экстракте обнаружено большое количество контактного инсектицида широкого спектра действия хлорпирифоса. Кроме того в бензольном экстракте в минорном количестве обнаружено бутил-2-этилгексилфталат.

Список литературы:

1. Флора СССР : в 30 т. / гл. ред. В. Л. Комаров. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1939. Т. 8 / ред. тома Н. А. Буш. С. 494–495.
2. Род Редька — *Raphanus* L. // Флора европейской части СССР / Отв. ред. Ан. А. Фёдоров. Л.: Наука, 1979. Т. IV. Редактор тома Ю. Д. Гусев. С. 46–48.
3. Алексеев Ю. Е. и др. Редька — *Raphanus* // Травянистые растения СССР. В 2т /Отв. ред. доктор биол. наук Работнов Т. А. М.: Мысль, 1971. Т. 1. С. 428–429.
4. Rosa Martha Pérez Gutiérrez, Rosalinda Lule Perez. *Raphanus sativus* (Radish): Their Chemistry and Biology. The Scientific World Journal, 2004, Vol.4, P. 811–837.
5. Consolacion Y. Ragasa, Virgilio D. Ebajo Jr., Maria Carmen S. Tan, Robert Brkljača, Sylvia Urban. Chemical constituents of *Raphanus sativus*. Der Pharma Chemica, 2015, Vol.7, №11, P.354-357.
6. Sabishruthi, Asha K. Rajan, Ajay Sai C., Arshath A., Elizabeth Benita.S. A Disquisition on *Raphanus sativus* Linn- A Propitious Medicinal Plant. International Journal of ChemTech Research, 2018, Vol.11, №11., P.48-55.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛ МЕТАНОЛА С АКТИВНЫМИ ЦЕНТРАМИ И КАНАЛАМИ
ЦЕОЛИТА (NH₄)_{1,35}ZSM-5*Кулдашева Шахноза Абдулазизовна**ведущий научный сотрудник, PhD, Институт общей и неорганической химии АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент**Абдулхаев Толибжон Долимжонович**базовый докторант Наманганского инженерно-технологического института,
Узбекистан, г. Наманган
E-mail: abdulxayev_1987@mail.ru**Якубов Йулдош Юсуфбекович**ст. научный сотрудник, PhD, Институт общей и неорганической химии АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент*INTERACTION OF METHANOL MOLECULES WITH ACTIVE CENTERS AND CHANNELS
OF ZEOLITE (NH₄)_{1,35} ZSM-5*Shakhnoza Kuldasheva**institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences, Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent**Tolibdjon Abdulkhaev**PhD researcher, Namangan engineering technological institute,
Uzbekistan, Namangan**Yuldosh Yakubov**senior researcher, PhD, Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences, Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Изучены изотермы адсорбции, дифференциальные теплоты, дифференциальная мольная энтропия и термокинетики паров метанола на бездефектном NH₄ZSM-5 при 303K. С помощью трёхмерного математического уравнения теории объёмного насыщения пор (ТОЗМ) переработана изотерма адсорбции. Благодаря полученным результатам разработан механизм полной адсорбции паров метанола на бездефектных цеолитах в интервале от начального до полного насыщения.

ABSTRACT

The adsorption isotherms, differential heats, differential molar entropy, and thermokinetics of methanol vapors on the NH₄ZSM-5 defect-free at 303K were studied. Using the three-dimensional mathematical equation of the theory of volume saturation of pores (TOZM), the adsorption isotherm was processed. Due to the obtained results, a mechanism for the complete adsorption of methanol vapor on defect-free zeolites in the range from initial to complete saturation has been developed.

Ключевые слова: цеолит NH₄ZSM-5, метанол, ионно-молекулярный комплекс, изотерма адсорбции, дифференциальная теплота, энтропия и термокинетика.

Keywords: NH₄ZSM-5 zeolite, methanol, ion-molecular complex, isothermal adsorption, differential heat, entropy and thermokinetic.

Введение. Большинство многочисленных исследований в основном посвящены структуре цеолитов и расположению их катионов. Однако в литературе имеется крайне мало работ, посвящённых

Библиографическое описание: Кулдашева Ш.А., Абдулхаев Т.Д., Якубов Й.Ю. Взаимодействие молекул метанола с активными центрами и каналами цеолита (NH₄)_{1,35}ZSM-5 // Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн. 2019. № 8(62). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/7697>

механизму процессов адсорбции ароматических, квадрупольных, полярных и неполярных молекул и их термодинамическим свойствам, которые до настоящего времени недостаточно изучены. Исследования по изучению процессов адсорбции в основном проводились с использованием рентгенографических и спектроскопических методов, однако практически не применялись калориметрические методы исследования указанных процессов.

Как известно, цеолиты типа ZSM-5 в настоящее время используются в качестве эффективных катализаторов при получении высокооктанового бензина из нефтяных продуктов. Цеолиты ZSM-5, кроме того, применяются и при получении высокооктанового горючего из не содержащих нефтепродуктов, а именно метилового спирта. В связи с этим возрастает интерес к изучению адсорбционных и каталитических свойств подобного типа цеолитов. В результате сплошного смыкания молекул метилового спирта с друг другом в пересечениях прямых и зигзагообразных каналов увеличивается количество разветвлённых цепных углеводородов, вследствие чего является возрастание октанового числа бензина. Необходимо особенно отметить, что всё вышеуказанное способствует объяснению причин проявления бифункциональных гидрофоб-гидрофильных свойств адсорбируемых молекул спирта, используемых в качестве зонда.

Исходя из вышеизложенного, целью настоящей работы являлось изучение взаимодействия молекул метанола с активными центрами и каналами, практически бездефектных цеолитов $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$, синтезированных биофизиком Ж.Патраном (Милюз, Франция). Цеолит ZSM-5 синтезируют в результате переработки высококремниевых минералов в среде фтора. В результате обработки солями аммония активных центров аналогов цеолита, синтезированных прямым методом, образуется каталитический адсорбент с высокой адсорбирующей способностью, в котором на каждую элементарную ячейку которого приходится 1,35 ионов $(\text{NH}_4)^+_{1,35}$.

До начала эксперимента образцы в виде помпы нагревались под вакуумом 10^{-4} Па при температуре 723K в течение 10 час. Опыты проводились с помощью адсорбционно-калориметрической установки по соответствующему методу [1]. Теплоту адсорбции и значения изотерм вычисляли для температуры 303K.

Полученные результаты и их обсуждение. При синтезе цеолитов типа ZSM-5 с помощью основных солей на $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$, активных центрах образуются дефекты в виде аналогов ZSM-5, в которых расположены различные металлы. Эти дефекты в основном образуются на внешней поверхности цеолита в виде гидроксильных групп [2]. Для определения степени дефекта на этих цеолитах наиболее эффективными считаются адсорбаты типа метилового спирта.

Высокое значение теплоты адсорбции (150-80 кДж/моль), которое является начальной стадией данного процесса, объясняется беспрепятственным взаимодействием катионов аммония с молекулами метилового спирта в активных центрах пересечений каналов цеолита. Водородная связь между молекулами спирта имеет при этом достаточно большое значение, поэтому взаимодействие метоксильных групп, обладающих высоким отрицательным зарядом, с кристаллической решёткой атомов кислорода связано с теплотой образования катионов аммония в интервале 75-100 кДж/моль.

Данные выводы подтверждены результатами экспериментов по изучению состояния метилового спирта, адсорбированного на цеолите $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$, проведённых с помощью высоковакуумной установки

Адсорбция метанола на цеолите $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ составляла 3,46 ммоль/г (рис.1а). Поглощённый объём ограниченной (предельной) адсорбции для метанола (V_0) равнялся 0,138 $\text{см}^3/\text{г}$ (теоретическое значение $V_0=0,18 \text{ см}^3/\text{г}$).

Рисунок 1. Дифференциальные теплоты адсорбции и метанола в цеолите $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ при 303 К.

Это можно объяснить уменьшением объёма метанола на 23%, проявлением гидрофобных свойств ОН-групп метанола и малым содержанием «цепей» в метильных группах. В результате этого молекулы CH_3OH непрочно адсорбируются не во всём объёме, а только на расположенных прямолинейно каналах и их пересечениях. Лишь неразветвлённые линейные молекулы n -алканов могут полностью заполнять адсорбционный объём. Их объём в жидкоагрегатном состоянии составляет $0,18 \text{ см}^3$, что близко к кристаллографическому значению каналов и пустот цеолита. В наших бескатионных формах образцов показано теоретическое количество поглощения CH_3OH для n -алкана. Это отличается от изученного ранее цеолита ZSM-5 [3] и показывает значение, меньшее на 15%, что связано с наличием аморфной фазы.

Вначале кривая изотермы адсорбции медленно поднимается. В результате взаимодействия гидроксильных групп метанола с катионами аммония в активных центрах цеолита, препятствию вторичного адсорбата первичному адсорбату давление резко повышается до $8,28 \text{ г/см}^3$. В цеолите имеются активные центры, в наружном слое которых в большом количестве содержатся катионы. Это свидетельствует наличии в них сильно действующих активных центров, подобно бездефектным цеолитам. Кроме того, резкое возрастание кривых изотерм адсорбции воздействием систем адсорбат-адсорбат в нанопорах цеолита. Изотерма адсорбции метанола хорошо характеризуется уравнением теории объёмного заполнения пор (ТОЗП) (рис. 1) [4,5].

Основное уравнение ТОЗМ для адсорбционных процессов имеет следующее выражение:

$$a = a_0 \times \exp\{-[A/E]^n\} \quad (1),$$

здесь:

a – количество адсорбции, ммоль/г;

a_0 – изученная адсорбция, ммоль/г;

$A = RT \ln \frac{p_0}{p}$ – количество теплоты, затраченное на 1 моль газа, кДж/моль;

E – характерная энергия адсорбента, кДж/моль;
 n – параметр, связанный со строением площади нанопор адсорбента.

Изотерма адсорбции метанола в цеолите $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ характеризуется трёхмерным уравнением. Параметры для адсорбента метанол- $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ составляют: для уравнения первого периода (порядка?) $a_{01} = 1,108 \text{ ммоль/г}$, $e_1 = 19,51 \text{ кДж/моль}$, $n_1 = 5$; для уравнения второго периода $a_{02} = 1,499 \text{ ммоль/г}$, $e_2 = 8,16 \text{ кДж/моль}$ и $n_2 = 5$; для уравнения третьего периода $a_{03} = 1,261 \text{ ммоль/г}$, $e_3 = 3,54 \text{ кДж/моль}$ и $n_3 = 1$.

$$a = 1,108 \exp\left[-(A/19,51)^5\right] + 1,499 \exp\left[-(A/8,16)^5\right] + 1,261 \exp\left[-(A/3,54)^1\right] \quad (2)$$

Вследствие того, что данные вычисления в соответствии с рис. 1 хорошо коррелируют с экспериментальными данными, для полной характеристики достаточно разделить это уравнение на 3 части изотерм.

Изотерма адсорбции метанола в состав $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ похожа на изотерму адсорбции этанола, однако различается величиной предельной адсорбции при насыщении. В результате того, что значения V_0 для метанола и этанола сильно различаются, и что на цеолите имеется недостаточное количество гидрофильных центров, в течение длительной адсорбции молекулы спирта практически полностью заполняют каналы и различные части цеолита $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$. Величина дифференциальной теплоты адсорбции метанола резко уменьшается до $0,51 \text{ ммоль/г}$, количество теплоты при этом составляет $83,5 \text{ кДж}$. В интервале $0,51$ - $3,21 \text{ ммоль/г}$ количество теплоты без изменений переходит в интервале 55 - $64,5 \text{ кДж/моль}$, затем резко снижается до состояния конденсации соответствующего спирта. В адсорбционных каналах цеолита $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ имеется система нанопор, в которых происходят процессы образования коллекторно ион-молекулярных комплексов, а также связей «адсорбент-адсорбат» и «адсорбент-стенка».

Рисунок 2. Изотерма адсорбции метанола в цеолите $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ при 303 К. 1- экспериментальные данные и 2-рассчитанные с использованием теории объёмного заполнения микропор (ТОЗМ)

Адсорбция метанола до нуля составляет соответственно 30,69 кДж/моль.

Для цеолита NH₄ZSM-5 эти значения в основном составляют 10 кДж/моль. Эти системные недостатки существенно влияют на полную теплоту адсорбции, что может очень отрицательно повлиять при вычислении величины адсорбции молекул методом экстраполяции для нулевого заполнения. Значение инкремента теплоты для групп CH₂ равно 10,0 кДж/моль. В соответствии со схемой теплоты адсорбции воды в цеолите NH₄ZSM-5 величина теплоты $Q_{H_2O} = Q_{CH_3OH} - Q_{CH_2} = 30,69 - 10,0 = 20,69$ кДж/моль. Прямые калориметрические измерения подтвердили эти значения, которые в 2 раза ниже теплоты конденсации при температуре 303K (43,5 кДж/моль). Полученные результаты

позволили раскрыть причину удивительных гидрофобных свойств цеолита NH₄ZSM-5.

В соответствии с уравнением Гиббса-Гельмгольца, молярная дифференциальная энтропия адсорбции спирта (ΔS_d) считается изотермой и дифференциальной теплотой адсорбции:

$$\Delta S_d = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{-(Q_a - \lambda) + A}{T}, \quad (3)$$

здесь λ – теплота конденсации (), ΔH и ΔG – изменение энтальпии и свободной энергии в процессе адсорбции при переходе от стандартного состояния к адсорбированному состоянию (а, ммоль/г).

Рисунок 3. Дифференциальные энтропии адсорбции метанола в цеолите NH₄ZSM-5 при 303K. энтропия

Диаграмма энтропии изображена на рис.3. Молярная дифференциальная энтропия адсорбции метанола изменяется от -250 до 100 Дж/моль, т.е. резко возрастает от минимального до максимального значения. Вследствие того, что адсорбируемые первичные молекулы метанола беспрепятственно образуют прочные ион-молекулярные комплексы активными центрами ионов аммония, кривая энтропии располагается ниже

энтропии жидкого метанола. По мере возрастания степени насыщения значение энтропии сильно возрастает от величины энтропии жидкого состояния до значения энтропии пара. Соответственно среднее интегральное значение энтропии (84,34 Дж/моль) намного ниже, чем для жидкого состояния. Таким образом, дифференциальная и интегральная энтропия на цеолите свидетельствует о подвижном состоянии молекул спирта.

