

ISSN 1563-0331
ИНДЕКС 75879; 25879

ӘЛ-ФАРАБИ атындағы ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТИ

ҚазҰУ ХАБАРШЫСЫ
ХИМИЯ СЕРИЯСЫ

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени АЛЬ-ФАРАБИ

ВЕСТНИК КазНУ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

CHEMICAL BULLETIN
OF KAZAKH NATIONAL UNIVERSITY

№ 1(88)

Алматы
"Қазақ университеті"
2018

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@cfhma.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 Оразбакеевна
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

№ 1(88)

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

ИБ №12229

Подписано в печать 30.03.2018. Формат 60x84 1/8.
Объем 8.08 п. л. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Заказ №5647. Тираж 29 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 университетті».

ИБ №12229

Басыға 30.03.2018 жылы қол қойылды.
Пішімі 60x84 1/8. Көлемі 8.08 б.т. Оффсетті қағаз. Сандық басылыс.
Тапсырыс №5647. Таралымы 29 дана. Бағасы келісімді.
«Қазақ университетті» баспа үйі.
050040, Алматы қ., аль-Фараби дәнбұлы, 71.
«Қазақ университетті» баспа үйінің баспаханасында басылды.

Щелочной гидролиз шерстного жира (ланолина) в среде протонных и аprotонных растворителей

¹Конуспаев С.Р., ²Касенова Б.А.*,
¹Ахатова З.С., ¹Нурбаева Р.К.

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Казахский национальный аграрный университет, Алматы, Казахстан

*E-mail: batiba@mail.ru

Исследуемое исходное сырье – это шерстный жир овец эдильбайской тонкорунной и казахской архаромеринской тонкорунной пород, который выделяется при мойке шерсти на фабриках первичной обработки шерсти (ПОШ) в таких регионах Казахстана, как Семипалатинская, Актюбинская и Жамбылская области, а также Токмак. Нами были получены безводный ланолин из жиропота различных фабрик ПОШ. По своему химическому составу шерстный жир является смесью сложных эфиров карбоновых кислот C₁₀–C₁₆ с алифатическими, терпеновыми, тритерпеновыми и стериновыми спиртами. В его составе содержатся также витамины, белки, стерины и другие физиологически активные соединения. При гидролизе шерстного жира образуются смеси стериновых спиртов, тритерпеновые спирты и соли жирных кислот. Ценным среди них являются стериновые спирты, составляющие до 29% от суммы всех спиртов. Холестерол и его производные являются сырьем для синтеза стероидных лекарственных препаратов. Соли жирных кислот находят применение в качестве эмульгатора в фармации и косметологии. Целью данной работы является полное омыление шерстного жира. Нами приведены закономерности протекания щелочного гидролиза шерстного жира в жидкой фазе в присутствии смесей различных растворителей. В качестве растворителей были изучены системы: этанол — вода, изопропанол — вода, в которых шерстный жир растворяется лишь частично. В системе шерстный жир — спирт — вода — NaOH образуется устойчивая эмульсия. Предложены пути, препятствующие образованию эмульсии.

Ключевые слова: шерстный жир; ланолин; гидролиз; стериновые спирты; холестерол; этанол; изопропанол; метанол; вода.

Жұн шайыры майының (ланолин) негіздік ортадағы протонды және аprotонды еріткіштегі гидролизі

¹Конуспаев С.Р., ²Касенова Б.А.*,
¹Ахатова З.С., ¹Нурбаева Р.К.

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ үлттық университеті, Алматы, Қазақстан

²Қазақ үлттық аграрлық университеті, Алматы, Қазақстан

*E-mail: batiba@mail.ru

Зерттеудің бастапқы шикізаты – бұл еділбай және архармиринос қой тұқымдарының жүннің шәйірі, ол Қазақстан аймактарында Семей, Ақтөбе, Жамбыл және Тоқмак (Қыргызстанда) жүнді алғашқы өндеу (ЖАӨ) фабрикаларында жүнді жуудың бастапқы кезеңінде болінеді. Ертеректе ЖАӨ фабрикаларындағы жұн шәйірінен сусыз ланолин алынды. Қой жүннің шәйірі C₁₀ – C₁₆ карбон қышқылдарының алифатты, терпенді, уштерпенді және стеринді спирттердің курделі химиялық эфирлік қоспасынан тұрады. Қой жүннің шәйірі құрамында дәрумендер, ақуыздар, стериндер және басқа да физиологиялық белсенді қосынтыстар бар. Қой жүннің шәйірін гидролиздеуде стеринді спирттің, уштерпенді спирттің және майлы қышқыл тұздарының қоспасы түзіледі. Осылардың арасындағы құнды зат стеринді спирт, ол барлық спирттер қосындысының 29% қурайды. Холестерол және оның туынды өнімдері стероидтың дәрілік препараттардың синтездеудің шикізаты болып табылады. Майлы қышқыл тұздары эмульгатор ретінде фармация мен косметологияда қолданылады. Осы жұмыстың мақсаты жұн шәйіріндегі майды толық ыдырату және стеринді спирт қоспаларын алу. Жұн шәйірін сұйық, фазадағы түрлі ерітінді қоспалардың қатысуымен сілтілі ортада гидролиздеудің заңдылықтары анықталды. Ерітінділер ретінде этанол – су, изопропанол – су жүйесінде қарастырылды, онда жұн шәйірі тек жартылай ериді. Жұн шәйірінен спирт – су – NaOH жүйесінде тұрақты эмульсия алынады. Осылан орай, эмульсияның түзілүнеге кедергі болатын жолдар қарастырылды.

