

ISSN 1563-0331
ИНДЕКС 75879; 25879

ӘЛ-ФАРАБИ атындағы ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

ҚазҰУ ХАБАРШЫСЫ

ХИМИЯ СЕРИЯСЫ

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени АЛЬ-ФАРАБИ

ВЕСТНИК КазНУ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

CHEMICAL BULLETIN

OF KAZAKH NATIONAL UNIVERSITY

№ 1(84)

Алматы
"Қазақ университеті"
2017

Основан 22.04.1992 г.
Регистрационное свидетельство № 766
Выходит 4 раза в год

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР СЕРИИ «ВЕСТНИК КАЗНУ»

Академик Мутанов Галымкаир Мутанович
ректор КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА «ВЕСТНИК КАЗНУ. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ»

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

Наурызбаев Михаил Касымович
доктор технических наук, профессор
Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан
nauryzbaev@bulletin.chemistry.kz

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

Буркитбаев Мухамбектали Мырзабаевич
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

ОТВЕТСТВЕННЫЕ СЕКРЕТАРИ

Галеева Алина Кулбаевна
кандидат химических наук
Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан
editor@bulletin.chemistry.kz

Адильбекова Акбота Оразбаекевна
кандидат химических наук, доцент
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

НАУЧНЫЕ РЕДАКТОРЫ

Уракаев Фарит Хисамутдинович
доктор химических наук, профессор
Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

Онгарбаев Ердос Калимуллаулы
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Шмаков Сергей Николаевич
кандидат химических наук
Университет Коннектикута, США

Козиел Яцек
PhD, профессор
Университет штата Айова, США

Карлсен Ларс
доктор наук, профессор
Awareness Center, Роскिल्де, Дания

Мун Григорий Алексеевич
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Мусабеков Куанышбек Битуович
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Корулькин Дмитрий Юрьевич
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Кенесов Булат Нурланович
кандидат химических наук, ассоциированный профессор
Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан

Уралбеков Болат Муратович
кандидат химических наук, ассоциированный профессор
Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан

**ВЕСТНИК КАЗНУ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ**

№ 1(84)

Редакторы: Адильбекова А.О., Галеева А.К., Кенесов Б.Н.
Компьютерная верстка: Аблаева К.Э.

ИБ №11386

Подписано в печать 15.03.2017. Формат 60x84 1/8.
Объем 8.08 п.л. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Заказ №5538. Тираж 500 экз. Цена договорная.
Издательский дом «Қазақ университеті»
Казахского национального университета имени аль-Фараби.
050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71, КазНУ.
Отпечатано в типографии издательского дома «Қазақ университеті».

© КазНУ им. аль-Фараби, 2017

ИБ №11386

Басуға 15.03.2017 жылы қол қойылды.
Пішімі 60x84 1/8. Көлемі 8.08 б.т. Офсетті қағаз. Сандық басылыс.
Тапсырыс №5538. Таралымы 500 дана. Бағасы келісімді.
Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің
«Қазақ университеті» баспа үйі.
050040, Алматы қ., әл-Фараби даңғылы, 71.
«Қазақ университеті» баспа үйінің баспаханасында басылды.

© Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, 2017

Биметаллические Pd-Cu композиты полианилина в электрокаталитическом гидрировании фенилацетилена

Соболева Е.А., Висурханова Я.А.,
Иванова Н.М.*

Институт органического синтеза и
углехимии Республики Казахстан,
Караганда, Казахстан
*E-mail: nmiva@mail.ru

Биметаллические Pd-Cu-композиты полианилина, полученные путём введения хлоридов металлов (II) в процессе окислительной полимеризации анилина без и с химическим восстановлением боргидридом натрия, применены для активации медного катода в электрогидрировании фенилацетилена (ФА) в спиртово-водно-щелочной среде католита. Проявленная электрокаталитическая активность композитов обусловлена образованием частиц металлов (и их сплавов) в результате электрохимического восстановления катионов металлов в матрице полимера. Основными продуктами гидрирования являются этилбензол и 1,4-дифенилбутан, на выходы которых оказывает влияние содержание металлов в исследуемых композитах.

Ключевые слова: полианилин; биметаллические Pd-Cu-композиты; электрокаталитическое гидрирование; фенилацетилен; этилбензол; 1,4-дифенилбутан.

Bimetallic Pd-Cu composites of polyaniline in electrocatalytic hydrogenation of phenylacetylene

Soboleva E.A., Visurkhanova Ya.A.,
Ivanova N.M.*

Institute of Organic Synthesis and Chemistry
of Coal of the Republic of Kazakhstan,
Karaganda, Kazakhstan
*E-mail: nmiva@mail.ru

Bimetallic Pd-Cu composites of polyaniline prepared by introducing metals (II) chlorides in the process of oxidative polymerization of aniline with and without chemical reduction by sodium borohydride are applied to copper cathode activation in electrohydrogenation of phenylacetylene in basic aqueous ethanolic solutions of catholyte. Electrocatalytic activity of composites that they exhibited in the process is due to formation of metal particles (and their alloys) by electrochemical reduction of metal cations in the polymer matrix. The main hydrogenation products are ethyl benzene and 1,4-diphenylbutane, the yields of which influence metal content in the studied composites.

Keywords: polyaniline; bimetallic Pd-Cu-composites; electrocatalytic hydrogenation; phenylacetylene; ethyl benzene; 1,4-diphenylbutane.

Pd-Cu биметалды полианилин композиттері фенилацетиленнің электркаталитикалық гидрлеуінде

Соболева Е.А., Висурханова Я.А.,
Иванова Н.М.*

Жауапкершілікпен шектелген серіктестік
«Қазақстан Республикасының
органикалық синтез және көмір химиясы
институты», Қарағанды, Қазақстан
*E-mail: nmiva@mail.ru

Анилинді тотықтырғыш полимеризация процесі кезінде натрий бор гидридімен химиялық қалпына келтірілген және қалпына келтірілмеген металл хлоридтерін еңгізу арқылы алынған полианилиннің биметаллды композиттері спирт-су-сілті католит ортасында фенилацетиленді электркаталитикалық гидрлеу кезінде катодты белсендіру үшін қолданды. Композиттердің көрсеткен электркаталитикалық белсенділігі полимердің қалыптамасында металл катиондарының электрохимиялық тотықсыздану нәтижесінде металл бөлшектерімен (және олардың қорытпасымен) себептелген. Гидрлеудің негізгі өнімдері этилбензол және 1,4-дифенилбутан болып табылады, олардың шығуына зерттелген композиттердегі металдардың мөлшері ықпал етеді.

Түйін сөздер: полианилин; биметалды Pd-Cu-композиттер; электркаталитикалық гидрлеу; фенилацетилен; этилбензол; 1,4-дифенилбутан.



Биметаллические Pd-Cu-композиты полианилина в электрокаталитическом гидрировании фенилацетилена

Соболева Е.А., Висурханова Я.А., Иванова Н.М.*

ТОО «Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан», Караганда, Казахстан

*E-mail: nmiva@mail.ru

1. Введение

Огромное внимание к Pd-содержащим би- и полиметаллическим системам обусловлено, прежде всего, возможностью получения каталитически более активных и селективных катализаторов, чем их монометаллические аналоги [1-3]. Синергетический эффект и уникальные каталитические свойства можно ожидать от наночастиц палладия в комбинации с другим металлом или металлами, нанесённых на неорганические и углеродные носители или стабилизированных полимерной матрицей. В литературе описаны как химические способы получения Pd-содержащих биметаллических полимер-стабилизированных катализаторов, так и электрохимические, в которых наночастицы металлов осаждают в полимерные плёнки, модифицирующие поверхность электрода, с последующим изучением их электрокаталитических свойств [4-9].

Влияние второго металла на каталитические свойства палладия в реакциях гидрирования ацетиленовых и других соединений подробно обсуждено в работах [10-13]. При этом отмечается [11], что при восстановлении солей Pd в смеси с солями других металлов могут образовываться core/shell наночастицы, когда ядро более легко восстанавливаемого металла служит «затравкой» для кристаллизации на его поверхности второго металла. При одновременном восстановлении с близкими скоростями формирующаяся наночастица $[PdM]_n$ может иметь структуру твёрдого раствора одного металла в другом (однофазные сплавы). Кроме того, возможно образование биметаллических систем, состоящих из отдельных компонентов (бифазные сплавы) [13].

Проблема поиска эффективных Pd-содержащих катализаторов является актуальной и в настоящее время, в том числе, в связи с необходимостью удаления примесей ацетиленовых углеводородов из олефинов, например,

фенилацетилена из промышленного стирола [14]. И в этом направлении хорошие результаты получены при использовании биметаллических катализаторов Au+Pd/Al₂O₃, Zn+Pd/Al₂O₃ и Ag+Pd/Al₂O₃ [15]. Как отмечено в работе [16], Pd-Ag-катализаторы, главным достоинством которых является подавление нежелательного гидрирования двойных связей и рост селективности процесса гидрирования ацетилена, уже нашли своё практическое применение. Перспективными каталитическими системами в реакциях гидрирования органических соединений различных классов, включая ацетиленовые, являются моно- и биметаллические наночастицы палладия, нанесённые на углеродные нанотрубки [17].

Жидкофазное гидрирование фенилацетилена (ФА) и циклогексилацетилена было изучено в работе [18] с применением Pd-содержащих композитов полианилина (ПАни) с различным молекулярным весом, показавших высокую селективность в отношении продуктов с двойной C=C-связью. Обсуждена роль ПАни в модифицирующем влиянии на адсорбционные свойства Pd-центров.

Следует отметить, что и каталитическое гидрирование фенилацетилена (ФА), и его электрохимическое восстановление помимо основных продуктов – этилбензола и стирола – могут сопровождаться образованием димерных (и даже полимерных) продуктов. Например, известно [19], что если в качестве восстановителя ФА использовать омеднённый цинк в спиртовом растворе, то наряду с этилбензолом и основным продуктом стиролом в небольшом количестве получается 1,4-дифенилбутadiен-1,3 (ДФБД). Гидрирование ФА при 190-250°C, катализированное мелкодисперсной медью, ведёт к образованию смеси стирола и этилбензола и небольшого количества 1,4-дифенилбутана (ДФБ). В электрохимической системе также известны реакции димеризации и восстановительного сочетания стирола,

направление которых определяется, главным образом, материалом электрода и природой электролита [20].

В данной работе представлены результаты исследований фазовых составов синтезированных биметаллических Pd-Cu-композитов полианилина и их электрокаталитической активности в электрогидрировании фенилацетилена в сравнении с соответствующими монометаллическими ПАни-композитами и электрохимическим восстановлением ФА на медном катоде в аналогичных условиях. В ранее выполненных нами исследованиях электрокаталитической активности монометаллических композитов ПАни+MCl₂ (где M= Co, Ni, Cu, Pd) [21-23] было показано, что электрогидрирование п-нитроанилина с применением для активации катода ПАни-композитов сопровождается электрохимическим восстановлением катионов меди и палладия и формированием кристаллических фаз этих металлов, выполняющих роль электрокатализаторов. Какое влияние друг на друга оказывают эти металлы при совместном присутствии в полимерной матрице в процессе электрогидрирования ФА, а также выяснение их электрокаталитической активности и возможной селективности в этом процессе – это и составляет цель проведённых исследований в данной работе.

2. Эксперимент

Монометаллические и биметаллические Pd- и Cu-содержащие композиты полианилина были получены введением хлоридов металлов (PdCl₂, CuCl₂·H₂O) в полимерную матрицу в процессе окислительной полимеризации анилина (методом *in situ*) в солянокислой среде на основе методики синтеза полианилина [24]. Свежеперегнаный анилин (0,05 моль) смешивали с 50 мл 1М HCl в ледяной бане в течение 1 ч. В эту смесь вводили хлориды палладия (II) и меди (II) в заданных соотношениях к анилину и друг к другу, продолжали перемешивание в течение 1 ч. Затем частями добавляли 50 мл водного раствора пероксидисульфата аммония ((NH₄)₂S₂O₈; 0,0625 моль) с последующим перемешиванием в течение 2 ч при 0-5°C. Оставляли на 2 суток. Полученный осадок отфильтровывали и промывали дистиллированной водой, затем ацетоном. Композит высушивали при комнатной температуре.

Кроме того, Pd-Cu-композиты ПАни были синтезированы с проведением химического восстановления катионов металлов боргидридом натрия (NaBH₄) при повышении pH реакционной среды до 8, вводя 1М раствор NaOH, и температуры до 50°C. Все композиты синтезированы с общим соотношением анилин/2MeCl₂ = 1:1 (по массе). Исходные соотношения двух металлов Pd/Cu были заданы следующими: 1:1, 1:2, 1:3 и 2:1.

Содержание меди в фильтрах после синтезов композитов было определено методом атомно-эмиссионной спектроскопии (на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой SPECTRO ARCOS, погрешность измерений не более 2%), палладия

– с помощью селективного комплексонометрического титрования [25] (которое проводилось по три раза, и в расчётах учитывался их усредненный результат), затем по разнице с первоначальным содержанием металлов в хлоридах определено их содержание в композитах.

Для сравнения прохождения процессов электрокаталитического гидрирования ФА был также синтезирован биметаллический композит ПАни+PdCl₂+CuCl₂(1:1) с применением в качестве окислителя пероксида водорода и проведением процедуры выпаривания растворителя. Это, во-первых, позволяет избавиться от побочных продуктов окислительной полимеризации анилина с применением пероксидисульфата аммония, во-вторых, сохранить в композите после синтеза введённые количества обоих металлов. Однако, согласно [26], таким способом полученные ПАни-композиты являются менее стабильными, чем композиты, синтезированные с пероксидисульфатом аммония.

Строение и морфологические особенности синтезированных ПАни-металлокомпозитов исследованы методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 и на растровом сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA 3LMU.

Электрокаталитическое гидрирование фенилацетилена проводили в электролитической ячейке, разделенной на анодную и катодную части мембранной диафрагмой (марки МА-40), на катоде, активированном ПАни-композитами. В качестве анода использовали платиновую сетку, катода – медную пластину с видимой поверхностью 0,05 дм², плотно прилегающую ко дну электролизера и служащую подложкой для наносимого катализатора – ПАни-композита (массой 1 г). Католитом служила спиртово-водно-щелочная среда в соотношении 1:2 (15 мл этилового спирта и 30 мл 2%-ного раствора NaOH), анолитом – 50 мл 20%-го раствора NaOH. Эксперименты проводили при силе тока 1,5 А и температуре 30°C. Начальная концентрация ФА составляла 0,01 моль/л. Композиты-катализаторы с раствором щёлочи загружали в катодное пространство на поверхность катода и насыщали водородом при силе тока 1,5 А. Затем вносили гидрируемое вещество, растворенное в этиловом спирте. Порошки ПАни-композитов не закреплялись на горизонтально расположенном катоде.

Электрогидрирование ФА проводили до прекращения поглощения водорода. По объемам выделившегося кислорода и водорода вычисляли количество поглощенного водорода (V_г) и скорость реакции гидрирования (W). Степень превращения гидрируемого вещества (α) определяли по соотношению V_г/V_{теор.г}, в котором V_{теор.г} – рассчитанный объём водорода для полного гидрирования тройной связи в исходном количестве ФА. Продукты гидрирования экстрагировали из католита хлороформом, полученную вытяжку анализировали на хроматографе «Кристалл-5000.1» с пламенно-ионизационным детектором на колонке Zebron-50 (носитель – 50%-фенил-50%-диметилполисилоксан).

3. Результаты и обсуждение

Характеристики синтезированных композитов ПАни+PdCl₂-CuCl₂(1:1) по содержанию в них палладия (со среднеквадратичным отклонением, вычисленным по результатам комплексонометрического титрования) и меди, а также их массы приведены в таблице 1.

Согласно данным таблицы 1, в Pd-Cu-композитах ПАни, синтезированных без химического восстановления, задерживаются не все количества введенных металлов (в виде их хлоридов), значительная их часть переходит в фильтраты после их синтеза, фильтрования и промывания дистиллированной водой. При этом палладия задерживается почти в два раза больше, чем меди, в композитах с исходными соотношениями PdCl₂/CuCl₂ = 1:1, 1:2 и 1:3 и гораздо больше в композите с соотношением 2:1. Следовательно, заданные исходные соотношения хлоридов двух металлов друг к другу в этой группе синтезированных композитов не сохраняются.

В Pd-Cu-композитах ПАни, полученных с проведением стадии химического восстановления, остаётся практически вся введенная медь и уменьшенное количество палладия – от 70 до 83%. Можно предположить, что в присутствии соли палладия катионы Cu²⁺ восстанавливаются быстрее, чем катионы Pd²⁺, которым для полного восстановления, по-видимому, не хватило восстановителя – боргидрида натрия. Возможно также, что образуются нерастворимые Cu-содержащие соединения, задерживающиеся в ПАни-композитах при фильтровании.

В композите ПАни+PdCl₂(1)+CuCl₂(1), синтезированном с применением пероксида водорода и процедуры выпаривания, сохраняются все количества исходно введенных металлов (таблица 1).

Выполненными РФ-анализами установлено, что в составе композитов ПАни+ PdCl₂+CuCl₂ (1:1) после

их синтеза и высушивания (рисунок 1а) присутствуют кристаллические фазы аммиачного комплекса хлорида палладия, образующегося в реакционной среде окислительной полимеризации анилина с применением пероксидисульфата аммония в качестве окислителя. По-видимому, формированием этого кристаллического осадка объясняется большее содержание палладия в композитах этой группы, чем меди, растворимая соль которой (CuCl₂·2H₂O) в значительных количествах остаётся в растворах фильтратов. Можно также предположить, что катионы Pd²⁺ сильнее взаимодействуют с иминогруппами (–N=C<) полианилина, чем катионы Cu²⁺.

После применения композитов ПАни+ PdCl₂+CuCl₂ (1:1) для активации катода в электрогидрировании фенилацетилена в их составах появляются кристаллические фазы палладия в нуль-валентном состоянии с межплоскостными расстояниями d = 2,25 и 1,94 Å. При этом в случае композита ПАни+ PdCl₂(1)+CuCl₂ (1)(1:1) (рисунок 1б) пик при d = 2,25 Å объединён с пиком при d = 2,23 Å, что указывает на формирование не только частиц Pd⁰, но и, возможно, его сплава с атомами меди.

Рентгенограммы для двух Pd-Cu-композитов ПАни с различным содержанием металлов, синтезированных с химическим восстановлением катионов металлов боргидридом натрия, приведены на рисунках 2 и 3. Фазовые составы обоих композитов (до гидрирования) представлены одинаковым набором кристаллических веществ: CuO, Pd⁰ и NaCl. Однако на рентгенограмме композита ПАни+PdCl₂(1)+CuCl₂(1) (1:1) с близким содержанием Pd и Cu (таблица 1) рефлексы отдельных кристаллических фаз Pd и CuO выражены слабо и объединены в общий уширенный пик, что обусловлено взаимодействием палладия с CuO и, очевидно, формированием частиц сплава Pd-CuO. В композите с большим содержанием меди, чем

Таблица 1 – Композиты ПАни+PdCl₂-CuCl₂(1:1), полученные без и с восстановлением боргидридом натрия

Композит	Масса композита, г	Содержание Pd в композите, г		Содержание Cu в композите, г	
		исход.	практ. (%)	исход.	практ. (%)
1.1 Окислитель – (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ , без химического восстановления					
ПАни + PdCl ₂ (1) + CuCl ₂ (1)	9,43	1,53	0,71±0,01 (46,4)	1,21	0,35 (28,9)
ПАни + PdCl ₂ (1) + CuCl ₂ (2)	9,97	1,02	0,54±0,01 (52,9)	1,61	0,37 (23,0)
ПАни + PdCl ₂ (1) + CuCl ₂ (3)	8,52	0,77	0,32±0,01 (41,6)	1,81	0,35 (19,3)
ПАни + PdCl ₂ (2) + CuCl ₂ (1)	8,66	2,05	1,46±0,01 (71,2)	0,81	0,07 (8,6)
1.2 Окислитель – (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ , с химическим восстановлением					
ПАни + PdCl ₂ (1) + CuCl ₂ (1)	9,91	1,53	1,09±0,01 (71,2)	1,21	1,20 (99,2)
ПАни + PdCl ₂ (1) + CuCl ₂ (2)	10,41	1,02	0,85±0,01 (83,3)	1,61	1,60 (99,4)
ПАни + PdCl ₂ (1) + CuCl ₂ (3)	7,78	0,77	0,54±0,01 (70,1)	1,81	1,77 (97,8)
2. Окислитель – H ₂ O ₂ , с выпариванием растворителя					
ПАни + PdCl ₂ (1) + CuCl ₂ (1)	11,51	1,53	1,53	1,21	1,21

палладия (рисунок 3 а), рефлексы для кристаллических фаз CuO выражены лучше, чем для металлического Pd, хотя присутствие Pd-содержащего сплава, обогащенного CuO, отрицать также нельзя. Следует отметить, что низкая интенсивность и уширение пиков, соответствующих кристаллическим фазам частиц сплава Pd-CuO, свидетельствуют об их малых размерах.

В составах этих же композитов после применения их в электрогидрировании органического соединения (рисунки 2 б и 3 б) появляются отдельные кристаллические фазы металлической меди, образующейся в результате

электрохимического восстановления её катионов из CuO. Однако из представленных рентгенограмм видно, что в композите с близким содержанием металлов (рисунок 2 б) присутствуют, по-видимому, и кристаллические частицы сплавов Pd с Cu, а в композите с большим содержанием меди – частицы сплава Pd-CuO.

РФ-анализы композита ПАни·H₂O₂+PdCl₂(1)+CuCl₂(1) (1:1), полученного с применением пероксида водорода и процедуры выпаривания растворителя, показали (рисунок 4), что в его составе (до гидрирования) присутствуют кристаллические фазы хлорида меди (I) с характерными

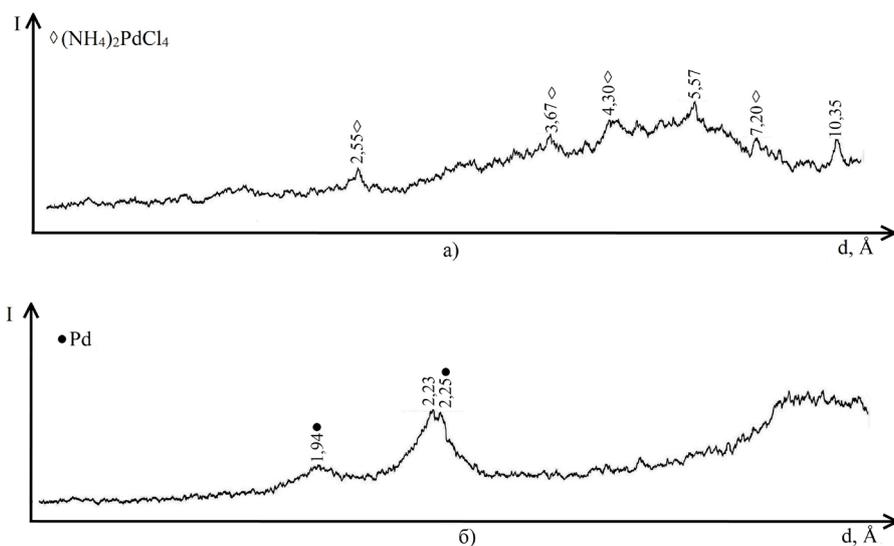


Рисунок 1 – Рентгенограммы композита ПАни+PdCl₂(1)+CuCl₂(1) (1:1) до (а) и после (б) гидрирования фенилацетилена

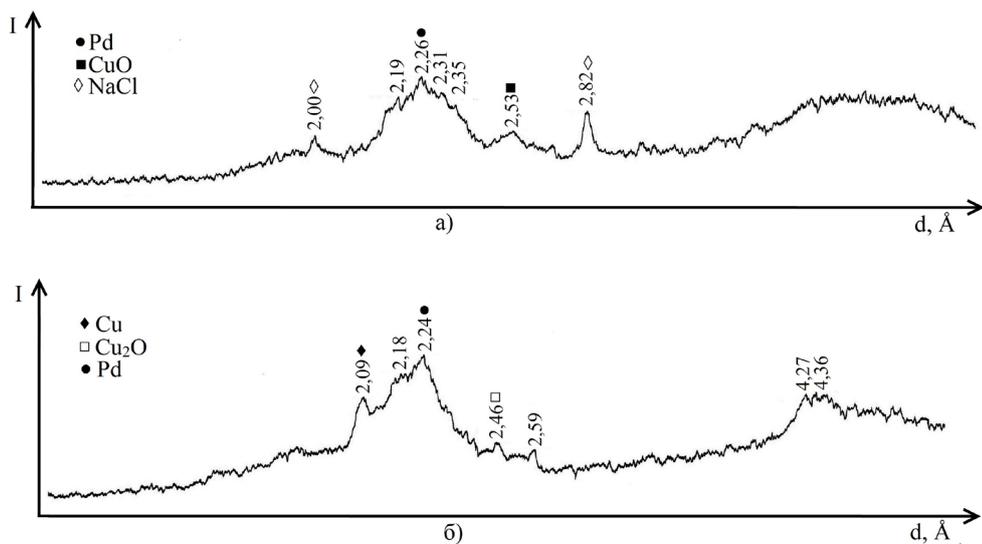


Рисунок 2 – Рентгенограммы композита ПАни+PdCl₂(1)+CuCl₂(1) (1:1), восстановленного 3М NaBH₄, до (а) и после (б) гидрирования

пиками при $d = 3,13$ и $1,91$ Å невысокой интенсивности и аммиачного комплекса хлорида палладия. Для ПАни-композита, синтезированного с применением H_2O_2 в качестве окислителя анилина, появление кристаллических фаз $(NH_4)_2PdCl_4$ в его составе указывает на осуществление побочных процессов в условиях синтеза и выпаривания, приводящих к образованию аммиака или аммоний-содержащих продуктов.

Рентгенограмма этого композита после гидрирования (рисунок 4 б) представлена двумя уширенными пиками при $d = 2,17$ и $1,89$ Å, усредняющими характерные пики

для металлического Pd^0 ($d = 2,25$ и $1,94$ Å) и Cu^0 ($d = 2,09$ и $1,81$ Å). Очевидно, эти пики соответствуют кристаллическим фазам Pd-Cu-сплава со встроенными атомами Cu в кристаллическую решётку палладия, или наоборот.

На рисунке 5 приведены микроснимки частиц композита ПАни+PdCl₂(1)+CuCl₂(1), восстановленного 3 М NaBH₄, хорошо передающие его морфологические особенности. Во-первых, частицы этого композита имеют размеры от крупных (редких) порядка 100 мкм до 20-2 мкм (которые возможно было замерить) и меньше. Во-вторых, полимерная основа композита – полианилин – имеет

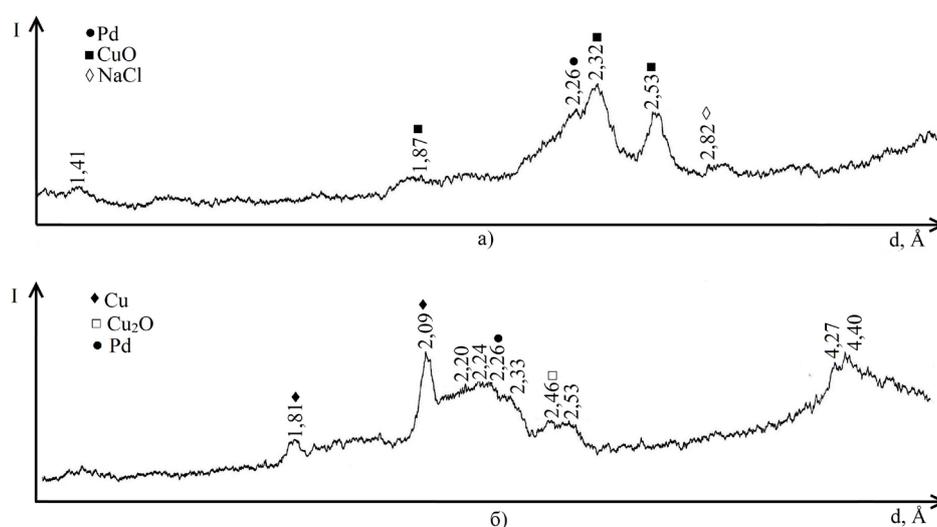


Рисунок 3 – Рентгенограммы композита ПАни+PdCl₂(1)+CuCl₂(3) (1:1), восстановленного 3М NaBH₄ до (а) и после (б) гидрирования ФА

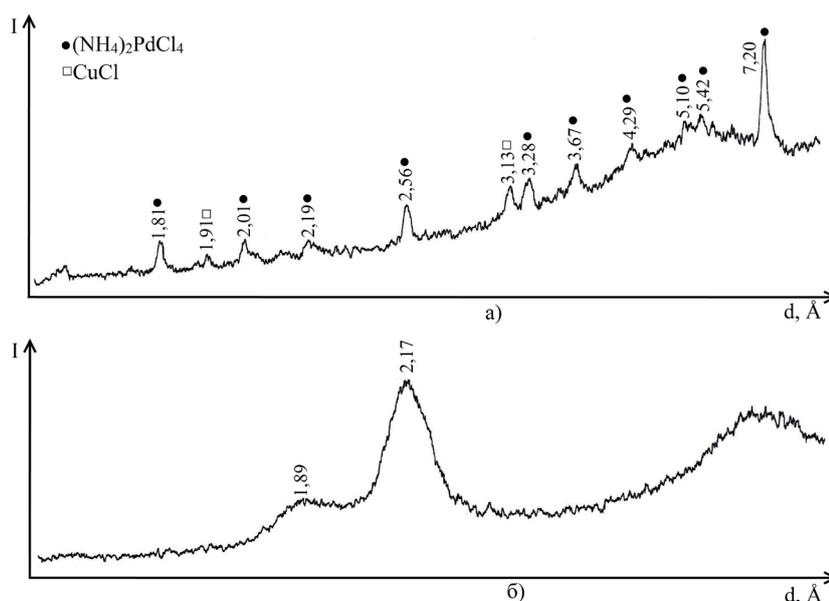


Рисунок 4 – Рентгенограммы композита ПАни- H_2O_2 +PdCl₂(1)+CuCl₂(1) (1:1) (с выпариванием) до (а) и после (б) гидрирования

структуру хаотично расположенных нановолокон (или нанотруб) диаметром от 82 – до 370 нм, что придает полимеру рыхлость. На поверхности нановолокон находятся мелкие или более крупные образования округлой формы, являющиеся, по-видимому, кристаллитами металлического палладия и меди, или их сплавов. Между волокнами находятся полимерные и олигомерные продукты другой структуры, также усеянные кристаллитами неорганической природы.