Рисунок 4. Время установления адсорбционного равновесия в зависимости от величины адсорбции метанола в цеолите NH₄ZSM-5 при 303K

Достижение состояния равновесия адсорбции молекул метилового спирта на цеолите на зигзагообразных каналах и их пересечениях вначале происходит очень медленно, а затем резко ускоряется. Продолжительность равновесия при этом снижается почти с 8,4 до 1,6 час. В начале процесса адсорбции для достижения прочной связи

молекул спирта с активными центрами требуется длительное время. На следующих стадиях адсорбции связь адсорбат-адсорбат достигается за 1-2 часа. Снижение продолжительности равновесия адсорбции до 30 мин. обусловлено взаимодействием адсорбированных и неадсорбированных молекул.

Список литературы:

1. Якубов Й. Ю. Термодинамика формирования ион-молекулярных комплексов в цеолите HZSM-5. Изв. дисс. канд., 2017. С. 39-50.
2. М.М. Дубинин, Г.У. Рахматкариев, Исириян А.А. Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 9. С. 2117.
3. М.М. Дубинин, Г.У. Рахматкариев, Исириян А.А. Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 10. С. 2333.
4. Dubinin M.M. Progress in Surface Membrane Science, New York 1975. Vol. 9. P. 1-70.
5. Рахматкариев Г.У., Исириян А.А. Изв. АН СССР, Сер.хим. 1988. № 11. С. 2644.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ CaCO_3 С ФЛОТООТХОДАМИ ГОРНООБОГАТИТЕЛЬНЫХ ПРОИЗВОДСТВ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Нимчик Алексей Григорьевич

канд. хим. наук, докторант, Институт общей и неорганической химии Академии Наук Республики Узбекистан,
лаборатория Химия силикатов,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: Nimchik64@mail.ru

Усманов Хикматулла Лутфулаевич

канд. техн. наук, ст. науч. сотр., Институт общей и неорганической химии Академии Наук Республики Узбекистан,
лаборатория Химия силикатов,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: xikmatulausmanov49@mail.ru

Кадилова Зулейха Раимовна

д-р. хим. наук, профессор, Институт общей и неорганической химии Академии Наук Республики Узбекистан,
лаборатория Химия силикатов,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: kad.zulayho@mail.ru

STUDY OF KINETICS OF INTERACTIONS OF CaCO_3 WITH FLOTATION WASTES OF MINING INDUSTRIES IN THE SOLID PHASE

Nimcik Alexey

kand. chem. PhD, Institute of General and inorganic chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
silicate Chemistry laboratory,
Uzbekistan, Tashkent

Hikmatulla Usmanov

kand. Techn. Institute of General and inorganic chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
silicate Chemistry laboratory,
Uzbekistan, Tashkent

Zuleikha Kadirova

Dr. him. Professor, Institute of General and inorganic chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
silicate Chemistry laboratory,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Представлены результаты исследований кинетики и механизма твердофазовых превращений происходящих в композициях CaCO_3 с флотоотходами горнометаллургических производств. Установлено, что сырьевые смеси с флотоотходами СОФ, МОФ и ФОФ обладают высокой реакционной способностью, не уступая по своим характеристикам влиянию на клинкерообразование глин и лессов.

ABSTRACT

The results of studies of the kinetics and mechanism of solid-phase transformations occurring in the compositions of CaCO_3 with flotation wastes of mining and metallurgical industries are presented. It is established that raw mixtures with flotation wastes of SOF, MOF and FOF have a high reactivity, not inferior in their characteristics to the effect on clinker formation of clays and loess.

Ключевые слова: флотоотходы, твердофазовые превращения, кинетика декарбонизации, портландцемент.

Keywords: flotation wastes, solid-phase transformations, decarbonization kinetics, Portland cement.

Известно, что на процессы образования минералов цементного клинкера, большое влияние оказывают твердофазовые превращения и взаимодействия

протекающие при обжиге портландцементной сырьевой шихты.

В работах [1-4] установлены особенности условий образования твердых фаз и отличия кинетики

диссоциации CaCO_3 протекающие при взаимодействии карбоната кальция с разнообразными оксидами, силикатами и алюмосиликатами, которые имеют важное значение в технологии производства силикатных материалов. Все глинистые минералы высокодисперсны и весьма активны, а различия их реакционной способности обуславливаются скоростью и характером распада, температурным интервалом этого процесса, видом и количеством примесей. Кроме того реакционная активность кремнеземсодержащего компонента зависит от химического и минералогического состава, дисперсности, термической устойчивости кристаллических структур различных соединений, характера распада. Кинетика декарбонизации и связывания извести глинистыми минералами при температуре твердофазовых реакций зависит от скорости распада названных соединений на свободные оксиды.

В тоже время недостаточно изученными остаются взаимодействия карбоната кальция с различными отходами горно-металлургических производств, которые требуют дальнейшего изучения.

В связи с чем большой интерес приобретает изучение механизма и кинетики твердофазовых процессов, происходящих в смесях карбоната кальция с флотоотходами горнообогатительных фабрик Алмалыкского ГМК, которые крайне важны при использовании их в качестве алюмосиликатного компонента цементных сырьевых смесей. Кроме того эти отходы характеризуются различием химического и минералогического составов, что несомненно влияет на скорость и механизм твердофазовых процессов.

Объектом исследования являются флотоотходы медной, свинцовой и флюоритообогатительных фабрик Алмалыкского горно-металлургического комбината и изучение их взаимодействий с карбонатным компонентом-реактивным карбонатом кальция CaCO_3 марки (ч.д.а), химико-аналитическим, рентгенофазовым, петрографическим и дифференциально-термическим методами анализа. Приводим химический состав исследуемых флотоотходов таблица 1.

Таблица 1.

Химический состав флотоотходов

№	Флотоотход	Содержание оксидов масс. %								Ппп
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	R_2O	CaF_2	
1	СОФ	46,52	9,83	5,21	14,31	8,93	5,23	2,64	-	7,91
2	МОФ	60,32	13,86	4,31	1,16	-	6,02	5,14	-	4,18
3	ФОФ	78,13	5,63	1,27	5,13	0,13	0,12	1,67	5,18	2,57

Таблица 2.

Химический состав сырьевых и обожженных смесей

Состав	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	R_2O	ппп
СОФ ; CaCO_3 - 20 ; 80								
Сырьевая смесь	8,93	2,13	1,31	43,41	1,73	1,03	0,52	34,43
Клинкер	13,73	3,08	1,92	73,75	2,73	1,65	0,80	-
МОФ ; CaCO_3 - 20 ; 80								
Сырьевая смесь	12,24	2,61	1,83	45,12	-	1,22	1,08	37,08
Клинкер	19,09	4,07	2,86	70,20	-	1,90	1,69	-
ФОФ ; CaCO_3 - 20 ; 80								
Сырьевая смесь	15,56	1,82	0,34	46,09	0,11	0,02	0,38	36,09
Клинкер	24,25	2,07	0,53	71,87	0,16	0,03	0,59	-

Исследования проводились на смесях флотоотходов СОФ, МОФ, ФОФ с CaCO_3 с изменением соотношения их от 20 до 80% в температурном интервале 700-1200°C Таблица 2.

В сырьевых смесях с содержанием карбонатного компонента до 40% образование свободного CaO минимально или не регистрируется вовсе, что связано с повышенной кислотностью смесей и образованием

при температуре кристаллизации CaO с SiO_2 скрыто кристаллических соединений типа спирита $2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot \text{CaCO}_3$ и $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Таблица 3.

Образование этой метастабильной кристаллической фазы при температуре обжига 700-900°C отмечено в сырьевых смесях содержащих все три флотационных отхода и с ее разложением скорость прохождения образования новых минеральных фаз возрастает.

Таблица 3.

Содержание СаОсв(мас%) в зависимости от содержания СаСО₃ в смесях

Состав сырьевой смеси				Температура обжига, °С					
СаСО ₃	СОФ	МОФ	ФОФ	700	800	900	1000	1100	1200
20	80	-	-	-	3,92	14,68	-	-	-
80	20	-	-	-	31,3	97,13	89,66	83,23	73,25
20	-	80	-	-	-	-	-	-	-
80	-	20	-	-	19,3	56,54	51,31	37,31	32,84
20	-	-	80	-	-	-	-	-	-
80	-	-	20	5,82	6,22	49,11	37,06	21,11	12,73

Дифференциально-термическим анализом выявлено, что температура декарбонизации СаСО₃ связана с количеством последнего в сырьевых смесях, так с увеличением содержания СаСО₃ с 20 до 80% в смесях с СОФ эндоэффект декарбонизации смещается с 828 до 858°С а кроме того температура декарбонизации оказалась в прямой зависимости от химического состава флотоотходов. Так СаСО₃ в сырьевых смесях на основе флототхода ФОФ декарбонизирует при температуре на 30-50°С ниже чем в смесях соответствующего состава на основе отходов СОФ и МОФ, что является следствием интенсифицирующего действия СаF₂, являющегося компонентом флотоотхода ФОФ. (рис. 1)

Рис 1 ДТА смесей

1. Соф : СаСО₃ =80:20
2. Соф : СаСО₃ =20:80
3. Фоф : СаСО₃ =80:20
4. Фоф : СаСО₃ =20:80

Рентгенографическим анализом (рис.2) установлены различия процессов минералообразования в сырьевых смесях как по количеству добавляемого кремнеземсодержащего флотоотхода, так и по характеру добавляемого отхода.

Рисунок 2. Рентгенограммы смесей флотоотхода СОФ и СаСО₃ ч.д.а. в соотношении 20 : 80 при твердофазовом синтезе

Твердофазовые реакции в смесях с количеством флотоотходов СОФ, МОФ, ФОФ не превышающем 40% массы идентичны процессам клинкерообразования в цементных сырьевых смесях, и характеризуются появлением β-С₃С при температуре 600°С, а начало образования С₃С в этих смесях регистрируется при температуре 1150-1200°С. Так при Тобж. 1000°С существенно возрастает количество двухкальцевого силиката, а количество оксида кальция убывает до 70%. Повышение температуры до 1200°С характеризуется дальнейшим уменьшением СаОсв до 60%, а кристаллы – С₂С кристаллизуются из жидкой фазы в С₃С, количество которого при этой температуре варьирует от 20 до 30%. Кроме того образуется до 10%-С₁₂А₇, до 10%-СF. Петрографические исследования этих смесей при Тобж 1000-1200°С показал следующую картину: реакционные каемки вокруг зерен оксида кальция, полевых шпатов и слюд увеличиваются до 10 мкм. Каемки состоят из субмикроразмерных новообразований размером 0,5-2 мкм С₃С и – С₂С с Нср- 1,71-1,73. При 1200°С процесс

кристаллизации полностью охватывает зерна СаО и он весь переходит в соединения, при этом кристаллы $-C_2S$ и C_3S становятся размером 15-20мкм. Наличие в сырьевых смесях с флотоотходами СОФ и МОФ большого количества кислотных оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 по отношению к флотоотходу ФОФ, тем не менее не являются решающим фактором образования начальной жидкой фазы. За счет содержания фторида Са в количестве до 5% сырьевой смеси на основе флотоотходов ФОФ более реакционноспособны благодаря раннему 1000-1100°C появлению жидкой фазы.

Начальной фазой образования минералов в этих смесях является спиррит $2(2CaO \cdot SiO_2) \cdot CaCO_3$, который метастабилен и в некоторой степени интенсифицирует процесс образования $-C_2S$.

Как показали исследования, сырьевые смеси с флотоотходами СОФ и МОФ по своему химическому составу больше подходят как заменитель кремнезем-содержащего компонента в силу наличия Al_2O_3 и Fe_2O_3 необходимых для синтеза алюминатной и фер-

ритной фазы портландцементного клинкера. Содержание флотоотходов в количестве превышающем 40% от массы сырьевых смесей приводит к изменению стадийности твердофазовых реакций.

Полученные результаты петрографических исследований показали, что при температуре 650-700 °C начинается активное разложение составляющих минералов исследуемых смесей. При температуре 700-800°C в сырьевых смесях всех отходов образуются минералы $v-C_2S$, C_2MS_2 , C_2AS , C_2MS_2 , а в зоне перекристаллизации из жидкой фазы при температуре 1000-1100°C кристаллизуются вторичный геленит и диопсид, а в смесях с флотоотходом ФОФ волластанит и псевдovoластанит. Установлено, что сырьевые смеси с флотоотходами СОФ, МОФ и ФОФ обладают высокой реакционной способностью, не уступая по своим характеристикам влиянию на клинкерообразование глины и лессов.

Список литературы:

1. Мчедлов-Петросян О П, Щеткина Т Ю, Сапожникова Н И. // Цемент 1978 №9, с 8-9.
2. Нудельман Б И// Узб хим журнал 1985,10 с
3. Казова Р А, Хайдаров Г А, Жуманов З С Деп в ВИНТИ 30 06 88 N 5248-4 4. Кузьменков. А. И, Хотянович. О. Е. «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» / М. . - Минск : БГТУ, 2008. - 276 с. ISBN 978-985-434-822-3 B88.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КОЛХАМИНА И АМИНОКОЛХАМИНА
С ПРОПАРГИЛОВЫМ ЭФИРОМ А-ФЕНИЛ-В -ЦИАН АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**Аликулов Рустам Валиевич***канд. хим. наук, доцент, Термезский государственный университет,
Узбекистан, г. Термез**E-mail: rv_alikulov@rambler.ru***Маулянов Салихжан Алимжанович***доцент кафедры химии природных соединений Национального университета Узбекистана
имени Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок***Чориев Одил Эргашевич***преподаватель, Термезский филиал Ташкентского государственного технического университета
им. И. Каримова,
Узбекистан, г. Термез***Суюнов Жаббор Рузибоевич***преподаватель, Термезский государственный университет,
Узбекистан, г. Термез***Нуралиев Гайрат Тураевич***преподаватель, Термезский государственный университет,
Узбекистан, г. Термез*THE SYNTHESIS NEW DERIVATIVES OF COLCHAMINE AND AMINO-COLCHAMINE
WITH PROPARGYL ETHERS A-PHENYL- B – CYANE ACRYLIC ACID**Rustam Alikulov***Associate Professor, Candidate of Chemical Sciences, Termez State University,
Uzbekistan, Termez***Salihzhan Maulianov***Associate Professor of Chemistry of Natural Products Chair, National University
of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent, Campus***Odil Choriyev***Lecturer, Termez Branch of Tashkent State Technical University named after I. Karimov,
Uzbekistan, Termez***Zhabbor Sutunov***Lecturer, Termez State University,
Uzbekistan, Termez***Gayrat Nuraliyev***Lecturer, Termez State University,
Uzbekistan, Termez*

АННОТАЦИЯ

Синтезированы 4-(колхамино-N-бутин-2-ил)овые эфиры α -фенил- β -цианакриловой кислот и 4-(аминоколхамино-N-бутин-2-ил)овые эфиры α -фенил- β -цианакриловой кислот. Строения синтезированных соединений подтверждены данными ИК- и ПМР-спектров.

