

ISSN 0142-0843



№ 2(82)/2016

ХИМИЯ сериясы

Серия ХИМИЯ

CHEMISTRY Series

---

ҚАРАҒАНДЫ  
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ  
ХАБАРШЫСЫ

ВЕСТНИК  
КАРАГАНДИНСКОГО  
УНИВЕРСИТЕТА

BULLETIN  
OF THE KARAGANDA  
UNIVERSITY

ISSN 0142-0843

Индексі 74617

Индекс 74617

ҚАРАҒАНДЫ  
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ  
**ХАБАРШЫСЫ**

---

**ВЕСТНИК**  
КАРАГАНДИНСКОГО  
УНИВЕРСИТЕТА

**BULLETIN**  
OF THE KARAGANDA  
UNIVERSITY

---

**ХИМИЯ** сериясы

Серия **ХИМИЯ**

**CHEMISTRY Series**

**№ 2(82)/2016**

Сәуір–мамыр–маусым  
30 маусым 2016 ж.

Апрель–май–июнь  
30 июня 2016 г.

April–May–June  
June, 30, 2016

1996 жылдан бастап шығады  
Издается с 1996 года  
Founded in 1996

Жылына 4 рет шығады  
Выходит 4 раза в год  
Published 4 times a year

Қарағанды, 2016  
Караганда, 2016  
Karaganda, 2016

*Бас редакторы*

ЖМ ХҒА академигі, заң ғыл. д-ры, профессор

**Е.Қ.Көбеев**

*Бас редактордың орынбасары*  
*Жауапты хатшы*

**Х.Б.Омаров**, техн. ғыл. д-ры  
**Г.Ю.Аманбаева**, филол. ғыл. д-ры

*Редакция алқасы*

|                         |                               |
|-------------------------|-------------------------------|
| <b>М.И.Байкенов,</b>    | редактор хим. ғыл. д-ры;      |
| <b>З.М.Мулдахметов,</b> | ҚР ҰҒА акад., хим. ғыл. д-ры; |
| <b>А.М.Ғазалиев,</b>    | ҚР ҰҒА акад., хим. ғыл. д-ры; |
| <b>С.М.Әдекенов,</b>    | ҚР ҰҒА акад., хим. ғыл. д-ры; |
| <b>Қ.Х.Токмурзин,</b>   | ҚР ҰҒА акад., хим. ғыл. д-ры; |
| <b>А.П.Прокофьев,</b>   | хим. ғыл. д-ры (Ресей);       |
| <b>Ма Фэн-Юнь,</b>      | профессор (ҚХР);              |
| <b>Р.Р.Рахимов,</b>     | хим. ғыл. д-ры (АҚШ);         |
| <b>М.Б.Баткибекова,</b> | хим. ғыл. д-ры (Қырғызстан);  |
| <b>С.А.Безносюк,</b>    | физ.-мат. ғыл. д-ры (Ресей);  |
| <b>Б.Ф.Минаев,</b>      | хим. ғыл. д-ры (Украина);     |
| <b>Н.У.Алиев,</b>       | хим. ғыл. д-ры;               |
| <b>Р.Ш.Еркасов,</b>     | хим. ғыл. д-ры;               |
| <b>В.П.Малышев,</b>     | техн. ғыл. д-ры;              |
| <b>Л.К.Салькеева,</b>   | хим. ғыл. д-ры;               |
| <b>Е.М.Тажбаев,</b>     | хим. ғыл. д-ры;               |
| <b>А.К.Ташенов,</b>     | хим. ғыл. д-ры;               |
| <b>А.С.Уәли,</b>        | жауапты хатшы хим. ғыл. канд. |

*Редакцияның мекенжайы:* 100028, Қазақстан, Қарағанды қ., Университет к-сі, 28

Тел.: (7212) 77-03-69 (ішкі 1026); факс: (7212) 77-03-84.

E-mail: [vestnick\\_kargu@ksu.kz](mailto:vestnick_kargu@ksu.kz). Сайты: [vestnik.ksu.kz](http://vestnik.ksu.kz)

*Редакторлары*

И.Д.Рожнова, Ж.Т.Нурмуханова

*Компьютерде беттеген*

В.В.Бутяйкин

**Қарағанды университетінің хабаршысы. «Химия» сериясы.**

**ISSN 0142-0843.**

Меншік иесі: «Академик Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті» РММ.

Қазақстан Республикасының Мәдениет және ақпарат министрлігімен тіркелген. 23.10.2012 ж. № 13110–Ж тіркеу куәлігі.

Басуға 29.06.2016 ж. қол қойылды Пішімі 60×84 1/8. Қағазы офсеттік. Көлемі 13,12 б.т. Таралымы 300 дана. Бағасы келісім бойынша. Тапсырыс № 380.

Е.А.Бөкетов атындағы ҚарМУ баспасының баспаханасында басылып шықты.

100012, Қазақстан, Қарағанды қ., Гоголь к-сі, 38. Тел. 51-38-20. E-mail: [izd\\_kargu@mail.ru](mailto:izd_kargu@mail.ru)

*Главный редактор*  
академик МАН ВШ, д-р юрид. наук, профессор  
**Е.К.Кубеев**

*Зам. главного редактора*      **Х.Б.Омаров**, д-р техн. наук  
*Ответственный секретарь*    **Г.Ю.Аманбаева**, д-р филол. наук

*Редакционная коллегия*

|                         |                                |
|-------------------------|--------------------------------|
| <b>М.И.Байкенов,</b>    | редактор д-р хим. наук;        |
| <b>З.М.Мулдахметов,</b> | акад. НАН РК, д-р хим. наук;   |
| <b>А.М.Газалиев,</b>    | акад. НАН РК, д-р хим. наук;   |
| <b>С.М.Адекенов,</b>    | акад. НАН РК, д-р хим. наук;   |
| <b>К.Х.Токмурзин,</b>   | акад. НАН РК, д-р хим. наук;   |
| <b>А.П.Прокофьев,</b>   | д-р хим. наук (Россия);        |
| <b>Ма Фэн-Юнь,</b>      | профессор (КНР);               |
| <b>Р.Р.Рахимов,</b>     | д-р хим. наук (США);           |
| <b>М.Б.Баткибекова,</b> | д-р хим. наук (Кыргызстан);    |
| <b>С.А.Безносок,</b>    | д-р физ.-мат. наук (Россия);   |
| <b>Б.Ф.Минаев,</b>      | д-р хим. наук (Украина);       |
| <b>Н.У.Алиев,</b>       | д-р хим. наук;                 |
| <b>Р.Ш.Еркасов,</b>     | д-р хим. наук;                 |
| <b>В.П.Мальшев,</b>     | д-р техн. наук;                |
| <b>Л.К.Салькеева,</b>   | д-р хим. наук;                 |
| <b>Е.М.Тажбаев,</b>     | д-р хим. наук;                 |
| <b>А.К.Ташенов,</b>     | д-р хим. наук;                 |
| <b>А.С.Уали,</b>        | отв. секретарь канд. хим. наук |

*Адрес редакции:* 100028, Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская, 28  
Тел.: (7212) 77-03-69 (внутр. 1026); факс: (7212) 77-03-84.  
E-mail: [vestnick\\_kargu@ksu.kz](mailto:vestnick_kargu@ksu.kz). Сайт: [vestnik.ksu.kz](http://vestnik.ksu.kz)

*Редакторы*

И.Д.Рожнова, Ж.Т.Нурмуханова

*Компьютерная верстка*

В.В.Бутяйкин

**Вестник Карагандинского университета. Серия «Химия».**  
**ISSN 0142-0843.**

Собственник: РГП «Карагандинский государственный университет имени академика Е.А.Букетова».  
Зарегистрирован Министерством культуры и информации Республики Казахстан. Регистрационное  
свидетельство № 13110–Ж от 23.10.2012 г.

Подписано в печать 29.06.2016 г. Формат 60×84 1/8. Бумага офсетная. Объем 13,12 п.л. Тираж 300 экз.  
Цена договорная. Заказ № 380.

Отпечатано в типографии издательства КарГУ им. Е.А.Букетова.  
100012, Казахстан, г. Караганда, ул. Гоголя, 38, тел.: (7212) 51-38-20. E-mail: [izd\\_kargu@mail.ru](mailto:izd_kargu@mail.ru)

*Main Editor*

Academician of IHEAS, Doctor of Law, Professor

**Ye.K.Kubeyev**

*Deputy main Editor*

**Kh.B.Omarov**, Doctor of techn. sciences

*Responsible secretary*

**G.Yu.Amanbayeva**, Doctor of phylol. sciences

*Editorial board*

**M.I.Baikenov,**  
**Z.M.Muldakhmetov,**  
**A.M.Gazaliev,**  
**S.M.Adekenov,**  
**K.H.Tokmurzin,**  
**A.P.Prokofiev,**  
**Ma Feng Yung,**  
**R.R.Rakhimov,**  
**M.B.Batkibekova,**  
**S.A.Beznosyuk,**  
**B.F.Minaev,**  
**N.U.Aliev,**  
**R.Sh.Erkasov,**  
**V.P.Malyshev,**  
**L.K.Salkeeva,**  
**E.M.Tazhbaev,**  
**A.K.Tashenov,**  
**A.S.Uali,**

Editor Doctor of chem. sci.;  
Academician of NAS RK, Doctor of chem. sci.;  
Academician of NAS RK, Doctor of chem. sci.;  
Academician of NAS RK, Doctor of chem. sci.;  
Academician of NAS RK, Doctor of chem. sci.;  
Doctor of chem. sci. (Russia);  
Professor (China);  
Doctor of chem. sci. (USA);  
Doctor of chem. sci. (Kyrgyzstan);  
Doctor of phys.-math. sci. (Russia);  
Doctor of chem. sci. (Ukraine);  
Doctor of chem. sci.;  
Doctor of chem. sci.;  
Doctor of techn. sci.;  
Doctor of chem. sci.;  
Doctor of chem. sci.;  
Doctor of chem. sci.;  
Secretary Candidate of chem. sci.

*Postal address:* 28, University Str., Karaganda, 100028, Kazakhstan

Tel.: (7212) 77-03-69 (add. 1026); fax: (7212) 77-03-84.

E-mail: [vestnick\\_kargu@ksu.kz](mailto:vestnick_kargu@ksu.kz). Web-site: [vestnik.ksu.kz](http://vestnik.ksu.kz)

*Editors*

I.D.Rozhnova, Zh.T.Nurmukhanova

*Computer layout*

V.V.Butyaikin

**Bulletin of the Karaganda University. «Chemistry» series.**

**ISSN 0142-0843.**

Proprietary: RSE «Academician Ye.A.Buketov Karaganda State University».

Registered by the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan. Registration certificate No. 13110–Zh from 23.10.2012.

Signed in print 29.06.2016. Format 60×84 1/8. Offset paper. Volume 13,12 p.sh. Circulation 300 copies. Price upon request. Order № 380.

Printed in the Ye.A.Buketov Karaganda State University Publishing house.

38, Gogol Str., Karaganda, 100012, Kazakhstan. Tel.: (7212) 51-38-20. E-mail: [izd\\_kargu@mail.ru](mailto:izd_kargu@mail.ru)

# МАЗМҰНЫ

## ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

|  |    |
|--|----|
| <i>Нүркенов О.А., Фазалиев А.М., Сейлханов Т.М., Фазылов С.Д., Тәжібаева А.Т., Кәбиева С.К., Сәтбаева Ж.Б., Кулаков И.В.</i> 2-(1-Винил-3-метил-1,2-бутадиенил)-3,4-диметил-5-фенил-2-оксо-1,3,2-оксазафосфоланның синтезі, құрылымы және ісікке қарсы белсенділігі..... | 8  |
| <i>Кенжетәева С.О., Әбдығалымова С.Ш.</i> Карбон қышқылының алкилгидразидтері негізіндегі органикалық реагенттермен мыс иондарын селективті экстракциялауды зерттеу.....   | 14 |
| <i>Сугралина Л.М., Рожковой И.Е., Салькеева Л.К., Тайшибекова Е.К., Омашева А.В.</i> Бициклді бисмочевина туындылары, гексаметилендиизоцианат және адипин қышқылының негізіндегі полиуретандар.....  | 18 |
| <i>Буркеева Г.К., Ван Херк А.М., Тажбаев Е.М., Буркеев М.Ж., Жумағалиева Т.С.</i> Жоғары айналу дәрежесіндегі полиэтиленгликольмалеинаттың акриламидпен радикалды сополимерленудің константалары мен параметрлері.....   | 23 |
| <i>Рахимберлинова Ж.Б., Кабиева С.К., Такибаева А.Т., Кездикбаева А.Т., Хинтай Су.</i> Синтетикалық полифункционалды иониттер.....   | 28 |

## ФИЗИКАЛЫҚ ЖӘНЕ АНАЛИТИКАЛЫҚ ХИМИЯ

|   |    |
|---|----|
| <i>Троеглазова А.В., Аубакирова Р.А., Маслов В.В.</i> Мыс концентратындағы кобальты спектрофотометриялық анықтаудың жақсартылған әдістемесі.....  | 34 |
| <i>Абжалов Б.С., Абдвалиев Р.Т.</i> Висмуттың еруін тұз қышқылының сулы ерітінділерінде симметриялы емес айнымалы токпен поляризациялау арқылы зерттеу.....   | 40 |
| <i>Қажикенова А.Ш., Шалабаев Ж.Б., Әлібиев Д.Б.</i> Кластерлердің байланысқан деңгейін ескергендегі сұйық галлийдің тұтқырлығы.....   | 44 |
| <i>Нариманова А.Е., Ниязбекова А.Б., Акатьев Н.В., Шакиров Т.А., Аймурзина Н.Х.</i> Циклофосфат металл жүйесіндегі комплекс түзуді физика-химиялық әдіспен зерттеу.....   | 48 |
| <i>Қасенов Б.Қ., Әмерханова Ш.К., Туртубаева М.О., Қасенова Ш.Б., Николов Р.Н.</i> $\text{LaM}_2^{II}\text{CoMnO}_6$ ( $\text{M}^{II}$ — Mg, Ca, Sr, Ba) жаңа кобальт-манганиттерінің синтезі, рентгенографиялық зерттеуі және электроаналитикалық сипаттамалары..... | 55 |
| <i>Сақыпова З.Б., Жапарқұлова Қ.А., Ибрагимова Л.Н., Қаманова М.К.</i> Бунге зизифора эфир майындағы пулегонның сандық анықтау әдістемесін әзірлеу және оның валидациялық бағасы.....   | 61 |

## ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ МҰНАЙ ХИМИЯСЫ

|  |    |
|--|----|
| <i>Қайырбеков Ж.Қ., Мылтықбаева Ж.К., Мұқталы Д.</i> Дизель отынын сутек асқын тотығы қатысында тотықтыру арқылы күкіртсіздендіру..... | 67 |
| <i>Ширкеева А.Д., Зайнуллина А.Ш.</i> Еуро-2 және Еуро-5 отын сыныбының салыстырмалы талдауы.....                                      | 72 |
| <i>Елемесова М.М., Сергазина М.М., Алимжанова М.Б.</i> Мұнайдың компоненттік құрамын хроматографиялық әдістермен анықтау: шолу.....    | 76 |

## ХИМИЯНЫ ОҚЫТУ ӘДІСТЕМЕСІ

|   |    |
|---|----|
| <i>Кокибасова Г.Т., Серикова К.К., Абишева М.М.</i> Химия оқыту үрдісінде білім алушылардың сыни тұрғыдан ойлауын қалыптастыру..... | 89 |
| <i>Қобланова О.Н., Сахова Г.С., Абдуразова П.А.</i> Химия оқулықтарының мазмұнын өзара белсенді оқытуға сай құрылымдаудың ролі..... | 95 |

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР..... | 103 |
|---------------------------------|-----|

# СОДЕРЖАНИЕ

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

|   |    |
|---|----|
| <i>Нуркенов О.А., Газалиев А.М., Сейлханов Т.М., Фазылов С.Д., Такибаева А.Т., Кабиева С.К., Сатпаева Ж.Б., Кулаков И.В.</i> Синтез, строение и противоопухолевая активность 2-(1-винил-3-метил-1,2-бутадиенил)-3,4-диметил-5-фенил-2-оксо-1,3,2-оксазафосфолана..... | 8  |
| <i>Кенжетаетева С.О., Абдыгалимова С.Ш.</i> Исследование селективной экстракции ионов меди органическими реагентами на основе алкилгидразидов карбоновой кислоты .....  | 14 |
| <i>Сугралина Л.М., Рожковой И.Е., Салькеева Л.К., Тайшибекова Е.К., Омашева А.В.</i> Полиуретаны на основе производных бициклических бисмочевин, гексаметилендиизоцианата и адипиновой кислоты.....   | 18 |
| <i>Буркеева Г.К., Ван Херк А.М., Тажбаев Е.М., Буркеев М.Ж., Жумагалиева Т.С.</i> Константы и параметры радикальной сополимеризации полиэтиленгликольмалеината с акриламидом при высоких степенях превращения .....   | 23 |
| <i>Рахимберлинова Ж.Б., Кабиева С.К., Такибаева А.Т., Кездикбаева А.Т., Хинтай Су.</i> Синтетические полифункциональные иониты.....   | 28 |

## ФИЗИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

|  |    |
|--|----|
| <i>Троеглазова А.В., Аубакирова Р.А., Маслов В.В.</i> Усовершенствованная методика спектрофотометрического определения кобальта в медных концентратах .....  | 34 |
| <i>Абжалов Б.С., Абдивалиев Р.Т.</i> Исследование растворения висмута в водных растворах соляной кислоты при поляризации несимметричным переменным током .....   | 40 |
| <i>Кажикенова А.Ш., Шалабаев Ж.Б., Алибиев Д.Б.</i> Вязкость жидкого галлия с учетом ассоциации кластеров .....  | 44 |
| <i>Нариманова А.Е., Ниязбекова А.Б., Акатьев Н.В., Шакиров Т.А., Аймурзина Н.Х.</i> Исследование комплексообразования в системах циклофосфат – металл физико-химическими методами.....   | 48 |
| <i>Касенов Б.К., Амерханова Ш.К., Туртубаева М.О., Касенова Ш.Б., Николов Р.Н.</i> Синтез, рентгенографическое исследование и электроаналитические свойства кобальто-манганитов $LaM_2^{II}CoMnO_6$ ( $M^{II}$ — Mg, Ca, Sr, Ba) ..... | 55 |
| <i>Сакипова З.Б., Жапаркулова К.А., Ибрагимова Л.Н., Каманова М.К.</i> Разработка и валидационная оценка методики количественного определения пулегона в эфирном масле зизифоры Бунге .....  | 61 |

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И НЕФТЕХИМИЯ

|  |    |
|--|----|
| <i>Каирбеков Ж.К., Мылтыкбаева Ж.К., Мукталы Д.</i> Окислительное обессеривание дизельного топлива в присутствии пероксида водорода..... | 67 |
| <i>Ширкеева А.Д., Зайнуллина А.Ш.</i> Сравнительный анализ топлива класса Евро-2 и Евро-5 .....  | 72 |
| <i>Елемесова М.М., Сергазина М.М., Алимжанова М.Б.</i> Определение компонентного состава нефти хроматографическими методами: обзор ..... | 76 |

## МЕТОДИКА ОБУЧЕНИЯ ХИМИИ

|   |    |
|---|----|
| <i>Кокибасова Г.Т., Серикова К.К., Абишева М.М.</i> Формирование критического мышления учащихся в процессе обучения химии .....                 | 89 |
| <i>Кобланова О.Н., Сахова Г.С., Абдуразова П.А.</i> Роль структурирования содержания учебников по химии для интерактивного метода обучения..... | 95 |

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ..... | 103 |
|--------------------------|-----|

---

# CONTENTS

## ORGANIC CHEMISTRY

|  |    |
|--|----|
| <i>Nurkenov O.A., Gazaliev A.M., Seilkhanov T.M., Fazylov S.D., Takibayeva A.T., Kabieva S.K., Satpaeva Zh.B., Kulakov I.V.</i> Synthesis, structure and antitumor activity of 2-(1-vinyl-3-methyl-1,2-butadienyl)-3,4-dimethyl-5-phenyl-2-oxo-1,3,2-oxazaphospholane..... | 8  |
| <i>Kenzhetayeva S.O., Abdygalimova S.Sh.</i> Investigation of selective extraction of copper ions by organic reagents based on dialkylhydrazides of carboxylic acid.....   | 14 |
| <i>Sugralina L.M., Rozhkovoy I.E., Salkeeva L.K., Taishibekova Ye.K., Omasheva A.V.</i> Polyurethanes based on derivatives of bicyclic bisureas, hexamethylenediisocyanate and adipic acid.....  | 18 |
| <i>Burkeyeva G.K., Van Herk A.M., Tazhbayev Ye.M., Burkeyev M.Zh., Zhumagaliyeva T.S.</i> Constants and parameters of radical copolymerization of polyethylene glycol maleate with acrylamide at high conversion degree.....   | 23 |
| <i>Rakhimberlinova Zh.B., Kabiyeva S.K., Takibayeva A.T., Kezdikbayeva A.T., Xintai Su.</i> Synthetic polyfunctional ionites.....  | 28 |

## PHYSICAL AND ANALYTICAL CHEMISTRY

|   |    |
|---|----|
| <i>Troeglazova A.V., Aubakirova R.A., Maslov V.V.</i> Improved method of spectrophotometric determination of cobalt in copper concentrates.....   | 34 |
| <i>Abzhalov B.S., Abdivaliev R.T.</i> Research of dissolution of bismuth in water solutions of hydrochloric acid at polarization by asymmetrical alternating current.....   | 40 |
| <i>Kazhikenova A.Sh., Shalabaev Zh.B., Alibiyev D.B.</i> Viscosity of liquid gallium taking into account association of clusters.....   | 44 |
| <i>Narimanova A.E., Niyazbekova A.B., Akatev N.B., Shakirov T.A., Aimurzina N.H.</i> Researching complexation of cyclophosphate–metal systems by physico-chemical methods.....  | 48 |
| <i>Kasenov B.K., Amerkhanova Sh.K., Turtubayeva M.O., Kasenova Sh.B., Nikolov R.N.</i> Synthesis, X-ray studies and electroanalytical properties of cobalt-manganite $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$ ( $\text{M}^{\text{II}}$ — Mg, Ca, Sr, Ba)..... | 55 |
| <i>Sakipova Z.B., Zhaparkulova K.A., Ibragimova L.N., Kamanova M.K.</i> Development and validation evaluation of methods of quantitative determination of pulegone in the <i>Ziziphora bunge</i> essential oil.....   | 61 |

## CHEMICAL TECHNOLOGY AND OILCHEMISTRY

|   |    |
|---|----|
| <i>Kairbekov Zh.K., Myltykbaeva Zh.K., Muktaly D.</i> Oxidative desulfurization of diesel fuel in the presence of hydrogen peroxide.....                          | 67 |
| <i>Shirkeyeva A.D., Zainullina A.Sh.</i> Comparative analysis of fuel-class Euro-2 and Euro-5.....  | 72 |
| <i>Yelemessova M.M., Sergazina M.M., Alimzhanova M.B.</i> Determination of component composition of petroleum by chromatographic methods of analysis: review..... | 76 |

## METHODS OF TEACHING CHEMISTRY

|  |    |
|--|----|
| <i>Kokibasova G.T., Serikova K.K., Abisheva M.M.</i> Formation of students' critical thinking in the process of teaching chemistry.....                  | 89 |
| <i>Koblanova O.N., Sakhova G.S., Abdurazova P.A.</i> The role of constructing of chemistry textbooks' contents according to an interactive teaching..... | 95 |

|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| INFORMATION ABOUT AUTHORS..... | 103 |
|--------------------------------|-----|



УДК 547.94

О.А.Нуркенов<sup>1</sup>, А.М.Газалиев<sup>2</sup>, Т.М.Сейлханов<sup>3</sup>, С.Д.Фазылов<sup>1</sup>,  
А.Т.Такибаева<sup>2</sup>, С.К.Кабиева<sup>2</sup>, Ж.Б.Сатпаева<sup>1</sup>, И.В.Кулаков<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт органического синтеза и углеродной РК, Караганда;

<sup>2</sup>Карагандинский государственный технический университет;

<sup>3</sup>Кокшетауский государственный университет им. Ш.Уалиханова;

<sup>4</sup>Омский государственный университет им. Ф.М.Достоевского, Россия  
(E-mail: nurkenov\_oral@mail.ru)

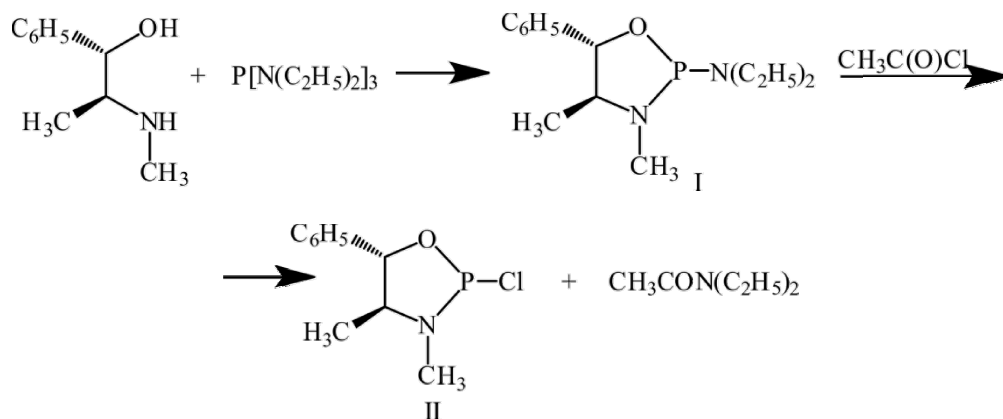
## Синтез, строение и противоопухолевая активность 2-(1-винил-3-метил-1,2-бутадиенил)-3,4-диметил-5-фенил-2-оксо-1,3,2-оксазафосфолана

Взаимодействием 2-хлор-3,4-диметил-5-фенил-1,3,2-оксазафосфолана с диметилвинилэтинилкарбинолом осуществлен синтез 2-(1-винил-3-метил-1,2-бутадиенил)-3,4-диметил-5-фенил-2-оксо-1,3,2-оксазафосфолана. Показано, что процесс протекает через стадию образования винилацетиленового фосфита, который самопроизвольно подвергается ацетилен-алленовой перегруппировке с образованием целевого продукта. Подробно интерпретированы одномерный (<sup>1</sup>H) и двумерные (COSY, HMQC) спектры ЯМР конечного продукта. В результате фармакологических исследований на противоопухолевую активность показано, что винилалленовый оксазафосфолан подавляет опухолевые штаммы альвеолярного слизистого рака печени (РС-1) на 96,0 %, саркомы 45 на 94,0 %, аденокарциномы молочной железы Са-755 на 91,0 % и лимфосаркомы Плисса на 73,0 %.

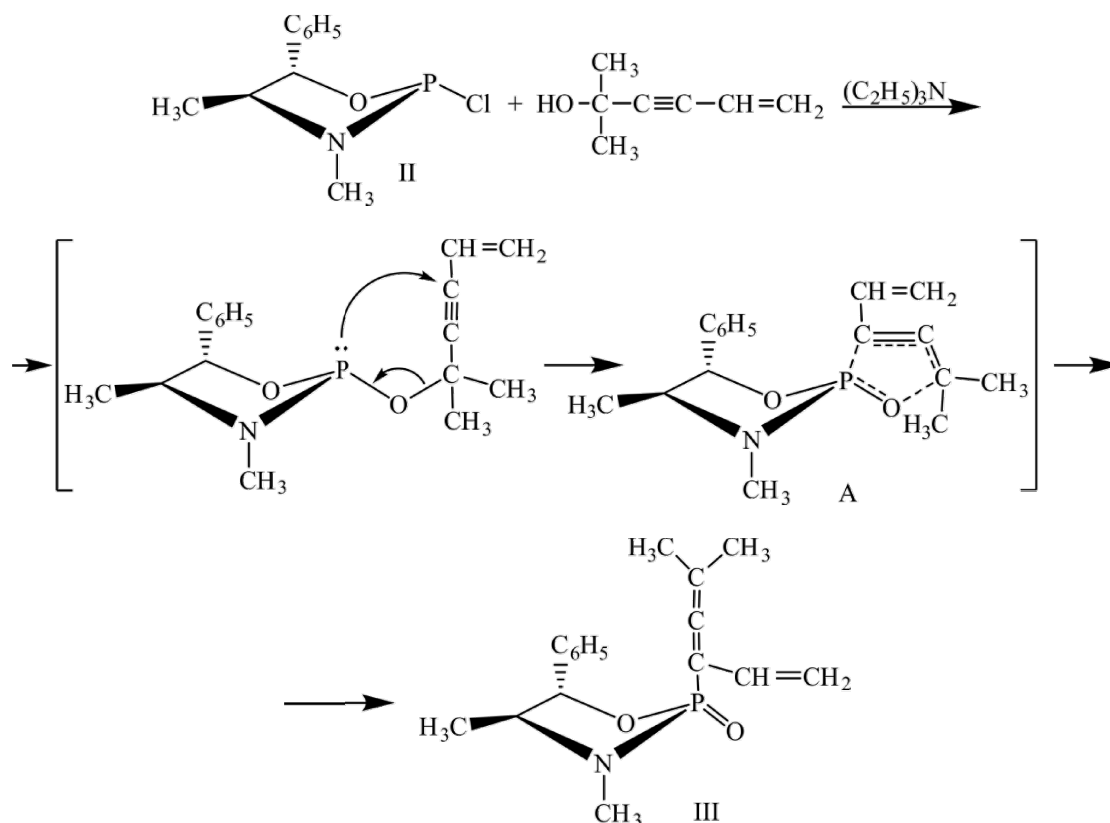
*Ключевые слова:* синтез, фосфоланы, перегруппировка, противоопухолевая активность, спектры COSY.

Среди многочисленных типов фосфорорганических соединений большой интерес представляют производные фосфоновой кислоты, содержащие алленовые и диеновые связи [1–3]. Важность исследований 1,2-алкадиенфосфоновых кислот обусловлена особенностью электронной структуры фосфорилалленов, в которых кумуленовая группа с ортогональными  $\pi$ -орбиталями и различной гибридизацией атомов углерода ( $sp^2$ -гибридизация крайних и  $sp$ -гибридизация среднего атомов углерода) соединена с электроноакцепторной фосфорильной группой, которые являются удобными объектами для изучения ряда теоретических вопросов органической химии. Анализ литературных данных свидетельствует, что химия 1,3,2-оксазафосфоланов остается еще во многих аспектах относительно мало изученной. В частности, отсутствуют работы по синтезу оксазафосфолановых производных с сопряженными и кумулированными кратными связями.

Известная реакция ацетилен-алленовой изомеризации пропаргилфосфитов, широко используемая для синтеза алленовых фосфонатов [3, 4], была впервые использована нами для получения алленового 1,3,2-оксазафосфолана на основе алкалоида *d*-псевдоэфедрина. Так, нами был получен оптически активный алленовый оксазафосфолан взаимодействием 2-хлор-3,4-диметил-5-фенил-1,3,2-оксазафосфолана с диметилвинилэтинилкарбинолом. Индивидуальный изомер 2-хлор-3,4-диметил-5-фенил-1,3,2-оксазафосфолана (II) на основе алкалоида *d*-псевдоэфедрина был синтезирован циклофосфорилированием последнего гексаэтилтриамидом фосфористой кислоты, который, как известно из [5], является эффективным и селективно действующим реагентом, и последующим ацилированием 2-диэтиламино-3,4-диметил-5-фенил-1,3,2-оксазафосфолана (I) хлористым ацетилом по следующей схеме:



Синтез алленового 1,3,2-оксазафосфолана (III) был осуществлен взаимодействием 2-хлор-3,4-диметил-5-фенил-1,3,2-оксазафосфолана (II) с диметилвинилэтинилкарбинолом при комнатной температуре в среде бензола в присутствии триэтиламина, выход целевого продукта составил 50,6 %. Реакция протекает, как известно из [1–4], через стадию образования винилацетиленового фосфита, который самопроизвольно подвергается ацетилен-алленовой перегруппировке с образованием целевого продукта. Выделить промежуточный продукт — винилацетиленовый фосфит — не удалось ввиду недостаточной его стабильности.

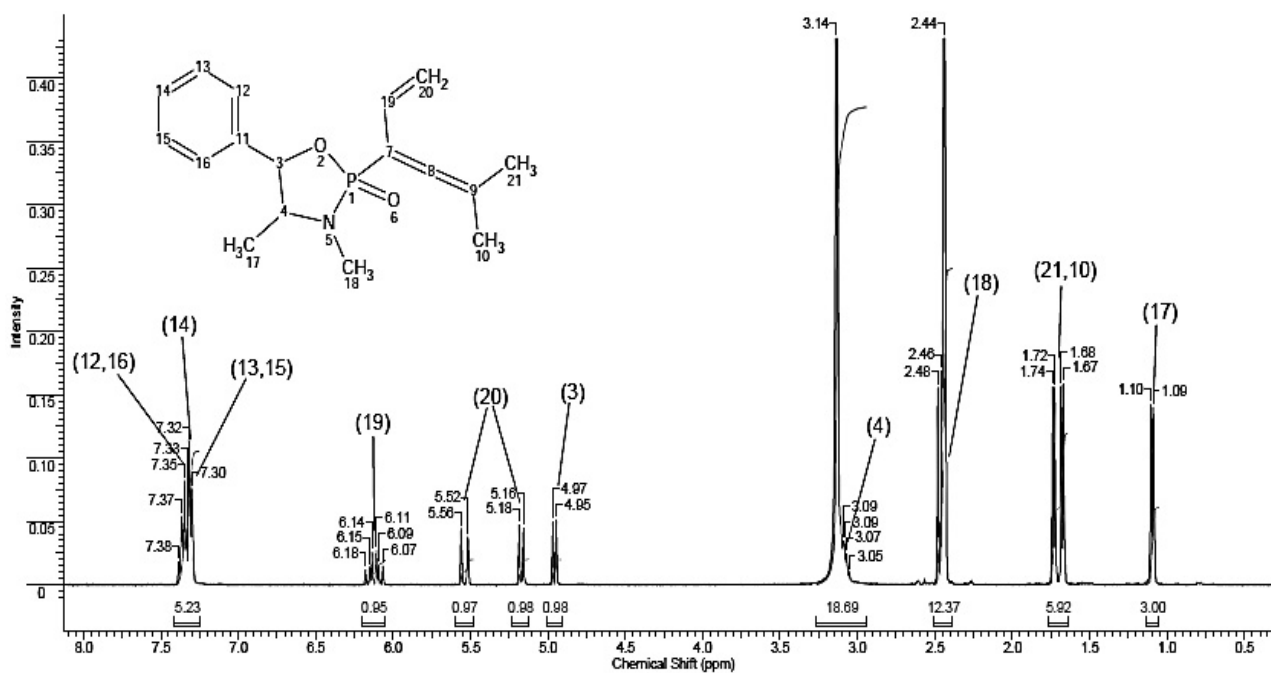


Механизм ацетилен-алленовой изомеризации, по-видимому, заключается в следующем: на первой стадии имеет место обменная реакция между хлорфосфоланом и диметилвинилэтинилкарбинолом с образованием винилацетиленового фосфита, который в результате согласованной перещиклической [1,3]-сигматропной перегруппировки, протекающей через пятицентровое переходное состояние (A), преобразуется в конечный продукт (III). Движущей силой этой реакции является переход фосфора из трехкоординированного в энергетически более выгодное четырехкоординированное состояние. Основываясь на литературных данных [1–4, 6], можем предположить, что процесс протекает с образованием пятицентрового переходного состояния (A) посредством атаки неподеленными

электронами трехвалентного фосфора атома углерода ацетиленовой группы с образованием Р–С связи с одновременным разрывом С–О связи. Легкость протекания ацетилен-алленовой изомеризации обусловлена, по-видимому, нуклеофильным свойством атома трехвалентного фосфора в промежуточном оксазафосфолановом фосфите, а также значительной электрофильностью тройной связи. Стабильность алленового продукта в этом случае объясняется индукционным влиянием двух метильных групп и эффектом гиперконъюгации с двойной связью.

В ИК-спектре винилалленового оксазафосфолана (III) наблюдаются полосы поглощения фосфорильной группы при 1260–1265 см<sup>-1</sup> и валентных колебаний алленовой группировки при 1960–1972 см<sup>-1</sup>.

В спектре ЯМР <sup>1</sup>H соединения (III) протоны двух метильных групп изопропилиденового фрагмента представлены двумя дублетными сигналами с химическими сдвигами δ 1,67 и 1,73 м.д. Дублетность сигнала обусловлена спин-спиновым взаимодействием с ядром атома фосфора. В более сильном поле (δ 1,10 м.д.) присутствует сигнал метильных протонов у атома С4 оксазафосфоланового цикла. Протоны метильной группы у атома азота резонируют в виде дублета (δ 2,47 м.д., J<sub>HP</sub> = 7,5 Гц), а сигнал метинового протона у С4 проявляется при 3,09 м.д. в виде дублета квадруплетов. Другой метиновый протон у С3 проявляется в виде дублета в области 4,96 м.д. Протоны винильной группы дают мультиплетные сигналы в области 5,16–6,18 м.д., характерные для системы АВСХ. Протоны фенильного кольца проявляются в виде сложного мультиплета в области 7,35 м.д. (рис. 1).



| No. | (ppm) | (Hz)   | Height | No. | (ppm) | (Hz)   | Height | No. | (ppm) | (Hz)   | Height |
|-----|-------|--------|--------|-----|-------|--------|--------|-----|-------|--------|--------|
| 1   | 1.09  | 435.5  | 0.1408 | 12  | 3.09  | 1233.7 | 0.0347 | 23  | 6.11  | 2442.2 | 0.0272 |
| 2   | 1.10  | 441.4  | 0.1425 | 13  | 3.09  | 1236.4 | 0.0345 | 24  | 6.14  | 2452.7 | 0.0258 |
| 3   | 1.67  | 667.2  | 0.1592 | 14  | 3.14  | 1253.4 | 1.0000 | 25  | 6.15  | 2459.1 | 0.0139 |
| 4   | 1.68  | 673.2  | 0.1565 | 15  | 4.95  | 1977.4 | 0.0513 | 26  | 6.18  | 2469.7 | 0.0125 |
| 5   | 1.72  | 689.2  | 0.1561 | 16  | 4.97  | 1986.1 | 0.0497 | 27  | 7.30  | 2918.9 | 0.0762 |
| 6   | 1.74  | 695.6  | 0.1563 | 17  | 5.16  | 2062.1 | 0.0449 | 28  | 7.32  | 2925.8 | 0.1122 |
| 7   | 2.44  | 975.4  | 0.5150 | 18  | 5.18  | 2072.6 | 0.0478 | 29  | 7.33  | 2931.3 | 0.0436 |
| 8   | 2.46  | 981.8  | 0.1694 | 19  | 5.52  | 2205.9 | 0.0378 | 30  | 7.35  | 2938.2 | 0.0824 |
| 9   | 2.48  | 991.9  | 0.1560 | 20  | 5.56  | 2222.8 | 0.0440 | 31  | 7.37  | 2945.0 | 0.0542 |
| 10  | 3.05  | 1221.3 | 0.0098 | 21  | 6.07  | 2425.3 | 0.0154 | 32  | 7.38  | 2952.4 | 0.0184 |
| 11  | 3.07  | 1227.3 | 0.0247 | 22  | 6.09  | 2435.8 | 0.0156 |     |       |        |        |

| No. | (ppm)          | Value  | Absolute Value |
|-----|----------------|--------|----------------|
| 1   | [1.05 .. 1.14] | 3.000  | 2.25605e+1     |
| 2   | [1.64 .. 1.77] | 5.918  | 4.45080e+1     |
| 3   | [2.38 .. 2.51] | 12.368 | 9.30107e+1     |
| 4   | [2.94 .. 3.26] | 18.689 | 1.40546e+2     |
| 5   | [4.91 .. 5.00] | 0.979  | 7.36909e+0     |
| 6   | [5.12 .. 5.23] | 0.990  | 7.36904e+0     |
| 7   | [5.48 .. 5.60] | 0.966  | 7.26234e+0     |
| 8   | [6.05 .. 6.20] | 0.948  | 7.13168e+0     |
| 9   | [7.25 .. 7.41] | 5.232  | 3.93468e+1     |

Рисунок 1. ЯМР <sup>1</sup>H-спектр 2-(1-винил-3-метил-1,2-бутадиенил)-3,4-диметил-5-фенил-2-оксо-1,3,2-оксазафосфолана (III)

С помощью двумерного спектра винилалленового оксазафосфолана (III) в формате COSY (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) были установлены гомоядерные взаимодействия между протонами (рис. 2). Спин-спиновые корреляции протона Н4 оксазафосфоланового цикла с протонами соседней метильной группы (Н17) подтверждает кросспик при (3,04; 1,10). Также отмечены взаимодействия протонов метиновых групп

указанного цикла. Недиагональные пики с координатами (6,12; 5,17) и (6,08; 5,56) указывают на наличие спиновых взаимодействий между протонами винильной группы.

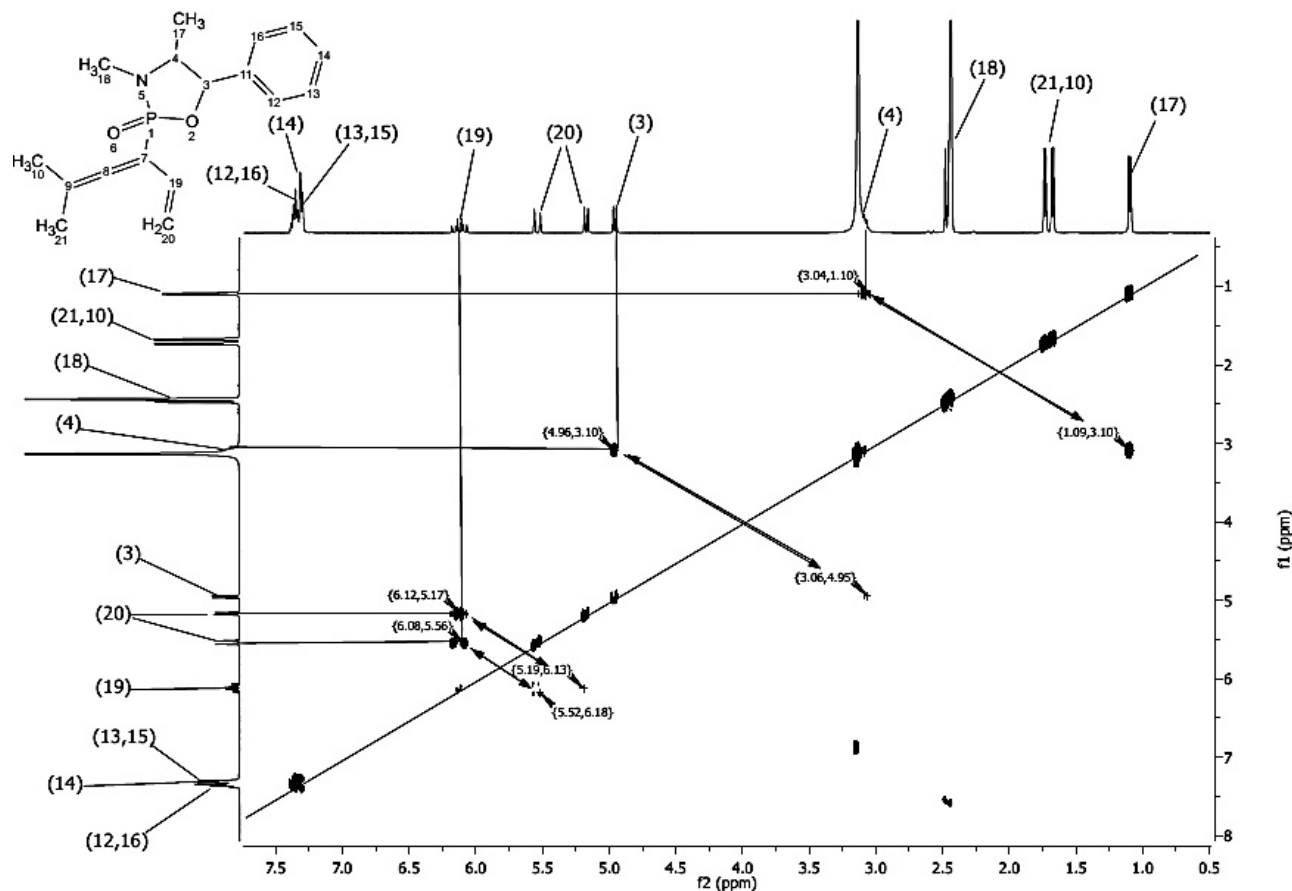


Рисунок 2. COSY ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ) ЯМР спектр 2-(1-винил-3-метил-1,2-бутадиенил)-3,4-диметил-5-фенил-2-оксо-1,3,2-оксазафосфолана (III)

Согласно литературным данным [7], производные амида кислот фосфора (V) широко применяются в различных сферах деятельности, особенно в химиотерапии опухолей. Так, в КазНИИ онкологии и радиологии МЗ РК исследована противоопухолевая активность 2-(1-винил-3-метил-1,2-бутадиенил)-3,4-диметил-5-фенил-2-оксо-1,3,2-оксазафосфолана (III) на белых беспородных крысах с исходными перевиваемыми опухолевыми штаммами. Противоопухолевое действие препаратов определялось при ежедневном внутривенном введении в 20 %-ном водно-спиртовом растворе в течение 5 дней в максимально переносимой дозе (МПД). В результате проведенных исследований установлено, что соединение (III) проявило высокую противоопухолевую активность: подавляет опухолевые штаммы альвеолярного слизистого рака печени (PC-1) на 96,0 %, саркомы 45 на 94,0 %, аденокарциномы молочной железы Ca-755 на 91,0 % и лимфосаркомы Плисса на 73,0 %.

#### Экспериментальная часть

ИК-спектр снимали на спектрометре с Фурье-преобразователем AVATAR-320 Nicolet в таблетках с KBr. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединений (I, II) записаны на спектрометре Tesla BS 497 (100 МГц) в растворе  $\text{CDCl}_3$  и соединения (III) на Jeol 400 (400 МГц) в растворе  $\text{DMSO}-d_6$ . Температуру плавления вещества определили на приборе Voetius.

**Синтез 2-диэтиламино-3,4-диметил-5-фенил-1,3,2-оксазафосфолана (I).** Смесь 9,54 г (0,38 М) гексаэтилтриамида фосфористой кислоты и 6,37 г (0,38 М) *d*-псевдоэфедрина нагревают в колбе Кляйзена до 120–130 °С до выделения расчетного количества диэтиламина. Остаток отгоняют в вакууме масляного насоса. Получают 8,59 г (85 %) соединения (I) с т. кип. 112 °С/1 мм рт. ст.,  $n_D^{20}$  1,5261. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1,05 (д, 3H,  $\text{CH}_3\text{-C}$ ); 1,13 (т, 3H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ); 3,24 (кв, 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ); 2,56 (д, 3H,  $\text{CH}_3\text{-N}$ ); 3,10 (м, 1H,  $\text{CHN}$ ); 4,62 (д, 1H,  $\text{CHO}$ ); 7,36 (м, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

**Синтез 2-хлор-3,4-диметил-5-фенил-1,3,2-оксазафосфолана (II).** К 3,57 г (0,013 М) соединения (I) в 30 мл абсолютного бензола добавляют по каплям 1,05 г (0,013 М) хлористого ацетила. При этом происходит повышение температуры до 50 °С. Смесь выдерживают 2 ч при комнатной температуре и отгоняют растворитель, а остаток перегоняют в вакууме. Получают 0,6 г (20 %) соединения (II) с т. кип. 158 °С/0,5 мм рт. ст. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1,06 (д, 3H,  $\text{CH}_3\text{-C}$ ); 2,68 (д, 3H,  $\text{CH}_3\text{-N}$ ); 3,18 (м, 1H, CHN); 4,83 (д, 1H, CHO); 7,38 (м, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

**Синтез 2-(1-винил-3-метил-1,2-бутадиенил)-2-оксо-3,4-диметил-5-фенил-1,3,2-оксазафосфолана (III).** К 1,76 г (0,016 М) диметилвинилэтинилкарбинола и 1,61 г (0,016 М) триэтиламина в 30 мл абсолютного бензола при энергичном перемешивании в токе сухого аргона и при комнатной температуре прибавляют 3,64 г (0,016 М) хлорфосфолана (II). Перемешивают 5 ч. Выпавший осадок гидрохлорида триэтиламина отфильтровывают, отгоняют растворитель, и остаток перекристаллизовывают из абсолютного бензола. Получают 2,45 г (50,6 %) продукта (III) с т. пл. 160–161 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO-}d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 1,10 (д, 3H,  $\text{CH}_3\text{-C}$ ); 1,67 (д, 3H,  $\text{CH}_3\text{CCH}_3$ ); 1,73 (д, 3H,  $\text{CH}_3\text{CCH}_3$ ); 2,47 (д, 3H,  $\text{CH}_3\text{-N}$ ); 3,18 (м, 1H, CHN); 4,96 (д, 1H, CHO); 5,16–6,18 (м, 3H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 7,35 (м, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

### Список литературы

- 1 *Белахов В.В., Юделевич В.И., Ионин Б.И., Комаров Е.В., Петров А.А.* Синтез, структура, реакционная способность и свойства 1,2-алкадиенфосфонистых кислот и их производных // Журн. общей химии. — 1988. — Т. LVIII, Вып. 6. — С. 1193–1206.
- 2 *Кондратьев Ю.А., Тарасов В.В., Васильев А.С., Шакина Н.М., Ивин С.З.* Исследования в ряду фосфорсодержащих соединений с ацетиленовыми и алленовыми группировками. IV. Синтез и термическая перегруппировка пропаргилового эфира пирокатехинфосфористой кислоты // Журн. общей химии. — 1968. — Т. 38, Вып. 7. — С. 1791–1794.
- 3 *Игнатъев В.М., Ионин Б.И., Петров А.А.* Ацетилен-алленовая изомеризация пропаргилхлорфосфитов // Журн. общей химии. — 1966. — Т. 36, Вып. 8. — С. 1505–1506.
- 4 *Ионин Б.И., Боголюбов Г.М., Петров А.А.* Фосфорорганические соединения с ацетиленовыми и диеновыми заместителями // Успехи химии. — 1967. — Т. 36. — С. 587–610.
- 5 *Нифантьев Э.Е., Кухарева Т.С., Солдатова И.А., Белостоцкая И.С., Еришов В.В., Васянина Л.К.* 3,6-Ди-трет-бутилпирокатехинфосфиты // Журн. общей химии. — 1988. — Т. 58, Вып. 10. — С. 2242–2246.
- 6 *Macomber R.S.* A stereochemical investigation of the formation and cyclization of allenicphosphonic acids. Preparation of 4-substituted 1,2-oxazaphosphol-3-enes // J. Am. Chem. Soc. — 1977. — Vol. 99. — P. 3072–3075.
- 7 *Walker R.T., Hunston R.N., Me Crugar C., Jones A.S.* Attempts to introduce biologically active organic phosphates into living cells // Symp. Chem. heterocycl. compounds 8-th and acid components (6-th). — London, 1984. — P. 23–28.

О.А.Нуркенов, А.М.Газалиев, Т.М.Сейлханов, С.Д.Фазылов,  
А.Т.Тәкібаева, С.К.Кәбіева, Ж.Б.Сәтбаева, И.В.Кулаков

### **2-(1-Винил-3-метил-1,2-бутадиенил)-3,4-диметил-5-фенил-2-оксо-1,3,2-оксазафосфоланның синтезі, құрылымы және ісікке қарсы белсенділігі**

2-Хлор-3,4-диметил-5-фенил-1,3,2-оксазафосфоланның диметилвинилэтинилкарбинолмен әрекеттесуімен 2-(1-винил-3-метил-1,2-бутадиенил)-3,4-диметил-5-фенил-2-оксо-1,3,2-оксазафосфоланның синтезі жүргізілген. Синтездеу үрдісі, өздігінен ацетилен-аллен-винилацетиленді қайта топтасуымен соңғы өнімді түзетін, фосфиттің түзілу кезеңінен өтетіндігі көрсетілген. Түзілген өнімнің бір өлшемді ( $^1\text{H}$ ) және екі өлшемді (COSY, HMQC) ЯМР спектрлері бойынша толық мәліметтері келтірілген. Ісікке қарсы белсенділікті анықтаудың фармакологиялық зерттеу нәтижелері бойынша винилалленді оксазафосфолан бауыр ісігінің альвеолярлы шырышты қабығының штаммын (PC-1) 96,0 %, саркоманы 45-тен 94,0 %, Ca-755 сүт безінің аденокарциномын 91,0 % және Плисс лимфосаркомасын 73,0 % төмендететіні анықталған.