В приповерхностном слое исследуемого образца этого композита энергодисперсионным рентгеноспектральным анализом определено наличие таких химических элементов, как Na, O, Pd, Cu и Cl (рисунок 6). При этом имеются участки с более высокой концентрацией палладия и меди, на которых присутствует и кислород, что подтверждает предположение о формировании сплавленных частиц Pd-CuO в этом композите.

Электрокаталитическая активность синтезированных полианилин би- и монометаллических Pd-Cu-композитов ПАни была исследована в процессе электрогидрирования фенилацетилена, предварительно подвергнутого вакуумной перегонке. Результаты проведенных экспериментов представлены в таблице 2, в которой для нескольких композитов приведены среднеквадратичные ошибки по скорости гидрирования и по степени превращения гидрируемого соединения, вычисленные по результатам двух экспериментов.

Как следует из табличных данных, электрохимическое восстановление ФА на Cu катод в указанных условиях проходит с низкой скоростью (1,4 мл H_2 /мин) и невысокой конверсией ФА. Согласно хромато-масс-спектрометрическим анализам, среди продуктов, экстрагированных хлороформом из католита, присутствуют стирол (СТ), димерные соединения в небольшом

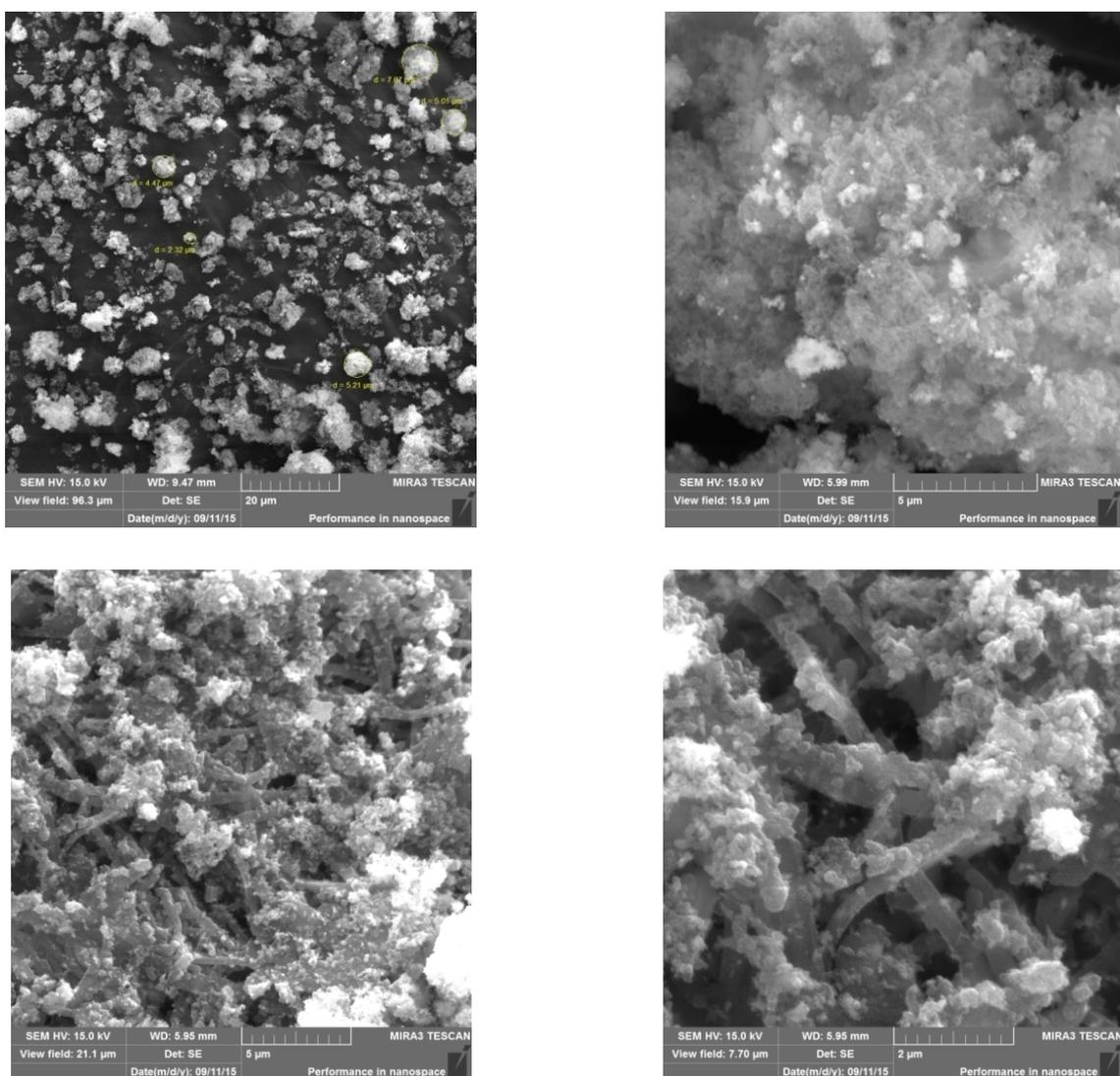


Рисунок 5 – Микроснимки композита ПАни+PdCl₂(1)+CuCl₂(1) (1:1), восстановленного 3 М NaBH₄

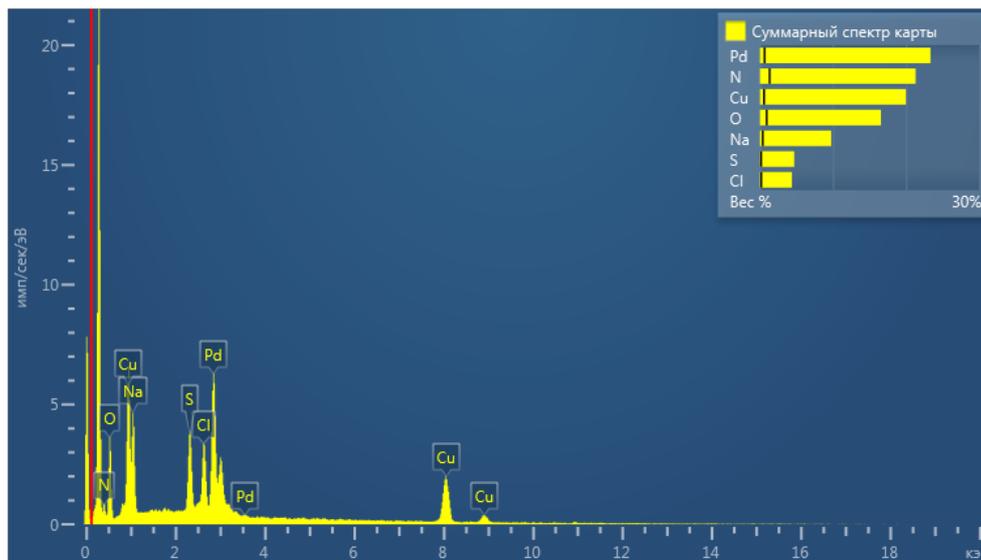


Рисунок 6 – Результаты энергодисперсионного микроанализа частицы композита ПАни+PdCl₂(1)+CuCl₂(1) (1:1) + NaBH₄

количестве и непрореагировавший ФА. Активация катода монометаллическими Cu- и Pd-содержащими композитами приводит к заметно различным результатам электрогидрирования ФА. В присутствии композита ПАни+CuCl₂(1:0,5) с незначительным содержанием меди этот процесс осуществляется почти с такой же скоростью гидрирования, что и электрохимическое восстановление ФА, но с несколько возросшей степенью его превращения. При этом стирола образуется около 70% и в небольших количествах – этилбензол (ЭБ) и димерные продукты, среди которых имеется 1,4-дифенил-1,3-бутадиен.

С применением монометаллического композита ПАни+PdCl₂(1:0,5) с существенно более высоким содержанием металла, чем в композите ПАни+CuCl₂(1:0,5) (таблица 2), скорость гидрирования ФА повышается до 3,4 мл H₂/мин, но значение степени превращения гидрируемого алкина не соответствует количеству полученных продуктов, так как отсутствие ФА среди них указывает, что процесс гидрирования осуществился как минимум на 50%. Димерные продукты, не содержащие тройные и двойные углерод-углеродные связи, составляют в сумме почти 66%. Можно предположить, что, во-первых, их образование катализируют частицы палладия, так как гидрирование ФА в присутствии Cu-содержащего ПАни-композита в тех же условиях проходит с формированием небольшого количества димерных продуктов. Во-вторых, возможны различные механизмы образования полученных димерных продуктов: 1 – атака мономера (как фенилацетилена, так и стирола) его анион-радикалом с последующим восстановлением продукта присоединения; 2 – гидродимеризация стирола: $2\text{PhCH}=\text{CH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{Ph}(\text{CH}_2)_4\text{Ph} + 2\text{HO}^-$ и другие. Очевидно, происходящие процессы димеризации ФА или стирола оказывают влияние на объёмы выделяющегося водорода в катодной части, которые учитываются в расчётах

скорости гидрирования ФА и его степени превращения, поэтому приведённые в таблице 2 значения α (по-видимому, и W), получились заниженными. Кроме того, предварительное насыщение ПАни-композитов водородом при катодной поляризации током показало, что Pd-содержащие ПАни-композиты поглощают больше водорода (~30-50 мл H₂), чем ПАни-композиты только с хлоридом меди (II) (5-10 мл H₂). Если этот поглощенный водород в ходе гидрирования органического соединения также выделяется, то это является ещё одним фактором, искажающим вычисляемые характеристики гидрирования ФА.

Согласно данным таблицы 2, применение биметаллических Pd-Cu-композитов ПАни для активации катода заметно ускоряет гидрирование ФА. В большей степени это происходит при использовании композитов, полученных без стадии химического восстановления, несмотря на меньшее содержание в них металлов. Гидрирование ФА на композитах этой группы сопровождается образованием этилбензола с выходами от 38 до 60%, 1,4-дифенилбутана - от 27 до 41% и других димерных продуктов – от 12 до 20%. В случае композита с заметно преобладающим содержанием палладия, т.е. ПАни+PdCl₂(2)+CuCl₂(1), состав полученных продуктов близок составу продуктов гидрирования ФА на монометаллическом композите ПАни+PdCl₂(1:0,5). В остальных композитах этой группы содержание Cu почти одинаковое, а Pd – снижается от 0,075 до 0,037 г металла на 1 г композита. Можно отметить, что со снижением содержания Pd уменьшаются выходы димерных продуктов, имеющих строение, отличное от ДФБ, т.е. присутствие Cu в этих композитах, взаимодействующей с атомами Pd, влияет на стереохимическую направленность образования димерных продуктов.

Для группы композитов ПАни+PdCl₂+CuCl₂, синте-

Таблица 2 – Электрокаталитическое гидрирование фенилацетилена на композитах ПАни+PdCl₂+CuCl₂ (1:1)

Композит	Содержание металлов в 1 г композита		W, мл H ₂ /мин (α=0,25)	α, %	Состав экстрактов				
	Pd	Cu			ФА, %	СТ, %	ЭБ, %	ДФБ, %	Другие димерные продукты, %
Св-катод	-	-	1,4	22,0	52,3	43,8	-	-	2,4 + 1,4(ДФБД)
1.1 Окислитель – (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ , без химического восстановления									
ПАни+PdCl ₂ (1:0,5)	0,138	-	3,4	40,0	-	-	34,1	41,2	24,7
ПАни+CuCl ₂ (1:0,5)	-	0,007	1,6	35,9	21,8	69,6	5,6	2,5	0,5 (ДФБД)
ПАни+PdCl ₂ (1)+CuCl ₂ (1)	0,075	0,037	4,8±0,14	60,6±4,5	-	-	50,9	32,8	16,3
ПАни+PdCl ₂ (1)+CuCl ₂ (2)	0,054	0,037	4,3	59,2	-	-	49,7	35,8	14,5
ПАни+PdCl ₂ (1)+CuCl ₂ (3)	0,037	0,041	4,8	54,7	-	-	60,0	27,4	12,6
ПАни+PdCl ₂ (2)+CuCl ₂ (1)	0,168	0,008	3,9±0,14	44,3±2,1	-	-	38,5	41,1	20,4
1.2 Окислитель – (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ , с химическим восстановлением									
ПАни+PdCl ₂ (1)+CuCl ₂ (1)	0,110	0,121	4,1±0,14	68,9±4,1	-	-	32,3	60,5	7,2
ПАни+PdCl ₂ (1)+CuCl ₂ (2)	0,082	0,154	4,1	67,5	-	2,9	45,6	51,5	-
ПАни+PdCl ₂ (1)+CuCl ₂ (3)	0,069	0,227	4,2	66,7	-	0,6	13,7	80,5	5,15
2. Окислитель – H ₂ O ₂ , с выпариванием растворителя									
ПАни+PdCl ₂ (1)+CuCl ₂ (1)	0,133	0,105	3,5±1,41	64,4±1,8	-	-	37,2	41,8	21,0

зированных со стадией химического восстановления, вычисленные значения α получились более высокими (67-71%), чем в первой группе композитов. Возможно, этому способствовало отсутствие в них аммиачного комплекса хлорида палладия (рисунки 2, 3), разлагающегося с выделением газов в электрохимической системе. В композитах этой группы содержится большее количество обоих металлов, чем в первой группе, с постепенным повышением содержания меди. Основными продуктами гидрирования ФА являются ДФБ и ЭБ, причём этилбензола образуется меньше, чем дифенилбутана. Полученные результаты гидрирования ФА на этих композитах позволяют предположить, что при имеющейся конкуренции процессы электрокаталитического гидрирования ФА и стирола проходят более интенсивно, чем гидродимеризация стирола в ДФБ. При этом увеличение содержания меди и снижение содержания палладия в этих композитах приводят практически к селективному образованию ДФБ.

Гидрирование ФА на композите, синтезированном с применением пероксида водорода и последующим выпариванием воды, проходит со скоростью, превышающей скорости процессов электрохимического восстановления ФА и его гидрирования на монометаллических композитах (таблица 2). Содержание обоих металлов в этом композите также является высоким с некоторым превышением количества палладия над медью. Поэтому димерных продуктов различного строения образуется довольно много.

4. Заключение

Таким образом, введение хлоридов палладия (II) и меди (II) в полианилин методом *in situ* позволяет получить биметаллические Pd-Cu-композиты ПАни, обладающие электрокаталитической активностью в электрогидрировании фенилацетилена. Электрокаталитическая активность этих композитов обусловлена электрохимическим восстановлением катионов Pd²⁺ и Cu²⁺ и формированием частиц обоих металлов и их сплавов. Проведение процессов электрокаталитического гидрирования ФА в водно-спиртово-щелочной среде католита сопровождается образованием этилбензола, дифенилбутана и другими димерными продуктами. На композитах с преобладающим содержанием меди гидрирование ФА проходит практически селективно с образованием ДФБ предположительно в результате гидродимеризации стирола. Присутствие меди в Pd-содержащих композитах ПАни оказывает влияние на стереохимическую направленность образования димерных продуктов.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № 5185/ГФ4).

Список литературы

- 1 Liao F., Lo T.W.B., Tsang S.C.E. Recent developments in Palladium-based bimetallic catalysts // *ChemCatChem*. – 2015. – Vol. 7, Is. 14. – P. 1998-2014.
- 2 Feng J., Liu Y., Yin M., He Y., Zhao J., Sun J., Li D. Preparation and structure-property relationships of supported trimetallic PdAuAg catalysts for the selective hydrogenation of acetylene // *Journal of Catalysis*. – 2016. – Vol. 344. – P. 854-864.
- 3 Rai R.K., Gupta K., Tyagi D., Mahata A., Behrens S., Yang X., Xu Q., Pathak B., Singh S.K. Access to highly active Ni-Pd bimetallic nanoparticle catalysts for C–C coupling reaction // *Catalysis Science & Technology*. – 2016. – Vol. 6, Is.14. – P. 5567-5579.
- 4 Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
- 5 Подловченко Б.И., Максимов Ю.М., Гладышева Т.Д., Колядко Е.А. Электрокаталитическая активность систем платина-полианилин и палладий-полианилин, полученных при циклировании электродного потенциала // *Электрохимия*. – 2000. – Т. 36, № 7. – С. 825-829.
- 6 Максимов Ю.М., Колядко Е.А., Шишлова А.В., Подловченко Б.И. Электрокаталитическое поведение системы палладий-полианилин, полученной электроосаждением палладия в предварительно полученную плёнку полианилина // *Электрохимия*. – 2001. – Т. 37, № 8. – С. 907-912.
- 7 Металлополимерные нанокомпозиты (получение, свойства, применение) / Под ред. Ляхова Н.З. – Новосибирск: СО РАН, 2005. – 259 с.
- 8 Яштулов Н.А., Большакова А.Н., Флид В.Р., Ревина А.А. Металлополимерные электрокатализаторы на основе наночастиц палладия // *Теоретические основы химической технологии*. – 2011. – Т. 6, № 4. – С. 54-58.
- 9 Sarkany A., Hargittai P., Horvath A. Controlled synthesis of PDDA stabilized Au-Pd bimetallic nanostructures and their activity in hydrogenation of acetylene // *Topics in Catalysis*. – 2007. – Vol. 46, Is. 1-2. – P. 121-128.
- 10 Coq B., Figueras F. Bimetallic palladium catalysts: influence of the co-metal on the catalyst performance // *Journal of Molecular Catalysis A*. – 2001. – Vol. 173, Is. 1-2. – P. 117-134.
- 11 Губин С.П. Наночастицы палладия // *Российский Химический Журнал*. – 2006. – Т. 50, № 4. – С. 46-54.
- 12 Singh A.K., Xu Q. Synergistic catalysis over bimetallic alloy nanoparticles // *ChemCatChem*. – 2013. – Vol. 5. – P. 652-676.
- 13 Эллерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А., Новоторцев В.М. Биметаллические нано-сплавы в гетерогенном катализе промышленно важных реакций: синергизм и структурная организация активных компонентов // *Успехи химии*. – 2014. – Т. 83, № 8. – С. 718-732.
- 14 Николаев С.А., Занавескин Л.Н., Смирнов В.В., Аверьянов В.А., Занавескин К.Л. Каталитическое гидрирование примесей алкинов и алкадиенов в олефинах. Практический и теоретический аспекты // *Успехи химии*. – 2009. – Т. 78, № 3. – С. 248-265.
- 15 Николаев С.А., Кротова И.Н. Парциальное гидрирование фенилацетилена на золото- и палладийсодержащих катализаторах // *Нефтехимия*. – 2013. – Т. 53, № 6. – С. 442-448.
- 16 Тюрина Л.А., Николаев С.А., Гуревич С.А., Кожевин В.М., Смирнов В.В., Занавескин К.Л. Селективное гидрирование ацетилена на наноразмерных катализаторах // *Катализ в промышленности*. – 2008. – Спецвыпуск. – С. 86-91.
- 17 Oosthuizen R.S., Nyamori V.O. Carbon nanotubes as supports for palladium and bimetallic catalysts for use in hydrogenation reactions // *Platinum Metals Review*. – 2011. – Vol. 55, Is. 3. – P.154-169.
- 18 Kosydar R., Goral M., Drelinkiewicz A., Stejskal Ja. Role of polyaniline morphology in Pd particles dispersion. Hydrogenation of alkynes in the presence of Pd-polyaniline catalysts // *Chemical Papers*. – 2013. – Vol. 67, Is. 8. – P. 1087-1095.
- 19 Вацулик П. Химия мономеров. Том 1. – М.: Изд-во иностр. литературы, 1960. – 736 с.
- 20 Томилов А.П., Майрановский М.Я., Фиошин М.Я., Смирнов В.А. Электрохимия органических веществ. – Л.: Химия, 1968. – 592 с.
- 21 Патент 29408 РК. Применение композитов на основе полианилина и солей металлов для активации катода в процессах электрогидрирования органических соединений / Иванова Н.М., Соболева Е.А., Избастенова Д.С., Висурханова Я.А., Тусупбекова Г.К.; Опубл. 25.12.2014, Бюл. 12.
- 22 Иванова Н.М., Избастенова Д.С., Висурханова Я.А., Кирилус И.В. Строение и электрокаталитическая активность композитов полианилина, допированного хлоридами никеля (II) и кобальта (II) // *Вестник КазНУ. Серия химическая*. – 2014. – №2 (74). – С. 3-12.
- 23 Иванова Н.М., Соболева Е.А., Висурханова Я.А., Кирилус И.В. Электрокаталитическая активность полианилин-медных композитов в электрогидрировании п-нитроанилина // *Электрохимия*. – 2015. – Т. 51, № 2. – С.197-204.
- 24 Stejskal J., Gilbert R.G. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer // *Pure and Applied Chemistry*. – 2002. – Vol. 74, Is. 5. – P. 857-867.
- 25 Юрист И.М., Талмуд М.М. Селективное комплексометрическое титрование. – М.: Наука, 1993. – 232 с.
- 26 Sun Z., Geng Ya., Li J., Jing X., Wang F. Chemical polymerization of aniline with hydrogen peroxide as oxidant // *Synthetic Metals*. – 1997. – Vol. 84. – P. 99-100.

References

- 1 Liao F, Lo TWB, Tsang SCE (2015) ChemCatChem 7:1998-2014. <http://dx.doi.org/10.1002/cctc.201500245>
- 2 Feng J, Liu Y, Yin M, He Y, Zhao J, Sun J, Li D (2016) J Catal 344:854-864. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2016.08.003>
- 3 Rai RK, Gupta K, Tyagi D, Mahata A, Behrens S, Yang X, Xu Q, Pathak B, Singh SK (2016) Catalysis Science & Technology 6:5567-5579. <http://dx.doi.org/10.1039/C6CY00037A>
- 4 Pomogailo AD, Rosenberg AS, Uflyand IE (2000) Metal nanoparticles in polymers [Na-nochastitsy metallov v polimerakh]. Khimiya, Moscow, Russia. (In Russian). ISBN 5-7245-1107-X
- 5 Podlovchenko BI, Maksimov YuM, Gladysheva TD, Kolyadko EA (2000) Russ J Electro-chem+ 36:731-735. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02757672>
- 6 Maksimov YuM, Kolyadko EA, Shishlova AV, Podlovchenko BI (2001) Russ J Electro-chem+ 37:777-781. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1016770616304>
- 7 (2005) Metal-polymer nanocomposites (formation, properties, application) / Ed. Lyakhov NC [Metallopolimernyye nanokompozity (polucheniye, svoystva, primeneniye)]. Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia. (In Russian). ISBN 5-7692-0669-1
- 8 Yashtulov NA, Bolshakova AN, Flid VR, Revina AA (2011) Theor Found Chem Eng 6:54-58. (In Russian)
- 9 Sarkany A, Hargittai P, Horvath A (2007) Top Catal 46:121-128. <http://dx.doi.org/10.1007/s11244-007-0322-8>
- 10 Coq B, Figueras F (2001) J Mol Catal A-Chem 173:117-134. [http://dx.doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00148-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00148-0)
- 11 Gubin SP (2006) Russ J Gen Chem 50:46-54. (In Russian)
- 12 Singh AK, Xu Q (2013) ChemCatChem 5:652-676. <http://dx.doi.org/10.1002/cctc.201200591>
- 13 Ellert OG, Tsodikov MV, Nikolaev SA, Novotortsev VM (2014) Russ. Chem. Rev. 83:718-732. <http://dx.doi.org/10.1070/RC2014v083n08ABEH004432>
- 14 Nikolaev SA, Zhanavskiy LN, Smirnov VV, Averyanov VA, Zhanavskiy KL (2009) Russ Chem Rev 78:231-248. <http://dx.doi.org/10.1070/RC2009v078n03ABEH003893>
- 15 Nikolaev SA, Krotova IN (2013) Petrol Chem+ 53:442-448. (In Russian)
- 16 Tyurina LA, Nikolaev SA, Gurevich SA, Kozhevnikov VM, Smirnov VV, Zhanavskiy KL (2008) Catalysis in Industry Special Issue:86-91. (In Russian).
- 17 Oosthuizen RS, Nyamori VO (2011) Platin Met Rev 55:154-169. <http://dx.doi.org/10.1595/147106711X577274>
- 18 Kosydar R, Goral M, Drelinkiewicz A, Stejskal Ja (2013) Chem Pap 67:1087-1095. <http://dx.doi.org/10.2478/s11696-013-0383-z>
- 19 Vatsulik P (1960) Chemistry of monomers. Part 1 [Khimiya monomerov]. Foreign Literature Publishing House, Moscow, USSR. (In Russian)
- 20 Tomilov AP, Mairanovskii MYa, Fioshin MYa, Smirnov VA (1968) Electrochemistry of organic compounds [Elektrokhimiya organicheskikh veshchestv]. Chemistry, Leningrad, USSR. (In Russian)
- 21 Ivanova NM, Soboleva EA, Izbastanova DS, Visurkhanova YaA, Tusupbekova GK (2014) Patent 29408 Republic of Kazakhstan. Application of composites on the base of polyaniline and metal salts for activating the cathode in the processes of electrohydrogenation of organic compounds [Primeneniye kompozitov na osnove polianilina i soley metallov dlya vosstanovleniya katoda v protsesse elektrogidirovaniya organicheskikh soyedineniy].
- 22 Ivanova NM, Izbastanova DS, Visurkhanova YaA, Kirilyus IV (2014) Chemical Bulletin of KazNU 2:3-12. (In Russian). http://dx.doi.org/10.15328/chemb_2014_23-12
- 23 Ivanova NM, Soboleva EA, Visurkhanova YaA, Kirilyus IV (2015) Russ J Electrochem+ 51:166-173. <http://dx.doi.org/10.1134/S1023193515020056>
- 24 Stejskal J, Gilbert RG (2002) Pure Appl Chem 74:857-867. <http://dx.doi.org/10.1351/pac200274050857>
- 25 Yurist IM, Talmud MM (1993) Selective complexometric titration [Selektivnoye kompleksometricheskoye titrovaniye]. Nauka, Moscow, Russia. (In Russian)
- 26 Sun Z, Geng Ya, Li J, Jing X, Wang F (1997) Synthetic Met 84:99-100. [http://dx.doi.org/10.1016/S0379-6779\(96\)03855-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0379-6779(96)03855-6)

Исследование фазовых превращений наночастиц железа в процессе термического отжига

^{1,2}Козловский А.Л.*, ¹Каргин Д.Б.,
¹Кокарев М.Ж., ³Мухамбетов Д.Г.

¹Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан
²Институт ядерной физики Республики Казахстан, Алматы, Казахстан
³Алматинская академия экономики и статистики, Алматы, Казахстан
*Email: artem88sddt@mail.ru

В работе проведено исследование изменения структурных свойств и фазового состава наночастиц на основе оксида железа. В результате проведенных исследований установлено, что при термической обработке в кислородосодержащей атмосфере происходит формирование оксидных фаз маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Исследования намагниченности массива порошка показали, что ход петлей гистерезиса имеет вид характерный для ферромагнитных материалов. При этом петли, полученные при различных направлениях магнитного поля, имеют различный характер, что говорит о наличии в исследуемых образцах магнитной анизотропии.