ABSTRACT

4- (colchamine-N-butyne-2-yl) o-esters of α -phenyl- β -cyanoacrylic acid and 4- (aminocolchamine-N-butyne-2-yl) o-esters of α -phenyl- β -cyanoacrylic acids have been synthesized. Structures of the synthesized compounds have been confirmed by IR and PMR data.

Ключевые слова: Колхамин, аминоколхамин, пропаргил, α -фенил- β -цианакриловой кислоты.

Keywords: Colchamine; aminocolchamine; propargyl; α -phenyl- β -cyanoacrylic acids.

Введение. Пропаргиламины широко применяются: в качестве перспективных мономеров в органическом синтезе, в том числе в направленном синтезе биологических активных соединений [1]. Так, пропаргиламины и их производные проявляют противоопухолевую активность [2], влияют на сердечно-сосудистую систему, вызывая снижение кровяного давления [3], используются в качестве препаратов для лечения болезни Паркинсона [4], выходят в состав противомаларийных, препаратов, проявляют антидепрессантные свойства [5].

Широкое применение пропаргиламинов в лабораторной практике и промышленности привело к необходимости более тщательного, изучения; реакции, аминотилирования терминальных ацетиленовых соединений; с целью создания эффективных методов синтеза пропаргиламинов заданной структуры с высокими выходами селективностью.

Экспериментальная часть.

ИК-спектры – на двухлучевом спектрометре UR-10 в KBr, спектры ПМР – на приборе XL-100 фирмы «Varian» в $CDCl_3$.

а) Производные, колхаминасо сложными эфирами органических кислот. Навеску 1,0 г колхамин растворяли в 17 мл высушенного и свежеперегнанного диоксана и в раствор добавляли 0,12 г пара-форма, 0,01 г гидрохинона и 0,03 г однохлористой меди. После этого добавив в раствор ещё эквимолекулярное количество пропаргильного эфира содержимое колбы хорошо перемешивали.

б) Производные, аминоколхаминасо сложными эфирами органических кислот. Навеску 1,0 г аминоколхамин растворяли в 17 мл высушенного и свежеперегнанного диоксана и в раствор добавляли 0,12 г пара-форма, 0,01 г гидрохинона и 0,03 г однохлористой меди. После этого добавив в раствор ещё эквимолекулярное количество пропаргильного эфира содержимое колбы хорошо перемешивали.

Таблица 2.

Условия реакции пропаргильный эфир α -фенил- β -циан акриловой кислоты с колхаминиаминоколхамин

№	Р е а г е н т	Расчетное количество реагента	Взятое количество реагента	Выход продукта (%)
1.	Колхамин	0,57	0,70	62
2.	Аминоколхамин	0,55	0,68	68

Реакционную смесь нагревали на глицериновой бане с обратным холодильником при 70-90° в течение 4-6 часов. Окончание реакции определяли по тонкослойной хроматографии реакционной смеси.

После практического окончания реакции нерастворимые в диоксане вещества отделяли фильтрованием и растворитель (диоксан) отгоняли на роторной установке. Остаток растворяли в 20-30 мл хлороформа, полученный очень темный хлороформный раствор трехкратно экстрагировали по 20 мл 5%-ной уксусной кислоты.

Уксуснокислый экстракт содержит непрореагировавший колхамин, который выделили подщелачиванием кислого раствора аммиаком и экстракцией хлороформом.

Хлороформный раствор продукта реакции, после отделения исходного колхамин, сушили над безводным сульфатом натрия, сульфат отфильтровали и фильтрат пропускали через небольшой слой (5-7 г)

окиси алюминия. При этом темный экстракт сильно осветляется. Растворитель отгоняли и продукт реакции сушили в вакуум-эксихаторе.

Конечные продукты реакции получены в виде некристаллических легких желтых порошков. Лишь производное колхамин с пропаргильным эфиром бромбензойной кислоты легко кристаллизуется из смеси эфира и ацетона в виде белых кристаллов с т.пл. 137-139°.

При проведении реакций о 3,0 г колхамин с пропаргильными эфирами динитробензойной и бромбензойной кислот, метилэтилэтилкарбиноловым и диметилэтилкарбиноловым эфирами метакриловой кислоты количества соответствующих реагентов также увеличивали в три раза, в времени реакции сохраняли.

4-(колхаминоN-бутин-2-ил)овые эфиры α -фенил- β -цианакриловой (4) кислот.

ИК-спектр: 1090, 1250, 1480, 1570, 1590, 1655, 1730, 2225, 2800, 2840, 2935, 2950, 3500 cm^{-1} .

ПМР-спектр: 2,20 (3H,с, N-CH₃), 3,34 (N-CH₂), 3,58 (3H,с, -OCH₃), 3,82; 3,84; 3,85 (3H x 3, сс, 3OCH₃), 3,96 (OH₃), 4,70 (OCH₂), 6,48 (H-4), 7,38-7,56 (H-4, H-11, H _{β,γ} , фенильного радикала), 7,80-8,00 (H-8, H-12, H _{α,α} фенильного радикала), 8,16 (метиновый протон, геманальный к циановой группе) м.д.

Вследствие алкильного (а не ацильного) характера вводимых в аминогруппу заместителей, полученные производные сохраняют в некоторой степени основность (особенно с пиридиновым кольцом), что затрудняет отделение примеси колхамина от продуктов реакций. Поэтому для этой цели прибегли способу хроматографирования на окиси алюминия (элюенты смеси эфир-ацетон, ацетон и ацетон-метанол).

Исходные соединения для синтеза ацетиленовых производных колхамина (1) и аминоколхамина (2):

1.R=OCH₃
2.R=NH₂

Реакцию конденсации колхамина с ацетиленовыми соединениями проводили по Манниху, в эквимолекулярных соотношениях реагентов:

Основное исходное соединение - колхамин (1) для проведенных синтезов был выделен из *Colchicum luteum baker* произрастающий Сурхандаринской области.

В результате нами синтезированы; 4-(колхамин-но-бутин-2-ил)овые эфиры α -фенил- β -цианакриловой (4) кислот и аминоколхамин - 4-(аминоколхамин-но-бутин-2-ил)овые эфиры α -фенил- β -цианакриловой (5) кислот [7] (табл.1).

При гидролизе сложных эфиров 4 образуется 4-(колхамин-но-бутин-2-ил)-овый спирт 6.

Полученные соединения представляют светло-желтого цвета порошки, о близкими между собой

4-(аминоколхамин-но-бутин-2-ил)овые эфиры α -фенил- β -цианакриловой (5) кислот.

ИК – спектр: 1100, 1170, 1720, 2570, 2950, 3400, 3540 cm^{-1} .

ПМР-спектр: 1,26; 1,45; 1,49 (CH₃CH₂), 1,98 (CH₃), 2,16 (N-CH₃), 3,58; 3,85 x 2, 3,88 (3H x 4, сс, 4 OCH₃), 5,16 (OH), 6,48 (H-4), 6,94 (H-11), 7,24 (H-12 и H-8) м.д.

Результаты и их обсуждение. Известно, что введение в молекулу лекарственных веществ групп, содержащих ацетиленовую связь, заметно снижает их токсичность. Ввиду того, что такая работа в области колхициновых алкалоидов ранее не проводилась, нами синтезирован ряд производных колхамина спропаргильным эфиром α -фенил- β -циан акриловой кислоты (3) [6].

3.

значениями R_f. В то же время по хроматографической подвижности они сильно отличаются от исходных колхамина и аминоколхамина, имея высокие значения R_f.

Строения синтезированных соединений подтверждены данными ИК- и ПМР-спектров. В ИК-спектрах соединений со сложноэфирной группировкой (3-4) проявляются полосы поглощения карбонильной группы (1735-1730 cm^{-1}).

Колхамин и аминоколхамин фрагменты синтезированных соединений в ПМР-спектрах существенно не различаются: сигналы N-метильной группы проявляются при 2,20-2,22 м.д., метоксильных групп - 3,56-3,60 (при C-1) и 3,82-3,85 м.д. (при C-2, C-3 C-10), протона H-4 - при 6,44-6,51 м.д., H-8 - 7,90-7,96 м.д., H-11 - 6,68-6,75 м.д. и H-12 - 7,17-7,22 м.д.

Таблица 2.

Синтезированные ацетиленовые производные

	R	R¹
4.		OCH₃
5.		NH₂
6.		OCH₃

Характерным для всех ацетиленовых производных является присутствие в их ПМР-спектрах двухпротонного дублета от мостиковой N-CH₂- группы, который проявляется в области 3,32-3,38 м.д. Мостиковая же OCH₃-группа, имеющаяся в соединениях 4-5, образует узкий двухпротонный дублет в области 4,53-4,70 м.д.

Сигналы C-алкильных групп проявляются в наиболее сильном поле спектра (1,4-2,0 м.д.) и легко расшифровываются. Олефиновые протоны α-фенил-β-цианакриловой эфиров резонируют при 5,98 м.д.

(цис-) и 3,48 м.д. (транс-протоны). Наиболее сложны спектры колхамина и аминоколхамина с пропаргильным эфиром α-фенил-β-цианакриловой кислоты в которых сигналы протонов двух бензольных колец перекрываются.

Выводы.

1. Синтезированы новые производные колхамина и аминоколхамина с пропаргильным эфиром α-фенил-β-цианакриловой кислоты.

2. Синтезированных соединений подтверждены ПМР и ИК спектральными данными.

Список литературы:

1. Bieber, L. W., da Silva M. F. Short and efficient preparation of alkynylselenides, sulfides and tellurides from terminal alkynes // Tetrahedron Letters.-2004.- V. 45.-№13. P. 2735-2737.
2. Fudzuki Sun. J. Chem. Soc. Jap., Pure Chem. Sec. Синтез ацетиленовых аминов // РЖХим.- 1967.- 2Ж146.
3. Котляревский И.Л., Андриевская Э.К. Моно и диамины, производные p-диэтинилбензола// Изв. АН СССР.Сер. хим.- 1966.- №3.- С. 546-549.
4. Лискер И.С. Физические методы исследования в агромониторинге // Физические методы и средства получения информации в агромониторинге. Л.-1987.-С. 3-21.
5. Изюмов Е.Г., Норина О.А., Андриевская Э.К., Федешок Л.Г., Котляревский И.Л. изучение фармакологических свойств, диацетиленовых аминов // Изв. СО АН СССР, серия Биолог.-медиц.- 1968.- №1.- С. 113.
6. Аликулов Р.В. Алкалоиды Colchicumkesselingii Rgl. и Merenderarobusta Bge. строения новых гомопротопорфиновых и гомоапорфиновых алкалоидов. Дисс. на соиск.уч.степ. к.х.н., Ташкент, 1993. С. 53-57.
7. Аликулов Р.В., Чоммадов Б., Шукуров А., Юсупов М.К. Противоопухолевые вещества на основе колхамина и пропаргильных эфиров замещенных бензойных кислот // III съезд фармацевтов Туркм. ССР. Тез.докл. Ашхабад, 1989. С. 156-158

ОТХОДЫ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ТРАВ *ACONITUM L.* И *THERMOPSIS ALTERNIFLORA*, КАК ВТОРИЧНОЕ СЫРЬЁ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ

Йулдашев Шокир Уринович

научный сотрудник, Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова
Академии Наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, Ташкент
E-mail: www.yuy@mail.ru

Аскарлов Ибрагим Рахманович

д-р хим. наук, профессор, кафедра химии, Андижанский госуниверситет,
Узбекистан, г. Андижан
E-mail: stek@inbox.ru

Мамарахмонов Мухаматдин Хомидович

старший преподаватель, доктор философии по химическим наукам (PhD) кафедра химии,
Андижанский госуниверситет,
Узбекистан, г. Андижан
E-mail: muhamatdin@mail.ru

MEDICAL HERBS OF *ACONITUM L.* AND *THERMOPSIS ALTERNIFLORA*, AS SECONDARY RAW MATERIALS FOR PROCESSING

Shokir Yuldashev

scientific researcher, Institute chemistry of plant substances Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan
Uzbekistan, Tashkent

Ibragim Askarov

doctor of Chemical Sciences, professor, Department of chemistry, Andijan State University,
Uzbekistan, Andijan

Mukhamatdin Mamarakhmonov

PhD, the senior lecturer, department of chemistry, Andijan State University,
Uzbekistan, Andijan

АННОТАЦИЯ

В статье предложен новый метод получения вторичного сырья из отходов лекарственных растений *Aconitum L.* и *Thermopsis alterniflora*.

ABSTRACT

The article proposes a new method for obtaining secondary raw materials from the waste of medicinal plants *Aconitum L.* and *Thermopsis alterniflora*.

Ключевые слова: лекарственные травы, отход, спирт, биомасса.

Keywords: medicinal herbs, waste, alcohol, biomass.

Содержания пентозанов в отходах *Aconitum L.* - 20,7 %, а в отходах *Thermopsis alterniflora* значительно больше - 35,2 %. Высокие содержания пентозанов позволяет применять их в гидролизном производстве для получения фурфурола. Фурфурол применяется в нефтепереработке для экстракционной очистки масляных фракций от примесей олефинов и ароматических соединений, для разделения фракций растительных жиров - триглицеридов. Традиционным и основным направлением переработки

фурфурола является его гидрирование в фурфуриловый спирт и синтез из него различных термостойких смол.