O.A.Nurkenov, A.M.Gazaliev, T.M.Seilkhanov, S.D.Fazylov,  
A.T.Takibayeva, S.K.Kabieva, Zh.B.Satpaeva, I.V.Kulakov

## Synthesis, structure and antitumor activity of 2-(1-vinyl-3-methyl-1,2-butadienyl)-3,4-dimethyl-5-phenyl-2-oxo-1,3,2-oxazaphospholane

Synthesis of 2-(1-vinyl-3-methyl-1,2-butadienyl)-3,4-dimethyl-5-phenyl-2-oxo-1,3,2-oxazaphospholane was actualized due to reaction of 2-chlorine-3,4-dimethyl-5-phenyl-1,3,2-oxazaphospholane with the dimethyl-vinylethynylcarbinol. It is shown that the process proceeds via the formation of vinylacetylenephosphite which was allowed to form the desired product due to acetylene-allene rearrangement. One-dimensional ( $^1\text{H}$ ) and two-dimensional (COSY, HMQC) NMR spectra of the final product were interpreted in detail. As a result of pharmacological researches on antitumoral activity it is shown that vinylalleneoxazaphospholane suppresses tumoral strains of an alveolar mucous cancer of liver (RS-1) for 96.0 %, sarcomas 45 for 94.0 %, adenocarcinomas of a mammary gland of Ca-755 for 91.0 % and Pliss's limfosarkoma for 73.0 %.

### References

- 1 Belakhov V.V., Yudelevich V.I., Ionin B.I., Komarov E.V., Petrov A.A. *Journal General Chem.*, 1988, 58, 6, p. 1193–1206.
- 2 Kondratyev Yu.A., Tarasov V.V., Vasiliev A.S., Shakina N.M., Ivin S.Z. *Journal General Chem.*, 1968, 38, 7, p. 1791–1794.
- 3 Ignatiev V.M., Ionin B.I., Petrov A.A. *Journal General Chem.*, 1966, 36, 8, p. 1505–1506.
- 4 Ionin B.I., Bogolyubov G.M., Petrov A.A. *Russian Chem. Reviews.*, 1967, 36, p. 587–610.
- 5 Nifantiev E.E., Kukhareva T.S., Soldatova I.A., Belostotskaya I.S., Ershov V.V., Vasyanina L.K. *Journal General Chem.*, 1988, 58, 10, p. 2242–2246.
- 6 Macomber R.S. *J.Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, p. 3072–3075.
- 7 Walker R.T., Hunston R.N., Me Crugar C., Jones A.S. *Symp. Chem. Heterocycl. Compounds 8-th and acid components (6-th)*, London, 1984, p. 23–28.

S.O.Kenzhetayeva<sup>1</sup>, S.Sh.Abdygalimova<sup>2</sup><sup>1</sup>*Ye.A.Buketov Karaganda State University;*<sup>2</sup>*Chemical-Metallurgical Institute named after Zh.Abishev, Karaganda  
(E-mail: kenzhetaeva58@mail.ru)*

## **Investigation of selective extraction of copper ions by organic reagents based on dialkylhydrazides of carboxylic acid**

Acetic acid dialkylhydrazides were investigated as extractants of copper ions. We found that selective extraction of copper was observed at pH 0.4–1.4. It is found that, depending on the technological conditions of the extraction, the extraction process of copper ions occurs preferably compared with zinc and iron ions at their joint presence in the solution.

*Key words:* extraction, extractants, hydrazides, alkylhydrazides, selective extraction of ions of copper, iron and zinc, electron-donating substituents.

The successful application of extraction for the extraction of metals depends largely on the nature of the reagents, so the development of high-performance organic extractants is an important scientific and practical problem.

Earlier we investigated some alkylated derivatives of monoethanolamine vinyl ether as extractants [1] and studied the effect of various factors on their extraction ability. Through a comparative analysis of the extraction ability of reagents proposed, it was found that basicity and length of the hydrocarbon radical affected the extraction capacity of the amines obtained.

It is known from the literature [2] that carboxylic acids hydrazides (CAH) exhibit complexing properties and are proposed for extraction of copper (II) in the presence of metal impurities.

However, hydrazides are compounds poorly compatible with organic solvents. They are insufficiently resistant to hydrolysis and have a small capacity of the organic phase over copper. In our opinion, the introduction of alkyl substituents would improve the extractive properties of the reagent obtained. Synthesis of acetic acid dialkylhydrazides (AA DAH) [1] was carried out by reacting acetic acid hydrazide with twofold molar amount of alkyl bromide under basic conditions (for binding HX). The starting reactant was obtained by keeping the corresponding acid with hydrazine hydrate.

To evaluate the compounds synthesized as extractants there were studied their physico-chemical properties such as solubility in water, in the most important solvents and solutions of mineral acids, hydrolysis resistance, as well as mass capacity. The experimental data showed that acetic acid dialkylhydrazides were practically insoluble in water. Their solubility in 0.1 mol/L solution of hydrochloric acid and 1 mol/L solution of ammonia is negligible. Solubility in organic solvents increases from 0.1 mol/L to 3.8 mol/L with increasing length of the radical from C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> to C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, and then reduces for the reactants with a radical C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> and C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>.

To investigate the extraction ability of the acetic acid dialkylhydrazides synthesized solutions of cyanide complexes of gold and silver were used [3]. The solution was basified to pH 8–9. The organic phase was 0.03 molal solution of AA DAH in a solvent consisting of 90 % of kerosene and 10 % of octanol. Extraction was carried out with ratio of organic and aqueous phase 1:2.

The experimental results showed a linear dependence degree of extraction of metalloacids anions on radical lengths. It was found that the extraction ability of the compounds increased with increasing concentration of the latter. The best results were obtained by extraction with 0.32 mol/L solution of AA DAH. There was a tendency for change in the total mass capacity of metal extractants depending on the number of carbon atoms in the molecule. Since the mass capacity of the extractant is the main characteristic of any extractant, it follows that the best extractant has the highest mass capacity. The results of the study of dependence of mass capacity from the hydrocarbon chain length showed that the increase of the number of carbon atoms in the radical caused a reduction in mass capacity.

In this paper acetic acid diamylhydrazide was approved as an extracting agent for the extraction of copper ions and the accompanying ions of iron and zinc. These ions are present universally in the solutions obtained in the leaching of the poor feedstock, in solutions of dump and underground leaching, in sewage and mine waters. Since the salt form of the extractant was used, its pre-treatment was carried out. Kerosene was

used as an organic diluent. It has a low content of aromatics and is inert to the ions present in the extraction conditions.

Standard solutions of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  sulfates and  $\text{Fe}^{3+}$  chloride with a mark «chemically pure» were prepared for research. Temperature of the initial solution was  $21\text{ }^\circ\text{C}$  and pH 2.4. Extraction was carried out with constant stirring and pH regulation for 30 minutes. 1 N solutions of NaOH and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  were used as neutralizers. The temperature of the solution during the extraction was  $21 \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$ . Figure 1 shows the dependence of the degree of extraction of the above metal ions at their joint presence on the pH value of the solution. Studies showed that selective extraction of copper was observed in the pH range 0.4–1.4. According to the results partition coefficients of the copper-zinc and copper-iron were calculated, which were 33–653 and 98–1378, respectively. Taking into account that the extractant AA DAH has a functional-active group it can be assumed that the complexation with metal ions will occur by similar mechanisms.

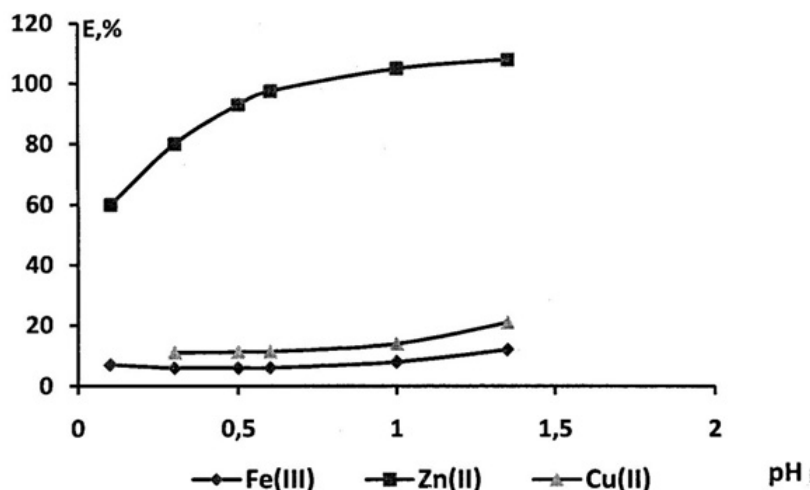


Figure 1. The dependence of the degree of extraction of metals at their joint presence in solution

However, the degree of metal extraction data indicate a weak interaction of the reagent with zinc and iron cations. The stability of the complex particles (ions, molecules) in the solution depends on the nature of the central atom and ligands. The most important characteristics of the central atom that determine the stability of the complex compounds are oxidation state (charge of the central ion in ionic complexes), the size and electronic structure. Bonding strength of ligands and polyatomic ions depends on the nature of atoms, through which the connection to the central atom is implemented and the charge characteristics of the molecule (ion) of ligand. As the literature contains no data on the stability constants of complexes of Cu (II), Zn (II), Fe (III) with AA DAH explanation of possibility of complex formation and sustainability can be found based on the position of the principles of hard and soft acids and bases of F.Basolo and R.Pearson [4].

Based on the concept of hard and soft acids and bases the cations of metals (copper, zinc and iron), possessing electron donors properties and having free orbitals, are acids. AA DAH is a base. According to the proposed classification of Lewis acids, copper cations are soft acids and zinc and iron cations are referred to intermediate ones. It follows that AA DAH acts as a soft base. According to [5] soft bases include donor particles in which the donor atoms have low polarizability and high electronegativity. With regard to the formation of complex compounds it is advisable to refer to the theory of M.I.Usanovich, whereby a cation, which ionization potential is greater, will have most acidic function in the row. Due to the ionization potentials metal cations can be placed in the next row (eV):  $\text{Cu} (20.29) > \text{Zn} (17.96) > \text{Fe} (16.18)$ . Possibly, a strong acid function of copper cations leads to an increase of the metal's ability to form more stable complexes with the extractant. In this regard, an increase in the degree of extraction of copper ions from solutions is observed.

Since the formation of stable complexes creates difficulties at the transition of metal from the organic phase into water, in this paper the possibility of re-extraction solution of copper ions by sulfuric acid is investigated (Fig. 2).



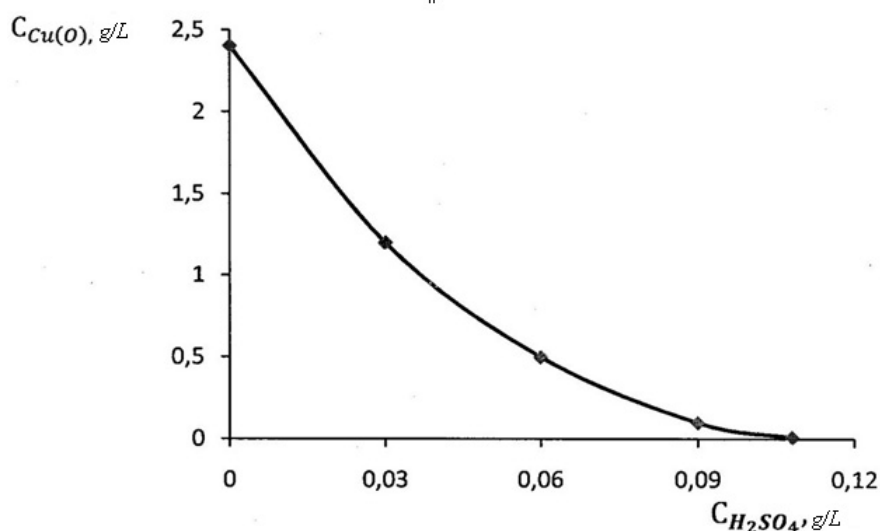


Figure 2. The curve of copper extraction from the organic phase by solutions of sulfuric acid

During the process the formation of emulsions was observed. At the sedimentation of the system separation was very slow. According to the experimental data it was revealed that the introduction of an organic salting out agent ( $CuSO_4$ ) into the system led to a stabilization. The equilibrium was reached for 5 minutes. Effect of a salting out agent typically is carried out through the common ion or by hydrolysis to form, for example, hydrogen ion. At the allocation of non-electrolyte (c) the addition of an electrolyte causes often a change in the distribution ratio in accordance with the rule of Sechenov:

$$\lg \frac{m_c^*}{m_c} = kx_s,$$

where  $m_c$  — partition coefficient in the absence of salt;  $m_c^*$  — partition coefficient in the presence of salt at concentration  $x_s$ ;  $k$  — constant, reflecting the effect of salt concentration.

Reducing  $k$  with increasing concentration in the mixture indicates an increase in desalting (dehydrating) ability of  $CuSO_4$ .

Thus, our studies indicate the prospects of the use of the extractant synthesized for the selective recovery of copper from solutions of complex composition. Note that one of the important factors to ensure the selectivity of the extractant is strict maintenance of a particular pH of aqueous solutions. Preferably the extraction of copper ions, compared to zinc and iron ions at their joint presence in the solution, depends on of the extractant and extraction processing conditions as well.

## References

- 1 Abdygalimova S.Sh., Tokmurzin K.Kh., Dyusembayeva S.E., Kenzhetayeva S.O. Synthesis and study of properties of some organic extraction reagents // Bull. of the Karaganda University. Chemistry Ser. — 2011. — No. 2(62). — P. 61–64.
- 2 Radushev A.V., Gusev V.Yu., Petukhova O.A. Extraction of copper by hydrazides of aliphatic acids: Abstracts. IX All-Russian Conf. on extraction. — Adler, 1991. — 122 p.
- 3 Abdygalimova S.Sh., Kenzhetayeva S.O. Dialkylhydrazides as extractants // Chemistry and Chemical Technology: Achievements and Prospects: Abstracts. II All-Russian Conf. November, 20–21. — Kemerovo, 2014. — [ER]. Access mode: [www.ihnt.kuzstu.ru/conf.htm](http://www.ihnt.kuzstu.ru/conf.htm)
- 4 Basolo F., Pearson R. Mechanisms of inorganic reactions. — Moscow: Mir, 1971. — 592 p.
- 5 Ahrland S., Chatt J., Davies N.R. Quart. Rev. — London, 1958. — Vol. 12. — P. 265.

С.О.Кенжетаева, С.Ш.Әбдығалымова

### **Карбон қышқылының алкилгидразидтері негізіндегі органикалық реагенттермен мыс иондарын селективті экстракциялауды зерттеу**

Сірке қышқылының алкилгидразидтері мыс иондарының экстрагенттері ретінде зерттелді. Мысты талғамдап бөліп алу рН 0,4–1,4 аумағында байқалатыны табылды. Экстракциялаудың технологиялық жағдайларына байланысты мыс иондарының темір және мырыш иондарына қарағанда басымдылау бөліп алынуы ерiтiндiде олар бiр мезгiлде болғанда жүретiнi анықталды.

С.О.Кенжетаева, С.Ш.Абдығалимова

### **Исследование селективной экстракции ионов меди органическими реагентами на основе алкилгидразидов карбоновой кислоты**

Алкилгидразиды уксусной кислоты исследованы в качестве экстрагентов ионов меди. Найдено, что избирательное извлечение меди наблюдается в области рН 0,4–1,4. Установлено, что, в зависимости от технологических условий экстрагирования, происходит предпочтительное извлечение ионов меди по сравнению с ионами железа и цинка при их совместном присутствии в растворе.

L.M.Sugralina, I.E.Rozhkovoy, L.K.Salkeeva, Ye.K.Taishibekova, A.V.Omasheva

*Ye.A.Buketov Karaganda State University  
(E-mail: sugralinalm@yandex.ru)*

## Polyurethanes based on derivatives of bicyclic bisureas, hexamethylenediisocyanate and adipic acid

The present work is devoted to the research of possibility of bicyclic bisureas fragments inclusion in polyurethane polymer structure and, as a consequence, improvement of mechanical properties of known polyurethane polymers. The most convenient from stereometric point of view linear monomers such as adipic acid and hexamethylenediisocyanate were chosen for interaction with bicyclic monomer, namely tetra-N-methylolglycoluril. The optimal conditions of tetraol preparation were found and influence of various factors on its efficiency was shown. Polyurethanes were synthesized by step-growth polymerization, molar masses of polymers synthesized were determined, and some physical & mechanical properties were studied.

*Key words:* polyurethanes, bicyclic bisureas, tetra-N-methylolglycoluril, step-growth polymerization.

### Introduction

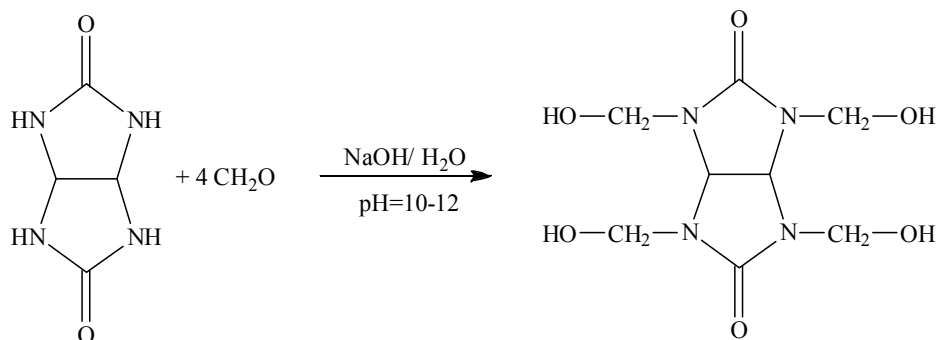
In spite of impressive success achieved in the sphere of synthesis of polymers possessing specific properties searching of new ways of step-growth polymerization, identifying of macromolecular designing principals, development of new prospective polymeric materials and deep researching its properties are still up-to-date issues. Progress in the sphere of polyurethane technology is reflected in development of industrial (or semi-industrial) production of plastics, fibres and films which are widely used in different fields of engineering and house holding in our country and abroad [1, 2].

At present time teachers of Chair of Organic Chemistry and Polymers of Buketov Karaganda State University deal with working out and studying of process of polymers obtaining on a basis of hydroxyl derivatives of bicyclic bisureas and diisocyanates. It is connected with the variety of specific features exhibited by such compounds.

### Results and Discussion

Tetra-N-methylolglycoluril that we used as the monomer in synthesis of polyurethanes is referred to a derivative of glycoluril which belongs to the class of bicyclic bisureas of octane raw.

Glycoluril and its derivatives are widely applied in different fields of industry: they are used in water purifying, as flame retardants, in paper production, as intermediates for disinfectants synthesis, detergents, as activators of bleachings, explosives, antioxidants, etc. [3]. Tetra-N-methylolglycoluril may be applied as the crosslinking agent at obtaining of polyurethane resin. It is known [4] that N-hydroxymethylglycoluril is easily formed by interaction of glycoluril and formaldehyde in the alkaline medium. We carried out tetraol synthesis by reaction of glycoluril with 40 % aqueous solution of formaldehyde (formalin) at temperature of 50°C in the presence of NaOH for indicating pH meaning equal to 9–10 and stirring during 2 hours. Tetra-N-methylolglycoluril was obtained with high yield (73 %). Scheme of tetraol synthesis is following:



For tetra-*N*-methylolglycoluril preparation in a crystalline form distillation of water under vacuum was carried out. It should be mentioned that precise controlling of quantity of water distilled essentially influences on the yield of crystalline tetra-*N*-methylolglycoluril. Experimentally it was established that distillation of 70 % mass of reactionary water is optimal value (Table).

Table

**Dependence of the distilled water mass on the yield and physical state of tetra-*N*-methylolglycoluril**

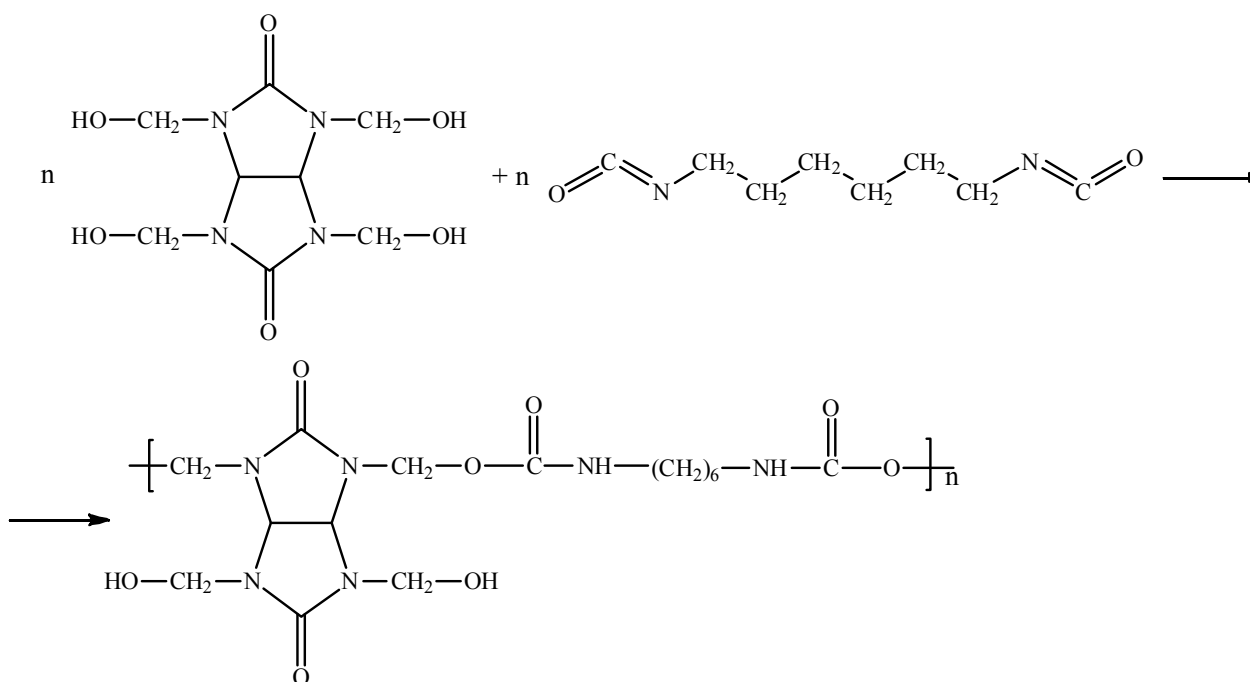
| Water mass, % | Distilled water mass, g | Physical state of tetraol                  | Yield of target product, % |
|---------------|-------------------------|--|----------------------------|
| 50.6          | 24.0                    | Viscous mass                               | 22.3                       |
| 60.5          | 28.8                    | Viscous mass                               | 34.6                       |
| 70.1          | 33.6                    | White crystals                             | 73.0                       |
| 80.4          | 38.4                    | Amorphous solidified mass («caramel» mass) | 61.2                       |

According preliminary researches it is known that tetraol in crystalline state is more active than in others, hence it can be used for the further transformations.

Besides it was established that for achievement of maximum possible high yields of target product it is necessary to control precisely a temperature mode of both synthesis process and distilling of water. Optimal temperature range is 50–55 °C.

As tetra-*N*-methylolglycoluril is the multifunctional compound containing free hydroxyl groups we assume that this compound can be monomer for synthesis of polyurethanes. From a wide choice of diisocyanates used in the industry for polyurethanes production the hexamethylenediisocyanate was chosen as it has linear structure and, accordingly, the most favorable spatial configuration relatively to bicyclic tetraol. It was experimentally established that an optimal method of polyaddition of tetra-*N*-methylolglycoluril and hexamethylenediisocyanate is a stepwise polymerization in a solution. A mixture of chlorobenzene with *o*-dichlorobenzene was chosen as a solvent because, as it was mentioned above, namely crystalline tetraol is more active reagent.

Interaction of tetra-*N*-methylolglycoluril with hexamethylenediisocyanate is presented at the following scheme:



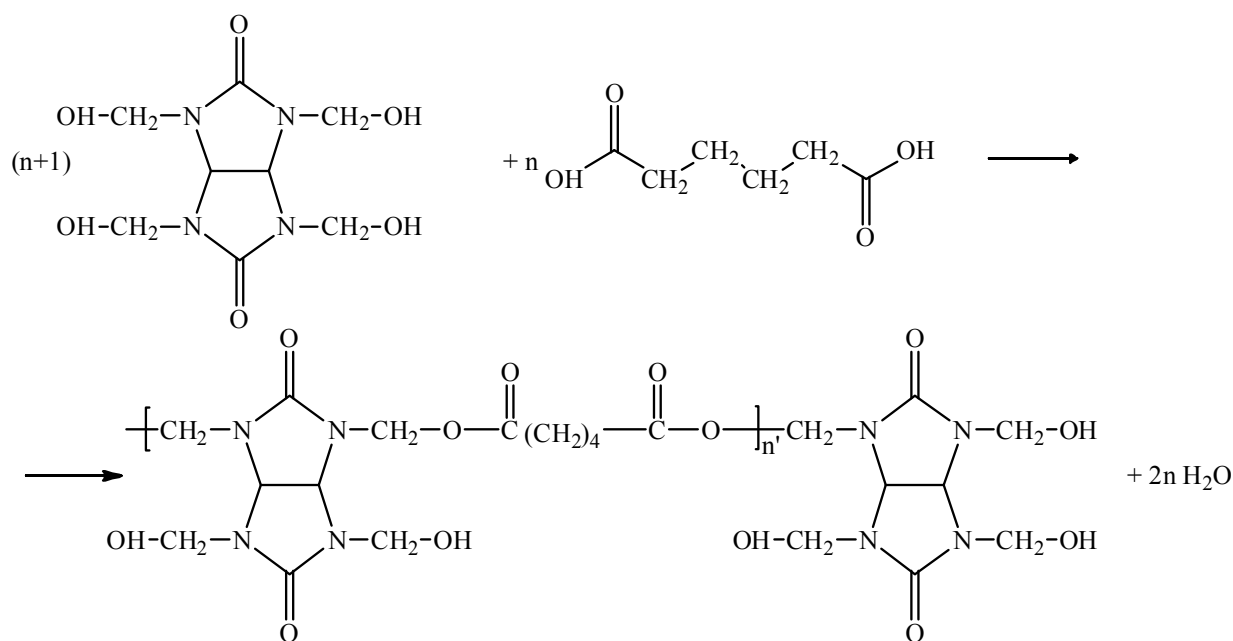
Number average molar mass of prepared forpolymer is 1800. Molar mass determination was carried out by a ebulliscopic method.

According references [2, 5] it is known that molar mass of polyurethane prepolymer can be increased when using chain extenders. Polyethers and polyesters are used as chain extenders in synthesis and manufacture of polyurethanes.

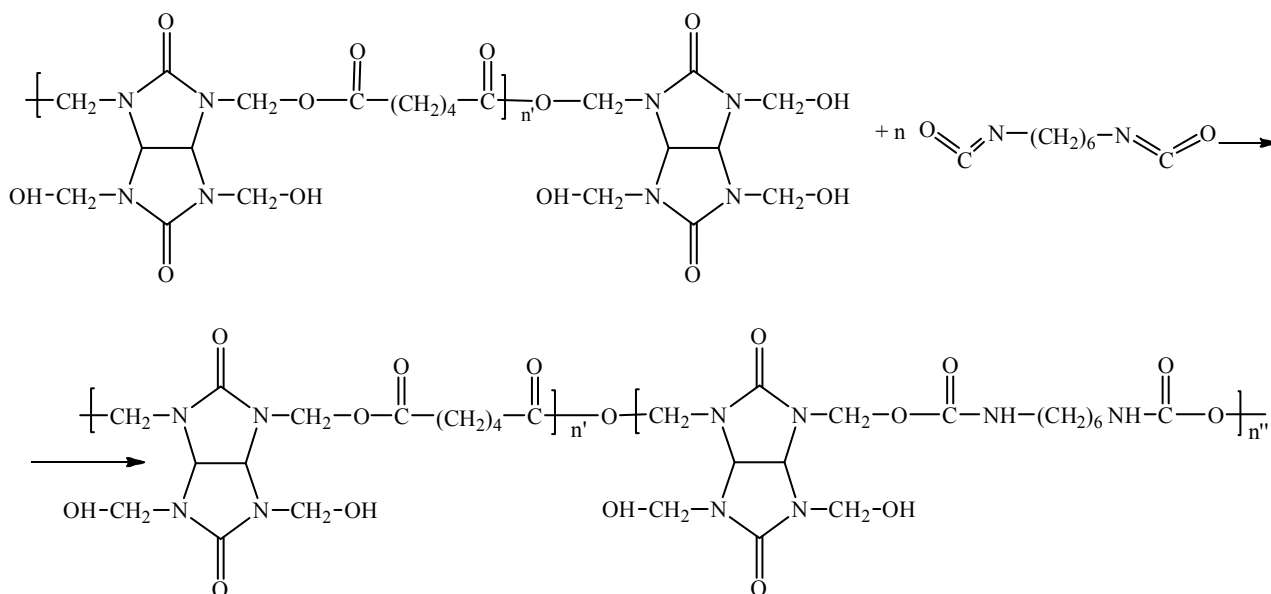
Polyesters as extenders must have hydroxyl end group, therefore usually conditions for interaction of excess of hydroxyl containing monomers in reaction with the dicarboxylic acid are created. Excess of polyol is usually 5 to 20 mol. %.

Proceeding from availability of accessible reactants we carried out step-growth polymerization of tetraol with adipic acid in melt having obtained polyester such as polytetra-N-methylolglycouryladipinate. As a result of polyesterification reaction the mixture of oligomers was obtained. According well known techniques [6] the acidic (2.5) and hydroxyl (31.1) numbers were calculated. Considering the hydroxyl number an average molar mass of polytetra-N-methylolglycouryladipinate was calculated, it was equal to 2860.

The scheme of interaction of tetraol and dicarboxylic (adipic) acid is presented below:



We introduced this polyester into reaction with diisocyanate by a known technique [6] having obtained polyesterurethane. Synthesis was carried out under vacuum at pressure of 10 mm of mercury column in order to avoid foaming.



The polymer obtained is a solid waxlike product, poorly soluble in organic solvents, its molar mass is equal to 4310. Molar mass was also determined by an ebulliscopic method. Shore hardness is 39 on D scale, it was measured by means of portable durometer Metrotest TPS-TD2. The presence of various functional groups such as urethane, polyether, carbonyl, hydroxyl, methylene chains, frame fragments of bicyclic bisurea derivative in composition of polyetherurethane synthesized assumes a complex of various physical and chemical properties, researching of which will be continued.

Thus as a result of researches new polymers based on hydroxyl derivative of glycoluril, hexamethylenediisocyanate and adipic acid were synthesized, the molar masses of polymers obtained were determined, some physical and chemical properties of polymers were studied.

### *Experimental part*

#### *Tetra-N-methylolglycoluril preparation*

20 % Solution of sodium hydroxide was added to suspension 28.4 g (0.2 mole) of glycoluril and 80 g of 40 % solution of formaldehyde up to adjustment of pH equal to 10–12, then a reactionary mixture was held at temperature of 50°C and stirred during 2 h. After that solvent was distilled and tetra-N-methylolglycoluril was recrystallized.

$T_m=136.5^\circ\text{C}$ , IR spectrum (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1682.51 (C=O), 3268.18 (OH); NMR  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , ppm: 5.47 (N-CH), 4.626–4.797 (N-CH $_2$ ); NMR  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , ppm.: 65.736 (CH), 156.913 (C=O).

#### *Prepolymer preparation*

Dry three-necked flask of 1 liter volume provided with a stirrer, gas inlet tube and the reflux condenser protected by a desiccating tube was filled with nitrogen and after that solution of 7.9 g (0.03 mole) purified tetra-N-methylolglycoluril into 100 ml of a chlorobenzene and *o*-dichlorobenzene (4:1) mixture was loaded. A gas inlet tube was replaced with a dropping funnel and a solution was heated up to boiling. Solution of 8.4 g (0.05 mole) of hexamethylenediisocyanate was added in 50 ml of solvent by means of dropping funnel; then a half of diisocyanate solution was quickly added at vigorous stirring, and the rest amount of diisocyanate was added within 3–4 hours, then it was held for 1 hour at boiling temperature. At cooling the solution to room temperature the precipitation of prepolymer was formed and solvent was decanted. Polymer obtained was dissolved in 50 ml of hot DMFA and 50 ml of ethanol was added in still warm solution. Transparent solution was left in the refrigerator for the night and polymer precipitated was separated by filtering and was dried within 24 hours in vacuum desiccator at 0.1 mm of mercury column [6].

#### *Synthesis of oligomeric polyester*

Mixture of 0.033 mole (8.7 g) of tetraol and 0.03 mole (4.4) of adipic acid was loaded into a flask provided with reflux condenser, then it was heated on a sand bath until to melting of monomer. Then at stirring the temperature of a reactionary mixture raised up to 160°C. Reaction was carried on with periodical selecting samples before achievement of acidic number of polyester approximately equal to 2. When reaction was over a hot product was poured out in a porcelain glass.

### References

- 1 Kuleznev V.N. Mixtures and Alloys of Polymers. — Saint Petersburg: Scientific principals and technologies, 2013. — 216 p.
- 2 Prisacariu C. Polyurethane Elastomers. — Wien: Springer-Verlag, 2011. — 255 p.
- 3 Bakibaev A.A., Mamaeva E.A., Yanovskiy V.A., Yagovkin A.Yu., Bystritskiy E.L. Preparative Methods of Synthesis of Nitrogen-Containing Compounds Based on Ureas. — Tomsk: Agraf-press, 2007. — 167 p.
- 4 Stancl M., Hodan M., Sindelar V. Organic Letters. — 2009. — Vol. 11. — P. 4184–4187.
- 5 Sharmin E., Zafar F. Polyurethane. — Rijeka: InTech, 2012. — 470 p.
- 6 Analysis of Condensation Polymers. — Moscow: Khimiya, 1984. — 296 p.

Л.М.Сугралина, И.Е.Рожковой, Л.К.Салькеева,  
Е.К.Тайшибекова, А.В.Омашева

### **Бициклді бисмочевина туындылары, гексаметилендиизоцианат және адипин қышқылының негізіндегі полиуретандар**

Мақала полиуретандық полимерлердің құрылысына бициклді бисмочевиналардың фрагменттерін енгізу мүмкіндігін зерттеуге және нәтижесінде белгілі полиуретандық полимерлердің механикалық қасиеттерін жақсартуға арналған. Бициклді мономер — тетра-N-метилогликоурилмен — стереометриялық тұрғыдан әрекеттестіру үшін өте қолайлы сызықтық мономерлер таңдалған: адипин қышқылы және гексаметилендиизоцианат. Тетраолды синтездеудің оңтайлы жағдайлары табылып, әр түрлі факторлардың оның шығымына әсері көрсетілген. Синтезделген полимерлердің молекулалық массалары анықталып, физика-механикалық қасиеттері зерттелді, сондай-ақ полиуретандар поликонденсация реакциясы арқылы синтезделді.

Л.М.Сугралина, И.Е.Рожковой, Л.К.Салькеева,  
Е.К.Тайшибекова, А.В.Омашева

### **Полиуретаны на основе производных бициклических бисмочевин, гексаметилендиизоцианата и адипиновой кислоты**

Статья посвящена исследованию возможности включения в структуру полиуретанового полимера фрагментов бициклических бисмочевин и, как следствие, улучшению механических свойств известных полиуретановых полимеров. Для взаимодействия с бициклическим мономером — тетра-N-метилогликолурилом — были выбраны наиболее удобные со стереометрической точки зрения линейные мономеры: адипиновая кислота и гексаметилендиизоцианат. Также были найдены оптимальные условия синтеза тетраола и показано влияние различных факторов на его выход. Полиуретаны были синтезированы реакцией поликонденсации, определены молекулярные массы синтезированных полимеров и изучены их физико-механические свойства.

G.K.Burkeyeva<sup>1</sup>, A.M.Van Herk<sup>2</sup>, Ye.M.Tazhbayev<sup>1</sup>,  
M.Zh.Burkeyev<sup>1</sup>, T.S.Zhumagaliyeva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ye.A.Buketov Karaganda State University;

<sup>2</sup>Institute of Chemical and Engineering Sciences, Polymer Design & Reaction Engineering, Singapore;  
Eindhoven University of Technology, Polymer Reaction Engineering, Netherlands

(E-mail: guls\_b@mail.ru)

## Constants and parameters of radical copolymerization of polyethylene glycol maleate with acrylamide at high conversion degree

Radical copolymerization of polyethylene glycol maleate with acrylamide was performed for the first time. Molar mass of polyethylene glycol maleate was determined using light scattering and gel permeation chromatography. The composition of the copolymers was found using gas chromatography. The kinetics of copolymerization reaction studied and copolymerization constants were calculated. Kinetic curves show that with increasing molar fraction of acrylamide in the solution the reaction rate and swelling capacity of the copolymers increase.

*Key words:* unsaturated polyesters, copolymerization, kinetic data.

### Introduction

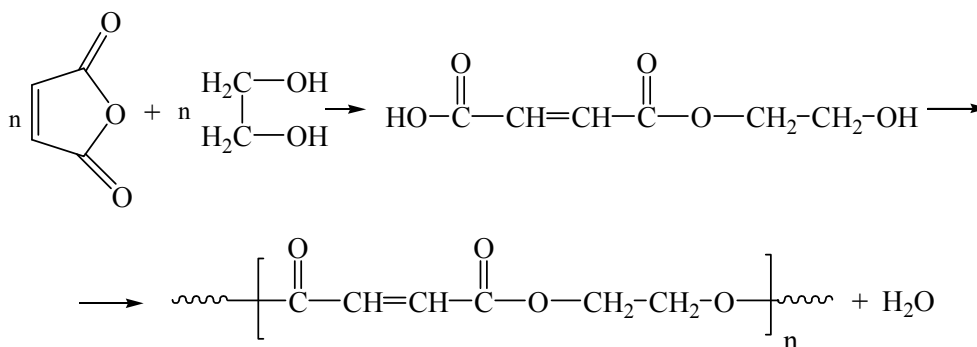
Extensive development of fundamental investigations in the field of radical copolymerization which allows to control the properties, structure and molecular mass of the polymers, and process rate opens new opportunities and new ways of obtaining the polymers with given properties. Considerable interest attracts the products on the basis of unsaturated polyester resins hardened with vinyl monomers which have specific physicochemical and physicomechanical properties [1–3]. The ability of copolymerization of polyester resins with vinyl monomers, in particular with styrene found only a quarter-century ago [4]. Owing to the characteristics described the manufacture of home decoration materials and the goods for constructional purposes made on the basis of the copolymers of polyesters with styrene is extensively developing at present time. However the literature search and patent analysis show the lack of data on the synthesis and investigation of physicochemical properties of hydrogels of polyethylene glycol maleate with other comonomers. Selection of optimal recipes of synthesizing the copolymers on the basis of polyethylene glycol maleate will allow to go for comprehensive studies of the properties of hydrogels and searching the fields of their practical application.

There are data on copolymerization of unsaturated polyester resins with acrylates in literature [5–7], however there is no information on similar reactions of unsaturated carboxylic acids with acrylamides.

In this regard the reactions of radical copolymerization of polyethylene glycol maleate with acrylamide in the solution were investigated in this work.

### Experimental part

Polyethylene glycol maleate (p-EGM) was obtained by the reaction of polycondensation of maleic anhydride with ethylene glycol at 393–403 K [8].





The process was controlled by determining acidic number and by the volume of water eliminated. Yield = 98.6 %, T = 375 K. Product was identified due to IR-specters, where present lines of absorption ( $-C=C-$ ) in regions  $1675-1765\text{ cm}^{-1}$ , fluctuation with ethereal bond  $C-O-C-$  at  $1162\text{ cm}^{-1}$ , fluctuation ( $C-O$ ) group is  $1170\text{ cm}^{-1}$ .

Molar mass of p-EGM determined using light scattering method on nephelometer 2100 AN (NACH) and using gel permeation chromatography on Agilent 1260 Infinity which was equal to 2350 a.m.u. As a solvent tetrahydrofuran was used.

Radical copolymerization of p-EGM with acrylamide (AA) was carried out in solution at the ratio of monomers with the solvent 1:1.5 (on mass) at various initial molar ratios of the comonomers in the presence of dinitrile of azo-bis-isobutyric acid (AIBN) as an initiator at a temperature of 333 K.

Synthesized polymers were washed with dioxane for purifying from unreacted monomer residues.

The composition of the copolymers obtained was determined potentiometrically [9] and according to the residual amount of the monomers gas chromatography was used [10].

There was used gaseous chromatograph Agilent 7890A by mass-selective detector Agilent 5975C to establish copolymer's structure. Obtained copolymers were washed by dioxane (25 ml) by mixing intensively and periodically during 1–1.5 hours. Uterine solution was filtered and entered into gas analyzing column.

Analysis was carried out in the following conditions:

- Length of the column — 21 m;
- Diameter of the column — 0.25 mm;
- Temperature of evaporator —  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- Temperature of thermostat  $60-300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- Carrier gas — helium;
- Consumption of the carrier gas — 1 ml/min;
- Volume of the probe — 0.2 mkl.

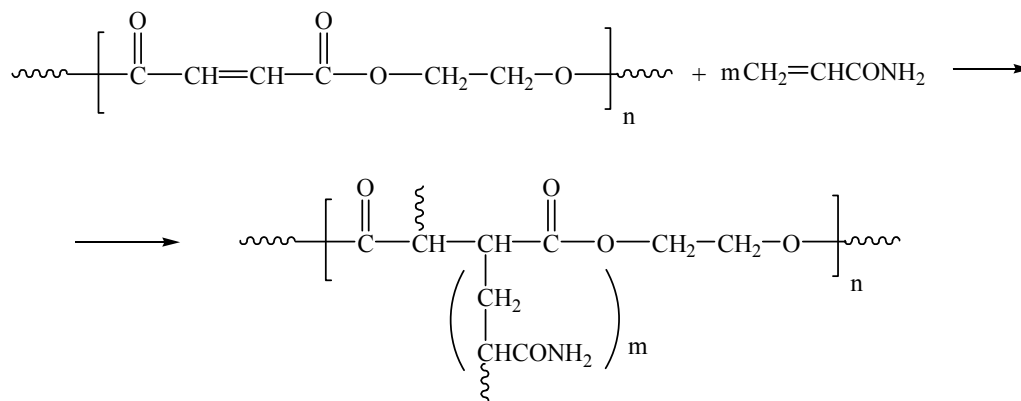
Processing of results is produced automatically by the program GS-MSD Data Analysis.

Equilibrium swelling degree of the polymers was measured gravimetrically. The amount of liquid absorbed was determined on mass of swollen sample. Swelling degree of the gel  $\alpha$  was calculated as a relation of the mass of swollen hydrogel at a equilibrium swelling point to its mass at dry state:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\%$$

### Results and discussion

The presence of unsaturated double bonds in the molecules of p-EGM allows to use it as a matrix for obtaining network copolymers when polymerizing with highly reactive acrylamide. In this regard the attempt to obtain such polymers by the reaction of p-EGM with AA was made by our group:



Data on copolymerization of p-EGM with AA are given in Table 1.

Table 1

**Dependence of composition of the copolymers on the composition of initial mixture when copolymerizing p-EGM ( $M_1$ ) with AA ( $M_2$ ), AIBN  $[I]=8 \text{ mol/m}^3$ ,  $T = 333 \text{ K}$**

| Initial monomer ratios, mol.% |       | Composition of the copolymers, mol.% |       | $\alpha$ , % | Yield, % | Maleate groups, % |
|-------------------------------|-------|--------------------------------------|-------|--------------|----------|-------------------|
| $M_1$                         | $M_2$ | $m_1$                                | $m_2$ |              |          |                   |
| 9.99                          | 90.01 | 8.21                                 | 91.79 | 166.2        | 48.7     | 59.8              |
| 24.99                         | 75.01 | 22.13                                | 77.87 | 154.0        | 42.4     | 61.7              |
| 50.04                         | 49.96 | 48.82                                | 51.18 | 133.1        | 37.9     | 63.2              |
| 75.06                         | 24.94 | 73.64                                | 26.36 | 129.5        | 31.5     | 69.4              |
| 90.16                         | 9.84  | 88.33                                | 11.67 | 104.3        | 28.7     | 71.5              |

Table 1 shows obtained copolymers are enriched with the segments of AA at any ratio of the initial mixture. The yield of the copolymer and swelling degree increases with increasing the concentration of AA in initial mixture which is most probably due to rather high degree of branching and crosslinking. However it is necessary to note that swelling ability of synthesized copolymers is lower in comparison with the ones obtained before at mass ratio [11, 12].

The dependence of the composition of the copolymer on the composition of initial mixture is more clearly demonstrated on composition diagram (Fig. 1).

Using integrated equation of Mayo-Lewis on the basis of the data on composition of the copolymers and initial mixture relative activities of the monomers have been calculated.

From given data (Table 2) it can be said that the meaning of relative activity  $r_1$  in the system p-EGM-AA is lower than 1, which justifies that the macroradical ending with the segment of p-EGM shows higher activity to «other» monomer or radical, whereas the macroradical ending to the chain of the second monomer (AA) reacts much easier with «its» monomer or radical.

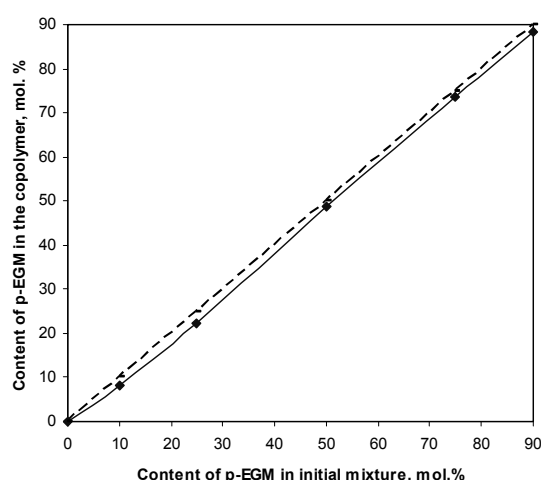


Figure 1. Diagram of dependence of composition of the copolymers of p-EGM-AA on the composition of the initial monomer feed

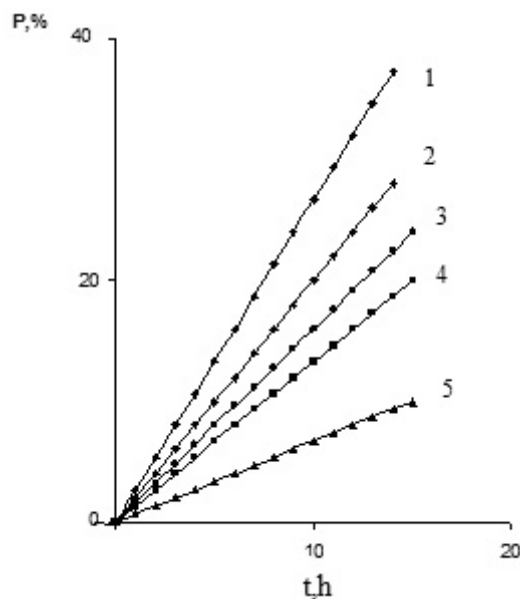
Table 2

**Constants and copolymerization parameters**

| $M_1$ | $M_2$ | $r_1$ | $r_2$ | $r_1 \cdot r_2$ | $1/r_1$ | $1/r_2$ |
|-------|-------|-------|-------|-----------------|---------|---------|
| П-ЭГМ | AA    | 0.69  | 1.22  | 0.84            | 1.45    | 0.82    |

As it is known the meanings of copolymerization constants are the main characteristics when considering the question of relative reactivity of the monomers in dependence on their structure. However more detailed information about relative reactivity of the monomers when copolymerizing can be obtained on the basis of kinetic data.

Figure 2 shows the increase of molar fraction of AA in the solution leads to the increase of total rate of copolymerization which correlates well with data on swelling of final products.



1 — 8.21:91.79 mol.%; 2 — 22.13:77.87 mol.%; 3 — 48.82:51.18 mol.%;  
4 — 73.64:26.36 mol.%; 5 — 88.33:11.67 mol.%

Figure 2. Kinetic curve of the dependence of copolymerization of p-EGM-AA

### Conclusion

So a brief review of the material given in this article shows that as a result of copolymerization of polyethylene glycol maleate with acrylamide novel polymers of network structure were obtained. The kinetic data show that the copolymerization rate, yield, the degree of swelling of the final products increased with increasing molar content of acrylamide in the initial monomer feed.

### References

- 1 Benig G.V. Unsaturated polyesters. — Moscow: Khimiya, 1968. — 253 p.
- 2 Loch K.P. Unsaturated polyester resins // Ungesattigte Polyesterharra (UR) — Kunststoffe. — 1995. — Vol. 85, No. 10. — P. 1622–1630.
- 3 Batog A.E., Trachuk B., Aldoshin V.A. Preparation of unsaturated polyester resins using non-traditional types of the raw material. Otrzymywanie nienasyconych zywic poliestrowych z wukozystaniem nietradycyjnych rodzajow surowcow // Polim.-tworz. wielkoczasteczk. — 1995. — Vol. 40, No. 11–12. — P. 624–629.
- 4 Parkyn B. Brit. Pat. 32. No 2. 29. 34. — 1959.
- 5 Anisimov Yu.N., Vonsovich N.A., Grehova O.B. Grafting polymerization of vinyl acetate with unsaturated oligoether resin and characteristics of hardened compositions // J. Applied Chem. — 1996. — Vol. 69, No. 2. — P. 312–316.
- 6 Sedov L.N., Avdeyeva G.M., Zilberman Y.G., Pugachevskaya N.F., Savicheva O.I. Modification of chemical structure of polymaleates and polyfumarates for controlling the properties of the copolymers on their basis // Herald of Tech. and Econ. Inform. — 1970. — No. 2. — P. 16.
- 7 Studentsov V.N., Cheremukhina I.V., Levkin A.N. Compositional material on the basis of unsaturated polyester resin. Informational page. — Saratov: CScTechI, 2003. — No. 5.
- 8 Innovational patent 31799/02. / Burkeev M.Zh., Tazhbaev E.M., Mustafin E.S., Fomin V.N., Magzumova A.K. Method of obtaining of unsaturated polyester resin from maleic acid and ethylene glycol. — 2008. Dec., 26.
- 9 Vasiliev V.P. Analytical Chemistry. — Part. 2. — Moscow: Vysshaya shkola, 1989. — 384 p.
- 10 Zolotov Yu.A., Dorokhova Y.N., Fadeyeva V.I. Physicochemical Methods of Analysis / Ed. Yu.A.Zolotov. — Moscow: Vysshaya shkola, 2000. — 356 p.
- 11 Burkeyev M.Zh., Tazhbayev Ye.M., Burkeyeva G.K. et al. Synthesis and investigation of the copolymers of unsaturated polyester resin with vinyl monomers // Bull. of High Schools. Series Chemistry and chemical technology. — 2012. — Ed. 7, Vol. 55. — P. 60–64.

12 *Burkeyev M.Zh., Tazhbaev E.M., Burkeeva G.K., Kovaleva A.K.* Nanocatalytic Systems Based on Poly(ethylene glycol maleate) — Acrylamide Copolymers // Russian Journal of Applied Chemistry. — 2015. — No. 2 (88). — P. 314–319.

Г.К.Буркеева, А.М. Ван Херк, Е.М.Тажбаев, М.Ж.Буркеев, Т.С.Жумағалиева

**Жоғары айналу дәрежесіндегі полиэтиленгликольмалеинаттың  
акриламидпен радикалды сополимерленудің  
константалары мен параметрлері**

Алғаш рет полиэтиленгликольмалеинаттың акриламидпен радикалды сополимеризациясы анықталды. Жарық шашырату және гель-сіңіруші хроматография әдісімен полиэтиленгликольмалеинаттың молекулалық массасы зерттелді. Соплимерлердің құрамы газдық хроматография әдісі арқылы белгіленді. Кинетикалық қисық шешуде акриламид мольдік үлесін жоғарылатса, реакцияның жылдамдығының және сополимерлер ісіну қабілетін арттыратынын көруге болады.