Ключевые слова: наноструктуры; механохимический синтез; термический отжиг; фазовые превращения; наночастицы.

Study of the iron nanoparticles phase transformation during thermal annealing

^{1,2}Kozlovskiy A.L.*, ¹Kargin D.B.,
¹Kokarev M.Zh., ³Muhambetov D.G.

¹L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan
²Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan
³Almaty Academy of Economic and Statistics, Almaty, Kazakhstan
*Email: artem88sddt@mail.ru

Change in structural properties and phase composition of nanoparticles based on iron oxide was studied in the paper. As a result of conducted studies, it was found that during heat treatment, oxide phases of ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ maghemite were formed in oxygen atmosphere. Study of powder array magnetization showed that the hysteresis loop movement had the form characteristic for ferromagnetic materials. Additionally, loops obtained at different directions of the magnetic field have different characters, which indicate the magnetic anisotropy presence in the samples.

Keywords: nanostructures; mechanochemical synthesis; thermal annealing; phase transformations; nanoparticles.

Температуралық босаңдату үдерісінде темір нанобөлшектерінің фазалық ауысуларын зерттеу

^{1,2}Козловский А.Л.*, ¹Каргин Д.Б.,
¹Кокарев М.Ж., ³Мухамбетов Д.Г.

¹Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан
²Қазақстан Республикасының Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан
³Алматы экономика және статистика академиясы, Алматы, Қазақстан
*Email: artem88sddt@mail.ru

Жұмыста темір оксиді негізіндегі нанобөлшектердің құрылымдық қасиеттері мен фазалық құрамдарының өзгерістеріне зерттеу жүргізілген. Жүргізілген зерттеулердің нәтижесінде, оттегі бар атмосферада температуралық өңдеу кезінде $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ және маггемиттің ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) оксидті фазаларының құрылатыны анықталған. Ұнтақ массивін магниттелгендігіне зерттеу гистерезис тұзағының қадамы ферромагниттік материалдардың сипатына сай күй көрсетті. Сонымен қатар әр түрлі бағытталған магниттік өрістерде алынған тұзақтар, әр түрлі сипатқа ие, бұл зерттеліп отырған үлгілердегі магниттік анизотропияның болуын көрсетеді.

Түйін сөздер: наноқұрылымдар; механохимиялық синтез; жылу жасыту; фазалық түрленулер; нанобөлшектер.



Исследование фазовых превращений наночастиц железа в процессе термического отжига

^{1,2}Козловский А.Л.*, ¹Каргин Д.Б., ¹Кокарев М.Ж., ³Мухамбетов Д.Г.

¹Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

²Институт ядерной физики Республики Казахстан, Алматы, Казахстан

³Алматинская академия экономики и статистики, Алматы, Казахстан

*Email: artem88sddt@mail.ru

1. Введение

В настоящее время исследования, связанные с методами синтеза и исследованием структуры и физико-химических свойств ферромагнитных наноматериалов привлекают все большее внимание. Наиболее изученными и применяемыми в электронике и медицине являются наночастицы оксидов железа — магнетита (Fe_3O_4) и маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), но не смотря на это металлические наночастицы на основе железа являются, несомненно, наиболее перспективным материалом для использования их в качестве магнитных носителей информации, магнитных жидкостей, систем доставки лекарств и др [1-5]. Среди магнитных наночастиц магнетит (Fe_3O_4) и маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) представляют собой магнитные оксиды железа, которые широко используются в качестве носителей для магнитных гетерогенных катализаторов [6-9]. Легкое производство, низкая стоимость и нетоксичность делают их идеальными для этой цели. Так в фотокаталитических процессах деградации органических соединений огромное значение играют магнитные свойства катализатора [10]. Наилучшим материалом для фотокаталитических реакций является $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, который предотвращает фотодиссоциацию ионов Fe^{2+} в процессе катализа и не снижая каталитическую активность [11,12].

При использовании металлических наночастиц часто возникает необходимость их термической обработки в окислительной или защитной атмосфере с целью изменения структурных и магнитных свойств. Термический отжиг представляет собой операцию по термической обработке наноструктур, состоящей из нагрева образца до заданной температуры, выдержке при постоянной температуре и последующем медленном охлаждении образца до комнатной температуры. Основными преимуществами термической об-

работки являются: снижение внутреннего напряжения, возникающего при получении, повышение прочностных свойств за счет снижения количества дефектов и изменению дефектной структуры, структура становится более упорядоченной и устойчивой к внешним воздействиям [13,14]. Однако продолжительность термической обработки по времени может сыграть двоякую роль в изменении проводящих свойств, так как длительный термический отжиг приводит к необратимому изменению физических параметров [15,16].

В связи с этим представляется интересным исследование влияния термической обработки металлического порошка на структурные и магнитные свойства, а также фазовые превращения, возникающие под действием температуры.

2. Эксперимент

В качестве исходного материала для синтеза наночастиц был взят железосодержащий порошок, полученный из отходов железосодержащей прокатной окалины. В качестве метода получения наноструктур из макрочастиц железосодержащего порошка был применен метод механохимического синтеза. Данный метод может обеспечить создание ультрадисперсных порошков различного состава в больших масштабах. Еще одним преимуществом данного метода является простота масштабирования. Для разделения магнитной и немагнитной составляющих порошка к стенкам камеры было приложено магнитное поле позволяющее разделить полученный порошок на составляющие в процессе синтеза.

Термический отжиг проводился при температуре 400°C во временном диапазоне от 0 до 180 мин с шагом 60 мин в муфельной печи Nabertherm LE 4 /11/r6.

Исследование структурных характеристик и элементного состава порошка до и после термического отжига проводилось с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) Hitachi TM3030 с системой микроанализа Bruker XFlash MIN SVE при ускоряющем напряжении 15 кВ. Размер частиц определялся путем измерения поперечных размеров частиц с помощью программного аппарата растрового электронного микроскопа, для построения диаграмм распределения размера частиц было измерено сто наночастиц.

Рентгенодифрактометрические исследования проведены на дифрактометре D8 ADVANCE с использованием излучения рентгеновской трубки с Cu – анодом и графитового монохроматора на дифрагированном пучке. Режим работы трубки: 40 кВ, 40 мА. Дифрактограммы записывались в диапазоне углов $10 - 90^\circ 2\theta$, шаг $0,02^\circ 2\theta$.

Для измерения магнитных характеристик вещества использовалась универсальная измерительная система (автоматизированный вибрационный магнитометр) «Liquid Helium Free High Field Measurement System (фирмы «Cryogenic LTD», London, UK)».

3. Результаты и обсуждение

Для определения этапов окисления наноструктур был применен метод термогравиметрического анализа (ТГА). На рисунке 1 представлены результаты ТГА образцов при нагревании $20^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Анализ ТГА показал, что на первом этапе нагрева при $T=100^\circ\text{C}$ происходит уменьшение массы образцов примерно на 2-3%, что обусловлено испарением влаги с поверхности наночастиц. Последующий нагрев приводит к увеличению веса образцов, что связано с процессами окисления. При этом увеличение веса составляет не более 18-20%. При нагреве свыше 400°C наблюдается незначительное уменьшение массы, что может быть объяснено десорбцией газов с поверхности наночастиц.

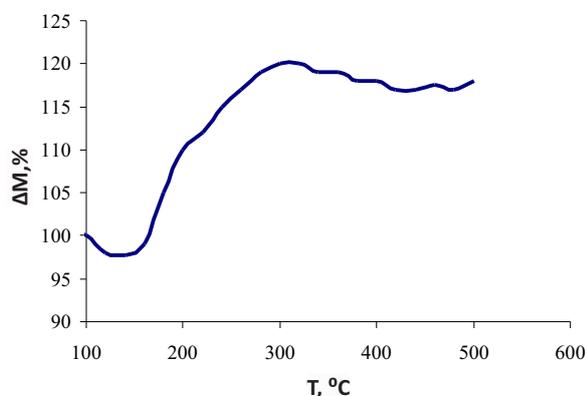


Рисунок 1 – Относительное изменение массы образца в результате термической обработки

На рисунке 2 представлены РЭМ – изображения металлического порошка до и после термической обработки.

Как видно из представленных РЭМ изображений исходный металлический порошок представляет собой микрочастицы сферической формы, средний размер которых составляет 70 – 100 мкм. Однако при более детальном исследовании поверхности частиц было обнаружено, что сферы представляют собой конгломераты наночастиц, средний размер которых равен 120 – 140 нм, которые собрались в полые сферы, что было подтверждено результатами исследования данных частиц после термической обработки. На РЭМ – изображениях металлического порошка четко наблюдается полая структура исследуемых частиц. При этом с увеличением времени отжига наблюдается увеличение разрушений структуры и образование дефектов. На рисунке 3 представлены диаграммы размеров наночастиц, формирующих полые сферы.

В результате термической обработки, согласно данным диаграммам, видно, что в результате отжига наблюдается увеличение среднего размера наночастиц на 15 – 20%. При этом на РЭМ изображениях исходных образцов наблюдаются одиночные частицы, в то время как при 2х и 3х часовой обработке наблюдается формирование ветвистых соединений частиц, что может быть обусловлено фазовыми превращениями и изменением структурных свойств.

Для определения зависимости изменения элементного состава наночастиц в результате термической обработки был проведен энергодисперсионный анализ образцов. Результаты ЭДА представлены на рисунке 4.

Элементный состав полученных образцов показал следующее: исходный образец на 89,2% состоит из железа, наличие 10,8% кислорода в структуре обусловлено процессами окисления поверхностного слоя. С увеличением времени термической обработки наблюдается снижение концентрации железа в структуре, при увеличении атомного содержания кислорода, расчеты стехиометрии позволяют сделать вывод о том, что в результате отжига наблюдается формирование оксидных соединений характерных для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в структуре металлического порошка. Для подтверждения данного предположения было проведено рентгеноструктурное исследование (РСА) образцов до и после термической обработки. Результаты РСА представлены на рисунке 5. Все дифрактограммы исследуемых образцов имели малоинтенсивные пики, характерные для дифракции рентгеновских лучей на наноразмерных объектах.

Анализ рентгеновской дифрактограммы исходного образца до термической обработки показал, что исследуемая структура представляет собой ОЦК – фазу железа с параметром ячейки ($a=2,8657 \text{ \AA}$), близким к эталонному значению характерному структуре $\alpha\text{-Fe}$ ($a=2,8664 \text{ \AA}$). При этом на дифрактограмме не наблюдается наличие пиков оксидных и карбидных соединений, что подтверждает сделанное выше предположение об отсутствии в структуре исходного образца оксидных соединений. Анализ рентгеновских

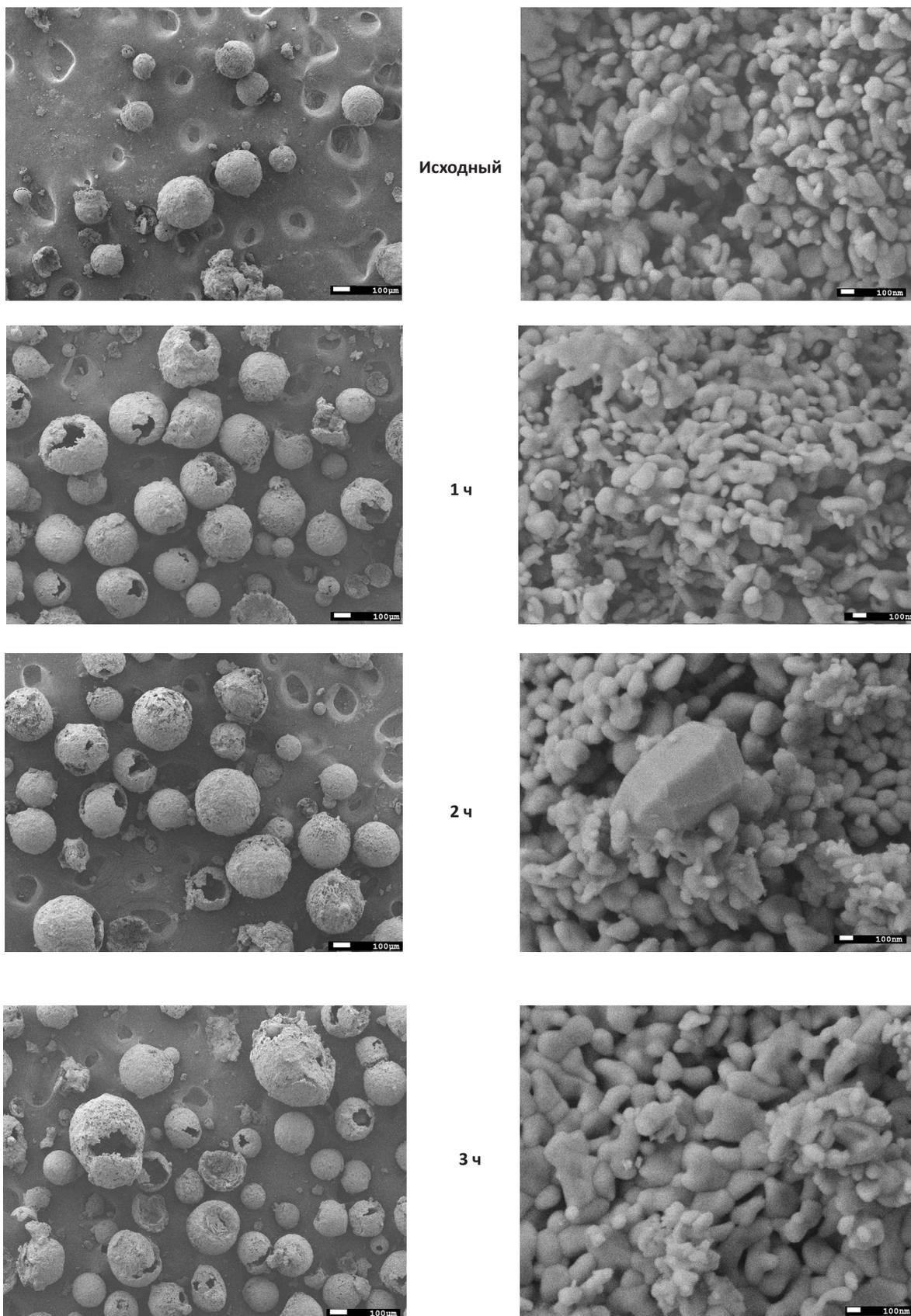


Рисунок 2 – РЭМ – изображения металлического порошка

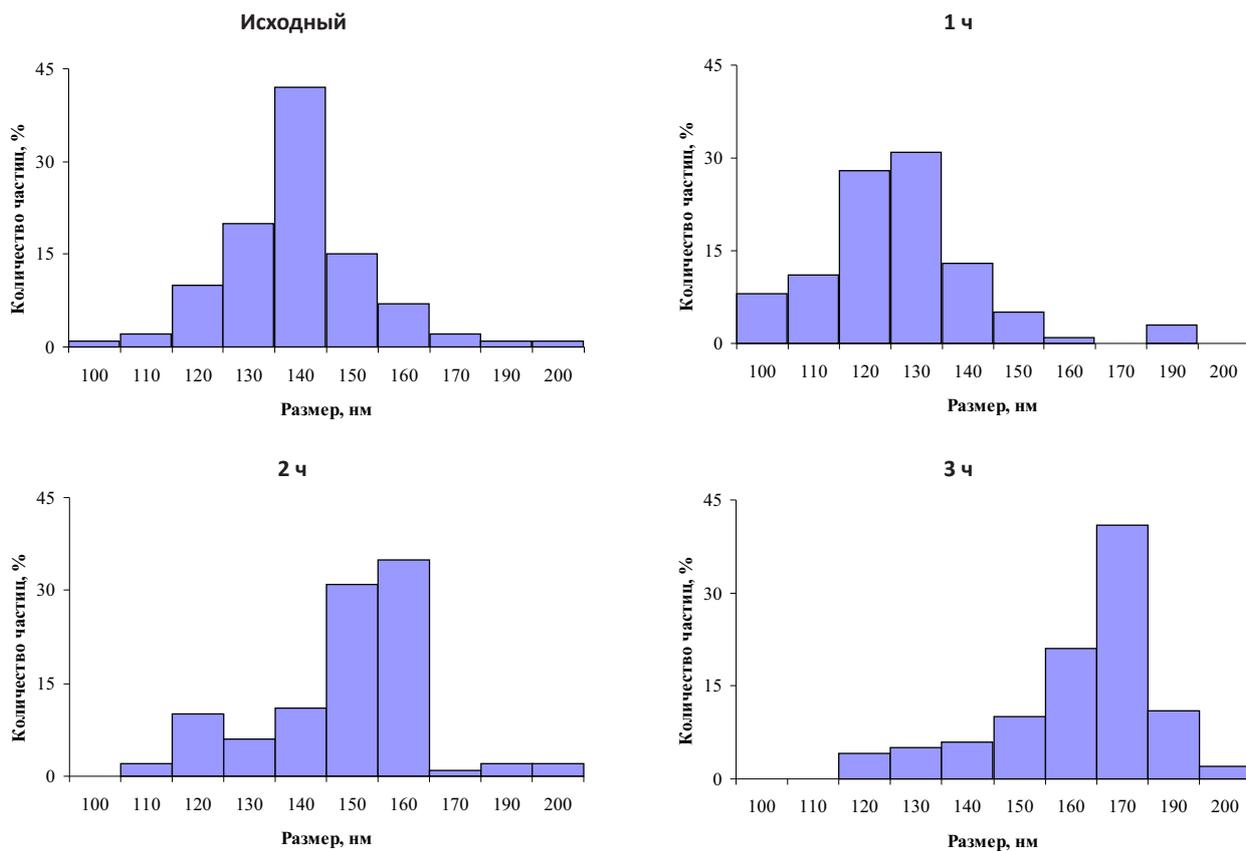


Рисунок 3 – Диаграммы распределения размеров наночастиц металлического порошка

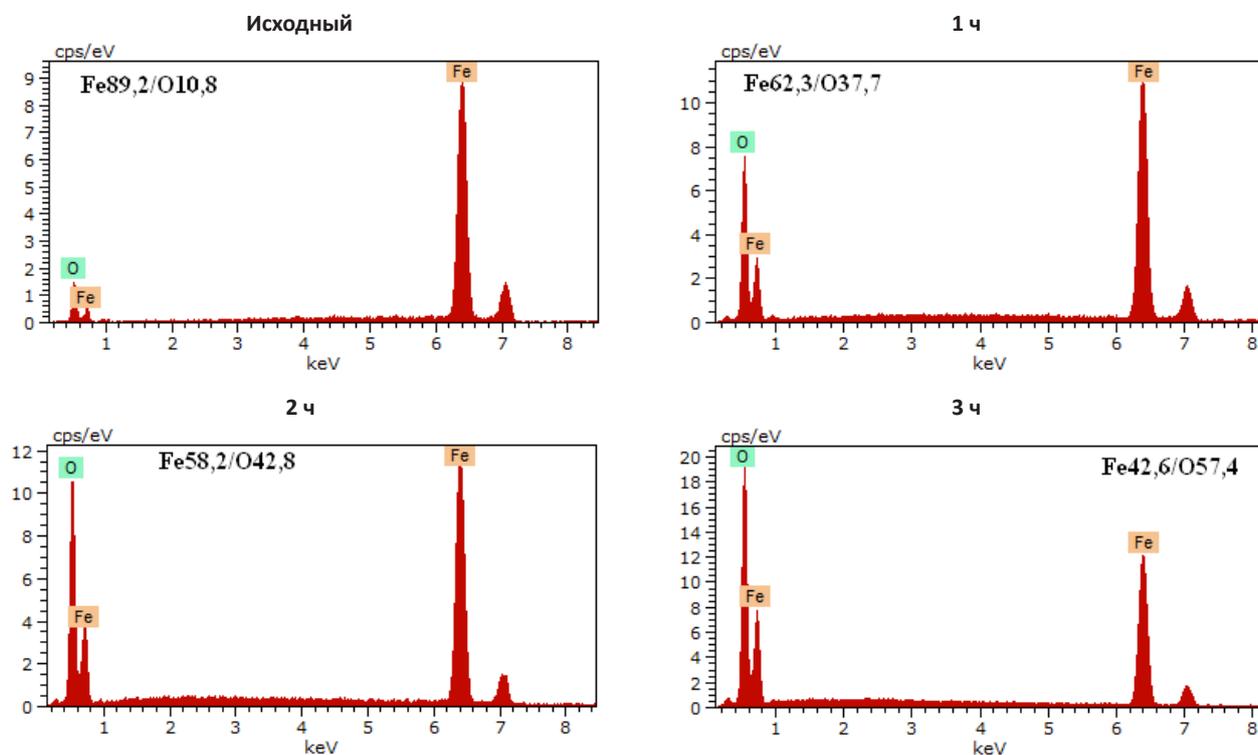


Рисунок 4 – ЭДА спектры металлического порошка до и после термической обработки

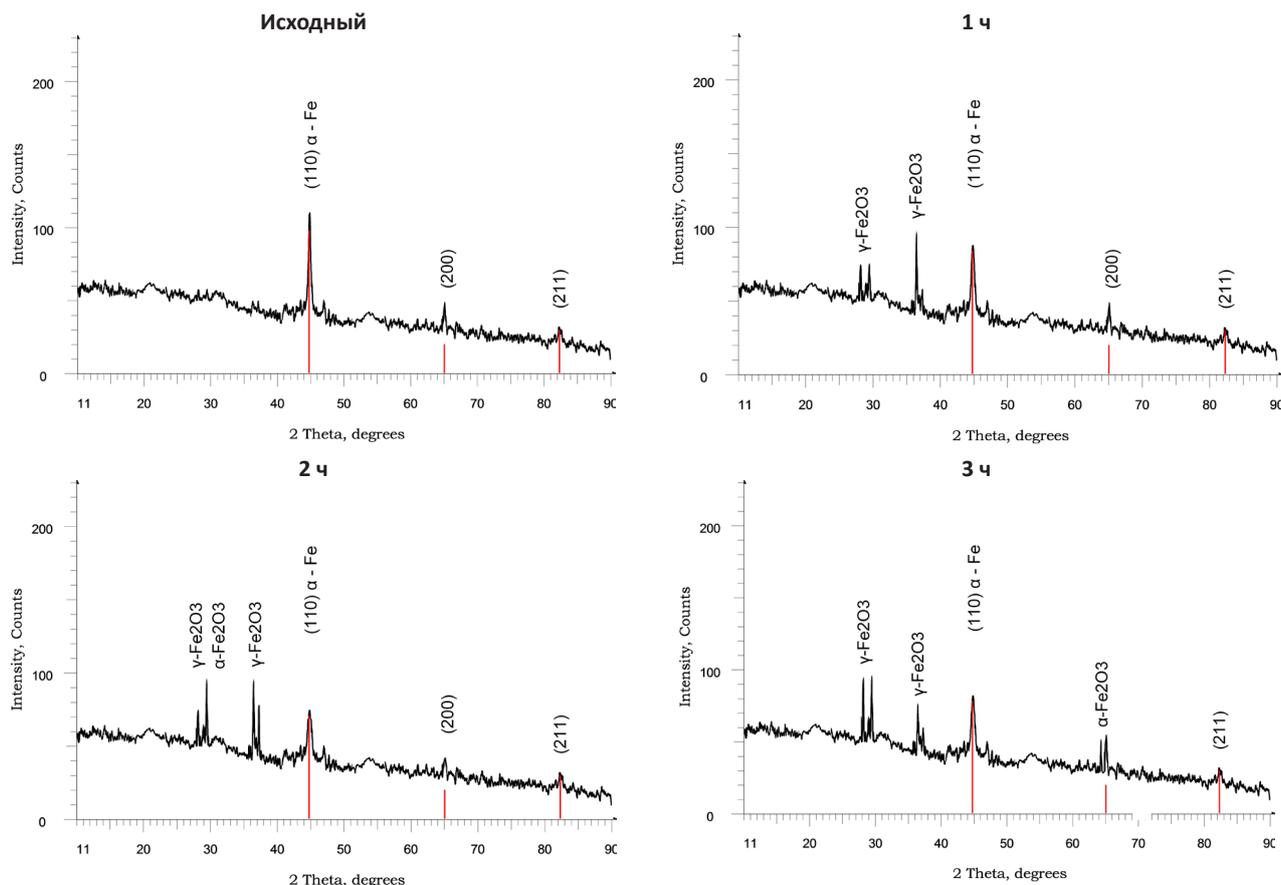


Рисунок 5 – Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов

дифрактограмм отожженных образцов показал появление пиков характерных для маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), и снижение интенсивности пиков характерных для $\alpha\text{-Fe}$ после одного часа термической обработки. С увеличением времени термического отжига в структуре наблюдается появление пиков характерных для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и увеличение интенсивности пиков характерных для маггемита, что также подтверждает результаты энергодисперсионного анализа. При этом появление $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ может быть обусловлено тем фактом, что маггемит является неустойчивой фазой оксида железа, при длительной термической обработке при температурах выше 300°C переходит в стабильное оксидное состояние $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_2O_3 . На рисунке 6а представлены результаты определения параметра кристаллической решетки с использованием экстраполяционной функции Нельсона — Тейлора:

$$\dot{a} = f \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos \theta}{\theta} \right) \right] \quad (1)$$

Значение и погрешность определения параметра a определены путем линейной экстраполяции этой функции к нулевому значению аргумента ($\theta = 90^\circ$).

Как видно из представленных данных на графике (рисунок 6а) наблюдается уменьшение параметра кристал-

лической решетки характерного для фазы $\alpha\text{-Fe}$ в процессе отжига, что может быть обусловлено релаксацией внутренних напряжений в процессе формирования оксидной фазы в структуре. На рисунке 6б представлен график зависимости изменения среднего размера кристаллитов от времени отжига, рассчитанного с применением уравнения Шерера. В результате термической обработки наблюдается существенное уменьшение среднего размера кристаллитов, что может быть обусловлено изменением кристаллической структуры под действием формирования оксидных фаз.