Содержания лигнина наиболее значима в отходах *Aconitum L.* - 10,7 %. В отходах *Thermopsis alterniflora* содержания лигнина на 4,5 % меньше, чем *Aconitum L.* Растительный лигнин представляет собой полимер ароматической природы, состоящий из фенилпропановых фрагментов. Поэтому при окислительной или восстановительной деструкции лигнина образуются

различные ароматические и фенольные соединения [1, Р. 491;2, с. 560].

Ароматические альдегиды являются ценным сырьем для пищевой, фармацевтической и парфюмерной отраслей промышленности. Например, сиреневый альдегид (3,5-диметоксибензальдегид)

целесообразно использовать для производства триметоксибензальдегида, из которого затем получают лекарственный препарат триметоприм - компоненты бактрима, бисептола и других фармацевтических препаратов [3, с. 77-85]. Крупномасштабным направлением утилизации гидролизного лигнина является получение сорбентов.

Таблица 1.

**Моносахаридный состав гидролизата отходов лекарственных трав,
% от массы абсолютно сухой массы сырья**

Компоненты	Отходы лекарственных трав (% от массы аб. с.м.с.)	
	<i>Aconitum L</i>	<i>Thermopsis alterniflora</i>
Полисахариды легкогидролизуемые	26.8	24.5
Галактоза	1.2	1.4
Глюкоза	3.5	0.8
Манноза	0.1	0.8
Арабиноза	4.2	2.0
Ксилоза	17.4	19.2
Рамноза	0.4	0.3
Полисахариды трудногидролизуемые	34.6	40.4
Глюкоза	30.0	35.1
Ксилоза	4.1	5.0
Манноза	0.5	0.3
Выход редуцирующих веществ, (РВ)	71.1	73.2

При сжигании биомассы растений остается ее неорганическая часть – зола, которая находится в пределах 10.7 % от сухого вещества в отходах *Aconitum L* и 6.3 % у *Thermopsis alterniflora*. По содержанию золы оба пробы удовлетворяют требованиям к сырью для получения адсорбентов (активированного угля).

Общей массы легкогидролизуемых полисахаридов отхода *Aconitum L* составило 26.8 %, тогда как легкогидролизуемые полисахариды *Thermopsis alterniflora* - 24.5 % от массы аб. с.м.с. Моносахаридный состав легкогидролизуемых полисахаридов у обоих видов отхода в основном представлено ксилозой (17,4 и 19.2 % соответственно).

Содержания трудногидролизуемых полисахаридов варьируют в пределах 35,3 - 45,4 % от массы аб. с.м.с. Основным по количественному содержанию биополимерным компонентом отходов, является целлюлоза. Моносахаридный состав при гидролизе трудногидролизуемых полисахаридов отходов *Aconitum L* и *Thermopsis alterniflora* представлено глюкозой (30.0 и 35.1 % соответственно). Именно свойства (физические, физико-химические и химические) и строение (форма макромолекул, надмолекулярная структура) целлюлозы во многом определяют возможность переработки отходов химическими и микробиологическими способами.

Особенности надмолекулярной структуры целлюлозы обуславливают ее устойчивость при воздействии на нее ферментов или химических агентов при гидролитической переработке. Природная целлюлоза обладает кристаллической структурой, характеризующейся высоким индексом кристалличности,

что затрудняет ее биodeградацию и химическую переработку. Кроме того, биоконверсии растительного сырья препятствует содержание в нем лигнина [4, с. 261-272].

Помимо компонентного состава растительной биомассы отходов при решении вопроса о рациональных направлениях ее использования важное значение имеют экономическая целесообразность (стоимость сырья, его запасы и концентрирование в районе расположения перерабатывающих предприятий) и технологические свойства.

Выводы

1. Суммарное содержания полисахаридов в отходах лекарственных трав *Aconitum L* и *Thermopsis alterniflora* (61,4 и 64,9 %), позволяет использовать их в качестве для химической и биологической переработки с получением ценных продуктов микробиологического происхождения, а также химических продуктов и адсорбентов.

2. Высокое содержания пентозанов в отходах (20,7 - 35,2) позволяет применять их в гидролизном производстве для получения фурфурола. Синтез различных термостойких смол из фурфурилового спирта.

3. Содержания лигнина в отходах составляет 10.7-6.3 %, что могут быть сырьем для получения различных ароматических и фенольных соединений для пищевой, фармацевтической и парфюмерной промышленности.

4. По содержанию золы оба пробы удовлетворяют требованиям к сырью для получения адсорбентов тяжелых металлов и радионуклидов.

Список литературы:

1. Wozniak J.C., Dimmel D.R., Malcolm E.W. The generation of quinones from lignin and lignin-related compounds // Wood Chem. and Techn. 1989. Vol. 9, N 4. Pp. 491–511. DOI: 10.1080/02773818908050312.
2. Бабкин В.А., Леванова В.Р., Исаева Л.В. Медицинские препараты из отходов гидролизного производства // Химия в интересах устойчивого развития. 1994. Т. 2. № 2-3. С. 559–581.
3. Кузнецов Б.Н. Актуальные направления химической переработки возобновляемой растительной биомассы // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. Т. 19, № 1. С. 77–85.
4. Коваленко В. И. Кристаллическая целлюлоза: структура и водородные связи // Успехи химии. 2010. Т. 79, № 3. С. 261-272.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОТХОДОВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ТРАВ ACONITUM L И THERMOPSIS ALTERNIFLORA

Йулдашев Шокир Уринович

научный сотрудник, Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова
Академии Наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: www.yuy@mail.ru

Аскарлов Ибрагим Рахманович

д-р хим. наук, профессор, кафедра химии, Андижанский госуниверситет,
Узбекистан, г. Андижан
E-mail: stek@inbox.ru

Мамарахмонов Мухаматдин Хомидович

ст. преподаватель, доктор философии по химическим наукам (PhD) кафедра химии,
Андижанский госуниверситет,
Узбекистан, г. Андижан
E-mail: muhamatdin@mail.ru

CHEMICAL COMPOSITION OF THE WASTE FROM MEDICAL HERBS ACONITUM L. AND THERMOPSIS ALTERNIFLORA

Shokir Yuldashev

scientific researcher, Institute chemistry of plant substances Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan
Uzbekistan, Tashkent

Ibragim Askarov

doctor of Chemical Sciences, professor, Department of chemistry, Andijan State University,
Uzbekistan, Andijan

Mukhamatdin Mamarakhmonov

PhD, the senior lecturer, department of chemistry, Andijan State University,
Uzbekistan, Andijan

АННОТАЦИЯ

В статье приведены результаты изучения химического состава производственных отходов лекарственных растений *Aconitum L* и *Thermopsis alterniflora*.

ABSTRACT

The article presents the results of the study of the chemical composition of industrial waste of medicinal plants *Aconitum L* and *Thermopsis alterniflora*.

Ключевые слова: химический состав, отход, лекарственные травы.

Keywords: chemical composition, waste, medical herbs.

Переработка возобновляемого растительного сырья в промышленно важные химические вещества представляет большой практический интерес. Благодаря обилию, низкой стоимости и высокому содержанию углеводов (60-70% от абсолютно сухого вещества сырья), близкому к содержанию углеводов в зерновых культурах, лигноцеллюлозная биомасса является привлекательным сырьем для деполимеризации и биоконверсии с получением топлива и других

ценных продуктов микробиологического происхождения. Переработка и производство ценных продуктов народнохозяйственного значения из лигноцеллюлозосодержащей биомассы стало одним из основных направлений интенсивных исследований и разработок в последние годы [1, Р. 777; 2, Р. 187; 3, с. 3-10].

На базе Опытного производства Института химии растительных веществ (ОП ИХРВ) АН РУз налажено серийное производство субстанций лекарственных трав, где ежегодно перерабатывается десятки тонн

различных лекарственных трав, в том числе *Aconitum L* и *Thermopsis alterniflora*. В процессе переработки лекарственного растительного сырья основным по количественному содержанию отходом является истощенное сырье (шрот), после экстракции спиртовым раствором.

В отходах лекарственных растений содержание химических соединений, обладающих биологической активностью незначительно: чаще всего от 0,1% до 5% [4, с. 3-9]. Поэтому в процессе переработки растительного сырья на фармацевтических предприятиях накапливаются огромные количества отходов растительной массы в виде измельченной массы стеблей, листьев или корней, масса которых достигает в среднем 85-90 % от расходуемого сырья. Имея в своем составе большинство тех же компонентов, что и в исходном сырье, технологические отходы являются ценным вторичным сырьем, для дальнейшей их микробиологической переработки.

Целью данного исследования является изучение компонентного состава отходов лекарственных трав *Aconitum L* и *Thermopsis alterniflora*., как сырья для получения биотоплива и других продуктов микробиологического происхождения.

Материалы и методы исследования

Объектом нашего исследования является лигноцеллюлозные растительные отходы лекарственных трав *Aconitum L* и *Thermopsis alterniflora*, остающиеся в ОП ИХРВ после экстракции целевых продуктов (БАВ) растворе 80 % -ного этанола.

В исходном отходе определяли содержания основных компонентов стандартными методами [5, с. 20-31]. Полученные результаты пересчитывали на абсолютно сухую массу вещества.

Лигноцеллюлозная биомасса отходов лекарственных трав представляет собой мелкую стружку длиной 2-5 мм, толщиной 1-3 мм. Биомассу предварительно высушивали при $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 3 ч для доведения до равновесной влажности.

Относительную влажность биомассы отходов, %, рассчитывают по формуле $W = \frac{m - m_1}{m - m_2} 100$, где m

- масса бюкса, г; m_1 - масса бюкса с навеской до высушивания, г; m_2 - масса бюкса с навеской после высушивания, (г).

Зольность исследуемого сырья определяли прокаливанием в муфельной печи при $575 \pm 25^\circ\text{C}$ в течение 3 - 4 часов. Целлюлозы определяли азотно-спиртовым методом. Содержания лигнина в биомассе отходов определяли количественным выделением, предварительно удаляя экстрактивные вещества и гидролизом полисахаридов концентрированными минеральными кислотами. Легко- и трудногидролизуемые полисахариды определяли последовательной обработкой исследуемого растительного сырья сначала 2% соляной кислотой при температуре около 100°C , а затем 80% серной кислотой при комнатной температуре. Содержимое редуцирующих веществ (РВ) определяли эбулиостатическим методом. Моносахариды в гидролизатах определяли хроматографическим методом. Разделение сахаров провели нисходящим способом при непрерывном протекании растворителя по бумаге. В качестве растворителя использовали смесь этилацетат - пиридин - вода в соотношении 5:1:5.

Обсуждение результатов

Определение химического состава выбранных объектов растительного происхождения является необходимым, важным этапом в исследовании нового сырья. Зная химический состав растения, можно дать оценку их пригодности как сырья для технологического использования в различных отраслях промышленности. В таблице 1 приведен состав углеводов лигноцеллюлозного сырья - отхода лекарственных трав *Aconitum L* и *Thermopsis alterniflora*

Таблица 1.

Состав углеводов лигноцеллюлозного сырья - отхода лекарственных трав

Отходы	Содержание от абс. сух. вещ-ва, %	
	<i>Aconitum L</i>	<i>Thermopsis alterniflora</i>
Целлюлоза	35.3	45.4
Пентозаны	20.7	35.2
Полиуроновые кислоты	4.2	3.6
Полисахариды легкогидролизуемые	26.8	24.5
Полисахариды трудногидролизуемые	34.6	40.4
Сумма полисахаридов	61,4	64,9
Лигнин	34.8	11.4
Зола	10.7	6.3

Результаты исследования химического состава отходов лекарственных трав показали, что, суммарное содержания полисахаридов в отходах *Aconitum L* и *Thermopsis alterniflora* (соответственно 61,4 и

64,9 % от абсолютно сухого вещества) отличается несущественно и соответствует содержанию в древесине наиболее распространенных древесных пород

(64,3-65,5 %), что позволяет использовать их в качестве для химической и биологической переработки.

Список литературы:

1. Lynd L.R., Wyman C.E., Gerngross T.U. Biocommodity Engineering //Biotechnol Prog. – 1999. V. 15. – P. 777-793.
2. Chandel A. K., Chandrasekhar G., Silva M.B., da Silva S. The realm of cellulases in biorefinery development // Crit Rev Biotechnol, 1, 187-202, 2012
3. Столярова В.А. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч.II. М.: СПб.: НПО «Профессионал», 2005. 1142 с.
4. Евилевич А. З., Ахмина Е. И., Раскин М. Н., Безотходное производство в гидролизной промышленности. - М.: Лесная промышленность, 1982. - 184 с.
5. Оболенская А.В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / А.В. Оболенская, З.П. Ельницкая, А.А. Леонович. – М.: Экология, 1991. – 320 с.

СИНТЕЗ АКРИЛОИЛМОЧЕВИНЫ ИЗ АЦЕТИЛМОЧЕВИНЫ И ФОРМАЛЬДЕГИДА**Тождинов Маихурбек Баходирович**

мл. науч. сотр., «ООО Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии»,
Узбекистан, Ташкентская область, Ташкентский р-н, п/о Шуро-базар
E-mail: mashhurbek.87@inbox.ru

Джалилов Абдулахат Турапович

д-р хим. наук, акад. АН РУз, Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии,
Узбекистан, г. Ташкент

Каримов Масъуд Убайдулла угли

д-р техн. наук, начальник отдела технологии
Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии,
Узбекистан, г. Ташкент

Ширинов Шавкат Давлатович

ст. науч. сотр., Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии,
Узбекистан, г. Ташкент

SYNTHESIS ACRYLOYLUREA FROM ACETYLUREA AND FORMALDEHYDE**Mashhurbek Tojidinov**

Junior Researcher, Tashkent Research Institute of Chemical Technology,
Uzbekistan, Tashkent region, Tashkent district, p/o Shuro Bazaar

Abdulahat Djalilov

D.Sc., Academician, Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology,
Uzbekistan, Tashkent

Mas'ud Karimov

Doctor of Technical Sciences Head of Technology, Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Shavkat Shirinov

Senior Researcher, Tashkent Research Institute of Chemical Technology,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В этом научном исследовании был исследован метод получения акрилоилмочевины из ацетилмочевины и формальдегида. Преимущество этого метода состоит в том, что процесс получения не требует высокой температуры и давления и не используются особо опасные вещества для здоровья человека. Уровень производства и продуктивность продукта относительно высокие.