Түйін сөздер: жұн шәйірі; ланолин; гидролиз; стеринді спирттер; холестерол; этанол; изопропанол; метанол; су.

Alkaline hydrolysis of wool fat (lanolin) in a medium of proton and aprotic solvents

¹Konuspayev S.R., ²Kassenova B.A.*,
¹Akhatova Z.S., ¹Nurbayeva R.K.

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Kazakh National Agrarian University, Almaty, Kazakhstan

*E-mail: batiba@mail.ru

The raw material being studied is the woolen fat of the sheep of the Edilbay fine-fleece and Kazakh archaromeric fine-fleece, which is excreted when washing wool in primary wool processing plants (PWP) in the regions of Kazakhstan, such as Semipalatinsk, Aktubinsk, Zhambyl and Tokmak. Earlier we obtained anhydrous lanolin from the fat of various factories of the PWP. In both cases, positive results were obtained and a certificate of compliance of anhydrous lanolin FS RK was obtained. In terms of its chemical composition, wool fat is a mixture of C₁₀–C₁₆ carboxylic acid esters with aliphatic, terpenic, triterpene and sterol alcohols. It also contains vitamins, proteins, sterols and other physiologically active compounds. In the hydrolysis of wool fat, a mixture of sterol alcohols, triterpene alcohols and fatty acid salts are assumed. Valuable among them are sterol alcohols, which constitute up to 29% of the sum of all alcohols. Cholesterol and its derivatives are the raw materials for the synthesis of steroid drugs. Salts of fatty acids are used as an emulsifier in pharmacy and cosmetology. The aim of this paper is to complete the saponification of wool fat and the separation of a mixture of sterol alcohols. We show the patterns of alkaline hydrolysis of wool fat in the liquid phase in the presence of mixtures of various solvents. As a solvent, the ethanol – water, isopropanol – water system in which wool fat is only partially dissolved has been studied. In the wool fat – alcohol – water – NaOH system, a stable emulsion is formed. Ways that prevent the formation of an emulsion are proposed.

Keywords: wool fat; lanolin; hydrolysis; sterol alcohols; cholesterol; ethanol; isopropanol; methanol; water.



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



УДК: 547.99

<http://doi.org/10.15328/cb978>

Щелочной гидролиз шерстного жира (ланолина) в среде протонных и апротонных растворителей

¹Конуспаев С.Р., ²Касенова Б.А.*^{, 1}Ахатова З.С., ¹Нурбаева Р.К.

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Казахский национальный аграрный университет, Алматы, Казахстан

*E-mail: batih@mail.ru

1. Введение

Комплексное использование отечественного сырья и его переработка входит в перечень основных направлений стратегической программы развития «Казахстан – 2030». Одной из традиционных отраслей народного хозяйства республики является овцеводство. Среди продукции овцеводства особое место занимает шерсть. При первичной обработке шерсти (ПОШ), помимо мытой шерсти, использующейся в текстильной промышленности, образуются промывные воды, содержащие в своем составе шерстный жир (жиропот). Шерстный жир с содержанием до 25% (например, в тонкорунной архаро-мериносной породе овец, разводимой в Казахстане) зависит от веса немытой шерсти, который полностью переходит в промывные воды, так как остаточное содержание жира в мытой шерсти по регламенту не должно превышать 1%.

Шерстный жир по своему химическому составу представляет собой смесь сложных эфиров жирных кислот с алифатическими, терпеновыми, тритерпеновыми и стериновыми спиртами [1]. Из шерстного жира получают технический жиропот, затем методом рафинирования и окисления производят ланолин [2,3], являющийся идеальной мазевой основой в фармации и косметике. Это желтая или желто-коричневая, мазеобразная масса с температурой плавления 35-37°C и плотностью 0,94-0,97 г/см³, нерастворимая в воде и спиртах, хорошо растворимая в бензоле, хлороформе и эфирах. В составе ланолина также содержатся белки, свободные стериновые спирты и другие физиологически активные вещества. Благодаря тому, что в его составе содержится до одной трети сложных эфиров стериновых спиртов, ланолин может служить ценным сырьем для получения стериновых спиртов. Стериновые спирты, в свою очередь, являются сырьем для производства

стероидных лекарственных препаратов, гормонов и кормовых добавок [4,5].

В промышленности реализованы схемы получения холестерола, простейшего из представителей стериновых спиртов, из мозгов крупного рогатого скота. Однако ограниченность такого сырья и использование его в качестве деликатесных пищевых продуктов не позволяет на этой базе расширять производство стериновых спиртов.

Для получения стериновых спиртов ланолин необходимо подвергнуть гидролизу. При гидролизе ланолина наряду с солями жирных кислот образуются стериновые, терпеновые и алифатические спирты [6-8]. Каждая группа спиртов состоит из пяти или шести соединений. Наиболее ценными среди них являются стериновые спирты, составляющие до 29% от суммы всех спиртов. Основным представителем группы стеринов, определяющим качество ланолина, является холестерол, а в группе тритерпеновых – ланостерол. Холестерол и ланостерол – оптически активные циклические спирты, нерастворимые в воде. Холестерин и его производные являются сырьем для синтеза стероидных лекарственных препаратов [9]. Соли жирных кислот, образующиеся при гидролизе, находят применение в качестве эмульгатора в фармации и косметологии [10]. Другие продукты гидролиза ланолина (терпеновые и алифатические спирты) также могут быть использованы в различных отраслях народного хозяйства.