Магнитные измерения выполнялись индукционным методом, путем измерения наведенной электродвижущей силы индукции в сигнальных катушках колеблющимся с определенной частотой намагниченным образцом, при регистрации температуры и внешнего магнитного поля в момент измерения. Данный метод обеспечивает погрешность результата измерения намагниченности не хуже 1,5% при измеряемой величине намагниченности не ниже $\pm 1 \cdot 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ ($\pm 1 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2$) [3,17]. При измерении намагниченности индукционным методом измерительная ячейка представляет собой две совмещенные катушки, намотанные в противоположных направлениях и несколько разнесенные в пространстве вдоль общей оси. Измеряемый образец помещается между катушками и колеблется вдоль оси с

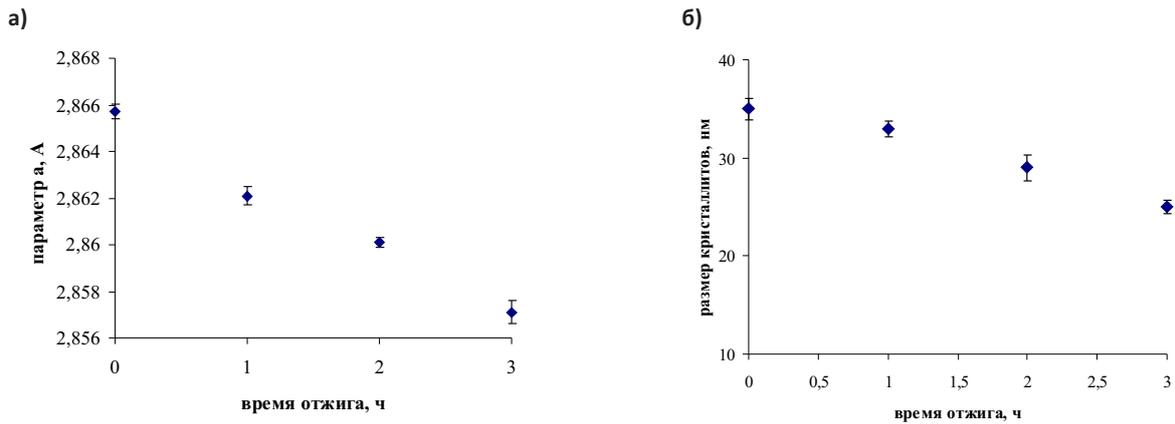


Рисунок 6 – а) График зависимости изменения параметра кристаллической решетки от времени отжига; б) График зависимости изменения среднего размера кристаллитов от времени отжига

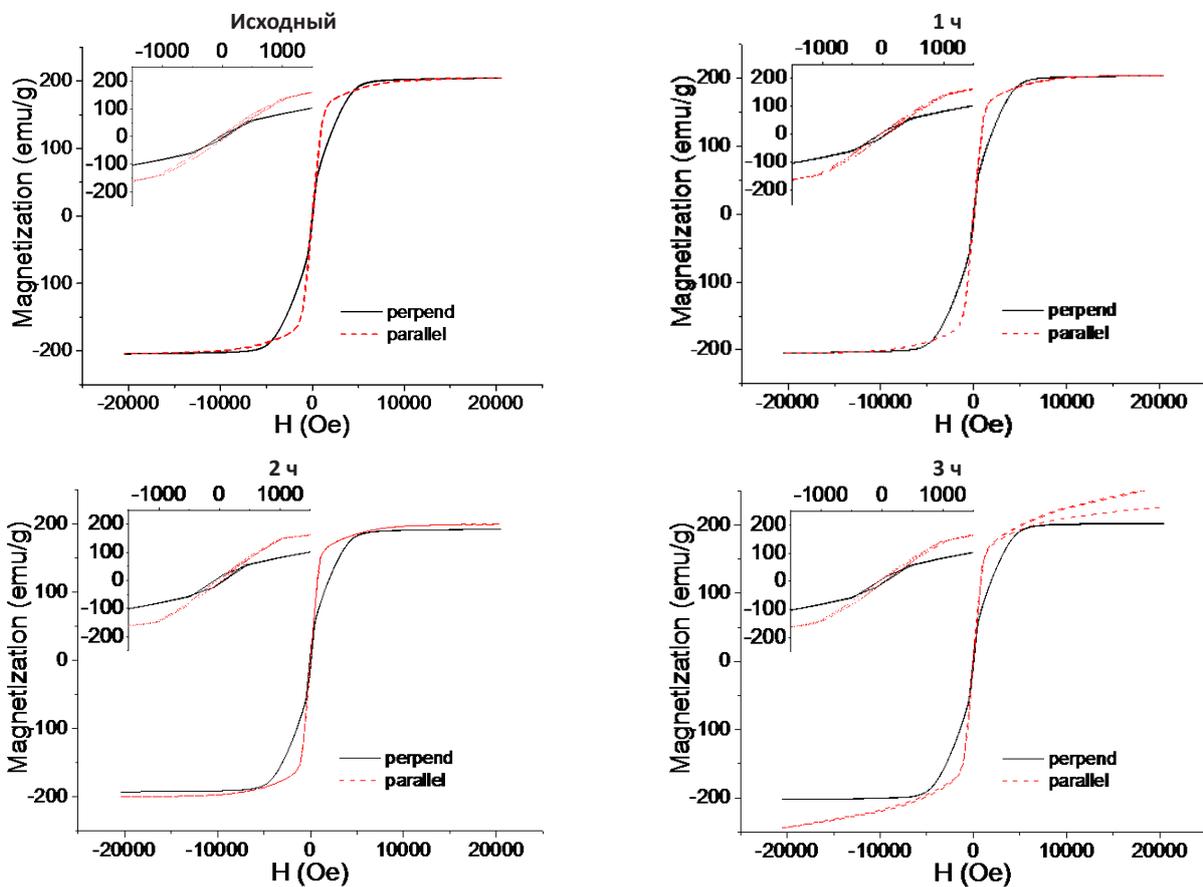


Рисунок 7 – Петли гистерезиса исследуемых образцов

определенной частотой. В катушках при таком колебании намагниченного образца наводится переменное напряжение (электродвижущая сила индукции) пропорциональное намагниченности образца и частоте его колебаний:

$$E \sim \frac{\partial M}{\partial z} \cdot v_z \quad (2)$$

где E – ЭДС индукции; M – намагниченность образца; z – условное направление оси катушек и оси колебания образца; v_z – частота колебания образца вдоль оси катушек.

Величина переменного напряжения фиксируется фазочувствительным вольтметром, который посредством цифрового канала связи передает измеренную величину на-

Таблица 1 – Магнитные характеристики исследуемых образцов

T	$H_{c }$	$M_{r }$	$M_{s }$	$M_{r }/M_{s }$	$H_{c\perp}$	$M_{r\perp}$	$M_{s\perp}$	$M_{r\perp}/M_{s\perp}$
h	Oe	emu/g	emu/g		Oe	emu/g	emu/g	
ч	Э	эрг·Гс ⁻¹ ·см ⁻³ /г	эрг·Гс ⁻¹ ·см ⁻³ /г		Э	эрг·Гс ⁻¹ ·см ⁻³ /г	эрг·Гс ⁻¹ ·см ⁻³ /г	
Исходный	56	10,0	204,5	0,049	117	5,2	204,4	0,026
1	62	8,1	189,2	0,043	129	9,1	201,5	0,045
2	64,5	7,4	194,7	0,038	137	11,9	196,4	0,060
3	75	7,1	198,3	0,036	134,5	11,3	190,1	0,060

пряжения в программу управления «VSM Software-v081018» на управляющий персональный компьютер.

Измерения зависимости намагниченности от приложенного магнитного поля $M(H)$ проводились для параллельной и перпендикулярной ориентации поля. Петли гистерезиса, полученные для разных времен отжига приведены на рисунке 7.

На вставках к рисункам представлены увеличенные фрагменты петель гистерезиса в полях до 2000 Э, на основании которых были определены основные магнитные параметры наночастиц (H_c – коэрцитивность, M_r – остаточная намагниченность, M_s – намагниченность насыщения, M_r/M_s – коэффициент прямоугольности петли гистерезиса), которые приведены в таблице 1.

Исследования намагниченности наночастиц показали, что ход петель гистерезиса имеет вид характерный для ферромагнитных материалов. При этом петли, полученные при различных направлениях магнитного поля, имеют различный характер, что говорит о наличии в исследуемых образцах магнитной анизотропии. Значения коэрцитивности при параллельной ориентации поля относительно оси наночастиц ($H_{c||}$ лежит в пределах 56..75 Э) в два раза ниже значений для перпендикулярного направления поля ($H_{c\perp}$ лежит в пределах 114..137 Э), при этом коэрцитивность монотонно растет с повышением температуры и сохранением соотношения $H_{c||}/H_{c\perp} \sim 2$. Основными факторами, определяющими наличие магнитной анизотропии в исследуемом образце, вероятнее всего, будут являться кристаллографическая анизотропия и анизотропия формы, а также способ получения наночастиц в присутствии магнитного поля в процессе синтеза. О наличии кристаллографической анизотропии свидетельствуют структурные исследования – выделенное направление (110), а об анизотропии формы – большой разброс по размерам частиц.

Список литературы

- 1 Yen S. K., Padmanabhan P., Selvan S. T. Multifunctional iron oxide nanoparticles for diagnostics, therapy and macromolecule delivery // *Theranostics*. – 2013. – Vol. 3. – P. 986-1003.
- 2 Hulteen J.C., Martin C.R. A general template-based method for the preparation of nanomaterials // *Journal of Materials Chemistry*. – 1997. – Vol. 7. – P. 1075-1087.

4. Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что при термической обработке в кислородосодержащей атмосфере происходит формирование оксидных фаз маггемита (γ -Fe₂O₃) и α -Fe₂O₃. При этом с увеличением времени отжига наблюдается увеличение среднего размера наночастиц и образование конгломератных объединений частиц на поверхности полых сфер. Рентгеноструктурный анализ позволил определить появление пиков характерных для маггемита (γ -Fe₂O₃), и снижение интенсивности пиков характерных для α -Fe₂O₃ после одного часа термической обработки. С увеличением времени термического отжига в структуре наблюдалось появление пиков характерных для α -Fe₂O₃ и увеличение интенсивности пиков характерных для маггемита, что подтвердило результаты энергодисперсионного анализа. Исследования намагниченности наночастиц показали, что ход петель гистерезиса имеет вид характерный для ферромагнитных материалов. При этом петли, полученные при различных направлениях магнитного поля, имеют различный характер, что говорит о наличии в исследуемых образцах магнитной анизотропии.

Благодарности

Данная работа выполнена в рамках реализации научного гранта «Разработка технологии получения нанопорошков железа методом поверхностной оксидации нелегированной стали» финансируемого Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан согласно договору №45 от 12 февраля 2015 года.

- 3 Kalska-Szostko B., Orzechowska E., Wykowska U. Organophosphorous modifications of multifunctional magnetic nanowires // *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. – 2013. – Vol. 111. – P. 509-516
- 4 Ahmad Umar, Abaker M. High-Yield Synthesis of Well-Crystalline α -Fe₂O₃ Nanoparticles: Structural, Optical and Photocatalytic Properties // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* – 2011. – Vol. 11. – P. 3474-3480.
- 5 Ani Idris, Nur Suriani Mohd Ismail Synthesis and characterization of maghemite iron oxide (γ -Fe₂O₃) nanofibers: novel semiconductor with magnetic feature // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2012. – Vol. 18. – P. 1582–1589.
- 6 Liu S.Q. Magnetic semiconductor nano-photocatalysts for the degradation of organic pollutants // *Environmental Chemistry Letters*. – 2012. – Vol. 10. – P. 209-216.
- 7 Lakouraj M.M., Norouzian R.S., Balo S. Preparation and cationic dye adsorption of novel Fe₃O₄ supermagnetic/thiacalix[4] arene tetrasulfonate self-doped/polyaniline nanocomposite: kinetics, isotherms, and thermodynamic study // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2015. – Vol. 60. – P. 2262-2272.
- 8 Harsha N., Krishna K.V.S., Renuka N.K., Shukla S. Facile synthesis of γ -Fe₂O₃ nanoparticles integrated H₂Ti₃O₇ nanotubes structure as a magnetically recyclable dye-removal catalyst // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5. – P. 30354-30362.
- 9 Houas A., Lachheb H., Ksibi M., Elaloui E., Guillard C., Herrmann J.M. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2001. – Vol. 31. – P. 145-157.
- 10 Abramson S., Srithammavanh L., Siaugue J.M., Horner O., Xu X., Cabuil V. Nanometric core-shell-shell γ -Fe₂O₃/SiO₂/TiO₂ particles // *Journal of Nanoparticle Research*. 2009. – Vol. 11. – P.459-465.
- 11 Lorencon E., Brandao F.D., Krambrock K., Alves D.C.B., Silva J.C.C., Ferlauto A.S., Lago R.M. Generation of reactive oxygen species in titanates nanotubes induced by hydrogen peroxide and their application in catalytic degradation of methylene blue dye // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2014. – Vol. 394. – P. 316-323.
- 12 Wu Ch., Chen D. Spontaneous synthesis of gold nanoparticles on gum arabic-modified iron oxide nanoparticles as a magnetically recoverable nanocatalyst // *Nanoscale Research Letters*. – 2012. – Vol. 7. – P. 317.
- 13 Pozun Z.D., Rodenbusch S.E., Keller E. et al. A systematic investigation of p-nitrophenol reduction by bimetallic dendrimer encapsulated nanoparticles // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – Vol. 117. – P. 7598-7604.
- 14 Ikeda O., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K. Phase equilibria and stability of ordered BCC phases in the Fe-rich portion of the Fe-Al system // *Intermetallics*. – 2001. – Vol. 9. – P. 755-761.
- 15 Tolstoi V.P. Synthesis of thin-layer structures by the ionic layer deposition method // *Russian Chemical Reviews*. – 1993. – Vol. 62. – P. 237-247.
- 16 Klimov V.I., Kurz H., Karavanskii V.A. Linear and nonlinear transmission of Cu_xS quantum dots // *Applied Physics Letters*. – 1995. – Vol. 67. – P. 653.
- 17 Kozlovskiy A., Zhanbotin A., Zdorovets M., Rusakov V.S., Kadyrzhano K.K., Manakova I., Ozernoy A., Kiseleva T., Kanyukov E. Mossbauer research of Fe/Co nanotubes based on track membranes // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 2016. – Vol. 381. – P. 103-109.

References

- 1 Yen SK, Padmanabhan P, Selvan ST (2013) *Theranostics* 3:986-1003. <http://dx.doi.org/10.7150/thno.4827>
- 2 Hulteen JC, Martin CR (1997) *J Mater Chem* 7:1075-1087. <http://dx.doi.org/10.1039/A700027H>
- 3 Kalska-Szostko B., Orzechowska E., Wykowska U. (2013) *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 111:509-516. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.05.033>
- 4 Ahmad Umar, Abaker M (2011) *J Nanosci Nanotechno* 11:3474-3480. <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2011.4148>
- 5 Ani Idris, Nur Suriani Mohd (2012) *J Ind Eng Chem* 18:1582-1589.
- 6 Liu SQ (2012) *Environ Chem Lett* 10:209-216. <http://dx.doi.org/10.1007/s10311-011-0348-9>
- 7 Lakouraj MM, Norouzian RS, Balo S. (2015) *J Chem Eng Data*. 60:2262-2272. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jced.5b00080>
- 8 Harsha N, Krishna KVS, Renuka NK, Shukla S. (2015) *RSC Adv* 5:30354-30362. <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA03722K>
- 9 Houas A, Lachheb H, Ksibi M, Elaloui E, Guillard C, Herrmann JM. (2001) *Appl Catal B*. 31:145-157. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00276-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00276-9)
- 10 Abramson S, Srithammavanh L, Siaugue JM, Horner O (2009) *J Nanopart Res* 1:459-465. <https://doi.org/10.1007/s11051-008-9484-y>
- 11 Lorencon E, Brandao FD, Krambrock K, Alves DCB (2014) *J Mol Catal A* 394:316-323. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.07.028>
- 12 Wu Ch., Chen D. (2012) *Nanoscale Res Lett* 7:317. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-317>
- 13 Pozun ZD, Rodenbusch SE, Keller E (2013) *J Phys Chem C* 117:7598-7604. <https://doi.org/10.1021/jp312588u>
- 14 Ikeda O, Ohnuma I, Kainuma R, Ishida K (2001) *Intermetallics* 9:755-761. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(01\)00058-9](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(01)00058-9)
- 15 Tolstoi VP (1993) *Russ Chem Rev* 62:237. <https://doi.org/10.1070/RC1993v062n03ABEH000015>

-
- 16 Klimov VI, Kurz H, Karavanskii VA. (1995) *Appl Phys Lett* 67:653. <https://doi.org/10.1063/1.115192>
- 17 Kozlovskiy A, Zhanbotin A, Zdorovets M, Rusakov VS (2016) *Nucl Instrum Meth B* 381:103-109. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2016.05.026>

Сравнительный анализ минерального и кислотного состава *Verbascum thapsus* и *Verbascum marschallianum*

Ныкмуқанова М.М.*, Туралиева Ә.С.,
Ескалиева Б.К., Бурашева Г.Ш.

Казахский национальный университет
им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
*E-mail: nykmukanova@mail.ru

В работе приведены результаты исследования химического состава надземных частей двух видов растений – *Verbascum thapsus* и *Verbascum marschallianum* семейства Scrophulariaceae, собранных в период плодоношения в Алтайском регионе Казахстана. Исследован количественный и качественный состав биологически активных веществ. В растениях *Verbascum thapsus* содержание алкалоидов составило 0,63%, сапонинов – 0,43%, органических кислот – 0,15%, дубильные веществ – 2,30%, флавоноидов – 1,07%, кумаринов – 0,43%, иридоидов – 1,62%, а в растениях *Verbascum marschallianum*: алкалоидов – 0,69%, сапонинов – 0,50%, органических кислот – 0,65%, дубильных веществ – 1,02%, флавоноидов – 1,45, кумаринов – 0,96%, иридоидов – 2,29%. Разнообразие биологически активных соединений данных видов растений *Verbascum thapsus* и *Verbascum marschallianum* обуславливает широкий спектр биологической активности. Проведен сравнительный анализ минерального, amino- и жирнокислотного состава растений *Verbascum thapsus* и *Verbascum marschallianum* семейства Scrophulariaceae. Суммарное содержание свободных аминокислот составило 83,86-85,84%. Анализ минерального состава показал наличие в образцах 11 минеральных элементов: K, Na, Mg, Ca, Cu, Zn, Cd, Pb, Fe, Ni, Mn, что позволяет рекомендовать их в качестве сырья, богатого макро- и микроэлементами.

Ключевые слова: *Verbascum*; биологически активные вещества; минеральный состав; аминокислотный состав; жирнокислотный состав.

Comparative analysis of the mineral and acid composition of *Verbascum thapsus* and *Verbascum marschallianum*

Nykmukanova M.M.*, Turalyeva A.S.,
Yeskaliyeva B.K., Burasheva G.Sh.

Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan
*E-mail: nykmukanova@mail.ru

Results of the study of the chemical composition of aerial parts of two plant species - *Verbascum thapsus* and *Verbascum marschallianum* of the Scrophulariaceae family collected during the fruiting period in the Altai region of Kazakhstan are presented in the article. The quantitative and qualitative composition of biologically active substances was determined. Samples of *Verbascum thapsus*, contain 0.63% alkaloids, 0.43% saponins, 0.15% organic acids, 2.30% tannins, 1.07% flavonoids, 0.43% coumarins and 1.62% iridoids. Samples of *Verbascum marschallianum* contain 0.69% alkaloids, 0.50% saponins, 0.65% organic acids, 1.02% tannins, 1.45% flavonoids, 0.96% coumarins, 2.29% iridoids. The variety of biologically active compounds present in the studied plant species results in a wide range of biological activity. A comparative analysis of the mineral, amino and fatty acid composition of plants *Verbascum thapsus* and *Verbascum marschallianum* was carried out. The total content of free amino acids was 83.86-85.84%. Analysis of the mineral composition showed the presence of 11 mineral elements: K, Na, Mg, Ca, Cu, Zn, Cd, Pb, Fe, Ni, Mn, which allows us to recommend the studied plants as a raw material rich in macro- and microelements.

Keywords: *Verbascum*; biologically active substances; mineral composition; amino- and fatty acid composition.

Verbascum thapsus және *Verbascum marschallianum* екі өсімдік түрлерінің минералды және қышқылдық құрамын салыстырмалы талдау

Ныкмуқанова М.М.*, Туралиева Ә.С.,
Ескалиева Б.К., Бурашева Г.Ш.

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық
университеті, Алматы, Қазақстан
*E-mail: nykmukanova@mail.ru

Алғаш рет Қазақстанның Алтай өңірінен жеміс беру кезеңінде жиналған Scrophulariaceae тұқымдасына жататын *Verbascum thapsus* және *Verbascum marschallianum* өсімдіктерінің химиялық құрамы нәтижелері келтірілген. Биологиялық белсенді заттардың сапалық және сандық мөлшері көрсетілген, оның ішінде *Verbascum thapsus* өсімдігінен алкалоидтар 0,63%, сапониндер 0,43%, органикалық қышқылдар 0,15%, тері илеріш заттар 2,30%, флавоноидтар 1,07%, кумариндер 0,43%, иридоидтар 1,62%, ал *Verbascum marschallianum* өсімдігінен алкалоидтар 0,69%, сапониндер 0,50%, органикалық қышқылдар 0,65%, тері илеріш заттар 1,02%, флавоноидтар 1,45%, кумариндер 0,96%, иридоидтар 2,29%. *Verbascum thapsus* және *Verbascum marschallianum* өсімдіктерінің құрамында биологиялық белсенді заттардың көп болуы олардың биологиялық белсенділік көрсеткішінің көп болуына себеп болады. Мақалада Scrophulariaceae тұқымдасына жататын *Verbascum thapsus* және *Verbascum marschallianum* өсімдіктердің құрамындағы минералды заттар, май- және аминқышқылдарына салыстырмалы талдау жүргізілген. Бос аминқышқылының құрам мөлшері 83,86-85,84%. Минералды құрамын талдау кезінде 11 минералды элементтердің бары анықталды: K, Na, Mg, Ca, Cu, Zn, Cd, Pb, Fe, Ni, Mn. Минералды құрамға бай өсімдіктер алдағы уақытта микро- және макроэлементтерге бай шикізат ретінде ұсынылады.

Түйін сөздер: *Verbascum*; биологиялық белсенді заттар; минералды құрам; май- және амин қышқылды құрам.



Сравнительный анализ минерального и кислотного состава *Verbascum thapsus* и *Verbascum marschallianum*

Ныкмуканова М.М.*, Туралиева Ә.С., Ескалиева Б.К., Бурашева Г.Ш.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

*E-mail: nykmukanova@mail.ru

1. Введение

На обширной территории Республики Казахстан встречаются немало растений очень ценных для науки и практики. Каждый из них индивидуален и выделяется своими свойствами, различием использования, также лишь ему присущими особенностями.

В Казахстане свыше 6000 видов растений, из них 515 – эндемики. Корни, стебли, листья растений широко используются в народной медицине, и обладают широким спектром действия при разных заболеваниях и ушибах, психотропных ситуациях, помогают в проблемах с сердечно-сосудистыми системами и т.д. Однако многие растения Казахстана так и остаются не исследованными [1].

Актуальность исследования обусловлена потребностью здравоохранения и фармацевтической промышленности Республики Казахстан в новых эффективных лекарственных средствах из растений местной флоры.

Растения рода *Verbascum* (коровяк) семейства Scrophulariaceae имеют ряд полезных свойств и часто используются в народной медицине. В народной медицине коровяк давно считался кровоостанавливающим средством [2], его цветки использованы при лечении желудочно-кишечного тракта, болезнях печени и селезенки. Они являются источником лечебных свойств, а исследуемые виды показали антимикробный и жаропонижающий эффект [3].

Объекты исследования – надземные массы растений *Verbascum L.* (коровяк) – *Verbascum thapsus L.* (коровяк обыкновенный) и *Verbascum marschallianum Ivanina & Tzvelen* (коровяк маршалла) заготовленные в фазу плодоношения в августе 2015 году из Алтайского региона Казахстана.

Цель работы – изучение количественного содержания и качественного состава биологически активных веществ,

определение макро- и микроэлементов, а также проведение сравнительного анализа amino- и жирнокислотного состава растений рода *Verbascum*, произрастающих в Алтайском регионе Казахстана.

2. Эксперимент

Объект анализа – надземная часть двух видов растений *Verbascum thapsus L.* (коровяк обыкновенный) и *Verbascum marschallianum Ivanina & Tzvelen* (коровяк маршалла) рода *Verbascum L.* (коровяк) семейства Scrophulariaceae, произрастающие в Алтайском регионе Казахстана.

Общая методология исследования: Государственная Фармакопея Республики Казахстан [4].

Методы исследований: содержание суммы макро- и микроэлементов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии [5], флавоноидов и кумаринов – спектрофотометрическим методом [6], иридоидов – методом бумажной и колоночной хроматографии [7], дубильных веществ – перманганатометрическим методом [8], кумаринов – колориметрическим методом [9], аминокислот – методом бумажной хроматографии [10], жирнокислотный состав – методом газовой хроматографии [11].

Для получения биологически активных веществ высушенную надземную часть (1 кг) растений рода *Verbascum* (сем. Scrophulariaceae) измельчали до размера частиц 1 мм, экстракцию проводили 80%-ным этиловым спиртом при соотношении сырье – экстрагент 1:9 в течение 72 ч, при комнатной температуре. Полученный экстракт отстаивали, отфильтровывали, концентрировали и высушивали под вакуумом. Затем сухой экстракт обрабатывали гексаном, дихлорметаном, этилацетатом и н-бутанолом. Этилацетатный экстракт концентрировали досуха на роторном испарителе при температуре 40-45°C,

где позволяли выделить комплекс биологически активных веществ (иридоиды, дубильные вещества, флавоноиды и т.д.). Полученную фракцию разделяли на колонке с силикагелем (элюирование смесью дихлорметан-метанол с увеличением концентрации последнего), сефадексом LH₂O и элюировали водой и метанолом в соотношении 1:1.

Для разделения сумму иридоидов водорастворимую часть предварительно подвергали фракционированию растворителями различной полярности: гексан, дихлорметан, этилацетат и н-бутанол (все – высокой чистоты) с последующим хроматографированием на сефадексе (LH-20) и элюированием водно-метанольной смесью. Водно-метанольную фракцию перехроматографировали на колонке с силикагелем; для элюирования были использованы системы: (I) DCM–MeOH (9:1), (II) DCM–MeOH (8:2) и (III) DCM–MeOH (8,5:1,5).

Количественное определение иридоидов:

Около 2 г (точная навеска) измельченного сырья помещали в мерную колбу со шлифом вместимостью 100 мл, прибавляли 50 мл 50%-ного этилового спирта и настаивали, периодически помешивая при комнатной температуре в течение 1 ч. Затем экстракт фильтровали через бумажный фильтр в мерную колбу вместимостью 50 мл, избегая попадания частиц сырья на фильтр, и доводили объем в колбе 50%-ным этиловым спиртом до метки.

10 мл полученного раствора пропускали через стеклянную колонку диаметром 10 мм с 2 г алюминия оксида для хроматографии второй степени активности. В мерную колбу вместимостью 25 мл помещали 5 мл элюата, прибавляли 5 мл 10% раствора гидросиламина основного и оставляли на 20 минут. Через 20 мин прибавляли 10 мл 1М HCl, доводили объем раствора до метки 1% раствором железа окисного хлорида в 0,1М HCl, перемешивали.

Измеряли оптическую плотность полученного раствора при длине волны 512 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. В качестве раствора сравнения использовали смесь, приготовленную в колбе вместимостью 25 мл: к 5 мл воды очищенной прибавляли 5 мл раствора HCl, доводили объем раствора 1% раствором железа окисного хлорида в 0,1 М кислоте хлороводородной до метки и перемешивали.

Содержание иридоидов в процентах (X) в пересчете на абсолютно сухое сырье, вычисляли по формуле:

$$X = \frac{D \cdot 50 \cdot 100 \cdot 100}{E \cdot m \cdot 10 \cdot (100 - W)} \quad (1)$$

где D – оптическая плотность испытуемого раствора при длине волны 512 нм;

E – удельный показатель поглощения стандартного образца иридоида при длине волны 512 нм;

m – масса навески сырья, г;

W – потеря в массе при высушивании сырья, %.

Анализ аминокислот. 1 г исследуемого материала гидролизovali в 5 мл. 6Н HCl при 105°C в ампулах, запаянных под аргоном, в течение 24 ч, полученный

гидролизат выпаривали досуха на ротормном испарителе при 40°C. Затем полученный осадок растворяли в 5 мл 5%-ного раствора сульфосалициловой кислоты. В течение 15 мин брали над осадочную жидкость, которую затем пропускали через ионообменную колонку с Дауск 50 4-8, 200-4000 меш, со скоростью 1 капля в секунду. Вначале смолу промывали 1-2 мл деионизированной воды и 2 мл 0,5Н раствора уксусной кислоты, а затем снова деионизированной водой до нейтральной pH. Для элюирования аминокислот через колонку пропускали 3 мл 6Н раствора NH₄OH со скоростью 2 капли в секунду. Элюат собирали в круглодонную колбу вместе с деионизированной водой, которую использовали для отмывания колонки до нейтральной pH. Содержимое колбы досуха выпаривали на ротормном испарителе под давлением 1 атм при температуре 50-60°C.

Затем в колбу добавляли 1 каплю свежеприготовленного SnCl₂, 1 каплю 2,2-диметоксипропана и 1-2 мл насыщенного HCl, пропанола, нагревали до 110°C, выдерживая эту температуру в течение 20 мин, после чего содержимое колбы вновь выпаривали на ротормном испарителе.

Следующим этапом было внесение в колбу 1 мл свежеприготовленного ацилирующего реактива (1 объем уксусного ангидрида, 2 объема триэтиламина, 5 объемов ацетона), нагревание при температуре 60°C в течение 1,5-2 мин и выпаривание образца досуха, добавление в него 2 мл этилацетата и 1 мл насыщенного раствора NaCl. Содержимое колбы тщательно перемешивали и по мере того, как образуется два слоя жидкостей, брали верхний (этилацетатный) слой для газохроматографического анализа, который проводили на газовом хроматографе Carlo-Erba-420 (Италия). При достижении температуры колонки 250°C ее поддерживали постоянной до полного выхода всех аминокислот.

Анализ жирных кислот. Высушенное, измельченное сырье растений двух видов *Verbascum thapsus* и *Verbascum marschallianum* в фазе плодоношения экстрагировали смесью хлороформ-метанол (2:1) в течение 5 мин, экстракты отфильтровывали через бумажный фильтр, после чего растворитель упаривали досуха. Затем к полученным экстрактам добавляли 10 мл метанола и 2-3 капли хлористого ацетила, после чего проводили метилирование при 60-70°C в специальной системе в течение 30 мин. Метанол удаляли с помощью ротационного испарителя, а образцы экстрагировали 5 мл гексана и анализировали на газовом хроматографе Carlo-Erba-420 (Италия) в течение 1 ч.