Г.К.Буркеева, А.М. Ван Херк, Е.М.Тажбаев, М.Ж.Буркеев, Т.С.Жумағалиева

**Константы и параметры радикальной сополимеризации  
полиэтиленгликольмалеината с акриламидом  
при высоких степенях превращения**

Впервые осуществлена радикальная сополимеризация полиэтиленгликольмалеината с акриламидом. Методом светорассеяния и гель-проникающей хроматографии определена молекулярная масса полиэтиленгликольмалеината. С применением газовой хроматографии определен состав сополимеров. Рассчитаны константы и исследована кинетика реакции сополимеризации. Кинетические кривые показывают, что с повышением мольной доли акриламида в растворе увеличиваются скорость реакции и набухающая способность сополимеров.

Zh.B.Rakhimberlinova<sup>1</sup>, S.K.Kabiyeva<sup>1</sup>, A.T.Takibayeva<sup>1</sup>,  
A.T.Kezdikbayeva<sup>2</sup>, Xintai Su<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Karaganda State Technical University;  
<sup>2</sup>Ye.A.Buketov Karaganda State University;  
<sup>3</sup>Xinjiang University, Urumqi, China  
(E-mail: kargtu\_tss@mail.ru)

## Synthetic polyfunctional ionites

It is presented the results of reaction of a nucleophilic replacement of the chlorine humic acids with various nucleophiles. It is shown that reactions proceed on aliphatically bound atom of chlorine and lead to formation of functional derivative coals of molar structure 1:1–2 (HU:Nu). It is established that 60–70 % bound coal chlorine participate in reaction with nucleophiles. Depending on conditions of reaction and the applied reagents on nucleophilic groups 30–50 % of chlorine are replaced.

*Key words:* humic acids, polyampholytes, complexing agents, extractants, amino products.

In literature the processes of chlorination of coals and humic acids, an interaction of these compounds with amines and other nucleophiles, research of a structure and their properties are little studied and there are necessary more in-depth studies in this area. The modified coals received on the basis of chlorination are perspective as cationic and polyampholytic complexing agents and extractants for waste water treatment, as a polymeric basis for lacquer coats [1, 2].

The synthesized chlorine humic acids (ChHA) belong to the class of haloaryl and the reactions of nucleophilic replacement  $S_N2$  are characterized to them. We investigated the interaction of the chlorinated humic acids with aliphatic (di) amines for the purpose of strengthening their ion-exchange and the complexing properties [3, 4]. Reactions of this type are widely used in synthesis of multifunctional anionite and polyampholytes.

It is investigated the interaction of ChHA with monoethanol amine (EA), diethyl amine (DEA) and ethylene diamine (EDA) in the environment of organic solvents. As solvents there were used dimethylformamide (DMFA) and methylethylketone (MEK). For experiences it is taken chlorine humic acids received by electrochemical chlorination of Maykuben brown coals (ChHA<sub>1</sub>) and humic acids from the Shubarkol oxidized coals (ChHA<sub>2</sub>). Some characteristics are provided in Table 1.

Table 1

Characteristics of the initial chlorine humic acids

| Coal                    | Chlorine humic acid | $W_a$ , % | $A_a$ , % | $\Sigma\text{COOH}+\text{OH}$ ,<br>mg-eq/g | The amount of<br>chlorine, % |
|-------------------------|---------------------|-----------|-----------|--|------------------------------|
| Maykuben brown coal     | ChHA <sub>1</sub>   | 4,30      | 2,05      | 3,46                                       | 23,8                         |
| Shubarkol oxidized coal | ChHA <sub>2</sub>   | 5,94      | 10,09     | 5,71                                       | 18,4                         |

### Experimental part

The chlorinated humic acids (ChHA) were received by the technique described in [4]. Synthesis of the aminochlorine-derived humic acids was carried out at a ratio of the initial reagents ChHA:amine = 1:1 (mol), ChHA:solvent=1:1–10 (mass), temperature 70–80 °C with in 2–4 hours at an intensive hashing. Reaction proceeds with an exothermic effect. On the course of reaction it is dropped out the sediment of the amino product which was washed out water and dried at low temperatures. When carrying out reaction in DMFA there are formed the soluble products. From reactionary solutions in vacuum DMFA was driven away and residual products of amino derivatives were washed out water and dried.

The formed for condensates of aminoproducts for the purpose of deepening of reaction of chlorine atoms replacement with amino groups and polycondensation on these groups, and also for decrease in solubility, were subjected to curing in vacuum at a temperature 80–120 °C within 4–7 hours (the 2<sup>nd</sup> stage). It is judged about the course of reaction according to the content of chlorine, nitrogen and the sum of acidic groups in the amino chlorine-derived of HA. Data of the made experiments are presented in Tables 2–4.

Table 2

The interaction of chlorine humic acids with amines (1 stage)

| № of experience | Amine      | Solvent, composition of solution, volume parts | The content of chlorine in AHA (1 stage), % | The amount of the chlorine which reacted, % | The content of chlorine in AHA after a curing, % |
|-----------------|------------|--|---|---|--|
| 1               | MEA        | MEK, 1:7                                       | 8,35  | 64,9  | 5,29   |
| 2               | DEA        | MEK, 1:7                                       | 7,96  | 66,6  | Undefined  |
| 4               | EDA        | MEK, 1:1                                       | 10,48                                       | 56,0  | 3,03   |
| 5               | EDA        | MEK, 1:2+NaOH                                  | 13,12                                       | 44,9  | 7,93   |
| 6               | EDA        | MEK, 1:10                                      | 7,97  | 66,5  | 5,93   |
| 3               | EDA        | DMFA   | 10,74                                       | 54,9  | 5,12   |
| 7               | EDA-F, 1:8 | MEK+NaOH +water                                | 8,03  | 66,3  | 6,05   |
| 8               | EDA        | MEK, 1:10                                      | 7,12  | 70,1  | 5,31   |

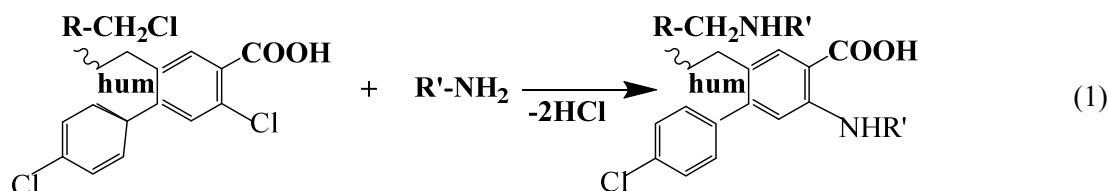
Note. 1–7 experiences for ChHA<sub>1</sub> with chlorine 23,8 %, the 8<sup>th</sup> experience — for ChHA<sub>2</sub> with chlorine 18,4 %.

### The results and discussion

Presence at the structure of ChHA of chlorine bound with aromatic and aliphatic carbon, defines feature of the reaction course of ChHA with various nucleophiles.

Apparently from Table 2, the content of chlorine in products decreases from 23,8 % (or 18,4 %) to 7–13 % depending on the nature and concentration of amine and solvent. It is established that at the first stage 45–70 % of the bound with HA chlorine participate in interaction with nucleophiles, at the vacuumized heat treatment extent of participation of chlorine increases to 66–78 %. From this the amount of chlorine, judging by the content of residual chlorine and nitrogen, 35–70 % of atoms of chlorine are replaced on nucleophilic groups, other quantity is chipped off in the form of chloride hydrogen or it is removed in the form of salt with residual amine during cleaning of a product.

It is assumed that amines interact with the chlorine bound both with an aliphatic and aromatic link of humic acid if there are carboxyl group in orto- and/or para- provisions to atom of chlorine. Process of amination proceeds according to the following scheme (1):



Amination process of the chlorine humic acids depends on the amine nature (Table 2) a little. There is the dependence of the content of residual chlorine on concentration of initial amine in reactionary mix. In case of use as the DMFA solvent at a ratio amine:solvent = 1:1, solvent remains as a part of a condensate and it is removed from the product in the course of the curing.

Process of amination of ChHA depends on nature of the solvent. The maximum attached quantity of nitrogen in compounds is received in DMFA. In the preparative plan it is preferable MEK as the final product is allocated easily from the reactionary mix with filtering. The content of sour groups in the aminated samples is lower than in the initial ChHA that is caused by formation of the ammonium salts on carboxyl groups of ChHA.

The content of nitrogen in the amine chlorine humic acids (AChHA) is 2,3–5,6 % (Table 3) that corresponds to entry into HA 4,5–12 % of amine depending on the amine nature and conditions of carrying out of the replacement reaction.

The received aminederivants after a thermocuring represent black-brown powders partially soluble in alkalis and insoluble in organic solvents.

Table 3

**The characteristic of aminochlorinoderivants of HA after a curing (2 stage)**

| № of experience | Yield, % | $\Sigma\text{COOH}+\text{OH}$ , mg-eqv/g | N, % | The content of amine, % | Solubility |               |               |                  |
|-----------------|----------|--|------|-------------------------|------------|---------------|---------------|------------------|
|                 |          |  |      |                         | MEK        | DMFA          | NaOH          | H <sub>2</sub> O |
| 1               | 82,1     | 3,71                                     | 3,3  | 7,4                     | Insol.     | Slightly sol. | Slightly sol. | Slightly sol.    |
| 2               | 84,5     | 3,93                                     | 2,3  | 11,9                    | Insol.     | Insol.        | Slightly sol. | Insol.           |
| 3               | 80,0     | 2,10                                     | 5,6  | 12,0                    | Insol.     | Sol.          | Slightly sol. | Insol.           |
| 4               | 86,7     | 4,20                                     | 2,3  | 4,9                     | Insol.     | Insol.        | Slightly sol. | Slightly sol.    |
| 5               | 81,2     | 3,50                                     | 4,2  | 9,1                     | Insol.     | Insol.        | Slightly sol. | Insol.           |
| 6               | 80,3     | 2,02                                     | 4,5  | 4,5                     | Insol.     | Insol.        | Sol.          | Insol.           |
| 7               | 79,1     | 1,76                                     | 4,8  | -                       | Sol.       | Insol.        | Slightly sol. | Insol.           |
| 8               | 87,8     | 2,94                                     | 3,8  | 8,2                     | Insol.     | Slightly sol. | Sol.          | Insol.           |

Note. 1–7 experiences — for ChHA<sub>1</sub>, the 8<sup>th</sup> experience — for ChHA<sub>2</sub>.  $\Sigma\text{COOH}+\text{OH}$  = 5,71 mg-eqv/g.

On the basis of data of the element and functional analysis it is counted a content of aminoderivants of the chlorine humic acids (Table 4).

Table 4

**The content of aminoderivants of the chlorine humic acids**

| № | Amine      | Solvent, the solvent content | The content of the initial mixture, % |          |      | The content of amin-HA, % |           |      |
|---|------------|------------------------------|---------------------------------------|----------|------|---------------------------|-----------|------|
|   |            |                              | Amine                                 | Chlorine | HA   | Amine                     | Chlorine  | HA   |
| 1 | MEA        | MEK, 1:7                     | 13,2                                  | 20,7     | 66,1 | 7,4                       | 5,3       | 87,3 |
| 2 | DEA        | MEK, 1:7                     | 15,5                                  | 20,1     | 64,4 | 11,9                      | Undefined |      |
| 4 | EDA        | MEK, 1:1                     | 13,0                                  | 20,7     | 66,3 | 4,9                       | 3,0       | 92,1 |
| 5 | EDA        | MEK, 1:2+NaOH                | 13,0                                  | 20,7     | 66,3 | 9,1                       | 7,9       | 83,0 |
| 6 | EDA        | MEK, 1:10                    | 13,0                                  | 20,7     | 66,3 | 4,5                       | 5,9       | 89,6 |
| 3 | EDA        | DMFA                         | 13,0                                  | 20,7     | 66,3 | 11,9                      | 5,1       | 83,0 |
| 7 | EDA-F, 1:8 | MEK+NaOH +water              | 13,0                                  | 18,1     | 76,2 | Undefined                 | 6,1       |      |
| 8 | EDA        | MEK, 1:10                    | 13,0                                  | 20,7     | 66,3 | 8,2                       | 5,3       | 86,5 |

Note. 1–7 experiences — for ChHA<sub>1</sub> with chlorine 23,8 %, the 8<sup>th</sup> experience — for ChHA<sub>2</sub> with chlorine 18,4 %.

In IR-ranges of the cured samples it is not fixed absorption strips of chlorine hydrocarbon (780–550 cm<sup>-1</sup>). There are absorption strips, characteristic for stretching vibrations of aromatic amines (1250–1360 and 1650 cm<sup>-1</sup>) and aliphatic compounds (1020–1220 cm<sup>-1</sup>). Associates of the amino groups bound hydrogen bonds are shown in the field of 3500 cm<sup>-1</sup> and above.

Thus, new aminochlorinehumic acids represent gel multifunctional compounds with a set of groups, different in the nature: chlorine, amino group, carboxyl, phenolic and other acid groups. At heat treatment of the aminochlorinehumic acids it is occurred polycondensation on chlorine- and amino groups, which leads to increase of molecular weight (mass). When applying plenty of high temperatures and excerpts (150 °C, 2 hours) it is occurred cross-linking and formation of gel insoluble structures. It is defined optimum parameters of the amination reaction of the chlorine humic acids (ChHA) by ethylene diamine (EDA) in the environment of DMFA.

The reaction of amination was carried out at a variation of three factors: temperatures ( $x_1$ ), concentration of EDA in solvent ( $x_2$ ) and synthesis duration ( $x_3$ ). Conditions of the reaction of amination are given in Table 5.

The reaction proceeds with exothermic effect, on the course of reaction it is dropped out a sediment of an aminoproduct. Reactionary mix after the end of the synthesis was diluted with water, the sediment was filtered, washed out water and dried in a vacuum drying cabinet at 60 °C. Control of reaction was carried out on the attached amine and on residual chlorine.

Amines interact with bound both with an aliphatic and aromatic link of humic acid if there is electroacceptor group in orto- and/or para- provisions to atom of chlorine, and also it is possible formation of quarternary ammonium salts on carboxyl group which are easily hydrolyzed in water.

Table 5

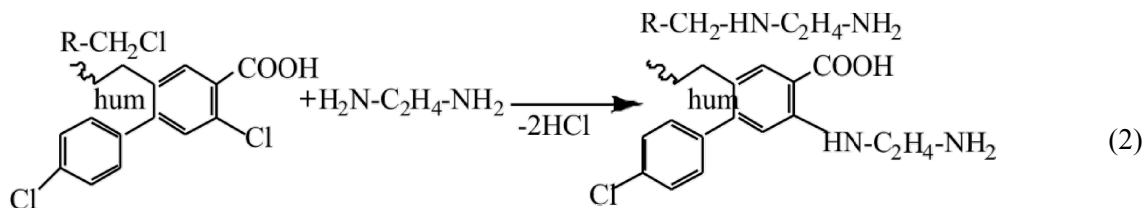
## Amination of the chlorine humic acids

| №<br>o/e | $x_1$ , °C | $x_2$ | $x_3$ ,<br>hour | Yield, g | Cl, %<br>(res.) | Cl, mg-eq/g<br>(react.) | N,<br>mg-eq/g | $\Sigma$ COOH+OH,<br>mg-eq/g |     |
|----------|------------|-------|-----------------|----------|-----------------|-------------------------|---------------|------------------------------|-----|
| 1        | 40         | 1: 2  | 4               | 2,5      | 10,8            | 3,3                     | 3,0           | 4,4                          |     |
| 2        | 50         |       |                 | 3,0      | 13,2            | 2,5                     | 3,4           | 3,0                          |     |
| 3        | 60         |       |                 | 3,1      | 10,6            | 3,4                     | 3,3           | 4,2                          |     |
| 4        | 80         |       |                 | 2,9      | 10,5            | 3,4                     | 3,2           | 4,4                          |     |
| 5        | 60         | 1: 1  | 4               | 2,4      | 14,9            | 2,14                    | 4,0           | 5,0                          |     |
| 6        |            | 1: 1  |                 | 2,7      | 15,3            | 2,00                    | 2,6           | 4,1                          |     |
| 7        |            | 1: 2  |                 | 3,1      | 10,6            | 3,40                    | 3,3           | 3,8                          |     |
| 8        |            | 1: 5  |                 | 1,7      | 10,7            | 3,40                    | 2,9           | 3,9                          |     |
| 9        |            | 1: 5  |                 | 2,1      | 10,5            | 3,38                    | 2,8           | 3,9                          |     |
| 10       |            | 1: 8  |                 | 3,2      | 13,5            | 2,50                    | 2,8           | 3,3                          |     |
| 11       |            | 1: 2  |                 | 2        | 1,9             | 8,4                     | 3,97          | 3,2                          | 4,4 |
| 12       |            |       |                 | 2        | 3,2             | 12,6                    | 2,80          | 2,8                          | 3,8 |
| 13       |            |       |                 | 4        | 2,6             | 10,5                    | 3,38          | 3,5                          | 4,6 |
| 14       |            |       |                 | 5        | 2,6             | 8,5                     | 3,9           | 3,3                          | 4,3 |

Experimental data show that it isn't observed considerable differences according to the content of the attached nitrogen in the range of the varied values, therefore further amination reaction of the chlorine humic substances is carried out at a temperature 60 °C, ratios of the initial amine to DMFA 1:2, synthesis duration is 4 hour. The sum of sour groups in amination reaction decreases slightly.

It was investigated reactions of a hydroxyl methylation of aminochlorinehumic acids. Polycondensation was carried out in two stages. At the first stage it was received aminochlorinehumic acid, through interaction of ChHA with ethylene diamine in DMFA or MEK solution.

It is supposed that the reaction proceeds according to the following scheme (2):



Then the received AChHA was processed with formaldehyde, as a result it is received aminomethylol-derivat (AChHA-F) which is condensed at pH, equal 3–4 in the presence of 2 % oxalic acid within 40 minutes before receiving viscous condensation solution. Some indicators of the received polymer are given in Table 6.

Table 6

## Polycondensates of ChHA with ethylene diamine and formaldehyde

| Solvent | Yield, % | Chlorine, % | Nitrogen, % | COOH+OH,<br>mg-eqv/g | $\eta$ , dl/g | COE Na <sup>+</sup> ,<br>mg-eqv/g | COE Cu <sup>+2</sup> ,<br>mg-eqv/g |
|---------|----------|-------------|-------------|----------------------|---------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| DMFA    | 60       | 13,2        | 3,40        | 2,5                  | 0,11          | 4,18                              | 2,9                                |
| MEK     | 72       | 12,3        | 8,27        | 3,6                  | 0,09          |                                   |                                    |

Then mix was subjected to vacuum condensation for removal of excessive water. Mix was cured within 2 hours at 150 °C. Curing occurs onmethylol and amino groups.

For introduction of sulfonate group to methylol chlorine humic acids and ChHA it is carried out their interaction with sodium sulfite on Shtrekker's reaction (Table 7).

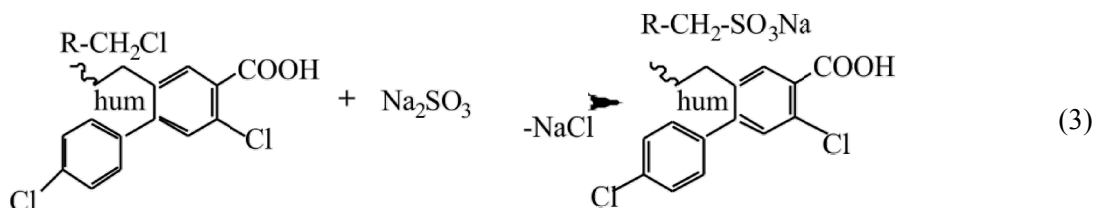


Synthesis of the sulphoderivants from ChHA and AChHA-F

| Solvent | Yield, % | Chlorine, % | Sulfur, % | COOH+OH,<br>mg-eqv/g | COE Cu <sup>2+</sup> | COE Na <sup>+</sup> |
|---------|----------|-------------|-----------|----------------------|----------------------|---------------------|
| DMFA    | 50–60    | 3–4         | 2,15–3,0  | 2,8–3,3              | 1,2–2,9              | 2,7–5,5             |

The received sulphomethylol chlorine humates and humates are insoluble in DMFA and in aqueous-alcoholic solution. The functional content of the received derivants is defined.

An introduction reaction of sulfonate group to chlorine derivants of HA occurs according to the scheme (3):



Thus, in the article it is shown an ability of the chlorine humic acids to reactions of nucleophilic replacement of chlorine atoms to amino groups. Optimum conditions of the reaction and the products characteristic are defined.

### References

- 1 Аккулова З.Г. Химическая переработка и модификация углей Центрального Казахстана // Состояние и перспективные направления развития углехимии: Материалы междунар. науч.-практ. конф. — Караганда, 2004. — С. 28–34.
- 2 Абдыгалимова С.Ш., Дюсембаева С.Е., Мустафина Г.А., Рахимберлинова Ж.Б. Оценка возможности очистки сточных вод от ионов меди и никеля модифицированным сорбентом // Инновационные разработки области добычи и производства цветных и благородных металлов: Материалы IV Междунар. конф. — Усть-Каменогорск, 2007. — С. 9, 10.
- 3 Гагарин С.Г., Еремин И.В. Реакционная способность мацералов каменных углей при хлорировании // Кокс и химия. — 1998. — № 10. — С. 25–30.
- 4 Рахимберлинова Ж.Б., Мустафина Г.А., Аккулова З.Г., Рябова И.Н. Синтезы на основе хлорированных углей // Глубокая переработка твердого ископаемого топлива — стратегия России в 21 веке: Материалы междунар. конф. — М., 2007. — С. 152.

Ж.Б.Рахимберлинова, С.К.Кабиева, А.Т.Такибаева, А.Т.Кездикбаева, Хинтай Су

### Синтетикалық полифункционалды иониттер

Мақалада хлоргуминді қышқылдардың әр түрлі нуклеофилдермен әрекеттесу реакцияларының нәтижелері келтірілген. Реакциялар хлордың алифатты байланысқан атомдары бойынша жүріп, құрамы 1:1–2 (ХУ:Nu) мольдік құрамды көмір туындыларының түзілуіне алып келетіні анықталды. Нуклеофилді реакциялар кезінде көмірмен 60–70 % байланысқан хлор қатысатыны анықталған. Реакцияның жүру жағдайына және қолданылатын реагенттерге байланысты 30–50 % хлор нуклеофилді топтарға ауысады.

Ж.Б.Рахимберлинова, С.К.Кабиева, А.Т.Такибаева, А.Т.Кездикбаева, Хинтай Су

### Синтетические полифункциональные иониты

В статье представлены результаты реакции нуклеофильного замещения хлоргуминовых кислот с различными нуклеофилами. Показано, что реакции протекают по алифатически связанным атомам хлора и приводят к образованию функциональных производных углей мольного состава 1:1–2 (ХУ:Nu). Установлено, что в реакции с нуклеофилами участвует 60–70 % связанного с углем хлора. В зависимости от условий реакции и применяемых реагентов на нуклеофильные группы замещаются 30–50 % хлора.

---

### References

- 1 Akkulova Z.G. *State and perspective directions of development of coal chemistry*: Materials of the international sci.-pract. conf., Karaganda, 2004, p. 28–34.
- 2 Abdygalimova S.Sh., Dyusembayeva S.E., Mustafina G.A., Rakhimberlinova Zh.B. *Innovative development of mining and production area of non-ferrous and precious metals*: materials of IV international conf., Ust-Kamenogorsk, 2007, p. 9, 10.
- 3 Gagarin S.G., Eremin I.V. *Coke and chemistry*, 1998, 10, p. 25–30.
- 4 Rakhimberlinova Zh.B., Mustafina G.A., Akkulova Z.G., Ryabova I.N. *Deep processing of solid fossil fuel — strategy of Russia in the 21<sup>st</sup> century*: Materials of the international conf., Moscow, 2007, p. 152.

УДК 543.054

А.В.Троеглазова<sup>1</sup>, Р.А.Аубакирова<sup>1</sup>, В.В.Маслов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Восточно-Казахстанский государственный университет им. С.Аманжолова, Усть-Каменогорск;

<sup>2</sup>УК МК АО «Казцинк», Усть-Каменогорск

(E-mail: troeglasovaa@mail.ru)

### **Усовершенствованная методика спектрофотометрического определения кобальта в медных концентратах**

ГОСТ 32221-2013 регламентирует фотометрический и атомно-абсорбционный методы определения содержания кобальта в растворах, полученных после кислотного растворения медных концентратов в открытой системе. С целью повышения экспрессности методики и воспроизводимости результатов анализа целесообразно проводить растворение проб в закрытой системе под действием ультразвука. В статье предложена усовершенствованная методика спектрофотометрического определения содержания кобальта в растворах, полученных после разложения медных концентратов способом кислотного растворения в закрытой системе под действием ультразвука. Диапазон определяемых содержаний аналита составляет 0,0010–0,200 % масс. Показатели повторяемости и воспроизводимости не превышают  $1,65 \cdot 10^{-3}$  % масс., показатель правильности —  $1,43 \cdot 10^{-3}$  % масс. Точность предлагаемой методики составляет 0,0003–0,0075 % масс. в заданном концентрационном диапазоне.

*Ключевые слова:* медные концентраты, кобальт, кислотное растворение, ультразвуковое воздействие, точностные характеристики.

Содержание в медных концентратах сульфидов меди, никеля, железа и кобальта оказывает значительное влияние на скорость и характер процесса выщелачивания растворов, полученных после переработки исходного сульфидного сырья [1]. Поэтому контроль содержания примесных элементов, в том числе кобальта (II), в металлургическом сырье является важной технологической задачей, решаемой в соответствии с требованиями нормативных документов. Согласно литературным данным, содержание кобальта (II), в зависимости от объекта анализа и концентрации аналита, определяют различными методами: гравиметрическим, титриметрическим, фотометрическим, потенциометрическим, атомно-абсорбционным и т.д. [2–4]. Действующий на территории СНГ с 1 января 2015 г. стандарт ГОСТ 32221–2013 [4] регламентирует фотометрический и атомно-абсорбционный методы определения содержания кобальта (II) в медных концентратах (табл. 1) в диапазоне концентраций 0,001–0,200 % масс.

Описанные в работе [4] методики регламентируют предварительное растворение пробы медного концентрата в смесях  $\text{NaF} + \text{HCl} + \text{HNO}_3$ ,  $\text{NaF} + \text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ , а также щелочное досплавление нерастворившегося остатка. Длительность процесса разложения в открытой системе наряду с высоким солевым фоном полученных растворов и низкой воспроизводимостью результатов за счет невозможности обеспечения строго идентичных условий ставят перед химиками-аналитиками задачу усовершенствования существующих методик.

С целью повышения экспрессности стадии пробоподготовки, повышения степени воспроизводимости результатов анализа, повышения автоматизации процесса с учетом улучшения материально-технического обеспечения большинства лабораторий современным оборудованием для пробоподготовки целесообразно разложение медных концентратов производить в закрытой системе при ультра-

звуковым или микроволновом воздействии на систему «проба–реагент». Предварительными исследованиями установлено, что максимальная степень разложения пробы медного концентрата в закрытой системе достигается путем разложения пробы в растворе азотной кислоты (1:1) при ультразвуковом воздействии (20 Гц) в течение 30 мин.

Т а б л и ц а 1

## Обзор методов определения кобальта (II) в медных концентратах [4]

| Метод анализа, реагент                       | Диапазон определяемых содержаний кобальта (II), % | Точность методики, % | Способ разложения                               | Реагент для разложения   | Условия измерения аналитического сигнала |
|--|---|----------------------|---|--|--|
| Фотометрический, нитрозо-R-соль              | 0,001–0,2   | 0,0002–0,008         | Кислотное растворение                           | NaF+HCl+HNO <sub>3</sub>   | 520–540 нм, l=50 мм                      |
| Атомно-абсорбционный с пламенной атомизацией | 0,005–0,2   | 0,0010–0,010         | Кислотное растворение                           | NaF+HCl+HNO <sub>3</sub> +HClO <sub>4</sub>                                    | 240,7                                    |
|  |   |                      | Щелочное досплавление нерастворившегося остатка | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> |  |

Поэтому цель настоящей работы заключается в оценивании метрологических характеристик усовершенствованной методики спектрофотометрического определения содержания кобальта (II) в пробах медных концентратов.

*Экспериментальная часть*

Для установления градуировочных характеристик спектрофотометрического определения содержания кобальта (II) использовали государственный стандартный образец состава многокомпонентного раствора ионов Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> (KZ.03.01.00217–2010), содержащий 1 мг/мл Co (II). Рабочие растворы меньших концентраций получали последовательным разбавлением исходных растворов. Для исследований использовали только свежеприготовленные растворы.

Для проведения исследований по оцениванию метрологических характеристик предлагаемой методики выполнения измерений применяли образец медного концентрата УК МК ТОО «Казцинк». Пробу исследуемого образца предварительно измельчали в шаровой мельнице PULVERISETTE 6 (Германия), высушивали при температуре 105 °С до постоянной массы в низкотемпературной лабораторной электропечи SNOL 58/350 (Литва). Качественный анализ проводили с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра СРВ-1М (Техноаналит, Казахстан). В состав медного концентрата входят Cu, As, S, Pb, Sb, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zn, CaO, MgO, Fe, SiO<sub>2</sub>, Cd.

Для разложения проб медных концентратов в закрытой системе применяли ультразвуковой технологический аппарат «АЛЕНА» УЗТА-0,15/22-О (Россия). Содержание кобальта (II) в растворах определяли спектрофотометрически по светопоглощению комплексного соединения кобальта (III) с нитрозо-R-солью [2–4] на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ «Спектр», Россия) при длине волны 540 нм. Для оценки показателя повторяемости предлагаемой методики проводили не менее 20 определений для каждого концентрационного поддиапазона, каждое из которых выполнено из отдельной навески исследуемого образца медного концентрата. Количество единичных определений составляло 2. Контроль правильности методики осуществляли методом варьирования навесок [5].

*Результаты и их обсуждение*

Разработка методики включала в себя следующие этапы:

- 1) приготовление градуировочных растворов для спектрофотометрического определения содержания кобальта (II), установление градуировочной характеристики и ее статистическая обработка;
- 2) описание методики спектрофотометрического определения содержания кобальта (II) в медных концентратах;
- 3) метрологическое обоснование методики с позиций концепции погрешности.

Для определения содержания кобальта (II) применяли метод внешнего стандарта. Исходные данные, необходимые для построения градуировочной характеристики в диапазоне концентраций аналита от 1,50 до 10,00 мкг/мл, представлены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

**Результаты спектрофотометрического определения содержания кобальта (II) в градуировочных растворах ( $l=2,0$  см,  $\lambda=540$  нм)**

| №                      | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      | 8      |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $C_{Co^{2+}}$ , мкг/мл | 1,50   | 2,00   | 2,50   | 3,00   | 4,00   | 6,00   | 8,00   | 10,00  |
| $A$                    | 0,2141 | 0,2775 | 0,2764 | 0,2639 | 0,3130 | 0,4678 | 0,7093 | 0,9315 |

Используя полученные значения, построили градуировочную характеристику, отражающую зависимость интенсивности аналитического сигнала от содержания аналита, в градуировочных растворах (см. рис.).

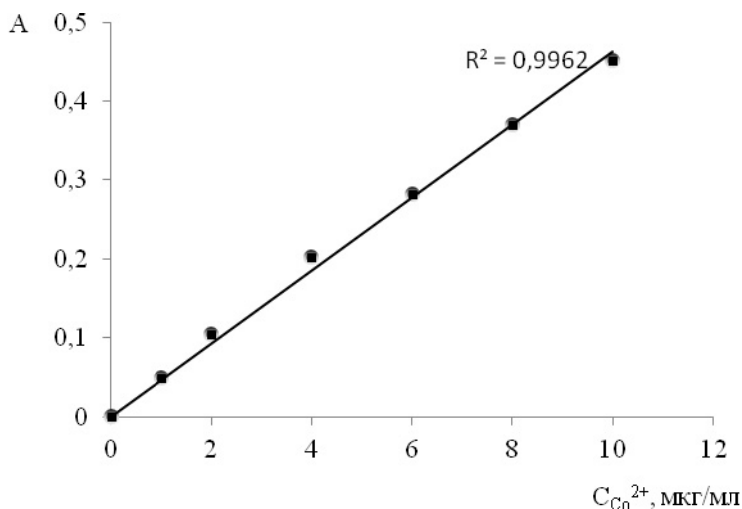


Рисунок. Зависимость оптической плотности от концентрации аналита (от 1,5 до 10,00 мкг/мл)

Рассчитанное значение коэффициента корреляции представленного на рисунке 1 градуировочного графика составляет 0,9962, что свидетельствует о жесткой корреляции между значениями концентрации аналита (мкг/мл) и оптической плотности. Статистическую обработку градуировочных графиков проводили в соответствии с РМГ 54–2002 [6]. Поскольку среднее арифметическое значение относительного стандартного отклонения  $\bar{\gamma}$  не превышает значения 0,4, то метрологическую обработку градуировочной характеристики проводили методом наименьших квадратов (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

**Результаты статистической обработки градуировочной характеристики спектрофотометрического определения содержания кобальта (II)**

| $\bar{\gamma}$ | $a$   | $S_a$ | $b$    | $S_b$ | $V_y$ | $F(V_1, V_2)$ |
|----------------|-------|-------|--------|-------|-------|---------------|
| 0,002          | 0,004 | 0,002 | 530,05 | 61,38 | 2,63  | 2,69          |

*Примечание.*  $\bar{\gamma}$  — среднее значение относительных стандартных отклонений;  $a$  и  $b$  — параметры регрессионной модели;  $S_a$  и  $S_b$  — стандартные отклонения коэффициентов  $a$  и  $b$ ;  $V_y$  — отношение средних квадратов отклонений;  $F(V_1, V_2)$  — табличное значение критерия Фишера с числом степеней свободы  $V_1 = N - 2$  и  $V_2 = N(J - 1)$ ;  $J$  — число параллельных измерений  $n$ -го градуировочного раствора.

Проверка адекватности математической модели сводится к проверке линейности градуировочной характеристики по критерию Фишера [6]. Полученное значение  $V_y$  (табл. 3) сравнивали с табличным значением квантиля  $F$ -распределения со степенями свободы  $V_1 = N - 2$  и  $V_2 = N(J - 1)$ . Так

как  $V_y < F(V_1, V_2)$ , то с доверительной вероятностью 0,95 можно считать, что градуировочный график линеен в диапазоне концентраций 1,50–10,00 мкг/мл.

Спектрофотометрическое определение содержания кобальта (II) в медных концентратах основано на образовании окрашенного соединения кобальта (III) с нитрозо-R-солью в растворах, полученных после разложения пробы медного концентрата в растворе азотной кислоты (1:1) при ультразвуковом воздействии. Методика состоит из следующих этапов:

- 1) разложение медных концентратов при ультразвуковом воздействии;
- 2) образование комплексного соединения кобальта (III) с нитрозо-R-солью;
- 3) приготовление градуировочных растворов и установление градуировочной характеристики определения кобальта (II);
- 4) спектрофотометрическое измерение аналитического сигнала;
- 5) метрологическое обоснование усовершенствованной методики с позиций концепции погрешности.

*Разложение пробы медного концентрата.* Навеску медного концентрата массой 0,5000 г помещали во фторопластовый стакан вместимостью 50 мл и добавляли 10 мл раствора азотной кислоты (1:1). Полученный раствор выдерживали в ультразвуковой камере при мощности ультразвукового генератора 30 Гц в течение 30 мин. По истечении указанного времени содержимое фторопластового стакана охлаждали до комнатной температуры, фильтровали через фильтр «синяя лента», тщательно промывая стенки стакана и нерастворившийся остаток на фильтре дистиллированной водой, количественно переносили в мерную колбу вместимостью 50,0 мл, доводили дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивали.

*Образование комплексного соединения кобальта (II) с нитрозо-R-солью.* Содержимое мерной колбы переносили в термостойкий стакан вместимостью 100 мл, добавляли 5 мл раствора нитрозо-R-соли, 5 мл раствора ацетата натрия и нагревали в течение 1–2 мин. К полученному раствору добавляли 5 мл раствора азотной кислоты (1:1), нагревали в течение 1 мин и охлаждали до комнатной температуры. Содержимое стакана количественно переносили в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, доводили дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивали.

К раствору, полученному после разложения пробы медного концентрата, добавляли 25 мл дистиллированной воды и кипятили в течение 5–7 мин. Полученный раствор охлаждали до комнатной температуры (4–5 раз), фильтр с осадком отбрасывали.

*Спектрофотометрическое определение кобальта (II) в растворах, полученных после разложения.* Для каждого раствора пробы трижды измеряли оптическую плотность, а затем вычисляли среднее арифметическое значение оптической плотности, по которому находили концентрацию кобальта (II) в растворе (мкг/мл), используя градуировочный график (см. рис.) и уравнение.

$$C_{Co^{2+}} = \frac{\bar{A} - a}{b},$$

где  $C_{Co^{2+}}$  — массовая концентрация кобальта (II) в растворе, полученном после разложения пробы, мкг/мл;  $\bar{A}$  — среднее значение оптической плотности;  $a, b$  — параметры регрессионной модели.

Массовую долю кобальта (II) в исследуемых образцах (% масс.) вычисляли по формуле

$$\omega_{Co^{2+}} = \frac{C_{Co^{2+}} \cdot V \cdot K}{m(\text{нав.}) \cdot 10^6} \cdot 100 \%,$$

где  $\omega_{Co^{2+}}$  — массовая доля кобальта (II) в исследуемом образце, % масс.;  $V$  — вместимость мерной колбы, в которой приготовлен анализируемый раствор, мл;  $m(\text{нав.})$  — масса навески анализируемой пробы медного концентрата, г;  $K$  — фактор разбавления пробы;  $10^6$  — коэффициент пересчета [мкг] на [г].

За результат анализа принимали среднее арифметическое двух результатов единичных определений, каждое из которых выполнено из отдельной навески.

*Метрологическое обоснование методики спектрофотометрического определения содержания кобальта (II) в медных концентратах.* Метрологическое обоснование усовершенствованной методики определения кобальта (II) в диапазоне концентраций от 0,0010 до 0,200 % масс. проводили с позиций концепции погрешности согласно требованиям РМГ 61–2010 [5].

Показатели прецизионности (повторяемости и воспроизводимости) методики анализа представлены в таблице 4. Поскольку при разработке методики не было проведено межлабораторное сравне-

ние результатов, то оценивание показателей воспроизводимости проводили расчетным путем на основании экспериментальных данных, полученных в одной лаборатории в условиях промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности (табл. 4).

Т а б л и ц а 4

**Показатели качества методики спектрофотометрического определения содержания кобальта (II) в медных концентратах**

| Содержание кобальта (II), % масс. | Повторяемость        |                      | Воспроизводимость    |                      | Показатель правильности | Точность    |
|-----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------------------------|-------------|
|                                   | $S$                  | $r$                  | $S_R$                | $R$                  | $\Delta_c$              | $\pm\Delta$ |
| 0,0010–0,0060                     | $8,94 \cdot 10^{-5}$ | $2,48 \cdot 10^{-4}$ | $1,27 \cdot 10^{-4}$ | $3,52 \cdot 10^{-4}$ | $1,46 \cdot 10^{-4}$    | 0,0003      |
| Св. 0,0060–0,012                  | $7,07 \cdot 10^{-5}$ | $1,96 \cdot 10^{-4}$ | $1,27 \cdot 10^{-4}$ | $3,53 \cdot 10^{-4}$ | $5,57 \cdot 10^{-4}$    | 0,0006      |
| Св. 0,012–0,200                   | $1,65 \cdot 10^{-3}$ | $4,60 \cdot 10^{-3}$ | $1,43 \cdot 10^{-3}$ | $3,97 \cdot 10^{-3}$ | $6,92 \cdot 10^{-3}$    | 0,0075      |

*Примечание.*  $S, S_R$  — стандартные отклонения повторяемости и воспроизводимости;  $r, R$  — пределы повторяемости и воспроизводимости;  $\pm\Delta$  — границы интервала, в котором находится погрешность результатов анализа при  $P=0,95$ .

Показатели правильности методики анализа оценивали методом варьирования навесок. Установлено, что систематическая составляющая погрешности незначима на фоне случайного разброса, что дает основание считать ее равной нулю. Значения показателей качества методики спектрофотометрического определения кобальта (II) в медных концентратах представлены в таблице 4.

*Работа выполнена в соответствии с календарным планом госбюджетной темы № 290/2015 «Разработка аналитических средств контроля технологического процесса переработки медных концентратов».*

Список литературы

- 1 Уткин Н.И. Металлургия цветных металлов. — М.: Металлургия, 1985. — 440 с.
- 2 Пятницкий И.В. Аналитическая химия кобальта. — М.: Наука, 1965. — 261 с.
- 3 Анализ минерального сырья / Под ред. Ю.Н.Книпович, Ю.В.Морачевского. — Л., 1959. — 1055 с.
- 4 ГОСТ 32221–2013. Концентраты медные. Методы анализа. — Введ. 01.01.15. — М.: Стандартинформ, 2014. — 119 с.
- 5 РМГ 61–2010 ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. — Уральск, 2010. — 58 с.
- 6 РМГ 54–2002 Характеристики градуировочных средств измерений состава и свойств веществ и материалов. — Уральск, 2004. — 9 с.

А.В.Троеглазова, Р.А.Аубакирова, В.В.Маслов

**Мыс концентратындағы кобальты спектрофотометриялық анықтаудың жақсартылған әдістемесі**

МемСТ 32221-2013 мыс концентратын ашық жүйеде қышқылды ерігеннен кейін ерітіндідегі кобальттың құрамын фотометриялық және атомды-абсорбциялық анықтау әдістері реттелген. Талдаудың мәнерлі және өрбу әдістерін жетілдіру үшін УДЗ әсерінен жабық жүйесінде үлгілерді ерітуді жүзеге асырған жөн. Мыс концентратын жабық жүйеде УДЗ әсерімен қышқылды еру әдісі арқылы ыдыратып алынған ерітіндідегі кобальттың құрамын спектрофотометриялық анықтау жақсартылған әдістеме болып табылады. Зерттелетін аналит құрамының ауқымы 0,0010–0,200 % масс. Қайталану және жаңғыртылатын көрсеткіштер  $1,65 \cdot 10^{-3}$  % масс артық емес, дұрыс көрсеткіш  $1,43 \cdot 10^{-3}$  % масс. Алдын ала белгілі бір ауқымда ұсынылған әдіс дәлдігі 0,0003–0,0075 % масс.

A.V.Troeglazova, R.A.Aubakirova, V.V.Maslov

## Improved method of spectrophotometric determination of cobalt in copper concentrates

National State Standard 32221-2013 regulate the photometric and atomic absorption methods for determination of cobalt in solutions obtained after acid dissolution of copper concentrates in an open system. In order to increase expressivity and reproducibility of the analysis results it is reasonable to carry out the dissolution of samples in a closed system under the effect of ultrasonification. Improved methods for spectrophotometric determination of concentration of cobalt in the solutions obtained after decomposition of copper concentrates using acid dissolution method in a closed system under the effect of ultrasonification are put forward. The range of determining content of the analyte is 0,0010–0,200 % by mass. The repeatability and reproducibility do not exceed  $1,65 \cdot 10^{-3}$  % by mass, the accuracy index is  $1,43 \cdot 10^{-3}$  % by mass. The accuracy of the proposed methods is 0,0003–0,0075 % by mass in predetermined concentration range.

### References

- 1 Utkin N.I. *Non-Ferrous Metallurgy*, Moscow: Metallurgiya, 1985, 440 p.
- 2 Piatnitskiy I.V. *Analytical chemistry of cobalt*, Moscow: Nauka, 1965, 261 p.
- 3 *Analysis of mineral raw materials*, Ed. Y.N.Knipovich, Y.V.Morachevsky, Leningrad, 1959, 1055 p.
- 4 National Standard (GOST) 32221–2013(2014). Copper concentrates. Methods of analysis [Mednie koncentraty. Metody analiza], Moscow: Standartinform, 2014, 119 p.
- 5 *RMG (recommendations on interstate standardization) 61–2010 GSI, State system for ensuring the uniformity of measurements) indicators of accuracy, correctness, precision of the quantitative chemical analysis techniques. Assessment methods*, Uralsk, 2010, 58 p.
- 6 *RMG (recommendations on interstate standardization) 54–2002 Calibration characteristics of measuring composition and properties of substances and materials*, Uralsk, 2004, 9 p.



Б.С.Абжалов, Р.Т.Абдивалиев

*Қ.А.Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан  
(E-mail: bagdat.abzhalov@iktu.kz)*

## **Висмуттың еруін тұз қышқылының сулы ерітінділерінде симметриялы емес айнымалы токпен поляризациялау арқылы зерттеу**

Мақалада тұз қышқылының сулы ерітіндісінде симметриялы емес айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі висмуттың электрохимиялық еруі зерттелген. Висмут электродының еруінің ток бойынша шығымына анодтық және катодтық жартылай периодтардың жекелей әсерлері қарастырылған. Эксперименттік зерттеу жұмыстары айнымалы токтың симметриясын — анодтық және катодтық жартылай периодтардың арақатысын өзгертуге мүмкіндік беретін, диодтар мен кедергілерден тұратын арнайы қондырғыда жүргізілді. Висмут электродының  $\text{Bi (III)}$  иондарын түзе еритіндігі көрсетілген.

*Кілт сөздер:* висмут, симметриялы емес айнымалы ток, поляризация, электролиз.

Көптеген металдар айнымалы токпен поляризациялау кезінде ериді [1]. Әр түрлі формадағы айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі металдардың электрохимиялық қасиеттерін зерттеуге бағытталған жұмыстарда тұрақты токпен поляризациялау кезінде байқалмайтын ерекшеліктер анықталған. Металды айнымалы токпен поляризациялау кезінде көбіне қышқыл ортада оның төменгі валентті формасында еритіні негізгі ерекшелік болып табылады. А.Б.Баешов және қызметтестерінің еңбектерінде [2, 3] осындай құбылыс титан, мыс, темір және т.б. электродтарды айнымалы токпен поляризациялау кезінде байқалған.

Көпшілік жағдайда электрохимиялық ұяшық арқылы синусоидалы айнымалы ток өткізгенде бағытталған үдерістердің жүруі іс жүзінде байқалмайды, өйткені катодтық жартылай периодта тотықсызданған өнім анодтық жартылай периодта қайтадан тотығуы тиіс немесе керісінше. Бірақ электролиз жағдайына электрод материалына және т.б. байланысты анодтық жартылай периодта қайтадан тотығуы тиіс немесе, керісінше, бағытталған электрохимиялық реакцияның қарқынды жүруі мүмкін.

Анодтық үдерістерге катодтық жартылай периодтың әсері вентильді металдарда (Ti [2], W, Hf, Ta [4], Al және т.б.) анық байқалады. Катодтық жартылай периодта бұл металдардың оксидтік қабатының тотықсыздана отырып бұзылу үдерісі жүреді де, оларға келесі анодтық жартылай периодта белсенді еруге мүмкіндік береді. Тұрақты токпен анодты еріту кезінде вентильді металдар іс жүзінде бәсеңдеуіне байланысты ерімейтіндігі белгілі.

### *Тәжірибелік бөлім*

Мұндай үдерісті айнымалы токпен әсер еткенде висмут электродынан да байқауға болады. Бізбен бұған дейін жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі висмуттың электрохимиялық қасиеттерін анықтау бойынша зерттеулер жүргізілген болатын. Стационарлы емес электролиз минералдық қышқылдардың және бірқатар тұздардың сулы ерітінділерінде жүргізілді [4, 5]. Зерттеулер нәтижелері көрсеткендей, симметриялы синусоидалы айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі негізгі жүретін үдеріс — металдың еруі болып табылады.

Электродтық үдерістердің ерекшелігін зерттеу барысында стационарлы емес токтың әр түрлі формаларын қолдану — ерітінділерде түрлі электрохимиялық реакциялардың жүзеге асуына, катодтық және анодтық поляризация кезінде жүріп жатқан реакциялардың ерекшелігін жіті зерттеуге, сондай-ақ тиімді жаңа технологиялық әдістерді іске асыруға жағдай жасайды.

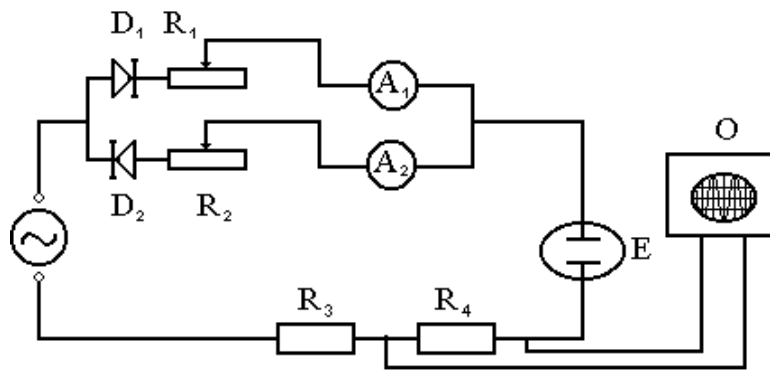
Қазіргі кезде стационарлы емес токтың көптеген түрлері белгілі. Бірақ сол металдардың осы аталған ток түрлерімен поляризацияланған кездегі сулы ерітінділердегі қасиеттері толық зерттелінбеген, сондықтан бұл мәселе үлкен қызығушылық тудырып отыр.

Профессор А.Б.Баешов және басқалардың, сондай-ақ басқа авторлардың жүргізген зерттеулерінде стационарлы емес токпен электродты поляризациялағанда сулы ерітінділерде тотығу-тотықсыздану үдерістері тұрақты токпен салыстырғанда өзгеше жүретіні анықталған [2–9].

Осыған орай ұсынып отырған зерттеу жұмысымызда тұз қышқылы ерітіндісінде висмут электродының электрохимиялық қасиеті симметриялы емес айнымалы токпен поляризациялау

арқылы анықталды. Висмуттың еру үдерісіне айнымалы токтың анодтық және катодтық жартылай периодтарындағы токтар амплитудасының әсерлері қарастырылды.

Зерттеу жұмыстары айнымалы токтың симметриясын — екі жартылай периодтарының арақатысын өзгертуге мүмкіндік беретін, диодтар мен кедергілерден тұратын, арнайы қондырғыда жүргізілді (1-сур.). Ол айнымалы ток симметриясын бір жартылай периодпен салыстыра отырып баяу өзгертуге мүмкіндік беретін диодтар мен кедергілер жүйесінен тұрады. Токтың жеке құрауыштарын баяу реттеу бір жартылай периодтағы ток шамасы тұрақты болғандағы екіншісі жартылай периодтағы ток шамасының висмут электродының еруінің ток бойынша шығымына тәуелділігін анықтауға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, алдыңғы зерттеулер көрсеткеніндей, айтарлықтай ерекшеленетін тұрақты және стационарлы емес токтар электролизі кезіндегі алынған нәтижелерді де салыстыруға болады. Электродтар ретінде висмут пластинкасы және көмекші электрод ретінде графит қолданылды. Анод және катод токтарының қатынасы осциллографтың және амперметрлер көмегімен анықталды. Айнымалы токтың бір жартылай периодындағы токтың амплитудасының мәнін тұрақты ұстап ( $i = 100 \text{ A/m}^2$ ), ал екіншісінің мәнін  $0-100 \text{ A/m}^2$  аралығында өзгерте отырып, висмут электродының еруінің ток бойынша шығымына әсері зерттелді. Мұндағы  $i_k/i_a = 1,0$  кезінде тізбектегі ток симметриялы айнымалы ток болып табылады.



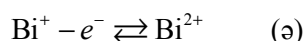
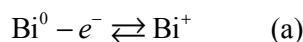
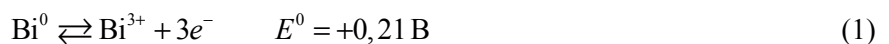
$D_1, D_2$  — диодтар;  $R_1, R_2$  — резисторлар (реттелетін кедергілер);  $R_3, R_4$  — резисторлар (тұрақты кедергілер);  $A_1, A_2$  — амперметрлер;  $E$  — электролизер;  $O$  — осциллограф

1-сурет. Симметриялы емес токтарды алуға арналған қондырғының схемасы

Тұз қышқылы ерітіндісінде висмут электродының электрохимиялық қасиетіне симметриялы емес айнымалы токтың әсері зерттеліп, металдың еру үдерісіне айнымалы токтың анодтық және катодтық жартылай периодтарындағы токтар амплитудасының әсерлері қарастырылды.