ABSTRACT

In this scientific study, the method for producing acryloylurea from acetylurea and formaldehyde was investigated. The advantage of this method is that the process does not require high temperature and pressure and does not use highly dangerous substances for human health. The level of production and productivity of the product is relatively high.

Ключевые слова: акрилоилмочевина, ацетилмочевина, формальдегид, щелочная среда.

Keywords: acryloylurea, acetylurea, formaldehyde, alkaline medium.

Мономеры—(от греческого "monos"— один и "meros"—часть)—низко-молекулярные соединения, молекулы которых способны реагировать между со-

бой или с молекулами других соединений с образованием макромолекул. Мономерами в широком смысле являются соединения, содержащие кратные

связи: олефины, диены, ацетилены, производные ненасыщенных карбоновых кислот, циклические соединения—оксиды олефинов, лактамы, лактоны, а также соединения с функциональными группами—дикарбоновые кислоты, аминокислоты, гликоли, диамины, фенолы и другие [1;4].

При этом получение мономеров достигается в процессе полимеризации. У данных веществ есть классификация. Согласно классификации, все мономеры различаются между собой по своей функциональности.

Однако, с другой стороны, мономеры все же могут использоваться во всех разбавителях и модификации в различных реакционных смесях.

Удивительно, но некоторые вещества можно получить только в определённых лабораторных условиях. Это обусловлено тем, что химики знают, как правильно ускорять некоторые процессы, и какое количество вещества для этого потребуется. Поэтому такие элементы, как органические мономеры, нуждаются в контроле над протеканием всей химической реакции, чтобы впоследствии образовались нужные компоненты.

В настоящее время органические соединения с винильной группой широко используются в различ-

ных областях народного хозяйства, химической промышленности, в частности в производстве полимерных веществ и сополимеров, в производстве красителей, а также в фармацевтике в качестве основного сырья.

Ускорение научно-технического развития определяется не только ростом промышленности, но и увеличением продолжительности и качества полимерных материалов и их изделий. Очень важно искать новые возможности для синтеза мономеров для полимерных веществ [2;3].

В этом научном исследовании был исследован метод получения акрилоилмочевины из ацетилмочевины и формальдегида. Преимущество этого метода состоит в том, что процесс не требует высокой температуры и давления и не используются особо опасные вещества для здоровья человека. Уровень производства и продуктивность продукта относительно высокие.

Реакцию исследовали при действии щелочи в различных мольных соотношениях ацетилмочевины и формальдегида в интервале температур 40-90°C. Полученные результаты показаны в таблице 1 и на рисунке 1.

Таблица 1.

Влияние мольного соотношения продуктов и длительности процесса на выход акрилоилмочевины

№	Ацетилмочевина : Формальдегид	Время реакции, час	Выход, %
1	1 : 1	4	21,4
2	1 : 1	8	35,6
3	1 : 1	12	45,7
4	1 : 1	16	45,7
5	1 : 2	4	32,3
6	1 : 2	8	57,2
7	1 : 2	12	78,8
8	1 : 2	16	78,8

Рисунок 1. Влияние времени на выход продукта

Как видно из результатов исследования (табл. 1 и рис.1), с увеличением времени реакции до 12 часов

возрастает выход акрилоилмочевины, потом выход её не меняется.

В последующем исследовании для реакции были выбраны различные концентрации формальдегида, и было исследовано влияние их концентрации на реакцию. В этом случае исследовано влияние концентри-

рованных растворов 10%, 20%, 30% и 37% формальдегида. Эксперименты проводились в соотношении ацетилмочевина : формальдегид = 1:2. Полученные результаты показаны в таблице 2 и на рисунке 2 ниже.

Таблица 2.

Влияние концентрации формальдегида на реакцию

№	Концентрация формальдегида, %	Время реакции, час	Выход, %
1	10	12	65,2
2	20	12	69,1
3	30	12	74,7
4	37	12	78,8

Рисунок 2. Влияние концентрации формальдегида на выход продукта

Результаты показывают, что выход продукта был выше, когда соотношение ацетилмочевина:формаль-

дегид составляло 1:2, и реакция продолжалась в течение 12 часов, а концентрация формальдегида была высокой.

Список литературы:

1. Платье Н.А. Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. М.: Наука: МАИК "Наука/Интерпериодика", 2002.-696 с.
2. Джалилов А.Т., Малкандуев Ю.А., Микитаев А.К. Синтез и свойства реакционноактивных полимеров. М.: Изд.РХТИ им. Д.И.Менделеева, 2011.-282 с.
3. Джалилов А.Т., Ширинов Ш.Д. Исследование кинетики набухания синтезированных гидрогелей на основе гидролизованного полиакрилонитрила Universum:химия и биология, 2018 № 3(45)
4. Кукурина О.С. Химия и технология сырья и мономеров: учебное пособие. Часть I. Углеводородное сырье. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 104 с.

ПРИМЕНЕНИЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ПРИРОДНОГО И ВТОРИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ПРИ ОЧИСТКЕ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ

Сафаев Махмуд Махаммадзахидович

докторант кафедры «Экология и охрана окружающей среды»,
Ташкентский государственный технический университет им. И. Каримова,
Узбекистан, г. Ташкент

Понамарева Татьяна Владимировна

научный сотрудник кафедры «Экология и охрана окружающей среды»,
Ташкентский государственный технический университет им. И. Каримова,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: tatyana111183@mail.ru

Каюмова Ирода Комоловна

научный сотрудник кафедры «Экология и охрана окружающей среды»,
Ташкентский государственный технический университет им. И. Каримова,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: iroda.kayumova@inbox.ru

Эгамова Дилрабо Карамоновна

научный сотрудник кафедры «Экология и охрана окружающей среды»,
Ташкентский государственный технический университет им. И. Каримова,
Узбекистан, г. Ташкент

Эшмухамедов Мурод Азимович

доц. кафедры «Общая химия»,
Ташкентский государственный технический университет им. И. Каримова,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: eshmuhamedov.m.@mail.ru

APPLICATIONS OF METAL OXIDES OF NATURAL AND SECONDARY ORIGIN IN THE PURIFICATION OF WASTE GASES FROM ACIDIC COMPONENTS

Mahmud Safaev

Doctoral student of department «Ecology and environmental protection»
of Tashkent State Technical University Named After Islam Karimov,
Uzbekistan, Tashkent

Dilrabo Egamova

Scientist of department «Ecology and environmental protection»
of Tashkent State Technical University Named After Islam Karimov,
Uzbekistan, Tashkent

Tatyana Ponamaryova

Scientist of department «Ecology and environmental protection»
of Tashkent State Technical University Named After Islam Karimov,
Uzbekistan, Tashkent

Iroda Kayumova

Scientist of department «Ecology and environmental protection»
of Tashkent State Technical University Named After Islam Karimov,
Uzbekistan, Tashkent

Murod Eshmukhamedov*Assistant professor of the department «General chemistry»
of Tashkent State Technical University named after Islam Karimov,
Uzbekistan, Tashkent***АННОТАЦИЯ**

Впервые изучена и установлена возможность практического применения оксидов металлов природного и вторичного происхождения при очистке отходящих газов от кислых компонентов. Определены варианты активации сорбционной системы, выбранные в качестве объектов, служащие сорбентами при очистке газовых выбросов от оксидов серы. Минералогический состав образцов каолина ангреноского происхождения изучен унифицированным методом ускоренного химического анализа силикатных горных пород с применением комплексонометрии.

ABSTRACT

Is it For the first time studied and is installed possibility of the practical application oxides metal natural and secondary origin when clearing leaving gas from tart component. The Certain variants to activations sorption's systems, chosen as object, serving sorbent when clearing gas surge from oxides of the sulphur. The Mineral composition sample kaolin angrenes origins by studied unified method of the speed chemical analysis of the silicate mountain sorts with using kompleksonometry.

Ключевые слова: оксиды металлов, диоксид серы, адсорбция, хемосорбция, каолин, активация, газовые выбросы, температура.

Keywords: metal oxide, dioxide sulfur, adsorption, chemisorption, kaolin, activation, gas emissions, temperature.

Газовые выбросы стационарных энергетических установок по своему химическому составу практически стабильны и по объему считаются достаточно масштабными. Нежелательные примеси, имеющие место в составе этих выбросов из-за их химической активности, считаются вредными компонентами, из которых следует очищать примеси перед выбросом в атмосферу. В то же время эти химически активные компоненты газовых выбросов могут служить сырьем для синтеза важных химических соединений.

Методы очистки промышленных выбросов от газообразных примесей по характеру протекания физико-химических процессов делятся на четыре группы: промывка выбросов растворителями примеси (метод абсорбции); промывка выбросов растворами реагентов, связывающих примеси химически (метод хемосорбции); поглощение газообразных примесей твердыми активными веществами (метод адсорбции); преобразования примесей газового потока в нетоксичную форму путем применения каталитического превращения.

Процессы очистки технологических выбросов предприятий от газовых смесей характеризуются рядом особенностей: во-первых, газы, выбрасываемые в атмосферу, имеют достаточно высокую температуру и содержат большое количество пыли, что существенно затрудняет процесс газоочистки и требует предварительной подготовки отходящих газов; во-вторых, концентрация газообразных и парообразных примесей чаще меняется в широких интервалах при большой частоте времени. В последнее время чаще применяют газохимический синтез веществ с использованием вторичных сырьевых материальных ресурсов, где получают товары, имеющие спрос на внутреннем рынке.

Метод абсорбции. Этот метод заключается в разделении газовой смеси на составные части

путем поглощения одного или нескольких газовых компонентов этой смеси поглотителем с образованием раствора. Поглощаемую жидкость выбирают по принципу растворимости в ней поглощаемого газа, температуры и парциального давления газа над жидкостью. Решающим условием при выборе абсорбента является растворимость в нем извлекаемого компонента и ее зависимость от температуры и давления. Если растворимость газов при 0°C и при нормальном атмосферном давлении составляет сотни граммов на 1 кг растворителя, то такие газы называются хорошо растворимыми.

Метод хемосорбции. Основан на поглощении газов и паров твердыми или жидкими поглотителями с образованием малолетучих или малорастворимых химических соединений. Примером хемосорбции может служить очистка газо-воздушной смеси от сероводорода путем применения мышьяково-щелочного, этаноламинового и других растворов. При мышьяково-щелочном методе извлекаемый из отходящего газа сероводород связывается окси-сульфомышьяковой солью, находящейся в водном растворе.

Методы абсорбции и хемосорбции, применяемые для очистки промышленных выбросов, называются мокрыми методами. Преимущество абсорбционных методов заключается в возможности экономичной технологической очистки большого количества газов и осуществления непрерывных технических процессов. Основным недостатком мокрых методов состоит в том, что перед очисткой и после ее осуществления сильно понижается температура газов, что приводит в конечном итоге к снижению эффективности рассеивания остаточных газов в атмосфере.

Метод адсорбции основан на физических свойствах некоторых твердых тел с ультрамикроскопической пористостью селективно концентрировать на

своей поверхности отдельные компоненты из газовой смеси. В качестве адсорбентов применяются также простые и комплексные оксиды (активированный глинозем, силикагель, активированный оксид алюминия, синтетические цеолиты или молекулярные сита), которые обладают большей селективной способностью, чем активированные угли. Однако они не могут использоваться для очистки очень влажных газов. Некоторые адсорбенты иногда пропитываются соответствующими реактивами, повышающими эффективность адсорбции, т. к. на поверхности адсорбента происходит хемосорбция. В качестве таких реактивов могут быть использованы растворы, которые за счет химических реакций превращают вредную примесь в безвредную. Изучаемому нами научному направлению посвящена очистка газовых выбросов от оксидов серы природным сорбционным материалом, в результате которой синтезируется продукт, востребованный в отраслях экономики. Экспериментальные работы проведены на модельной установке.

В целях выявления оптимальной и перспективной сорбционной системы для поглощения оксидов серы и азота из хвостовых газов предварительно исследовали сорбционные свойства различных материалов. Их сравнивали, исходя из динамической емкости сорбционной системы по оксидам серы и азота, т. е. по количеству поглощенных оксидов серы и азота на 1 г сорбента. Каждый сорбент перед подачей газа обрабатывали водяным паром при температуре 100–110°C в течение часа для перевода оксида щелочных и щелочноземельных элементов, например CaO , входящих в состав отходов, в их гидроокиси: $\text{CaO} - \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$ и соответственно ведут себя оксид алюминия и оксиды других металлов с образованием гидроксидов металлов.

Затем подавали модельную газовую смесь, содержащую оксиды серы и азота, полученные в лабораторных условиях. Процесс сорбции оксидов серы и азота осуществлялся при широком интервале температур в течение часа. Затем отработанную сорбционную систему выгружали, высушивали при 50–65°C в течение 4 ч, взвешивали и по привесу определяли количество поглощенных оксидов серы и азота.

В результате изучения взаимодействия оксидов серы и азота с сорбционной системой, полученных из природного материала, установлено, что этот сырьевой материал – природный концентрат оксида алюминия – может быть рекомендован в качестве сорбционной системы для одноразовой очистки газовых выбросов.

Результаты проведенных экспериментальных исследований показывают, что оксиды железа и алюминия могут быть успешно использованы в качестве сорбционной системы для очистки газовой смеси от оксидов серы, а при использовании бинарных систем в процессе взаимодействия углеводородов и оксидов железа – с образованием соответствующих химических образований. При этом один из указанных оксидов может катализировать процесс. Выявлено, что водяной пар в составе газовой смеси положительно влияет на сорбционный процесс.

Установлено, что в зависимости от температуры предварительной прокалки сорбционной системы формируются активные центры с различными активностями.

1. В результате анализа литературных данных установлено, что при очистке отходящих газов от оксидов серы могут быть использованы в качестве сорбционной системы различные оксиды или смеси оксидов металлов в виде бинарных или поликомпонентных систем и различные природные материалы, состоящие из смеси полиметаллических оксидов металлов, в частности природные и вторичные концентраты оксида алюминия, где активность обуславливается наличием в них поликомпонентных оксидов металлов, которые являются практически неиспользуемыми отходами и могут быть подготовлены к работе только путем их термообработки.

2. Результаты экспериментальных работ показывают, что используемые для очистки газовых выбросов отходы производства являются сложной многокомпонентной системой. Основная часть кислых газов хемосорбируется на сильно основных центрах оксидов алюминия с образованием соответствующих (поверхностных) образований.