Для установления содержания компонентов использовали метод внутренней нормировки, согласно которому концентрацию компонентов рассчитывают по формуле:

$$Ci = \frac{Si}{\sum_{n=1}^n Si} \cdot 100 \quad (2)$$

3. Результаты и обсуждение

По известным и общепринятым методикам впервые определена доброкачественность сырья и изучен количественный состав биологически активных веществ растений *V. marschallianum* и *V. thapsus* [4,12]. Данные анализа приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Доброкачественные показатели растений *V. marschallianum* и *V. thapsus*, %

Доброкачественные показатели сырья	Содержание, %	
	<i>Verbascum thapsus</i>	<i>Verbascum marschallianum</i>
Влажность	7,71	8,41
Зольность	9,21	6,28
Экстрактивные вещества	31,5	59,6

Таблица 2 – Биологически активные вещества в составе исследуемых образцах, %

Биологически активные вещества	Содержание, %	
	<i>Verbascum thapsus</i>	<i>Verbascum marschallianum</i>
Алкалоиды	0,63	0,69
Сапонины	0,43	0,50
Органические кислоты	0,15	0,65
Дубильные вещества	2,30	1,02
Флавоноиды	1,07	1,45
Кумарины	0,43	0,96
Иридоиды	1,62	2,39

Из данных таблицы следует, что при влажности 8,41% (*Verbascum marschallianum*) и 7,71% (*Verbascum thapsus*) содержание экстрактивных веществ в 80% водно-этиловом экстракте находится в пределах от 31,5 до 59,6%. Отмечено, что в растении вида *Verbascum marschallianum* доминируют флавоноиды, кумарины, иридоиды, а в растении вида *Verbascum thapsus* содержатся в наибольшем количестве дубильные вещества.

Кроме того, был проведен сравнительный анализ макро- и микроэлементов в растениях *V. thapsus* и *V. marschallianum*. В зольных остатках исследуемых видов растений определено количественное содержание макро- и микроэлементов. Макро- и микроэлементы в растениях содержатся в незначительных количествах, вместе с тем, между накоплением в растениях определенных физиологически активных соединений и накоплением в них микроэлементов существует взаимосвязь. Минеральный

состав проведен атомно-эмиссионным методом на спектрографе ИПС-28 (ООО «Морс», Россия) надземной части двух видов растений *V. thapsus* и *V. marschallianum*, собранных в период плодоношения (таблица 3).

Из данных таблицы 3 следует, что в растении *Verbascum marschallianum* содержание Na, K, Mg и Fe значительно больше, чем в растении *Verbascum thapsus*. В растении *Verbascum thapsus* содержание Zn несколько превалирует.

Из двух растений рода *Verbascum* методом бумажной хроматографией обнаружены аминокислоты, для углубленного исследования аминокислот нами использован аминокислотный анализатор. Данные анализа аминокислотного состава приведены в таблице 3.

На аминокислотном анализаторе были идентифицированы 20 аминокислот в *Verbascum thapsus* и *Verbascum marschallianum*.

Из данных таблицы 4 следует, что в исследуемых видах *V. thapsus* и *V. marschallianum* установлено наличие 20 аминокислот, характерных для всех видов растений рода *Verbascum*, в наибольшем количестве обнаружены глютамин, аланин, пролин, аспарагин.

Также, нами проведены работы по сравнительному анализу жирных кислот методом газо-жидкостной хроматографии двух видов растений.

Методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) идентифицированы 9 жирных кислот в растениях *Verbascum thapsus* и *Verbascum marschallianum*. Результаты анализа приведены в таблице 5.

Таблица 3 – Микро- и макроэлементы в исследуемых образцах растений *Verbascum thapsus* и *Verbascum marschallianum*, мкг/мл

Микроэлементы	Содержание, мкг/мл	
	<i>Verbascum thapsus</i>	<i>Verbascum marschallianum</i>
Медь (Cu)	0,766	3,11
Цинк (Zn)	5,20	3,36
Кадмий (Cd)	0,0489	0,0657
Свинец (Pb)	0,398	0,602
Железо (Fe)	12,7	20,3
Никель (Ni)	1,19	0,641
Марганец (Mn)	2,08	6,83
Макроэлементы		
Калий (K)	760	1235
Натрий (Na)	29,8	41,2
Магний (Mg)	113	122
Кальций (Ca)	420	448

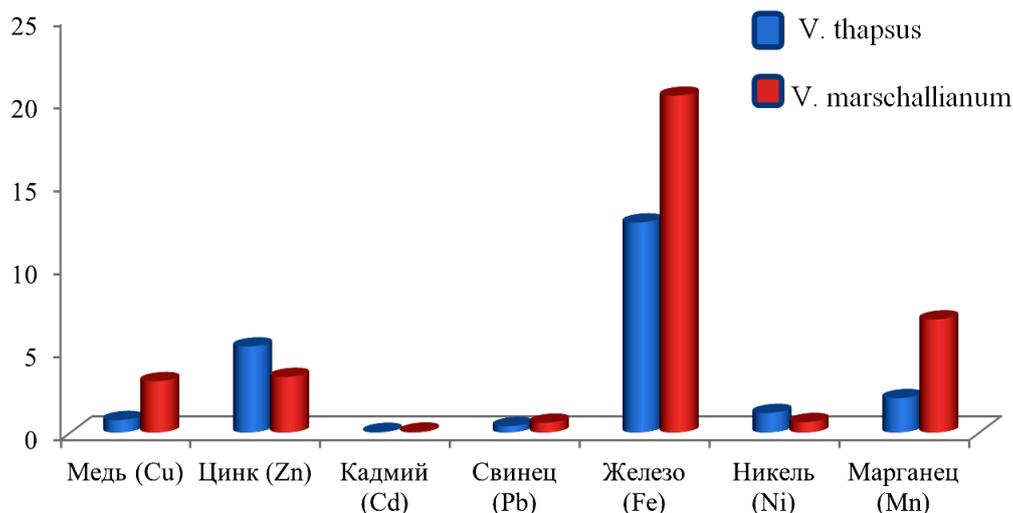


Рисунок 1 – Диаграмма состава микроэлементов в растениях рода *Verbascum thapsus* и *Verbascum marschallianum*

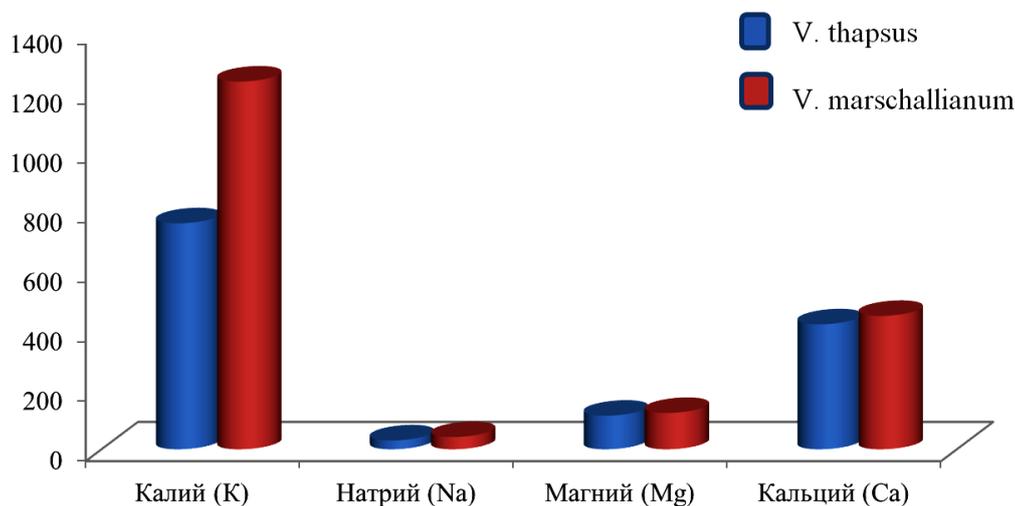


Рисунок 2 – Диаграмма состава макроэлементов в двух видов растений *Verbascum thapsus* и *Verbascum marschallianum*

В таблице 5 видно, что основную массу кислот составляют жирные ненасыщенные кислоты, представленные, линолевой (в *V. thapsus* – 49,3%, *V. marschallianum* – 48,8%) и олеиновой (в *V. thapsus* – 32,6%, *V. marschallianum* – 32,5%) кислотами. Насыщенная кислота представлена пальмитиновой (в *V. thapsus* – 8,7% , *V. marschallianum* – 8,6%).

4. Заключение

Согласно I тому Государственной Фармакопии Республики Казахстана определены доброкачественные показатели и изучен количественный состав биологически активных веществ растений двух видов *Verbascum thapsus* и *Verbascum marschallianum*.

Проведен анализ макро- и микроэлементного состава

для двух растительных образцов, установлены, что в растений *Verbascum marschallianum* содержание Na, K, Mg и Fe значительно больше, чем в растений *Verbascum thapsus*. В растениях вида *Verbascum thapsus* содержание Zn несколько преобладает.

На аминокислотном анализаторе идентифицированы 20 аминокислот в исследуемых образцах растений, в наибольшем количестве обнаружены глютамин, аланин, пролин аспарагин.

Методом ГЖХ с использованием стандартных образцов идентифицированы 9 жирных кислот. Основная масса кислот представлена ненасыщенной кислотой – линолевой (в *V. thapsus* – 49,3%, *V. marschallianum* – 48,8%) и олеиновой (в *V. thapsus* – 32,6%, *V. marschallianum* – 32,5%). Насыщенная кислота представлена пальмитиновой (в *V. thapsus* – 8,7% , *V. marschallianum* – 8,6%).

Таблица 4 – Аминокислотный состав исследуемых видах растений, %

Аминокислоты	Содержание, %	
	V.thapsus	V. marschallianum
Аланин	7,48	7,70
Глицин	2,95	3,12
Валин	2,46	2,58
Лейцин	3,66	2,82
Изолейцин	3,44	3,60
Треонин	1,96	2,12
Серин	3,26	3,40
Пролин	5,24	5,38
Метионин	0,90	0,94
Аспарагин	11,90	12,12
Цистеин	0,48	0,54
Фенилаланин	2,76	2,88
Глютамин	25,2	25,9
Орнитин	0,01	0,02
Тирозин	3,02	3,20
Гистидин	2,26	2,37
Аргинин	3,40	3,49
Лизин	2,82	2,94
Триптофан	0,66	0,72

Список литературы

- 1 Флора Казахстана, под ред. Павлова Н.В. – Алма-Ата: АН КазССР, 1960. – Т. 3. – 220 с.
- 2 Иващенко А.А. Қазақстан өсімдіктер әлемінің асыл қазынасы. – Алматы: Алматы кітап, 2009. – С. 46-52.
- 3 Бурашева Г.Ш., Есқалиева Б.Қ., Умбетова А.К. Табиғи қосылыстар химиясының негіздері. – Алматы: Қазақ университеті, 2013. – С. 119-120.
- 4 Государственная фармакопея РК, Т.1. – Алматы: Изд. дом «Жибек жолы», 2008.
- 5 Кашкан Г.В., Кулешов В.И., Баранова В.О. Атомно-эмиссионное определение микроэлементов в биологических образцах // Аналитическая химия. – 1988. – Вып. 7. – С. 18-19.
- 6 Чемесова И.И., Чубарова С.Л., Саканян Е.И., Котовский Б.К., Чижиков Д.В. Спектрофотометрический метод количественной оценки содержания полифенолов в сухом экстракте из надземной части *Melilotus officinalis* (L.) // Растительные ресурсы. – 2000. – № 1. – С. 86-91.
- 7 Музыкакина Р.А., Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А. Качественный и количественный анализ основных групп БАВ в лекарственном растительном сырье и фитопрепаратов. – Алматы: Қазақ университеті, 2004. – 288 с.
- 8 Федосеева Г.М. Способы определения полифенольных соединений: Автореф. дис. д-ра. фарм. наук. Якутск, 1981.
- 9 Прокопенко О.П., Тарасенко О.О. Колориметрический метод количественного определения кумаринов // Фармацевтический журнал. – 1962. – № 6. – С. 18-22.
- 10 Есқалиева Б.К., Бурашева Г.Ш., Султанова Н.А., Абилов Ж.А. Исследование amino-, фенолокислотного и микроэлементного состава растений рода *Климакоптера* // Вестник КазНУ, Серия химическая. – 2005. – № 4. – С. 56-59.

Таблица 5 – Жирнокислотный состав исследуемых образцах растений, %

Жирные кислоты		Содержание, %	
		V. thapsus	V. marschallianum
Миристиновая	C _{14:0}	2,5	2,6
Пендакеновая	C _{15:0}	2,4	2,5
Пальмитиновая	C _{16:0}	8,7	8,6
Пальмитолеиновая	C _{16:1}	1,3	1,2
Стеариновая	C _{18:0}	3,8	4,0
Олеиновая	C _{18:1}	32,6	32,5
Линолевая	C _{18:2}	49,3	48,8
Линоленовая	C _{18:3}	0,9	0,8

Результаты проведенного исследования показали, что в растений двух видов *Verbascum thapsus* и *Verbascum marschallianum* достаточное содержание биологически активных веществ, такие как флавоноиды и иридоиды, которые могут в перспективе расширить ассортимент эффективных доступных отечественных лекарственных фитопрепаратов в медицине и в сельском хозяйстве Республики Казахстан.

Благодарности

Авторы выражают свою признательность научным сотрудникам РГП на ПВХ «Института ботаники и фитоинтродукции» Н.Г. Гемеджиеву и Ж.Ж. Каржаубекову за сбор и определение растений.

- 11 ГОСТ 51483-99 «Масла растительные и жиры животные. Определение методом газовой хроматографии массовой доли метиловых эфиров индивидуальных жирных кислот к их сумме». Масла растительные. Методы анализа. М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. – С. 151-159.
- 12 Tatli I., Akdemir Z.S., Bedir E. 6-O- α -L-Rhamnopyranosylcatalpol Derivative Iridoids from *Verbascum cilicicum* // Turkish Journal of Chemistry. – 2003 – Vol. 27. – P. 765-772.

References

- 1 (1960) Flora of Kazakhstan [Flora Kazakhstana], ed. by Pavlov NV. Academy of Sciences of the Kazakh SSR, Alma-Ata, Kazakhstan. Vol. 3. (In Russian)
- 2 Ivashenko AA (2009) The wealth of Kazakhstan plant [Kazakhstan ösimdikter äleminiñ asıl qazınası]. Almaty kitap, Almaty, Kazakhstan. (In Kazakh). ISBN 965-24-193-7
- 3 Burasheva GSh, Yeskaliyeva BK, Umbetova AK (2013) Basics of chemistry of natural compounds [Tabiğı qosılıstar ximiyasınıñ negizderi]. Kazakh Universiteti, Almaty, Kazakhstan. (In Kazakh). ISBN 978-601-247-655-2
- 4 (2008) The state pharmacopoeia of the RK [Gosudapstvennaya farmakopeya RK], Vol.1. Publ. house “Zhibek Zholy”, Almaty, Kazakhstan. (In Russian). ISBN 9965-759-97-9
- 5 Kashkan GV, Kuleshov VI, Baranov VO (1988) Analytical chemistry [Analiticheskaya himiya] 7:18-19. (In Russian)
- 6 Chemesova II, Chubarov SL, Sakanyan EI, Kotovskij BK, Chizhikov DV (2000) Plant resources [Rastitel'nye resursy] 1:86-91. (In Russian)
- 7 Muzychkina RA, Kopolkin DY, Abilov ZhA (2004) Qualitative and quantitative analysis of the main groups of biologically active substances in the medicinal plant and phytopreparations [Kachestvennyy i kolichestvennyy analiz osnovnykh grupp BAV v lekarstvennom rastitel'nom syr'ye i fitoppepatov]. Kazakh University, Almaty, Kazakhstan. P.288. (In Russian). ISBN 9965-12-718-2.
- 8 Fedoseyev GM (1981) Methods for determining the polyphenolic compounds [Sposoby opredeleniya polifenol'nykh soyedineniy]. Thesis of the dissertation for Doctor of Pharmaceutical Sciences, Yakutsk, Russia. (In Russian)
- 9 Prokopenko OP, Tarasenko OO (1962) Pharmaceutical Journal [Farmaceuticheskiy zhurnal]. 6:18-22. (In Russian)
- 10 Yeskaliyeva BK, Burasheva GS, Sultanova NA, Abilov ZhA (2005) Chemical Bulletin of KazNU 4:56-59. (In Russian)
- 11 GOST 51483-99 (2001) “Vegetable oils and animal fats. Determination by gas chromatography of methyl esters of mass fraction of individual fatty acids to their sum. “Vegetable oils. Methods of analysis. [«Masla rastitel'nye i zhiry zivotnyye. Opredeleniye metodom gazovoy khromatografii massovoy doli metilovykh efirov individual'nykh zhirnykh kislot k ikh summe». Masla rastitel'nyye. Metody analiza.]. Publisher IPC Standards, Moscow, Russia. P. 151-159. (In Russian)
- 12 Tatli I, Akdemir ZS, Bedir E (2003) Turk J Chem 27:765-772.

МАЗМҰНЫ – СОДЕРЖАНИЕ

Соболева Е.А., Висурханова Я.А., Иванова Н.М..

Биметаллические Pd-Cu композиты полианилина в электрокаталитическом гидрировании фенилацетилена..... 4

Козловский А.Л., Каргин Д.Б., Кокарев М.Ж., Мухамбетов Д.Г.

Исследование фазовых превращений наночастиц железа в процессе термического отжига 16

Ныкмуканова М.М., Туралиева Э.С., Ескалиева Б.К., Бурашева Г.Ш.

Сравнительный анализ минерального и кислотного состава *Verbascum thapsus* и *Verbascum marschallianum* 26

CONTENTS

Soboleva E.A., Visurkhanova Ya.A., Ivanova N.M.

Bimetallic Pd-Cu composites of polyaniline in electrocatalytic hydrogenation of phenylacetylene.....4

Kozlovskiy A.L., Kargin D.B., Kokarev M.Zh., Muhambetov D.G.

Study of the iron nanoparticles phase transformation during thermal annealing16

Nykmukanova M.M., Turalyeva A.S., Yeskaliyeva B.K., Burasheva G.Sh.

Comparative analysis of the mineral and acid composition of *Verbascum thapsus* and *Verbascum marschallianum*26

ISSN 1563-0331
ИНДЕКС 75879; 25879

ӘЛ-ФАРАБИ атындағы ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

ҚазҰУ ХАБАРШЫСЫ

ХИМИЯ СЕРИЯСЫ

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени АЛЬ-ФАРАБИ

ВЕСТНИК КазНУ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

CHEMICAL BULLETIN

OF KAZAKH NATIONAL UNIVERSITY

№ 2(85)

Алматы
"Қазақ университеті"
2017

Основан 22.04.1992 г.
Регистрационное свидетельство № 766
Выходит 4 раза в год

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР СЕРИИ «ВЕСТНИК КАЗНУ»

Академик Мутанов Галымкаир Мутанович
ректор КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА «ВЕСТНИК КАЗНУ. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ»

НАУЧНЫЙ РЕДАКТОР

Кенесов Булат Нурланович
кандидат химических наук, профессор
Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан
bkenessov@cftma.kz

ЗАМЕСТИТЕЛЬ НАУЧНОГО РЕДАКТОРА

Буркитбаев Мухамбектали Мырзабаевич
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

ОТВЕТСТВЕННЫЕ СЕКРЕТАРИ

Галеева Алина Кулбаевна
кандидат химических наук
Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан
editor@bulletin.chemistry.kz

Адильбекова Акбота Оразбаекевна
кандидат химических наук, доцент
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

НАУЧНЫЕ РЕДАКТОРЫ

Уракаев Фарит Хисамутдинович
доктор химических наук, профессор
Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

Уралбеков Болат Муратович
кандидат химических наук, ассоциированный профессор
Центр физико-химических методов исследования и анализа,
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Шмаков Сергей Николаевич
кандидат химических наук
Университет Коннектикута, США

Koziel Jacek
PhD, профессор
Университет штата Айова, США

Carlsen Lars
доктор наук, профессор
Awareness Center, Роскильде, Дания

Сейлханова Гульзия Амангельдиевна
доктор химических наук, доцент
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Djenizian Thierry
PhD, профессор
Center of Microelectronics in Provence, MINES Saint-Étienne, Франция

Корулькин Дмитрий Юрьевич
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Turdean Graziella
PhD, ассоциированный профессор
University "Babes-Bolyai", Cluj-Napoca, Румыния

Онгарбаев Ердос Калимуллаулы
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

**ВЕСТНИК КАЗНУ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ**

№ 2(85)

Редакторы: Адильбекова А.О., Галеева А.К., Кенесов Б.Н.

ИБ №11387

Подписано в печать 22.05.2017. Формат 60x84 1/8.
Объем 8.08 п.л. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Заказ №5539. Тираж 500 экз. Цена договорная.
Издательский дом «Қазақ университеті»
Казахского национального университета имени аль-Фараби.
050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71, КазНУ.
Отпечатано в типографии издательского дома «Қазақ университеті».

© КазНУ им. аль-Фараби, 2017

ИБ №11387

Басуға 22.05.2017 жылы қол қойылды.
Пішімі 60x84 1/8. Көлемі 8.08 б.т. Офсетті қағаз. Сандық басылыс.
Тапсырыс №5539. Таралымы 500 дана. Бағасы келісімді.
Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің
«Қазақ университеті» баспа үйі.
050040, Алматы қ., әл-Фараби даңғылы, 71.
«Қазақ университеті» баспа үйінің баспаханасында басылды.

© Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, 2017

Идентификация и определение органических загрязнителей в воздухе города Астана с использованием твердофазной микроэкстракции

¹Оразбаева Д.С.*, ²Каратаева У.А.,
²Бейсембаева К.А., ²Мейрамкулова К.С.

¹Центр физико-химических методов исследования и анализа, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
²Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан
*E-mail: orazbayeva@cfnma.kz

Метод твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хроматографией с масс-спектрометрическим детектированием был использован для количественного определения бензола, толуола, этилбензола и о-ксилола (БТЭК), полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), и идентификации летучих органических соединений (ЛОС) в атмосферном воздухе города Астана, Казахстан. Скрининг образцов воздуха, отобранных в городе Астана, показал наличие моно- и полициклических ароматических углеводородов, алканов, алкенов, фенолов и бензальдегидов.

Во всех исследованных пробах были обнаружены БТЭК и ПАУ. Концентрации нафталина, в 5-7 раз превышающие ПДК, найдены во всех исследованных образцах воздуха. Средние концентрации нафталина в исследованных образцах составили 18,4 мкг/м³; аценафтилена – 0,54 мкг/м³; аценафтена – 1,63 мкг/м³; флуорена – 0,79 мкг/м³; антрацена – 3,27 мкг/м³; фенантрена – 0,22 мкг/м³; флуорантена – 0,74 мкг/м³; пирена – 0,73 мкг/м³. Средние концентрации бензола, толуола, этилбензола и о-ксилола в исследованных образцах составили 31,1; 84,9; 10,8 и 11,6 мкг/м³, соответственно. На основании статистического анализа результатов определения БТЭК и ПАУ был предположен основной источник загрязнения ими воздуха города – выбросы автотранспорта.

Ключевые слова: газовая хроматография; твердофазная микроэкстракция; анализ атмосферного воздуха; загрязнение атмосферного воздуха; ароматические углеводороды; летучие органические соединения.

Identification and quantification of organic pollutants in the air of the city of Astana using solid phase microextraction

¹Orazbayeva D.S.*, ²Karatayeva U.A.,
²Beysembayeva K.A., ²Meyramkulova K.S.

¹Center of Physical Chemical Methods of Research and Analysis, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
²L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan
*E-mail: orazbayeva@cfnma.kz

Solid-phase microextraction in combination with gas chromatography and mass-spectrometry (GC-MS) was used for determination of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene (BTEX), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), and for identification of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air of the city of Astana, Kazakhstan. The screening of the samples showed the presence of mono- and polycyclic aromatic hydrocarbons, alkanes, alkenes, phenols, and benzaldehydes.

The concentrations of naphthalene were 5-7 times higher than the permissible value, it was detected in all studied air samples. Average concentration of naphthalene was 18.4 µg/m³, acenaphthylene – 0.54 µg/m³, acenaphthene – 1.63 µg/m³, fluorene – 0.79 µg/m³, anthracene – 3.27 µg/m³, phenanthrene – 0.22 µg/m³, fluorantene – 0.74 µg/m³, pyrene – 0.73 µg/m³. Average concentrations of BTEX in the studied samples were 31.1, 84.9, 10.8 and 11.6 µg/m³, respectively. Based on the statistical analysis of the concentrations of BTEX and PAH, the main source of city air pollution with them was assumed to be vehicle emissions.

Keywords: gas chromatography; solid phase microextraction; ambient air pollution; ambient air analysis; aromatic hydrocarbons; volatile organic compounds.

Астана қаласының ауасында органикалық ластағыштарды қатты фазалы микроэкстракцияның пайдалануымен анықтау және өлшеу

¹Оразбаева Д.С.*, ²Каратаева Ұ.Ә.,
²Бейсембаева К.А., ²Мейрамкулова К.С.

¹Физика-химиялық зерттеу әдістері орталығы, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан
²Л.Н. Гумилев атындағы Евразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан
*E-mail: orazbayeva@cfnma.kz

Астана қаласының атмосфералық ауасында ұшқыш органикалық қоспалардың (ҰОҚ) анықтауы, және бензол, толуол, этилбензол мен о-ксилол (БТЭК), полициклді ароматты көмірсутектердің (ПАК) өлшеуі қатты фазалы микроэкстракциямен бірлескен газды хроматография мен масс-спектрометрия әдістерімен өткізілді. Астана қаласында алынған ауа үлгілерінің скрининг нәтижесі моно- және полициклді ароматты көмірсутектер, алкандар, алкендер, фенолдар және бензальдегидтер бар екенін көрсетті көрсетті.

Барлық зерттелген ауа сынамаларында БТЭК пен ПАК табылды. ШРК-дан 5-7 есе асатын нафталин концентрациялары барлық зерттелген ауа сынамаларында табылған. Зерттелген сынамаларда ПАК-дің орташа концентрациялары: нафталин үшін 18,4 мкг/м³; аценафтилен үшін 0,54 мкг/м³; аценафтен үшін 1,63 мкг/м³; флуорен үшін 0,79 мкг/м³; антрацен үшін 3,27 мкг/м³; фенантрэн үшін 0,22 мкг/м³; флуорантен үшін 0,74 мкг/м³; пирен үшін 0,73 мкг/м³. Зерттелген ауа сынамаларда БТЭК орташа концентрациялары бензол үшін 31,1 мкг/м³; толуол үшін 84,9 мкг/м³; этилбензол үшін 10,8 мкг/м³; және о-ксилол үшін 11,6 мкг/м³. БТЭК және ПАК анықтау нәтижелерін статистикалық талдау негізінде қала ауасының олармен ластануының негізгі көзі көлік шығарындылары болып болжамдалды.

Түйін сөздер: газды хроматографиясы; қатты фазалы микроэкстракция; атмосфералық ауа талдауы; атмосфералық ауа ластануы; ароматты көмірсутектер; ұшқыш органикалық қоспалар.



Идентификация и определение органических загрязнителей в воздухе города Астана с использованием твердофазной микроэкстракции

¹Оразбаева Д.С. *, ²Каратаева У.А., ²Бейсембаева К.А., ²Мейрамкулова К.С.

¹Центр физико-химических методов исследования и анализа, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

*E-mail: orazbayeva@cfhma.kz

1. Введение

Качество воздуха является основным критерием обеспечения экологической безопасности населения [1]. Наиболее крупной группой загрязнителей атмосферного воздуха являются летучие органические соединения (ЛОС), в том числе ароматические углеводороды, к которым относятся бензол, толуол, этилбензол и ксилолы (БТЭК), и полициклические ароматические углеводороды (ПАУ).

Загрязнение воздуха БТЭК и ПАУ является источником рисков для здоровья человека и животных. БТЭК относят к наиболее распространенным загрязнителям атмосферного воздуха [2], в то время как ПАУ представляет одну из наиболее опасных для здоровья человека групп органических атмосферных токсикантов [3]. Наиболее опасными токсикантами из группы моноциклических ароматических соединений являются бензол и толуол. Бензол является канцерогеном 1 класса опасности для человека и животных согласно классификации [4], толуол обладает потенциальным тератогенным действием [5].