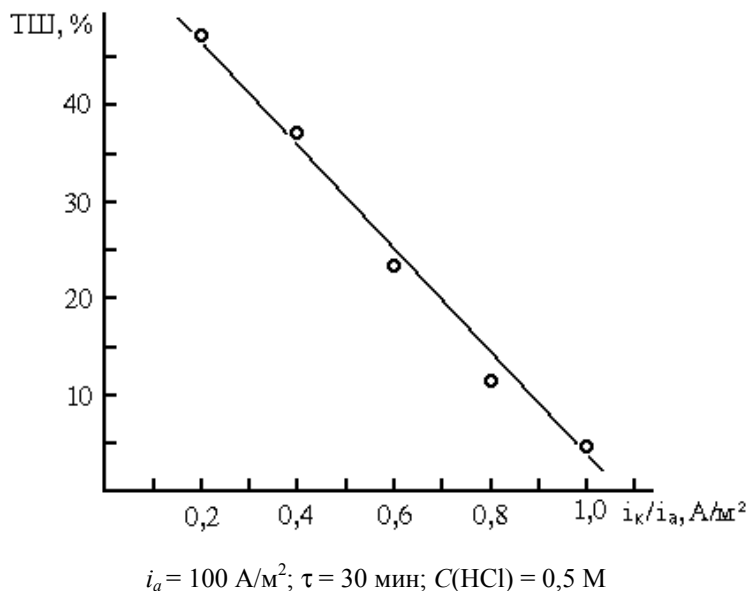
#### Нәтижелерді талдау

Анодтық жартылай периодтағы токтың мәнін тұрақты ұстап ( $i_a = 100 \text{ A/m}^2$ ), катодтық жартылай периодтағы токтың мәнін  $0-100 \text{ A/m}^2$  аралығында өзгерткенде металдың 1 және 2 реакциялары бойынша висмут (III) иондары түзе еритіндігі байқалады.

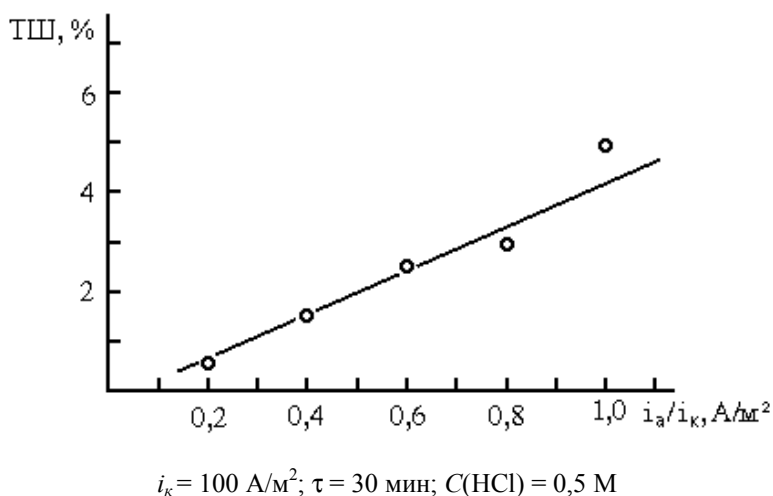


2-суретте көрсетілгендей, висмуттың еруінің ток бойынша шығымының максималды мәні  $i_k/i_a = 0,2$  болғанда байқалады. Бұл кездегі ток бойынша шығым  $47,1 \%$ -ға жетеді. Катодтық импульс амплитудасының біртіндеп жоғарылауынан ток бойынша шығым  $4,9 \%$ -ға дейін төмендейді. Бұл кезде жалпы ток құрамындағы электрохимиялық еру үдерісі жүретін анодтық ток үлесінің азаюы, керісінше, электрохимиялық еруге кері әсер ететін катодтық ток үлесінің артуы нәтижесінде, висмуттың электрохимиялық еру үдерісі нашарлайды.

Ал, катодтық жартылай периодтағы токтың мәнін тұрақты ұстап ( $i_k = 100 \text{ A/m}^2$ ), анодтық жартылай периодтағы токтың мәнін  $0-100 \text{ A/m}^2$  аралығында өзгерткенде, анодтық ток шамасының артуымен ток бойынша шығымның артатыны анықталып,  $i_a/i_k = 1,0$  болғанда, яғни тізбектен симметриялы айнымалы ток өткенде, висмуттың еруінің ток бойынша шығымы  $4,9\%$ -ды құрайды (3-сур.).



2-сурет.  $i_k/i_a$  токтары арақатысының висмуттың еруінің ток бойынша шығымына әсері



3-сурет.  $i_a/i_k$  токтары арақатысының висмуттың еруінің ток бойынша шығымына әсері

Сонымен, зерттеулер көрсеткендей, катодтық жартылай периодтың анодтық жартылай периодтағы үдерістерге елеулі әсер ететінін байқаймыз. Катодтық жартылай периодтағы ток мәнінің өсуі висмут электродының еруінің ток бойынша шығымының кемуіне әкеледі.

### Әдебиеттер тізімі

- 1 Михайловский Ю.Н. Электрохимический механизм коррозии металлов под действием переменного тока // Журн. физ. химии. — 1963. — Т. 37, № 1. — С. 132–137.
- 2 Баешов А.Б., Букетов Г.К., Рустембеков К.Т. Электрохимическое поведение титана при поляризации переменным током // Термодинамика и кинетика технологических процессов. — Караганда: Изд. КарГУ, 1992. — С. 66–72.

- 3 Баешов А.Б., Джунусбеков М.М. и др. Исследование растворения хрома в водных растворах при поляризации несимметричным переменным током // Промышленность Казахстана. — 2001. — № 1(4). — С. 113–116.
- 4 Баешов А.Б., Абжалов Б.С., Мамырбекова А.К., Баешова А.К. Азот қышқылы ерітіндісінде висмут электродын өндірістік жиіліктегі айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі электрохимиялық қасиеті // ҚР ҰҒА хабаршысы. — 2005. — № 4. — 57–60-б.
- 5 Абжалов Б.С., Баешов А.Б., Мамырбекова А.К. Поведение висмута в сернокислном растворе при поляризации промышленным переменным током // Вестн. КазНУ. Сер. химия. — 2004. — № 1(33). — С. 91–94.
- 6 Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. Импульсный электролиз. АН УССР Института общей и неорганической химии. — Киев: Наук. думка, 1989. — 169 с.
- 7 Костин Н.А., Кублановский В.С. Оптимизация параметров анодного тока при нестационарном электролизе // Докл. АН УССР. — 1982. — № 11. — С. 48–52.
- 8 Шульгин Л.П. Электрохимические процессы на переменном токе. — Л.: Наука, 1974. — 70 с.
- 9 Диденко А.Н., Лебедев В.А., Образцов С.В. и др. Интенсификация электрохимических процессов на основе несимметричного переменного тока // Интенсификация электрохимических процессов в гидрометаллургии / Отв. ред. А.П.Томилов. — М.: Наука, 1988. — С. 189–195.

Б.С.Абжалов, Р.Т.Абдивалиев

### Исследование растворения висмута в водных растворах соляной кислоты при поляризации несимметричным переменным током

В статье рассмотрено влияние анодных и катодных полупериодов в отдельности на выход по току растворения висмутного электрода. Экспериментальные исследования проводились на специальной установке, состоящей из диодов и сопротивлений, позволяющей регулировать симметрию переменного тока — соотношение анодных и катодных полупериодов. Показано, что висмутный электрод растворяется с образованием ионов висмута (III).

B.S.Abzhalov, R.T.Abdivaliev

### Research of dissolution of bismuth in water solutions of hydrochloric acid at polarization by asymmetrical alternating current

In work electrochemical dissolution of bismuth in water solutions of hydrochloric acid at polarization is investigated by asymmetrical alternating current. Influence of anode and cathodic half-cycles separately on an exit on current of dissolution of a bismuthic electrode is considered. Experimental research works were carried out to the special installation consisting of diodes and resistance, allowing to regulate symmetry of alternating current — a ratio of anode and cathodic half-cycles. It is shown that bismuthic electrode is dissolved with formation of ions of bismuth (III).

#### References

- 1 Mikhailovsky Yu.N. *Journal of Physical Chemistry*, 1963, 37, 1, p. 132–137.
- 2 Baeshov A.B., Buketov G.K., Rustembekov K.T. *Thermodynamics and kinetics of the technological processes*, Karaganda: KSU publ., 1992, p. 66–72.
- 3 Baeshov A.B., Dzhunusbekov M.M. et al. *Industry of Kazakhstan*, 2001, 1(4), p. 113–116.
- 4 Baeshov A.B., Abzhalov B.S., Mamyrbekova A.K., Baeshova A.K. *Bull. NSA RK*, 2005, 4, p. 57–60.
- 5 Abzhalov B.S., Baeshov A.B., Mamyrbekova A.K. *Bull. KazNU. Ser. chem.*, 2004, 1(33), p. 91–94.
- 6 Kostin N.A., Kublanovskiy V.S., Zabudovskiy V.A. *The Pulsed electrolysis. AN USSR Institute general and inorganic chemistry*, Kiev: Naukova dumka, 1989, 169 p.
- 7 Kostin N.A., Kublanovskiy V.S. *Reports AS USSR*, 1982, 11, p. 48–52.
- 8 Shulgin L.P. *Electrochemical processes on alternating current*, Leningrad: Nauka, 1974, 70 p.
- 9 Didenko A.N., Lebedev V.A., Obratsov S.V. et al. *Intensivical electrochemical of the processes in hydrametallurgy*, Ed. by A.P.Tomilov, Moscow: Nauka, 1988, p. 189–195.

А.Ш.Қажикенова, Ж.Б.Шалабаев, Д.Б.Әлібиев

*Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті  
(E-mail: aigul-kazhikenova@mail.ru)*

### Кластерлердің байланысқан деңгейін ескергендегі сұйық галлийдің тұтқырлығы

Мақалада байланысқан кластерлердің сұйық балқымаларға әсер ету деңгейін ескеретін, сұйық галлийдің тұтқырлығын есептейтін жалпы моделі келтірілген. Кристалданған бөлшектерінің біркелкі моделінің сұйық күйіндегі элементарлық кластерінің балқыған металдың температуралық тұтқырлығының тәуелділігі анықталған. Тұтқырлықтың температурадан тәуелділігінің жалпыланған формасы металл ерітіндісінің ағын энергиясының құлшынысын санауға Френкель теңдеуімен бірге қолданылған. Жаңа жартылай эмпирикалық моделі тұтқырлық пен температура арасында тәуелділігінің анықтамалығы галлий ерітіндісі арқылы көрсетілген. Ұсынылып отырған модель бойынша есептелген сұйық галлий тұтқырлығының салыстырмалы нәтижесі келтірілген.

*Кілт сөздер:* тұтқырлық, модель, Больцман таралуы, ретсізделген бөлшектер концепциясы, реперлік нүкте, галлий.

Ж.Әбішев атындағы Химия-металлургиялық институтының қызметкерлері, техника ғылымдарының докторы, профессор В.П.Мальшев және техника ғылымдарының докторы А.М.Турдукожаева бастамасымен, Больцманның таратылуына негізделген, ретсізделген бөлшектер концепциясы ұсынылды. Тұжырымдамаға сәйкес, заттың үш агрегатты жағдайы жалғыз көзқараспен қарастырылды — құрылысыз жағдайымен. Барлық жағдайларда энергия көлемінің ретсізденген бөлшектер қозғалысынан ерекшеленетін бөлшектері зерттелді. Ретсізделген бөлшектер концепциясы бойынша, үш агрегатты жағдайда *кристалқозғалысты, сұйыққозғалысты және буқозғалысты* бөлшектері анықталды.

Концепция авторы ретсізделген бөлшектер концепциясына негізделген сұйық металл тұтқырлығының үш моделін ұсынды [1, 2]. Балқымалардың тұтқырлық тәуелділігі кристалқозғалысты бөлшектердің аумалылығын анықтаумен ескерілетін теңестірумен білінуі мүмкін.

$$v = v_r T_r / T, \tag{1}$$

мұнда  $v_r$  және  $T_r$  — кинематикалық тұтқырлыққа және реперлік нүктедегі абсолютті температураға, өндірістік принципте таңдалатын ең сенімді зертханалық анықтауға сәйкес; немесе бұл әсердің сұйыққозғалысты бөлшектермен әлсізденуі,

$$v = \frac{v_r T_r [\exp(-T_m / T_r) - \exp(-T_b / T_r)]}{T [\exp(-T_m / T) - \exp(-T_b / T)]}, \tag{2}$$

$T_m$  және  $T_b$  — балқу және қайнау температурасына сәйкес; немесе тұтқырлықтың сұйық жылжымалы және буқозғалысты бөлшектерімен әлсізденуі

$$v = \frac{v_r T_r \exp(-T_m / T_r)}{T \exp(-T_m / T)} = \frac{v_r T_r}{T} \exp\left(\frac{T_m}{T} - \frac{T_m}{T_r}\right). \tag{3}$$

Бұл үш модельдің балқымалы металдар тұтқырлығының кең ауқымды тексерісі мыналарды орнатуға мүмкіндік берді [3]: біріншіден, ұсынылып отырған үш үлгінің де анықтамалық мәліметтерінің бағынбаған жағдайлары болмаған; екіншіден, бұл бағыныштылық Менделеевтің периодтық заңының, металдардың ионизациялану шамасымен сәйкес.

Сонда да әрбір үш тұтқырлық моделін және таңдауды тексерудің қажеттілігі осындай тәуелділікті құрау әдісіне белгісіздік енгізеді, сондай-ақ мәліметтерді өңдеу барысын қиындатады. Бұл жағдай ретсізденген бөлшектер концепциясының аясында қала отырып, сұйық қалыптың табиғатын тағы бір мұқият қарауға мүмкіндік берді.

Температураға деген тәуелділігі, сұйық жылжымалы және буқозғалысты бөлшектер арқылы тұрақтауы *қауымдастырылған және біріктірілген* кластерлардың пайда болуымен түсіндіріледі.

Бұл бірдей бөлшектердің қосылуы мүмкін болғандықтан, алынған әсерді базалық модель (1) аясында ескеруге мүмкіндік береді:

$$v = v_r (T_r / T)^a. \tag{4}$$

Мұнда  $a$  көрсеткіші  $n$ -бөлшектік кластерлерінің бірігу мағынасына ие.  $a = 1$  (4) болғанда (1) өтеді,  $a < 1$  физикалық мағынадан алшақтатылған. Бұл жарамдылыққа сәйкес, алдыңғы үлгілер нәтижесі (1), (2), (3) барлық металдар [3] балқымаларынан әлсіз (1) тәуелділігі анықталмаған.

Бұл көрсеткіштің тіркелуі тұтқырлық мәліметтерінің өңдеуін қажет еткенімен, балқыманың құрылысын толық, мұқият анықтауға мүмкіндік береді. Осыған орай  $a$  параметрі (4) былай анықталады:

$$a = \frac{\ln(v/v_r)}{\ln(T_r/T)} \quad (5)$$

Бұл үшін тұтқырлықтың барлық зертханалық мағыналарын қолданған жөн,  $v_r$ ,  $T_r$  санамағанда, белгісіздікке әкеліп соғатын әр түрлі температурада  $a = 0/0$ ,  $a$  параметрлерінің келесі орташалау есебін де қолданған жөн:

$$\bar{a} = \frac{1}{m} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq r}}^m \frac{\ln(v_i/v_r)}{\ln(T_r/T_i)} \quad (6)$$

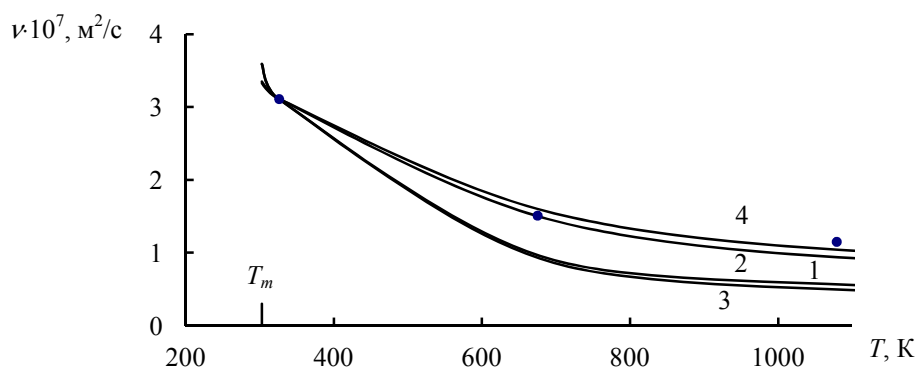
Әдеттегідей, орташа мағынаны анықтағанда біркелкілігін тексеріп, содан соң есептік мағыналарды алу үшін көлемді қолдану керек.

Ұсынылып отырған модель бойынша есептелген сұйық галлий тұтқырлығының салыстырмалы нәтижесін келтірейік. Галлий үшін [4]  $T_m = 302,92$  К;  $T_b = 2478$  К. Кинематикалық тұтқырлықты санау нәтижелері, сондай-ақ  $T_r = 326$  К және  $v_r = 3,11 \cdot 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с температурасында ұсынылып отырған үлгілер (1)–(4) төмендегі кестеде және де 1-ші суретте көрсетілген.

К е с т е

(1)–(4) үлгілерімен галлийдің  $10^7$  м<sup>2</sup>/с кинематикалық тұтқырлығын зертханалық және есептелген тұрғыдан салыстыру

| $T$         | $v$ (эксп.) | $v$ (1) | $v$ (2) | $v$ (3) | $a$  | $v$ (4) |
|-------------|-------------|---------|---------|---------|------|---------|
| $T_m=302,9$ | –           | 3,35    | 3,59    | 3,59    | –    | 3,33    |
| 326         | 3,11        | 3,11    | 3,11    | 3,11    | –    | 3,11    |
| 675         | 1,51        | 1,50    | 0,97    | 0,93    | 0,99 | 1,60    |
| 1079        | 1,15        | 0,94    | 0,57    | 0,49    | 0,83 | 1,04    |
| $T_b=2478$  | –           | 0,41    | 0,31    | 0,18    | –    | 0,49    |
| $R$         | –           | 0,990   | 0,644   | 0,540   | –    | 0,995   |



$\nu$  — кинематикалық тұтқырлық;  $T$  — температура. Нүктелер, зертханалық мәліметтер бойынша [4]:  
1 — (1); 2 — (2); 3 — (3); 4 — (4) модельдер бойынша

1-сурет. Галлийдің кинематикалық тұтқырлығының температураға тәуелділігі

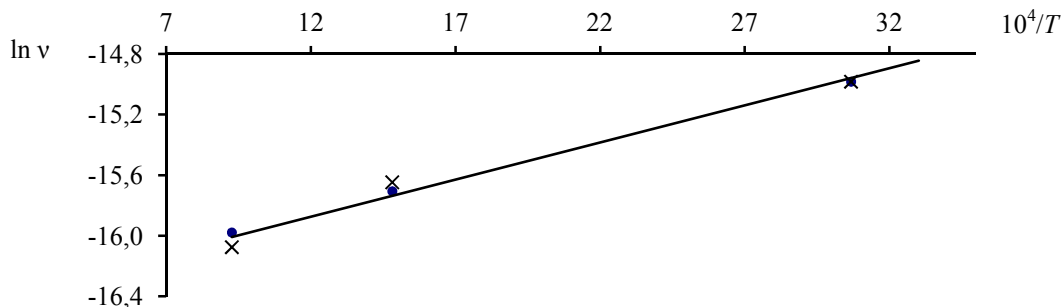
Сонымен, (1) бойынша модельдер және жалпыланған (4) тұтқырлықтың температураға тәуелділігін ең жақсы тәсілмен сипаттайды, корреляция коэффициентіне сәйкес олар 0,990 және 0,995, сондай-ақ осы модельдердің жалпы модельді қолдануға болатынын көрсетеді.

Орташа мағына  $\bar{a} = 0,91 < 1$ . Кластерлер қауымдастығының байқалатын деңгейі. Кластерлердің қауымдастық деңгейін ескере отырып, (4) модельді қолдануға болады. Сонда галлийдің тұтқырлығын есептеу үшін мына теңдеуді аламыз:

$$\nu = 6,091 \cdot 10^{-5} / T^{0,91} \pm 3,56 \cdot 10^{-9}, \text{ м}^2/\text{с}. \quad (7)$$

Ретсізделген бөлшектер концепция негізінде кристалқозғалысты бөлшектердегі кластерлер қауымдастығын ескере отырып, осы маңызды сипаттаманың температурасын анықтауға мүмкіндік туады.

Металл ерітіндісінің ағын энергиясының құлшынысы (4) модель үшін 4074 Дж/моль, ал зертханалық мәліметтер үшін — 3850 Дж/моль. Галлийдің тұтқырлық логарифмі температураның кері шамасынан тәуелділігі 2-суретте көрсетілген.



$\nu$  — кинематикалық тұтқырлық;  $T$  — температура. Нүктелер, зертханалық мәліметтер бойынша:  
 × — (7) үлгі бойынша;  $\bullet$  —  $\ln \nu = \ln A' + E_a' / (RT)$  бойынша

2-сурет. Галлий тұтқырлығының логарифмі температураның кері шамасынан тәуелділігі

### Қорытынды

1. Жұмыстың маңыздылығы физикалық химияның саласындағы қатты, сұйық және газ түріндегі күйінің тек құрылысының құрамына байланысты туындаған мәселенің бірыңғай теориясының есебін шешумен анықталады. Осы айтылған үш күйдегі бөлшектердің ретсіз қозғалысы біріккен энергетикалық заңдылықтарының негізінде мәселенің жалпы шешіміне негіз болып табылады.

2. Сұйық металдардың сұйықтық күйіне алынған нақты нәтижелерді күрделі бірігулер, қорытпалар, көпкомпонентті шлак жүйесінде дамытуға ұсынылады.

### Әдебиеттер тізімі

- 1 Мальшиев В.П., Турдукожаева А.М., Кажикенова А.Ш. Вязкость расплавов металлов по концепции хаотизированных частиц // Тяжелое машиностроение. — 2009. — № 6. — С. 37–39.
- 2 Мальшиев В.П., Нурмагамбетова А.М. Зависимость вязкости расплавов от температуры на основе концепции хаотизированных частиц: Тезисы докл. XV Междунар. конф. по химической термодинамике в России. — М., 2005. — С. 197.
- 3 Турдукожаева А.М. Применение распределения Больцмана и информационной энтропии Шеннона к анализу твердого, жидкого и газообразного состояний вещества (на примере металлов): автореф. дис. ... д-ра техн. наук. — Караганда: ХМИ, 2008. — 32 с.
- 4 Свойства элементов: Справ. изд.: В 2 кн. — Кн. 1 / Под ред. М.Е.Дрица. — 3-е изд., перераб. и доп. — М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2003. — 448 с.

А.Ш.Кажикенова, Ж.Б.Шалабаев, Д.Б.Алибиев

### Вязкость жидкого галлия с учетом ассоциации кластеров

В статье рассмотрена температурная зависимость вязкости жидкого галлия согласно концепции хаотизированных частиц. Проанализированы модели зависимости вязкости от температуры с учетом различного содержания частиц: кристаллоподвижных, жидкоподвижных и пароподвижных. Предложена

новая кластерная модель температурной зависимости вязкости, позволяющая выявить поведение вязкости в широком диапазоне температур. Показана применимость данной модели на примере расплава галлия.

A.Sh.Kazhikenova, Zh.B.Shalabaev, D.B.Alibiyev

### **Viscosity of liquid gallium taking into account association of clusters**

In this work temperature dependence of viscosity according to the concept of the randomized particles is considered. Models of viscosity dependence on temperature taking into account various maintenance of particles are analysed: crystal-moving, fluid and steam-moving particles. The new cluster model of viscosity temperature dependence allowing to reveal behavior of viscosity in the wide range of temperatures is offered. Applicability of this model on the example of gallium fusion is shown.

#### References

- 1 Malyshev V.P., Turdukozhaeva A.M., Kazhikenova A.Sh. *Heavy engineering*, 2009, 6, p. 37–39.
- 2 Malyshev V.P., Nurmaganbetova A.M. *Abstracts of XV Int. Conf on Chem. Thermodynamics in Russia*, Moscow, 2005, p. 197.
- 3 Turdukozhaeva A.M. *Application of the Boltzmann distribution and information Shannon entropy to the analysis of solid, liquid and gaseous states of matter (for example metals)*, Synopsis of Dis. ... Dr. of techn. sciences, Karaganda: ChMI, 2008, 32 p.
- 4 *Elements properties: Directory*, In 2 books, Book 1, Ed. by M.E.Drits, 3rd ed., Moscow: «Ruda i metally» Publ. house, 2003, 448 p.



A.E.Narimanova, A.B.Niyazbekova, N.B.Akatev, T.A.Shakirov, N.H.Aimurzina

*M.Utemisov West Kazakhstan State University, Uralsk  
(E-mail: narimanova\_adema@mail.ru)*

## Researching complexation of cyclophosphate–metal systems by physico-chemical methods

We carried out potentiometric and photometric research in the cyclophosphate-modifier system. We set composition of complex compounds formed in systems, show their relative stability. It was given an explanation of the results from the point of view of classical Inorganic Chemistry, theory of hard and soft acids and bases of Pearson and theory of Usanovich.

*Key words:* synthesis of substances, inorganic, series of solutions, phosphate, solution of sodium, bivalent cation.

Nowadays problem of focused synthesis and control of individual and multicomponent phosphorus-containing systems and polymers composition is very difficult and at the same time unsolved yet. Due to the lack of a fundamental approach to the selection of modifying components for the preparation of compounds with multifunctional properties, the synthesis of multicomponent modified phosphate systems, regardless of their area of use, is carried out by empirical way. In connection with this, it is necessary to have more knowledge on the mechanisms of the hydrolytic decomposition and complexation of polyphosphate — ions with various modifiers.

The purpose of the work is research which enables scientifically justified selection of conditions for the synthesis of compounds and materials based on inorganic phosphorus-containing compounds with multifunctional properties. In this connection, working on the establishment of the composition, properties and determining the conditions of existence of polyphosphate compounds will allow focused search for their practical use, in a particular, preparation of polymer compositions which can be used as highly effective corrosion inhibitors.

Studies were carried out for systems cyclotri- (C<sub>3</sub>P, P<sub>3</sub>O<sub>9</sub><sup>3-</sup>), tetra- (C<sub>4</sub>P, P<sub>4</sub>O<sub>12</sub><sup>4-</sup>) and hexaphosphate- (C<sub>6</sub>P, P<sub>6</sub>O<sub>18</sub><sup>6-</sup>) with di- (Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) and trivalent (Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) cations of *p*- and *d*-elements under standard conditions.

### *Synthesis of research subjects*

Synthesis of cyclophosphate was conducted by known methods [1–3].

Identification was performed by IR-spectroscopy by spectrometer UR-20 in the frequency range of 400–3600 cm<sup>-1</sup> in tablets with KBr. The identification data of the synthesized compounds are in full agreement with the reference data.

### *Research methods*

To obtain the most reliable results, the research was carried out by two independent methods: potentiometric and photometric.

Photometric study of the properties of model systems was carried out using the method of isomolar series and the method of mole ratios.

According to the method of isomolar series solutions was prepared with varying concentrations of the metal C<sub>M</sub> and ligand C<sub>L</sub>, herewith their total concentration in the solution remained the same, i.e. C<sub>M</sub> + C<sub>L</sub> = const = 0.01 mol/L. We measured optical densities of the prepared solutions and plotted the graph of dependence of optical density on the molar proportion of the ligand in solution. Maximum absorption has the solution in which the concentration ratio of the components meets their stoichiometric ratio in the complex. The less stable complex, the more smoothed maximum on the curve [4, 5].

According to the method of mole ratios (saturation method) we prepared a series of solutions with a constant concentration C<sub>M</sub> and a variable concentration C<sub>L</sub>. We measured the absorbance of the prepared solutions, plotted the graph of dependence of optical density from the molar ratio of the components in solution (saturation curve). The abscissa of the intersection point of the two tangents corresponds to a molar ratio of components in the complex.

Potentiometric study of model systems was carried out using two kinds of titration: titration of metal salt solution (0.01 mol/L) with solution of the cyclophosphate (0.01 mol/L); titration of the prepared model system with 0.1 mol/L sodium hydroxide solution [6, 7].

In the titration by the first method the so-called «bath» — specific sites are formed on the potentiometric titration graph, characterizing the components ratio in which stable complexes are formed in the system. Stability of pH over some range of values indicates the formation of a relatively strong compound, the composition of which corresponds to the ratio of the volume of the titrated salt solution and titrant [8–10].

By the second method the number of available products in the solution of hydrolytic cleavage of initial ortho- and di-form phosphates are determined. Considering that the jump of the titration in such systems is very negligible and to fix it accurately on a regular pH dependence of titrant volume graph with required accuracy is very difficult, we used the method of constructing differentiated titration curve in the coordinates  $\Delta pH/\Delta V$  calculating the required data by the formula

$$\frac{\Delta pH}{\Delta V} = \frac{pH_2 - pH_1}{V_2 - V_1}.$$

### Results and discussion

Figures 1 and 2 show the graphics results of photometric studies based on the  $Ni^{2+} - P_3O_9^{3-}$  model system;

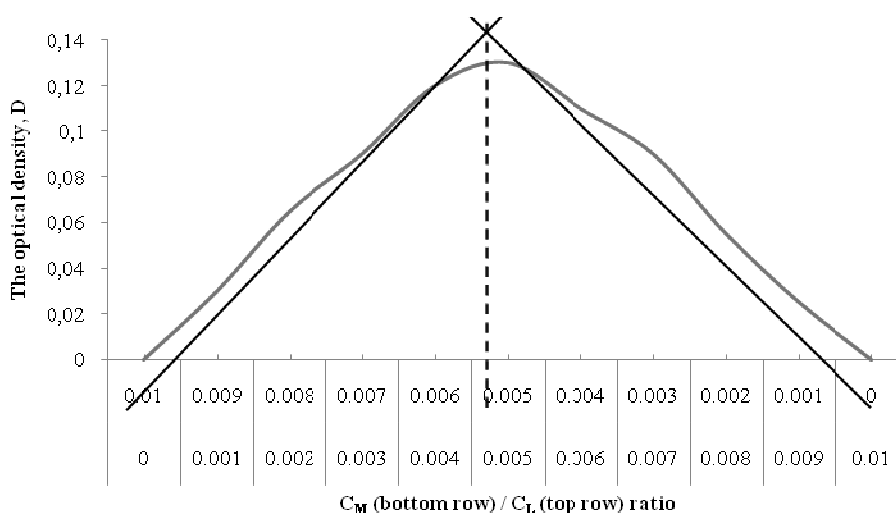


Figure 1. Photometric study of the  $Ni^{2+} - P_3O_9^{3-}$  model system by the method of isomolar series

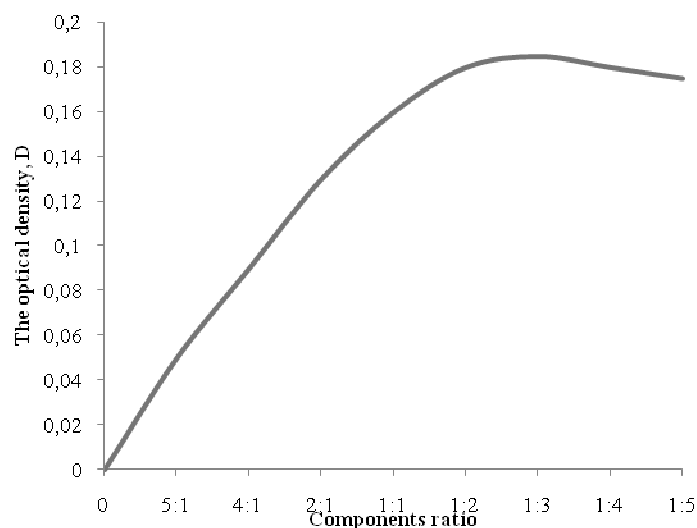


Figure 2. The photometric study of the  $Ni^{2+} - P_3O_9^{3-}$  model system by the method of molar ratios

Both methods gave similar results — in the system a stable complex with a ratio of 1:1 is formed. An analysis of all systems under study was carried out similarly. By results we obtained the following data about the composition of complex compounds (Tables 1 and 2).

Table 1

**Composition of the complex compounds in model systems by the method of isomolar series**

|                  | C3P  | C4P  | C6P  |
|------------------|--|--|--|
| Mn <sup>2+</sup> | MnP <sub>3</sub> O <sub>9</sub> <sup>-</sup> | MnP <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>2-</sup> | MnP <sub>6</sub> O <sub>18</sub> <sup>4-</sup> |
| Fe <sup>2+</sup> | FeP <sub>3</sub> O <sub>9</sub> <sup>-</sup> | FeP <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>2-</sup> | FeP <sub>6</sub> O <sub>18</sub> <sup>4-</sup> |
| Co <sup>2+</sup> | CoP <sub>3</sub> O <sub>9</sub> <sup>-</sup> | CoP <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>2-</sup> | CoP <sub>6</sub> O <sub>18</sub> <sup>4-</sup> |
| Ni <sup>2+</sup> | NiP <sub>3</sub> O <sub>9</sub> <sup>-</sup> | NiP <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>2-</sup> | NiP <sub>6</sub> O <sub>18</sub> <sup>4-</sup> |
| Cu <sup>2+</sup> | CuP <sub>3</sub> O <sub>9</sub> <sup>-</sup> | CuP <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>2-</sup> | CuP <sub>6</sub> O <sub>18</sub> <sup>4-</sup> |
| Zn <sup>2+</sup> | ZnP <sub>3</sub> O <sub>9</sub> <sup>-</sup> | ZnP <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>2-</sup> | ZnP <sub>6</sub> O <sub>18</sub> <sup>4-</sup> |
| Al <sup>3+</sup> | AlP <sub>3</sub> O <sub>9</sub> <sup>0</sup> | AlP <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>-</sup>  | Al <sub>2</sub> P <sub>6</sub> O <sub>18</sub> |
| Cr <sup>3+</sup> | CrP <sub>3</sub> O <sub>9</sub> <sup>0</sup> | CrP <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>-</sup>  | Cr <sub>2</sub> P <sub>6</sub> O <sub>18</sub> |
| Fe <sup>3+</sup> | FeP <sub>3</sub> O <sub>9</sub> <sup>0</sup> | FeP <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>-</sup>  | Fe <sub>2</sub> P <sub>6</sub> O <sub>18</sub> |

Table 2

**Composition of the complex compounds in model systems by the method of mole ratios**

|                  | C3P  | C4P  | C6P  |
|------------------|--|--|--|
| Mn <sup>2+</sup> | MnP <sub>3</sub> O <sub>9</sub> <sup>-</sup> | MnP <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>2-</sup> | MnP <sub>6</sub> O <sub>18</sub> <sup>4-</sup> |
| Fe <sup>2+</sup> | FeP <sub>3</sub> O <sub>9</sub> <sup>-</sup> | FeP <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>2-</sup> | FeP <sub>6</sub> O <sub>18</sub> <sup>4-</sup> |
| Co <sup>2+</sup> | CoP <sub>3</sub> O <sub>9</sub> <sup>-</sup> | CoP <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>2-</sup> | CoP <sub>6</sub> O <sub>18</sub> <sup>4-</sup> |
| Ni <sup>2+</sup> | NiP <sub>3</sub> O <sub>9</sub> <sup>-</sup> | NiP <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>2-</sup> | NiP <sub>6</sub> O <sub>18</sub> <sup>4-</sup> |
| Cu <sup>2+</sup> | CuP <sub>3</sub> O <sub>9</sub> <sup>-</sup> | CuP <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>2-</sup> | CuP <sub>6</sub> O <sub>18</sub> <sup>4-</sup> |
| Zn <sup>2+</sup> | ZnP <sub>3</sub> O <sub>9</sub> <sup>-</sup> | ZnP <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>2-</sup> | ZnP <sub>6</sub> O <sub>18</sub> <sup>4-</sup> |
| Al <sup>3+</sup> | AlP <sub>3</sub> O <sub>9</sub> <sup>0</sup> | AlP <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>-</sup>  | Al <sub>2</sub> P <sub>6</sub> O <sub>18</sub> |
| Cr <sup>3+</sup> | CrP <sub>3</sub> O <sub>9</sub> <sup>0</sup> | CrP <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>-</sup>  | Cr <sub>2</sub> P <sub>6</sub> O <sub>18</sub> |
| Fe <sup>3+</sup> | FeP <sub>3</sub> O <sub>9</sub> <sup>0</sup> | FeP <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>-</sup>  | Fe <sub>2</sub> P <sub>6</sub> O <sub>18</sub> |

In all systems for cyclo-triphosphate and cyclo-tetraphosphate the formation of most stable complex compounds at a ratio of 1:1 is characteristic, and in case for cyclo-hexaphosphate with trivalent cations complexes in a ratio of 2:1 dominate. But in some parts of graphics of dependences there are ill-defined peaks corresponding to complexes of different composition, particularly for systems with cyclo-tetraphosphate.

All systems are additionally subjected to spectrophotometric analysis in the wavelength range of 200–1000 nm determine the presence of interaction of initial components. The absence of absorption in this range indicating that the reacted substances completely changed their composition, and in most cases the region of absorption of formed products, in contrast to the spectra of the initial materials, extend beyond the study area.

The results of potentiometric studies are as follows.

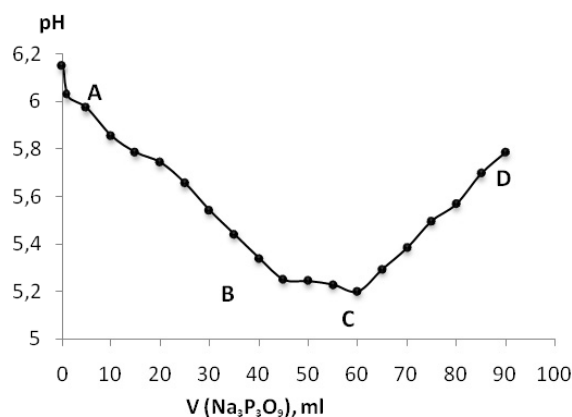


Figure 3. The titration curve of a nickel salt with cyclo-triphosphate solution

Figure 3 shows that a gradual addition of cyclo-triphosphate solution to a solution of a nickel salt initially leads to a decrease in pH. In this case, the solution contains an excess of metal ions which promote the formation of complex compounds in the components ratio closer to 1:1. In aqueous solution of cyclophosphates, alkali metal atoms are replaced by cation of hydrogen, which is subsequently displaced by the cation of metal-modifier, and this is due to decrease in pH in the segment AB. When the ratio is close to 1:1 may form compounds having buffer properties. As a result, the segment BC is formed in the curve. Further increases in the molar ratio of metal and cyclophosphate leads the increase of pH due to excess of phosphate [11, 12].

Similar curves observed for all the systems under study.

In order to determine the qualitative composition obtained cyclophosphate complexes were titrated with sodium hydroxide solution (Fig. 4).

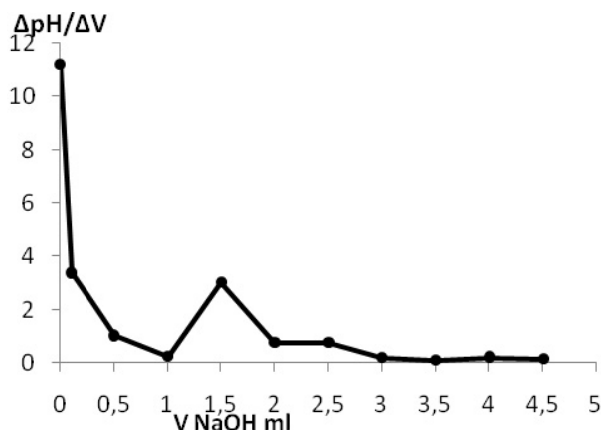


Figure 4. The titration curve of the Ni – P<sub>3</sub>O<sub>9</sub><sup>3-</sup> = 1:1 system with 0.1 mol/L NaOH solution

The presence of a few equivalence points on most titration curves confirms the presence of complexes with a components ratio of 1:1 in systems, but the volume of consumable alkali solution differs, due to various quantitative ratio of products of the hydrolytic cleavage and residue of initial phosphates. The quantitative ratio of products of hydrolytic cleavage depends on the nature of the reacting substances.

The results of potentiometric studies allows to complement data on the composition of model systems obtained by optical methods.

So for systems with cyclo-tetraphosphates and divalent cations in addition to previously identified, according to the results of photometric studies, complexes with composition of 1:1, revealed the formation of weakly stable neutral compounds at components ratio of 2:1. In the case of cyclo-hexaphosphate most stable complexes are formed with trivalent cations at a ratio of 1:1, and at a ratio of 2:1 weakly stable compounds are also formed (Table 3).

Table 3

**The most stable forms of the complex compounds in model systems according to the potentiometric studies**

|                  | C3P  | C4P  | C6P   |
|------------------|--|--|---|
| Mn <sup>2+</sup> | MnP <sub>3</sub> O <sub>9</sub> <sup>-</sup> | MnP <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>2-</sup> Mn <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>0</sup> | MnP <sub>6</sub> O <sub>18</sub> <sup>4-</sup>  |
| Fe <sup>2+</sup> | FeP <sub>3</sub> O <sub>9</sub> <sup>-</sup> | FeP <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>2-</sup> Fe <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>0</sup> | FeP <sub>6</sub> O <sub>18</sub> <sup>4-</sup>  |
| Co <sup>2+</sup> | CoP <sub>3</sub> O <sub>9</sub> <sup>-</sup> | CoP <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>2-</sup> Co <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>0</sup> | CoP <sub>6</sub> O <sub>18</sub> <sup>4-</sup>  |
| Ni <sup>2+</sup> | NiP <sub>3</sub> O <sub>9</sub> <sup>-</sup> | NiP <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>2-</sup> Ni <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>0</sup> | NiP <sub>6</sub> O <sub>18</sub> <sup>4-</sup>  |
| Cu <sup>2+</sup> | CuP <sub>3</sub> O <sub>9</sub> <sup>-</sup> | CuP <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>2-</sup> Cu <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>0</sup> | CuP <sub>6</sub> O <sub>18</sub> <sup>4-</sup>  |
| Zn <sup>2+</sup> | ZnP <sub>3</sub> O <sub>9</sub> <sup>-</sup> | ZnP <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>2-</sup> Zn <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>0</sup> | ZnP <sub>6</sub> O <sub>18</sub> <sup>4-</sup>  |
| Al <sup>3+</sup> | AlP <sub>3</sub> O <sub>9</sub> <sup>0</sup> | AlP <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>-</sup>  | AlP <sub>6</sub> O <sub>18</sub> <sup>3-</sup> Al <sub>2</sub> P <sub>6</sub> O <sub>18</sub> |
| Cr <sup>3+</sup> | CrP <sub>3</sub> O <sub>9</sub> <sup>0</sup> | CrP <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>-</sup>  | CrP <sub>6</sub> O <sub>18</sub> <sup>3-</sup> Cr <sub>2</sub> P <sub>6</sub> O <sub>18</sub> |
| Fe <sup>3+</sup> | FeP <sub>3</sub> O <sub>9</sub> <sup>0</sup> | FeP <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>-</sup>  | FeP <sub>6</sub> O <sub>18</sub> <sup>3-</sup> Fe <sub>2</sub> P <sub>6</sub> O <sub>18</sub> |

Interpretation of the data of potentiometric studies is reduced that regardless of the nature of the cation-modifier for cyclo-triphosphate there is a tendency to form complex compounds with components ratio of

1:1. For cyclo-tetra- and cyclo-hexaphosphate are characterized by two types of relatively stable compounds: the most stable at a components ratio of 1:1 and weakly stable at a components ratio of 2:1.

On the basis of potentiometric data calculated constants for the instability of complex compounds, the dependence of their value on the nature of the cation-modifier and cyclophosphate for 1:1 ratio is illustrated in Figure 5.

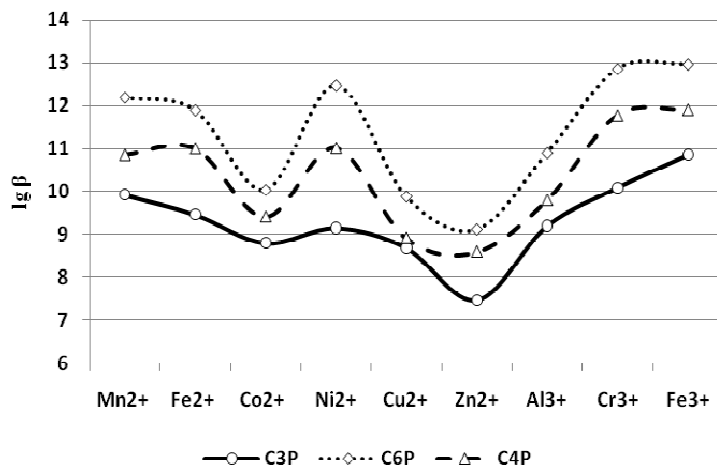


Figure 5. Dependence of the stability constants ( $\lg\beta$ ) for complex compounds at a ratio of 1:1, depending on the nature of the cation — modifier and cyclophosphate

A comparison of the stability constants indicates the growing strength of the complex compounds in the transition from cyclo-tri- to cyclo-hexaphosphates, which is consistent with previous data. Among metals the strength of compounds (for all cyclophosphates) increases in the order  $Zn^{2+} - Cu^{2+} - Co^{2+} - Al^{3+} - Fe^{2+} - Mn^{2+} - Ni^{2+} - Cr^{3+} - Fe^{3+}$ . This is due to the fact that increasing ionic radius leads to a weakening in the hydrolytic cleavage and an increase in the complexation. However, in the case of zinc, on the other hand, a formation of a less stable complex is seen, that is apparently due to the manifestation of an additional effect of polarization in 18-electron ion.

According to the Usanovich's theory the most acidic function will have zinc ions and they are soft acids according to the HSAB. Therefore, the interaction with a hard base (cyclophosphate-ion) is less preferred and in this case unstable hydrolyzable products are formed. The nature of obtained dependence corresponds to the chemical behavior of elements of the sub-groups.

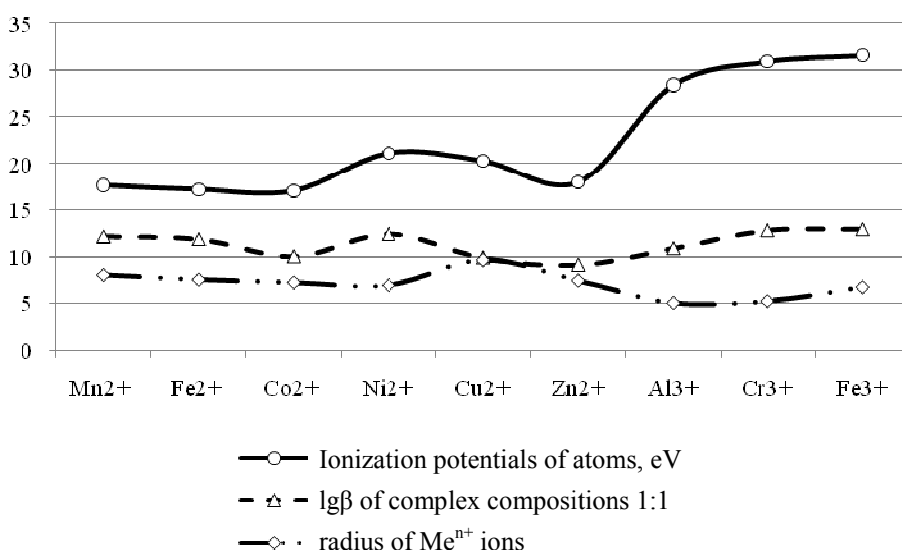


Figure 6. The correlation dependence  $\lg\beta$  of complex compounds on change of the ionization potential and the ionic radii of metal-modifiers

The curves in Figure 6 show a regular change in the stability constants in the range of  $Zn^{2+} - Cu^{2+} - Co^{2+} - Al^{3+} - Fe^{2+} - Mn^{2+} - Ni^{2+} - Cr^{3+} - Fe^{3+}$  by increasing the ionization potentials and the corresponding decrease in ionic radii. Such a sequence of changes in the stability constants is in good agreement with the provisions of HSAB theory, Usanovich's and positions of the classical theory of Inorganic Chemistry.

Change in complexing ability of cyclophosphate is associated with the change in nature of the P–O bond, in big cycles approaching to the bond character in chained phosphates and removing voltage, existing in small rings. Cyclic phosphate anions with small size have a relatively high charges and their metal complexes are much less durable, that is explained by low mobility and difficult accessibility of the functional groups for interaction with cation-modifiers. As a result, by transition to the big cycles the complexing ability increases dramatically.

### Conclusions

By results of the research, the composition of the most stable complex compounds formed in these systems, was set with sufficient accuracy.

The sequence of changes in the stability of cyclophosphate complexes is analogous to the change in the stability of diphosphates in water, which is obviously related to their structure and the prevalence of diphosphate-ion as the main product of the hydrolytic cleavage of the initial compounds. The above range of influence of cation-modifiers is related with change of the second ionization potentials of metals, which affects the reduction of their acidic properties, reduction of compound strength and strengthening the hydrolytic processes. Increasing the strength of complex compounds in the transition from cyclo-tri- to cyclo-hexaphosphates is related with increasing charge and mobility of the individual fragments of cyclo-hexaphosphate anion due to removing voltage, whereby the latter becomes more hydrolytically stable.

### References

- 1 Melnikova R., Pechkov B.B., Dzuba E.D., Malashonok I.E. Condensed phosphates. — Moscow: Nauka, 1985. — 240 p.
- 2 Corbridge D.E.C. The structural chemistry of phosphates // Bull. soc. fr. miner. et. cristallog. — 1971. — Vol. 94, No. 1. — P. 271–299.
- 3 Zhdanov U.F. Chemistry and technology of polyformings. — Moscow: Khimiya, 1979. — 240 p.
- 4 Lazarov A.B., Kubasova L.B., Chudinova N.N. Receipts and researches and phosphates of alkaline metals. — 1982. — Vol. 18, No. 9. — P. 127–131.
- 5 Kukushkin U.N. Chemistry of coordinated compounds. — Moscow: Vysshaya shkola, 1985. — 544 p.
- 6 André Durif. The development of cyclophosphate crystal chemistry // Solid State Sciences. — 2005. — Vol. 7, Iss. 6. — P. 760–766.
- 7 Pearson R. Hard and soft acids and grounds // Successes of chemistry. — 1974. — Vol. 15, No. 7. — P. 1259–1271.
- 8 Tananayev I.B., Lavrov A.B., Chudinova N.N. Research of phosphates. — 1988. — Vol. 33, No. 5. — P. 2041–2048.
- 9 Kuanysh G.C., Makasheva G.R., Kamalova G.G., Niyazbekova A.B. Complex formation of salts of some d-elements with diphosphate anion // Bull. of KazNU. — 1999. — No. 13. — P. 71–73.
- 10 Narayana N., Maria Rao, Gómez-García R., Kornberg A. Inorganic Polyphosphate: Essential for Growth and Survival // Annual Review of Biochemistry. — 2009. — Vol. 78. — P. 605–647.
- 11 Karapetov M.Kh., Drakin C.I. General and Inorganic Chemistry. — Moscow: Khimiya, 1981. — 428 p.
- 12 Genichiro Kura. Hydrolysis reaction of inorganic cyclophosphates at various acid strengths // Polyhedron. — 1987. — Vol. 6, Iss. 3. — P. 531–533.

А.Е.Нариманова, А.Б.Ниязбекова, Н.В.Акатьев, Т.А.Шакиров, Н.Х.Аймурзина

## Циклофосфат металл жүйесіндегі комплекс түзуді физика-химиялық әдіспен зерттеу

Циклофосфат-модификатор жүйесінде потенциометрлік және фотометрлік зерттеу жүргізілді. Кешенді қосылыстардың жүйесінде салыстырмалы тұрақтылық көрсетілді. Берілген көзқарас — классикалық бейорганикалық химияның нәтижесі, қатты және жұмсақ кышкылдың, Пирсонның негізі мен Усановичтың қағидасы бойынша түсіндірілді.

А.Е.Нариманова, А.Б.Ниязбекова, Н.В.Акатьев, Т.А.Шакиров, Н.Х.Аймурзина

## **Исследование комплексообразования в системах циклофосфат – металл физико-химическими методами**

Проведены потенциметрические и фотометрические исследования систем циклофосфат – модификатор. Установлены составы образующихся в системах комплексных соединений, показана их относительная устойчивость. Даны объяснения полученных результатов с точки зрения классической неорганической химии, теории жестких и мягких кислот и оснований Пирсона и теории Усановича.