Известен способ гидролиза ланолина в водной среде со щелочами или щелочноземельными основаниями при атмосферном давлении и температуре 80-100°C [5,6]. В качестве растворителей применяются нерастворимые в воде бензол, ксилол, толуол, гексан, а Ba(OH)₂ и KOH используют как гидролизующий агент. Авторы [7,8] гидролизуют технический или неочищенный ланолин водно-спиртовым

раствором KOH при 90-110°C. Экстракцию стеринов проводят из продуктов гидролиза бензолом. Спиртовую часть растворяют в ацетоне, добавляют хлорид кальция и фильтруют. Комплекс холестерина с хлористым кальцием выпадает в осадок. Холестерол очищают кристаллизацией из метанола.

Также известен способ получения шерстного жира-ланолина с помощью специального устройства, позволяющего выделить шерстный жир-ланолин путем применения механико-термического воздействия на руно без использования моющих химических средств; способ выделения ланостерола, холестерола из шерстного жира, включающий щелочной гидролиз сырья смесью едкого натра и воды, в котором в качестве добавок омыления используют пирогаллол и этанол, гидролиз проводят при температуре 65-75°C в течение 3,5-4,5 ч при интенсивном перемешивании [11].

В настоящей работе приведены результаты по щелочному гидролизу шерстного жира в водно-спиртовой среде с добавками различных органических растворителей.

2. Эксперимент

Гидролиз ланолина проводили в автоклаве с турбинной мешалкой, исключающей внешние диффузионные помехи. Для гидролиза использовали автоклав объемом 100 мл с герметичным приводом, снабженным рубашкой для терmostатирования, пробоотборником и турбинной мешалкой со скоростью перемешивания 1300 об/мин. В предварительно нагретый до 65-75°C автоклав, с бокового загрузочного штуцера через воронку загружали 20 г расплавленного ланолина в смеси с 40% изопропиловым спиртом, туда же приливали гексан (5-10 мл), затем герметично закрывали штуцер, повышали температуру до 100°C и включали мешалку. Продолжительность перемешивания содержимого реактора составляла от 1 до 6 ч. После истечения времени процесса гидролизат сливался из реактора через нижнее отверстие пробоотборника. Продукт гидролиза далее подвергали разделению и анализу.

Температуру в течение эксперимента поддерживали в интервале 90-140°C термостатом с точностью ±3°C. Опыты при 70°C проводили в обычной круглодонной колбе объемом 250 мл, снабженной обратным холодильником, с использованием электрической турбинной мешалки со скоростью перемешивания 1-300 оборотов в минуту. Ланолин перед гидролизом расплавляли при температуре 40-42°C на водяной бане. Расплавленный ланолин заливали в предварительно нагретую до 50°C терmostатированную колбу объемом 250 мл, прибавляли 20% гидроксид натрия в 40% изопропиловом спирте и органическую добавку, затем включали электрическую мешалку и постепенно поднимали температуру до 90°C. Конверсию исходного шерстного жира-ланолина определяли по изменению числа омыления шерстного жира-ланолина.

3. Результаты и обсуждение

В первой серии опытов при постоянной температуре 70°C (таблица 1) изменяли концентрацию щелочи и длительность опытов. Конверсия ланолина во всех случаях не превышала 39,9%.

Установлено, что в ходе перемешивания ланолина с водно-щелочным раствором идет образование устойчивой эмульсии (коллоида), которая останавливает реакцию. В результате образования мицеллы, жировые частицы ланолина окружаются двойным электрическим слоем, состоящим из ионов натрия, гидроксильной группы и молекул воды, имеющих дипольный момент. Для разрушения мицеллы необходимо приложить извне потенциал, превышающий значение ξ -потенциала, характеризующего устойчивость мицеллы. Этого эффекта можно добиться введением в систему многовалентного катиона металла или изменением состава растворителей.

В нашем случае приложить извне разность потенциала не представляется возможным, поскольку система практически не проводит ток, а введение в систему многовалентных катионов металла значительно ухудшит

Таблица 1 – Гидролиз шерстного жира при 70°C в среде 40% этилового спирта

NaOH, %	Растворитель	T, °C	Время, ч	Число омыления, %	Конверсия, %
3	Этиловый спирт	70	1	79,6	18,8
5	Этиловый спирт	70	1	74,3	24,2
10	Этиловый спирт	70	1	71,4	27,1
15	Этиловый спирт	70	1	69,6	29,0
20	Этиловый спирт	70	1	66,1	32,5
20	Этиловый спирт	70	2	64,9	33,8
20	Этиловый спирт	70	3	63,5	35,2
20	Этиловый спирт	70	4	60,2	38,6
20	Этиловый спирт	70	6	58,9	39,9

возможность разделения продуктов гидролиза и добавит еще одну стадию их отделения. Поэтому мы остановились на способе изменения состава растворителей, которые после реакции можно легко удалить из системы.

Для предотвращения образования мицелл в систему вводили водный этиловый спирт. Однако при этом конверсия ланолина не увеличивалась (таблица 1).