Агентство по защите окружающей среды США (US Environmental Protection Agency, US EPA) выделяет 16 приоритетных ПАУ, которые являются наиболее токсичными, распространенными и изученными: нафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз(а)антрацен, хризен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(а)пирен, индено(1,2,3-сд)пирен, дибенз(а,н)антрацен, бензо(г,н,и)перилен [6]. Большинство приоритетных ПАУ являются канцерогенами и мутагенами [7]. Две основные группы источников ПАУ включают пирогенные и петрогенные [8]. К первым относятся

различные высокотемпературные деструктивные процессы переработки углеводородов. К петрогенным источникам ПАУ относятся все операции и процессы, связанные с транспортировкой, хранением и использованием нефти и нефтепродуктов.

Государственный мониторинг за состоянием атмосферного воздуха в городе Астана осуществляет РГП «Казгидромет» [9]. Контроль за состоянием воздуха города включает замеры содержания взвешенных частиц РМ-10, диоксида серы, растворимых сульфатов, оксиды углеродов, диоксида и оксида азота и фтористого водорода. Несмотря на то, что концентрации ЛОС являются важным показателем качества атмосферного воздуха, соответствующих данных для города Астана и других городов Казахстана практически нет в свободном доступе [10]. Проблемой мониторинга состояния окружающей среды в Казахстане, в особенности в крупных населенных пунктах, является игнорирование такого широкого класса ЛОС, как (поли)ароматические углеводороды [11].

Основными источниками ЛОС в крупных городах являются выбросы автотранспорта, тепловых станций и промышленных предприятий [12,13]. В городе Астана в настоящий момент зарегистрировано 248 тыс. легковых автомобилей, более 90% которых используют в качестве топлива бензин [14]. Кроме того, в городе работают 2 тепловые электростанции ТЭЦ-1 и ТЭЦ-2 на твердом топливе, а также 7 районных котельных [15].

Целью настоящей работы является количественное определение загрязнения воздуха города БТЭК и ПАУ, и полуколичественная оценка общего фона органических загрязнителей воздуха.

2. Эксперимент

Определение ЛОС в образцах воздуха проводили методами твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) и газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС). Твердофазная микроэкстракция является простым и дешевым методом подготовки проб к анализу, который позволяет объединить этапы отделения и концентрирования аналитов, а также ввода проб в инжектор газового хроматографа [16]. Одним из важных преимуществ метода является возможность полной автоматизации экстракции и ввода проб в хроматограф, которые не требуют никаких дополнительных модификаций оборудования, и предусмотрены в большинстве современных систем автоматической подачи проб.

2.1 Реактивы и оборудование

Стандартный раствор ПАУ в ацетонитриле с концентрацией каждого компонента (16 приоритетных ПАУ) 10 мкг/мл, бензол (99,9%), толуол (99,9%), этилбензол (99,8%), о-ксилол (97%) были приобретены у Sigma-Aldrich (США). Все рабочие растворы готовили растворением чистых веществ в метаноле (99%) (AppliChem, Германия).

Анализы проводили на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором 7890А/5975С (Agilent, США), оснащенном автосамплером MPS (Gerstel, Германия).

2.2 Отбор проб

Отбор проб воздуха осуществляли в газонепроницаемые мешки для отбора и транспортировки проб воздуха (газа) объемом 3 л (НИКИ МЛТ, Россия), оснащенных краном-клапаном с силиконовой трубкой, через который происходит закачивание (откачивание) исследуемого газа.

Образцы воздуха отбирали в 7 точках города Астана 23 февраля 2016 года с 16:00 до 19:00 [17]. Мешки с отобранными образцами воздуха транспортировали в лабораторию для анализа в течение 24 ч.

2.3 Подготовка проб к анализу

Образцы воздуха переносили в калиброванные колбы для отбора газообразных проб с 2 кранами и портом для отбора проб объемом 250,0 мл (Supelco, США) при помощи механического выдувания воздуха из мешков для отбора через регулировочный кран. После пропускания через колбу объема исследуемого воздуха, в два раза превышающего объем колбы, закрывали краны калиброванной колбы. Отсутствие потерь аналитов и загрязнений образцов при пробоподготовке проверяли путем сравнения хроматограмм, полученных в режиме сканирования ионов, для всех исследованных образцов и для воздуха лаборатории.

Экстракцию проводили при помощи экстракционного покрытия полидиметилсилоксан/дивинилбензол (ПДМС/ДВБ) толщиной 65 мкм при температуре 30°C в калиброванной колбе в течение 30 мин, после чего экстракционное покрытие вводили в устройство ввода проб газового хроматографа при температуре десорбции 240°C.

Покрытие ПДМС/ДВБ является наиболее эффективным для одновременной экстракции выбранных аналитов (БТЭК и ПАУ) [18].

2.4 Параметры ГХ-МС

Хроматографирование проводили с использованием капиллярной колонки DB-5MS длиной 60 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,25 мкм при постоянной скорости газа-носителя 1 мл/мин. Температуру термостата колонки программировали от 40°C (выдержка 10 мин) до 240°C (выдержка 10 мин) со скоростью нагрева 10°C/мин. Полное время хроматографирования составляло 40 мин. Температуры интерфейса, квадруполь и источника ионов масс-спектрометрического детектора (МСД) составляли 240, 150 и 230°C, соответственно. Масс-спектрометрическое детектирование проводили в режиме сканирования в заданном интервале и в режиме мониторинга выбранных ионов (молекулярные ионы БТЭК: 78, 91, 106 и 106 а.е.м., молекулярные ионы ПАУ: 94, 128, 152, 154, 166, 178, 202, 228 и 252 а.е.м.). Время регистрации каждого иона составляло 50 мс.

Идентификацию пиков, обнаруженных на хроматограммах, полученных в режиме сканирования ионов в диапазоне m/z 50-260, проводили при помощи библиотек масс-спектров NIST¹¹ и Wiley 10th edition.

2.5 Получение калибровочных зависимостей откликов аналитов от их концентраций в воздухе

Определение концентрации БТЭК в воздухе проводили методом внешнего стандарта с использованием подхода, аналогичного предложенному в работе [2]. В калиброванные колбы, заполненные лабораторным воздухом, вносили стандартные растворы БТЭК и ПАУ через отверстие для ввода, оснащенное прокладкой Thermo-green® (Supelco, США).

2.5.1 Определение концентрации БТЭК в воздухе

Для построения калибровочных зависимостей бензола, толуола, этилбензола и о-ксилола использовали рабочие растворы БТЭК с концентрациями: 10, 25, 50, 75 нг/мл. 1,0 мкл каждого раствора вводили в калиброванную колбу при помощи микрошприца объемом 1,2 мкл (Microliter, CTC Analytics). Концентрации добавок аналитов в газовой фазе составляли 40, 100, 200 и 300 мкг/м³, соответственно.

2.5.2 Определение концентрации ПАУ в воздухе

Для построения калибровочных зависимостей полициклических ароматических углеводородов использовали рабочие растворы ПАУ, содержащие нафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, антрацен, фенантрен, флуорантен и пирен (таблица 1). Определение других ПАУ ограничено их низкой летучестью при данной температуре экстракции. Концентрации каждого ПАУ в растворах для инжестирования составляли 0,1; 0,5; 1,0 и 2,0 нг/мл. Один микролитр каждого раствора вводили в калиброванную колбу объемом 250,0 мл микрошприцем объемом 1,2 мкл. Концентрации добавок аналитов в газовой фазе составляли 0,4; 2,0; 4,0 и 20,0 мкг/м³, соответственно.

Таблица 1 – Основные характеристики выбранных ПАУ

Аналит	Формула	Молекулярная масса, а.е.м.	Константа Генри, атм·м ³ /моль	T _{кип.} , °C	CAS
Нафталин	C ₁₀ H ₈	128	4,83·10 ⁻⁴	218	91-20-3
Аценафтилен	C ₁₂ H ₈	152	1,13·10 ⁻⁵	280	208-96-8
Аценафтен	C ₁₂ H ₁₀	154	1,55·10 ⁻⁴	279	83-32-9
Флуорен	C ₁₃ H ₁₀	166	от 6,34·10 ⁻⁵ до 1,00·10 ⁻⁴	295	86-73-7
Антрацен	C ₁₄ H ₁₀	178	от 1,93·10 ⁻⁵ до 6,5·10 ⁻⁵	342	120-12-7
Фенантрен	C ₁₄ H ₁₀	178	2,33·10 ⁻⁵	340	85-01-8
Флуорантен	C ₁₆ H ₁₀	202	от 1,3·10 ⁻⁵ до 1,6·10 ⁻⁵	375	206-44-0
Пирен	C ₁₆ H ₁₀	202	1,1·10 ⁻⁵	392	129-00-0

Коэффициенты аппроксимации полученных калибровочных прямых варьировались в диапазоне 0,985-0,992 для БТЭК и 0,990-0,997 — для ПАУ (рисунок 1). Наименьшее значение тангенса угла наклона было получено для бензола. Значения отрезков, отсекаемых полученными калибровочными прямыми на оси ординат, отличны от нуля, и наиболее высоки среди БТЭК для толуола, среди ПАУ – для нафталина. Это обусловлено большим фоновым содержанием данных веществ в воздухе лаборатории. Для расчета концентраций аналитов использовали тангенсы углов наклона полученных калибровочных прямых.

3. Результаты и обсуждение

3.1 Идентификация основных загрязнителей воздуха

В исследованных образцах было обнаружено более 80 ЛОС, включая алифатические, ароматические и полициклические ароматические углеводороды, фенолы и бензальдегиды. Наибольшие отклики на хроматограммах имели алкилбензолы, алканы, альдегиды (гексаналь, нонаналь) и ПАУ (нафталин, метилнафталины, аценафтен) (рисунок 2, таблица 2).

В изученных образцах обнаружены практически все соединения, идентифицированные при скрининге ЛОС в выхлопных газах автомобилей [11].

3.2 Определение концентраций БТЭК в воздухе

Концентрация бензола в исследованных образцах воздуха варьировалась в диапазоне 21,5-52,1 мкг/м³ (таблица 3). Средняя концентрация бензола в воздухе составила 31,1 мкг/м³, что составляет около 10% от ПДК_{м.р.} (300 мкг/м³). Концентрации толуола в образцах воздуха составили 45,4-159 мкг/м³, при среднем значении 84,9 мкг/м³. Концентрации толуола во всех исследованных образцах также не превышали гигиенические нормативы (ПДК_{м.р.} = 600 мкг/м³). Найденные в исследованных образцах концентрации этилбензола и ксилола на порядок меньше концентраций бензола и толуола, что обусловлено их меньшей летучестью и химической стойкостью. Концентрации этилбензола составили от 6,29 до 17,0 мкг/м³ при среднем значении 10,8 мкг/м³. Найденные концентрации о-ксилола варьировались в диапазоне от 8,51 до 14,9 мкг/м³ при среднем значении 11,6 мкг/м³.

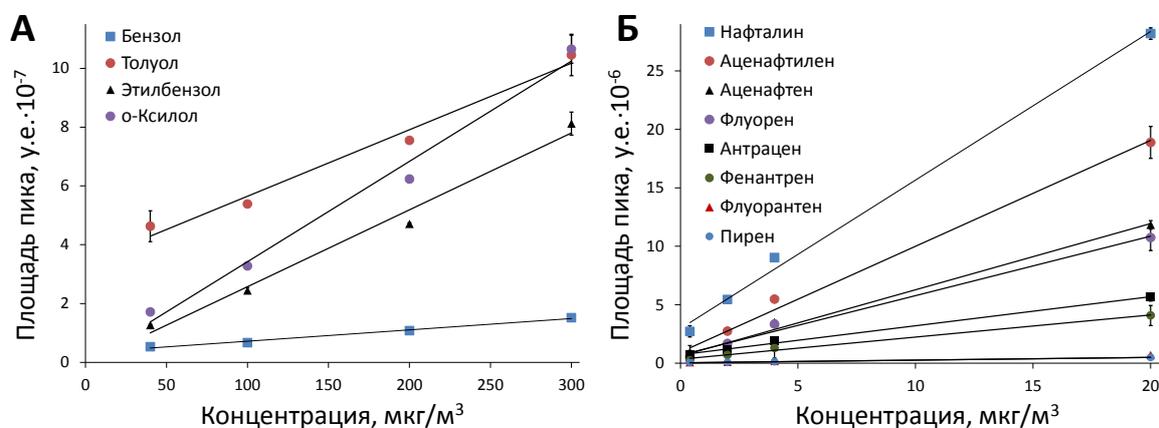


Рисунок 1 – Зависимости откликов БТЭК (А) и ПАУ (Б) от их концентраций в воздухе

Таблица 2 – Результаты идентификации ЛОС в образцах воздуха, отобранных в г. Астана

Время удерживания, мин	Вещество	Номер пробы						
		1	2	3	4	5	6	7
		Площадь пика, у.е. ·10 ⁶						
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,478	2-метилпентен-1	н/о	н/о	9	11	11	10	н/о
2,301	трихлорметан	7	9	7	н/о	4	н/о	н/о
2,531	тетрахлорметан	4	н/о	н/о	н/о	3	н/о	4
2,716	бутанол-1	13	12	23	13	11	8	24
3,161	4-метилгептан	13	16	19	9	21	16	н/о
3,284	3-метилгептан	9	8	6	н/о	н/о	н/о	15
4,214	гексан	154	н/о	130	н/о	184	13	13
4,244	2,4-диметилгептан	150	173	70	127	н/о	128	70
4,982	толуол	34	35	46	75	31	24	77
5,259	2,4-диметилгептен-1	н/о	29	16	25	29	20	н/о
5,743	4-метилоктан	24	33	11	12	31	23	14
7,064	гексаналь	39	38	32	68	25	18	64
7,633	нонан	7	4	н/о	9	н/о	19	9
8,562	н-бутиловый эфир	97	89	88	134	28	16	136
9,945	этилбензол	26	21	5	16	17	28	14
10,502	м-ксилол	26	н/о	8	26	24	н/о	н/о
10,521	п-ксилол	н/о	24	18	н/о	н/о	30	25
11,161	5,6-диметилдекан	н/о	20	н/о	21	7	н/о	н/о
11,522	2,6,6-триметилбициклогептен-2	118	120	56	115	113	140	102
11,872	3-этилоктан	н/о	6	н/о	н/о	н/о	н/о	7
12,017	2,6-диметилоктан	23	23	72	н/о	н/о	н/о	40
12,058	о-ксилол	26	48	н/о	н/о	29	30	н/о
12,635	бутиловый эфир пропановой кислоты	50	н/о	57	н/о	н/о	н/о	61
12,934	гептаналь	4	4	н/о	4	н/о	48	4
13,264	декан	51	63	87	69	35	28	56
13,439	2-метилдекан	13	15	17	16	н/о	12	н/о
14,068	циклогексанон	51	43	40	22	39	57	23
14,429	1-этил-3-метилбензол	21	26	23	25	21	16	17
14,64	4-этилдекан	51	67	78	68	74	65	н/о
14,769	3,3-диметилгексан	11	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
14,893	2-пентилфуран	н/о	н/о	н/о	11	н/о	н/о	н/о
15,078	1-этил-2-метилбензол	н/о	7	6	6	6	7	6
15,428	1,2,3-триметилбензол	17	22	20	19	18	20	17
15,872	5-метил-ундекан	36	41	21	19	22	73	н/о
16,036	ундекан	25	28	38	36	35	29	33
16,170	бензальдегид	16	12	34	17	6	н/о	10
16,629	1-метил-3-пропилбензол	н/о	23	13	36	14	21	н/о
16,871	индан	14	15	14	13	13	16	н/о
17,114	5-метилундекан	12	14	15	44	н/о	н/о	5

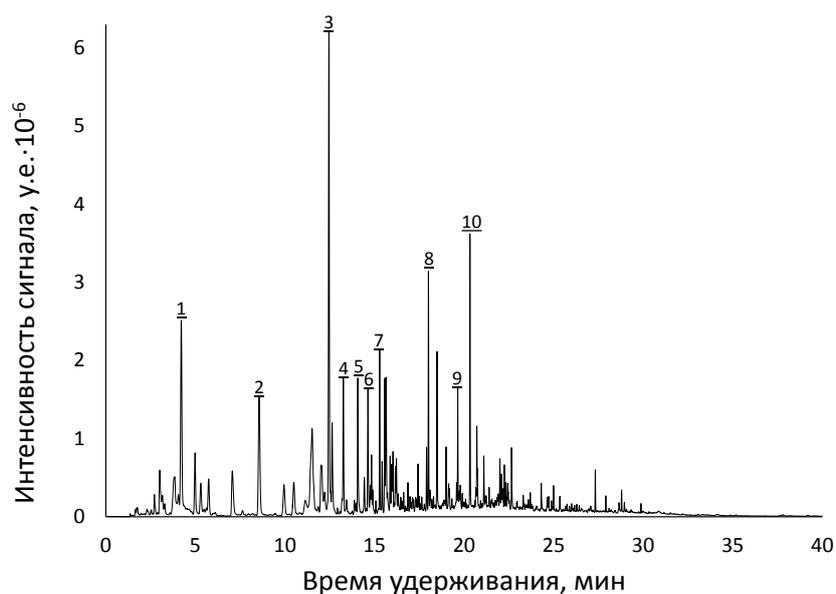
Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
17,428	3-метилундекан	9	55	14	12	39	15	18
17,500	1-этил-3,5-диметил-бензол	н/о	6	17	н/о	н/о	6	14
17,789	1-фенил-1-бутен	6	7	н/о	н/о	н/о	7	н/о
17,902	нонаналь	15	17	17	15	17	11	73
18,015	додекан	56	109	61	54	51	52	11
18,108	циклододекан	10	7	22	21	20	6	18
18,291	1,2,3,5-тетраметилбензол	8	15	14	6	9	5	н/о
18,995	4-метил-тетрадекан	40	46	23	41	47	н/о	42
19,136	2-этинил-1,4-диметилбензол	21	23	24	23	23	10	24
19,644	тридекан	28	77	61	60	60	31	39
19,788	3,8-диметилдекан	10	11	15	15	18	15	10
20,005	тридецен-1	н/о	7	н/о	н/о	7	н/о	23
20,335	нафталин	69	79	67	69	82	52	66
21,108	тетрадекан	16	47	48	50	45	12	18
21,396	1-бутил-2-этилциклопентан	13	16	н/о	н/о	20	н/о	19
21,747	1,2-дипропилциклопентан	9	10	10	н/о	8	н/о	12
22,004	2-метилнафталин	16	21	16	19	24	15	18
22,087	3-метил-5-пропилнонан	25	31	20	31	36	н/о	н/о
22,146	циклододекан	н/о	18	н/о	н/о	н/о	12	н/о
22,252	3,3,5-триметилгептан	16	19	н/о	21	н/о	н/о	24
22,344	1-метилнафталин	33	7	11	10	12	6	н/о
23,300	2-этинилнафталин	15	13	18	15	19	16	7
23,695	гексадекан	21	29	28	18	20	15	14
24,045	2,4-бис(1,1-диметилэтил)фенол	н/о	18	11	8	15	11	10
24,880	гептадекан	5	8	4	н/о	н/о	н/о	н/о
25,003	аценафтен	15	19	12	20	17	12	6
25,344	дибензофуран	8	10	8	4	8	5	5
26,003	октадекан	6	7	н/о	н/о	6	н/о	н/о
26,292	флуорен	4	5	5	н/о	4	н/о	2
28,951	фенантрен	3	4	4	4	3	2	3

* н/о – не обнаружено.

Таблица 3 – Концентрации БТЭК в воздухе Астаны по результатам анализа методом ТФМЭ-ГХ-МС

Аналит	Концентрация в образце, мкг/м ³						
	1	2	3	4	5	6	7
Бензол	30,9	30,9	28,9	21,5	27,9	25,6	52,1
Толуол	75,3	69,6	71,0	115	58,8	45,4	159
Этилбензол	15,2	10,4	6,29	8,78	10,4	17,0	7,31
О-Ксилол	13,0	13,0	8,51	11,9	9,85	14,9	10,0



1 – 2,4-диметилгептан; 2 – н-бутиловый эфир; 3 – бутиловый эфир пропановой кислоты; 4 – декан;
5 – циклогексанон; 6 – 4-этилдекан; 7 – бутиловый эфир бутановой кислоты; 8 – додекан; 9 – тридекан; 10 – нафталин

Рисунок 2 – Хроматограмма, полученная при ТФМЭ-ГХ-МС анализе образца воздуха №1 в режиме сканирования ионов в диапазоне m/z 50-260

В отличие от результатов определения БТЭК в атмосферном воздухе города Алматы в 2015 г. в более позднее время года (31 марта – 4 апреля) [2], где концентрации бензола варьировались в диапазоне 17-237 мкг/м³, толуола – 10-494 мкг/м³, концентрации БТЭК в атмосферном воздухе во всех изученных районах города Астана отличаются незначительно.

Отношение концентраций толуола и бензола является индикатором источника загрязнения воздуха данными веществами [2]. Соотношение концентраций толуола и бензола во всех образцах составляет более 2 (рисунок 3). Это говорит о том, что основным источником

загрязнения БТЭК воздуха в городе Астана в момент отбора проб являлись выбросы автотранспорта.

3.3 Определение концентраций ПАУ в воздухе

Все анализируемые ПАУ были обнаружены в исследованных образцах воздуха (таблица 4). Наибольшие концентрации среди ПАУ найдены для нафталина (15,5-21,4 мкг/м³). Средняя концентрация нафталина в воздухе города составила 18,4 мкг/м³, что в 6 раз превышает ПДК_{м.р.} (3 мкг/м³).

Концентрации других ПАУ, найденные в исследованных образцах, на 1-2 порядка ниже. Концентрации аценафтилена варьировались в диапазоне 0,33-0,63 мкг/м³,

Таблица 4 – Концентрации ПАУ в воздухе Астаны по результатам анализа методом ТФМЭ-ГХ-МС

Аналит	Концентрация, мкг/м ³						
	1	2	3	4	5	6	7
Нафталин	20,2	18,7	16,8	17,8	21,4	15,5	18,7
Аценафтилен	0,57	0,63	0,61	0,57	0,57	0,33	0,48
Аценафтен	1,73	1,89	1,84	1,74	1,73	0,99	1,47
Флуорен	0,83	1,04	0,96	0,89	0,79	0,39	0,60
Антрацен	3,77	3,63	3,50	3,76	3,60	2,53	2,11
Фенантрен	0,28	0,25	0,24	0,22	0,22	0,18	0,13
Флуорантен	1,13	1,02	0,58	0,52	0,63	0,68	0,61
Пирен	1,10	0,90	0,53	0,49	0,80	0,63	0,69

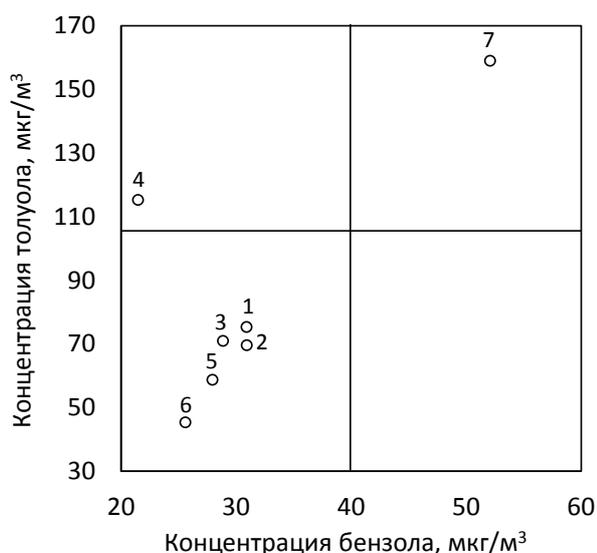


Рисунок 3 – Соотношение концентраций толуола к концентрациям бензола в образцах воздуха, отобранных в г. Астана

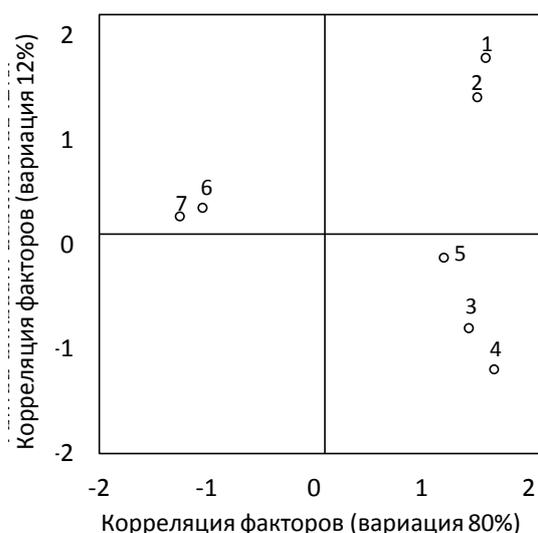


Рисунок 4 – Оценка близости основных показателей (концентраций ПАУ) образцов, отобранных в г. Астана

аценафтена – 0,99-1,89 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, флуорена – 0,39-1,04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, антрацена – 2,11-3,77 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, фенантрена – 0,13-0,28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, флуорантена – 0,52-1,13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, пирена – 0,49-1,10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Для других ПАУ, кроме нафталина, не установлены значения ПДК в воздухе.

На основе статистического анализа результатов количественного определения ПАУ в исследованных образцах с использованием инструмента для статистической обработки данных StatAnalysis на платформе Python, выделено 2 основных группы источников загрязнения воздуха города Астана ПАУ (рисунок 4). Концентрации ПАУ в образцах №6 и 7 наиболее сильно отличаются от концентраций ПАУ в остальных образцах (около 80%), в то время как различия между пробами 1-6 незначительное.

Отличие в загрязнении образцов №6 и 7 от других образцов, отобранных в городе, может быть обусловлено близким расположением мест их отбора к тепловым станциям: проба №6 отбиралась в районе ТЭЦ-1, проба №7 наиболее близка из исследованных к районной котельной. Загрязнение образцов воздуха №1-5 может быть обусловлено выбросами автотранспорта, так как все места отбора расположены в местах большого скопления транспорта (крупные автотрассы, паркинги возле крупных социально-значимых объектов и т.д. [17]).

4. Заключение

Таким образом, скрининг ЛОС в образцах воздуха, отобранных в г. Астана, показал наличие опасных загрязнителей, таких как БТЭК и другие моноциклические

ароматические углеводороды, полициклические ароматические углеводороды, фенолы и бензальдегиды.

Установленные на основе количественного анализа концентрации бензола в образцах воздуха варьировались в диапазоне 21,5-52,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, средняя концентрация составила 31,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Концентрации толуола варьировались в диапазоне 45,4-159 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ при среднем значении 84,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Концентрации этилбензола составили от 6,29 до 17,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ при среднем значении 10,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Найденные концентрации о-ксилола варьировались в диапазоне от 8,51 до 14,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ со средним значением 11,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Концентрации БТЭК в образцах воздуха практически не изменяются в зависимости от места отбора проб.

Во всех исследованных образцах воздуха обнаружено 5-кратное и более превышение ПДК нафталина. Средние концентрации ПАУ в воздухе города составили: нафталина 18,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, аценафтена 0,54 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, аценафтена 1,63 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, флуорена 0,79 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, антрацена 3,27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, фенантрена 0,22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, флуорантена 0,74 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, пирена 0,73 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Основным источником загрязнения воздуха города БТЭК и ПАУ признаны выбросы автотранспорта.

Благодарности

Работа выполнена в рамках проекта Министерства образования и науки Республики Казахстан 4185/ГФ4 «Разработка полуавтоматической станции мониторинга концентраций органических загрязнителей в атмосферном воздухе городов хроматографическими методами».