Б.К.Касенов<sup>1</sup>, Ш.К.Амерханова<sup>2</sup>, М.О.Туртубаева<sup>2</sup>, Ш.Б.Касенова<sup>1</sup>, Р.Н.Николов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева, Караганда;

<sup>2</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;

<sup>3</sup>Химико-технологический и металлургический университет, София, Болгария  
(E-mail: kasenov1946@mail.ru)

## Синтез, рентгенографическое исследование и электроаналитические свойства кобальто-манганитов $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$ ( $\text{M}^{\text{II}}$ — Mg, Ca, Sr, Ba)

Методом керамической технологии из оксидов лантана, кобальта (II), марганца (III) и карбонатов щелочноземельных металлов синтезированы новые кобальто-манганиты  $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  — Mg, Ca, Sr, Ba). Методом РФА было установлено, что они кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решетки:  $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$  —  $a = 16,761 \pm 0,062 \text{ \AA}$ ,  $V^0 = 4708,69 \pm 0,019 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}} = 787,78 \pm 0,03 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}} = 5,78$ ,  $\rho_{\text{пикн.}} = 5,84 \pm 0,10 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$  —  $a = 16,650 \pm 0,026 \text{ \AA}$ ,  $V^0 = 4609,11 \pm 0,06 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}} = 768,19 \pm 0,01 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}} = 5,63$ ,  $\rho_{\text{пикн.}} = 5,56 \pm 0,10 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{LaSr}_2\text{CoMnO}_6$  —  $a = 16,711 \pm 0,034 \text{ \AA}$ ,  $V^0 = 4666,59 \pm 0,09 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}} = 777,77 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}} = 6,44$ ,  $\rho_{\text{пикн.}} = 6,37 \pm 0,11 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{LaBa}_2\text{CoMnO}_6$  —  $a = 16,840 \pm 0,030 \text{ \AA}$ ,  $V^0 = 4775,58 \pm 0,09 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}} = 795,3 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}} = 7,09$ ,  $\rho_{\text{пикн.}} = 6,95 \pm 0,09 \text{ г/см}^3$ . Созданы новые индикаторные электроды на основе угольной пасты, модифицированной кобальто-манганитами состава  $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  — Mg, Ca, Sr, Ba). Определены основные электродные характеристики (крутизна электродной функции, коэффициент селективности и время отклика) угольно-пастовых ионоселективных электродов.

*Ключевые слова:* кобальт, манганит, синтез, рентгенография, индицирование, электроаналитическая химия, угольно-пастовые электроды.

### Введение

На протяжении ряда последних лет на развитие физики твердого тела серьезное влияние оказывали исследования в области высокотемпературной сверхпроводимости. Перспективными материалами для эффективной высокотемпературной термо-, электроконверсии на воздухе являются оксиды, характеризующиеся, наряду с высокой термоэлектрической добротностью, высокой термической и химической стабильностью.

Среди оксидов со смешанной валентностью  $3d$ -ионов манганиты и кобальтиты со структурой перовскита обладают сходными магнитными свойствами. Кобальтиты являются перспективными материалами в создании высокоэффективных чистых оксидных источников питания, катализаторов, кислородных мембран, термоэлектрических преобразователей и запоминающих устройств.

Замещение ионов лантана на щелочноземельный ион приводит к ферромагнетизму и металлической проводимости в обоих типах оксидов. Манганиты и кобальтиты редкоземельных ионов проявляют эффект гигантского магнитосопротивления при метамагнитных фазовых превращениях [1].

Поиск и синтезирование новых соединений на основе кобальтитов и манганитов и изучение их свойств являются важной задачей как для фундаментальных исследований, так и с точки зрения их практического использования.

### Результаты и их обсуждение

Керамические образцы конечного состава  $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  — Mg, Ca, Sr, Ba) были изготовлены по стандартной твердофазной технологии. Исходные вещества: порошки  $\text{La}_2\text{O}_3$  (марки «ос.ч»),  $\text{CoO}$  («х.ч»), карбонаты щелочноземельных металлов («х.ч») смешивали в стехиометрическом соотношении. Подготовленные образцы перетирались в агатовой ступке, после чего помещались в алундовый тигель и выдерживались в печи «SNOL» при температурах  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\tau \approx 12 \text{ ч}$ ), при температуре  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\tau \approx 10 \text{ ч}$ ),  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\tau \approx 14 \text{ ч}$ ),  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\tau \approx 8 \text{ ч}$ ),  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\tau \approx 10 \text{ ч}$ ) с перемешиваниями и перетираниями. Для получения устойчивой при низкой температуре равновесной фазы проводили отжиг при  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 20 ч.

Образование равновесного состава синтезируемых соединений контролировалось методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-2.0. Пикнометрическую плотность кобальто-манганитов определяли по методике [2]. В качестве индифферентной жидкости использовали толуол.



Рентгенограммы синтезированных кобальто-манганитов индцировали аналитическим методом [3]. Результаты индцирования представлены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

**Индцирование рентгенограммы кобальто-манганитов  $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  — Mg, Ca, Sr, Ba)**

| $J/J_0$   | $d, \text{Å}$ | $10^4/d^2_{\text{эксп.}}$ | $hkl$   | $10^4/d^2_{\text{выч.}}$ |
|---|---------------|---------------------------|---------|--------------------------|
| <b><math>\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6</math></b> |               |                           |         |                          |
| 17  | 3,848         | 675,3                     | 331     | 675,3                    |
| 100   | 2,729         | 1343                      | 611     | 1351                     |
| 8   | 2,486         | 1618                      | 631     | 1635                     |
| 7   | 2,421         | 1706                      | 444     | 1706                     |
| 20  | 2,231         | 2009                      | 544     | 2026                     |
| 25  | 2,098         | 2272                      | 800     | 2275                     |
| 35  | 1,932         | 2679                      | 555     | 2666                     |
| 7   | 1,727         | 3353                      | 763     | 3341                     |
| 25  | 1,580         | 4006                      | 870     | 4016                     |
| 14  | 1,487         | 4523                      | 880     | 4549                     |
| 13  | 1,370         | 5328                      | 10.5.5. | 5331                     |
| 14  | 1,228         | 6631                      | 995     | 6646                     |
| <b><math>\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6</math></b> |               |                           |         |                          |
| 6   | 3,820         | 685,3                     | 331     | 685,3                    |
| 7   | 2,770         | 1303                      | 442     | 1298                     |
| 100   | 2,702         | 1370                      | 611     | 1371                     |
| 9   | 2,623         | 1454                      | 620     | 1443                     |
| 6   | 2,384         | 1760                      | 700     | 1767                     |
| 17  | 2,201         | 2064                      | 722     | 2056                     |
| 36  | 1,910         | 2741                      | 662     | 2741                     |
| 30  | 1,559         | 4114                      | 774     | 4112                     |
| 14  | 1,351         | 5479                      | 10.6.4. | 5482                     |
| <b><math>\text{LaSr}_2\text{CoMnO}_6</math></b> |               |                           |         |                          |
| 6   | 3,834         | 680,3                     | 331     | 680,3                    |
| 7   | 3,649         | 751,0                     | 421     | 751,9                    |
| 8   | 3,124         | 1025                      | 432     | 1038                     |
| 6   | 3,027         | 1091                      | 521     | 1074                     |
| 42  | 2,818         | 1259                      | 531     | 1253                     |
| 100   | 2,715         | 1357                      | 611     | 1361                     |
| 15  | 2,216         | 2037                      | 722     | 2041                     |
| 10  | 2,087         | 2296                      | 800     | 2291                     |
| 19  | 2,042         | 2398                      | 733     | 2399                     |
| 38  | 1,916         | 2724                      | 662     | 2721                     |
| 4   | 1,690         | 3501                      | 770     | 3509                     |
| 24  | 1,568         | 4067                      | 855     | 4082                     |
| 7   | 1,407         | 5051                      | 11.4.2. | 5046                     |
| 15  | 1,355         | 5447                      | 10.6.4. | 5442                     |
| 12  | 1,212         | 6807                      | 10.9.3. | 6803                     |
| <b><math>\text{LaBa}_2\text{CoMnO}_6</math></b> |               |                           |         |                          |
| 17  | 3,862         | 670,5                     | 331     | 670,5                    |
| 26  | 3,381         | 874,8                     | 430     | 882,2                    |
| 24  | 3,115         | 1031                      | 432     | 1023                     |
| 14  | 2,977         | 1128                      | 440     | 1129                     |
| 100   | 2,735         | 1337                      | 611     | 1341                     |
| 17  | 2,231         | 2009                      | 722     | 2011                     |
| 21  | 2,154         | 2155                      | 643     | 2153                     |
| 36  | 1,937         | 2665                      | 662     | 2682                     |
| 28  | 1,580         | 4006                      | 855     | 4023                     |
| 12  | 1,224         | 6675                      | 11.8.2. | 6670                     |

Удовлетворительная согласованность опытных и расчетных значений  $10^4/d^2$ , рентгеновских и пикнометрических плотностей [2] показывает корректность результатов индирования. Установлено, что соединения кристаллизуются в кубической сингонии, параметры их решеток приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Рентгенографические характеристики кобальто-манганитов  $\text{LaM}^{\text{II}}_2\text{CoMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}} — \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ )

| Соединения                    | Параметры решетки, Å | Z | $V^0, \text{Å}^3$ | $V^0_{\text{эл.яч.}}, \text{Å}^3$ | Плотность, г/см <sup>3</sup> |                       |
|-------------------------------|----------------------|---|-------------------|-----------------------------------|------------------------------|-----------------------|
|                               |                      |   |                   |                                   | $\rho_{\text{рент.}}$        | $\rho_{\text{пикн.}}$ |
| $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$ | 16,761±0,062         | 6 | 4708,69±0,19      | 784,78±0,03                       | 5,78                         | 5,84±0,10             |
| $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$ | 16,650±0,026         | 6 | 4609,11±0,06      | 768,19±0,01                       | 5,63                         | 5,56±0,10             |
| $\text{LaSr}_2\text{CoMnO}_6$ | 16,711±0,034         | 6 | 4666,59±0,09      | 777,77±0,02                       | 6,44                         | 6,37±0,11             |
| $\text{LaBa}_2\text{CoMnO}_6$ | 16,840±0,030         | 6 | 4775,58±0,09      | 795,93±0,02                       | 7,09                         | 6,95±0,09             |

*Прямая потенциометрия.* Основными характеристиками ионоселективного электрода (ИСЭ) являются электродная функция, селективность и время отклика. Электродные характеристики датчиков в растворах ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  при постоянной ионной силе 0,1 приведены в таблице 3.

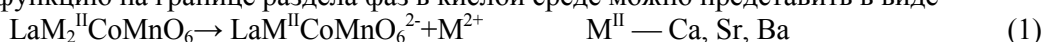
Т а б л и ц а 3

Электродные характеристики электродов в калибровочных измерениях (фоновый электролит  $\text{NaNO}_3$ ,  $I = 0,1 \text{ M}$ )

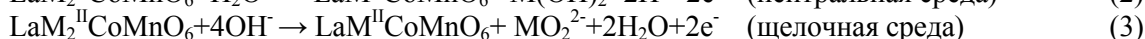
| Определяемый ион $\text{M}^{2+}$ | $S$ (мВ/рМе) | Нижний предел обнаружения, моль/л | Рабочий интервал рН | Время отклика, мин | $K_{\text{M}^{2+}/\text{Cu}^{2+}}^{\text{ном}}$ |
|----------------------------------|--------------|-----------------------------------|---------------------|--------------------|---|
| $\text{LaBa}_2\text{CoMnO}_6$    |              |                                   |                     |                    |   |
| $\text{Co}^{2+}$                 | 21,00±1,00   | $1 \cdot 10^{-5}$                 | 3–6                 | 0,5–1,5            | $4,99 \cdot 10^{-6}$                            |
| $\text{Mn}^{2+}$                 | 24,00±1,12   | $1 \cdot 10^{-6}$                 | 3–6                 | 0,5–1,5            | $1,58 \cdot 10^{-5}$                            |
| $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$    |              |                                   |                     |                    |   |
| $\text{Co}^{2+}$                 | 5,23±1,41    | $1 \cdot 10^{-6}$                 | 3–6                 | 0,5–1,5            | $3,87 \cdot 10^{-6}$                            |
| $\text{Mn}^{2+}$                 | 1,79±1,13    | $1 \cdot 10^{-5}$                 | 3–6                 | 0,5–1,5            | $2,03 \cdot 10^{-4}$                            |
| $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$    |              |                                   |                     |                    |   |
| $\text{Co}^{2+}$                 | 20±5,54      | $1 \cdot 10^{-5}$                 | 0,5–4,5             | 0,5–1,5            | $6,55 \cdot 10^{-6}$                            |
| $\text{Mn}^{2+}$                 | 18±5,21      | $1 \cdot 10^{-4}$                 | 3–7                 | 0,5–1,5            | $4,64 \cdot 10^{-6}$                            |
| $\text{LaSr}_2\text{CoMnO}_6$    |              |                                   |                     |                    |   |
| $\text{Sr}^{2+}$                 | 32±3,21      | $1 \cdot 10^{-6}$                 | 2–7                 | 0,5–1,5            | $7,25 \cdot 10^{-7}$                            |
| $\text{Co}^{2+}$                 | 24±5,11      | $5 \cdot 10^{-4}$                 | 3–8                 | 0,5–1,5            | $3,38 \cdot 10^{-6}$                            |
| $\text{Mn}^{2+}$                 | 20±5,47      | $1 \cdot 10^{-5}$                 | 3–7                 | 0,5–1,5            | $6,54 \cdot 10^{-6}$                            |

Линейная область электродной функции электрода  $\text{LaSr}_2\text{CoMnO}_6$  находится в области  $10^{-3}$ – $10^{-6}$  моль/л для ионов  $\text{Sr}^{2+}$ , нижняя граница определяемых содержаний —  $10^{-6}$  моль/л; для электродов  $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$  и  $\text{LaBa}_2\text{CoMnO}_6$  —  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  моль/л, для электродов  $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$  —  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  моль/л. Величины крутизны электродной функции показывают количество электронов, участвующих в ионном обмене, и чем ближе крутизна электродной функции к нернстовскому наклону для данного иона, тем выше вероятность протекания процессов переноса заряда на границе «электрод–раствор» с участием данной формы существования ионов в растворе. В случае всех 4 электродов видно, что при увеличении концентрации рабочего раствора растет электродный потенциал системы, т.е. электрод проявляет ионообменную функцию.

Электродную функцию на границе раздела фаз в кислой среде можно представить в виде



В нейтральной и щелочной средах в электродной реакции участвуют молекулы растворителя и гидроксид-ионы

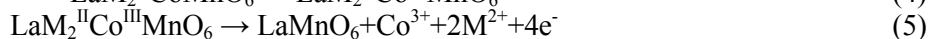
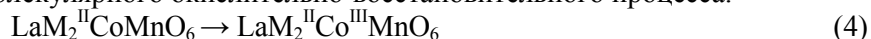


Из данных по коэффициентам селективности видно, что электрод на основе  $\text{LaSr}_2\text{CoMnO}_6$  проявляет ионообменную функцию по отношению к ионам  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , причем максимальная селективность достигается для ионов стронция, что на 5 порядков выше, чем для датчика, описанного в [4].

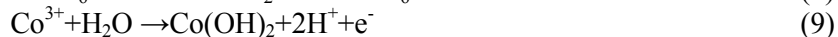
Необходимо отметить тот факт, что линейность электродной функции является условием применимости индикаторного электрода в прямой потенциометрии. В случае потенциометрического титрования линейность зависимости ( $E-pC$ ) при постоянной ионной силе не является обязательной.

Также исследована возможность использования угольно-пастовых электродов (УПЭ) на основе кобальто-манганита стронция в определении ионов стронция. В литературе известны электродные системы, использующиеся для определения ионов стронция в растворах [5, 6] методом прямой потенциометрии, в этих случаях крутизна электродной функции составляет 29,4 и 29,0 мВ/рМе, тогда как в нашем случае  $32 \pm 3$  мВ/рМе.

Установлено, что электрод, содержащий  $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$ , обладает достаточно высокой селективностью к ионам  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , который можно использовать как индикаторный в потенциометрическом титровании с участием ионов кобальта (II). Согласно значениям крутизны электродной функции в данном случае имеет место трехэлектронный процесс обмена ионов, т.е. с участием иона кобальта (III) — продукта внутримолекулярного окислительно-восстановительного процесса:



Тогда как в случае ионов марганца (II):



Из таблицы 3 видно, что наклоном электродной функции 24 мВ/рМе обладает электрод, активное вещество которого представлено  $\text{LaBa}_2\text{CoMnO}_6$ , аналогично представленным выше реакциям (4–9).

Величины крутизны электродной функции для УПЭ, содержащего  $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$ , имеют очень низкие значения, что не позволяет установить природу ионообменной функции для ионов кобальта (II) и марганца (II).

Это, по-видимому, связано с такими электрофизическими свойствами полупроводников, как электрическая емкость, электрическая проводимость, которые в свою очередь определяют специфику процессов переноса заряженных частиц в кристаллической решетке минерала (тип носителей заряда, концентрация носителей заряда и др.). Согласно значениям электрического сопротивления ( $R$ ) [7], можно предположить, что в случае электрода  $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$  преобладает  $n$ -тип проводимости; для остальных электродов  $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  — Ca, Sr, Ba) характерен  $p$ -тип проводимости.

Наилучшими электрохимическими характеристиками среди изученных ИСЭ на основе сложно-оксидных материалов обладают электроды с электродноактивным веществом из  $\text{LaSr}_2\text{CoMnO}_6$  (для ионов  $\text{Sr}^{2+}$ , двухэлектронный процесс) и  $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$  (для ионов  $\text{Co}^{2+}$ , трехэлектронный процесс), для которых установлен более широкий интервал линейности основной электродной функции.

Экспрессность метода анализа определяется временем отклика электрода (время, необходимое для установления равновесного потенциала электрода), именно эта характеристика показывает возможность использования ИСЭ в химическом анализе. В нашем случае время установления постоянного значения потенциала для мембран, изготовленных из кобальто-манганитов, составляет 0,5–1,5 мин. По-видимому, это связано с особенностями структуры кобальто-манганитов, характеризующейся наличием три-, тетра- и пентагональных межкатоэдрических пустот, способствующих быстрым обменным процессам на границе «мембрана – раствор». Значит, химический анализ с использованием ИСЭ на основе кобальто-манганитов обладает достаточной экспрессностью.

Результаты определения ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  для изучаемых электродов свидетельствуют о возможности определения на уровне не ниже  $10^{-4}$  моль/л.

Следующей немаловажной количественной характеристикой электрода, определяющей его работоспособность в реальных условиях химического анализа, является коэффициент селективности. Значение коэффициента селективности показывает, насколько электрод селективен по отношению к основным потенциалопределяющим ионам в присутствии посторонних ионов. В таблице 1 представлены величины коэффициентов селективности по отношению к ионам  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ .

В связи с полученными экспериментальными данными прямой потенциометрии можно сделать вывод, что рассматриваемые угольно-пастовые электроды с электродноактивной добавкой кобальто-манганита можно использовать как индикаторные в потенциометрическом титровании с участием ионов кобальта (II).

## Заклучение

Таким образом, впервые методом керамической технологии из оксидов La (III), Co (II), Mn (III) и карбонатов щелочноземельных металлов синтезированы новые кобальто-манганиты состава  $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  — Mg, Ca, Sr, Ba). Определены тип сингонии, параметры элементарных ячеек, рентгеновские, пикнометрические плотности. Установлено, что соединения кристаллизуются в кубической сингонии.

На основе синтезированных кобальто-манганитов состава  $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  — Mg, Ca, Sr, Ba) сконструированы угольно-пастовые электроды с твердым контактом. Определены основные характеристики ИСЭ: коэффициенты селективности к ионам марганца (2+) и кобальта (2+), стронция (2+), время отклика (0,5–1,5 мин), рабочая область pH, крутизна и интервал линейности основной электродной функции. Показано, что угольно-пастовые электроды характеризуются удовлетворительной стабильностью стационарного потенциала при использовании в прямой потенциометрии.

## Список литературы

- 1 Третьяков Ю.Д., Брылев О.А. Новые поколения неорганических функциональных материалов // Журнал Российского хим. общества им. Д.И. Менделеева. — 2000. — Т. 45, № 4. — С. 10–16.
- 2 Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. — М.: Стандартгиз, 1959. — 191 с.
- 3 Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазный анализ. — М.: Изд-во МГУ, 1969. — 232 с.
- 4 Jain A.K., Gupta V.K., Raison J.R. Strontium (II)-Selective Potentiometric Sensor Based on Ester Derivative of 4-tert-butylcalix(8)arene in PVC Matrix // Sensors. — 2004. — No. 4. — P. 115–124.
- 5 Chandra S., Sharma K., Kumar A. Strontium (II) selective PVC membrane electrode based acetophenone semicarbazone (ACS) as an ionophore // Journal of Saudi Chemical Society. — 2014. — Vol. 18, No. 5. — P. 555–560.
- 6 Diaw P.A. et al. Determination of phenylurea pesticides by direct laser photo-induced fluorescence // Talanta. — 2013. — Vol. 116. — P. 569–574.
- 7 Kasenov B.K. et al. Heat capacities and thermodynamic functions of new cobalt manganites  $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}$ —Mg, Ca, Sr, Ba) in the 298.15–673 K temperature range // Russian Journal of Physical Chemistry A. — 2015. — Vol. 89, No. 6. — P. 941–946.

Б.К.Касенов, Ш.К.Эмерханова, М.О.Туртубаева, Ш.Б.Касенова, Р.Н.Николов

### $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$ ( $\text{M}^{\text{II}}$ — Mg, Ca, Sr, Ba) жаңа кобальт-манганиттерінің синтезі, рентгенографиялық зерттеуі және электроаналитикалық сипаттамалары

Керамикалық технология әдісімен лантан (III), кобальт (II), Mn (III) тотықтары мен сілтілік жер металдарының карбонаттарынан  $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  — Mg, Ca, Sr, Ba) кобальт-манганиттері синтезделініп алынды. Рентгенфазалық әдіспен кобальт-манганиттердің кубтық сингонияда кристалданатыны анықталып, келесідей тор көрсеткіштері алынды:  $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$  —  $a = 16,761 \pm 0,062 \text{ \AA}$ ,  $V^0 = 4708,69 \pm 0,019 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}} = 787,78 \pm 0,03 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}} = 5,78$ ,  $\rho_{\text{пикн.}} = 5,84 \pm 0,10 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$  —  $a = 16,650 \pm 0,026 \text{ \AA}$ ,  $V^0 = 4609,11 \pm 0,06 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}} = 768,19 \pm 0,01 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}} = 5,63$ ,  $\rho_{\text{пикн.}} = 5,56 \pm 0,10 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{LaSr}_2\text{CoMnO}_6$  —  $a = 16,711 \pm 0,034 \text{ \AA}$ ,  $V^0 = 4666,59 \pm 0,09 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}} = 777,77 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}} = 6,44$ ,  $\rho_{\text{пикн.}} = 6,37 \pm 0,11 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{LaBa}_2\text{CoMnO}_6$  —  $a = 16,840 \pm 0,030 \text{ \AA}$ ,  $V^0 = 4775,58 \pm 0,09 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}} = 795,3 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}} = 7,09$ ,  $\rho_{\text{пикн.}} = 6,95 \pm 0,09 \text{ г/см}^3$ . Көміртектік паста арқылы  $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  — Mg, Ca, Sr, Ba) кобальт манганиттері негізінде жаңа дисплей электродтары дайындалған. Көміртектік-иондық-селективті паста электродтарының негізгі сипаттамалары анықталған (электрод функцияның баурайы, селективті коэффициенті және жауап беру уақыты).

B.K.Kasenov, Sh.K.Amerkhanova, M.O.Turtubayeva, Sh.B.Kasenova, R.N.Nikolov

### Synthesis, X-ray studies and electroanalytical properties of cobalt-manganite $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$ ( $\text{M}^{\text{II}}$ — Mg, Ca, Sr, Ba)

Using ceramic technology, we synthesized cobalt manganites with the composition  $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  — Mg, Ca, Sr, Ba) from oxides of lanthanum (III), cobalt (II), manganese (III) and carbonate of alkali-earth metals. X-ray powder diffraction study and indexing established that the cobalt-manganites crystallize in the

cubic system with the following lattice parameters.  $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$  —  $a = 16,761 \pm 0,062 \text{ \AA}$ ,  $V^0 = 4708,69 \pm 0,019 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $V^0_{\text{el.cell}} = 787,78 \pm 0,03 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{x-ray}} = 5,78$ ,  $\rho_{\text{pycn.}} = 5,84 \pm 0,10 \text{ g/cm}^3$ ;  $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$  —  $a = 16,650 \pm 0,026 \text{ \AA}$ ,  $V^0 = 4609,11 \pm 0,06 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $V^0_{\text{el.cell}} = 768,19 \pm 0,01 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{x-ray}} = 5,63$ ,  $\rho_{\text{pycn.}} = 5,56 \pm 0,10 \text{ g/cm}^3$ ;  $\text{LaSr}_2\text{CoMnO}_6$  —  $a = 16,711 \pm 0,034 \text{ \AA}$ ,  $V^0 = 4666,59 \pm 0,09 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $V^0_{\text{el.cell}} = 777,77 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{x-ray}} = 6,44$ ,  $\rho_{\text{pycn.}} = 6,37 \pm 0,11 \text{ g/cm}^3$ ;  $\text{LaBa}_2\text{CoMnO}_6$  —  $a = 16,840 \pm 0,030 \text{ \AA}$ ,  $V^0 = 4775,58 \pm 0,09 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $V^0_{\text{el.cell}} = 795,3 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{x-ray}} = 7,09$ ,  $\rho_{\text{pycn.}} = 6,95 \pm 0,09 \text{ g/cm}^3$ . The new indicator electrodes through carbon paste modified cobalt-manganite  $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  — Mg, Ca, Sr, Ba) were created. The main characteristics of the electrode (the slope of the electrode function, selectivity factor and response time) of carbon-paste ion-selective electrodes were determined. It is seen that in the case of all four electrodes are showing an ion exchange function. It is shown that carbon-paste electrodes were characterized by satisfactory stability of stationary potential when used in direct potentiometry.

## References

- 1 Tretiakov Yu.D., Brylev O.A. *Russian Journal of D.I.Mendeleev Russian Chemical Society*, 2000, 45, 4, p. 10–16.
- 2 Kivilis S.S. *Techniques for measuring densities of liquids and solids*, Moscow: Standartgiz, 1959, 191 p.
- 3 Kovba L.M., Trunov V.K. *X-ray Powder Diffraction Analysis*, Moscow: Moscow State Univ. Publ., 1969, 232 p.
- 4 Jain A.K., Gupta V.K., Raison J.R. *Sensors*, 2004, 4, p.115–124.
- 5 Chandra S., Sharma K., Kumar A. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2014, 18, 5, p. 555–560.
- 6 Diaw P.A. et al. *Talanta*, 2013, 116, p. 569–574.
- 7 Kasenov B.K. et al. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2015, 89, 6, p. 941–946.

Z.B.Sakipova, K.A.Zhaparkulova, L.N.Ibragimova, M.K.Kamanova

*S.Asfendiyarov Kazakh National Medical University, Almaty  
(E-mail: zhaparkulovakarlygash@mail.ru)*

## **Development and validation evaluation of methods of quantitative determination of pulegone in the *Ziziphora bunge* essential oil**

Validation characteristics of analytical methods of quantifying pulegone in the essential oil of herb *Ziziphora bungeana* Juz have been studied. The results of validation showed that the above analytical technique meets the requirements of the test for specificity, accuracy, is characterized by a linear dependence in the investigated range of application of analytical techniques, proper accuracy and convergence of the results. A regulated rate of the main component pulegone in the essential oil of *Ziziphora bungeana* Juz has been determined: its contents must be not less than 40 %.

*Key words:* herb *Ziziphora* (*Ziziphora bungeana* Juz.), quantification, GLC, pulegone, essential oil, validation of analytical methods.

### *Introduction*

Analytical methods used for quality control of medicinal products shall be valid, i.e., have sufficient correctness, specificity, sensitivity and pretentiousness. Validation of new analytical techniques can detect and eliminate disadvantages of the method still at the early stages of pharmaceutical development. After validation work there is confidence in the very procedure, and the quality of the developed finished product as well [1–3].

On the basis of the results of validation assessment pharmaceutical level of requirements for quality and safety of herb *Ziziphora bungeana* Juz. in terms of «quantitative determination of pulegone in the essential oil» has been established. The results were used to design an analytical normative document «*Ziziphora bungeana* Juz. herb.»

The purpose of this study is carrying out validation of the method of quantitative determination of pulegone in the essential oil of herb *Ziziphora bungeana* Juz.

### *Materials and methods*

Herb *Ziziphora bungeana* Juz. used in the experiment was collected in the foothills of the Jungar Alatau in the flowering phase in July 2014. The reagent solutions and solvents of brand just for the sake of analysis used in the experiment were prepared in accordance with the requirements of the State Pharmacopoeia of the Republic of Kazakhstan. Chromatographic analyzes were performed on a gas chromatograph with an Agilent 6890 N with mass selective detector Agilent 5973 N and a flame ionization detector (Agilent, USA) and data were collected and integrated using the program Microcal Origin and Statistica 12. As additional equipment and materials there were used analytical scales (Radwag, Poland), Clevenger's unit (Russia), electric stove («Electrical» JSC, Russia), chemical vessels (PAL Steklopribor, Russia), the mill POLYMIX PX-MFC 90D (Kinematica, Switzerland).

*Methods of quantitative determination.* The test is performed by gas chromatography [2; 2.2.28].

*The test solution.* 25 mg of the essential oil obtained by quantifying the essential oil is placed into a volumetric flask of 50.0 mL, dissolved in 15.0 mL of hexane P, adjusted with the same solvent to the mark and mixed until complete dissolution of the essential oil.

*Comparison solution.* 10 mg SS SPh RK pulegone is placed in a stoppered flask with a capacity of 25 mL, dissolved in 3.0 mL of hexane P, adjusted with the same solvent to the mark and mixed.

Test solution and reference solution are processed in equal amounts (1 microliter) by gas chromatography with a mass spectrometric detector under the following conditions:

- capillary column RestekRxi®-1ms size of 30 m × 0.25 mm × 0.25 mcm filled with 100 % dimethylpolysiloxane;
- carrier gas: helium for chromatography R;
- carrier gas rate — 1.0 mL/min;
- division of the flow — 1:25;
- temperature.

The Chromatographic conditions are shown in Table 1.

Table 1

### Chromatographic conditions

|                                       | Time, min | Temperature, °C |
|---------------------------------------|-----------|-----------------|
| Column                                | 0         | 40              |
|                                       | 0–120     | 40–280          |
| Evaporator                            |           | 280             |
| mass spectrometry detector EI = 70 eB |           | 240             |

Chromatography time should be 120 min in the mode of scanning ions 39–500 m/z.

Pulegone peak retention time is of about 32.8 min.

A chromatographic system is considered suitable if the symmetry factor calculated for pulegone peak in the chromatogram of the reference solution is no less than 0.6.

Pulegone content is calculated in the essential oil as a percentage by the formula

$$X = \frac{S_1 \cdot m_0 \cdot P \cdot 100 \cdot 50}{S_0 \cdot m_1 \cdot 100 \cdot 25} = \frac{S_1 \cdot m_0 \cdot P \cdot 2}{S_0 \cdot m_1},$$

where  $S_1$  — the average value of the peak areas in the chromatogram of the test solution;  $S_0$  — the average value of the peak areas in the chromatogram of the reference solution;  $m_0$  — mass of sample SS SPh RK pulegone, in milligrams;  $m_1$  — mass of the test specimen sample, in milligrams;  $P$  — content in the SS SPh RK pulegone, as a percentage.

### Results and discussion

The method of quantifying pulegone in the essential oil of herb *Ziziphora bungeana* Juz. was discussed. Validation of the test method was carried out by gas-liquid chromatography by the following characteristics: specificity, accuracy, convergence, within-precision, linearity, range of applications, a total uncertainty of the forecast methodology.

*Specificity.* The chromatograms confirming the specificity of the methodology are presented in Figures 1 and 2.

The specificity is confirmed by the fact that:

- the retention time of the pulegone peak in the chromatogram of the test solution coincides with the retention time of the corresponding peak in the chromatogram of the reference solution with an accuracy of 0.1 %;
- the number of theoretical plates by pulegone peak in the chromatogram of the reference solution was 3479;
- the symmetry factor calculated for the pulegone peak in the chromatogram of the reference solution peak was 7.4;
- selected chromatographic conditions allow to separate the peaks of pulegone and piperitone, the separation factor was 5.7. The resulting chromatogram is shown in Figure 2.

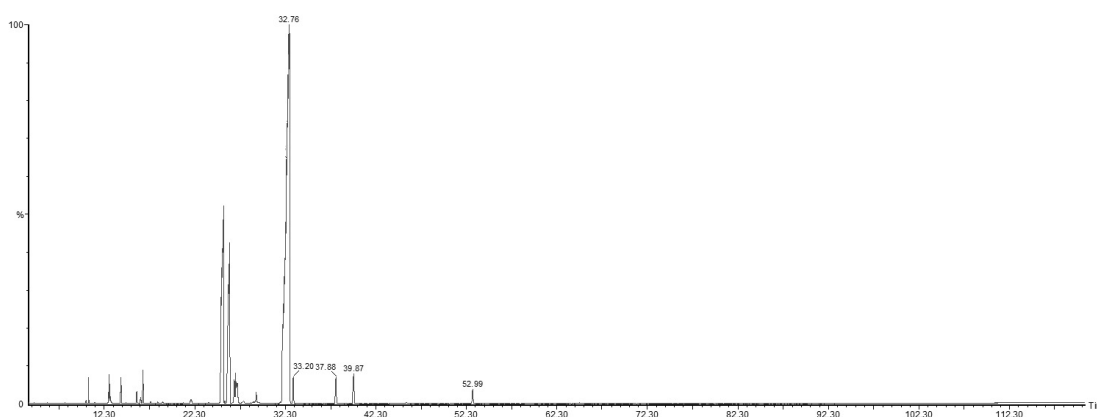


Figure 1. Chromatogram of the test solution

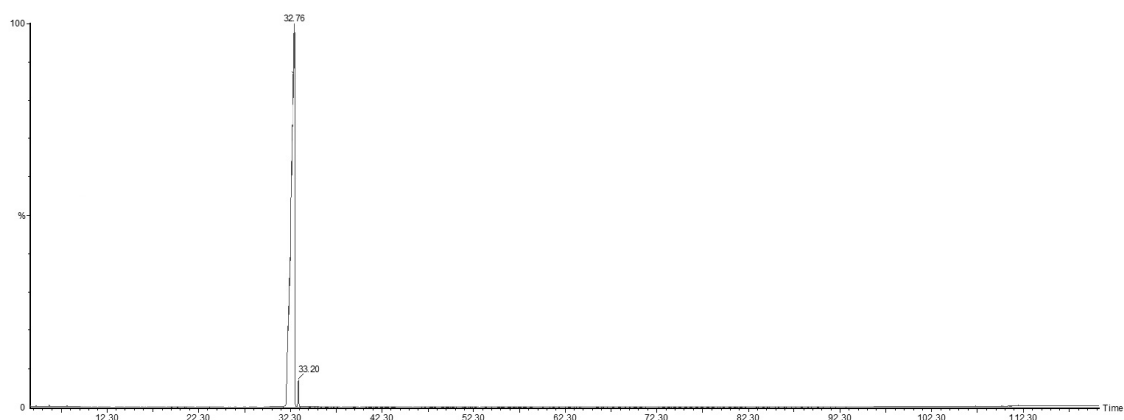


Figure 2. Chromatogram of the comparison solution

Correctness characterizes the degree of correspondence between the known true value or reference value and the value obtained by this method, while the convergence describes the accuracy of the technique [2]. The results of calculation of metrological characteristics of the methods by varying the concentrations are shown in Table 2.

Table 2

## Assessment of correctness, convergence, the range of application of analytical techniques

| SS SPh RK pulegone   |                                       | Essential oil <i>Ziziphora bungeana</i> Juz. |  |        | Withdrawability, % |
|--|---------------------------------------|--|--|--------|--------------------|
| № of sample  | Nominal concentration of SS SPh RK, % | № of sample                                  | Quantitative content of pulegone in the test portion of essential oil, % | %      |                    |
| 1  | 80                                    | 1  | 45.19  | 80.12  | 100.16             |
| 2  | 85                                    | 2  | 48.01  | 85.12  | 100.15             |
| 3  | 90                                    | 3  | 50.54  | 89.61  | 99.57              |
| 4  | 95                                    | 4  | 53.85  | 95.48  | 100.50             |
| 5  | 100                                   | 5  | 56.43  | 100.05 | 100.05             |
| 6  | 105                                   | 6  | 60.22  | 106.77 | 101.69             |
| 7  | 110                                   | 7  | 62.16  | 110.21 | 100.19             |
| 8  | 115                                   | 8  | 64.96  | 115.18 | 100.15             |
| 9  | 120                                   | 9  | 67.58  | 119.82 | 99.85              |
| Average $\bar{X}$ , %  |                                       |  |  |        | 100.26             |
| Standard deviation SD  |                                       |  |  |        | 0.65473            |
| Relative standard deviation<br>$RSD = \frac{SD}{\bar{X}} \cdot 100, \%$                                      |                                       |  |  |        | 0.6530             |
| Relative confidence interval of the average value $\Delta x = t(95\%, 8) \cdot SD = 1.860 \cdot 0.65473, \%$ |                                       |  |  |        | 1.2178             |
| Systematic error $\delta =  \bar{X} - 100 , \%$  |                                       |  |  |        | 0.26               |
| Criteria of systematic error insignificance  |                                       |  |  |        |                    |
| 1. $\delta \leq \Delta x / 3 = 0.4059$   |                                       |  |  |        | Satisfying         |
| 2. if not satisfying 1, to $\delta \leq 0.80$  |                                       |  |  |        | Satisfying         |
| The overall conclusion on the procedure  |                                       |  |  |        | Correct            |

From the data shown in Table 1 it follows that for determining pulegone the analysis technique has sufficient accuracy and convergence, is correct throughout the concentration range of 80–120 % and has an insignificant systematic error, the relative standard deviation (RSD) is not more than 2.0 %.

Linearity was examined within a range of analytical techniques application over nine independent concentrations in the range of 80–120 % of the nominal content of pulegone in the essential oil [4]. The metrological characteristics of a linear dependence of methods are shown in Table 3.



Table 3

**Metrological characteristics of a linear dependence of analytical methods**

| Parameters              | Requirements                         | Values                         | Comment   |
|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|-----------|
| The regression equation |                                      | $y = 1.0049 \cdot x - 0.22778$ |           |
| $B$                     | –                                    | 1.0049                         | Compliant |
| $S_b$                   | –                                    | 0.01691                        |           |
| $A$                     | $\leq 3.22$<br>$\leq 1.89 \cdot s_a$ | -0.22778                       | Compliant |
| $S_a$                   | –                                    | 1.70455                        |           |
| $SD$                    | 2.0                                  | 0.65473                        | Compliant |
| $P$                     | $\leq 0$                             | $1.0009 \cdot 10^{-10}$        | Compliant |
| $R$                     | $\geq 0.97$                          | 0.99901                        | Compliant |

Based on these data it can be stated that the linear relationship is performed on all of the criteria of convergence within the specified range of application of analytical techniques. Graphical image of the linear dependence is shown in Figure 3 in normalized coordinates.

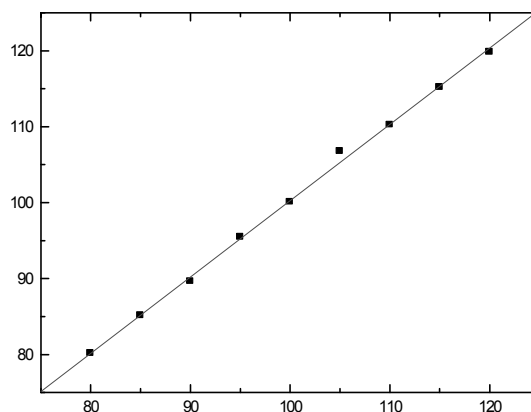


Figure 3. Diagram of a linear dependence

The regression coefficient in this range is 0.99901. Calculations of the linear dependence parameters were performed by the method of the smallest squares using a computer program Microcal Origin.

*The application range of the analytical procedure.* The interval between the minimum and the maximum concentration of the tested substance in the matter, for which the analytical method requires precision, accuracy and linearity, has been investigated. The range of techniques application is from 80 % to 120 %, the relative standard deviation does not exceed 2.0 %.

*Precision.* According to the results of the test study it was found that the effect of the within variation (change of assayer and days of the study) do not affect the results of the experiment. RSD for each assay on different days was calculated, the results do not exceed 2.0 %, as well as its total value. The technique is characterized by an acceptable accuracy. Evaluation of the intra-assay precision is given in Table 4.

Table 4

**Evaluation of the intra-assay precision**

| № of sample /<br>techniques<br>correctness<br>indicators | Quantitative content of the pulegone in the essential oil of <i>Ziziphora bungeana</i> Juz. |           |           |           |           |           |
|--|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|  | Day 1   |           | Day 2     |           | Day 3     |           |
|  | Assayer 1   | Assayer 2 | Assayer 1 | Assayer 2 | Assayer 1 | Assayer 2 |
| 1  | 2   | 3         | 4         | 5         | 6         | 7         |
| 1  | 56.7  | 58.4      | 56.5      | 55.9      | 56.8      | 56.6      |
| 2  | 56.9  | 58.4      | 56.2      | 56.2      | 57.5      | 57.1      |
| 3  | 56.2  | 58.1      | 56.4      | 56.5      | 57.3      | 56.9      |
| 4  | 57.4  | 57.8      | 56.2      | 56.7      | 56.4      | 56.8      |
| 5  | 57.6  | 58.3      | 56.6      | 55.9      | 57.1      | 56.4      |

Table 4 continue

| 1                    | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 6                    | 56.5   | 57.7   | 56.1   | 56.4   | 57.5   | 56.7   |
| $\bar{X}$            | 56.88  | 58.12  | 56.33  | 56.27  | 57.10  | 56.75  |
| RSD                  | 0.9396 | 0.5531 | 0.4697 | 0.7183 | 0.9751 | 0.3668 |
| $\overline{\bar{X}}$ | 56.91  |        |        |        |        |        |
| RSD                  | 1.2407 |        |        |        |        |        |

*Forecast of the techniques total uncertainty.* Validation of analytical methods involves determining not only the real total error of the analysis, but also their uncertainty. In accordance with the European Pharmacopoeia a method is considered to be correct in the case when  $\Delta_{As} \leq B_{upper}$  [2.4]. Wherein it should be noted that the upper limit of the substance to be determined in the investigated medicinal plant material is not regulated, so  $B_{upper}$  magnitude is conventionally equated to the rate of the relative standard deviation (RSD), which must not exceed 2.0 %. Calculation of the forecast of the total uncertainty of the methodology is given in Table 5.

Table 5

#### Calculation of the forecast of the total uncertainty of analytical methods

| Characteristics   | Results, %                             |
|---|--|
| Uncertainty of weighing a sample of essential oil on the analytical balance               | $\frac{100 \cdot 0.0002}{0.025} = 0.8$ |
| Uncertainty of weighing a sample of standard pulegone substance on the analytical balance | $\frac{100 \cdot 0.0002}{0.10} = 0.2$  |
| Uncertainty of a flask of 50 mL   | 0.17                                   |
| Uncertainty of a flask of 25 mL   | 0.23                                   |
| $\Delta_{V,r}^*$  | 0.87                                   |
| $\Delta_{FAO} = \frac{1}{\sqrt{3}} \times t(95\%; n-1) \times RSD$                        | 0.87                                   |
| $\Delta_{As} = \sqrt{\Delta_{FAO}^2 + \Delta_{V,r}^2}$                                    | 1.23                                   |
| Correctness of complete uncertainty $\Delta_{As} \leq B_{upper}$                          | $1.23 < 2\%$<br>correct                |

*Note.* \* $\Delta_{V,r}$  — relative uncertainty of sample preparation error;  $\Delta_{FAO}$  — relative uncertainty of the final analytical operation;  $B_{upper}$  — upper tolerance of the tested substance in the raw material.

On the basis of the obtained data the highest contribution to the total uncertainty of the techniques is made by the relative uncertainty of sample preparation errors ( $\Delta_{V,r}$ , 0.87 %) and a relative uncertainty of the final analytical operation ( $\Delta_{FAO}$ , 0.87 %). Wherein the complete methodology uncertainty does not exceed 2.0 %, which means its correctness when being reproduced in other laboratories.

*Conclusions.* Validation of analytical methods still in the early stages of pharmaceutical development allows identifying and eliminating disadvantages of the method. After validation there is confidence both in the analysis technique, and quality of the developed medicament.

Thus, validation characteristics of analytical methods of quantifying pulegone in the essential oil of herb *Ziziphora bungeana* Juz. have been studied. The results of validation showed that the above analytical technique meets the requirements of the test for specificity, accuracy, is characterized by a linear dependence in the investigated range of application of analytical techniques, proper accuracy and convergence of the results. On the basis of calculation of the total uncertainty of the methods one can judge about its correct reproduction in other analytical laboratories. A regulated rate of pulegone in the essential oil has been determined — not less than 40 %.

## References

- 1 *Irmer J., John H., Miller Mc.B.* Method Validation in Pharmaceutical Analysis: A Guide to Best Practice. — Germany: WILEY-VCH, 2005.
- 2 The State Pharmacopoeia of the Republic of Kazakhstan. — Vol. 1. — Almaty: Zhibek Zholy, 2008.
- 3 The State Pharmacopoeia of the Republic of Kazakhstan. — Vol. 2. — Almaty: Zhibek Zholy, 2009.
- 4 *Grizodub A.I.* Validation of quantitative spectrophotometric analysis techniques of medicines in accordance with the requirements of SPhU // Pharmacom. — 2002. — No. 3. — P. 42–50.

З.Б.Сақыпова, Қ.А.Жапаркулова, Л.Н.Ибрагимова, М.К.Қаманова

### **Бунге зизифора эфир майындағы пулегонның сандық анықтау әдістемесін әзірлеу және оның валидациялық бағасы**

Мақалада Бунге зизифора эфир майындағы пулегонның сандық анықтау аналитикалық әдістемесінің валидациялық көрсеткіштері анықталған. Валидация қорытындылары зерттелген аналитикалық әдістеме зерттелу аумағында ерекшелік, дәлдік, желілік, тәуелділік және ұқсастық сияқты талаптарын қанағаттандыра алатынын көрсетті. Бунге зизифора эфир майының негізгі компоненті — пулегонның нақты мөлшері 40 %-дан кем болмау керектігі белгіленді.

З.Б.Сакипова, К.А.Жапаркулова, Л.Н.Ибрагимова, М.К.Қаманова

### **Разработка и валидационная оценка методики количественного определения пулегона в эфирном масле зизифоры Бунге**

В статье изучены валидационные характеристики аналитической методики количественного определения пулегона в эфирном масле травы зизифоры Бунге. Результаты валидации показали, что рассматриваемая аналитическая методика удовлетворяет условиям тестов на специфичность, правильность, характеризуется линейной зависимостью в исследуемом диапазоне применения аналитической методики, корректной точностью и сходимостью полученных результатов. Авторами установлена регламентируемая норма основного компонента эфирного масла зизифоры Бунге пулегона, содержание которого должно быть не менее 40 %.

---

# ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ МҰНАЙ ХИМИЯСЫ

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И НЕФТЕХИМИЯ

### CHEMICAL TECHNOLOGY AND OILCHEMISTRY

ӘОЖ 561.66.023

Ж.Қ.Қайырбеков<sup>1</sup>, Ж.К.Мылтыкбаева<sup>2</sup>, Д.Мұқталы<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Жаңа химиялық технологиялар мен материалдар ғылыми-зерттеу институты, Алматы;

<sup>2</sup>Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы

E-mail: oilcoal@mail.ru

### Дизель отынын сутек асқын тотығы қатысында тотықтыру арқылы күкіртсіздендіру

Мақалада тура айдалған дизель фракциясының (180–320 °С) физика-химиялық қасиеттері анықталған. Дизель отынын сутек асқын тотық қатысында тотықтыру процесі зерттеліп, нәтижесінде өңделген дизель отындарының техникалық қасиеттері өзгергендігі көрсетілген. Сутек асқын тотығымен тотықтыру дизель отыны құрамындағы күкірт мөлшерін 28 %-ға дейін төмендетуге мүмкіндік беретіндігі дәлелденген.

*Кілт сөздер:* дизель отыны, тотықтыру, күкіртсіздендіру, сутек асқын тотығы, ИҚ-спектр, диметилформамид, экстракция, цетан саны.

#### *Кіріспе*

Мотор отындары құрамындағы күкірт мөлшеріне деген талаптардың күшеюіне байланысты көмірсутекті шикізаттарды күкіртті қосылыстардан тазалаудың жаңа жолдары және қолданылып жатқан технологияларды дамытуды қажет етеді. Қазіргі кезде көптеген дамыған елдерде (Еуропа, АҚШ, Жапония) мотор отындарындағы күкірт мөлшері 50 ppm шектеледі [1]. Әдетте, дизель отыны құрамындағы күкірт мөлшерін алюминий тотығына қондырылған Со-Мо немесе Ni-Мо катализатор қатысында, 350–450 °С және сутектің қысымы 3 МПа жағдайында гидрокүкіртсіздендіру көмегімен азайтады. Гидротазалау процесі мұнай өнімдері құрамындағы күкірт мөлшерін тек 0,005 масс.% ғана төмендетеді, одан әрі бұл процесті жүргізу экономикалық жағынан тиімсіз. Осыған байланысты мотор отыны құрамындағы күкірт мөлшерін төмендету әдістерінің басқа жаңа, дәстүрлі емес жолдарын іздеу өзекті мәселелердің бірі. Осындай әдістердің бірі — тотықтырып күкіртсіздендіру. Мұндай әдісте қымбат сутегіні арзанырақ тотықтырғыштарға, мысалы: ауадағы оттегі, сутегі асқын тотығы, әр түрлі органикалық асқын тотықтар [2] және т.б. алмастыру және процесті бөлме температурасы мен атмосфералық қысымда өткізу, процестің жалпы бағасын біршама төмендетуге мүмкіндік береді.

#### *Зерттеу әдістері*

Дизель отынының (ДО) физика-химиялық сипаттамаларын талдау аккредитацияланған (№ КЗ.И.02.1572), аттестаттаудан өткізілген (аттестат № 03/14) Жаңа химиялық технологиялар мен ҒЗИ-ның жаңғыш кендер мен оларды өңдеуден алынған өнімдерді кешенді талдау мен зерттеуге арналған сынақ зертханасында жүргізілді.

Дизель отынының лайлану, фильтрлену және кату температуралары ISO-9001 бойынша мұнай өнімдерінің төмен температуралы көрсеткіштерін өлшеуіш ИНПН «КРИСТАЛЛ» аппаратында анықталды.

6356–75 МемСТ бойынша дизель отыны құрамындағы жабық тигельдегі тұтану температурасы АТВ-21 аппаратында өлшенді. Тура айдалған дизель отынының фракциялық құрамы 2177–99 МемСТ бойынша мұнай фракцияларының құрамын айқындауға арналған АРН-ЛАБ-11 аппаратында белгілі болды. Дизель отыны құрамындағы күкірт мөлшерін анықтау Спектроскан S аппаратында 51947–2002 Р МемСТ немесе 4294–98 ASTM сәйкес жүргізілді. Мұнай өнімдерінің көмірсутектік топтық құрамын анықтау газды-хроматографиялық әдісімен «Хроматэк-Кристалл 5000» аппаратында жасалынды. Дизель отыны құрамындағы функционалдық топтар Vertex 70v Фурье ИҚ-спектрометрінде 4000–500 см<sup>-1</sup> жиіліктері аралығында анықталды. Дизель отынының жану жылуы автоматтандырылған В08МА «К» модельді калориметрінде табылды.

Тура айдалып алынған дизель отынын сутегі асқын тотығы қатысында тотықтыру процесі бөлме температурасында, атмосфералық қысымда екі қабатты шыны реакторда 2 сағ бойында үздіксіз араластыру арқылы жүргізілді, реакция соңында асқын тотық диметилформамид көмегімен экстракция арқылы бөлініп алынды.

#### *Зерттеу нәтижелері мен оларды талдау*

Зерттеу нысаны ретінде Павлодар мұнай химия зауытының (ПМХЗ) ЛК6У ЭЛОУ АТ қондырғысынан тура айдалып алынған дизель фракциясы қолданылды. Оның физика-химиялық көрсеткіштері анықталды, нәтижелері 1-кестеде келтірілген.