Полагалось, что коагуляцию системы может вызвать также и изменение температуры, поэтому ее подняли до 90°C и 100°C. С повышением температуры процесса конверсия ланолина не показывает существенного изменения, так при 90°C составляет 54,6%, а при 100°C возрастает до 66,3% (таблицы 2,3).

Однако такой процент конверсии был недостаточным для полного количественного превращения ланолина. При повышении температуры гидролиза до 90°C (таблица 2) глубина превращения ланолина увеличивается до 51,0-54,6% при длительности опыта 6 ч. Следует отметить, что зависимость процента конверсии от длительности опыта не носит линейный характер. Это результат образования эмульсии, которая наблюдается визуально.

Повышение температуры до 100°C повышает конверсию до 66,3% при длительности опыта 6 ч (таблица 3), однако образование устойчивой эмульсии в системе препятствует полному гидролизу.

Таблица 2 – Гидролиз ланолина при 90°C в щелочной среде в присутствии этилового спирта

NaOH, %	Растворитель	T, °C	Время, ч	Число омыления, %	Конверсия, %
10	Этиловый спирт	90	2	62,1	36,6
15	Этиловый спирт	90	2	60,4	38,4
20	Этиловый спирт	90	2	59,0	39,8
10	Этиловый спирт	90	4	58,3	40,5
15	Этиловый спирт	90	4	55,0	43,8
20	Этиловый спирт	90	4	46,5	52,5
10	Этиловый спирт	90	6	48,0	51,0
15	Этиловый спирт	90	6	45,9	53,1
20	Этиловый спирт	90	6	44,5	54,6

Таблица 3 – Гидролиз ланолина при 100°C в щелочной среде в присутствии этилового спирта

NaOH, %	Растворитель	T, °C	Время, ч	Число омыления, %	Конверсия, %
10	Этиловый спирт	100	2	53,0	45,4
15	Этиловый спирт	100	2	52,9	46,0
20	Этиловый спирт	100	2	52,1	46,8
10	Этиловый спирт	100	4	51,9	47,0
15	Этиловый спирт	100	4	47,5	51,5
20	Этиловый спирт	100	4	41,0	58,1
10	Этиловый спирт	100	6	44,6	54,5
15	Этиловый спирт	100	6	42,3	56,8
20	Этиловый спирт	100	6	33,0	66,3

В дальнейших опытах в качестве гидролизующего агента использовали водно-спиртовые растворы едкого натра с различной концентрацией. В качестве спиртов использовали метиловый, этиловый и изопропиловый. Кроме того, в систему вводили добавки органических растворителей, таких как гексан и бензол.

При использовании различной концентрации щелочи конверсия ланолина в метиловом и этиловом спиртах

практически одинакова и составляет около 46%, в изопропиловом спирте несколько ниже – 41,4% (таблица 4).

Поскольку изопропиловый спирт более применим в промышленности, дальнейшие опыты проводили параллельно в этиловом и изопропиловом спиртах. Введение в этанольный раствор едкого натра добавок бензола и гексана резко повышает конверсию ланолина до 86,7 и 88,8%. Введение добавок бензола к изопропанольному раствору

едкого натра также повышает конверсию до 87,8%, а введение добавок гексана и оптимального времени 4 ч повышает конверсию ланолина до 89% (таблица 4). Добавки органических растворителей показали, что решающим фактором в увеличении конверсии ланолина является не природа спирта или органической добавки, а межфазное равновесие протонных, апротонных растворителей и жировой фазы ланолина, определяющих ионное равновесие в системе. Состояние этого равновесия предопределяет возможность образования и коагуляции мицелл. Очевидно, что состояние этого равновесия определяется ни сколько природой спирта и органической добавки, сколько степенью растворимости ланолина в органической добавке, щелочи в спиртово-водной смеси, сродством этих фаз между собой. Для предотвращения образования эмульсии в систему вводили добавки различных органических растворителей – бензола и гексана. Введение этих добавок приводит к существенному увеличению конверсии ланолина, причем более высокие ее показатели наблюдаются при добавке гексана. Степень смешения гексана (0,014^{15,5}) с водой по сравнению со степенью смешения бензола (0,18²⁶) на порядок ниже, видимо, поэтому в присутствии добавок

гексана наблюдаются более высокие степени превращения ланолина (таблица 4). Для дальнейших опытов были выбраны следующие параметры: время – 4 ч, температура омыления ланолина – 100°C и органическая добавка гексана.

Закономерности гидролиза ланолина в изопропанольно-водном растворе едкого натра такие же, как и при проведении процесса в водно-этанольной среде. С ростом температуры с 70 до 100°C конверсия возрастает до 89%. Следует отметить, что при всех температурах добавки гексана препятствуют образованию эмульсии.

Нами были применены полярные и неполярные бинарные растворители – спиртовый раствор едкого натра, добавки гексана и бензола. Полярный апротонный растворитель сохраняет способность растворять ионы, но не содержит кислотного водорода. Они обычно имеют большую диэлектрическую проницаемость и высокую полярность. Для полного омыления эмульсии, образовавшейся при гидролизе, добавляли рассчитанное количество спирта, гексана и бензола. Преимущество таких растворителей в том, что они обеспечивают хорошую растворимость, которая способствует высокой селективности.