Список литературы

- 1 Brauer M., Hoek G., Van Vliet P., Meliefste K. et al. Air pollution from traffic and the development of respiratory infections and asthmatic and allergic symptoms in children // *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*. – 2002. – Vol. 166, Is. 8. – P. 1092-1098.
- 2 Baimatova N., Kenessov B., Koziel J.A., Carlsen L., Bektassov M., Demyanenko O.P. Simple and accurate quantification of BTEX in ambient air by SPME and GC-MS // *Talanta*. – 2016. – Vol. 154. – P. 46-52.
- 3 Ravindra K., Sokhi R., Van Grieken R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation // *Atmospheric Environment*. – 2008. – Vol. 42, Is. 13. – P. 2895-2921.
- 4 US EPA. Dose-response assessment for assessing health risks associated with exposure to hazardous air pollutants [Electronic resource]. URL: <https://www.epa.gov/fera/dose-response-assessment-assessing-health-risks-associated-exposure-hazardous-air-pollutants> (accessed: 16.09.2016).
- 5 Masih A., Lall A.S., Taneja A., Singhvi R. Exposure profiles, seasonal variation and health risk assessment of BTEX in indoor air of homes at different microenvironments of a terai province of northern India // *Chemosphere*. – 2017. – Vol. 176. – P. 8-17.
- 6 ATSDR. Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons // U.S. Dep. Heal. Hum. Serv. – 1995.
- 7 Pandey S.K., Kim K.-H., Brown R.J.C. A review of techniques for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in air // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. – 2011. – Vol. 30, Is. 11. – P. 1716-1739.
- 8 Abdel-Shafy H.I., Mansour M.S.M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation // *Egyptian Journal of Petroleum*. – 2016. – Vol. 25, Is. 1. – P. 107-123.
- 9 Департамент экологического мониторинга и информации Министерства энергетики Республики Казахстан. Город Астана: Национальный доклад о состоянии окружающей среды Республики Казахстан [Electronic resource]. URL: <http://doklad.ecogospfond.kz/os-astana> (accessed: 23.05.2017).
- 10 Orazbayeva D., Karatayeva U., Kenessov B. et al. Concentrations of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene in soil and atmospheric precipitations in the cities of Almaty and Astana // *Chemical Bulletin of Kazakh National University*. – 2016. – Is. 2. – P. 34-44.
- 11 Carlsen L., Kenessov B.N., Baimatova N.K., Kenessova O.A. Assessment of the air quality of Almaty. Focussing on the traffic component // *International Journal of Biology and Chemistry*. – 2013. – Vol. 49. – P. 49-69.
- 12 Zhang Y., Mu Y., Liu J., Mellouki A. Levels, sources and health risks of carbonyls and BTEX in the ambient air of Beijing, China // *Journal of Environmental Sciences*. – 2012. – Vol. 24, Is. 1. – P. 124-130.
- 13 Yang B., Xue N., Zhou L., Li F., Cong X., Han B. et al. Risk assessment and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils of Huanghuai plain, China // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2012. – Vol. 84. – P. 304-310.
- 14 Комитет по статистике Министерства национальной экономики Республики Казахстан. О количестве легковых автомобилей в Республике Казахстан на 1 апреля 2017 года [Electronic resource]. URL: <https://goo.gl/i4Ptgn> (accessed: 18.05.2017).
- 15 Астана Энергия. О компании АО Астана Энергия [Electronic resource]. URL: <http://astana-energy.kz/?lang=ru> (accessed: 18.05.2017).
- 16 Ballesteros-Gómez A., Rubio S. Recent Advances in Environmental Analysis // *Analytical Chemistry*. – 2011. – Vol. 83, Is. 12. – P. 4579-4613.
- 17 Оразбаева Д.С., Каратаева У.А. Карта отбора проб воздуха в городе Астана, 22 февраля 2016 [Electronic resource]. URL: <https://drive.google.com/open?id=1LplzWPfbepiGUGrk4Dsifg-SKKh&usp=sharing> (accessed: 23.05.2017).
- 18 Bianchin J.N., Nardini G., Merib J., Dias A.N., Martendal E., Carasek E. Simultaneous determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and benzene, toluene, ethylbenzene and xylene in water samples using a new sampling strategy combining different extraction modes and temperatures in a single extraction solid-phase microextra // *Journal of Chromatography A*. – 2012. – Vol. 1233. – P. 22-29.

References

- 1 Brauer M, Hoek G, Van Vliet P, Meliefste K et al. (2002) *Am J Respir Crit Care Med* 166:1092-1098. <http://doi.org/10.1164/rccm.200108-0070C>
- 2 Baimatova N, Kenessov B, Koziel JA, Carlsen L, Bektassov M, Demyanenko OP (2016) *Talanta* 154:46-52. <http://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.03.050>
- 3 Ravindra K, Sokhi R, Van Grieken R (2008) *Atmos Environ* 13:2895-2921. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.12.010>
- 4 US EPA (2016) Dose-response assessment for assessing health risks associated with exposure to hazardous air pollutants [Electronic resource]. URL: <https://www.epa.gov/fera/dose-response-assessment-assessing-health-risks-associated-exposure-hazardous-air-pollutants>. Accessed 16 Sep 2016
- 5 Masih A, Lall AS, Taneja A, Singhvi R (2017) *Chemosphere* 176:8-17. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.105>
- 6 ATSDR (1995) *US Dep Heal Hum Serv* 1-487. <http://doi.org/10.3109/15569529909037564>
- 7 Pandey SK, Kim K-H, Brown RJC (2011) *TrAC-Trend Anal Chem* 30:1716-1739. <http://doi.org/10.1016/j.trac.2011.06.017>

- 8 Abdel-Shafy HI, Mansour MSM (2016) *Egypt J Pet* 25:107-123. <http://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>
- 9 Department of Environmental Monitoring and Information of the Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan, City of Astana: National report on the state of the environment of the Republic of Kazakhstan. URL: <http://doklad.ecogofond.kz/os-astana> Accessed 23 May 2017
- 10 Orazbayeva D, Karatayeva U, Kenessov B et. al (2016) *Chem Bull Kazakh Natl Univ* 2:34-44. <http://doi.org/10.15328/cb737>
- 11 Carlsen L., Kenessov BN, Baimatova NK, Kenessova OA (2013) *Int J Biol Chem* 49:49-69.
- 12 Zhang Y, Mu Y, Liu J, Mellouki A (2012) *J Environ Sci* 24:124-130. [http://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60735-3](http://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60735-3)
- 13 Yang B, Xue N, Zhou L, Li F, Cong X, Han B, et al. (2012) *Ecotox Environ Safe* 84:304-310. <http://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.07.027>
- 14 Committee on Statistics of the Ministry of National Economy of the Republic of Kazakhstan. URL: <https://goo.gl/i4Ptgn>. Accessed 18 May 2017
- 15 (2017) About JCS Astana Energy [O AO Astana Energiya]. URL: <http://astana-energy.kz/?lang=ru>. Accessed 18 May 2017. (In Russian)
- 16 Ballesteros-Gómez A, Rubio S (2011) *Anal Chem* 83:4579-4613. <http://doi.org/10.1021/ac200921j>
- 17 Orazbayeva D, Karatayeva U (2016) Map of air sampling in the city of Astana, February 22, 2016. URL: <https://drive.google.com/open?id=1LplzWPfbepIGUGrk4Dsifg-SKhk&usp=sharing>. Accessed 23 May 2017.
- 18 Bianchin JN, Nardini G, Merib J, Dias AN, Martendal E, Carasek E (2012) *J Chromatogr A* 1233:22-29. <http://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.02.022>

Синтез и рентгенографическое исследование феррита состава $\text{YbBiNaFe}_2\text{O}_{6,5}$

Матаев М.М.,
Абдраймова М.Р.*, Атабай А.

Казахский государственный женский педагогический университет,
Алматы, Казахстан
*E-mail: abdraimova87@mail.ru

Способом высокотемпературной твердофазной реакции синтезирована сложная оксидная фаза состава $\text{YbBiNaFe}_2\text{O}_{6,5}$. Методом рентгенофазового анализа впервые исследована структура, определены тип сингонии, параметры элементарной ячейки, рентгенографические и пикнометрические плотности. Индиферирование рентгенограммы проводили методом гомологии от исходной флюоритной структуры $\delta\text{Bi}_2\text{O}_3$. Методом наименьших квадратов уточнены параметры кристаллической решетки. Параметры орторомбической решетки сложного смешанного феррита при значении числа формульных единиц $Z=4$ равны – $a=5,2319$, $b=5,2186$, $c=7,5702$ Å. Корректность результатов индиферирования рентгенограмм сложного смешанного феррита подтверждена хорошим соответствием экспериментальных и расчетных значений обратных величин квадратов межплоскостных расстояний ($10^4/d^2$). Удовлетворительная согласованность величин рентгеновской и пикнометрической плотностей $\rho_{\text{рент}}=8,353$, $\rho_{\text{пикн.}}=8,328$ г/см³ доказывает правильность результатов эксперимента. Проведен сравнительный анализ взаимосвязи параметров кристаллической решетки с параметрами кристаллических решеток исходного оксида $\delta\text{Bi}_2\text{O}_3$. Анализ показывает, что значения параметров «а» и «в» удовлетворительно совпадают с параметрами кристаллической решетки $\delta\text{Bi}_2\text{O}_3$, параметр «с» искажен от значения параметра «а» на $\sqrt{2}$.

Ключевые слова: феррит; сингония; рентгенография; пикнометрическая плотность; параметры элементарных ячеек.

Synthesis and X-ray analysis of complex ferrite $\text{YbBiNaFe}_2\text{O}_{6,5}$

Mataev M.M.,
Abdraimova M.R.*, Atabay A.

Kazakh State Women's Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan
*E-mail: abdraimova87@mail.ru

The complex oxide phase of the composition $\text{YbBiNaFe}_2\text{O}_{6,5}$ was synthesized by the high-temperature solid-phase reaction. X-ray diffraction analysis was used to study the structure for the first time; the type of syngony, unit cell parameters, X-ray diffraction and pycnometric densities were determined. X-ray diffraction was carried out by homology method from the initial fluorite structure $\delta\text{Bi}_2\text{O}_3$. The method of least squares refined the parameters of the crystal lattice. The parameters of the orthorhombic lattice of complex mixed ferrite at the value of the number of formula units $Z=4$ are: $a=5.2319$, $b=5.2186$, $c=7.5702$ Å. The correctness of the results of the X-ray diffraction of complex mixed ferrite was confirmed by the good agreement between the experimental and calculated values of the inverse squares of the interplanar distances ($10^4/d^2$). Satisfactory consistency of the values of the X-ray and pycnometric densities, $\rho_{\text{rad}} = 8.335$, $\rho_{\text{pyc}} = 8.328$ g/cm³, proves the correctness of the results of the experiment. A comparative analysis of the interrelation between the parameters of the crystal lattice and the parameters of the crystal lattices of the initial oxide $\delta\text{Bi}_2\text{O}_3$. The analysis shows the values of the parameters "a" and "c" are in satisfactory agreement with the parameters of the crystal lattice $\delta\text{Bi}_2\text{O}_3$, the parameter "c" is distorted from the value of the parameter "a" on $\sqrt{2}$.

Keywords: ferrites; crystal system; radiographic; pycnometric density; unit cell parameters.

$\text{YbBiNaFe}_2\text{O}_{6,5}$ құрамды күрделі ферритін синтездеу және рентгенографиялық ерттеу

Матаев М.М.,
Абдраймова М.Р.*, Атабай А.

Қазақ мемлекеттік қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан
*E-mail: abdraimova87@mail.ru

Қатты фазалы жоғары температуралы реакция арқылы $\text{YbBiNaFe}_2\text{O}_{6,5}$ құрамды күрделі оксидті фаза синтезделді. Алғаш рет рентгендік фазалық талдау әдісі арқылы құрылысы зерттеліп, сингония типі, қарапайым ұяшық параметрлері, рентгенографиялық және пикнометрлік тығыздықтары анықталды. Бастапқы флюоритті $\delta\text{Bi}_2\text{O}_3$ құрылымынан гомология әдісі арқылы рентгенограммалардың индиферленуі өткізілді. Кіші квадраттар әдісі арқылы кристалл ұяшығының параметрлері анықталды. Бірлік саны $Z=4$ болатын күрделі аралас ферриттің орторомбты ұяшығының параметрлері: $a=5,2319$, $b=5,2186$, $c=7,5702$ Å. Күрделі аралас ферриттің рентгенограммаларын индиферлеу нәтижесінің дәлдігі жазықтық арасындағы қашықтық квадраттарының ($10^4/d^2$) тәжірибелік және есептелген мәндерінің сәйкес келуімен расталады. Рентгендік және пикнометрлік тығыздықтарының мәндерінің бірдей болуы $\rho_{\text{рент}}=8,353$, $\rho_{\text{пикн.}}=8,328$ г/см³ тәжірибе нәтижесінің дұрыстығын көрсетті. Кристалды ұяшық параметрлерінің бастпақы $\delta\text{Bi}_2\text{O}_3$ оксидтің ұяшық параметрлерімен өзара байланысына салыстырмалы талдау жүргізілді. Талдау нәтижесі бойынша «а» және «в» параметрлерінің мәні $\delta\text{Bi}_2\text{O}_3$ кристалдық ұяшық параметрлерінің мәнімен сәйкес келеді, «с» параметрі «а» $\sqrt{2}$ параметрінің мәніне өзгерген.

Түйін сөздер: ферриттер; сингония; рентгенография; пикнометрлік тығыздық; элементарлы ұяшықтың параметрлері.



Синтез и рентгенографическое исследование феррита состава $\text{YbBiNaFe}_2\text{O}_{6,5}$

Матаев М.М., Абдраймова М.Р.* , Атабай А.

Казахский государственный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан

*E-mail: abdramova87@mail.ru

1. Введение

Развитие современной техники требует постоянного поиска материалов, обладающих комплексом разнообразных свойств. Среди таких объектов выделяется обширный класс сложнооксидных соединений на основе висмута, железа и редкоземельных элементов. Интерес к сложным ферритам обусловлен возможностью их применения во многих областях техники, где тугоплавкость, механическая и химическая стойкость сочетаются с электрическими, магнитными, оптическими и другими свойствами [1].

Исследование данных систем имеет важнейшее практическое значение, а сами системы являются прототипными материалами для электроники нового поколения. Не менее важен и фундаментальный аспект исследований, направленный на понимание микроскопической природы таких явлений как взаимосвязь между ферроэлектричеством и магнетизмом в мультиферроиках, влияние сильного спин-орбитального взаимодействия на магнитные свойства 3d-, 6s-, 5d- оксидов, а также квантовых эффектов в низкоразмерных системах [2,3].

Анализ литературных данных показывает, что наиболее исследованными из ферритов являются ортоферриты BiFeO_3 , так называемые мультиферроики, обладающие одновременно как электрической поляризацией, так и магнитным упорядочением. В последнее время значительно вырос интерес в связи с перспективами их применения в качестве рабочей среды в устройствах хранения и обработки информации. На основе мультиферроика проводится широкий поиск новых материалов с сегнетоэлектрическими свойствами специфической электронной и магнитной структурами. Замещенные перовскиты на основе феррита

висмута нередко сочетают сегнетоэлектрические и слабоферромагнитные свойства при доминирующем антиферромагнитном упорядочении [4,5,6].

В частности, важным представляется детальное изучение механизмов твердофазного синтеза сложнооксидных систем состава $\text{La-Bi-Me}^{\text{I}}\text{-Fe-O}$ со структурой перовскита.

2. Эксперимент

В качестве метода синтеза выбрано твердофазное спекание стехиометрических количеств порошков исходных оксидов висмута (III) марки («х.ч.»), карбоната натрия («х.ч.»), оксида железа (III) марки («х.ч.»), оксида иттербия («ос.ч.»).

Смесь исходных компонентов тщательно перемешивали и перетирали в агатовой ступке, затем для активации исходных веществ они подвергались обработке в шаровой планетарной мельнице в течение 10-20 мин, потом помещались в алундовые тигли и отжигались в силитовой печи.

Термообработку смеси проводили на воздухе в силитовой печи в интервале температур 400-1300°C в 3 этапа.

Первый этап синтеза проходил в течение 24 ч при 600°C, второй этап – при 800°C в течение 12 ч. Данная температура взята из условий Таммана, когда второй компонент, т.е. Bi_2O_3 , отжигается, не доходя до температуры его плавления ($T_{\text{пл.}}=825^\circ\text{C}$). Третий этап проводился в интервале температур 1000-1300°C в течение 14 ч для полного взаимодействия исходных компонентов и образования устойчивого при комнатной температуре соединения, не содержащего кристаллизационной воды. После каждого этапа образцы тщательно перемешивали и перетирали в агатовой ступке [7].

Синтез проводили по следующей реакции:



Образование новой фазы контролировали методом рентгенофазового анализа, который проводили на рентгеновском дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku) с использованием CuK_α -излучения, отфильтрованного Ni-фильтром ($U=30$ кВ, $J=10$ мА, скорость вращения 1000 импульсов в секунду, постоянная времени $\tau=5$ с, интервал углов 2θ от 5 до 90°). Рентгенограммы синтезированных поликристаллических порошков индицировали методом гомологии (гомолог – искаженный структурный тип перовскита) [8]. Пикнометрическую плотность ферритов определяли по методике [9]. Индифферентной жидкостью служил толуол. Плотность каждого феррита измеряли 4-5 раз и данные усредняли.

3. Результаты и обсуждение

Методом рентгенофазового анализа определен температурный режим синтеза сложного смешанного феррита состава $\text{YbBiNaFe}_2\text{O}_{6,5}$. Рентгенографическим методом определены тип сингонии и параметры элементарных ячеек. Установлено, что сложный смешанный феррит кристаллизуется в орторомбической сингонии, корректность результатов рентгеновских исследований феррита подтверждена хорошим соответствием экспериментальных и расчетных значений ($10^4/d^2$), согласованностью величин рентгеновской и пикнометрической плотностей. Результаты индицирования рентгенограммы ферритов приведены в таблице 1.

Данные индицирования рентгенограммы синтезированного феррита показывают, что исследованный феррит имеет орторомбическую структуру со следующими параметрами элементарных ячеек: $\text{YbBiNaFe}_2\text{O}_{6,5}$ – $a=5,2319$, $b=5,2186$, $c=7,5702 \text{ \AA}$, $V_{\text{эл.яч.}}=206,69 \text{ \AA}^3$, $Z=4$, $\rho_{\text{рент.}}=8,353$, $\rho_{\text{пикн.}}=8,328 \text{ г/см}^3$. Достоверность результатов индицирования контролировалась удовлетворительным совпадением опытных и расчетных значений обратных квадратов межплоскостных расстояний ($10^4/d^2$), а также степенью совпадения значений рентгеновской и пикнометрической плотностей исследуемых соединений.

4. Заключение

Керамической технологией, учитывая условия Таммана, определен температурный режим синтеза сложного смешанного феррита состава $\text{YbBiNaFe}_2\text{O}_{6,5}$. Рентгенографическим методом определены тип сингонии и параметры элементарных ячеек. Установлено, что сложный смешанный феррит кристаллизуется в орторомбической сингонии, корректность результатов рентгеновских исследований феррита подтверждена хорошим соответствием экспериментальных и расчетных значений ($10^4/d^2$),

Таблица 1 – Индицирование рентгенограмм синтезированной фазы $\text{YbBiNaFe}_2\text{O}_{6,5}$

[2θ .]	$d[\text{Å}]$	Int. [%]	$10^4/d^2$ эксп.	hkl	$10^4/d^2$ теор.=
20,61	4,307	2,0	539	(1 0 1)	536
23,32	3,811	24,0	689	(1 1 0)	692
23,48	3,785	17,0	698	(0 0 2)	695
26,17	3,402	26,0	864	(1 1 1)	869
32,17	2,780	18,0	1293	(0 2 0)	1295
33,34	2,685	100,0	1387	(1 1 2)	1384
34,26	2,615	30,0	1462	(2 0 0)	1465
34,33	2,610	29,0	1467	(0 2 1)	1469
37,98	2,367	1,0	1784	(2 1 0)	1782
38,52	2,335	1,0	1834	(1 2 1)	1836
39,64	2,272	1,0	1937	(1 0 3)	1935
39,87	2,259	5,0	1959	(2 1 1)	1958
40,21	2,241	5,0	1991	(0 2 2)	1997
41,95	2,152	9,0	2159	(2 0 2)	2156
42,95	2,104	9,0	2258	(1 1 3)	2259
43,92	2,060	2,0	2356	(1 2 2)	2359
45,14	2,007	1,0	2482	(2 1 2)	2484
47,69	1,906	14,0	2752	(2 2 0)	2750
48,03	1,893	13,0	2790	(0 0 4)	2794
48,68	1,869	8,0	2862	(0 2 3)	2860
49,27	1,848	13,0	2928	(2 2 1)	2926
51,92	1,760	1,0	3228	(1 2 3)	3231
52,32	1,747	1,0	3276	(1 3 0)	3277
53,00	1,726	1,0	3356	(2 1 3)	3359
53,81	1,702	16,0	3452	(1 3 1)	3457
54,05	1,695	6,0	3480	(1 1 4)	3484
55,15	1,664	2,0	3611	(3 1 0)	3613
56,58	1,625	2,0	3786	(3 1 1)	3784
58,10	1,586	4,0	3975	(1 3 2)	3975
59,00	1,564	7,0	4088	(0 2 4)	4090
60,31	1,533	9,0	4255	(2 0 4)	4253
60,75	1,523	16,0	4311	(3 1 2)	4314
60,89	1,520	12,0	4328	(2 2 3)	4331
61,85	1,499	1,0	4450	(1 2 4)	4450
62,60	1,483	1,0	4546	(2 3 1)	4549
62,85	1,477	1,0	4583	(2 1 4)	4585
63,97	1,454	1,0	4730	(1 0 5)	4733
64,18	1,450	1,0	4756	(3 2 1)	4758
64,86	1,436	7,0	4849	(1 3 3)	4850
66,39	1,407	1,0	5051	(1 1 5)	5053
66,53	1,404	1,0	5073	(2 3 2)	5070
67,35	1,389	1,0	5183	(3 1 3)	5185
68,07	1,376	1,0	5281	(3 2 2)	5280

согласованностью величин рентгеновской и пикнометрической плотностей. Сравнительный анализ связи параметров между параметрами кристаллической решетки исходной $\delta\text{Bi}_2\text{O}_3$ показывает, что значения параметров a и b удовлетворительно совпадают с параметрами кристаллической решетки $\text{YbBiNaFe}_2\text{O}_{6/5}$, параметр c искажен от значения параметра a на $\sqrt{2}$. В дальнейшем будут исследованы теплоемкость и магнитные свойства сложных ферритов.

Список литературы

- 1 Иванов В.А., Аминов Т.Г., Новоторцев В.М., Калинин В.Т. Спинтроника и спинтронные материалы // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2004. – №11. – С.2255-2303.
- 2 Valencia S., Konstantinovic Z., Schmitz D., Gaupp A., Balcells Ll., Martínez B. Interfacial effects in manganite thin films with different capping layers of interest for spintronic applications // Physical Review B. – 2011. – Vol. 84, Is. 2. – ID. 024413.
- 3 Cheong S.W., Mostovoy M. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity // Nature Materials. – 2007. – Vol. 6. – P. 13-20.
- 4 Matteppanavar S., Rayaprol S., Singh K., V. Raghavendra Reddy, B. Angadi // Evidence for magneto electric and spin lattice coupling in $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ through structural and magnetoelectric studies // Journal of Materials Science. – 2015. – Vol. 50, Is. 40. – P. 4980-4993.
- 5 Patel J., Singh A., Pandey D. Nature of ferroelectric to paraelectric phase transition in multiferroic $0.8\text{BiFeO}_3-0.2\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics // Journal of Applied Physics. – 2010. – Vol. 107. – ID. 104115.
- 6 Kozlenko D.P., Kichanov S.E., Lukin E.V., Dang N.T., Dubrovinsky L.S., Lierman H.P., Morgenroth W., Kamynin A.A., Grindev S.A., Savenko B.N. Pressure induced polar phases in relaxor multiferroic $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ // Physical Review B. – 2014. – Vol. 89. – ID. 174107.
- 7 Мустафин Е.С., Матаев М.М., Касенов Р.З., Пудов А.М., Кайкенов Д.А., Богжанова Ж.К. Рентгенографическое исследование ферритов $\text{YbM}^{\text{II}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (M^{II} – Mg, Ca, Sr) // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50, № 5. – С. 672-675.
- 8 Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 256 с.
- 9 Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. – М.: Стандартгиз, 1959. – 191 с.
- 10 Mataev M.M., Abdraimova M.R., Saxena S.M., Nuketaeva D.Zh., Zheksembieva B.T. Synthesis and X-Ray analysis of complex ferrites // Key Engineering Materials. – 2017. – Vol. 744. – P. 393-398.

References

- 1 Ivanov VA, Aminov TG, Novogortsev VM, Kalinnikov VT (2004) Proceedings of the Russian Chemical Bulletin 11:2255-2303. (In Russian)
- 2 Valencia S, Konstantinovic Z, Schmitz D, Gaupp A, Balcells Ll, Martínez B (2011) Phys Rev B 84:024413. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.024413>
- 3 Cheong SW, Mostovoy M (2007) Nature Materials 6:13-20. <https://doi.org/10.1038/nmat1804>
- 4 Matteppanavar S, Rayaprol S, Singh K, Raghavendra Reddy V, Angadi B (2015) J Mater Sci 50:4980-4993. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9046-5>
- 5 Patel J, Singh A, Pandey D (2010) J Appl Phys 107:104115. <http://doi.org/10.1063/1.3428410>
- 6 Kozlenko DP, Kichanov SE, Lukin EV, Dang NT, Dubrovinsky LS, Lierman HP, Morgenroth W, Kamynin AA, Grindev SA, Savenko BN (2014) Phys Rev B 89:174107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.174107>
- 7 Mustafin ES, Mataev MM, Kasenov RZ, Pudov AM, Kaykenov DA, Bogzhanova ZhK (2014) Inorganic Materials 50(5):672-675. (In Russian)
- 8 Kovba LM, Trunov VK (1976) X-ray analysis [Rentgenofazovyi analiz]. Publishing house MGU, Moscow, USSR. (In Russian)
- 9 Kivilis SS (1956) Procedure of density measurement of liquids and solids [Tehnika izmerenii plotnosti zhidkosti i tel]. Standartgiz, Moscow, USSR. (In Russian)
- 10 Mataev MM, Abdraimova MR, Saxena SM, Nuketaeva DZh, Zheksembieva BT (2017) Key Eng Mat 744:393-398. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.744.393>

Благодарности

Статья подготовлена при финансовой поддержке гранта Министерства образования и науки Республики Казахстан №3288/ГФ4 «Синтез и физико-химические исследования многофункциональных магнитных материалов нового поколения» (по договору №173 от «29» апреля 2016 г.).

Экологическое состояние реки Урал

Түлемісова Г.Б.*, Абдінов Р.Ш.,
Қабдрахимова Г.Ж., Жанетов Т.Б.

Атырауский государственный университет
им. Х. Досмухамедова,
Атырау, Казахстан
*E-mail: tulemisova62@mail.ru

В статье описано экологическое состояние реки Урал на современном этапе. Гидрохимический режим водоема является важным показателем по регулированию численности водных ресурсов. Река Урал - трансграничный водоем, поэтому он подвержен поступлению загрязнений с различных территорий в верхнем и среднем течении.

Мониторинг экологического состояния р.Урал показал наличие загрязнения антропогенного происхождения. Гидрохимический режим водоема подвержен изменениям сезонного колебания состава воды. Весной, с паводковыми водами, в реку поступает основное загрязнение, однако и в другие сезоны качество воды оставляет желать лучшего. Осенью, по сравнению с весной, повышается щелочность, а также увеличивается солонность. Водоем подвержен загрязнению нитритами почти во все сезоны года от 0,05 до 0,20 мг/дм³ (декабрь, 2016). В низовье реки Урал содержание легкоокисляемых органических соединений колеблется от 3,2 мг/дм³ (зима) до 7,36 мг/дм³ (осень). Содержание бора превышает ПДК 1-3 раза.

Экологический мониторинг, проведенный в различные периоды года, выявил постоянный источник поступления загрязнений в водоем, которые увеличиваются в паводковый период. Наблюдается превышение ПДК в реке Урал по нитритам, бору и нефтепродуктам (точка «Конец г. Уральска»). По результатам исследования установлено, что источник загрязнения р. Урал – это его приток р. Илек (Актюбинская область).

Ключевые слова: река Урал (Жайык); экологический мониторинг; гидрохимический режим; загрязнения; нефтепродукты; нитриты; бор.

Ecological state of the river Ural

Tulemisova G.B.*, Abdinov R.Sh.,
Kabdrakhimova G.Zh., Janetov T.B.

Kh. Dosmukhamedov Atyrau State University,
Atyrau, Kazakhstan
*E-mail: tulemisova62@mail.ru

The article describes the ecological state of the Ural River at the present stage. Hydrochemical regime of the reservoir is an important indicator to regulating the number of water resources. As the Ural River is the transboundary reservoir, it is prone to contamination from various areas in the upper and middle reaches.

Monitoring of the ecological state of the Ural River showed the presence of anthropogenic pollution. The hydrochemical regime of the reservoir is subject to changes in seasonal variations in water composition. In spring, with flood waters, the main pollution enters the river, however in other seasons, the quality of water leaves much to be desired. In autumn, in comparison with the spring, both alkalinity and salinity increased. The reservoir is prone to contamination with nitrites in almost all seasons of the year from 0.05 to 0.20 mg/dm³ (December, 2016). In the lower reaches of the Ural River, the content of readily oxidizable organic compounds ranges from 3.2 mg/dm³ (winter) to 7.36 mg/dm³ (autumn). The content of boron exceeds the maximum permissible concentration 1-3 times.