3. Впервые изучена и установлена возможность практического применения оксидов металлов природного и вторичного происхождения при очистке отходящих газов от кислых компонентов.

4. В результате изучения влияния концентрации кислых газов на степень очистки модельной газовой смеси показано, что с уменьшением концентрации продуктов неполного горения в газовой смеси соответственно увеличиваются сроки службы сорбционной системы.

Установка предназначена для проведения экспериментальных работ по очистке модельной газовой смеси от диоксида серы и оксидов азота. Она состоит из следующих узлов: а) узел подготовки модельной газовой смеси; б) узел проведения опытов по очистке газовой смеси твердым сорбентом.

Модельная газовая смесь готовится путем смешения газообразного диоксида серы или оксидов азота, поступающих из баллона (1) через газгольдер со слоем масла, предотвращая растворение газов в воде (2). Постоянный уровень воды в газгольдере поддерживается путем регулирования слоя воды в водонапорной емкости (3). Газ смешивается с воздухом, подаваемым с помощью компрессора (4). Скорость подачи диоксида серы или оксидов азота и воздуха регулируется соответствующими реометрами (5, 6). Газовая смесь, полученная в смесителе (7), направляется в реактор (11), обогреваемый печью (12). Температура в реакторе регулируется потенциометром (13). Установка снабжена пробоотборниками (8, 14).

Когда необходимо готовить модельную газовую смесь с парами, в линию подачи газа (9) с помощью шприца подается определенное количество воды, и она нагревается печью (10) и подается в смеситель (7). Газовая смесь подается в реактор снизу. Реактор состоит из цилиндрического стеклянного (из молиб-

денового или кварцевого стекла в зависимости от рабочей температуры) сосуда со сферической перфорированной перегородкой в нижней части, он снабжен карманом для термодатчика, имеет нижнюю и верхнюю

боковые трубки для подачи и отвода газовой смеси; исследуемую сорбционную каталитическую систему в количестве 20 г и шарообразные насадки загружают в реактор через боковую верхнюю трубку.

Рисунок 1. Принципиальная схема лабораторной установки по очистке газовой смеси от продуктов неполного горения

1, 1а	Баллон с углеводородом	8,14	Пробоотборники
2.	Газгольдер	9.	Шприц
3.	Водонапорная склянка	10.	Печь
4.	Компрессор	11.	Реактор
5-6.	Реометры	12.	Электрическая печь
7.	Смеситель	13.	Потенциометр для замера температуры

При этом, оказывая давление на шарообразные насадки со стороны стенки, как бы скатывает ее от стенки в радиальном направлении. Тогда как освобожденное после сдвига насадки пространство занимает адсорбционно-каталитическо-хемосорбционная система. Многократное повторение такого перемещения насадки и сорбционно-каталитической системы имитирует «кипящий слой». При этом, поскольку уровень насадки значительно выше уровня сорбционно-каталитической системы в межнасадочном пространстве, унос адсорбционно-каталитической системы уходящей газовой смесью незначителен. Кроме того, верхнее боковое отверстие, по которому входит очищенная газовая смесь, заполнено стекловолокном, которое выполняет функции отражательной ловушки.

Для удаления из технологических выбросов таких газов, как хлористый или фтористый водород, целесообразно применить в качестве поглотительной жидкости воду, т. к. растворимость их в воде составляет сотни граммов на 1 кг воды. При поглощении же из газов сернистого ангидрида или хлора расход воды будет значительным, т. к. растворимость их составляет сотые доли грамма на 1 кг воды. В некоторых специальных случаях вместо воды применяют водные растворы таких химических веществ, как серная кислота (для улавливания водяных паров), вязкие

масла (для улавливания ароматических углеводородов из коксового газа) и др. Применение абсорбционных методов очистки, как правило, связано с использованием схем, включающих узлы абсорбции и десорбции. Десорбция растворенного газа (или регенерация растворителя) производится либо снижением общего давления (или парциального давления) примеси, либо повышением температуры, либо использованием обоих приемов одновременно. В зависимости от конкретных задач применяются абсорбенты различных конструкций: пленочные, насадочные, трубчатые и др. Наибольшее распространение получили скрубберы, представляющие собой насадку, размещенную в полости вертикальной колонны. В качестве насадки, обеспечивающей большую поверхность контакта газа с жидкостью, обычно используются кольца Рашига, кольца с перфорированными стенками и др. материалы.

Изучены варианты активации сорбционной системы, выбранные в качестве объектов, служащие сорбентами при очистке газовых выбросов от оксидов серы.

Минералогический состав образцов каолина ангреноского происхождения изучен многими специалистами.

При определении химического состава ангреноского каолина применены унифицированные методы

ускоренного химического анализа силикатных горных пород с применением комплексонометрии. Анализы проводили в лаборатории комплексной горно-геологической экспедиции Ташкентского строительного объединения. В процессе исследования указанных соединений были применены следующие химические методы анализа: весовой метод – для определения содержания SiO_2 , комплексонометрический метод – для анализа оксидов железа, кальция и алюминия.

Физико-механические свойства каолина (удельный и объемный вес, пористость, гигроскопическая влажность) определяли в инженерно-геологической лаборатории центральной лаборатории Госкомгеологии Республики Узбекистан по методике, описанной в работе, посвященной геомеханике хвостохранилищ Алмалыкского горно-металлургического комбината.

Удельную поверхность сорбента определяли по десорбции азота.

Анализ промывных вод после выщелачивания на содержание катионов и анионов проводили комплексонометрическим и фотометрическим методами.

Концентрацию оксидов серы в модельных газовых смесях определяли йодометрическим методом. Метод основан на взаимодействии SO_2 с йодом:

Процентное содержание диоксида серы в газе вычисляли по формуле:

$$X_{\text{SO}_2} = \frac{\alpha \cdot 100}{\frac{V \cdot 273(P - P)}{(273 + t) \cdot 101325} + \alpha}$$

где: α – объем SO_2 , соответствующий количеству йода, налитого в поглотительную склянку (« α » меняется в зависимости от нормальности раствора йода и его количества),

P – P – соответственно истинное давление по барометру и давление водяных паров при температуре

опыта, $\text{H}/\text{м}^2$ ($\text{I H}/\text{м}^2 = 0,0075 \text{ мм рт. ст.}$; I01325 – нормальное давление, $\text{H}/\text{м}^2 = 760 \text{ мм рт. ст.}$),

t – температура опыта, $^{\circ}\text{C}$.

Степень очистки газа от оксидов серы рассчитывали исходя из концентрации диоксида серы до и после очистки.

При рентгенометрическом методе анализа порошок вещества облучали рентгеновскими лучами в специальной камере. Отраженные от плоских сеток пространственной решетки кристаллов лучи фиксируются на фотопленке. Так получается спектрограмма, имеющая для каждого минерала свои характеристики, определяемые строением пространственной решетки минерала.

Как показывают наши исследования, изученный каолин представлен мелкими зернами неправильной остроугольной формы, размером 0,15-6,0 мм, и более крупными зернами, размером до 10-20 мм, форма которых приближается к кубической. Фазовый состав сырья в основном представлен стеклом. Потери при прокаливании значительные (7,14%), что свидетельствует о наличии больших количеств влаги и других сорбционных веществ или же ангидридов. Анализ зерен каолина под микроскопом показывает наличие микро- и макропор. На некоторых зернах хорошо видны игольчатые кристаллы муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, единичные кристаллики шпинели $\text{FeO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$ и неравномерно распределенные корольки железа. Встречаются корродированные зерна корунда Al_2O_3 .

Исходя из вышеуказанного предложения, следует отметить, что целесообразно использовать обогащенный каолин с содержанием оксидов железа. Это дает возможность, в отличие от многих исследуемых направлений по квалифицированному использованию каолина, применить исходный природный материал без очистки от сопутствующих соединений железа, что обуславливает значительную низкую себестоимость рекомендуемой природной сорбционной системы для очистки газовых выбросов от оксидов серы. Следовательно, целесообразно использование для очистки газовых выбросов железосодержащих каолинов.

Список литературы:

1. Адсорбционный способ очистки отходящих газов производства от диоксида серы / М.С. Мирзарахимов, М.А. Сафаев, А.А. Шарипов и др. // Сб. мат-лов Респ. науч.-техн. конф. «Актуальные проблемы создания и использования высоких технологий переработки минерально-сырьевых ресурсов Узбекистана». – Ташкент, 2007. – С. 349-351.
2. Газохимический метод синтеза солей металлов / М. Сафаев, С. Абдукаримова, К. Османова, М. Эшмухамедов // Мат-лы Междунар. науч.-техн. конф. «Ресурсо- и энергосберегающие, экологически безвредные композиционные материалы» (19-21 сентября 2013 г., Ташкент). – Ташкент, 2013. – С. 250.
3. Получение синтетических композиций с использованием угля и других веществ органического происхождения / Б.А. Абидов, М.М. Сафаев, У.Н. Назарбеков и др. // Респ. науч.-техн. конф. с участием заруб. ученых «Композиционные материалы, структура, свойства и применение». – Ташкент, 2008. – С. 288-290.
4. Хемосорбционно-каталитический метод очистки газовых смесей от диоксида серы бинарными и полиметаллическими оксидами вторичного происхождения / А.А. Агзамходжаев, М.М. Сафаев, А.А. Мирзарахимов, С.С. Хамраев // Узбекский химический журнал. – 2008. – № 2. – С. 46-49
5. Эшмухамедов М.А., Хайдаров Ж. Получение солей металлов при очистке газовых выбросов // Мат-лы Респ. науч.-практ. конф. «Инновационные технологии на производстве и в высшем образовании» (16-17 мая 2013 года, Андижанский машиностроительный институт). – Узбекистан, 2013. – Т. 2. – С. 85-87.

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

ЛЕГИРОВАНИЕ ТВЕРДОГО СПЛАВА ВК-6 КАРБИДОМ ВАНАДИЯ

Рузиев Улугбек Нематович

*соискатель PhD ученой степени, главный инженер НПО «Алмалыкский ГМК»,
Узбекистан, Ташкентская область, г. Алмалык*

Гуро Виталий Павлович

*заведующий лабораторией «Металлургические процессы и материалы»,
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: ypguro@gmail.ru*

Сафаров Ёдгоржон Тойирович

*старший научный сотрудник,
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: yodi.18@mail.ru*

Расулова Ситора Нормуратовна

*докторант, Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: sitora_r91@mail.ru*

DOPING OF HARD ALLOY VK-6 WITH VANADIUM CARBIDE

Ulugbek Ruziev

*PhD degree candidate, Chief Engineer of Scientific-Production Association "Almalyk MMC",
Uzbekistan, Tashkent region, Almalyk*

Vitaliy Guro

*Manager of lab of «Metallurgical processes and materials»
Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

Yodgorjon Safarov

*Senior scientific researcher,
Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

Sitora Rasulova

*doctoral student
Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Актуальной проблемой НПО АО «Алмалыкский ГМК» стала необходимость повышения износостойкости изделий из твердых сплавов, что вызвано низкой износостойкостью инструментов из него. Анализ причин этого явления выявил следующие: - структура сплава или его компонентов; - нежелательные примеси в сплаве или компонентах; - возможное легирование импортных аналогов.

Цель исследования: поиск способов повышения износостойкости твердого сплава системы WC-Co. *Задачи исследования:* подбор лигатуры, повышающей износ ТС ВК-6, изготовление установки испытания на износ; измерение твердости, физико-химические исследования.

Объект исследования – сплавы системы WC-Co, а также ванадиевая легатура. Оценивалась твердость и износостойкость материалов, рентгенофазовый контроль на дифрактометре EMPYREAN XDR с зондом элементного анализа методом рентгенофлуоресценции

Показано, что при легировании твердого сплава ванадием достигается повышенная износостойкость сплава. Из серий дифрактограмм и снимков на электронном микроскопе, следует, что добавка карбида ванадия – 1% масс., уменьшает и стабилизирует размер зерна сплава: наблюдается нано-структурирование.

Измерены износостойкость и твердость образцов систем WC-Co и WC-VC-Co. Сделаны снимки электронной микроскопии их поверхности, изучены рентгеноструктурные данные этих образцов.

ABSTRACT

The urgent problem of the Research-and-Production Association of JSC Almalyk MMC was the need to increase the wear resistance of products made from hard alloys, which is caused by low wear resistance of tools made from them. The analysis of the causes revealed the probable causes of this lag: - the structure of the alloy or its components; - undesirable impurities in the alloy or components; - possible alloying of imported analogues.

Purpose of the research: to find ways of increasing the wear resistance of the hard alloy of the WC-Co system. Research objectives: selection of ligature, which increases wear of TC VC-6, manufacturing of the testing apparatus for wear; hardness measurement, physical and chemical studies.

The object of research is the alloys of the WC-Co system, as well as the vanadium master alloy. The hardness and wear resistance of the materials were evaluated, X-ray diffraction on an EMPYREAN XDR diffractometer with an elemental analysis probe by X-ray fluorescence.

It is shown that when doping a hard alloy with vanadium, an increased wear resistance of the alloy is achieved. From the series of diffractograms and images on an electron microscope, it follows that the addition of vanadium carbide - 1% by mass, reduces and stabilizes the grain size of the alloy: nanostructuring is observed.

The wear resistance and hardness of samples of WC-Co and WC-VC-Co systems were measured. Images of electron microscopy of their surfaces are made, X-ray diffraction data of these samples are studied.

Ключевые слова: твердые сплавы, карбид ванадия, карбид вольфрама, кобальт, износостойкость, твердость.

Keywords: hard alloys, vanadium carbide, tungsten carbide, cobalt, wear resistance, hardness.

Введение. Буровой инструмент изготавливают преимущественно из твердых сплавов на основе карбида вольфрама с Co связкой по ГОСТ 3882-84, получаемых методами порошковой металлургии. Он имеет ограниченный ресурс, а его повышение - актуальная задача, поставленная перед его производителем – НПО АО «Алмалыкский ГМК» нефтегазовой и горно-металлургической отраслями республики Узбекистан [1].

Решение ее возможно на пути создания технологии модифицирования твердых сплавов системы WC-Co [2] за счет повышением чистоты вольфрама, нано-структурированием [3-6], легированием (модифицированием) сплавов «ингибиторами роста зерен». К последним относят карбид ванадия [7-9].