Таблица 4 – Влияние различных факторов на гидролиз ланолина

NaOH, %	Растворитель	Спирт, %	Орган. добавка	T, °C	Время, ч	Число омыления	Конверсия, %
20	Этиловый спирт	40	-	70	6	58,9	39,9
20	Этиловый спирт	40	-	80	6	55,5	44,0
20	Этиловый спирт	40	-	90	6	54,9	45,0
20	Этиловый спирт	40	-	100	2	52,1	46,8
20	Метиловый спирт	40	-	100	2	52,5	46,4
20	Изопропиловый спирт	40	-	100	2	57,4	41,4
20	Этиловый спирт	40	-	100	4	41,0	58,1
20	Этиловый спирт	70-85	Бензол	100	4	13,0	86,7
20	Этиловый спирт	70-85	Гексан	100	4	10,9	88,8
20	Изопропиловый спирт	82-85	Бензол	100	4	11,9	87,8
20	Изопропиловый спирт	82-85	Гексан	100	4	10,7	89,0

4. Заключение

Таким образом, были найдены условия щелочного гидролиза ланолина. Показано, что в щелочной среде из-за образования устойчивых коллоидов (эмulsionий) конверсия ланолина невысокая. Выявлены условия, при которых, за счет введения в систему коагулянтов, не образуются эмульсии, и реакция проходит до конца. Так, добавки апротонных растворителей типа гексана и бензола препятствуют образованию мицелл в системе щелочь-вода-спирт.

Установлены оптимальные условия процесса гидролиза ланолина, что позволило повысить степень конверсии ланолина до 88-89%.

Благодарности

Работа была выполнена за счет грантового финансирования научных исследований Министерства образования и науки Республики Казахстан 4228/ГФ «Разработка методов выделения шерстного жира из промывных вод шерсти и его глубокая переработка».

Список литературы

- 1 Макар И.А. Биохимические основы шерстной продуктивности овец. – М.: Колос, 1977. – 192 с.
- 2 Конуспаев С.Р., Касенова Б.А., Нурбаева Р.К., Ахатова З.С. Пути переработки жиропота в ланолин // Известия МОН РК. Серия химическая. – 2002. – №2. – С.63-66.
- 3 Патент РК № 32780. Способ получения ланолина // Конуспаев С.Р., Касенова Б.А., Жанбеков Х.Н., Бижанов Ж.А., Иманкулов Т.С. – Опубл.11.12.2000. – Бюл. №7.
- 4 Цагареишвили Г.В., Башура Г.С., Ляпунов Н.А. Ланолин и его производные в фармацевтической и косметической практике. – Тбилиси: Мецинереба, 1976. – 171 с.
- 5 Brevet France №1.535.699. Procede de saponification de lanoline // M. Yves Bucaille resident en France (Seine). – Demande le 29 juin 1967.P.V.n0 112.457. – Paris.
- 6 Авторское свидетельство № 231912 ЧССР. Способ выделения холестерина из ланолина // Шварц В., Рихера Р., Улдрич М. и др. – Опубл. 1982. – Бюл. №7.
- 7 Patent of Japan No. JPS6474298A. Production of fat as substitute for lanolin / Simamura U., Simidzu T. – Published 1987. – Bull. No.13.
- 8 Асанкожаев К.А., Соболева Г.Е., Богословский и др. Состав шерстного жира и выделения из него холестерина // Химико-фармацевтический журнал –1986. – №3. – С.73-75.
- 9 Патент № 2283318 РФ. Способ производства стеринов: ланостерола и холестерола из шерстного жира // Ермолова Л.С., Ермолов И.А. . – Опубл. 10.09.2006. – Бюл.№25.
- 10 Patent of USA №3821121. Receipt from lanolin of alcohol with low content of cholesterol used as dispersants and emulsifier. – Published 1972. – Bull. No.2.
- 11 Заявка № 2012151996 РФ. Применение ланостероловой фракции из шерстного жира в качестве биоэмульгатора для косметических антивозрастных средств // Ермолова Л.С., Ермолов И.А. – Опубл. 20.08.2014.. – Бюл. №23.
- 12 Заявка № 2004111276 РФ. Способ получения шерстного жира-ланолина и устройство для его осуществления // Суюнчалиев Р.С., Серебряков Р.А., Ермолова Л.С., Калиниченко А.Б. – Опубл 10.03.2006. – Бюл. №7.