1 - кесте

#### **ПМХЗ тура айдалған дизель отынының физика-химиялық көрсеткіштері**

| Көрсеткіштері                                      | Зерттеу әдісі      | Дизель отыны |
|--|--------------------|--------------|
| 20 °С температурадағы тығыздығы, кг/м <sup>3</sup> | 3900–85 МемСТ      | 860,4        |
| <b>Фракциялық құрамы</b>                           |                    |              |
| Қайнау температурасының басы, °С                   | 2177–99 МемСТ      | 205          |
| 50 % айдалу температурасы, °С                      |                    | 286          |
| 90 % айдалу температурасы, °С                      |                    | 346          |
| Лайлану температурасы, °С                          | ISO 9001           | –9,6         |
| Фильтрлену температурасы, °С                       |                    | –13,4        |
| Қату температурасы, °С                             |                    | –14          |
| Күкірт мөлшері, масс. %                            | Р 51947–2002 МемСТ | 0,927        |
| Жабық тигельдегі тұтану температурасы, °С          | 6356–75 МемСТ      | 87           |
| Күлділігі, %                                       | 1401 МемСТ         | 0,0126       |
| Коксталуы, %                                       | 19932 МемСТ        | 0,0056       |
| Мыс пластинкасында сыналуы                         | 6321 МемСТ         | Төзімді      |
| Цетандық индексі                                   | 2177–82 МемСТ      | 47,6         |
| Цетан саны (номограмма бойынша)                    | 27768–88 МемСТ     | 47,5         |
| Жану жылуы, кДж/кг                                 | 21261 МемСТ        | 45304        |

Кестеден көрініп тұрғандай, отынның майлағыш қасиеттеріне жауапты және дизель отынының шашырау аймағына жетуі мен оның форсункадан шашырауының негізгі көрсеткіші болып табылатын тығыздық мәні 860,4 кг/м<sup>3</sup> тең, ал отынның толық жануын, шашыраудың дұрыстығын, қозғалтқыштан шығатын түтіннің қоюлығын, күйе түзілу дәрежесін көрсететін фракциялық құрамы: қайнау температурасының басы 205 °С, 50 % айдалу температурасы 286 °С және 90 % айдалу температурасы 346 °С тең болды. Отынның қозғалғыштығын жоғалтуын сипаттайтын қату температурасы –14 °С және отында алғашқы парафин кристалдарының түзілуін сипаттайтын лайлану температурасы –9,6 °С тең болды.

Отынның қышқылдығы, жанудан пайда болатын газ шығару жүйесінің жұмысы және коррозияға төзімділігі дизель отынының құрамындағы күкіртті қосылыстардың болуына тәуелді. Дизель отынының басты «экологиялық» көрсеткіші болып табылатын күкірт мөлшері 0,927 масс.%. Отынның қайнау температурасы мен ұшқыштығына тәуелді және оның өрт қауіпсіздігін анықтайтын жабық тигельдегі тұтану температурасы 87 °С. Дизельдің қозғалтқыштардың цилиндр-поршенді бөлшектерінің істен шығуына алып келетін дизель отынының күлділігі 0,0126 %, сонымен қатар ауа қатысынсыз жоғары температурада отынды жандыру кезінде пайда болатын кокстің пайыздық мөлшері 0,0056 % тең. Мыс пластинкасында сынау отынның жоғары температурада коррозияға

әсерін сипаттайды, ал бұл сынау осы дизель отынының коррозияға төзімді екендігін көрсетті. Отынның толық жануы кезінде бөлінетін жылу мөлшері 45304 кДж/кг тең болды.

Талдау нәтижелері көрсеткендей, дизель отыны экологиялық талаптарға сай емес. Осыған орай, мұнай өңдеу кезінде күкірттен арылудың жаңа, дәстүрлі емес әдістерін қарастыру өзекті мәселелердің бірі болып отыр. Осындай әдістердің тағы біреуі — тотықтырып күкіртсіздендіру процесі. Тотықтырып десульфуризация процесін бөлме температурасында және атмосфералық қысымда жүргізуге болады, бұл процесс құндылығының төмендеуіне алып келеді. Бұл процесте күкіртті қосылыстар сульфондар мен сульфоксидтерге дейін тотығады және оларды мұнай отындарының негізгі бөлігін құрайтын көмірсутектердің қасиеттерінен айтарлықтай ерекше болғандықтан, қарапайым әдіспен бөліп алуға болады. Сонымен қатар қымбат сутекті арзанырақ тотықтырғыштарға, яғни, ауадағы оттегі, сутегі асқын тотығы, әр түрлі органикалық асқын тотықтарға және т.б. алмастыру арқылы үнемдеуге алып келеді [3].

Қазіргі таңда мұнай фракцияларындағы күкіртті қосылыстардан арылуда қолданатын және кең тараған тотықтырғыштардың бірі — сутегі асқын тотығы. Бұл жұмыста дизель отынын асқын тотықпен тотықтыру арқылы күкірт мөлшерін төмендету мүмкіндігі қарастырылды. Сондықтан да дизель отынын сутегі асқын тотығымен өңделгеннен кейін отынның физика-химиялық қасиеттері зерттелді, бастапқы және өңделген дизель отындарының нәтижелері 2-кестеде берілген.

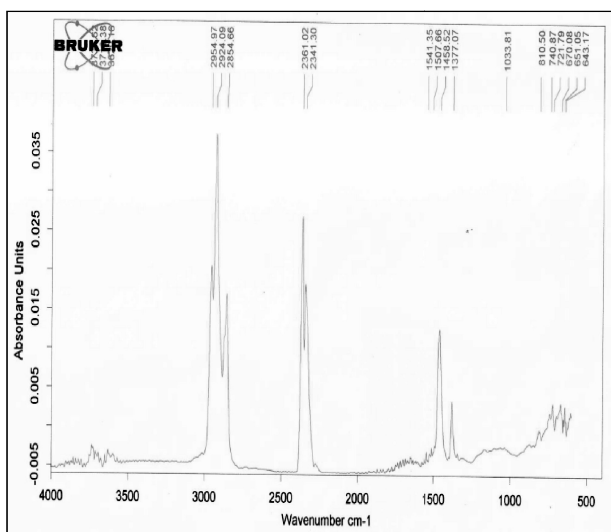
2 - кесте

**ПМХЗ тура айдалған бастапқы және сутегі асқын тотығымен өңделген дизель отынының физика-химиялық көрсеткіштері ( $T_{\text{бөлме}}$ ,  $P_{\text{атм}}$ )**

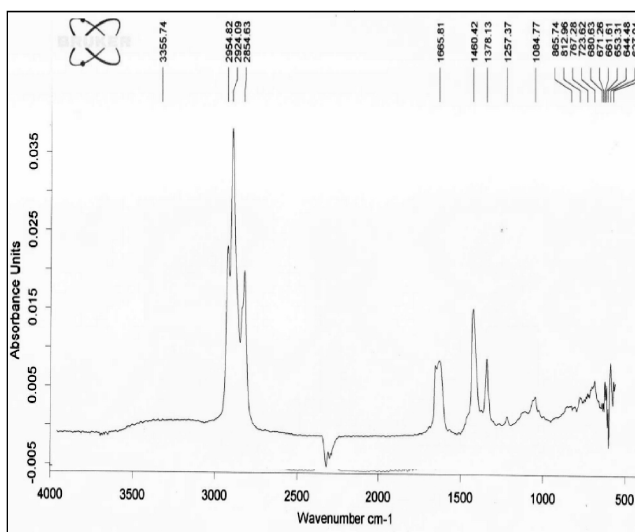
| Көрсеткіштері                                      | Бастапқы ДО | Өңделген ДО |
|--|-------------|-------------|
| 20 °С температурадағы тығыздығы, кг/м <sup>3</sup> | 860,4       | 859         |
| Фракциялық құрамы                                  |             |             |
| Қайнау температурасының басы, °С                   | 205         | 144,7       |
| 50 % айдалу температурасы, °С                      | 286         | 282         |
| 90 % айдалу температурасы, °С                      | 346         | 339         |
| Лайлану температурасы, °С                          | -9,6        | -9,1        |
| Фильтрлену температурасы, °С                       | -13,4       | -10,4       |
| Қату температурасы, °С                             | -14         | -13,6       |
| Күкірт мөлшері, масс. %                            | 0,927       | 0,668       |
| Цетандық индексі                                   | 47,6        | 47,38       |
| Цетан саны (номограмма бойынша)                    | 47,5        | 47,5        |

Кесте мәліметтерінен дизель отынын сутегі асқын тотығымен өңдеу физика-химиялық қасиеттерінің ішінде фракциялық құрамы мен күкірт мөлшерінің өзгеруіне әсер етті, атап айтқанда, фракциялардың қайнауының басталуын сипаттайтын «бірінші тамшы температурасы» 205 °С-тан 144,7 °С төмендеді. Ал отынның қозғалтқышта жану процесін сипаттайтын 50 % және 90 % айдалу температураларының мәні, сәйкесінше, 282 °С және 339 °С ие болды.

Күкірт мөлшерінің көп болуы дизель қозғалтқышы бөліктерінің коррозиясына әкеледі және дизель қозғалтқышына жиі жөндеу жұмыстарын жүргізуге мәжбүрлейді. Алынған дизель отынын сутегі асқын тотығында тотықтыру күкірт мөлшерінің бастапқы 0,927 масс.%-дан 0,668 масс.% азаюына алып келді, яғни 28 % төмендеді. Бұл тотықтыру процесінің дизель құрамындағы «экологиялық» көрсеткіші — күкірт мөлшерінің азаюына ықпал ететінін дәлелдейді. Сондықтан дизель фракцияларын инфрақызыл (ИК) спектроскопия әдісімен зерттеу оның құрамындағы функционалдық топтар туралы қосымша мағлұмат алуға мүмкіндік береді. Сондықтан зерттеуге алынған және тотықтыру процесінен өткен дизель фракциялары ИҚ-спектроскопия әдісімен талданады. Алынған нәтижелер 1 және 2-суреттерде келтірілген.



1-сурет. Бастапқы ДО ИҚ-спектрлері



2-сурет. Өңделген ДО ИҚ-спектрлері

ИҚ-спектр мәліметтеріне сәйкес бастапқы ДО алкан топтарының жоғары қарқынды жұтылу жолақтары  $2954,9 \text{ см}^{-1}$  және орташа интенсивті жұтылу жолақтары  $2854,7 \text{ см}^{-1}$  жиілік аралықтарында байқалған. Сондай-ақ ИҚ-спектрден арен топтарына тән  $1541,4 \text{ см}^{-1}$  жиілік аралықтарында күшті, орташа және әлсіз интенсивті жұтылу жолақтары көрінген. Метилбензол мен алкилхлорид топтарының орташа интенсивті жұтылу жолақтары  $1377,1$  мен  $643,2\text{--}810,5 \text{ см}^{-1}$  аймақтарында байқалады және спирт топтарына тән интенсивтілігі орташа және әлсіз жұтылу жолақтары  $1033,8 \text{ см}^{-1}$  көрінген. Ал өңделген ДО екіншілік аминдерге тән орташа интенсивті ( $3357,7 \text{ см}^{-1}$ ) және күрделі эфирлердің интенсивтілігі күшті ( $1257,4 \text{ см}^{-1}$ ) жұтылу жолақтары пайда болған. Сондай-ақ карбонильді қосылыстар, қышқылдар және олардың туындыларына тән өте жоғары интенсивті жұтылу жолақтары  $1665,8 \text{ см}^{-1}$  аймағында көрінгендігін әдеби мәліметтермен түсіндіруге болады [4].

Сонымен қатар бастапқы және сутегі асқын тотығымен өңделген дизель отындарының жекелеме көмірсутектік құрамы газды-хроматографиялық анализ арқылы зерттелді (3-кесте).

3 - кесте

**ПМХЗ тура айдалып алынған және сутегі асқын тотығымен өңделген дизель отындарының көмірсутектік-топтық құрамы**

| Топ             | Бастапқы ДО, масс. % | Өңделген ДО, масс. % | Топ             | Бастапқы ДО, масс. % | Өңделген ДО, масс. % |
|-----------------|----------------------|----------------------|-----------------|----------------------|----------------------|
| C <sub>3</sub>  | –                    | 0,0001               | C <sub>18</sub> | 9,6623               | 9,7075               |
| C <sub>4</sub>  | 0,0006               | 0,0004               | C <sub>19</sub> | 8,5273               | 8,6207               |
| C <sub>5</sub>  | 2,3192               | 0,3320               | C <sub>20</sub> | 6,1617               | 6,1036               |
| C <sub>6</sub>  | –                    | 0,0196               | C <sub>21</sub> | 5,5924               | 5,5015               |
| C <sub>7</sub>  | 0,0802               | 0,0674               | C <sub>22</sub> | 2,9790               | 2,9673               |
| C <sub>8</sub>  | 0,1700               | 1,1064               | C <sub>23</sub> | 2,1548               | 2,2849               |
| C <sub>9</sub>  | 0,3051               | 0,3202               | C <sub>24</sub> | 1,5995               | 1,5070               |
| C <sub>10</sub> | 0,6476               | 0,7066               | C <sub>25</sub> | 0,8151               | 0,8299               |
| C <sub>11</sub> | 1,5702               | 1,5775               | C <sub>26</sub> | 0,3518               | 0,4034               |
| C <sub>12</sub> | 4,3946               | 4,4945               | C <sub>27</sub> | 0,0894               | 0,1237               |
| C <sub>13</sub> | 8,2284               | 9,6120               | C <sub>28</sub> | 0,0098               | 0,0135               |
| C <sub>14</sub> | 12,5541              | 12,6975              | C <sub>29</sub> | 0,0051               | 0,0015               |
| C <sub>15</sub> | 11,9675              | 11,0866              | C <sub>30</sub> | 0,0003               | 0,0004               |
| C <sub>16</sub> | 9,7329               | 9,7489               | C <sub>31</sub> | 0,0007               | 0,0008               |
| C <sub>17</sub> | 10,0808              | 10,1647              |                 |                      |                      |

Кестеден көрінгендей, ПМХЗ тура айдалған дизель фракциясының құрамы тотықтырудан кейін өзгеріске ұшыраған. Алынған дизель құрамында  $C_5$  көмірсутектері 2,3192 %-дан 0,3320 %-ға және  $C_{15}$  көмірсутектері 11,9675 %-дан 11,0866 %-ға кеміген. Осының әсерінен  $C_{10}$  көмірсутектері 0,6476 %-дан 0,7066 %-ға және  $C_{13}$  көмірсутектері 8,2284 %-дан 9,6120 %-ға артқан. Сутегі асқын тотығымен тотықтырылған ДО бастапқы дизель құрамында кездеспеген  $C_3$  және  $C_6$  көмірсутектері пайда болды. Сонымен қорыта келгенде айтарымыз, дизель отынын сутегі асқын тотығымен өңдеу арқылы оның фракциялық құрамын жеңілдетіп, күкірт мөлшерін 28 %-ға төмендетуге мүмкіндік береді.

*Жұмыс Қазақстан Республикасының Білім және ғылым министрлігінің қаржылық қолдауымен № 0115РК00870 «Тотықтыру және қайта қалпына келтіру үрдістері негізінде жоғары сапалы моторлы отын алудың әдістері» жобасы негізінде жүзеге асты, № 374 келісім-шарт, 12.02.2015 ж.*

### Әдебиеттер тізімі

- 1 Анисимов А.В., Тараканов А.В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья // Рос. хим. журн. — 2008. — Т. LII, № 4. — С. 30.
- 2 Кривцова К.Б., Кривцов Е.Б., Головкин А.К. Удаление сернистых соединений из дизельной фракции комбинацией окисления и экстракции // Изв. Томск. политехн. ун-та. — 2011. — Т. 319, № 3.
- 3 Кривцов Е.Б. Превращения сернистых соединений и ароматических углеводородов дизельных фракций нефтей в процессах окислительного обессеривания: автореф. — Томск, 2011. — С. 3.
- 4 Рахманов Э.В., Тараканов А.В. Окислительное обессеривание нефтяных фракций различного структурно-группового состава. — М., 2013. — С. 2, 3.

Ж.К.Каирбеков, Ж.К.Мылтыкбаева, Д.Мукталы

### Окислительное обессеривание дизельного топлива в присутствии пероксида водорода

В статье определены физико-химические характеристики прямогонного (180–320 °С) дизельного топлива. Изучен процесс окисления дизельного топлива с пероксидом водорода, в результате показано, что происходит изменение технических характеристик обработанного дизельного топлива. Установлено, что окисление перекисью водорода позволяет снижать содержание серы в дизельном топливе на 28 %.

Zh.K.Kairbekov, Zh.K.Mylytkbaeva, D.Muktaly

### Oxidative desulfurization of diesel fuel in the presence of hydrogen peroxide

Physicochemical characteristics of the straight-run (180–320 °C) diesel fuels are showed in the paper. The oxidation of diesel fuel with hydrogen peroxide was investigated, the results demonstrate changing technical characteristics of processed diesel fuel. It is proven that the oxidation with hydrogen peroxide allows to lower the content of sulphur in diesel fuel up to 28 %.

### References

- 1 Anisimov A.V., Tarakanov A.V. *Russian Chem. J.*, 2008, 52, 4, p. 30.
- 2 Krivtsova K.B., Krivtsov E.B., Golovko A.K. *News of Tomsk polytechn. Univ.*, 2011, 319, 3.
- 3 Krivtsov E.B. *Transformations of sulfur compounds and aromatic fractions of diesel oil in the process of oxidative desulfurization*: Dis. thesis, Tomsk, 2011, p. 3.
- 4 Rakhmanov E.V., Tarakanov A.V. *Oxidative desulfurization of petroleum fractions of various structural-group composition*, Moscow, 2013, p. 2–3.



А.Д.Ширкеева, А.Ш.Зайнуллина

Алматинский технологический университет  
(E-mail: [www\\_nastya\\_94@inbox.ru](mailto:www_nastya_94@inbox.ru))

## Сравнительный анализ топлива класса Евро-2 и Евро-5

В статье приведены результаты исследований показателей качества топлива, такие как содержание механических примесей, цвет, октановое число, содержание серы, фракционная перегонка, испытание на медной пластине. Составлены выводы по каждому показателю качества двух видов бензина. Представленные результаты исследований показателей, которые характеризуют качество топлива Павлодарского нефтеперерабатывающего завода Республики Казахстан, свидетельствуют о соответствии качества топлива ГОСТу.

*Ключевые слова:* стандарт качества топлива, класс топлива Евро-2, класс топлива Евро-5, нефтеперерабатывающие заводы, методы анализа, марка бензина, автозаправочные станции «Гелиос», нефтепродукты.

Актуальной проблемой в настоящее время в Казахстане является повышение качества бензина и соответствие его классам Евро-4 и Евро-5. В связи с этим повышение качества бензина в Казахстане и определение показателей нефтепродуктов для установления степени «экологичности» — важная и актуальная задача. В пятнадцати городах республики повышен уровень загрязнения атмосферного воздуха вредными выбросами. Среди этих городов — Зыряновск, Актау, Темиртау, Тараз, Петропавловск, Шымкент, Алматы. Высокий уровень загрязнения воздуха в городах является следствием устаревших технологий производства, неэффективных очистных сооружений, низкого качества используемого топлива. Основные загрязняющие вещества — это пыль, диоксид серы, диоксид азота, углеводороды, фенол, свинец, сероводород, хлористый водород, аммиак и др.

Стандарт Евро-2 отражает общеевропейские нормы токсичности отработавших выхлопных газов автотранспорта. В Казахстане стандарт топлива Евро-2 введен с 1 января 2010 г. и используется по настоящее время [1].

Сегодня основными поставщиками бензина в Казахстане являются Павлодарский, Шымкентский, Атырауский нефтеперерабатывающие заводы. Для примера в таблице 1 приведены результаты исследования качества бензина класса 2 АИ-92 Павлодарского нефтеперерабатывающего завода (НПЗ), поступающего на АЗС «Гелиос». Для сравнения в таблице приведены нормативные данные, которым должен соответствовать бензин данной марки.

Т а б л и ц а 1

**Физико-химические характеристики бензина марки АИ-92  
Павлодарского нефтеперерабатывающего завода**

| Наименование показателей                      | Норма по ГОСТу                  | Фактические данные |
|---|---------------------------------|--------------------|
| Содержание механических примесей              | Нет                             | Нет                |
| Цвет  | Бесцветный<br>или бледно-желтый | Бледно-желтый      |
| Октановое число, не более                     |                                 |                    |
| исследовательский метод                       | 92,0                            | 92,0               |
| моторный метод                                | 83,0                            | 83,0               |
| Фракционная перегонка                         |                                 |                    |
| начало кипения, °С                            | Не нормируется                  | 36                 |
| 10 % бензина, °С                              | Не выше 75                      | 46                 |
| 50 % бензина, °С                              | Не выше 120                     | 97                 |
| 90 % бензина, °С                              | Не выше 190                     | 158                |
| конец кипения, °С                             | Не выше 215                     | 199                |
| остаток в колбе, %                            | Не выше 1,5                     | 1,0                |
| остаток и потери, %                           | Не выше 4,0                     | 2,0                |
| Испытание на медной пластинке (3 ч при 50 °С) | Выдерживает                     | Выдерживает        |
| Содержание серы, не более, мг/кг              | 500                             | 80                 |

*Результаты и обсуждения*

Сравнение (см. табл. 1) экспериментально полученных физико-химических показателей бензина АИ-92 с нормами по ГОСТу показывает, что содержание механических примесей в бензине АИ-92 отсутствует, цвет соответствует ГОСТу. Октановое число характеризует детонационную стойкость авиационных и автомобильных топлив. Самыми распространенными методами определения октановых чисел являются исследовательский и моторный методы. Их различие состоит в том, что в исследовательском методе частота вращения двигателя меньше, чем в моторном [2]. Октановые числа класса Евро-2, полученные исследовательским и моторным методами, соответствуют нормам и равны соответственно 92,0 и 83,0. Согласно ГОСТу для бензина класса Евро-2 допускается содержание серы не более 500 мг/кг. В исследованном топливе концентрация серы составила 80 мг/кг, т.е. значительно меньше предельно допустимых норм. Испытание топлива на медной пластинке показало, что оно не обладает ярко выраженной коррозионной активностью. По фракционному составу температурные характеристики топлива данного класса соответствуют стандартам ГОСТа.

В Казахстане до сих пор используется стандарт Евро-2, который давно запрещен в Европе, а Россия и Европейские страны перешли на стандарт Евро-5. В этом году в Казахстане запланирован переход на топливо стандарта Евро-4 после модернизации казахстанских нефтеперерабатывающих заводов. Переход на стандарт Евро-5 невозможен в связи с тем, что необходимо строительство новых НПЗ, отвечающих современным технологиям глубокой переработки нефтепродуктов.

С 1 марта 2012 г. в Казахстане компания «Гелиос» начала реализацию бензина Premium 95, который соответствует экологическому стандарту Евро-5. Бензин производится на нефтеперерабатывающем заводе Беларуси — Мозырском НПЗ [3]. Топливо стандарта Евро-5 отличается низким содержанием полициклических ароматических углеводородов и серы. Благодаря этому уменьшается дымность отработанных газов, снижается выброс продуктов сгорания в атмосферу, в частности, твердых частиц, оксидов азота, окиси углерода, несгоревших углеводородов [4].

В таблице 2 приведены результаты исследования качества бензина класса Евро-5 Премиум-95 производства Белорусского нефтеперерабатывающего завода, поступающего на АЗС «Гелиос». Для сравнения в таблице приведены нормативные данные, которым бензин данной марки должен соответствовать.

Т а б л и ц а 2

**Физико-химические характеристики бензина марки АИ-95  
Мозырского нефтеперерабатывающего завода (Беларусь)**

| Наименование показателей                     | Норма по ГОСТу | Фактические данные |
|--|----------------|--------------------|
| Содержание механических примесей             | Нет            | Нет                |
| Цвет   | Прозрачный     | Прозрачный         |
| Октановое число, не более                    |                |                    |
| исследовательский метод                      | 95,0           | 95,7               |
| моторный метод                               | 85,0           | 86,2               |
| Фракционная перегонка                        |                |                    |
| начало кипения                               | Не нормируется | 41                 |
| 10 % бензина, °С                             | Не выше 55     | 51                 |
| 50 % бензина, °С                             | Не выше 100    | 98                 |
| 90 % бензина, °С                             | Не выше 160    | 159                |
| конец кипения, °С                            | Не выше 215    | 202                |
| остаток в колбе, %                           | Не выше 2,0    | 1,0                |
| остаток и потери, %                          | Не выше 4,0    | 2,0                |
| Испытание на медной пластинке (3ч при 50 °С) | Выдерживает    | Выдерживает        |
| Содержание серы, не более, мг/кг             | 0,05           | 0                  |

*Результаты и обсуждения*

Как видно из данных таблицы 2, бензин марки АИ-95 не содержит механических примесей, и цвет соответствует ГОСТу. Октановое число класса Евро-5, определенное исследовательским методом, равно 95,7, а моторным — 86,2, что является хорошими показателями. Октановые числа по фактическим данным в классе 5 превышают нормы, что свидетельствует о высококачественном топливе.

Следует отметить, что увеличение октанового числа даже на десятые доли положительно влияет на работу двигателя. Согласно ГОСТу концентрация серы не должна превышать 0,05 мг/кг. Проведенные исследования показали отсутствие серы в бензине марки АИ-95, что является значимым достижением с точки зрения «экологичности» качества топлива. Испытание бензина Премиум-95 на медной пластинке показало, что он не обладает ярко выраженной коррозионной активностью. По фракционному составу температурные характеристики топлива Евро-5 соответствуют стандартам ГОСТа.

Из сравнения стандартов Евро-2 и Евро-5 видна заметная разница в показателях. По содержанию примесей, цвету Евро-2 и Евро-5 не отличаются. Испытание двух марок бензина на медной пластинке показало принадлежность их к классу 1, т.е. и АИ-92 и АИ-95 не обладают коррозионным эффектом. Октановые числа по фактическим данным в классе 5 превышают нормы, что свидетельствует о высококачественном топливе. Разница между исследовательским и моторным методом одного и того же бензина называется чувствительностью. Чем меньше чувствительность, тем лучше антидетонационные свойства бензина [5]. Из сравнения данных фракционной перегонки видно, что допустимые числовые показатели температур в АИ-92 выше, чем в АИ-95. Например, температура кипения 10 % фракции бензина АИ-92 допускается не выше 75, а АИ-95 — не выше 55. По содержанию серы в топливе класса Евро-5 исследование показало отсутствие серы, в отличие от бензина стандарта Евро-2. Отсутствие серы говорит о том, что топливо является экологически чистым.

### Заключение

В настоящее время в Казахстане актуальным вопросом является переход на экологически чистый стандарт топлива. 29 декабря 2007 г. принято Постановление Правительства Республики Казахстан за № 1372 Технического регламента «О требованиях к выбросам вредных (загрязняющих) веществ автотранспортных средств, выпускаемых в обращение на территории Республики Казахстан» [6]. В Казахстане очень мало бензина, соответствующего стандартам Евро-4 и Евро-5, так как в республике бензин такого класса не производят, а ввозят его в основном из России. Модернизация казахстанских НПЗ позволит производить топливо, соответствующее классу Евро-4 и Евро-5. Реконструкцию заводов планируют закончить в конце 2016 г. [7]. АЗС сети компании «Гелиос» реализуют топливо класса Евро-5 — Premium-95. Основным преимуществом бензина стандарта Евро-5 по сравнению с бензином Евро-2, 3 является пониженное содержание серы, ароматических и олефиновых углеводородов, что в значительной степени снижает выбросы вредных веществ в атмосферу. И даже если двигатель автомобиля соответствует стандарту Евро-5, но автомобиль заправляют бензином стандарта Евро-2, то уменьшения токсичности выхлопных газов не происходит [8]. С 1 января 2016 г. официально вводится экологический этап Евро-4 [1]. В связи с этим перед казахстанскими нефтеперерабатывающими заводами стоит актуальная задача по улучшению качества нефтепродуктов, доведя его до зарубежных стандартов, что может быть достигнуто благодаря строительству новых современных заводов и реконструкции старых.

### Список литературы

- 1 *Карибаев А., Исаев Г.* Качество топлива для автомобильных средств — по стандартам Евро // Экономика и статистика. — 2010. — № 1. — С. 115.
- 2 *Рудин М.Г., Сомов В.Е., Фомин А.С.* Карманный справочник нефтепереработчика. — 2-е изд., перераб. — М.: ЦНИИТ Энефтехим, 2004. — 336 с.
- 3 «Гелиос» будет продавать бензин Premium-95 Euro-5 и в Астане // [ЭР]. Капитал центр деловой информации. — Режим доступа: <http://kapital.kz/economic/4052/gelios-budet-prodavav-benzin-premium-95-euro-5-i-v-astane.html> (дата обращения 10.12.2015).
- 4 Гарантированный контроль качества. — [ЭР]. Информационно-аналитическое интернет-издание Орловской области. — Режим доступа: <http://regionorel.ru/press-release/press-releases/garantirovannyi-kontrol-kachestva/> (дата обращения 15.12.2015).
- 5 Разработка мероприятий для уменьшения выбросов от АЗС. — [ЭР]. Мировые водные технологии. Статьи. — Режим доступа: <http://wwtec.ru/index.php?id=364>(дата обращения 11.01.2015).
- 6 *Назарбаев Н.А.* Постановление Правительства Республики Казахстан № 1372. — 2007. — Дек. // [ЭР]. Режим доступа: <http://www.zakon.kz/154135-postanovlenie-pravitelstva-respubliki.html>
- 7 Казахстан модернизирует НПЗ для отказа от импорта качественных ГСМ. — [ЭР]. Trend news agency. — Режим доступа: <http://www.trend.az/business/energy/2464814.html> (дата обращения 10.01.2016).
- 8 В Казахстане на заправках начали продавать новый вид бензина по цене \$2 за 1 л. — [ЭР]. Казахстанский агрегатор новостей. — Режим доступа: <http://thenews.kz/2011/12/26/1003236.html> (дата обращения 17.12.2015).

А.Д.Ширкеева, А.Ш.Зайнуллина

**Еуро-2 және Еуро-5 отын сыныбының салыстырмалы талдауы**

Мақалада отын сапасы, яғни, механикалық қоспалардың мөлшері, түсі, октан саны, күкірт мөлшері, фракционды айдау, мыс табақшасында сынау сияқты көрсеткіштерін зерттеу нәтижелері келтірілген. ҚР Павлодар мұнай-өндеу зауытының отын сапасы МемСТ бойынша отын сапасына сәйкес келетіні дәлелденді.

A.D.Shirkeyeva, A.Sh.Zainullina

**Comparative analysis of fuel-class Euro-2 and Euro-5**

The article presents a comparative analysis of the fuel of Euro-2 and Euro-5. Results of investigations of fuel quality parameters such as solids content, color, octane, sulfur content, fractional distillation, a test on a copper plate. Conclusions drawn up for each indicator qualities of the two types of gasoline. The investigation results of indicators that characterize the quality of the fuel Pavlodar refinery Republic of Kazakhstan, a certificate of compliance with GOST-quality fuel.

## References

- 1 Karibaev A., Isaev G. *Economics and Statistics*, 2010, 1, p. 115.
- 2 Rudin M.G., Somov V.E., Fomin A.S. *Pocket Guide refiner*, 2nd ed., Rev., Moscow: CTRI Eneftehim, 2004, 336 p.
- 3 *Capital Center business information*, <http://kapital.kz/economic/4052/gelios-budet-prodavav-benzin-premium-95-euro-5-i-v-astane.html>
- 4 *Information-analytical online edition of the Oryol Region*, <http://regionorel.ru/press-release/press-releases/garantirovannyy-kontrol-kachestva/>
- 5 Global Water Technologies. Articles, <http://wwtec.ru/index.php?id=364>
- 6 Nazarbayev N.A. *Resolution of the Government of the Republic of Kazakhstan* № 1372, December, 2007, <http://www.zakon.kz/154135-postanovlenie-pravitelstva-respubliki.html>.
- 7 Trend news agency, <http://www.trend.az/business/energy/2464814.html>
- 8 Kazakhstan news aggregator, <http://thenews.kz/2011/12/26/1003236.html>

М.М.Елемесова, М.М.Сергазина, М.Б.Алимжанова

*Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы  
(E-mail: makpal\_e\_94@mail.ru)*

## **Мұнайдың компоненттік құрамын хроматографиялық әдістермен анықтау: шолу**

Мұнайды талдауда қолданылатын стандартты және заманауи әдістемелер жетерлік, алайда бұл әдістемелер компоненттік құрамды анықтауға толық мүмкіндік бермейді. Мақалада мұнайдың компоненттік құрамын газды хроматография, газды хромато-масс-спектрометрия, екі өлшемді газды хроматография, жоғары тиімді сұйық хроматография әдістемелері бойынша анықтау қарастырылды. Хроматографиялық әдістемелердің артықшылықтары мен кемшіліктері келтірілді. Сонымен қатар мұнай құрамындағы полициклді ароматты қосылыстарды және биомаркерлерді екі өлшемді газды хроматография әдісі бойынша анықтаудың әдістемесі көрсетілді. Екі өлшемді газды хроматография, басқа әдістерге қарағанда, 50 есе сезімтал, табиғаты әр түрлі заттарды сапалы және жылдам анықтауға қабілетті, сондай-ақ мұнайдың компоненттік құрамын толық зерттеуге мүмкіндік беретін әдіс ретінде таңдалды.

*Кілт сөздер:* газды хромато-масс-спектрометрия, екі өлшемді газды хроматография, жоғары тиімді сұйық хроматография.

### *Кіріспе*

Мұнай және мұнай өнімдері құрамында көп мөлшерде алкандар (сызықтық немесе тармақталған парафиндер), циклоалкандар (нафтендер), ароматты көмірсутектер немесе одан да көп асфальтендер сияқты күрделі қосылыстар болады. Осындай көп компонентті жүйенің құрамын анықтаудың ең жетілген әдістемелерінің бірі — хроматографиялық әдістеме ыдыраусыз булануға қабілетті, төмен молекулалық қоспаларды зерттеу үшін әмбебап, ерекше қондырғы болып табылады.

Мұнай және мұнай өнімдерін зерттеудің бірнеше стандартты әдістемелері бар. Мұнайдың және мұнай өнімдерінің фракциялық құрамын анықтаудың стандартталған әдістері қарапайым айдауға немесе мұнай өнімін атмосфералық қысымда және вакуумда мерзімдік ректификациялауға негізделген. МемСТ 11011–85 негізделген кеңінен қолданылатын әдістеме кейбір фракциялардың құрамын шың қайнау температуралары негізінде болжамдық түрде анықтауға мүмкіндік береді. Ал 13379–82 МемСТ негізделген әдістеме мұнайдың компоненттік құрамын газды хроматография бойынша зерттеуге мүмкіндік береді. Бірақ анықтауды осындай зертханалық жағдайларда өткізу еңбекті уақытты (АРН-2 құрылғысында 36 сағ) және талданылатын өнімнің көп мөлшерін (100 мл-ден 5 л-ге дейін) қажет етеді [1–4]. Сол себепті мұнайдың компоненттік құрамын жоғары тиімді сұйық хроматография (ЖЭСХ), газды хроматография (ГХ) және заманауи газды хромато-масс-спектрометрия (ГХ/МС), екі өлшемді газды хроматография (ГХ×ГХ) секілді әдістермен зерттеу маңызды болып табылады.

### *Жоғары тиімді сұйық хроматография*

Сұйық хроматография (СХ) негізіндегі үрдістер мұнай индустриясында мониторинг жүргізу, қоршаған ортаның қауіпсіздігін сақтау, өнім сапасын бағалау, уытты қосылыстарды анықтауда және ғылыми-зерттеу мәселелерді шешуде және талқылауда қолданылады.

Сұйық хроматографияны мұнай өнімдерінде қолдану, бөлу, анықтау және жеке компоненттерді сандық анықтауда сондай-ақ молекула өлшемдерінің салмағын анықтау сияқты үрдістерді қамтиды. ЖЭСХ әдістемесі, СХ әдісіне қарағанда, әлдеқайда мол мүмкіншіліктер береді. ЖЭСХ әдістемелерінің негізгі артықшылықтары:

- талдау уақытын қысқарту;
- талдау уақытының жылдамдығы;
- жоғары сезімталдық;
- зерттелетін үлгінің аз мөлшерде енгізілуі және т.б.

Зерттеушілер ЖЭСХ әдісінің ГХ әдісінен айырмашылығын бөлу үрдісінің жылжитын фаза ретінде қолданылатын ерітіндінің қайнау температурасынан төмен температурада өтуімен

карастырды [5–7]. Алайда сұйық хроматографияда қиын үрдіс ретінде әдетте әр фракцияны жоғары сезімталды детектрленуі саналады. Бұл мәселені шешу мақсатында ультракүлгін сәулелердің жұтылуын тіркеуші [8], калориметрлер [9], электрохимиялық детекторлер [10], рефрактометрлер [11, 12], спектрофотометрлер [13] және флуоресцентті детекторлер [14] сияқты құрылғылармен жабдықталған бірнеше детектрлеу жүйелері ұсынылды. Сондай-ақ мұнай және мұнай өнімдерінің құрамындағы бейорганикалық қосылыстарды анықтау үшін атомды-абсорбционды спектрометрия [13, 14] және қозған органикалық молекулалардың хемилюминесценциясын өлшеу (озонды хемилюминесценттік детектор) сияқты арнайы химия-аналитикалық әдістемелер қолданылады.

Қазіргі заманғы ЖЭСХ шикі мұнай құрамынан көмірсутектер түрлерін ауқымды бөлудің препараттық және аналитикалық түрлерін қамтамасыз етеді. Препараттық бөлу жиналған фракциядан еріткіштер жойылғаннан кейін, көмірсутек түрлерін гравиметриялық анықтау үшін қолданылады. ЖЭСХ әр түрлі қоспаларды полярлығына, ұқсастығына сәйкес еріткіштер мен адсорбенттерді қолданып бөлуге мүмкіндік береді. Сондай-ақ ЖЭСХ жүйесі автоматтандырылған болуы мүмкін.

Шикі мұнай — әр түрлі өлшемді және молекулалық құрылысты жүздеген жеке компоненттерден тұратын кешенді материал. ЖЭСХ арқылы шикі мұнайды қосылыстар түрлеріне бастапқы бөлу кезіндегі мүмкіндік дәрежесі көбінесе шекті болып келеді. Сондықтан жеке компоненттерді немесе функционалдарды анықтаған кезде, бастапқы бөлудегі фракциялар қатысып, бөлу жоғары мүмкіндікті хроматографиялық және спектроскопиялық әдістемелер бойынша автономды және онлайн-режимде жүреді [15, 16].

Мұнай және мұнай фракцияларының құрамындағы негізгі топтардың ЖЭСХ әдісімен бөлінуін зерттеген жұмыстар көп. Қаныққан және ароматты көмірсутектерді анықтау диэлектрлік өтімді детектор және алюминий оксиді колонкасын қолданып зерттелді [17]. Ал [17–21] жұмыстарда тура айдалған бензин құрамындағы моно- және бициклді ароматты көмірсутектер сияқты күрделі қосылыстарды анықтау келтірілген. Мұнайдың ауыр фракцияларынан полиароматты қосылыстарды бөлу [22] жұмыста келтірілді. Мұнай құрамындағы цикліді гетероатомды қосылыстарды қышқылды, негіздік және нейтралды формада алюминий оксидімен толтырылған, ұзындығы 30 см-дан 90 см-ге дейінгі колонкада бөлу [23] жұмыста қарастырылды. Элюент ретінде диэтил эфирінің 10 % ерітіндісі немесе хлороформның пентандағы ерітіндісі қолданылды.

Көмірсутек түрлерін ЖЭСХ арқылы бөлудің препараттық және аналитикалық түрлері кремний, аминопропилсилоксан негізіндегі кремний, 2,4-динитроанилинпропилсилоксан негізіндегі кремний типті колонкаларды құрады. Мұнай және басқа отындарды бөлуде көбінесе амина- және пропилсилоксан типті колонкалар кеңінен қолданылды. Қозғалғыш фаза ретінде метилен хлорид, хлороформ, тетрагидрофуран, метанол секілді органикалық қосылыстар ароматты және полярлы қосылыстарды бөлуде қолданылады [24].

#### *Газды хроматография*

Мұнай химиялық өндірісте және энергетикада газды хроматографиялық талдау әдістемесінің қолданылу аясы өте кең. Олар [25]:

- табиғи, жол-жөнекей және сұйытылған газдардың компоненттік құрамын олардың физика-химиялық қасиеттерін есепке ала отырып талдау;
- мұнай және мұнай өнімдерінің соның ішінде автомобильді отындардың бірнеше физикалық қасиеттерін есепке ала отырып, фракциялық және компоненттік құрамын талдау;
- мұнай және табиғи газдардағы күкіртсутектің және меркаптандардың мөлшерін анықтау;
- мұнай құрамындағы хлорорганикалық қоспалардың мөлшерін анықтау;
- мұнай өнімдерін олардың шығу тегін анықтау мақсатында талдау т.б.

Газды хроматография — қозғалмалы фазасы газ болатын, әр түрлі қоспалардан ұшқыш компоненттерді бөлуге арналған хроматографиялық әдіс. Бұл әдісті ұшқыш, термотұрақты, инерттілік сияқты қасиеттерге ие, молекулалық массасы 400-ден кем емес газ тәрізді, сұйық және қатты заттарды талдау үшін қолданады.

Газды хроматографияның дамуы мұнай компоненттерін табысты анықтауға мүмкіндік беретін маңызды фактор болып табылады. Сонымен қатар бұл әдістемені мұнайды жоғары температурада қайнайтын компоненттеріне қолдануға болмайды, себебі ондай заттар аз ұшқыш келеді. Мұнайдың жоғары молекулалы асфальтенді компоненттердің салыстырмалы аз ұшқыштығы компоненттерді анықтаудың басқа әдістемесінің, яғни, көмірсутек атомдар типтерін зерттеудің дамуына алып келді.

Газды хроматография өзінің жоғары мүмкіндігі нәтижесінде жеңіл және орташа дистилляттарды анықтау үшін қолайлы әдістеме болып табылады. Қалыпты шынайы қайнау температурасын айыру ұзақ уақытты талап етеді және қымбатқа түседі. ГХ әдісі мұнай құрамындағы көмірсутек атомдары сандарын бөліп анықтау бойынша дистилляцияны модельдеу (SimDist) үшін тез және оңтайлы әдістеме ретінде кең қолданылады [26]. Жоғары температуралы ГХ SimDist әдістемесі үшін әдетте жұқа қабатты полидиметилсилоксан стационарлық фазасы мен қысқа капиллярлы колонканы пайдаланады [27].

1956 ж. капиллярлы колонканың ашылуы газды хроматографияның аналитикалық мүмкіндіктерін кеңейтіп, ауыр қоспаларды талдауға мүмкіндік берді [28, 29]. Мұнай және мұнай өнімдерін талдаудағы қатаң талап, капиллярлы хроматографияның жоғары тиімді түрін жетілдіруге ықпал етті. Нәтижесінде ХХ ғ. 60 жж. жоғары тиімді капиллярлы хроматография және масс-спектрометрияның жиынтығы, қуатты аналитикалық әдіс ойлап табылды және хромато-масс-спектрометрия деп аталды. Қазіргі таңда мұнай және мұнай өнімдерін осы әдіспен талдау әр компонентке тіркелген хроматограмма және масс-спектрометрлерді электронды-есептеу техникасымен толықтырылды [30–33].

### *Газды хромато-масс-спектрометрия*

Газды хромато-масс спектрометрия — қоспаларды сандық және сапалық зерттеудің кең көлемді әдістемесі. ГХ/МС — екі қуатты аналитикалық құрылғылардың жиынтығы: газды фазада күрделі қоспа компоненттерін жоғары тиімді бөлінуін қамтамасыз ететін газды хроматография және белгілі және белгісіз қоспа компоненттерін анықтауға мүмкіндік беретін масс-спектрометрия.

ХХ ғ. 60 жж. Робинсон жұмыстары [34, 35] мұнай құрамында қаныққан және ароматты көмірсутектерді төмен мүмкіндікті масс-спектрометрия әдісімен анықтауға негізделді. Сол кезде алынған көпөлшемді мәліметтерді өндеуге арналған статистикалық әдістерді шығарудың бірінші әрекеттері жасалынды.

ГХ/МС интерфейстерінің бірнеше типтері ежелден белгілі, алайда жоғары өндірістік вакуумды техниканың дамуы нәтижесінде және газды хроматографияны толық түрде колонкалармен (жоғары газ тасымалдағыш ағынмен) ауыстыру қазіргі таңда сынаманы тікелей енгізуге әкелді, яғни, колонкадан шыққан қоспа масс-спектрометрия ионизациялау аймағына тура бағытталады.

ГХ/МС заттарды газохроматографиялық ұстау индексі және масс-спектрі бойынша жоғары спецификалық тұрғыда сипаттайды. Хроматографиялық шыңдары бар заттарды олардың масс-спектрі бойынша анықтайды. Екінші жағынан, ұқсас масс-спектрлері бар изомерлерді ұстау индекстері бойынша. Осылайша, қоспаларды анализдеу кезінде, ГХ және МС бірін-бірі толықтырады [36].

ГХ/МС әдістемесінің негізгі артықшылықтары:

- бөлудің жоғары тиімділігі және идентификациясы;
- жоғары селективтілік (әр ионға) бөлудің тиімділігін арттырады;
- табиғаты әр түрлі үлгілерді бір уақытта анықтауға қабілеттілігі;
- қосылыстарды (бензин, органикалық еріткіштер т.б) сапалы және жылдам анықтауға қабілеттілігі.

### *Екі өлшемді газды хроматография*

1990 ж. Liu және Phillips есімді ғалымдар екі өлшемді газды хроматографияны толық сипаттағаннан кейін [37], екі өлшемді ГХ технологиясы дамып, биология, қоршаған орта, тамақ, фармацевтика, мұнай өндірісі салаларында қолданыла бастады [38].

ГХ×ГХ әдістемесінің артықшылықтары:

– *құрылымдық хроматограммалар*: қосылыстар екі өлшемді ГХ жоспарында топ түрлері бойынша таралады және әрбір жекелеген топта белгілі бір өзіндік үлгі бар. Реттелген хроматограмма, реттелмеген хроматограммаға қарағанда, әлдеқайда түсінікті және мол мәліметтер беруге қабілетті артықшылығы бар. Шыңдардың орналасу үлгісі ақпаратты болады және жоғары сенімділікпен қоспаның барлық немесе бірнеше компоненттерін анықтауға жағдай туғызады [39];

– *бөлгіштігі*: екі өлшемді ГХ негізгі өлшем бойымен, сондай-ақ екінші өлшем бойымен компоненттерді ажыратады;

– *қуаттылығы*: екі өлшемді ГХ шыңдары бір жолақшаға қарағанда бүкіл жазықтықта жақсы таралады. Екі өлшемді ГХ шыңдарында  $n_1 \times n_2$  өлшемдер қуаттылығы болады. Яғни,  $n_1$  — бірінші

өлшем қуаттылығы;  $n_2$  — екінші өлшем қуаттылығы. Сонымен қатар екі өлшемді ГХ қуаттылығы, қарапайым ГХ қуаттылығына қарағанда, әлдеқайда жоғары;

– жоғары сезімталдығы: қарапайым бір өлшемді ГХ-мен салыстырғанда, екі өлшемді ГХ сезімталдығы 1,5–50 есе аралығында өсті. Екі өлшемді ГХ үшін сынамаларды анықтау шегі 2 Пг [40].

Екі өлшемді ГХ-да көбінесе бірінші бағанда полярлы емес бағаналар қолданылса, екінші бағанада орташа полярлы немесе полярлы бағаналар қолданылады [41, 42]. Сонымен қатар бірінші орташа полярлы немесе полярлы бағаналарды, ал екінші полярлы емес бағаналарды қолданылып жасалған зерттеулер де бар. Кері фазалы қондырғы ароматты емес топтарды жақсы бөлуге қабілетті келеді [43–45]. Ал қалыпты фазалы бағаналар ароматты қосылыстарды бөлуде пайдаланады.

Бірінші және екінші өлшемді бөлу комбинациясы бір өлшемдіге қарағанда, компоненттерді сандық және сапалық анықтауда бірыңғай мол мүмкіндік береді. Мұнай және мұнай өнімдерін талдауда көміртек атомдарын бөлу үшін қайнау нүктесі бар стандарттар анықтамасы пайдаланылады.

Топтар арасындағы шекара көп немесе аз диффузиялық болуы мүмкін [46]. Шекарадағы қосылыстардың көптігі нақты анықтауда көп уақыт алатындықтан, топтарды анықтау стандарттар немесе топтар шекарасын бағалау бойынша жүзеге асады. Мұнайды ГХ×ГХ әдістемесімен талдау кезінде полярлы топтар бірнеше стандарттармен анықталады [47]. Сезімталдық коэффициенті өкілді компоненттер мен әр топтар бойынша шығарылады [48]. Мұнайдың компоненттік құрамын хроматографиялық әдістермен зерттеу әдістемелері төмендегі кестеде келтірілген.