Цель исследования: разработка технологии переработки сырья производства твердого сплава, нано-структурирование компонентов, микролегирования сплава карбидом ванадия и рения, испытание технологии.

Технологические приемы позволяют получить сплавы с размером зерен карбидов - от долей до 15 мкм [2,10]. Однако, наиболее эффективно применение ингибитора роста зерна - ванадия. Сравнивали твердость этих ультрадисперсных WC-Co с тонкодисперсными легированными сплавами WC-VC-Co. Сплавы состояли из фазы (V, W)C в Co-матрице, их микротвердость зависит от состава и структуры сплава [11].

Нано-кристаллические порошки (V,W)C синтезировали легированием с целью получения сплавов WC-VC-Co из тонкого помола зерна. Исходные по-

рошки - W,V и CV/W подвергали спеканию в атмосфере аргона, но некоторое окисление приводило к наличию углерода в полученном порошке [12].

Фазовые равновесия системы W-V-C-Co определены в интервале концентраций добавки VC_x, соответствующей цементированным карбидным сплавам WC-Co. Проведен микроанализ фазового состава в образцах, термообработанных при 1450 и 1200 °С. Выявлены межфазные особенности, важные для микроструктуры материалов [13]. Изучены свойства VC-WC-Co сплавов, содержащих 10 мас % VC и 10 мас % Co. Спексаемость их оказалась лучше, чем ожидалось, а твердость выше, чем твердость известных сплавов WC-Co, с равным содержанием кобальта. Прочность их выше, чем у сплавов WC-Co одинаковой твердости [14].

При испытании износостойкости, анализ изношенных поверхностей показал, что механизм износа включает пластическую деформацию, преимущественное удаление связующего, разрушение карбидного зерна [15].

В промышленной практике продуктами процессов переработки W-сырья являются вольфрамовая кислота, паравольфрамат аммония, при термическом разложении которых получают триоксид вольфрама [16].

Объекты и методы исследования. Объект исследования – сплавы системы WC-Co, компоненты и сырье их производства, а также ванадиевая легатура. При изготовлении образцов твердых сплавов использовал следующую схему процесса: 1) получение порошков карбидов и Co методом восстановления из

оксидов; 2) измельчение порошков карбидов и кобальта (производится на шаровых мельницах в течение 2-3 суток) до 1-2 микрон; 3) просеивание и повторное измельчение при необходимости; 4) приготовление смеси (порошки смешивают в количествах, соответствующих химическому составу изготавливаемого сплава); 5) холодное прессование (в смесь добавляют органический клей для временного сохранения формы); 6) спекание под нагрузкой (горячее прессование) при 1400 °С (при 800-850 °С клей сгорает без остатка); при 1400 °С Co плавится и смачивает порошки карбидов, при последующем охлаждении Co кристаллизуется, соединяя частицы карбидов.

Оценивалась твердость (Роквелл HRC) и износостойкость WC-Co и WC-VC-Co материалов (установка контактного трения с абразивом). Рентгенофазовый контроль - на EMPYREAN XDR с проведением измерений «на просвет» и с зондом элементного анализа. Использовали сканирующий электронный микроскоп SEM-EDS EVO-MA Carl Zeiss, Oxford Instrum.

Результаты и их обсуждение. Получены образцы твердого сплава на основе модифицированного сплава ВК-6, системы WC-VC-Co, в диапазоне концентрационной доли VC 1-12%. (таблица 1).

Таблица 1.

Образцы твердого сплава ВК-6, с долей VC 0-12% масс

№ образца	Состав образца твердого сплава, % масс (исходный состав ВК-6)		
	WC	Co	VC
0	94	6	0
1	93	6	1
2	91	6	3
3	89	6	5
4	87	6	7
5	85	6	9
6	82	6	12

Получены дифрактограммы и электронно-микроскопические снимки поверхности образцов сплавов ВК-6 (без и с 1% масс VC) (рис. 1-2).

Рисунок 1. Дифрактограмма образцов ВК-6: без VC (слева), с 1% VC (справа)

Рисунок 2. Вид поверхности образцов ВК-6: без VC (слева), с 1% VC (справа)

Из дифрактограмм и снимков поверхности образцов следует, что добавка карбида ванадия, начиная с доли 1% масс., уменьшает и стабилизирует размер зерна образцов твердых сплавов – наблюдается их нано-структурирование, что приводит к росту их износостойкости и твердости. На примере модификации карбидом ванадия твердых сплавов ВК-6 показано структурирование карбида вольфрама, обеспечивающее лучшую микроструктуру сплава, повышение износостойкости изделий из него на 33-50%.

Показано также, что увеличение доли VC с 1 до 12% масс. незначительно повышает твердость образцов: не более чем на 3%, и значительно повышает износостойкость: на 33-50%, относительно немодифицированного ВК-6 сплава.

Заключение. Распространенные способы модифицирования твердых сплавов - структурирование компонентов и микролегирование. В частности,

сплавы с меньшим размером карбидной фазы более износостойки. Из легирующих добавок наиболее распространен карбид ванадия: от 1 до 12% массы сплава. Выполнено исследование по ингибированию роста зерна ВК-6 1% карбида ванадия. Показано, что при этом достигается повышенная износостойкость и стабильно высокая твердость сплава. Из серий дифрактограмм и снимков на электронном микроскопе, следует, что добавка карбида ванадия – 1% масс., уменьшает и стабилизирует размер зерна сплава: наблюдается наноструктурирование. Модифицированные ванадием твердые сплавы системы WC-VC-Co (в диапазоне концентрации карбида ванадия: от 1 до 12% масс.), на примере сплава ВК-6, оказались на $\approx 3\%$ более твердыми и на 33-50% более стойкими к износу, по сравнению с немодифицированным сплавом ВК-6 системы WC-Co, с равным содержанием кобальта.

Список литературы:

1. Рузиев У.Н., Гуро В.П., Сафаров Ё.Т., Ибрагимова М.А., Расулова С.Н. Твердосплавный инструмент нового поколения, легированный ванадием / В мат. Международной научно-технической конференции «Перспективы инновационного развития горно-металлургического комплекса» г. Навои, Узбекистан, 22-23 ноября 2018 г., г. Навои, типография НГМК. - С.313.
2. Фальковский В.А., Клячко Л.И. Твердые сплавы. – М.: Издательский дом «Руда и металлы». – 2005. – 413 с.
3. Xiao Liang Shi, Hua Yang, Gangqin Shao, Xing long Duan, Zhen Xiong. Nanoindentation study of ultrafine WC–10Co cemented carbide / Materials characterization, V.59 (2008), P.374–379.
4. Нанокристаллический карбид вольфрама - Materials Science Fo-rum Vols 343-346 (2000) pp 933-940 © (2000) Trans Tech Publications, Switzerland. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.343-346.933.
5. Z. Zak Fang, Xu Wang, Taegong Ryu, Kyu Sup Hwang, H.Y. Sohn. Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide / Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials 27 (2009) 288-299.
6. A. Lovea, S. Luyckx, N. Sacks. Quantitative relationships between magnetic properties, microstructure and composition of WC–Co alloys / Journal of Alloys and Compounds, 489 (2010), pp 465–468
7. Enoch N. Ogunmuyiwa, Natasha Sacks, Lennart Bergstrom & Farid Akhtar (2016): Effect of 10wt%VC on the friction and sliding wear of spark plasma sintered WC-12wt% Co cemented carbides / Tribology Transactions, DOI: 10.1080/10402004.2016.1159360, <http://dx.doi.org/10.1080/10402004.2016.1159360> pp. 1-29.
8. SUN Lan, JIA Cheng-chang, LIN Chen-guang, CAO Rui-jun. Proceedings of Sino-Swedish Structural Materials Symposium 2007. VC Addition Prepared Ultrafine WC-11Co Composites by Spark Plasma Sintering, pp. 85-89.
9. Poblano-Salas CA, Cabral-Miramontes JA, Gallegos-Melgar A. Effects of VC additions on the mechanical properties of bimodal WC-Co HVOF thermal sprayed coatings measured by nanoindentation, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials (2014), doi: 10.1016/j.jrmhm.2014.08.016
10. Панов В.С., Чувилин А.М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. М.: МИСИО, 2001. – 326 с.
11. Zinyana1, S. Broccardo1, S. Hamar-Thibault, LA Cornish1, MJ Witcomb, C. H. Allibert and S. Luyckx. Effect of composition on the (V,W)C constitution in V-W-C-Co alloys / 15th International Plansee Seminar, Eds.G. Kneringer, P. Riddhammer and H.Wildner, Plansee Holding AG, Reutte (2001), Vol. 4, P. 291-314.
12. A.S. Bolokang, D.G. Billing C. Banganayi, S. Luyckx. Production by mechanical alloying and characterization of nano-size (V,W)C powder. International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials (Powder-Met2007), Denver, Colorado, USA, 13-16 May 2007.
13. E.G. Obbard, S. Luyckx, S. Hamar-Thibault, C.H. Allibert Determination of the composition range suitable to the formation of WC-(V,W)C-Co materials // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 19 (2001) 349-357.
14. S. Luyckx, C. Osborne, L. A. Cornish & D. Whitefield (1996) Fine Grained WC–VC–Co Hardmetal / Powder Metallurgy, 39:3, P. 210-212,
15. Enoch N. Ogunmuyiwa, Natasha Sacks, Lennart Bergstrom, Farid Akhtar / Luleå University of Technology / Effect of 10 wt % VC on the friction and sliding wear of spark plasma sintered WC-12 wt % Co cemented carbides / Tribology Transactions, April 2016, DOI: 10.1080/10402004.2016.1159360 To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/10402004.2016.1159360>
16. Зеликман А.Н. Металлургия тугоплавких редких металлов. – М.: Металлургия, 1986. – 439 с.

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ТВЕРДОГО СПЛАВА ВК-6, ЛЕГИРОВАННОГО ВАНАДИЕМ И РЕНИЕМ

Рузиев Улугбек Нематович

*соискатель PhD ученой степени, главный инженер НПО «Алмалыкский ГМК»,
Узбекистан, Ташкентская область, г. Алмалык*

Гуро Виталий Павлович

*заведующий лабораторией «Металлургические процессы и материалы»,
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: vp.guro@gmail.ru*

Сафаров Ёдгоржон Тойирович

*старший научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: yodi.18@mail.ru*

Расулова Ситора Нормуратовна

*докторант, Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: sitora_r91@mail.ru*

COMPARATIVE TESTS OF PRODUCTS MADE OF HARD ALLOY VK-6, DOPED WITH VANADIUM AND RHENIUM

Ulugbek Ruziev

*PhD degree candidate, Chief Engineer of Scientific-Production Association "Almalyk MMC"
Uzbekistan, Tashkent region, Almalyk*

Vitaliy Guro

*Manager of lab of «Metallurgical processes and materials»
Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

Yodgorjon Safarov

*Senior scientific researcher,
Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

Sitora Rasulova

*doctoral student, Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Актуальной проблемой нефтегазовой и горно-металлургической отраслей народного хозяйства Узбекистана является низкий ресурс работы бурового оборудования, вызванный пониженной износостойкостью изделий из твердого сплава ВК-6, производства НПО АО «Алмалыкский ГМК», относительно импортных аналогов. Анализ причин их низкой износостойкости выявил следующие: - недостатки структуры сплава или его компонентов; - нежелательные примеси в сплаве или компонентах; - возможное легирование импортных аналогов. Ранее получены предварительные позитивные данные о путях решения этой проблемы за счет легирования ВК-6 ванадием.

Цель исследования: сравнительное испытание на твердость по Роквеллу, износостойкость, структурное исследование образцов твердого сплава ВК-6, легированных ванадием, рением, изготовленных из W-сырья разной степени очистки. Регламент испытания предусматривал выполнение 3-х заданий: 1 – легирование ванадием; 2 – легирование рением; 3 – использование вольфрамового сырья повышенной степени очистки. Физико-механические испытания образцов выполнены относительно сплава ВК-6.

Показано, что модифицированные ванадием твердые сплавы, в диапазоне концентрации карбида ванадия: от 1,0 до 16,0% масс. Оказались на $\approx 3\%$ более твердыми и до 90% более стойкими к износу, по сравнению со сплавом ВК-6; модифицированные рением твердые сплавы, в диапазоне концентрации карбида рения: от 1 до 5% масс., оказались, на $\approx 3\%$ более твердыми и на 35% более стойкими к износу, по сравнению со сплавом ВК-6. Дополнительная очистка W-сырья твердого сплава WC-ReC-Co, по сравнению со сплавами: «ВК-6» и «ВК-6 модифицированный 5% рения без дополнительной очистки», привела к росту сопротивления износу: с 38,5% (сплав «ВК-6 модифицированный 5% рения»), до 57,0% (однократная), 65,3% (трехкратная очистка) сплава, относительно немодифицированного ТС ВК-6.

ABSTRACT

The actual problem of the oil-gas and mining metallurgical sectors of the national economy of Uzbekistan is the low life of the drilling equipment, caused by the low wear resistance of tools made of hard alloy VK-6, produced by JSC Almalyk MMC, relative to imported analogues. Analysis of the reasons for their low wear resistance revealed the following: - deficiencies in the structure of the alloy or its components; - undesirable impurities in the alloy or components; - possible doping of imported analogues. Previously preliminary positive data were obtained on ways to solve this problem by doping the VK-6 with vanadium.

The purpose of the study: a comparative test of Rockwell hardness, wear resistance, structural study of hard metal VK-6 samples doped with vanadium, rhenium, made from W-raw materials of different degrees of purification. The test procedure provided for the implementation of 3 tasks: 1 - doping with vanadium; 2 - doping with rhenium; 3 - the use of tungsten raw materials with a high degree of purification. The physic-mechanical tests of the samples were carried out with respect to the VK-6 alloy.

It is shown that vanadium modified hard alloys in the range of vanadium carbide concentration: from 1.0 to 16.0% of the mass. It turned out to be $\approx 3\%$ harder and up to 90% more resistant to wear compared to VK-6 alloy; rhenium-modified hard alloys, in the range of rhenium carbide concentration: from 1 to 5 wt.%, turned out to be $\approx 3\%$ harder and 35% more resistant to wear compared to VK-6 alloy. Additional purification of W-raw material WC-ReC-Co, compared with alloys: VK-6 and VK-6 modified 5% rhenium without additional purification, led to an increase in wear resistance: from 38.5% (alloy "VK-6 modified 5% rhenium"), up to 57.0% (single), 65.3% (threefold purification) of the alloy, relatively unmodified VK-6 hard alloy.