References

- 1 Makar IA (1977) Biochemical foundations for increasing the wool productivity of Sheep [Biohimicheskie osnovy sherstnoy produktivnosti ovets]. Kolos, Moscow, USSR. (In Russian)
- 2 Konuspayev SR, Kasenova BA, Nurbayeva RK, Ahatova ZS (2002) News of Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan. Chemical series [Izvestiya MON RK. Seriya himicheskaya] 2:63-66. (In Russian)
- 3 Konuspayev SR, Kasenova BA, Zhanbekov HN, Bizhanov ZhA, Imankulov TS (2000) A method for producing lanolin [Sposob polucheniya lanolina]. Patent of the Republic of Kazakhstan No.32780 [Patent Respubliki Kazakhstan Nomer 32780]. (In Russian)
- 4 Tsagareishvili GV, Bashura GS, Lyapunov NA (1976) Lanolin and its derivatives in pharmaceutical and cosmetic practice [Lanolin i ego proizvodnyie v farmatsevticheskoy i kosmeticheskoy praktike]. Metsinereba, Tbilisi, USSR. (In Russian)
- 5 Yves M (1967) Procede de saponification de lanoline [Brevet France No. 1.535.699]. (In France)
- 6 Shvarts V, Pihera P, Uldrich M et al (1982) The way of allocation of cholesterol from lanolin [Sposob vyideleniya holesterina iz lanolina]. Certificate of authorship of ChSSR No. 231912 [Avtorskoe svidetelstvo ChSSR Nomer 231912]. (In Russian)
- 7 Simamura U, Simidzu T (1989) Patent of Japan No. JPS6474298A. Production of fat as substitute for lanolin / Nippon Oils & Fats Co Ltd, Japan.
- 8 Asankozhaev KA, Soboleva GE, Bogoslovski et al (1986) Pharm Chem J-USSR 3:73-75. (In Russian)
- 9 Ermolova LS, Ermolov IA (2006) Method of production of sterols: lanosterol and cholesterol from wool fat [Sposob proizvodstva sterinov: lanosterola i holesterola iz sherstnogo zhira] Patent of The Russian Federation No. 2283318 [Patent Rossiyskoy Federatsii Nomer 2283318]. (In Russian)
- 10 (1972) Patent of USA No. 3821121 Receipt from lanolin of alcohol with low content of cholesterol used as dispersants and emulsifier.
- 11 Ermolova LS, Ermolov IA (2014) The use of lanosterol fraction from wool fat as a bioemulsifier for cosmetic anti-aging agents [Primenenie lanosterolovoy fraktsii iz sherstnogo zhira v kachestve bioemulgatora dlya kosmeticheskikh antivozrastnyih sredstv]. Application of The Russian Federation No. 2012151996. [Zayavka Rossiyskoy Federatsii Nomer 2012151996. (In Russian)]
- 12 Suyunchayev RS, Serebryakov RA, Ermolova LS, Kalinicheshenko AB (2006) The method of obtaining wool fat-lanolin and the device for its implementation [Sposob polucheniya sherstnogo zhira-lanolina i ustroystvo dlya ego osuschestvleniya]. Application of The Russian Federation No. 2004111276 [Zayavka Rossiyskoy Federatsii Nomer 2004111276]. (In Russian)

Метилен көгінің магнетит-опока композитінің бетіндегі адсорбциясының параметрлері

¹Кұрманғажы Г.*^{, 1}Тәжібаева С.М.,
¹Мұсабеков К.Б., ²Жақыпбаев Б.Е.

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ үлттық университетті, Алматы, Қазақстан
²М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университетті, Шымкент, Қазақстан
*E-mail: gulnarkhank@gmail.com

Элмор әдісімен магнетит және магнетит-опока композиті бөлшектері синтезделді. Магнетит бөлшектерінің опока құрылымына енүі ИК-спектроскопия және рентгенфазалық талдау әдістерімен негізделді. Композиттің ИК-спектрінде тербеліс жүйлігінің 1402 см⁻¹ мәнінде магнетиттің Fe-O байланысына сәйкес шындар табылды. Опока, магнетит және олардың композиттің дифрактограммаларын салыстыру магнетит-опока жүйесінің дифрактограммасында 2θ бұрышының 37,15; 43,37 мәндерінде Fe₃O₄ қосылысына тән шындар пайда болатындығын көрсетti. Сонымен қатар 2θ бұрышының 21,48 и 26,56 мәндерінде силикаттардың сипаттайдын шындардың бәсендегі байқалды. Метилен көгінің опока, магнетит және магнетит-опока композиттің бетіндегі адсорбциясы зерттелді. Адсорбция нәтижелері Лэнгмюр және Фрейндлих бойынша өндөлді. Бояудың опока, магнетит және магнетит-опока композиттің, бетіндегі максималды адсорбциясы сәйкесінше 133,3 мг/г, 85,0 мг/г және 166,6 мг/г құрайтындығы көрсетілді. Адсорбция константасы да магнетит-опока композиттің деңгээлде жоғары мәнге иеленді. Лэнгмюр және Фрейндлих бойынша анықталған адсорбция параметрлері өзара жақын үйлесіп, опока мен магнетит-опока композиттің метилен көгінің адсорбентті ретінде қолданудың тиімдігін растайды.

Түйін сөздер: магнетит; опока; магниттік бөлшектер; магнетит-опока композит; метилен көгі; адсорбция.

Параметры адсорбции метиленового голубого на поверхности композита магнетит-опока

¹Кұрманғажи Г.*^{, 1}Тажибаева С.М.,
¹Мұсабеков К.Б., ²Жакипбаев Б.Е.

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
²Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан
*E-mail: gulnarkhank@gmail.com

Методом Элмора синтезированы частицы магнетита и композита магнетит-опока. Включение частиц магнетита в структуру опоки обосновано методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. На ИК-спектре композита обнаружены пики при частоте колебаний 1402 см⁻¹, характерные для Fe-O связи магнетита. Сравнение дифрактограмм опоки, магнетита и их композита показало появление на дифрактограмме системы магнетит-опока максимумов при значениях 2θ 37,15 и 43,37, характерных для Fe₃O₄. Кроме того, обнаружено снижение интенсивности пиков при значениях 2θ 21,48 и 26,56, отнесенных к силикатным группам. Изучена адсорбция метиленового голубого на поверхности опоки, магнетита и их композита. Результаты адсорбции обработаны по Лэнгмюру и Фрейндлиху. Показано, что значения максимальной адсорбции красителя на поверхности опоки, магнетита и композита магнетит-опока составляют 133,3 мг/г, 85,0 мг/г и 166,6 мг/г соответственно. Константа адсорбции также максимальна в случае композита магнетит-опока. Параметры адсорбции, рассчитанные по Лэнгмюру и Фрейндлиху, находятся в хорошем согласии и указывают на предпочтительность использования опоки и композита магнетит-опока в качестве адсорбента метиленового голубого.