К е с т е

## Мұнай құрамын хроматографиялық әдістермен зерттеу

| № | Анықталатын қосылыстар          | Сынама дайындау   | Әдістеме | Әдістеме шарттары   | Сілтеме |
|---|---------------------------------|---|----------|---|---------|
| 1 | 2                               | 3   | 4        | 5   | 6       |
| 1 | C <sub>8</sub> –C <sub>14</sub> | Шикі мұнай үлгісін пентанда сұйылту (1:200)   | ГХ-ЖИД   | НР-5<br>(60 м × 0,25 мм × 0,25 мкм)<br>фенил/метилполисилоксан;<br>t <sub>пеш.</sub> : 20 °C (τ <sub>уст.</sub> = 10 мин) –<br>320 °C (τ <sub>уст.</sub> = 30 мин);<br>v = 3 °C/мин; t <sub>енг.</sub> : 320 °C                 | [49]    |
| 2 | Қалыпты алкандар                | Үлгіні пентанның артық мөлшерімен деасфальтендіру және фильтрлеу. Көмірсутекті үлгідегі алифатты көмірсутектері бар парафиндерді элюирлеу үшін гексан қолдану | ГХ-ЖИД   | 30 м × 0,25 мм кремний капиллярлы колонка   | [50]    |
| 3 | C <sub>3</sub> –C <sub>20</sub> | Шикі мұнай үлгісін CS <sub>2</sub> еріту (50:50)  | ГХ-ЖИД   | НР-5<br>(60 м × 0,25 мм × 0,25 мкм)<br>фенил/метилполисилоксан;<br>t <sub>пеш.</sub> : 20 °C (τ <sub>уст.</sub> = 10 мин) –<br>320 °C (τ <sub>уст.</sub> = 30 мин);<br>v = 3 °C/мин; t <sub>енг.</sub> : 320 °C                 | [51]    |
| 4 | C <sub>8</sub> –C <sub>34</sub> | 7 мұнай үлгілері алдын ала триоксинитрат (V) жуу, сумен тазалау, кептіру  | ГХ-ЖИД   | 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм метил силиконмен қапталған кремний капиллярлы колонка;<br>t <sub>пеш.</sub> : 60 °C (τ <sub>уст.</sub> = 1 мин) –<br>280 °C (τ <sub>уст.</sub> = 15 мин);<br>v = 4 °C/мин; t <sub>енг.</sub> : 280 °C | [52]    |
| 5 | C <sub>8</sub> –C <sub>40</sub> | 50 мг шикі мұнай 3 г силикагельмен алифатты, ароматты көмірсутектер бөлу. Ароматты және алифатты көмірсутектерді ГХ да талдау                                 | ГХ-ЖИД   | ДВ-5<br>(30 м × 0,32 мм × 0,25 мкм);<br>t <sub>пеш.</sub> : 50 °C (τ <sub>уст.</sub> = 2 мин) – 300 °C<br>(τ <sub>уст.</sub> = 16 мин); v = 6 °C/мин;<br>t <sub>енг.</sub> : 290 °C   | [53]    |



| 1  | 2  | 3   | 4      | 5  | 6    |
|----|--|---|--------|--|------|
| 6  | Алифатты көмірсутектер                   | Деасфальтендірілген мұнай үлгісі 15 мл петролейн эфири + 15 мл дихлорметанмен элюирленіп, роторлы буландырғышта буландырылады   | ГХ-ЖИД | НР-5<br>(30 м × 0,32 мм × 0,25 мкм);<br>t <sub>пеш.</sub> : 40 °С (τ <sub>уст.</sub> = 2 мин) – 300 °С (τ <sub>уст.</sub> = 20 мин);<br>v = 4 °С/мин; t <sub>енг.</sub> : 300 °С                 | [54] |
| 7  | C <sub>10</sub> –C <sub>90</sub>         | CS <sub>2</sub> сұйылту   | ГХ-ЖИД | МХТ-500<br>(6 м × 0,53 мм × 0,15 мкм);<br>t <sub>пеш.</sub> : 40 °С (τ <sub>уст.</sub> = 2 мин) – 300 °С (τ <sub>уст.</sub> = 20 мин);<br>v = 4 °С/мин; t <sub>енг.</sub> : 300 °С               | [55] |
| 8  | C <sub>20</sub> –C <sub>38</sub>         | Мұнай үлгілері Ява аралынан жиналды   | ГХ-ЖИД | НР-5<br>(30 м × 0,32 мм × 0,25 мкм);<br>t <sub>пеш.</sub> : 35 °С – 300 °С;<br>v = 10 °С/мин   | [56] |
| 9  | C <sub>7</sub> –C <sub>35</sub>          | Шикі мұнай үлгілері «Addax petroleum Exploration» Нигерия аймағынан жиналды   | ГХ-ЖИД | PONA<br>(50 м × 0,25 мм × 0,5 мкм);<br>t <sub>пеш.</sub> : 35 °С (τ <sub>уст.</sub> = 5 мин) – 320 °С (τ <sub>уст.</sub> = 20 мин);<br>v = 3 °С/мин  | [57] |
| 10 | Парафин, нафтен, ароматты көмірсутектер  | ВР-180 °С газойль фракциясы сұрыпталып, жеке көмірсутектерге бөлінді  | ГХ-ЖИД | 100 м кварц капиллярлы колонка; t <sub>пеш.</sub> : 25 °С – 250 °С;<br>v = 3 °С/мин  | [58] |
| 11 | C <sub>9</sub> –C <sub>13</sub> алкандар | Үлгілерді іріктеп, жинағыш қораптарда қыздыру, араластыру   | ГХ-ЖИД | НР-PONA (50 м × 0,2 мм);<br>t <sub>пеш.</sub> : 30 °С (τ <sub>уст.</sub> = 15 мин) – 320 °С (τ <sub>уст.</sub> = 15 мин);<br>v = 4 °С/мин  | [59] |
| 12 | Парафиндер                               | 2 % CS <sub>2</sub> еріту   | ГХ/МС  | ДВ-1 НТ J&W<br>(15 м × 0,25 мм × 0,1 мкм);<br>t <sub>пеш.</sub> : 0 °С – 380 °С (τ <sub>уст.</sub> = 11 мин);<br>v = 25 °С/мин; t <sub>енг.</sub> : 400 °С                                       | [60] |
| 13 | Парафинді және ароматты көмірсутектер    | Мұнай үлгілері силикагель бағанымен парафин және ароматты көмірсутектерге ыдырайды  | ГХ/МС  | PONA<br>(50 м × 0,2 мм × 0,5 мкм);<br>t <sub>пеш.</sub> : 30 °С – 305 °С<br>(τ <sub>уст.</sub> = 20 мин); v = 1 °С/мин;<br>t <sub>ион көзі</sub> : 250 °С  | [61] |
| 14 | Ароматты көмірсутектер                   | 10 мл шикі мұнай үлгісі + 15 мл қ-гексан, 5 % бензол + 95 % гексан: моноароматты; 15 % бензол + 85 % гексан: диароматты; полиароматты көмірсутектер үшін: 60 % метанол + 20 % диэтилэфир + 20 % бензолмен элюрлеу | ГХ/МС  | 30 м × 0,32 мм × 1,0 мкм кремний капиллярлы колонка;<br>t <sub>пеш.</sub> : 40 °С (τ <sub>уст.</sub> = 2 мин) – 350 °С (τ <sub>уст.</sub> = 16 мин);<br>v = 4 °С/мин; t <sub>енг.</sub> : 250 °С | [62] |
| 15 | C <sub>14</sub> –C <sub>25</sub>         | Шикі мұнай үлгісін 0,1 М тетрагидрофуранмен талдау  | ГХ/МС  | ZB-5 MS<br>(30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм);<br>t <sub>пеш.</sub> : 60 °С (τ <sub>уст.</sub> = 2 мин) – 250 °С (τ <sub>уст.</sub> = 20 мин);<br>v = 10 °С/мин   | [63] |
| 16 | Парафиндер                               | Деасфальтендірілген мұнай үлгісі 15 мл петролейн эфири + 15 мл дихлорметанмен элюирленіп, роторлы буландырғышта буландырылады   | ГХ/МС  | НР-5<br>(30 м × 0,32 мм × 0,25 мкм);<br>t <sub>пеш.</sub> : 50 °С (τ <sub>уст.</sub> = 5 мин) – 310 °С (τ <sub>уст.</sub> = 10 мин);<br>v = 5 °С/мин; t <sub>енг.</sub> : 280 °С                 | [64] |
| 17 | C <sub>19</sub> –C <sub>35</sub>         | Жиналған мұнай үлгілері парафинді, ароматты, нафтенді фракцияларға бөлінді  | ГХ/МС  | НР-5 MS<br>(60 м × 0,35 мм × 0,25 мкм);<br>t <sub>пеш.</sub> : 40 °С (τ <sub>уст.</sub> = 3 мин) – 250 °С; v = 5 °С/мин;<br>t <sub>енг.</sub> : 280 °С; t <sub>ион көзі</sub> : 250 °С           | [65] |

## Кестенің жалғасы

| 1  | 2  | 3   | 4                   | 5  | 6    |
|----|--|---|---------------------|--|------|
| 18 | Полициклді ароматты қосылыстар, биомаркерлер | 20–50 мг мұнай үлгісі + 5 мл дихлорметан  | ГХ/МС               | НР-5 MS<br>(60 м × 0,25 мм × 0,25 мкм);<br>t <sub>пеш.</sub> : 40 °С (τ <sub>уст.</sub> = 1 мин) – 300 °С (τ <sub>уст.</sub> = 30 мин);<br>ν = 6 °С/мин;<br>t <sub>енг.</sub> : 300 °С; t <sub>нон көзі</sub> : 230 °С   | [66] |
| 19 | C <sub>25</sub> –C <sub>35</sub>             | Шикі мұнай үлгісін қ-гексанмен деасфальттендіру. CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ОН элюент ретінде қолданып, гексанмен бөлу   | ГХ/МС               | НР-5<br>(30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм);<br>t <sub>пеш.</sub> : 80 °С (τ <sub>уст.</sub> = 1 мин) – 280 °С (τ <sub>уст.</sub> = 30 мин);<br>ν = 3 °С/мин; t <sub>нон көзі</sub> : 230 °С   | [67] |
| 20 | C <sub>20</sub> –C <sub>35</sub>             | 1,6 мг үлгі + 320 мл гексанмен сұйылту  | ГХ/МС/МС            | TR-1MS<br>(60 м × 0,25 мм × 0,25 мкм);<br>t <sub>пеш.</sub> : 50 °С (τ <sub>уст.</sub> = 2 мин) – 150 °С; ν = 20 °С/мин; 150 °С – 310 °С (1 τ <sub>уст.</sub> = 7 мин);<br>ν = 1,5 °С/мин; t <sub>енг.</sub> : 260 °С  | [68] |
| 21 | Гопан, стеран                                | 25 мг әр шикі мұнай үлгілерін 40 мл таза құтыларға құйылды. Әр үлгіге 10 мл гексан құйылды. 5 мг гидроматрикс қосып, 5 мин араластырылды, 4 сағ бөлме температурасында суытылды. Супернатант 0,45 мкм ПТФЭ фильтрленді. 4 мл экстракт 0,5 г тазалаушы қоспамен қосылды және 2 мин араластырылды. Кейін 0,2 мкм ПТФЭ фильтрмен фильтрленді | ГХ/МС/МС            | <u>Гопан талдауы</u><br>Колонка: ДВ-EURAN 20 м × 180 мм × 0,14 мкм;<br>Пеш: 1) t <sub>пеш.</sub> : 50 °С (τ <sub>уст.</sub> = 2 мин) – 310 °С (τ <sub>уст.</sub> = 1 мин);<br>ν = 6 °С/мин;<br>2) бірінші пештен 10 °С жоғары<br><u>Стеран талдауы</u><br>Колонка; НР-5MS 60 м × 0,25 мм × 0,25 мкм;<br>Пеш: 1) t <sub>пеш.</sub> : 50 °С (τ <sub>уст.</sub> = 1 мин) – 150 °С (τ <sub>уст.</sub> = 2 мин);<br>ν = 70 °С/мин; 150 °С – 310 °С;<br>τ <sub>уст.</sub> = 15 мин | [69] |
| 22 | Парафинді көмірсутектер                      | 7 мұнай қалдық үлгілері   | ГХ-ЖИД,<br>ГХ/МС    | ДВ-5 (30 м × 0,25 мм);<br>t <sub>пеш.</sub> : 35 °С (τ <sub>уст.</sub> = 6 мин) – 425 °С (τ <sub>уст.</sub> = 10 мин)  | [70] |
| 23 | Парафинді және ароматты көмірсутектер        | Гексан, гексан-бензол (2:1), бензол–метанолмен (1:1) элюирлеп талдау  | ГХ-ЖИД<br><br>ГХ/МС | СВР-1<br>(25 м × 0,25 мм × 0,22 мкм);<br>t <sub>пеш.</sub> : 80 °С (τ <sub>уст.</sub> = 2 мин) – 300 °С (τ <sub>уст.</sub> = 60 мин);<br>ν = 4 °С/мин;<br>НР — MS-6890<br>(50 м × 0,25 мм)   | [71] |
| 24 | Қаныққан көмірсутектер                       | Шикі мұнай үлгісі СХ арқылы ароматты, қаныққан және полярлы қосылыстарға бөлінді  | ГХ-ЖИД<br><br>ГХ/МС | SPB-1 (60 м × 0,53 мм);<br>t <sub>пеш.</sub> : 100 °С – 320 °С (τ <sub>уст.</sub> = 20 мин);<br>ν = 3 °С/мин;<br>SE-54 (50 м × 0,25 мм);<br>t <sub>пеш.</sub> : 100 °С – 310 °С;<br>ν = 4 °С/мин   | [72] |
| 25 | C <sub>15</sub> және қаныққан көмірсутектер  | Асфальтендер қ-гександа ерітілді. СХ-да ароматты қаныққан көмірсутектерге бөлінді; алифатты көмірсутектер қ-гександа; ароматты толуолда сұйылту   | ГХ-ЖИД<br><br>ГХ/МС | НР-PONA (50 м × 0,2 мм);<br>t <sub>пеш.</sub> : 280 °С (τ <sub>уст.</sub> = 5 мин);<br>НР-5MS (30 м × 0,25 мм);<br>t <sub>пеш.</sub> : 260 °С – 280 °С;<br>ν = 4 °С/мин  | [73] |
| 26 | Қалыпты алкан, изопропан, теран, терпан      | Асфальтенді мұнайды термоллиздеу 330°С, 6 сағ   | ГХ-ЖИД<br>ГХ/МС     | НР-1 (1,0 м × 0,25 мм);<br>t <sub>пеш.</sub> : 80 °С – 320 °С;<br>ν = 4 °С/мин   | [74] |

| 1  | 2                                     | 3  | 4                        | 5   | 6    |
|----|---------------------------------------|--|--------------------------|---|------|
| 27 | Парафинді және ароматты көмірсутектер | Шикі мұнай үлгісі 213–347 °С газойл фракциясына дейін сұйылту  | ГХ × ГХ — ЖИД            | Қалыпты фазалы: колонка: 1) PONA (10 м × 0,2 мм × 0,5 мкм); 2) ВРХ50 (10 м × 0,25 мм × 0,25 мкм); Қайтымды фазалы: колонка: 1) ВРХ50 (0,8 м × 0,1 мм × 0,1 мкм); 2) DB1 (0,8 м × 0,1 мм × 0,1 мкм); $t_{\text{пеш.}}: 50\text{ }^{\circ}\text{C} - 280\text{ }^{\circ}\text{C}; v = 2\text{ }^{\circ}\text{C/мин}$  | [75] |
| 28 | Парафинді және ароматты көмірсутектер | Шикі мұнай үлгісі дизель фракциясына бөлініп, талданды   | ГХ × ГХ — ЖИД            | 1 колонка: PONA (10 м × 0,2 мм × 0,5 мкм); 2 колонка ВРХ50 (0,8 м × 0,1 мм × 0,1 мкм); $t_{\text{пеш.}}: 50\text{ }^{\circ}\text{C} - 280\text{ }^{\circ}\text{C}; v = 2\text{ }^{\circ}\text{C/мин}$   | [76] |
| 29 | Қаныққан көмірсутектер                | 1/3 (% v/v) CS <sub>2</sub> сұйылту  | ГХ × ГХ — ЖИД            | Колонка: 1) DB1-НТ (10 м × 0,32 мм × 0,1 мкм); 2) ВРХ-50 (0,8 м × 0,1 мм × 0,1 мкм); $t_{\text{пеш.}}: 100\text{ }^{\circ}\text{C} - 370\text{ }^{\circ}\text{C}; v = 2\text{ }^{\circ}\text{C/мин}$  | [77] |
| 30 | C <sub>19</sub> –C <sub>24</sub>      | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> сұйылту  | ГХ-МС<br>ГХ × ГХ — ҰУ-МС | DB-5 (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм) 5 % — фенил, 95 % — метилсилоксан; $t_{\text{пеш.}}: 70\text{ }^{\circ}\text{C} - 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ (20 °С/мин); 170 °С – 310 °С (v = 2 °С/мин); $t_{\text{снг.}}: 290\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Колонка: 1) HP-5MS (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм) 5 % — фенил, 95 % – метилсилоксан; 2) ВРХ-50 (1,5 м × 0,1 мм × 0,1 мкм) 50 % — фенил, 50 % — метилсилоксан; 1) $t_{\text{пеш.}}: 70\text{ }^{\circ}\text{C} - 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ (v = 20 °С/мин); 170 °С – 325 °С (v = 2 °С/мин); 2) $t_{\text{пеш.}}: 10\text{ }^{\circ}\text{C} - 300\text{ }^{\circ}\text{C}; t_{\text{ион көзі}}: 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ | [78] |
| 31 | Ароматты көмірсутектер                | Дизель және ашық мұнай талданды  | ГХ × ГХ — ҰУ-МС          | Колонка: 1) ВРХ-1 (60 м × 0,25 мм × 0,25 мкм); 2) ВРХ-50 (3 м × 0,1 мм × 0,1 мкм); $t_{\text{пеш.}}: 1) 370\text{ }^{\circ}\text{C}; 2) 10\text{ }^{\circ}\text{C} - 250\text{ }^{\circ}\text{C}$   | [79] |
| 32 | Полициклді ароматты көмірсутектер     | Мұнай үлгісі 10 мг/мл метилен хлоридте сұйытылды, тоңазытқышта суытылды, фильтрленді, 1 мл метилен хлоридте ерітілді | ГХ × ГХ — ҰУ-МС          | 1 колонка: Rxi®-17Si1 MS (60 м × 0,25 мм × 0,10 мкм); 2 колонка: Rxi®-1НТ (1,0 м × 0,25 мм × 0,10 мкм); Пеш: 1) $t_{\text{пеш.}}: 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ( $\tau_{\text{уст}} = 1\text{ мин}$ ) – 320 °С ( $\tau_{\text{уст}} = 7\text{ мин}$ ); v = 2,5 °С/мин); 2) $t_{\text{пеш.}}: 1\text{ пеш} + 5\text{ }^{\circ}\text{C}; t_{\text{ион көзі}}: 250\text{ }^{\circ}\text{C}$   | [80] |

Кестенің жалғасы

| 1  | 2  | 3   | 4                  | 5  | 6    |
|----|--|---|--------------------|--|------|
| 33 | Парафиндер және изопреноид, три-, тетра- және пентацикликтерпандер, C <sub>10</sub> диметилденген три-, тетра- және пентацикликтерпандер | Стационарлық фаза ретінде алдын ала белсендендірілген кремнийді, элюент ретінде гександы қолданып, ЖХ-да окшаулау. Үлгілерді дихлорметанда еріту және ГХ-да енгізу  | ГХ × ГХ —<br>ҰУ-МС | Колонка: 1) HP-5ms<br>30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм;<br>2) DB-17<br>1,5 м × 0,1 мм × 0,1 мкм;<br>Пеш: 1) t <sub>пеш.</sub> : 70 °C – 170 °C<br>τ <sub>уст.</sub> = 1 мин; v = 20 °C/мин;<br>170 °C – 300 °C; τ <sub>уст.</sub> = 10 мин;<br>2) t <sub>пеш.</sub> : 80 °C – 180 °C;<br>τ <sub>уст.</sub> = 1 мин; v = 20 °C/мин;<br>180 °C – 300 °C; τ <sub>уст.</sub> = 15 мин;<br>v = 2 °C/мин; m/z: 50–600 | [81] |
| 34 | Терпандер және стеариндер, парафиндер  | Әрбір үлгілер вакуумдық қалдықтың (ASTM D 5236) молекулалық дистиллятын (10 <sup>-3</sup> мм) пайдалана отырып, алынды. Әрбір үлгілер белсендендірілген силикагель қолданып ЖХ-да қаныққан және ароматты көмірсутектерге және полярлы қосылыстарға фракционирленді                  | ГХ × ГХ —<br>ҰУ-МС | Колонка: 1) HP-5ms<br>30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм;<br>2) ВРХ-50<br>1,5 м × 0,1 мм × 0,1 мкм;<br>Пеш: 1) t <sub>пеш.</sub> : 70 °C – 170 °C<br>τ <sub>уст.</sub> = 1 мин; v = 20 °C/мин;<br>170 °C – 325 °C; v = 2 °C/мин;<br>m/z: 50–600   | [82] |
| 35 | Полициклды ароматты көмірсутектер гопан, стеран  | Жеңіл мұнай үлгілері өлшенді және 10 мг/мл метилен хлоридте сұйытылды. 100 мг жуық тарбол 1 мл метилен хлоридте сұйытылды және суытылу үшін тоңазытқышқа қойылды. Үлгілер араластырылып, 0,45 мкм ПТФЭ фильтрімен филтрленді. 1 мл метилен хлоридтің соңғы көлеміне дейін сұйытылды | ГХ × ГХ —<br>ҰУ-МС | Колонка: 1) Rxi®-17Sil-MS<br>60 м × 0,25 мм × 0,1 мкм;<br>2) Rxi®-1HT<br>1 м × 0,25 мм × 0,1 мкм;<br>Пеш: 1) t <sub>пеш.</sub> : 40 °C (τ <sub>уст.</sub> = 1 мин) – 320 °C (τ <sub>уст.</sub> = 7 мин);<br>v = 2,5 °C/мин;<br>2) бірінші пештен 10 °C жоғары  | [83] |
| 36 | Биомаркерлер   | 4 ұңғыма үлгілері ұшқыш компоненттерді жою үшін шашылды. Әр үлгідегі асфальтендер гептанмен ГХ талдауына дейін тұндырылды. Малтен фракциялары 40 мл гептанмен вакуум фильтрінде жиналды. Кейін гептан роторлы буландырғыш көмегімен, үздіксіз N <sub>2</sub> ағыспен жойылды        | ГХ × ГХ —<br>ҰУ-МС | Колонка: 1) Restek Rtx-1<br>20 м × 0,25 мм × 0,25 мкм;<br>2) SGE ВРХ50<br>2 м × 0,25 мм × 0,25 мкм;<br>Пеш: 1) t <sub>пеш.</sub> : 40 °C – 370 °C<br>(τ <sub>уст.</sub> = 10 мин); v = 3 °C/мин;<br>2) t <sub>пеш.</sub> : 70 °C (τ <sub>уст.</sub> = 12 мин); – 325 °C; v = 1,5 °C/мин  | [84] |

Бұл мақаладағы мәліметтердің көпшілігі «ScienceDirect» ғылыми-техникалық мәліметтердің анықтамалық базасынан алынды. Қалыпты алкандарды ГХ-ЖИД әдісімен анықтау мәліметтерінің көпшілігі сынама дайындауда пентанмен ерітуді қолданып, 30–50 м HP-5, HP-PONA (Agilent) капиллярлы колонкаларын қолданып жүргізілді. Сондай-ақ ароматты және парафиндерді анықтау ГХ/МС әдістемесімен нәтижелі зерттелді. Осы әдістердің көпшілігінде HP-5 (Agilent) ұзындығы 30–60 м аралығындағы капиллярлы колонкалар қолданылды. Сонымен қатар ГХ/МС басқа әдістемелерге қарағанда, қоспаларды жоғары тиімді бөлуді қамтамасыз етеді және белгісіз заттарды масс-спектрлері бойынша анықтауға мүмкіндік береді. Терпан, стеран, полициклды ароматты қосылыстарды және биомаркерлерді анықтауға екі өлшемді газды хроматография ұшқыш уақытты масс-спектрометрия әдісі қабілетті. Ал екі өлшемді газды хроматографияда ароматты және парафинді, қаныққан көмірсутектердің анықталуы жалынды ионизационды детекторды қолданып жүргізілді.

### Қорытынды

Бұл жұмыста мұнайдың компоненттік құрамын анықтаудың хроматографиялық әдістемелері келтірілді және әдістемелердің бірнеше пайдалы тұстары көрсетіліп, салыстырылды. Сонымен қатар мақалада қолданылған материалдар мұнай химия саласында, Қазақстан мұнай компоненттерін сапалы анықтауда және бағалауда қолданылуы мүмкін.

### Әдебиеттер тізімі

- 1 ГОСТ 13379–82. Нефть. Определение углеводородов C1–C6 методом ГХ. — Введ. 1983–07–01. — М.: Стандарт, 1983. — С. 8.
- 2 ГОСТ 31872–2012. Нефтепродукты жидкие. Определение группового углеводородного состава методом флуоресцентной индикаторной адсорбции. — Введ. 2014–07–01. — М.: Стандартинформ, 2013. — С. 10.
- 3 ГОСТ 54039. Качество почв. Экспресс-метод ИК-спектроскопии для определения количества и идентификации загрязнителей почв нефтепродуктами. — Введ. 2012–01–01. — М.: Стандартинформ, 2011. — С. 9.
- 4 ГОСТ 11851–85. Нефть. Метод определения парафина. — Введ. 1986–01–01. — М.: Стандартинформ, 1986. — С. 13.
- 5 *Eds Z.D., Macek K., Janak J.* Liquid column chromatography. — Amsterdam; New York, 1975.
- 6 *Шатц В.Д., Сахартова О.В.* Высокоэффективная жидкостная хроматография. — Рига, 1988.
- 7 Chromatography in petroleum analysis. — New York, 1954.
- 8 *Лисичкин Г.В.* Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. — М., 1986.
- 9 *Бражников В.В.* Детекторы для хроматографии. — М., 1992.
- 10 *Scott R.P.W.* Liquid chromatography detectors. — Amsterdam, 1977.
- 11 *Стыскин Е.Л., Ициксон Л.Б., Брауде Е.Б.* Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. — М., 1986.
- 12 *Андерсон А.А.* Жидкостная хроматография аминсоединений. — Рига, 1984.
- 13 *Sawicki E., Meeker J.E., Morgan M.J.* // J. Chromatogr. — 1965. — Vol. 17(2). — P. 252.
- 14 *Ланин С.Н., Никитин Ю.С.* // ЖАХ. — 1987. — Вып. 42(9). — С. 1611.
- 15 *Ali M.A., Nofal W.A.* Application of high performance liquid chromatography for hydrocarbon group type analysis of crude oils // Fuel Science and Technology International. — 1994. — P. 33.
- 16 *Altgelt K.H., Gouw T.H.* Chromatography in Petroleum Analysis // Chromatographic Science. — 1979. — Vol. 11.
- 17 *Чумаков Ю.И., Алябьева М.С.* Химическая промышленность Украины, 1970. — С. 53.
- 18 *Чумаков Ю.И., Алябьева М.С.* Химическая промышленность Украины, 1970. — С. 49.
- 19 *Чумаков Ю.И., Дегтярев Ю.И., Алябьева М.С.* Тезисы Украинской республ. конф. по орг. химии. — Киев, 1969. — С. 10.
- 20 *Чумаков Ю.И., Лопатенко С.К.* Химия и технология топлив и масел. — 1974. — С. 53.
- 21 *Chumakov Yu., Lopatenko S.* // Chromatographia. — 1975. — P. 240.
- 22 *Jewell D.M., Ruberto R.G., Davis B.E.* // Analyt. Chem. — 1972. — Vol. 44. — P. 2318.
- 23 *Dolansky M.* // J. Chromatogr. — 1978. — Vol. 148. — P. 175.
- 24 *Barman B.N.* Crude oil: Liquid Chromatography // Equilon Enterprises, LLC, Houston, TX, USA. — 2000. — P. 2526–2532.
- 25 *Астахов А.* Анализ нефтепродуктов с помощью хроматографических методов // Аналитика. — 2013. — Вып. 3. — С. 47.
- 26 *Kaal E., Janssen H.G.* Extending the molecular application range of gas chromatography // Journal of Chromatography. — 2008. — P. 43–60.
- 27 *Boczka J., Przyjazny A., Kamiński M.* A new procedure for the determination of distillation temperature distribution of high-boiling petroleum products and fractions // Analytical and Bioanalytical Chemistry. — 2011. — Vol. 9. — P. 3253–3260.
- 28 *Golay M.J.E.* // Gas Chromatography. — New York, 1957. — P. 36.
- 29 *Golay M.J.E.* // Nature. — 1957. — Vol. 180. — P. 435.
- 30 *Altgelt K.H., Gouw T.H.* Chromatography in petroleum analysis. — New York, 1979.
- 31 *Кюлик Э.А., Козль М.Н., Кальюранд М.Р.* Применение ЭВМ в газовой хроматографии // 4 Всесоюзн. конф. по аналит. химии органических соединений. — М., 1980.
- 32 *Силс Я.Я., Кофман А.М., Розенблит А.Б.* Первичная обработка хроматограмм и спектров на ЭВМ. — Рига, 1980.
- 33 *Hippe Z., Bierovska A., Pietriga* // Analyt. Chim. Acta. — 1980. — Vol. 122(3). — P. 279.
- 34 *Robinson C.J., Glenn L.C.* Low-Resolution Mass Spectrometric Determination of Aromatic Fractions from Petroleum // Analytical Chemistry. — 1969. — P. 1548–1554.
- 35 *Robinson C.J.* Low-Resolution Mass Spectrometric Determination of Aromatics and Saturates in Petroleum Fractions // Analytical Chemistry. — 1971. — Vol. 43 (11). — P. 1425–1434.
- 36 *Гладилович В.Д., Подольская Е.П.* Возможности применения метода ГХ/МС // Научное приборостроение. — 2010. — Т. 20(4). — С. 36–49.
- 37 *Liu Z., Phillips J.B.* Comprehensive two-dimensional gas chromatography using an on-column thermal modulator interface // Journal of Chromatographic Science. — 1991. — Vol. 6. — P. 227–231.

- 38 Wang Y.W., Chen O., Norwood D.L., Caffrey J.Mc. Recent development in the application of comprehensive two-dimensional gas chromatograph // *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*. — 2011. — Vol. 12. — P. 1082–1115.
- 39 Adahchour M., Beens J., Brinkman U.A. Recent developments in the application of comprehensive two-dimensional gas chromatograph // *Journal of Chromatography*. — 2008. — Vol. 2. — P. 67–108.
- 40 Zrostliková J., Hajslová J., Cajka T. Evaluation of two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry for the determination of multiple pesticide residues in fruit // *Journal of Chromatography A*. — 2003. — Vol. 1. — P. 173–186.
- 41 Dallüge J., Beens J., Brinkman U.A.Th. Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a powerful and versatile analytical tool // *Journal of Chromatography A*. — 2003. — Vol. 2. — P. 69–108.
- 42 Murphy R.E., Schure M.R., Foley J.P. Effect of Sampling Rate on Resolution in Comprehensive Two-Dimensional Liquid Chromatography // *Analytical Chemistry*. — 1998. — Vol. 8. — P. 1585–1594.
- 43 Reddy C.M., Eglinton T.I., Hounshell A., White H.K. The West Falmouth Oil Spill after Thirty Years: The Persistence of Petroleum Hydrocarbons in Marsh Sediments // *Environmental Science & Technology*. — 2002. — Vol. 22. — P. 4754–4760.
- 44 Tran T.C., Logan G.A., Grosjean E., Harynyuk J., Ryan D., Marriott P.J. Comparison of column phase configurations for comprehensive two dimensional gas chromatographic analysis of crude oil and bitumen // *Organic Geochemistry*. — 2006. — Vol. 37. — P. 1190–1194.
- 45 Gaines R.B., Frysinger G.S., Hendrick-Smith M.S., Stuart J.D. Oil Spill Source Identification by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography // *Environmental Science & Technology*. — 1999. — Vol. 12. — P. 2106–2112.
- 46 Vendeuvre C., Ruiz-Guerrero R., Bertoncini F., Duval L., Thiébaud D. Comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography for Detailed Characterisation of Petroleum Products // *Oil & Gas Science and Technology*. — 2007. — Vol.1. — P.43–55.
- 47 Giddings C.J. Sample dimensionality: a predictor of order-disorder in component peak distribution in multidimensional separation // *Journal of Chromatography A*. — 1995. — P. 3–15.
- 48 Shellie R.A., Xie L., Marriott P.J. Retention time reproducibility in comprehensive two dimensional gas chromatography using cryogenic modulation: An intra laboratory study // *Journal of Chromatography A*. — 2002. — Vol. 1. — P. 161–170.
- 49 Darouich T.Al., Béhar F., Largeau C., Budzinski H. Separation and Characterisation of the C15- Aromatic Fraction of Safaniya Crude Oil // *Oil & Gas Science and Technology*. — 2005. — Vol. 60. — P. 681–695.
- 50 Onyema M.O., Osuji L.C., Ofodile S.E. Geochemical fingerprinting of an oil-impacted site, Niger Delta: Source and weathering profile of aliphatic hydrocarbons // *Researcher*. — 2013. — Vol. 5. — P. 10–12.
- 51 Darouich T.Al., Béhar F., Largeau C., Budzinski H. Separation and Characterisation of the C15- Aromatic Fraction of Safaniya Crude Oil // *Oil & Gas Science and Technology*. — 2005. — Vol. 60. — P. 682–695.
- 52 Oforka N.C., Osuji L.C., Onojake M.C. Petroleum hydrocarbon fingerprinting of crude oils from umutu/bomu oil fields in Niger Delta, Nigeria // *Archives of Applied Science Research*. — 2012. — P. 246–25.
- 53 Zhendi W., Fingas M., Ken Li. Fractionation of a Light Crude Oil and Identification and Quantitation of Aliphatic, Aromatic, and Biomarker Compounds by GC-FID and GC-MS, Part I. // *Journal of Chromatographic Science*. — 1994. — Vol. 32. — P. 32–36.
- 54 Nasir S., Mansir N., Augie N.M. Geochemical Study of Crude Oil Samples to Evaluate Extent and Effect of Secondary Alteration Process (i.e. Biodegradation) // *International Journal of Scientific and Research Publications*. — 2014. — Vol. 4. — P. 14–18.
- 55 Dhole V., Narkesari M. High Temperature Simulated Distillation According to ASTM D6352 using a Dedicated GC Analyzer // *Thermo Fisher Scientific*. — Nasik, India, 2008.
- 56 Kurniawan M., Adiwari, Mulia K., Anwar C. Wax precipitation in crude oil by Coutinho model based on conventional Gas Chromatography // *Scientific contribution Oil&Gas*. — 2013. — Vol. 36. — P. 75–82.
- 57 Anyadiegwu C.I.C., Egelle E., Ikpeka P. Suitability of Gas Chromatography Flame Ionization Detector (GC-FID) for fingerprinting reservoir fluids in Mature and Marginal fields of Nigeria Delta // *International Journal of Scientific Engineering and Applied Science (IJSEAS)*. — 2015. — Vol. 1. — P. 96–99.
- 58 Sainbayar A., Vosmerikov A.V., Nordov E., Golovko A.K. Study on Individual Hydrocarbon's Composition of gasoline fraction of Tamsagbulag Oil, Mongolia // *J. Korean Ind. Eng. Chem*. — 2005. — Vol. 16. — P. 21–27.
- 59 Gasson J.R., Bart T., Genov G. // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. — 2013. — P. 66–72.
- 60 Roussis S.G., Fitzgerald W.P. Gas Chromatographic Simulated Distillation — Mass-Spectrometry for the determination of the boiling point distributions of crude oils // *Analytical Chemistry*. — 2000. — Vol. 72. — P. 1400–1409.
- 61 Akinulya A., Ajayi T.R., Adeleke B.B. Organic and inorganic geochemistry of northwestern Niger Delta oils // *Geochemical Journal*. — 2007. — Vol. 41. — P. 271–281.
- 62 Odeunmi E.O., Ismaeel R.O. GC-MS characterization of the aromatic fractions of Gulf heavy crude oil sample // *IJCBS*. — 2013. — P. 42–46.
- 63 D'Auria M., Racioppi M., Velluzz V.A. Comparison of Results Obtained Using Liquid Injection and Headspace Solid-Phase Microextraction for Crude Oil Analysis by GC with Mass Spectrometer Detection // *Journal of Chromatographic Science*. — 2008. — Vol. 46. — P. 18–21.
- 64 Nasir S., Mansir N., M.Augie N. Geochemical Study of Crude Oil Samples to Evaluate Extent and Effect of Secondary Alteration Process (i.e. Biodegradation) // *International Journal of Scientific and Research Publications*. — 2014. — Vol. 4. — P. 125–127.
- 65 Enkhtsetseg E., Byambagar B., Monkhoobor D., Avid B., Tuvshinjargal A. Determination of Sterane and Triterpane in the Tamsagbulag Oilfield // *Advances in Chemical Engineering and Science*. — 2011. — P. 163–168.
- 66 Fernández-Varela R., Andrade J.M., Muniategui S., Prada D. Selecting a reduced suite of diagnostic ratios calculated between petroleum biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons to characterize a set of crude oils // *Journal of Chromatography A*. — 2010. — P. 8279–8289.

- 67 Wu Y., Xia Y., Wang Y., Lei T., Chang J., Wang Y. Distribution and properties of biomarkers in severely biodegraded crude oil of Gudao reservoir, China // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. — 2013. — P. 97–105.
- 68 Theobald F., Huebschmann H.J. Analysis of Molecular Fossils: Crude Oil Steroid Biomarker Characterization Using Triple Quadrupole GC-MS/MS. — 2010. — P. 1256–1258.
- 69 Mulabagal V., Yin F., John G.F., Hayworth J.S., Clement T.P. Chemical fingerprinting of petroleum biomarkers in Deepwater Horizon oil spill samples collected from Alabama shoreline // *Marine Pollution Bull.* — 2013. — P. 147–154.
- 70 Glover C.J., Bullin J.A. Identification of Heavy Residual Oils by GC and GCMS // *Journal of Environmental Science and Health*. — 1989. — P. 57–75.
- 71 Savinykha Y.V., Haib V.V., Serebrennikova O.V., Stakhina L.D. Compositional Features of Hydrocarbons in Crude Oils from South Vietnam and West Siberia // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. — 2012. — P. 41–51.
- 72 Roushdy M.I., El-Nady M.M., Mostafa Y.M., El-Gendy N.Sh., Ali H.R. Biomarkers Characteristics of Crude Oils from some Oilfields in the Gulf of Suez, Egypt // *Journal of American Science*. — 2010. — P. 11–16.
- 73 Escobar M., Márquez G., Azuaje V., Da Silva A., Tocco R. Use of biomarkers, porphyrins, and trace elements to assess the origin maturity, biodegradation, and migration of Alturitas oils in Venezuela // *Fuel*. — 2012. — P. 186–196.
- 74 Гордадзе Г.Н., Гуруц М.В., Кошелев В.Н., Юсупова Т.Н. Особенности распределения УВ-биомаркеров в продуктах термолитиза асфальтенов разного фракционного состава // *Нефтехимия*. — 2015. — Т. 55 (1). — С. 25–34.
- 75 Vendevre C., Ruiz-Guerrero R., Bertoncini F., Duval L., Thiebaut D. Characterisation of middle-distillates by comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC × GC): A powerful alternative for performing various standard analysis of middle-distillates // *Journal of Chromatography A*. — 2005. — P. 21–28.
- 76 Vendevre C., Ruiz-Geurrero R., Bertoncini R., Duval L., Thiebaut D. Comprehensive two dimensional gas chromatography for detailed characterization of petroleum products // *Oil & Gas science and Technology*. — 2007. — P. 43–55.
- 77 Dutriez T., Thiébaud D., Courtiade M., Dulot H., Bertoncini F., Hennion M. Application to SFC-GC GC to heavy petroleum fractions analysis // *Fuel*. — 2013. — P. 583–592.
- 78 Oliveira C.R., Ferreira A. A., Oliveira C.J.F., Azevedo D.A., Santos Neto E.V., Aquino Neto F.R. Biomarkers in crude oil revealed by comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry: Depositional paleoenvironment proxies // *Organic Chemistry*. — 2012. — P. 154–164.
- 79 Jennerwein M.K., Eschner M., Gröger T., Wilharm T., Zimmermann R. Complete Group-Type Quantification of Petroleum Middle Distillates Based on Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Time-of-Flight Mass Spectrometry (GC×GC-TOFMS) and Visual Basic Scripting // *Energy & Fuels*. — 2014. — P. 145–147.
- 80 Misselwitz M., Cochran J., English C., Burger B. Fingerprinting Crude Oils and Tarballs Using Biomarkers and Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography // *Environmental Applications*. — 2013. — P. 65–68.
- 81 Aguiar A., Júnior A.S., Azevedo D.A., Aquino Neto F.R. Application of comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry to biomarker characterization in Brazilian oils // *Fuel*. — 2010. — P. 2760–2768.
- 82 Barbara M.F., Aguiar A., Alexandre O.G., Debora A.A. Characterization of extra heavy gas oil biomarkers using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry // *Organic Geochemistry*. — 2010. — P. 863–866.
- 83 Misselwitz M., Cochran J., English C., Burger B. Fingerprinting Crude Oils and Tarballs Using Biomarkers and Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography // *Environmental Applications*. — 2013.
- 84 Mathur N. Tertiary oils from Upper Assam Basin, India: A geochemical study using terrigenous biomarkers // *Organic Geochemistry*. — 2014. — P. 9–25.

М.М.Елемесова, М.М.Сергазина, М.Б.Алимжанова

## Определение компонентного состава нефти хроматографическими методами: обзор

В настоящее время существует достаточное количество стандартных и современных методик по анализу нефти, однако они не позволяют определить детальный компонентный состав нефти. В статье проведен обзор по определению компонентного состава нефти такими методами анализа, как газовая хромато-масс-спектрометрия, двумерная газовая хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография. Приведены преимущества и сильные стороны хроматографических методов анализа. Кроме того, показана методика определения полициклических ароматических соединений и биомаркеров в составе нефти методом двумерной газовой хроматографии. Двумерная газовая хроматография была выбрана как самый экспрессный и эффективный метод для анализа веществ различного происхождения, чувствительность которого в 50 раз выше, чем у других методов анализа, позволяющий определить полный компонентный состав нефти.

M.M.Yelemessova, M.M.Sergazina, M.B.Alimzhanova

## Determination of component composition of petroleum by chromatographic methods of analysis: review

Standard and modern methods for analysis of petroleum are plenty, but these methods do not allow to determine component compositions completely. The article focuses on the methods of determining component compositions of petroleum by gas chromatography-mass-spectrometry, two dimensional gas chromatography, high performance liquid chromatography methods. Advantages of chromatographic methods had shown. In addition, methods of determining of polycyclic aromatic compounds and biomarkers in petroleum had shown. Two dimensional gas-chromatographic method is 50 times sensitive than other methods and allows to determine of various substances quality and fast, had chosen as powerful tool to determine of component compositions of petroleum completely.

### References

- 1 GOST 13379–82. *Petroleum. Determination of C1-C6 hydrocarbons by GC method*, 1983–07–01, p. 8. (in Russian)
- 2 GOST 31872–2012. *Oil products liquid. Determination of group hydrocarbon composition by fluorescent indicator adsorption*, 2014–07–01, p. 10 (in Russian).
- 3 GOST 54039. *The quality of the soil. Rapid method of infrared spectroscopy to determine the number and identification of soil contamination by oil products*, 2012–01–01, p. 9 (in Russian).
- 4 GOST 11851–85. *Oil. Method for determination of paraffin*, 1986–01–01, p. 13 (in Russian).
- 5 Eds Z.D., Macek K., Janak J. *Liquid column chromatography*, Amsterdam; New York, 1975.
- 6 Shatc V.D., Sahartova O.V. *High performance liquid chromatography*, Riga, 1988.
- 7 *Chromatography in petroleum analysis*, New York, 1954.
- 8 Lisichkin G.V. *Modified silicas in adsorption, catalysis and chromatography*, Moscow, 1986.
- 9 Brazhnikov V.V. *Chromatography Detectors*, Moscow, 1992.
- 10 Scott R.P.W. *Liquid chromatography detectors*, Amsterdam, 1977.
- 11 Styskin E.L., Itsikson L.B., Braude E.B. *Practical High Performance Liquid Chromatography*, Moscow, 1986.
- 12 Anderson A.A. *Liquid chromatography of amino compounds*, Riga, 1984.
- 13 Sawicki E., Meeker J.E., Morgan M.J. *J. Chromatogr.*, 1965, 17(2), p. 252.
- 14 Lanin S.N., Nikitin Yu.S. *ZHAH*, 1987, 42(9), p. 1611.
- 15 Ali M.A., Nofal W.A. *Fuel Science and Technology International*, 1994, p. 33.
- 16 Altgelt K.H., Gouw T.H. *Chromatographic Science*, 1979, 11.
- 17 Chumakov Yu.I., Alyabeva M.S. *Chemical industry of Ukraine*, 1970, p. 53.
- 18 Chumakov Yu.I., Alyabeva M.S. *Chemical industry of Ukraine*, 1970, p. 49.
- 19 Chumakov Yu.I., Degtiarev Yu.I., Alyabeva M.S. *Abstracts of Ukrainian National Conference on Organic Chemistry*, Kiev, 1969, p. 10.
- 20 Chumakov Yu.I., Lopatenko S.K. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 1974, p. 53.
- 21 Chumakov Yu., Lopatenko S. *Chromatographia*, 1975, p. 240.
- 22 Jewell D.M., Ruberto R.G., Davis B.E. *Analyt. Chem.*, 1972, 44, p. 2318.
- 23 Dolansky M. *J. Chromatogr.*, 1978, 148, p. 175.
- 24 Barman B.N. *Equilon Enterprises, LLC*, Houston, TX, USA, 2000, p. 2526–2532.
- 25 Ashatov A. *Analytica*, 2013, p. 47.
- 26 Kaal E., Janssen H.G. *Journal of Chromatography*, 2008, p. 43–60.
- 27 Boczkaj G., Przyjazny A., Kamiński M. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, 9, p. 3253–3260.
- 28 Golay M.J.E. *Gas Chromatography*, New York, 1957, p. 36.
- 29 Golay M.J.E. *Nature*, 1957, 180, p. 435.
- 30 Altgelt K.H., Gouw T.H. *Chromatography in petroleum analysis*, New York, 1979.
- 31 Kyullik E.A., Koel M.N., Kalyurand M.R. *4th All-Union Conf. on Analytical chemistry of organic compounds*, Moscow, 1980.
- 32 Silis Ya.Ya., Cofman A.M., Rozenblit A.B. *Primary processing of chromatograms and spectra on computer*, Riga, 1980.
- 33 Hippe Z., Bierovska A., Pietriga. *Analyt. Chem. Acta*, 1980, 122(3), p. 279.
- 34 Robinson C.J., Glenn L.C. *Analytical Chemistry*, 1969, p. 1548–1554.
- 35 Robinson C.J. *Analytical Chemistry*, 1971, 43(11), p. 1425–1434.
- 36 Gladilovich V.D., Podolskaya E.P. *Scientific instrumentation*, 2010, p. 36–49.
- 37 Liu Z., Phillips J.B. *Journal of Chromatographic Science*, 1991, 6, p. 227–231.



- 38 Wang Y.W., Chen O., Norwood D.L., Caffrey J.Mc. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 2011, 12, p. 1082–1115.
- 39 Adachour M., Beens J., Brinkman U.A. *Journal of Chromatography*, 2008, 2, p. 67–108.
- 40 Zrostlíková J., Hajslová J., Cajka T. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1, p. 173–186.
- 41 Dallüge J., Beens J., Brinkman U.A.Th. *Journal of Chromatography A*, 2003, 2, p. 69–108.
- 42 Murphy R.E., Schure M.R., Foley J.P. *Analytical Chemistry*, 1998, 8, p. 1585–1594.
- 43 Reddy C.M., Eglinton T.I., Hounshell A., White H.K. *Environmental Science & Technology*, 2002, 22, p. 4754–4760.
- 44 Tran T.C., Logan G.A., Grosjean E., Harynuk J., Ryan D., Marriott P.J. *Organic Geochemistry*, 2006, 37, p.1190–1194.
- 45 Gaines R.B., Frysinger G.S., Hendrick-Smith M.S., Stuart J.D. *Environmental Science & Technology*, 1999, 12, p. 2106–2112.
- 46 Vendevre C., Ruiz-Guerrero R., Bertoncini F., Duval L., Thiébaud D. *Oil & Gas Science and Technology*, 2007, 1, p. 43–55.
- 47 Giddings C.J. *Journal of Chromatography A*, 1995, p. 3–15.
- 48 Shellie R.A., Xie L., Marriott P.J. *Journal of Chromatography A*, 2002, 1, p. 161–170.
- 49 Darouich T.AI., Béhar F., Largeau C., Budzinski H. *Oil & Gas Science and Technology*, 2005, 60, p. 681–695.
- 50 Onyema M.O., Osuji L.C., Ofodile S.E. *Researcher*, 2013, 5, p. 10–12.
- 51 Darouich T.AI., Béhar F., Largeau C., Budzinski H. *Oil & Gas Science and Technology*, 2005, 60, p. 682–695.
- 52 Oforka N.C., Osuji L.C., Onojake M.C. *Archives of Applied Science Research*, 2012, p. 246–25.
- 53 Zhendi W., Fingas M., Ken Li. *Journal of Chromatographic Science*, 1994, 32, p. 32–36.
- 54 Nasir S., Mansir N., Augie N.M. *International Journal of Scientific and Research Publications*, 2014, 4, p. 14–18.
- 55 Dhole V., Narkesari M. *Thermo Fisher Scientific*, Nasik, India, 2008.
- 56 Kurniawan M., Adiwari, Mulia K., Anwar C. *Scientific contribution Oil&Gas*, 2013, 36, p. 75–82.
- 57 Anyadiegwu C.I.C., Egelle E., Ikpeka P. *International Journal of Scientific Engineering and Applied Science (IJSEAS)*, 2015, 1, p. 96–99.
- 58 Sainbayar A., Vosmerikov A.V., Nordov E., Golovko A.K. *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 2005, 16, p. 21–27.
- 59 Gasson J.R., Bart T., Genov G. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2013, p. 66–72.
- 60 Roussis S.G., Fitzgerald W.P. *Analytical Chemistry*, 2000, 72, p. 1400–1409.
- 61 Akinulya A., Ajayi T.R., Adeleke B.B. *Geochemical Journal*, 2007, 41, p. 271–281.
- 62 Odebunmi E.O., Ismael R.O. *IJCBS*, 2013, p. 42–46.
- 63 D’Auria M., Racioppi M., Velluzz V.A. *Journal of Chromatographic Science*, 2008, 46, p. 18–21.
- 64 Nasir S., Mansir N., M.Augie N. *International Journal of Scientific and Research Publications*, 2014, 4, p. 125–127.
- 65 Enkhtsetseg E., Byambagar B., Monkhoobor D., Avid B., Tuvshinjargal A. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 2011, p. 163–168.
- 66 Fernández-Varela R., Andrade J.M., Muniategui S., Prada D. *Journal of Chromatography A*, 2010, p. 8279–8289.
- 67 Wu Y., Xia Y., Wang Y., Lei T., Chang J., Wang Y. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2013, p. 97–105.
- 68 Theobald F., Huebschmann H.J. *Analysis of Molecular Fossils: Crude Oil Steroid Biomarker Characterization Using Triple Quadrupole GC-MS/MS*, 2010, p. 1256–1258.
- 69 Mulabagal V., Yin F., John G.F., Hayworth J.S., Clement T.P. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, p. 147–154.
- 70 Glover C.J., Bullin J.A. *Journal of Environmental Science and Health*, 1989, p. 57–75.
- 71 Savinykha Y.V., Haib V.V., Serebrennikova O.V., Stakhina L.D. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2012, p. 41–51.
- 72 Roushdy M.I., El-Nady M.M., Mostafa Y.M., El-Gendy N.Sh., Ali H.R. *Journal of American Science*, 2010, p. 11–16.
- 73 Escobar M., Márquez G., Azuaje V., Da Silva A., Tocco R. *Fuel*, 2012, p. 186–196.
- 74 Gordaze G.N., Giruc M.V., Koshelev V.N., Yusupova T.N. *Neftekhimiya*, 2015, 55(1), p. 25–34.
- 75 Vendevre C., Ruiz-Guerrero R., Bertoncini F., Duval L., Thiebaut D. *Journal of Chromatography A*, 2005, p. 21–28.
- 76 Vendevre C., Ruiz-Geurrero R., Bertoncini R., Duval L., Thiebaut D. *Oil & Gas science and Technology*, 2007, p. 43–55.
- 77 Dutriez T., Thiébaud D., Courtiade M., Dulot H., Bertoncini F., Hennion M. *Fuel*, 2013, p. 583–592.
- 78 Oliveira C.R., Ferreira A. A., Oliveira C.J.F., Azevedo D.A., Santos Neto E.V., Aquino Neto F.R. *Organic Chemistry*, 2012, P. 154–164.
- 79 Jennerwein M.K., Eschner M., Gröger T., Wilharm T., Zimmermann R. *Energy & Fuels*, 2014, p. 145–147.
- 80 Misselwitz M., Cochran J., English C., Burger B. *Environmental Applications*, 2013, p. 65–68.
- 81 Aguiar A., Júnior A.S., Azevedo D.A., Aquino Neto F.R. *Fuel*, 2010, p. 2760–2768.
- 82 Barbara M.F., Aguiar A., Alexandre O.G., Debora A.A. *Organic Geochemistry*, 2010, p. 863–866.
- 83 Misselwitz M., Cochran J., English C., Burger B. *Environmental Applications*, 2013.
- 84 Mathur N. *Organic Geochemistry*, 2014, p. 9–25.

---

# ХИМИЯНЫ ОҚЫТУ ӘДІСТЕМЕСІ МЕТОДИКА ОБУЧЕНИЯ ХИМИИ METHODS OF TEACHING CHEMISTRY

UDC 004:372:854

G.T.Kokibasova, K.K.Serikova, M.M.Abisheva

*Ye.A.Buketov Karaganda State University  
(E-mail: kokibasova@mail.ru)*

## **Formation of students' critical thinking in the process of teaching chemistry**

Acquired in the process of Chemistry learning knowledge, skills, achieved development of critical thinking should help students to adapt to the realities of modern life. The main condition for the development of critical thinking is not a presentation of a specific and limited amount of information, but motivation of interest in the Chemistry study, the critical assessment of the proposed theoretical and empirical material by students and then synthesizing them in their activities. The article contains the analysis of pedagogical experiment, where it was established a level of formation of students' critical thinking, as well as a description of some of the techniques and strategies that can be applied in the chemistry lessons.

*Key words:* critical thinking, techniques and strategies, insert, reflection.

The principal changes that underwent the economy and society, affected the educational system of Kazakhstan, which demanded reforms. These reforms are aimed at the modernization of education, which resulted in all elements of the education system will meet the requirements of modern society. New reforms involve the full development of personality, which is a high school graduate is not only owned a set of subject knowledge, but could apply their knowledge in real life, as well as a graduate should have the skills of self-education, a set of the most important competencies and motivation directed to constant continuing education.

For the implementation of these reforms it is necessary to change the position of a student. For the modernization of education it is necessary to implement a learner transition from a passive entity performing at training a reproductive function in the active object of the educational process that can think critically and creatively.