Ключевые слова: твердые сплавы, карбид ванадия, карбид вольфрама, кобальт, износостойкость, твердость.
Keywords: hard alloys, vanadium carbide, tungsten carbide, cobalt, wear resistance, hardness.

Введение

Один из товарных продуктов НПО АО «Алмалыкский ГМК» - твердый сплав (ТС) ВК-6 [1-2], в изделиях, в т.ч. в инструментах, применяемых в практике буровых и землепроходческих работ АО «Навоийский ГМК», обнаруживает, в сравнении с импортными аналогами, пониженные износостойкие свойства [3]. Однако, ранее показано, что модифицированием системы WC-Co карбидом ванадия способно улучшить физико-механические характеристики ВК-6. В этой связи, создание технологии производства твердого сплава на основе сплава ВК-6, легированного ванадием, актуально и способствует созданию твердых сплавов нового поколения.

Модифицирование твердых сплавов системы WC-Co возможно за счет легирования «ингибиторами роста зерен», к которым относят карбид ванадия [4-5]. Улучшение физико-механических свойств сплава достигается его нано-структурированием [6-9], повышением чистоты сырьевого вольфрама.

Цель исследования: сравнительное испытание на твердость по Роквеллу, износостойкость, структурное исследование образцов твердого сплава ВК-6, легированных ванадием, рением, изготовленных из W-сырья разной степени очистки. Регламент испытания предусматривал выполнение 3-х заданий: 1 – легирование ванадием; 2 – легирование рением; 3 – использование вольфрамового сырья повышенной степени очистки. Физико-механические испытания образцов выполнены относительно сплава ВК-6.

Сплавы типа ВК-6 состоят из фаз WC в Co-матрице, их твердость зависит от состава и структуры [10]. С учетом ингибирования роста зерен ванадием и, предположительно, рением, представляло интерес изготовить, сравнить твердость и износостойкость обычных дисперсных WC-Co образцов с образцами ультрадисперсных [11-14] сплавов WC-V(Re)C-Co, а также выявить зависимость этих параметров от концентрации лигатуры и чистоты W-сырья.

Объекты и методы исследования. Объект исследования – сплавы системы WC-Co, компоненты и сырье их производства, а также ванадиевая и рениевая лигатура. Поскольку в промышленной практике продуктом переработки W-сырья является паравольфрамат аммония, при термическом разложении которого получают триоксид вольфрама, представляло интерес получить это сырье различной степени очистки для синтеза и сравнительного испытания образцов ВК-6, легированных и нелегированных ванадием. При изготовлении образцов ВК-6 использовал схему: 1) получение порошков карбидов и Co методом восстановления из оксидов; 2) измельчение порошков карбидов и кобальта (производится на шаровых мельницах в течение 2-х суток) до 1-2 микрон; 3) просеивание и повторное измельчение при необходимости; 4) приготовление смеси (порошки смешивают в пропорции, обеспечивающей состав); 5) холодное прессование; 6) спекание под нагрузкой при 1400 °С. Карбиды W, V, Re получены в одинаковых условиях по общей технологии.

Для перекристаллизации ПВА использована установка для фильтрования под вакуумом. Оценивалась твердость (Роквелл HRC, индентор - стальной шарик диаметром 1,588 мм (1/16); он вдавливался в испытуемый материал под действием двух последовательно прикладываемых нагрузок: предварительной P_0 , равной 10 кгс и основной P_1) и износостойкость WC-Co и WC-VC-Co материалов при контакте образцов под нагрузкой с абразивом. Рентгенофазовый контроль - на EMPYREAN XDR с проведением измерений «на просвет» и с зондом элементного анализа. Использовали сканирующий электронный микроскоп SEM-EDS EVO-MA Carl Zeiss, Oxford Instrum.

Результаты и их обсуждение

По заданию 1 изготовлены и испытаны на твердость и износ WC-VC-Co образцы (рис. 1). По заданию 2 изготовлены и испытаны на твердость и износ WC-ReC-Co образцы (табл. 1). По заданию 3 изготовлены и испытаны на твердость и износ образцы «БК-6-модифицированный 5% рения с дополнительной очисткой» (табл. 1 и 2).

Исходным сырьем их производства служили образцы: WO_3 -O, WO_3 -1, WO_3 -2, WO_3 -3, полученные прокалкой при температуре 650-700°С исходных порошков, соответственно: ПВА-0, ПВА-1, ПВА-2, ПВА-3. В токе водорода образцы WO_3 -0, WO_3 -1, WO_3 -2, WO_3 -3 восстановлены до порошков вольфрама металлического: W-0, W-1, W-2, W-3. Полуфабрикаты WO_3 -0, WO_3 -1, WO_3 -2, WO_3 -3; W-0, W-1, W-2, W-3 проанализированы (табл. 2).

Рисунок 1. Твердость по Роквеллу (HRC) и относительная износостойкость (Δ) образцов задания №1.
 Обозначение: 1 – твердость модифицированного ТС ВК-6 в диапазоне концентраций 1,0-16,0% VC;
 2 – твердость немодифицированного ВК-6; 3 – Δ модифицированного ТС ВК-6 в диапазоне концентраций 1,0-16,0%; 4 – Δ немодифицированного ТС ВК-6

Как следует из рис. 1, независимо от содержания ванадия в образцах, твердость их практически не меняется, превышая. В диапазоне концентраций 1-16% VC, твердость твердого сплава ВК-6 на 3%. В то же время, по мере роста содержания этой лигатуры: от 0 до 16%, износостойкость сплава монотонно растет, превышая базовую (0% в сплаве ВК-6), вплоть до 90% прироста в случае содержания лигатуры VC 16%.

В таблице 1 приведен состав и свойства образцов из модифицированного твердого сплава ВК-6; в табл. 2 – характеристика чистоты W-полуфабрикатов.

Образцы на основе сырья повышенной степени очистки изготовлены следующим образом. Взяты 4

пробы порошка вольфрама металлического из паравольфрамата аммония – продукта гидрометаллургического цеха полуфабрикатов вольфрама НПО ПРМиТС), по схеме переочистки:

1) ПВА-0: растворение ПВА-0 в HNO_3 до получения вольфрамовой кислоты; фильтрация; промывка вольфрамовой кислоты до нейтрального значения pH; фильтрация; растворение вольфрамовой кислоты в аммиачной воде; упарка раствора вольфрамата аммония; выделение кристаллов ПВА;

2) ПВА-1 - аналогично; сырьем служил ПВА-0;

3) ПВА-2 - аналогично; сырьем служил ПВА-1;

4) ПВА-3 - аналогично; сырьем служил ПВА-2.

Таблица 1.

Характеристика образцов из модифицированного твердого сплава ВК-6

№ ОБРАЗЦА	ОПЫТНЫЕ ОБРАЗЦЫ, СОСТАВ, % МАСС			ТВЕРДОСТЬ, HRC	ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ИЗНОСОСТОЙ- КОСТЬ (Δ), %
	WC	CO	RE		
ОБРАЗЦЫ ПО ЗАДАНИЮ №2					
19	93	6	1	89,4	33,33
20	89	6	5	89,0	38,46
21	94	6	0	88,5	
22	94	6	0	88,5	
ОБРАЗЦЫ ПО ЗАДАНИЮ №3					
23	89	6	5	89,1	57
24	94	6	0	88,7	
25	89	6	5	89,3	0
26	94	6	0	88,9	
27	89	6	5	89,7	65,3
28	94	6	0	89,3	

Таблица 2.

Результаты контроля чистоты проб полуфабрикатов в задании №3

№ проб	Полуфабрикат	Концентрация примеси, %							
		Fe	Al	Si	Ca	Mg	Mo	As	Ni
120/1	WO ₃	0,009	0,001	0,01	0,04	0,04	0,25	0,002	0,002
121/2	WO ₃	0,0005	след	0,0018	0,003	0,002	0,045	след	след
122/3	WO ₃	след	след	0,001	0,001	0,0009	0,01	след	след
123/4	WO ₃	след	след	след	след	след	0,005	след	след
1	W	0,008	0,001	0,016	0,05	0,035	0,35	0,002	0,002
2	W	0,002	-	0,002	0,004	0,002	0,05	-	-
3	W	0,001	-	0,001	0,002	0,001	0,012	-	-
4	W	-	-	-	-	-	0,005	-	-

Из табл. 1 следует, что очистка W-сырья твердого сплава WC-ReC-Co (при фиксированной концентрации карбида рения 5% масс.), по сравнению со сплавами: «ВК-6» и «ВК-6 модифицированный 5% рения без дополнительной очистки», привела к росту износостойкости: с 38,5% (сплав «ВК-6 модифицированный 5% рения»), до 57,0% (однократная) и 65,3% (трехкратная очистка) сплава «ВК-6 модифицированный 5% рения с дополнительной очисткой», относительно немодифицированного ТС ВК-6. Из табл. 2 видно: чем больше число перечисток ПВА, тем чище он по вредным примесям.

Выводы: Модифицированные ванадием твердые сплавы WC-VC-Co (в диапазоне концентрации карбида ванадия: от 1,0 до 16,0% масс.), на примере сплава ВК-6, оказались, соответственно с ростом доли лигатуры, на ≈ 3% более твердыми и до 90% более стойкими к износу, по сравнению со сплавом ВК-

6 системы WC-Co, с равным содержанием кобальта. Модифицированные рением твердые сплавы WC-ReC-Co (в диапазоне концентрации карбида рения: от 1 до 5% масс.), на примере сплава ВК-6, оказались, соответственно с ростом доли лигатуры, на ≈ 3% более твердыми и на 35% более стойкими к износу, по сравнению со сплавом ВК-6 системы WC-Co, с равным содержанием кобальта. Дополнительная очистка (перекристаллизацией) W-сырья твердого сплава WC-ReC-Co (при фиксированной концентрации карбида рения 5% масс.), по сравнению со сплавами: «ВК-6» и «ВК-6 модифицированный 5% рения без дополнительной очистки», привела к росту сопротивления износу: с 38,5% (сплав «ВК-6 модифицированный 5% рения»), до 57,0% (однократная) и 65,3% (трехкратная очистка) сплава «ВК-6 модифицированный 5% рения с дополнительной очисткой», относительно немодифицированного ТС ВК-6.

Список литературы:

- ГОСТ 3882-84. Сплавы твердые спеченные. М.: Госстандарт. – 16 с.
- Зеликман А.Н. Металлургия тугоплавких редких металлов. – М.: Металлургия, 1986. – 439 с.
- Рузиев У.Н., Гуро В.П., Сафаров Ё.Т., Ибрагимова М.А., Расулова С.Н. Твердосплавный инструмент нового поколения, легированный ванадием / В мат. Международной научно-технической конференции «Перспективы инновационного развития горно-металлургического комплекса» г. Навои, Узбекистан, 22-23 ноября 2018 г., г. Навои, типография НГМК. - С.313.

4. Enoch N. Ogunmuyiwa, Natasha Sacks, Lennart Bergstrom & Farid Akhtar (2016): Effect of 10wt%VC on the friction and sliding wear of spark plasma sintered WC-12wt% Co cemented carbides / Tribology Transactions, DOI: 10.1080/10402004.2016.1159360, <http://dx.doi.org/10.1080/10402004.2016.1159360> pp. 1-29.
5. Poblano-Salas CA, Cabral-Miramontes JA, Gallegos-Melgar A. Effects of VC additions on the mechanical properties of bimodal WC-Co HVOF thermal sprayed coatings measured by nanoindentation, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials (2014), doi: 10.1016/j.ijrmhm.2014.08.016
6. Xiao Liang Shi, Hua Yang, Gangqin Shao, Xing long Duan, Zhen Xiong. Nanoindentation study of ultrafine WC-10Co cemented carbide / Materials characterization, V.59 (2008), P.374-379.
7. Нанокристаллический карбид вольфрама - Materials Science Fo-rum Vols 343-346 (2000) pp 933-940 © (2000) Trans Tech Publications, Switzerland. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.343-346.933.
8. Z. Zak Fang, Xu Wang, Taegong Ryu, Kyu Sup Hwang, H.Y. Sohn. Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide / Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials 27 (2009) 288-299.
9. A. Lovea,c, S. Luyckxb, N. Sacksb. Quantitative relationships between magnetic properties, microstructure and composition of WC-Co alloys / Journal of Alloys and Compounds, 489 (2010), pp 465-468
10. Панов В.С., Чувиллин А.М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. М.: МИСИО, 2001. – 326 с.
11. A.S. Bolokang, D.G. Billing C. Banganayi, S. Luyckx. Production by mechanical alloying and characterization of nano-size (V,W)C powder. International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials (Powder-Met2007), Denver, Colorado, USA, 13-16 May 2007.
12. E.G. Obbard, S. Luyckx, S. Hamar-Thibault, C.H. Alliberta Determination of the composition range suitable to the formation of WC-(V,W)C-Co materials // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 19 (2001) 349-357.
13. S. Luyckx, C. Osborne, L. A. Cornish & D. Whitefield (1996) Fine Grained WC-VC-Co Hardmetal / Powder Metallurgy, 39:3, P. 210-212,
14. Enoch N. Ogunmuyiwa, Natasha Sacks, Lennart Bergstrom, Farid Akhtar / Luleå University of Technology / Effect of 10 wt % VC on the friction and sliding wear of spark plasma sintered WC-12 wt % Co cemented carbides / Tribology Transactions, April 2016, DOI: 10.1080/10402004.2016.1159360 To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/10402004.2016.1159360>

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ**

№ 8(62)
Август 2019

Свидетельство о регистрации СМИ: ПИ № ФС 77 – 66239 от 01.07.2016
Свидетельство о регистрации СМИ: ЭЛ № ФС 77 – 55878 от 07.11.2013

Подписано в печать 05.08.19. Формат бумаги 60x84/16.
Бумага офсет №1. Гарнитура Times. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 4,25. Тираж 550 экз.

Издательство «МЦНО»
123098, Москва, Маршала Василевского, дом 5, корпус 1, к. 74
E-mail: mail@7universum.com
www.7universum.com

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета в типографии «Allprint»
630004, г. Новосибирск, Вокзальная магистраль, 3