Ключевые слова: магнетит; опока; магнитные частицы; композит магнетит-опока; метиленовый голубой; адсорбция.

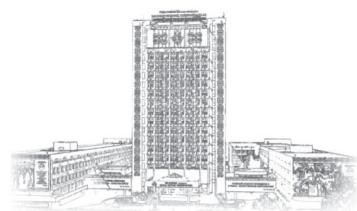
Parameters of adsorption of methylene blue on the magnetite-flask composite surface

¹Kurmangazhi G.*^{, 1}Tazhibayeva S.M.,
¹Musabekov K.B., ²Zhakipbayev B.E.

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
²M. Auezov South-Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan
*E-mail: gulnarkhank@gmail.com

Magnetite and magnetite-flask composites were synthesized by the Elmore method. The inclusion of magnetite particles into the structure of the flask is justified by methods of IR spectroscopy and X-ray phase analysis. On the IR spectrum of the composite the peaks characteristic of Fe-O of the magnetite were found at the oscillation frequency of 1402 cm⁻¹. Comparison of diffraction patterns of the flask, magnetite and composite showed the appearance on the diffraction pattern of the system magnetite-silica maxima at values of 2θ and the 37.15, 43.37 characteristic of Fe₃O₄. In addition, the decrease of peak intensity was found at the values of 2θ 21,48 and 26,56 assigned to the silicate groups. Adsorption of methylene blue on the surface of the flask, magnetite and their composite was studied. Adsorption results were processed according to Langmuir and Freindlich. It is shown that the maximum adsorption values of the dye on the surface of the flask, magnetite, and their composite are 133.3 mg/g, 85.0 mg/g, and 166.6 mg/g, respectively. The adsorption constant is also maximal in the case of a magnetite-flask composite. The adsorption parameters calculated according to Langmuir and Freindlich are in good agreement and indicate the preferability of using the flask and composite magnetite-flask as a methylene blue adsorbents.

Keywords: магнетит; flask; magnetic particles; magnetite-flask composite; methylene blue; adsorption.



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



ӘОЖ 544.77

<http://doi.org/10.15328/cb1002>

Метилен көгінің магнетит-опока композитінің бетіндегі адсорбциясының параметрлері

¹Күрманғажы Г.*^{, 1}Тәжібаева С.М., ¹Мұсабеков Қ.Б., ²Жақыпбаев Б.Е.

¹Әл-Фараби Казақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

²М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университет, Шымкент, Қазақстан

*E-mail: gulnarkhank@gmail.com

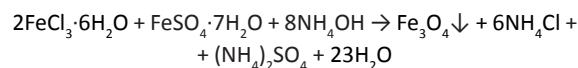
1. Кіріспе

Магнитті нанобөлшектер, соның ішінде темір оксиді, биомедициналық мақсатта кеңінен қолданылады [1-3]. Дисперстілігі мен меншікті ауданының жоғарылығы бұл заттардың тенденсі жоқ сорбенттер ретінде қарастыруға мүмкіндік береді. Олардың көмегімен өндірістің қалдық суларын металл иондарынан, бояулардан, беттік-активті заттардан пәрменді тазалауға болады [4-6]. Ертеректе жасалған жұмысымызда [7] метилен көгін опоканың магнетиттік композитімен судан бөліп алу мүмкіндігін көрсеткен едік. Бірақ ол жұмыста адсорбция механизмі қарастырылмаған және адсорбциялық параметрлер де есептелмеген. Алайда адсорбцияның пәрмендәгін реттеу үшін және сорбенттердің тиімді қолдану үшін олардың адсорбциялық қабілетімен қатар кейір адсорбциялық параметрлерін анықтаған жөн. Адсорбциялық үрдіске тән сипаттамаларды анықтау кез-келген адсорбатқа сәйкес адсорбентті табуға және сорбциялық үдерісті реттеуге мүмкіндік береді. Осылай орай жұмыс мақсаты – метилен көгі бояуының магнетит-опока композиті бетінде адсорбциялану үрдісінің параметрлерін анықтау.

2. Тәжірибелік бөлім

Жұмыста Қыңырақ кенорны опокаларының қатысында Элмордың әдісі бойынша жұмсақ жағдайда $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ және $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ түздарымен аммиак суы қатысында магнетит-опока композиті алынды. Тұнбаға түсіру үрдісі екі кезеңнен тұрады: зат концентрациясы критикалық қанығу кезінде орын алатын шапшаң түйін түзу үрдісі [8,9], одан кейін кристалдың бетіне ерітілген заттардың диффузисі арқылы түйіндердің баяя өсүі жүреді.

Реакция тендеуі:



Тұнбаға түсіру үрдісінің негізгі артықшылығы — нанобөлшектердің шығымы 95% -ке жетеді.