To implement all the requirements that were presented to graduates, used approaches based on constructivism theory, the essence of which lies in the fact that successful assimilation of knowledge contributes only the knowledge that constructed by the subject of study. Such approaches include technology of development of critical thinking, which aims at self-evaluative thinking, developing by applying the acquired knowledge to their own life experience.

The priority objective of education is its learner-focused orientation, so we need to develop critical thinking, which allows not only to have information, but also to analyze, evaluate, apply it. When studying the new information, students should be able to make their own conclusions about the accuracy and value of the information.

Creation of conditions and the use of various learning tools that can generate students' critical thinking is one of the main tasks of the successful implementation of the modernization of education, so now many educators and psychologists conducted theoretical and empirical search for the creation of these conditions.

Students themselves should set goals and choose ways to achieve them, to use the knowledge acquired at school in real life, beyond the educational process.

The pedagogical experiment was carried out in order to improve student's critical thinking. The experiment involved 10 students of the 10th class of ordinary high school for 3 months. Teaching experiment con-

sisted of three steps: stating, forming and control. During the experiment the different tasks for each stage have been developed that were formative and diagnostic tools.

For stating stage of the experiment there were used tasks, that could be used to set the initial level of critical thinking component. The formative stage of the experiment includes techniques and technology development strategy of critical thinking through reading and writing, which are effective means of developing critical thinking [1]. In the control phase methods of diagnosing of critical thinking levels remained the same, only the content of jobs have changed.

On stating stage of experiment the students were offered different tasks in order to diagnose of development level of critical thinking.

The aim of stating stage of the experiment is to determine the initial level of development of critical thinking of students while learning Chemistry. According to the purpose the main tasks of stating stage of the experiment are allocated:

1. Determine the level of motivational readiness of students to the formation of critical thinking in the study of Chemistry.
2. Determine the criteria and indicators of the level of critical thinking of students.
3. To choose a diagnostic material that can be used to determine the qualitative characteristics inherent to each of the levels of critical thinking.
4. To determine the initial level of development of critical thinking of tenth graders.
5. After analyzing the results obtained in the course of the study, go to the forming stage, where it is necessary to take into account the results of stating stage of experiment.

Consider the criteria for determining the level of development of critical thinking: Low is characterized by a low degree of manifestation of self-control behavior (not know how to listen to others, intolerant of their position, not able to overcome minor complexity; there are difficulties in recognizing their errors and so forth.) and independence in the performance of tasks. The argument is present, but not too convincing — in the struggle of opinions inclined to obey. Creative abilities are rare. Reflective skills are poorly developed (inadequate self-esteem or an inability to look at themselves, to evaluate own actions, including the mental, from the side to find an error in its own mental activity). Activity of student at this level bears meaningful character, but only in operationally-activity aspect. In substantive aspect of pedagogical process the student can misunderstand the structure and measure of manifestations of critical thinking.

Middle is characterized by the expression of sufficiently high self-regulation of behavior (are able to listen to others, tolerant to their position, are able to overcome the difficulties, may recognize their mistake, wrongness, etc.) and independence in the performance of tasks. In most cases, able to think creatively. The reasoning is broad and compelling, in the discussion the student can persuade an opponent to his point of view. Reflective skills are poorly developed (inadequate self-esteem or an inability to look at themselves, to evaluate own actions, including the mental, from the side to find an error in their own mental activity). Activity of student at this level bears meaningful character, but only in operationally-activity aspect. In substantive aspect of pedagogical process the student can misunderstand the structure and measure of manifestations of critical thinking.

High is characterized by a high expression of self-regulation of behavior (are able to listen to others, tolerant to their position, are able to overcome the difficulties, are able to admit their mistake, wrongfulness, etc.) and independence in the performance of tasks. It features a high creative activity. The reasoning is broad and compelling, in a discussion student is able to persuade the opponent to his point of view. Reflective skills are developed at a sufficient level to analyze themselves adequately, objectively evaluate their thinking processes and their behavior during individual or group work on the problem task. Activity of student at this level bears meaningful character, but only in operationally-activity aspect [2].

The stating stage of the study was based on the assumption that in the structure of critical thinking can be identified three components: motivational-targeted, information-activity, analytical-productive. To test these components various tasks were developed aimed at studying of specific component of critical thinking.

At this stage of the experiment students' learning motivation were investigated, the ability of students to make value judgments and level of development of different ways of thinking, which were starting points for the development of critical thinking. The following research methods were used: questionnaires, ability to classification, to reflection, study of students' activities products. For example, to assess the extent of formation of reflective-assessment component of pupils' critical thinking we used text «Zinc» with deliberately inaccuracies.

The results of the study of reflective-evaluative component of students' critical thinking are presented in Table 1.

Table 1

**The results of the study of reflective-evaluative component of students' critical thinking**

| Levels | Number of students | %  |
|--------|--------------------|----|
| High   | 1                  | 10 |
| Middle | 5                  | 50 |
| Low    | 4                  | 40 |

From the obtained results, at this stage, it was found that the critical thinking of tenth graders developed insufficiently, although there is a basis for its development.

The purpose of forming phase of the experiment is to test and prove the effectiveness of the methodology developed for the formation of students' critical thinking, using techniques and strategies, proposed the technology of critical thinking development through reading and writing. Tasks of forming stage of the experiment:

1. Development of the method of the experiment using the elements of technology development of critical thinking through reading and writing, promoting development of critical intelligence.
2. Analysis of the influence of methods of technology development of critical thinking on the criteria unit of critical thinking.

After stating stage of the experiment, where the levels of development of critical thinking components have been installed, we proceed to the next stage of our experiment which is formative. At this stage, we need to check the value of developed technique and the probability of the hypotheses put forward at the beginning of the study. In carrying out this stage of the experiment would be appropriate to structure it and identify the successive stages of the experiment:

- the preparatory stage where we need to identify methods and strategies that will be used for the development of critical thinking.
- the main stage, where these techniques and strategies will be tested.

The preparatory stage. For the development of critical thinking among students there are many techniques and strategies. We chose a few, which are not only more popular and can be applied to Chemistry, but also those that are the maximum productive. The techniques used in this method are «Clusters», «Insert», «Conceptual table», «True and false allegations», «Cross-debate», «Cinquain», «Brainstorming», «I know, I want to know — Learned», «Thin and thick questions» [3]. For example, such a strategy as «a conceptual table» (Table 2), helps to organize information, to identify the differences and similarities between multiple objects, to draw parallels between the events and the facts. In turn, such a technique as «Cinquain» allows synthesizing studied material. The simplicity and the multiplicity of forms can help to develop the ability to summarize the information received, to present the information in a few words. «Cinquain» contribute to synthesizing of complex and cumbersome data, evaluating of the conceptual apparatus of students, the development of creativity in presenting their knowledge.

Table 2

**A conceptual table on «Sodium, potassium and their properties»**

| Comparison line         | An object of comparison                   |  |
|-------------------------|---|--|
|                         | Na  | K                                      |
| Valence level           | $3s^1$                                    | $4s^1$                                 |
| Interaction with oxygen | With formation of $\text{Na}_2\text{O}_2$ | With formation of $\text{K}_2\text{O}$ |

Method «Cinquain». Making a five-line stanza with a word «zinc».

1. Zink.
2. Hard, plastic.
3. Interact, melt, conduct heat.
4. Zinc is a widely used metal.
5. *d*-element.

The main stage of formative stage of experiment where we need to test these techniques in the study of topics, as well as to explain the cause of the difficulties in the implementation of these strategies in the process.

On the methodical level, this stage is a set of techniques and strategies that cover a variety of learning activities. There are many different strategies; we will consider a few of them in relation to the curriculum in Chemistry in 10th grade. Applying the technology of critical thinking development, the whole lesson can be divided into three parts: the call phase, comprehension stage and the stage of reflection, different strategies applied at a certain stage also can be divided. To each lesson it has been developed a set of technology development techniques of critical thinking, contributing to the formation of critical thinking, as well as the emergence of learning motivation. When teaching students the logic, argumentation of their position, identifying causal relationships we need to give them a «foothold», which in Chemistry is represented as a chemical experiment. In this sense, Chemistry has a huge advantage over other disciplines. All the natural sciences, including Chemistry, use the hypothesis or approval of the experiment as evidence. If we want to form the critical thinking of students, we must enhance the role of the experiment in teaching Chemistry.

On the control stage there is a check of efficiency of applying techniques and strategies aimed at developing critical intelligence.

When selecting diagnostic tools mandatory condition of its use was satisfaction of certain requirements. Firstly, measuring methods should be complementary and mutually check each other. Secondly, obtained during measuring information must clearly express condition of students' critical thinking development, be objective and reasonable. Moreover, it is necessary to take into account the time costs required to carry out measuring of one or another component, as only 2 hours per week have been allocated for Chemistry lessons, so it was necessary to take into account such characteristic as the efficiency of the method. Diagnostic tools remained constant throughout the experimental work, but altered the content of the tests, questionnaires and tasks.

Approbation of methods of critical thinking at students (clusters; correct and incorrect statements; «brainstorming»; graphical techniques) proved the possibility of targeted development of critical thinking at tenth graders in learning Chemistry.

For example, such technique as «Thick and thin questions». This technique can be used on any of the three stages of the lesson, if we use it on the stage of reflection, it will be questions that demonstrate an understanding of the studied material. Table 3 consists of two columns. The first column contains «thin» questions, i.e. those that require a simple, monosyllabic answer. The second column contains «thick» questions, i.e. requiring a detailed and full answer.

Table 3

**«Thick» and «thin» questions**

| «Thin» questions                               | «Thick» questions                                      |
|--|--|
| What is plasticity?                            | Explain why metals conduct heat                        |
| Is it true that lithium is the lightest metal? | Why, if in winter to lick metal a tongue sticks to it? |

The results of critical thinking testing in the control stage confirm the success of the experiment carried out. For example, so there is a change in the level of development of reflexive-evaluative component (Table 4).

Table 4

**The results of a reflexive-evaluative component research of students' critical thinking before and after the experiment**

| Levels | Number of students |       |
|--------|--------------------|-------|
|        | Before             | After |
| High   | 1                  | 1     |
| Middle | 5                  | 6     |
| Low    | 4                  | 3     |

For illustration the results of the control estimation of the component are presented in Figure.

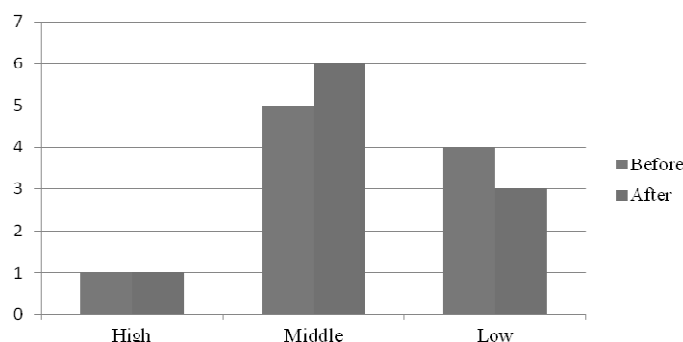


Figure. The results of a reflexive-evaluative component research of students' critical thinking before and after the experiment

Despite the variety of approaches to the study of the problem and opinions of different scientists, there is a common opinion that critical thinking which is developed enough, is an integral part of an effective teaching, good training material possession and use of the information obtained in ordinary life.

At differentiation of the lesson into three stages appears clear algorithm of student and teacher's activity that are pursuing their own motives and goals. Such a division of the lesson does not perform only one function of study, but contributes to the emergence of complex of functions (motivational, informational, communicational, and classificational, evaluation) due to which learning becomes more productive.

There are many techniques and strategies to generate critical thinking. In this paper we have highlighted some of the most popular and productive methods, besides it was necessary to take into account the possibility of its use in Chemistry lessons. Each method allows diversifying the learning process, which often consists of one activity: written or oral. Also, these techniques help to interest more passive students, at whom due course in the learning process may appear personal functions, in particular a motivation to study. When applying these strategies independence of judgment and creativity are developed. If a teacher uses these techniques in the educational process, they may also identify the individual gaps in knowledge of each student.

Having analyzed the results of stating stage of the experiment, it is found that the level of critical thinking at tenth graders is underdeveloped, which tells about the inability of traditional education to develop critical thinking in students at a good level, when students could independently produce new ideas, which are then be possible to put into practice.

Have been determined conditions for the formation of critical thinking, to which we can refer inclusion in the curricula aims of critical thinking development, tasks and exercises aimed at testing of critical intelligence, availability of diagnostic tools that can be used to monitor changes in the development of critical thinking.

To develop critical thinking in students should be used a variety of techniques and methods not only at lessons but also during practical classes where the teacher should provoke a cognitive conflict that helps students to realize the contradiction between their own ideas and observable phenomena. It is also important to ask questions in the course of performing experiments, so that this activity was not mechanical.

When using this program, the teacher is not just a source of new information, but also helps in a quality assimilation of information. Students at lessons take an active position, which leads to a change in personality functions.

Results of the experiment showed improvement in the degree of formation of critical thinking and this is for a short time. At more long-lasting influence and system usage of a variety of strategies, as well as the joint work of teachers of this class, we can achieve a higher level of criticality of the mind.

The technology helps to establish a dialogue between students, through a strategy of «Cross-discussion», «Zigzag». Students take an active part in the discussion, wanting to defend their point of view, at the same time, listening to the position of their opponents. It is important to remind every time about respect of other people's opinions.

In practical activity, a teacher of Chemistry should remember that no one is able to think critically for us, we can only do it for themselves, so the freedom to think for themselves and to solve independently even difficult tasks should be provided for the development of critical thinking of students.

## References

- 1 *Mushtavinskaya I.V.* Technology of critical thinking's development at the lesson and in the system of teacher's training: Study guide. — Saint Petersburg: KARO, 2009. — 144 p.
- 2 *Shakirova D.M.* Formation of pupils and students' critical thinking: model and technology// Educational Technology & Society. — 2006. — № 4. — P. 284–292.
- 3 *Zair-Beck S.I., Mushtavinskaya I.V.* Development of the critical thinking at the lesson. — Moscow: Prosveshchenie, 2011. — 223 p.

Г.Т.Кокибасова, К.К.Серикова, М.М.Абишева

### **Химия оқыту үрдісінде білім алушылардың сыни тұрғыдан ойлауын қалыптастыру**

Химияны оқыту процесіндегі алынған білім, әрекет, дағдылар, сын тұрғысынан ойлауды дамытуда қол жеткізген ойлау әрекеті оқушылардың бүгінгі күнгі өмірге үйренісуіне септігін тигізуі қажет. Ақпаратты шектелген көлемде және толықтай баяндамау, ал олардың химияны зерттеуге деген ынтасының оянуына итермелеу, берілген теориялық және эмпирикалық мәліметтерді оқушылардың сын тұрғысынан бағалауы және бұдан әрі оларды өз мүддесіне қолдануға жинақтау алуы сын тұрғысынан ойлаудың негізгі шарты болып табылады. Мақалада білім алушылардың сын тұрғысынан ойлауының қалыптасу деңгейін анықтауға жасалған педагогикалық эксперименттің талдау нәтижелері мазмұндалды, сонымен қатар химия сабағында қолдануға болатын кейбір әдістер мен стратегиялар туралы айтылған.

Г.Т.Кокибасова, К.К.Серикова, М.М.Абишева

### **Формирование критического мышления учащихся в процессе обучения химии**

Приобретенные в процессе обучения химии знания, умения, навыки, достигнутое развитие критического мышления должны помочь ученикам в адаптации к реалиям современной жизни. Главным условием развития критического мышления является не изложение конкретного и ограниченного объема информации, а провоцирование побуждения интереса к изучению химии, критического оценивания учениками предложенного теоретического и эмпирического материала и далее синтезирования их в своей деятельности. Статья содержит анализ педагогического эксперимента, где был установлен уровень формирования критического мышления учащихся, а также приведено описание некоторых приемов и стратегий, которые могут быть применены на уроках химии.

О.Н.Қобланова<sup>1</sup>, Г.С.Сахова<sup>1</sup>, П.А.Абдуразова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>«Сырдария» университеті, Жетісай;

<sup>2</sup>М.О.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақ мемлекеттік университеті, Шымкент  
(E-mail: koblanova.o.n@mail.ru)

## Химия оқулықтарының мазмұнын өзара белсенді оқытуға сай құрылымдаудың ролі

Бүгінгі таңда негізгі әдістемелік инновациялар оқытудың өзара белсенді әдістерін қолданумен байланысты. «Интерактив» сөзі бізге ағылшын тілінің «Interact» деген сөзінен келген. «Inter» — бұл «өзара», «Act» әрекет ету дегенді білдіреді. Білім мазмұнының негізін құрайтын оқу құралының бастысы — оқулық. Ол оқытудың барлық мақсаттарын және міндеттерін жүзеге асыруға бағытталған, яғни, білім беру, дамытушы, тәрбиелеуші қызметтерін атқарады. Сонымен қатар қазіргі уақытта ақпараттық технологиялардың дамуына байланысты оқушылардың танымдық шығармашылығын көтеру, пәнге деген қызығушылығын арттыру, сабақтың негізгі идеясы мен мазмұнын өзара белсенді оқыту арқылы жеткізудің маңызы зор. Мақалада оқытудың жаңа технологиясы — химияны өзара белсенді оқытудың теориялық аспектілері, оны ұйымдастыру және оқу үрдісіне енгізу жолдары қарастырылды. Оқушылардың танымдық және шығармашылық қабілеттерін жоғарылату мақсатында, өзара белсенді оқытудың химиядағы орнын көрсету мақсатында 8-сыныптағы «Д.И.Менделеевтің периодтық заңы» тақырыбына өзара белсенді оқытуға сай құрылымданған сабақтың мазмұны жасалынды.

*Кілт сөздер:* өзара белсенді, оқулық, оқыту әдістемесі, Д.И.Менделеевтің периодтық заңы, ақпараттық технологиялар, оқу үрдісі.

*Кіріспе.* ҚР Білім беруді дамытудың 2011–2020 жылдарға арналған мемлекеттік бағдарламасы бойынша болашақ 12 жылдық орта мектептің білім беру сапасы мен қолжетімділігін арттыруға білім, білік, дағдыны игеріп қоймай, пәндік құзыреттілікті қалыптастыру өзекті мәселе болып табылады. Білім беру жүйесінің өзгеруі білім мазмұнының жаңаруына әкеледі. Білім мазмұнының жаңаруы білім берудің нормативті құжаттары — пәндер бойынша білім стандарттары, базистік, типтік оқу жоспарлары, пәндер бойынша дайындалатын оқу бағдарламалары, оқулықтар мен оқу-әдістемелік кешендердің мазмұндарын да жаңаша құрылымдау қажет.

Білім мазмұнының негізін құрайтын оқу құралының бастысы — оқулық. Ол оқытудың барлық мақсаттарын және міндеттерін жүзеге асыруға бағытталған, яғни, білім беру, дамытушы, тәрбиелеуші қызметтерін атқарады. Сонымен қатар қазіргі уақытта ақпараттық технологиялардың дамуына байланысты оқушылардың танымдық шығармашылығын көтеру, пәнге деген қызығушылығын арттыру, сабақтың негізгі идеясы мен мазмұнын өзара белсенді оқыту арқылы жеткізудің маңызы зор. Өзара белсенді оқытуға сай оқулықтың мазмұнын құрылымдау арқылы оқушының берілген материалды өздігінен игере алуы, ғылыми білімнің қысқаша нақты түрде берілуі, оқулықта мүмкіндігінше танымдық қызығушылықты арттыратын материалдардың сызба-нұсқа, кесте, ойындар түрінде берілуі, өздігінен бақылау және өзін-өзі бағалауы, мақсатқа бағытталған шығармашылық ойлауға арналған тапсырмалардың жинағы еске алынады.

*Зерттеудің өзектілігі.* Қазір бүкіл әлемде индустриялық қоғамнан өзара белсенді қатынас жасауға, оны жүзеге асыратын техникалық мүмкіндіктерді дамытып отыра алатын ақпараттық қоғамға, яғни ақпаратты алу, өңдеу, сақтау, тарату және пайдалану қызметтерін атқаратын жаңа қоғамға көшу үдерісі жүріп жатыр.

Дәстүрлі оқытуда мұғалім сабақтың көп бөлігінде түсіндіреді, көрсетеді, сұрайды, үлгі бойынша тапсырмалар береді және оқушының танымдық қызметіне өте аз уақыт бөледі. Себебі оқулық мұғалімге арналып жазылады. Мұғалім оқулықтың мазмұнын әр түрлі педагогикалық әдіс-тәсілдерді қолдананып, әдістемелік нұсқауға сүйене отырып балаларға жеткізеді. Осыған орай оқулықтың мазмұнын оқушының өзі игеретіндей жаңаша оқытуға сай мазмұн құрылымдау өзекті проблема болып табылады.

*Зерттеу мақсаты* — өзара белсенді оқытуға сай құрылымданған білімнің мазмұнын жалпылау, бекіту және кеңейту.



*Зерттеудің міндеттері:*

1. Химия оқулығындағы теориялық және практикалық сабақтың мазмұнын өзара белсенді оқытуға сай таңдау.
2. Оқушылардың практикалық біліктерін жоғарылату арқылы пәндік құзыреттілікті қалыптастыру.
3. Өзара белсенді оқытуға сай құрылымданған сабақтарда проблеманы тудыру және оны шешу жолдары, іске асыру мен бағалау.

*Күтілетін нәтиже:*

1. Химия оқулығындағы теориялық және практикалық сабақтың мазмұны өзара белсенді оқытуға сай таңдалып, сабақты өздігінен игеру жүзеге асырылады.
2. Оқушылардың химия пәніне деген қызығушылығы артады және пәндік құзыреттілігі қалыптасады.
3. Өзара белсенді оқытуға сай құрылымданған сабақтарда проблема тудырылады және оны шешу жолдары таңдалады, іске асыру арқылы сыни тұрғыдан бағаланады.

*Зерттеудің жаңашылдығы:*

1. Алғаш рет химия оқулығындағы теориялық және практикалық сабақтың мазмұны өзара белсенді оқытуға сәйкес таңдалды.
2. Оқу үдерісінде сабақты ұйымдастыру формасы ретінде өзара белсенді оқыту әдісінің қолдану мүмкіндіктері тәжірибе жүзінде іске асырылды.

*Зерттеудің практикалық мәні:* Өзара белсенді оқытуға сай құрылымданған теориялық және практикалық сабаққа негізделген оқулықтың мазмұнын болашақ 12 жылдық білім беру жүйесіне сынақ оқулық ретінде қолдануға болады.

*Зерттеу нысаны:* Н.Н.Нұрахметов және т.б. Жалпы білім беретін мектептің «Химия»: 8 сынып оқулығы. — Алматы: Мектеп, 2008. — 224 б.

Өзара белсенді оқыту білім беру үдерісінің үйреншікті логикасын ұсынады: теориядан практикаға емес, жаңа тәжірибені қалыптастыруды қолдану арқылы теориясын түсіндіру. Білім беру үдерісіне қатысушыларға тәжірибе мен білім өзара оқыту мен өзара білімге байыту көзі болып табылады. Өздерінің білім және тәжірибелік іс-әрекетімен бөлісе отырып, олар оқытушының білім беру міндетін иелігіне алады, ал бұл өз кезегінде оқушылардың түрткілері мен оқыту нәтижесінің артуына әкеледі. Өзара белсенді оқыту моделі қосымша мамандандырылған білім беруде ересектерді бейресми оқытуда тиімді, себебі ересектердің кәсіби және өмірлік тәжірибелері көп. В.Б.Гаргайдың айтуы бойынша, кәсіби мамандықтанудың дамуы әрқашан «басқа адам» арқылы жүреді, ол тірі субъект ретінде және компьютерлік немесе кітап ретінде ұсынылуы мүмкін [1].

Еліміздің жалпы білім беру жүйесіндегі аса ірі, әрі жауапты кезең 12-жылдық орта мектептің талап-тілегін қанағаттандыратындай отандық жаңа төл оқулықтарды жасап шығару үшін, өзіміздегі жетістіктерді біле отырып, әлемдік деңгейдегі құзыретті оқытуға біраздан бері бет бұрған дамыған елдердің ғылыми-теориялық, әдістемелік, практикалық жетістіктерін сараптап, озық идеялар мен ұстанымдарды танып, қажеттілерін ескеріп, тиісінше қолдану мүмкіндігін анықтау қажет.

Қазіргі заман оқулығы оқушының қызығушылығын оятуы керек, бірақ барлық кезде оны қанағаттандыра бермегені жөн (Н.Селиванова) [2].

Қазіргі таңда оқулық оқытушының сабақта материалды толық қорытындылауы үшін оқу кітабы болмай тұр. Оқу үдерісіндегі өзгерістерге байланысты оның оқытушы, тәрбиелеуші және дамытушы рөлдері қатысушылардың таным қызметіндегі жетекшілік қызметінің мәні өсуде.

Әдістемелік әдебиеттерде белгіленгендей, оқулық авторы, бірінші кезекте, ғылымилық ұстанымын ескеруі қажет; екіншіден, толық іргелі түрде негізделуге; үшіншіден, оқушының өз бетінше білім алуына бағыттау, шығармашылық ойлауын дамытуды қамтамасыз ету, саралап оқуына мүмкіндік беру (негізгі мәтінде де және тапсырма жүйесінде де); төртіншіден, материалды проблемалық баяндау мүмкіндігін қолдану.

С.Г.Шаповаленко оқулыққа мынадай анықтама берген: «Оқулық — ғылым негіздерін игеру үшін оқушыларға арналған құрал» [3]. Педагогтар мен ғалымдардың еңбектеріндегі пайымдауларға сүйенсек, оқулық дегеніміз — ғылымды педагогикалық тұрғыдан баяндайтын, ғылыми категорияларға жүйелілікпен өңдеп оқушыларға ұсынатын құрал [4].

Осы түсініктерді ескере отырып, өзіміздің зерттеу жұмысызды теориялық және практикалық сабақтарда қолданамыз.

## 1. Теорияға негізделген сабақтың мазмұнын құрылымдау

*Сабақтың тақырыбы:* Д.И.Менделеевтің периодтық заңы.

*Сабақтың мақсаты:* Оқушылардың жеке элементтер, атом құрылысы, Д.И.Менделеев жасаған химиялық элементтердің периодтық жүйесі және периодтық заңы туралы білімнің мазмұнын жалпылау, бекіту және кеңейту.

*Сабақтың міндеттері:*

1. Д.И.Менделеевтің периодтық заңы тұрғысынан химиялық элементтер туралы білімнің мазмұнын өзара белсенді оқытуға сай жүйелеу.

2. Оқушыларға Д.И.Менделеевтің периодтық заңының мәнін ашу арқылы химияны өзара белсенді оқытудың ғылыми негізін қалыптастыру.

3. Оқушылардың периодтық жүйемен таныса отырып, өз бетінше алған білім, білігін дамыту, периодтық жүйенің химия ғылымындағы маңызын білу.

*Күтілетін нәтиже:*

1. Периодтық заңның ашылу заңдылықтарын біледі.

2. Элементтердің химиялық қасиеттерін біле отырып, жіктей алады.

3. Химиялық элементтер қасиеттерінің өзгеру заңдылықтарын біле отырып, қолдана алады.

*Оқыту әдісі:* Өзара белсенді оқыту.

*Қолданылған құрал-жабдықтар:* Д.И.Менделеев периодтық кестесі, оқулықтар, сызбалар, қойылмалы тест, «Айқыштар мен нөлдер» ойыны.

### Жаңа сабақ

Д.И.Менделеев өзіне дейінгі ғалымдардың еңбектеріне сүйене отырып, өз кезегінде белгілі болған элементтерді атомдық массаларының өсу реті бойынша орналастырды. Нәтижесінде қасиеттері ұқсас элементтер белгілі бір аралықтан кейін қайталанып отыратындығы анықталды. Бұл заңдылықты орыс ғалымы Д.И.Менделеев 1869 жылы 1 наурызда былай тұжырымдады:

**Элементтер мен олар түзетін жай және күрделі заттардың қасиеттері сол элементтердің атомдық массасына периодты тәуелділікте болады.**

- Өздерінді қоршаған ортадан периодты өзгеретін құбылыстарды атаңдар: \_\_\_\_\_

Д.И.Менделеев ашқан бұл заңның мәнісін түсіну үшін сутектен (H) аргонға (Ar) дейінгі алғашқы 18 элементті алып қарастырайық.

1. Литийден Li фторға F дейін элементтердің металдық қасиеттері әлсіреп, бейметалдық қасиеттері күшейе бастайды. Литий — айқын металдық қасиет көрсететін сілтілік металл. Бериллийде металдық қасиет төмендеп, екідайлы қасиет көрсетеді. Одан кейінгі элемент бордың бейметалдық қасиеті басым бола бастап, біртіндеп фторға дейін күшейеді. Одан кейін салғырт (инертті) газ неон келеді. Салғырт элементтер қасиеттері мүлдем басқа сипатқа ие болады.

2. Литийден фторға дейін элементтердің қосылыстарында да өзгерістер байқалады. Литий оксиді негіздік қасиет көрсетсе, бериллий оксиді — екідайлы, одан кейінгі элементтер қышқылдық оксидтер түзе бастайды. Салыстырмалы атомдық массалары өскен сайын литийден көміртекке дейін олардың валенттіктері I–IV дейін өседі. Көміртектен бастап элементтердің сутекті қосылыстарындағы валенттіктері IV–I дейін кемиді.

3. Келтірілген химиялық элементтер қатарында  $\text{Na} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Si} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{Cl}$  натрийден хлорға қарай \_\_\_\_\_ әлсірейді де \_\_\_\_\_ артады. Элементтердің жоғарғы валенттіктерінің мәні \_\_\_\_\_. Хлордан калийге қарай \_\_\_\_\_ қасиеттері және валенттіктері өзгереді. Калий қасиеттері жағынан \_\_\_\_\_ ұқсас.

4. Калийден бастап (реттік номері 19) қайтадан металдарға тән қасиеттер байқалып, біртіндеп бейметалдарға тән қасиеттерге ауысады. Бұл қатарда 18 элемент бар. Мұндай қатарларды Д.И.Менделеев период деп атады.

*Период дегеніміз — атомдық массаларының өсу реті бойынша орналасқан элементтер қатары. Период сілтілік металдан басталып салғырт (инертті) элементпен аяқталады.*



- 1-период H, He (2 элемент); 4-период K-Kr (18 элемент);  
 2-период Li-Ne (8 элемент); 5-период Rb-Xe (18 элемент);  
 3-период Na-Ar (8 элемент); 6-период Cs-Rn (32 элемент);  
 7-период аяқталмаған.

- Мына период туралы не білесіңдер? Бос ұяшықтарды толтырыңдар. (1-кесте)

|    |  |  |    |  |  |  |  |        |
|----|--|--|----|--|--|--|--|--------|
| Na |  |  | Si |  |  |  |  | Период |
|----|--|--|----|--|--|--|--|--------|

1 - кесте

### Период бойынша ұяшықты толтыру

1. Период \_\_\_\_\_ басталады.
2. Период \_\_\_\_\_ аяқталады.
3. \_\_\_\_\_ қасиеттері әлсірейді.
4. \_\_\_\_\_ қасиеттері артады.
5. Оттек бойынша валенттіктері \_\_\_\_\_.
6. Сутек бойынша валенттіктері \_\_\_\_\_.

Периодтық жүйеде тік бағанада қасиеттері ұқсас элементтер бір-бірінің астына орналастырылып, туыстас элементтер тобы шықты (галогендер, сілтілік, сілтілік-жер металдар). Бұлар периодтық жүйеде *топтар* деп аталды. Барлығы 8 топ бар. Әр топ «a» негізгі және «в» қосымша топшалардан тұрады.

Элементтердің атомдық массалары мен қасиеттеріне негізделген химиялық элементтердің жалпы жүйесін құрастыру Д.И.Менделеевке табиғаттың заңы — химиялық элементтердің периодтық заңын ашуға мүмкіндік берді.

- «Айқыштар мен нөлдер» ойыны (2-кесте).

Ұтымды жолды тап:

а) бір негізгі топша ішіндегі

ә) бір период ішіндегі элементтер құрайды

|    |    |    |
|----|----|----|
| Be | N  | Si |
| Al | Na | C  |
| Cl | Mg | Ge |

|    |    |    |
|----|----|----|
| Zn | Cl | Al |
| Be | Mg | Ca |
| Si | S  | Na |

2 - кесте

### «Айқыштар мен нөлдер» ойыны

*Сабақты қорытындылауға арналған тапсырма*

1. Периодтық жүйеде элементтер \_\_\_\_\_ құрайды.
2. Кіші және үлкен периодтар \_\_\_\_\_ басталып, \_\_\_\_\_ аяқталады.
3. Периодтардағы элементтердің салыстырмалы атомдық массалары өскен сайын олардың \_\_\_\_\_ бәсеңдеп, \_\_\_\_\_ арта түседі.
4. Элементтер қосылыстарының қасиеттері де осы бағытта \_\_\_\_\_ қарай ауысады.

## 2. Практикаға негізделген сабақтың мазмұнын құрылымдау

*Сабақтың тақырыбы:* «Оксидтер және олардың жіктелуі, алу жолдары».

*Сабақтың мақсаты:* «Оксидтердің жіктелуі, алу жолдары» тақырыбының мазмұнын өзара белсенді оқытуға сай құрылымдау.

*Сабақтың міндеттері:*

1. Оқушылардың практикалық білімдерін жоғарылату арқылы пәндік құзыреттілікті қалыптастыру.

2. Химиялық реакция теңдеулерін жаза білу біліктерін дамыту.  
3. Өзара белсенді оқытуға сай оксидтер, оксидтердің жіктелуі, оксидтердің қасиеті туралы білім алу және оксидтердің табиғаттағы ролі мен қолданылуын білу.

*Күтілетін нәтиже:*

1. Өтілген тақырып бойынша анықтама шығарып, оксидтердің жіктелуін біледі.  
2. Лабораторияда оксидтердің әр түрлі химиялық жолмен алынуын біледі және тәжірибе жасау біліктері артады.

3. Берілген химиялық заттарды түсіне қарап, ажырата біледі.

4. Көпшілікке таныс оксидтердің қолдануын біледі.

*Оқыту әдісі:* Өзара белсенді оқыту.

*Қолданылған құрал-жабдықтар:* Оксид үлгілері және лабораториялық ыдыстар мен заттар.

*Қолданылған әдебиет:* Н.Н.Нұрахметов және т.б. Жалпы білім беретін мектептің «Химия»: 8 сынып оқулығы. — Алматы: Мектеп, 2008. — 116–120 б. [5].

### Жаңа сабақ

Осыған дейінгі тарауларда заттардың маңызды кластары: оксидтер, негіздер, қышқылдар және тұздармен таныстыңдар. Осы білімдеріңді жүйеге келтіре отырып, оксидтердің жіктелуін, алынуын, химиялық қасиеттерін және қолданылуын жүйелеп қорытындылайық.

*Тапсырма.* Мына тапсырмаларды орындандар және осыдан оксидтердің анықтамасын айтыңдар:

– берілген заттардың ішінен тек қана оксидтердің формулаларын теріп жазыңдар:  $\text{KOH}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ;

– мына оксидтердің: литий оксиді, мыс (I) оксиді, мыс (II) оксиді, азот (IV) оксиді, мырыш оксиді, күкірт (IV) оксиді формулаларын жазыңдар.

Оксидтер дегеніміз — \_\_\_\_\_.

Оксидтер үшке бөлінеді: *негіздік оксидтер; қышқылдық оксидтер; екідайлы (амфотерлі) оксидтер.*

*Оксидтердің жіктелуі.* Оксидтер тұз түзбейтіндер:  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$  және тұз түзетіндер болып бөлінеді. Тұз түзетіндерге негіздік оксидтер  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ; қышқылдық оксидтер  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; екідайлы оксидтер  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) болып бөлінеді.

*Тапсырма.* Берілген тапсырманы 4 оқушыдан 6 топқа бөлініп орындандар (3-кесте).

- Мына оксидтерді жіктеңдер:  $\text{BaO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (1-сур.)

3 - кесте

### Оксидтерді жіктеу

| Негіздік оксид | Екідайлы оксид | Қышқылдық оксид |
|----------------|----------------|-----------------|
|                |                |                 |



$\text{Fe}_2\text{O}_3$  гематит  
(III) оксиді

$\text{SiO}_2$  кремний

$\text{MnO}_2$  пиролюзит

$\text{Al}_2\text{O}_3$  корунд

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  магнетит

1-сурет. Кейбір оксидтердің атаулары

*Оксидтердің алынуы.* Оксидтерді алудың негізгі тәсілдері. Реакция теңдеулерін толықтырып аяқтаңдар және теңестіріңдер.

1) Жай заттардың оттегімен тікелей әрекеттесуі арқылы:



2) Суда ерімейтін негіздерді қыздыру арқылы:  
 $Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$   $Fe(OH)_3 =$

3) Тұздарды қыздырып айыру арқылы:  
 $CaCO_3 = CaO + CO_2$   $CaSO_4 =$

№ 1 тәжірибе: Оксидтердің физикалық қасиеттерін зерттеу.

Тапсырма. Оксидтер үлгілеріне (2-сур.) назар аударып, ортақ қорытындысын кестеге толтырындар. Төменде 4-кесте оксидтер үлгілері көрсетілген.



2-сурет. Оксидтер үлгілері

4 - к е с т е

**Оксидтердің физикалық қасиетін кестеге толтыру**

| № | Атауы              | Формуласы | Агрегаттық күйі | Түсі |
|---|--------------------|-----------|-----------------|------|
| 1 | Сутек оксиді       |           |                 |      |
| 2 | Мырыш оксиді       |           |                 |      |
| 3 | Темір (III) оксиді |           |                 |      |
| 4 | Кальций оксиді     |           |                 |      |
| 5 | Хром (III) оксиді  |           |                 |      |

*Оксидтердің химиялық қасиеттері.*

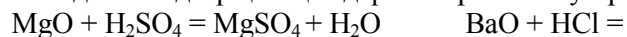
Оксидтердің бәрі бірдей суда ерімейді. Негіздік оксидтердің ішінде  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $CaO$ ,  $BaO$  сумен шабытты реакцияға түседі. Ал  $CuO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $HgO$  сумен әрекеттеспейді.

*Негіздік оксидтерге тән химиялық қасиеттерге тоқталайық.* Реакция теңдеулерін толықтырып аяқтандар және теңестіріңдер.

1. Негіздік оксидтер сумен әрекеттесіп, негіз (сілті) түзеді:



2. Негіздік оксидтер қышқылдармен тұз және су түзе әрекеттеседі:



3. Негіздік және қышқылдық оксидтер өзара әрекеттескенде тұз түзіледі:

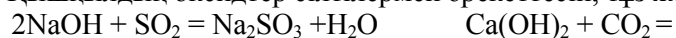


*Қышқылдық оксидтерге де осындай үш түрлі қасиеттер тән.*

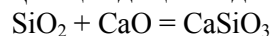
1. Қышқылдық оксидтер:  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$ ,  $P_2O_5$  сумен әрекеттескенде оттекті қышқыл түзіледі:



2. Қышқылдық оксидтер сілтілермен әрекеттесіп, тұз және су түзеді:



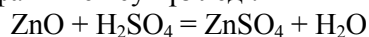
3. Қышқылдық оксид пен негіздік оксид өзара әрекеттескенде тұз түзіледі:



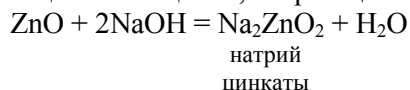
*Екідайлы оксидтер және олардың химиялық қасиеттері.*

Екі жақты негіздікте, қышқылдықта қасиет көрсететін оксидтерге:  $ZnO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $BeO$  жатады. Олар суда ерімейді, қатты күйде болады. Мұндай оксидтер қышқылдармен де, негіздермен де реакцияға түсе алады, яғни, екідайлы химиялық қасиеттерді көрсетеді.

№ 2 тәжірибе: Мырыш оксидінің ақ түсті ұнтағына күкірт қышқылының ерітіндісінен құйса, оксид қышқылда еріп, мырыш сульфаты мен су түзіледі:



Бұл реакцияда  $ZnO$  негіздік оксидке тән қасиет көрсетіп тұр. Екінші тәжірибеде ұнтақ мырыш оксидін қатты натрий гидроксидімен қосып балқытса, натрий цинкаты және су түзіледі:



Мұнда мырыш оксиді қышқылдық оксидке тән қасиет көрсетіп тұр.

**Оксидтердің қолданылуы:**

- көмірқышқыл газ  $\text{CO}_2$  тамақ өнеркәсібінде, өрт сөндіруде «құрғақ мұз» ретінде;
- қатты күйдегі кремний диоксиді  $\text{SiO}_2$  шыны, керамика алуда;
- кальций оксиді  $\text{CaO}$  құрылыста байланыстырушы зат ретінде, цемент және түрлі тұздар алуға;
- күкіртті газдың  $\text{SO}_2$  жүнді, жібекті ағартуда жеміс-жидектерді консервілеп, оны сақтауда қолданылады.

**Сабақты қорытындылауға арналған тапсырма**

1. Оксидтер \_\_\_\_\_ болып үшке жіктеледі.
2. Қышқылдық және негіздік оксидтердің химиялық қасиеттерін \_\_\_\_\_ жаз.
3. Оксидтер \_\_\_\_\_ қолданылады.
4. Заттардың оттегімен әрекеттесуі \_\_\_\_\_ болып табылады.
5. Тұз түзбейтін оксидтерге \_\_\_\_\_ жатады.

*Қорытынды*

Қорыта келе, сабақтың мақсатына сәйкес сабақ мазмұны өзара белсенді оқытуға сай таңдалып, сабақты өзіңнен игеру жүзеге асырылды. Сабақтарда проблема тудырылып, оны шешу жолдары таңдалып, іске асырылу арқылы сыни тұрғыдан бағаланды.

1. Химия оқулығындағы теориялық («Д.И.Менделеевтің периодтық заңы») және практикалық («Оксидтер және олардың жіктелуі, алу жолдары, қолданылуы») сабақтың мазмұны өзара белсенді оқытуға сәйкес таңдалды.

2. Оқушылардың практикалық біліктері, пәндік құзыреттіліктері қалыптастырылды.

3. Өзара белсенді оқытуға сай құрылымданған сабақтарда проблема тудыру арқылы оны шешу жолдары таңдалды, іске асыру арқылы сыни тұрғыдан бағаланды.

*Әдебиеттер тізімі*

1. *Гаргай В.Б.* Повышение квалификации учителей в США и Великобритании: интерактивная модель // Педагогика. — 2004. — № 3. — С. 45–52.
2. *Дүйсеков С.Қ., Мұратбеков А.Т.* Оқулық жайлы ойлансақ // Жаңа буын оқулықтары: қазіргі жағдайы, дайындау және басып шығару мәселелері, болашағы: халықарал. ғыл.-практ. конф. материалдары. — Астана, 2007. — 77 б.
3. *Шаповаленко С.Г.* Учебник в системе средств обучения. — М.: Педагогика, 1974. — 251 б.
4. *Мұстоянова А.С., Шалова Р.Н.* Сапалы оқулық — сапалы білім беру құралы // Жаңа буын оқулықтары: қазіргі жағдайы, дайындау және басып шығару мәселелері, болашағы: халықарал. ғыл.-практ. конф. материалдары. — Астана, 2007. — 160 б.
5. *Нұрахметов Н.Н. т.б.* Жалпы білім беретін мектептің Химия: 8 сынып оқулығы. — Алматы: Мектеп, 2008. — 116–120-б.

О.Н.Кобланова, Г.С.Сахова, П.А.Абдуразова

**Роль структурирования содержания учебников по химии  
для интерактивного метода обучения**

В статье рассмотрена новая технология обучения — теоретические аспекты интерактивного метода обучения химии, его организация и пути внедрения в учебный процесс. С целью повышения познавательных и творческих навыков, а также для ознакомления с ролью интерактивного метода обучения химии был разработан план урока по теме «Периодический закон Менделеева» в соответствии с учебником 8 класса по химии для общеобразовательных школ.

O.N.Koblanova, G.S.Sakhova, P.A.Abdurazova

## **The role of constructing of chemistry textbooks' contents according to an interactive teaching**

The article shows the new training technology the oretically the active aspects of teaching chemistry, show the ways of organization and implementation in the learning process. In order, to develop and to enhance the creative activity of student's, to show the active role of studing chemistry on the 8-th form, in the theme «D.I.Mendeleyev's law term» there's a content of active learning.

### References

- 1 Gargai V.B. *Pedagogic*, 2004, 3, p. 45–52.
- 2 Duisekov S.K., Muratbekov A.T. *The textbooks of new generation: today's condition, the problems of preparing and printing, the future*: materials of International sci.-pract. conf., Astana, 2007, p. 77.
- 3 Shapovalenko S.G. *The textbook in the system of facilities of educating*, Moscow: Pedagogic, 1974. p. 251.
- 4 Mustoyapuva A.S, Shalova R.N. *The textbooks of new generation: today's condition, the problems of preparing and printing, the future*: materials of International sci.-pract. conf., Astana, 2007, p. 160.
- 5 Nurahmetov N.N. et al. *Chemistry, 8 form textbook*, Almaty: Mektep, 2008, p. 116–120.

---

## АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ INFORMATION ABOUT AUTHORS

- Abdivaliev, R.T.** — Master student of department «Ecology and chemistry», K.A.Yassawi International Kazakh-Turkish University, Turkestan.
- Abdygalimova, S.Sh.** — Senior Researcher, Zh. Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda.
- Abdurazova, P.A.** — 2nd year doctoral candidate of PhD, M.O.Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent.
- Abisheva, M.M.** — Master student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Abzhalov, B.S.** — Associate professor of department «Ecology and chemistry», Candidate of chemical sciences, K.A.Yassawi International Kazakh-Turkish University, Turkestan.
- Aimurzina, N.H.** — Lecturer of Chair of chemistry, Faculty of natural and geographical sciences, Master of Chemistry, M.Utemisov West Kazakhstan State University, Uralsk.
- Alimzhanova, M.B.** — Head of Laboratory «Ecology of Biosphere», CPCMA, Candidate of chemical sciences, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty.
- Akatyev, N.V.** — Lecturer of Chair of chemistry, Faculty of natural and geographical sciences, M.Utemisov West Kazakhstan State University, Uralsk.
- Alibiyev, D.B.** — Dean of faculty of mathematics and information technologies, Candidate of physical and mathematical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Amerkhanova, Sh.K.** — Doctor of chemical sciences, Professor, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Aubakirova, R.A.** — Associate professor, Doctor PhD, S.Amanzholov East Kazakhstan State University, Ust-Kamenogorsk.
- Burkeyev, M.Zh.** — Doctor of chemical sciences, Professor, the Head of Research Institute on Chemical Problems, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Burkeyeva, G.K.** — Doctor PhD, Senior Teacher of the Chair of Organic Chemistry and Polymers, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Fazylov, S.D.** — Director, Full professor, Doctor of chemical sciences, Research Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda.
- Gazaliev, A.M.** — Rector, Academician of National Academy of Sciences of RK, Doctor of chemical sciences, Professor, Karaganda State Technical University.
- Ibragimova, L.N.** — Candidate of pharmaceutical sciences, Teacher of the module «Pharmacist-technologist», S.Asfendiyarov Kazakh National Medical University, Almaty.
- Kamanova, M.K.** — Candidate of pharmaceutical sciences, Teacher of the module «Pharmacist-technologist», S.Asfendiyarov Kazakh National Medical University, Almaty.
- Kabieva, S.K.** — Head of the department of industrial ecology and chemistry, Doctor PhD, Karaganda State Technical University.
- Kairbekov, Zh.K.** — Professor, Doctor of chemical sciences, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty.
- Kasenov, B.K.** — Doctor of chemical sciences, Professor, Zh.Abishev Chemical-Metallurgy Institute, Karaganda.
- Kasanova, Sh.B.** — Doctor of chemical sciences, Lecturer, Zh.Abishev Chemical-Metallurgy Institute, Karaganda.



- Kazhikenova, A.Sh.** — Associate professor of chair of technique of teaching of mathematics and informatics, Candidate of technical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Kulakov, I.V.** — Professor, Doctor of chemical sciences, Federal State Educational Institution of Higher Professional Education «Omsk State University named after F.M.Dostoevsky», Russia.
- Kenzhetayeva, S.O.** — Lecturer of Chair of organic chemistry and polymers, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Kezdikbayeva, A.T.** — Candidate of chemical sciences, Docent of the department of inorganic and technical chemistry, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Koblanova, O.N.** — Candidate of chemical sciences, Assistant professor, «Syrdariya» University, Zhetysai.
- Kokibasova, G.T.** — Senior lecturer, Associate professor, Candidate of chemical sciences, Chair of inorganic and technical chemistry, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Maslov, V.V.** — Head of the Laboratory, Physical and Chemical Analysis Analytical Laboratory «Kazzinc» JSC MC MC, Ust-Kamenogorsk.
- Muktaly, D.** — PhD student, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty.
- Mylytkbaeva, Zh.K.** — Associate Professor, Faculty of Chemistry and chemical technology, Candidate of chemical sciences, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty.
- Narimanova, A.E.** — Master student, Chair of chemistry, Faculty of natural and geographical sciences, M.Utemisov West Kazakhstan State University, Uralsk.
- Nikolov, R.N.** — Candidate of chemical sciences, Lecturer, Chemical technology and metallurgy University, Sofia, Bulgaria.
- Niyazbekova, A.B.** — Associate Professor of Faculty of natural and geographical sciences, Candidate of chemical sciences, M.Utemisov West Kazakhstan State University, Uralsk.
- Nurkenov, O.A.** — Head of the laboratory synthesis of biologically active substances, Full professor, Doctor of chemical sciences, Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda.
- Omasheva, A.V.** — Lecturer of Chair of Organic Chemistry and Polymers, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Rahimberlinova, Zh.B.** — Senior teacher of the Department of Industrial Ecology and Chemistry, Candidate of chemical sciences, Karaganda State Technical University.
- Rozhkovoy, I.E.** — Master Student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Sakipova, Z.B.** — Associated professor, Doctor of pharmaceutical sciences, Head of the module «Pharmacist – technologist, S.Asfendiyarov Kazakh National Medical University, Almaty.
- Sakhova, G.S.** — 2nd year master student, «Syrdariya» University, Zhetysai.
- Salkeeva, L.K.** — Head of Chair of Organic Chemistry and Polymers, Professor, Doctor of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Satpaeva, Zh.B.** — Researcher at the laboratory synthesis of biologically active substances, Master of sciences, Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda.
- Seilkhanov, T.M.** — Head of the Laboratory of engineering profile NMR, Doctor Ph.D., Associate Professor, Sh.Ualikhanov Kokshetau State University.
- Sergazina, M.M.** — Master student, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty.
- Serikova, K.K.** — Master student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Shakirov, T.A.** — Lecturer of Chair of chemistry, Faculty of natural and geographical sciences, M.Utemisov West Kazakhstan State University, Uralsk.
- Shalabaev, Zh.B.** — Master student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Shirkeyeva, A.D.** — Student of the department «Chemistry, Chemical Engineering and Environment», Almaty Technological University.
- Sugralina, L.M.** — Professor of Chair of Organic Chemistry and Polymers, Associated Professor, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

- Takibayeva, A.T.** — Senior Lecturer of Department of Industrial Ecology and chemistry, Doctor PhD, Karaganda State Technical University.
- Taishibekova, Ye.K.** — Teacher of Chair of Organic Chemistry and Polymers, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Tazhbayev, Ye.M.** — Doctor of chemical sciences, Professor, Dean of Chemical Department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Troeglazova, A.V.** — Director of the teaching-research center «Ecology», Doctor PhD, S.Amanzholov East Kazakhstan State University, Ust-Kamenogorsk.
- Turtubayeva, M.O.** — Doctoral, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Van Herk, A.M.** — Doctor, Professor, Institute of Chemical and Engineering Sciences, Polymer Design & Reaction Engineering, Singapore; Eindhoven University of Technology, Polymer Reaction Engineering, the Netherlands.
- Xintai, Su** — Doctor of chemical sciences, Professor, Head of laboratory, Xinjiang University, Urumqi, China.
- Yelemessova, M.M.** — Student, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty.
- Zaynullina, A.Sh.** — Associate professor of «Chemistry, Chemical Engineering and Environment», Almaty Technological University.
- Zhaparkulova, K.A.** — PhD student, teacher of the module «Pharmacist-technologist», S.Asfendiyarov Kazakh National Medical University, Almaty.
- Zhumagaliyeva, T.S.** — Doctor PhD, Lecturer of the Chair of organic chemistry and polymers, Ye.A.Buketov Karaganda State University.