Environmental monitoring conducted in different periods of the year showed a constant source of pollution flow into the reservoir, which was increased in the flood period. Concentrations of nitrite, boron and petroleum products in the Ural River exceed their permitted values at the point in the end of Uralsk city. The results of the research confirm that the source of the contamination of Ural River is its confluent Ilek River originating from Aktobe Oblast.

Keywords: the Ural (Zhaik) river; environmental monitoring; hydrochemical regime; pollution; petroleum products; nitrites; boron.

Жайық өзенінің экологиялық жағдайы

Түлемісова Г. Б. *, Әбдінов Р.Ш.,
Қабдрахимова Г.Ж., Жанетов Т.Б.

Х. Досмухамедов атындағы Атырау
мемлекеттік университеті,
Атырау, Қазақстан
*E-mail: tulemisova62@mail.ru

Мақалада Жайық өзенінің қазіргі кезеңдегі экологиялық жағдайы сипатталған. Өзеннің гидрохимиялық режимі су ресурстары санын реттеуде маңызды көрсеткіш болып табылады. Жайық өзені трансшекаралық су көзі болғандықтан, жоғарғы және төменгі ағыстардың әр түрлі территорияларынан ластануларға ұшырайды. Жайық өзенінің экологиялық мониторингі антропогендік ластану бар екендігін көрсетті.

Су көзінің гидрохимиялық режимі – су құрамының маусымдық өзгерісіне тәуелді. Көктемде, тасқын суларымен, өзенге негізгі ластанулар түседі, дегенменде басқа мезгілдерде, судың сапасы нашарлайды. Күзде көктеммен салыстырғанда, судың сілтілігі өскен, сонымен бірге тұздылығы да артқан. Су көзі нитриттармен ластануға жылдың барлық мезгілінде ұшырайды: 0,05-тен 0,20 мг/дм³ дейін (желтоқсан, 2016). Жайық өзенінің төменгі ағысында тез тотығатын органикалық қосылыстар мөлшері 3,2 мг/дм³ (қыс)-ден 7,36 мг/дм³ (күз) дейін өзгереді. Бордың шамасы ШРК-дан 1-3 есе өскен.

Жыл мезгілінің әр түрлі кезеңдерінде жүргізілген экологиялық мониторинг ластанулардың түсетін тұрақты көзі бар екендігін және оның су тасқыны кезінде өсетінін көрсетті. Жайық өзенінде нитриттер, бор мен мұнайөнімдері мөлшері ШРК шамасынан асқаны (Орал қ. соңы нүктесінде) байқалған. Зерттеу нәтижелері негізінде Жайық өзенінің ластанушы көзі Илек өзені (Ақтөбе облысы) екендігі анықталған.

Түйін сөздер: Жайық өзені; экологиялық мониторинг; гидрохимиялық режим; ластану; мұнайөнімдері; нитриттер; бор.



Экологическое состояние реки Урал

Тулемисова Г.Б.*, Абдинов Р.Ш., Кабдрахимова Г.Ж., Жанетов Т.Б.

Атырауский государственный университет им. Х. Досмухамедова, Атырау, Казахстан

*E-mail: tulemisova62@mail.ru

1. Введение

Урало-Каспийский бассейн имеет важное значение в воспроизводстве осетровых и полупроходных рыб и занимает ведущее место в Казахстане по добыче промысловых видов рыб. Для оценки состояния экосистемы Урало-Каспийского рыбохозяйственного водоема и прогнозирования её изменений в будущем необходим анализ влияния разнонаправленных факторов на формирование биологических ресурсов [1].

Наблюдаемые колебания химического состава окружающей среды имеют существенное значение в жизни гидробионтов, у которых абсорбция минеральных веществ непосредственно из воды занимает важное значение в общем балансе [2].

Река Урал – трансграничный водоем, впадающий в Каспийское море, и одна из крупных рек бассейна, в последние годы характеризуется резким снижением количества биологических ресурсов.

Гидрохимический режим р.Урал имеет важное значение для жизнедеятельности гидробионтов, а также играет немаловажную роль при вторичном загрязнении водоема.

При изменении температурных условий в водоёме, рН, химического потребления кислорода, концентрации соединений серы, донные отложения могут стать источником вторичного загрязнения для воды и гидробионтов: привноса токсикант в водоём даже при отсутствии источника загрязнения. Данный эффект усиливается также при уменьшении водности и снижении уровня паводковых вод [3].

Река Урал в своих верхнем, среднем и нижнем течениях претерпевает различные изменения в связи с поступлением загрязняющих веществ.

Вода р.Урал в районе г. Магнитогорска характеризовалась повышенным содержанием фосфатов – в среднем 1,3

предельно допустимых концентраций (ПДК), азота нитритов – 1,2 ПДК, нефтепродуктов – 2 ПДК. По всему течению р. Урал в 2007 г. наблюдалось повышенное содержание трудно окисляемых органических веществ (по ХПК) от 1,7 ПДК в верховьях до 2,1 ПДК в замыкающем створе (п. Ершовский) [4].

Как отмечено в работе [5], в состав водносолевого стока р. Урал в пределах Западно-Казахстанской области вносится ежегодно до 1,85 млн. т. вредных примесей, в том числе, 1,773 млн. т. хлора, 75,5 тыс. т. органических веществ и 1,203 тыс. т. тяжелых металлов.

Изменение физических свойств и химического состава реки Урал по длине обусловлено химическим составом вод его притоков. Для реки Урал характерно также заметное изменение состава наиболее распространенных и преобладающих загрязнений. В целом же, спектр распространения преобладающих органоминеральных веществ снижается от паводкового стока к водам глубокой осенней межени [6].

В условиях наблюдаемого антропогенного изменения речного стока и гидрогеохимического режима вод, необходима организация регионального мониторинга, включающего непрерывные наблюдения за водно-солевым стоком на трансграничных и внутренних водотоках и водоемах [7].

Цель исследования – изучить гидрохимический режим реки Урал, определить природу и характер поступающих веществ.

В работе также изучено и проанализировано современное экологическое состояние реки Урал, которое ранее [8,9] описывалось авторами как менее благоприятное для жизнедеятельности гидробионтов.

Новизной работы являются мониторинг водоема более современными приборами и определение района поступления загрязнения в реку Урал.

2. Эксперимент

Материалы для исследования были отобраны в ходе весенних, летних и осенних экспедиций по реке Урал в пределах Атырауской области (низовье реки), далее из верховья реки в пределах Республики Казахстан – г. Уральск (начало и конец), а также приток реки Урал – река Илек в Актюбинской области.

Гидрохимические условия реки Урал в разные периоды оценивались на основе собственных результатов исследования.

Гидрохимические анализы включали в себя следующий комплекс параметров: pH, концентрация кислорода, содержание в воде азота нитритного, хлоридов, перманганатная окисляемость, щелочность, жесткость. Анализы выполнялись по общепринятым в гидрохимии методикам [10,11].

Пробы воды для анализа нефтепродуктов фиксировались гексаном марки осч. в объеме 1,0 мл на 0,5 дм³ пробы. Определение нефтепродуктов в воде выполнено методом измерения флуоресценции на приборе «Флюорат 02-2М», согласно методике ПНД Ф 14.1:2:4.35-98 [12].

Определения бора и нитритов также проводились на «Флюорат 02-2М» методом измерения флуоресценции, проба без консервации. Перманганатная окисляемость определялась согласно методу окисления органических веществ в кислой среде в присутствии перманганата калия. Параметры содержания растворенного кислорода, удельной электрической проводимости (УЭП) и содержания ионов NaCl, т.е. соленость, также измерялись портативным анализатором жидкости «Анион-7051». pH воды и его окислительно-восстановительный потенциал измерялись портативным анализатором жидкости «Анион-7000».

3. Результаты и обсуждение

С рекой Урал, кроме рыбного хозяйства, связаны перспективы сельского хозяйства, судоходства и туризма. Экологическое состояние уникальной экосистемы связано также с заилением русла реки.

В условиях антропогенного воздействия химический состав воды рек подвергается существенным изменениям на различных участках бассейна в зависимости от степени влияния источников загрязнения.

Для описания экологического состояния низовья реки Урал на современном этапе были проведены исследования по изучению его гидрохимического режима в разные периоды года – это отбор проб воды и анализ его различных показателей на содержание различных загрязнителей. В таблице 1 приведены данные по гидрохимическому режиму низовья реки Урал в паводок.

Весенний паводок начался ближе к середине мая. Отбор проб воды на гидрохимические исследования проведен в разгар паводковых явлений, из-за сильных течений воду отбирали у берегов реки Урал. pH воды

колебался в пределах 7,5-8,2 (таблица 1), что характерно для этого периода времени. Щелочность и жесткость воды были повышены на станции «Бугорки» р. Урала по сравнению с другими станциями. Содержание нитритов на всех станциях – в пределах одних значений, выше ПДК. Соленость воды весной имела значение 225,6 мг/дм³, в летний период возросла до – 315,0 мг/дм³, а осенью наблюдалось ее незначительное повышение. Соответственно, возрос показатель УЭП от 645,0 до 890 мкСм/см. Показатели минерализации водоема р. Урал оказались намного больше (в 2 раза), чем в р. Кигач. Видимо, это объясняется близостью подземных вод Прикаспийской низменности (таблица 2).

Для определения загрязненности р. Урал определено содержание легкоокисляемых органических соединений (перманганатная окисляемость), нефтепродуктов и бора в его водах.

Исследования, проведенные в зимний период, весной и осенью, дают полную картину состояния загрязнения воды органическими соединениями. Зимой перманганатная окисляемость воды в реке Урал соответствовала 3,2 мг/дм³. Весной величина перманганатной окисляемости составляла от 4,80 до 5,44 мг/дм³, летом она выросла до 6,72 мг/дм³, а осенью осталась на том же уровне, кроме станции «Начало канала», где она составила 7,36 мг/дм³. По сравнению с прошлым годом содержание легкоокисляемых органических соединений в р. Урал незначительно возросло [13].

Содержание нефтепродуктов в воде р. Урал весной, по сравнению с соответствующим периодом прошлого года [13], сравнительно низкое и ниже пределов ПДК (таблица 1). Летом и осенью концентрация нефтепродуктов в воде осталась на прежнем уровне. Необходимо отметить, что в 2016 году поступление нефтепродуктов в зимний и допаводковые периоды, было незначительно. В текущий период исследования содержание бора в воде водоема характеризуется высоким значением, превышающим ПДК, особенно весной во время паводков, и осенью его концентрация доходила до 1,56 мг/дм³ (>3ПДК) (таблицы 1 и 3).

Для определения источника поступления загрязнения был произведен отбор проб воды на гидрохимические и токсикологические исследования в конце октября 2016 года: в притоке р. Урал из реки Илек (Актюбинская область), из реки Урал (начало и конец г. Уральска (после впадения реки Чаган)), а также контрольные отборы проб из реки Урал в г. Атырау (ст. Университет), и питьевая вода из крана.

Река Илек протекает через г. Актюбинск и область и впадает в реку Урал на территории Российской Федерации. Далее р. Урал протекает через Оренбургскую область и г. Уральск, пока не доходит до Атырауской области. Для выяснения территории, из которой поступают токсиканты, в пробах были определены содержания нефтепродуктов, бора, нитритов и количество легкоокисляемых органических соединений.

Таблица 1 – Данные по гидрохимическому режиму низовья реки Урал в паводок (май, 2016 г.)

Точка отбора пробы	рН	Щелочность, мг-экв/дм ³	Жесткость, мг-экв/дм ³	Нитриты, мг/дм ³	О ₂ , мг/дм ³	Соленость, NaCl, мг/дм ³	УЭП, мксм/см	Перманганатная окисляемость, мг/дм ³	Бор, мг/дм ³	Нефтепродукты, мг/дм ³
Бугорки	7,5	4,6	5,2	0,10	6,38	225,3	463	5,10	0,984	0,0337
Институт	7,9	3,8	4,3	0,12	7,93	212,3	457	4,80	0,654	0,0445
Балькшы	8,2	3,5	4,2	0,13	9,43	239,4	496	5,44	0,760	0,0372
Нижняя дамба	8,0	3,5	4,2	0,13	7,90	226,7	469	5,20	1,080	0,0361
Еркинала	8,0	3,5	4,2	0,11	7,63	224,0	470	4,92	1,195	0,0306
Начало канала	7,5	3,4	4,3	0,10	10,57	233,9	484	5,10	1,560	0,0330
Средняя	7,85	3,71	4,4	0,115	8,30	226,9	473,1	5,09	1,038	0,0335
ПДК	6,5-8,5	3,5-5,0	3,5-7,0	0,08	6,0	—	—	10-15	0,50	0,05

Таблица 2 – Данные гидрохимических условий в реках Урал и Кигач (июль, 2016 г.)

Точка отбора пробы	рН	Щелочность, мг-экв/дм ³	Жесткость, мг-экв/дм ³	Нитриты, мг/дм ³	Хлориды, мг/дм ³	Соленость, NaCl, мг/дм ³	УЭП, мксм/см	Перманганатная окисляемость, мг/дм ³	Бор, мг/дм ³	Нефтепродукты, мг/дм ³
р.Кигач, средний	7,75	2,6	1,55	0,14	34,0	161,7	338,0	7,36	0,67	0,035
р.Урал, Университет	8,51	4,4	2,5	0,08	97,8	315,0	645,0	6,72	0,48	0,035
Пит. вода, кран	7,81	4,0	2,5	0,07	93,0	320,0	650,0	5,80	0,39	0,029
ПДК	6,5-8,5	3,5-5,0	3,5-7,0	0,08	300	—	—	10-15	0,50	0,05

Таблица 3 – Данные по гидрохимическому режиму реки Урал (сентябрь, 2016 г.)

Точка отбора пробы	рН	Щелочность, мг-экв/дм ³	Жесткость, мг-экв/дм ³	Нитриты, мг/дм ³	Окисл.-восст. потенц, Eh, мВ	Соленость, NaCl, мг/дм ³	УЭП, мксм/см	Перманганатная окисляемость, мг/дм ³	Бор, мг/дм ³	Нефтепродукты, мг/дм ³
Бугорки	8,6	5,8	4,6	0,10	-0,088	434	889	6,32	1,330	0,032
Институт	8,5	5,5	4,4	0,08	-0,086	435	890	6,16	0,358	0,030
Балыкшы	8,5	5,7	4,8	0,10	-0,088	442	904	6,48	0,837	0,029
Нижняя Дамба	8,4	5,5	5,0	0,10	-0,082	434	888	6,00	1,160	0,029
7 Пост	8,5	5,3	4,6	0,10	-0,084	427	874	6,32	0,353	0,031
Начало Канала	8,5	5,0	4,6	0,06	-0,086	426	874	7,36	0,378	0,034
Питьевая вода	7,8	4,7	5,0	0,05	-0,048	438	898	5,50	0,611	0,025
ПДК	6,5-8,5	3,5-5,0	3,5-7,0	0,08	—	—	—	10-15	0,500	0,050

Таблица 4 – Гидрохимические показатели реки Урал и его притока реки Илек (октябрь, 2016 г.)

Точка отбора пробы	рН	Щелочность, мг-экв/дм ³	Жесткость, мг-экв/дм ³	Нитриты, мг/дм ³	Окисл.-восст. потенц, Eh, мВ	Соленость, NaCl, мг/дм ³	УЭП, мксм/см	Перманганатная окисляемость, мг/дм ³	Бор, мг/дм ³	Нефтепродукты, мг/дм ³
р. Илек, Актюбинск	8,0	6,6	6,9	0,10	-0,061	448	913	4,00	0,090	0,026
р. Урал, Уральск, начало	8,3	6,9	6,4	0,14	-0,074	519	1043	4,48	0,065	0,030
р. Урал, Уральск, конец	8,2	7,0	6,3	0,12	-0,069	548	1122	3,84	0,136	0,157
р. Урал, Атырау, Университет	8,4	6,3	5,5	0,09	-0,078	496	1015	4,08	0,134	0,055
Питьевая вода	8,2	6,0	5,7	0,05	-0,070	494	1006	2,4	0,046	0,035
ПДК	6,5-8,5	3,5-5,0	3,5-7,0	0,08	—	—	—	10-15	0,500	0,050

В исследованных пробах воды pH колебался в пределах 8,0-8,4, что характерно для этого периода, однако для питьевой воды pH – 8,2 является достаточно большой величиной, по-видимому, из-за щелочности, которая увеличилась до 6,0 мг-экв/дм³. По сравнению с сентябрем 2016 года, щелочность воды в реке Урал увеличилась до 7,0 мг-экв/дм³ (таблица 4). Это можно объяснить возможным влиянием реки Илек, в которой щелочность воды составляет 6,6 мг-экв/дм³.

В реке Урал содержание нитритов в течение года превышало ПДК, и, как видно из данных таблицы 4, говорят о поступлении этого загрязнения из верховьев реки Урал. В пробе воды, взятой у берега водоема, содержание нитритов очень низкое, а, напротив, в пробе из середины реки наблюдаются более повышенные концентрации. Это дает основание полагать, что загрязнения поступают с потоком воды, а не являются следствием местного загрязнения.

Показатель перманганатной окисляемости реки Урал сравнительно низкий, чем летом и в начале осени. Об увеличении этого показателя в последние годы отмечают и другие авторы [14,15].

Осенью выросла, соленость и, соответственно, ЭУП воды в реке Урал, и понизился окислительно-восстановительный потенциал (таблица 4).

Концентрация бора в воде р. Илек сравнительно низкая, чем в реке Урал, это объясняется поступлением с территории Атырауской области. Однако, в «конце г. Уральска», в реке Урал обнаружено содержание бора, схожее со станцией «Университет» (таблица 4).

Содержание нефтепродуктов в водоемах Урало-Каспийского бассейна имеет различные значения. Было обнаружено превышение ПДК в 3 раза в точке «конец г. Уральска» р. Урал и 1 раз – на станции «Университет».

Список литературы

- 1 Амиргалиев Н.А. К эколого-токсикологической оценке Урало-Каспийского бассейна // Тезис I Международной научно-практической конференции «Проблемы сохранения экосистемы Каспия в условиях освоения нефтегазовых месторождений». – Астрахань, 16-18 февраля, 2005. – С. 12-16.
- 2 Лукьяненко В.И. Токсикология рыб. – М.: Пищевая промышленность, 1967.
- 3 Глаголева М.А. Формы миграции элементов в речных водах / сборник статей «К познанию диагенеза осадков». – М.: Недра, 1959.
- 4 Лешан И.Ю., Хубитдинова А.Ф. Гидрохимические особенности рек бассейна р. Урал // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – 2016. – №2-4. – С. 11-13.
- 5 Курмангалиев Р. М. Экологические проблемы трансграничного водотока реки Урал и пути их решения // Ғылым және білім. – 2008. – №3. – С. 91-97.
- 6 Онаев М.К. Гидрохимический режим реки Урал и ее притоков // Исследования, результаты. – 2011. – №12923. <https://articlekz.com/article/12923>
- 7 Шимшиков Б.Е., Избасарова А.К. Гидрохимическая и токсикологическая характеристики состояния реки Урал в пределах Западно-Казахстанской области // Вестник КазНУ. Серия экологическая. – 2014. – №2(41). – С. 163-167.
- 8 Экологический мониторинг, разработка путей сохранения биоразнообразия и устойчивого использования ресурсов рыбопромысловых водоёмов трансграничных бассейнов: отчет о НИР (промежуточный) / АтФ НПЦ РК: А.К. Камелов. – Атырау, 2004. – № 0101РК00134.
- 9 Бурлибаев М.Ж., Курочкина Л.Я., Кашеева В.А., Ерохова С.Н., Иващенко А.А. Дельта реки Урал и прилегающее побережье Каспийского моря. – Астана, 2007. – 264 с.

4. Заключение

Мониторинг экологического состояния р. Урал показал наличие загрязнения антропогенного происхождения. Гидрохимический режим водоема подвержен изменениям сезонного колебания состава воды. Весной, с паводковыми водами, поступает основное загрязнение в реку, однако и в другие сезоны качество воды оставляет желать лучшего. Осенью, по сравнению с весной, повысилась щелочность, а также увеличилась соленость. Водоем подвержен загрязнению нитритами почти во все сезоны года от 0,05 до 0,20 мг/дм³ (декабрь, 2016). Внизовье реки Урал содержание легкоокисляемых органических соединений колеблется от 3,2 мг/дм³ (зима) до 7,36 мг/дм³ (осень). Содержание бора превышает ПДК 1,3-3,1 раза. Из всех обследованных участков реки Урал наиболее загрязнен его приток – р. Илек и «конец г. Уральска», возможно из-за влияния притока р. Чаган. Из этого можно сделать заключение о том, что загрязнения водоема, в основном происходят из притоков реки Урал. Об этом ранее было отмечено в 2006 году Н.А. Амиргалиевым, проводившим комплексное исследование водоемов Урало-Каспийского бассейна [16]. Для более детального обнаружения источника загрязнения необходимы продолжения исследований на территории РК и РФ.

В настоящее время, когда начато освоение Кашаганского месторождения на Северо-восточной части Каспийского моря, мы не должны допустить поступлений загрязнений из водоемов. Наибольший ущерб экосистеме моря наносит деградация естественных ареалов (включая химическое загрязнение), а также их чрезмерная нагрузка.

- 10 РКСТ ИСО 9863-1-2008. Качество воды. Определение щелочности. – Введен 2009; Астана: «Мемстандарт», 2013. – 8 с.
- 11 Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. – М.: Химия, 1971.
- 12 ПНД Ф 14.1:2.4.128-98. Количественный химический анализ вод. МВИ массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных, питьевых, сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «ФЛЮОРAT-02». Взамен ПНД Ф 14.1:2.4.35-95; Введен 2007 до 2018 г. – М.: «Люмекс», 2007. – 24 с.
- 13 0115PK02484 «Исследование современного токсикологического состояния водоемов Урало-Каспийского бассейна»: отчет о НИР (промежуточный) / АГУ им. Х. Досмухамедова: Тулемисова Г.; – Атырау, 2015. – 61 с. – №0215. – Инв. № 0215PK02782.
- 14 Демесинова Г.Т. Особенности гидрохимического режима в водоемах Жайык — Каспийского бассейна // Вестник Атырауского государственного университета имени Х. Досмухамедова. – 2015. – №3(38). – С. 86-90.
- 15 Огарь Н.П. и др. Мониторинг окружающей природной среды Северо-Восточной части Каспийского моря при освоении нефтяных месторождений. – Алматы, 2014. – 268 с.
- 16 Амиргалиев Н.А. Эколого-токсикологическое состояние Урало-Каспийского бассейна и некоторые приоритетные направления его исследования // Материалы Международной конференции «Современное состояние и пути совершенствования научных исследований в Каспийском бассейне». – Астрахань, 2006. – С. 21-25

References

- 1 Amirgaliev NA (2005) To ecological and toxicological evaluation of Ural-Caspian basin [K ekologo-toksikologicheskoy otsenke Uralo-Kaspiyskogo basseyna]. The thesis of the I International Scientific and Practical Conference "Problems of the ecosystem conservation in the Caspian Sea in the conditions of oil and gas field development" [Problemy sokhraneniya ekosistemy Kaspiya v usloviyakh osvoyeniya neftegazovykh mestorozhdeniy]. 16-18 Feb 2005, Astrakhan, Russia. P.12-16. (In Russian)
- 2 Lukyanenko VI (1967) Toxicology of fish [Toksikologiya ryb]. Pishchевaya promyshlennost', Moscow, USSR. (In Russian)
- 3 Glagoleva MA (1959) Forms elements migration in the river waters [Formy migratsii elementov v rechnykh vodakh] in Collection of articles "To the Knowledge of Diagenesis of Precipitation" [K poznaniyu diageneza osadkov]. Nedra, Moscow, USSR. (In Russian)
- 4 Leshan IYu, Khubitdinova AF (2016) Actual Problems of the Humanities and Natural Sciences [Aktual'nyye problemy gumanitarnykh i yestestvennykh nauk] 2-4:11-13. (In Russian)
- 5 Kurmangaliev RM (2008) Science and Education [Ğilim jäne bilim] 3:91-97. (In Russian)
- 6 Onaev MK (2011) Research, Results [Issledovaniya, rezul'taty]. <https://articlekz.com/article/12923>. (In Russian)
- 7 Shimshikov BE, Izbasarova AK (2014) Bulletin of KazNU. Ecological Series 2(41):163-167. (In Russian)
- 8 (2004) Environmental monitoring, development of ways to conserve biodiversity and sustainable use of fishery resources in transboundary basins [Ekologicheskii monitoring, razrabotka pyteu coxraneniya bioraznobraziya ystouchebogo ispolzobaniya resyrsov rybopromyslobyx bodoemov transgranichnyx basseinov]. Report NIR (Interim). ATP SPC PX, supervisor Kamelov AK, Atyrau, Kazakhstan. №0101PK00134. (In Russian)
- 9 Burlibaev MZh, Kurochkin LYa, Kashcheeva VA, Erokhova SN, Ivashchenko AA (2007) The Delta of the Ural River and the coast of the Caspian Sea [Del'ta reki Ural i prilgayushcheye poberezh'ye Kaspiyskogo morya]. Astana, Kazakhstan. 264 p. (In Russian)
- 10 ST RK ISO 9863-1-2008 (2013) Water quality. Determination of alkalinity [Kachestvo vody. Opredelenie shelochnosti]. Introduced in 2009. "Memstandard", Astana, Kazakhstan. (In Russian)
- 11 Lurie YuYu (1971) Unified methods of water analysis [Unifitsirovannyye metody analiza vod]. Khimiya, Moscow, USSR. (In Russian)
- 12 (2007) PND F 14.1:2.4.128-98. Method of measurement of mass concentration of oil products in samples of natural, drinking, wastewater fluorimetric method for the fluid analyzer "FLUORAT-02" [Kolichestvennyi khemicheskyy analiz vod. MVI massovoi kontsentratsii neftegazovykh v probax prirodnnykh, pit'evykh, stochnykh vod flyorimetricheskim metodom na analizatore zhidkosti «FLJORAT-02»]. "Lumex", Moscow, Russia. Introduced in 2007 to 2018. (In Russian)
- 13 (2015) 0115RK02484 "The study of modern toxicological status of water bodies of the Ural-Caspian basin" [Issledovanie sovremennogo toksikologicheskogo sostoyaniya bodoemov Uralo-Kaspiyskogo basseyna]. Report on the research work (Interim) of Kh. Dosmukhamedov ASU, supervisor Tulemisova G, Atyrau, Kazakhstan. P. 61. №0215PK02782. (In Russian)
- 14 Demesinova GT (2015) Bulletin of Kh. Dosmukhamedov Atyrau State University 3(38):86-90. (In Russian)
- 15 Ogar NP et al (2014) Environmental monitoring of the North-East part of the Caspian Sea during the exploration of oil fields [Monitoring okruzhayushchey prirodnoy sredy Severo-Vostochnoy chasti Kaspiyskogo morya pri osvoyenii neftyanykh mestorozhdeniy]. Almaty, Kazakhstan. (In Russian)
- 16 Amirgaliev NA (2006) The Ecological and toxicological evaluation of the Ural-Caspian basin and some of its research priorities [Ekologo-toksikologicheskoye sostoyaniye Uralo-Kaspiyskogo basseyna i nekotoryye prioritetnyye napravleniya yego issledovaniya]. Proceedings of the International Conference "Current state and ways to improve research in the Caspian Sea" [Sovremennoye sostoyaniye i puti sovershenstvovaniya nauchnykh issledovaniy v Kaspiyskom basseyne]. Astrakhan, Russia. P. 21-25. (In Russian)

МАЗМҰНЫ – СОДЕРЖАНИЕ

Оразбаева Д.С., Каратаева У.А., Бейсембаева К.А., Мейрамкулова К.С.

Идентификация и определение органических загрязнителей в воздухе города Астана с использованием твердофазной микроэкстракции4-13

Матаев М.М., Абдраймова М.Р., Атабай А.

Синтез и рентгенографическое исследование феррита состава $\text{YbBiNaFe}_2\text{O}_{6,5}$ 14-17

Тулемисова Г.Б., Абдинов Р.Ш., Кабдрахимова Г.Ж., Жанетов Т.Б.

Экологическое состояние реки Урал 18-24

CONTENTS

<i>Orazbayeva D.S., Karatayeva U.A., Beysembayeva K.A., Meyramkulova K.S.</i> Identification and quantification of organic pollutants in the air of the city of Astana using solid phase microextraction.....	4-13
<i>Mataev M.M., Abdraymova M.R., Atabay A.</i> Synthesis and X-ray analysis of complex ferrite $\text{YbBiNaFe}_2\text{O}_{6,5}$	14-17
<i>Tulemisova G.B., Abdinov R.Sh., Kabdrakhimova G.Zh., Janetov T.B.</i> Ecological state of the river Ural.....	18-24