Алынған магнетит-опока композиті бетінде метилен көгінің адсорбациясы зерттелді. Адсорбция шамасы мына формула бойынша анықталды:

$$A = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m}$$

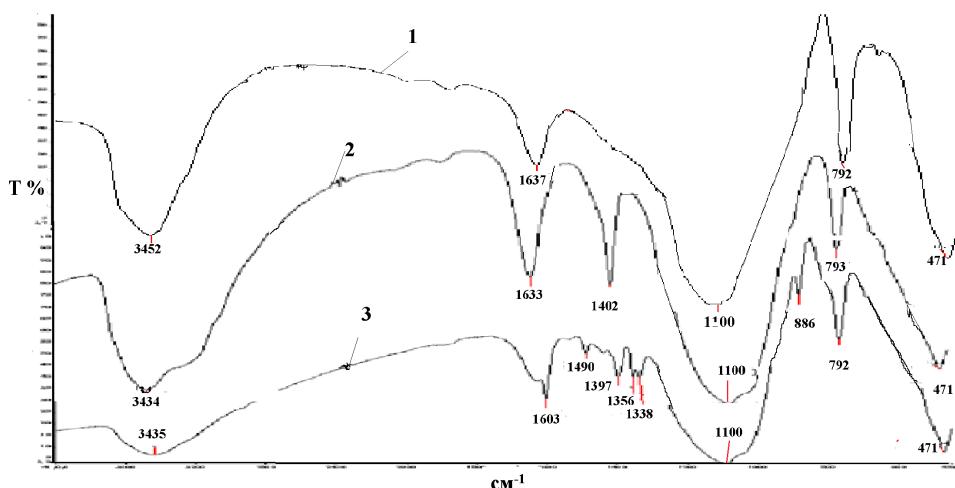
мұндағы A – адсорбция, мг/г; C_0 және C – метилен көгінің бастапқы және адсорбциядан кейінгі концентрациясы, мг/л; V – бояу ерітіндісінің көлемі, л; m – адсорбент массасы, г.

Магнетит-опока композитінің ИК-спектрлері Cary 660 FTIR құрылғысымен жабдықталған ИК-Фурье спектрофотометрінде түсірілді.

Рентгендік дифрактограммалар ДРОН-3М дифрактометрінде алынды.

3. Нәтижелерді талқылау

Элмордың әдісімен табиғи минерал -опока құрылғының магнетитті енгізу әрекеті жасалынды. 1-суретте опоканың және оның магнетиттік композитінің ИК-спектрлері берілген. Бастапқы минералдың ИК-спектроскопиялық түсірілімінен силикаттық топтардың әр-түрлі күйіне тән тербеліс жиіліктерінің шындарын көруге болады. 3434 cm^{-1} жұтылу және 1636 cm^{-1} аймағында судың және силикат



1-сүрет – Опоканың (1), магнетит-опока композитінің (2) және метилен көгі-магнетит-опока жүйесінің (3) ИК-спектрлері

топтaryның O-H байланыстарына сәйкес тербеліс шындары байқалады. 1100 cm^{-1} және 471 cm^{-1} тербеліс жиіліктерінде Si-O-Si байланыстарының валенттік және деформациялық тербелістеріне тән шындар көрінеді. 792 cm^{-1} – дегі тербеліс шындары опока құрамындағы металл оксидтеріне сәйкес болуы мүмкін.

Ал магнетит-опока композитінің ИК-спектрінде бұл шындардың пәрменділігі өзгеріп, 1402 cm^{-1} жиілігінде жаңа тербеліс шыны пайда болады, ол опока құрамына енген магнетиттің Fe-O байланысының сипаттамасы. Сонымен, ИК-спектроскопиялық зерттеулер синтезделген магнетиттің опока құрамына кіргенін көрсетеді, яғни олардың композитінің түзілгендейін дәлелдейді. Бұл жайт опоканың силикаттық қабаттарының арасында пакетаралық кеңістіктің болуымен байланысты.

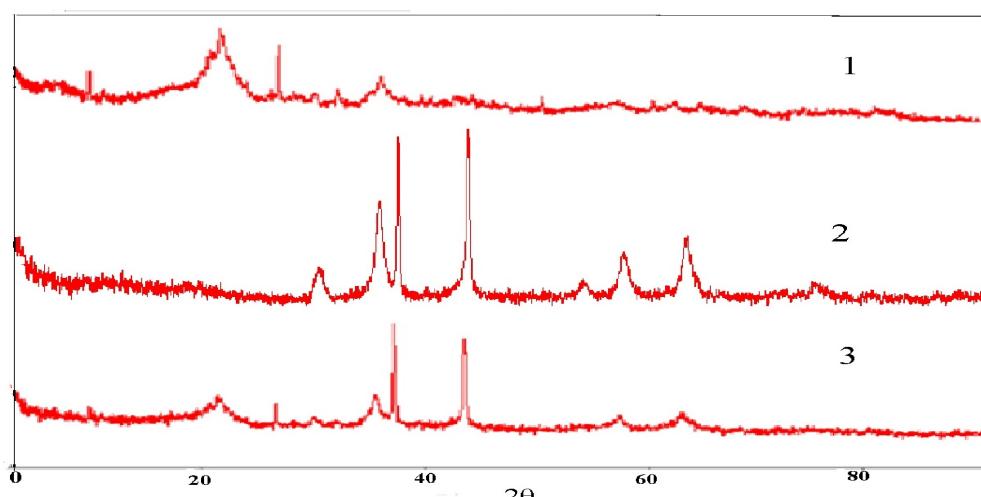
Метилен көгінің адсорбциясынан кейінгі түсірілген магнетит-опока композитінің ИК-спектрінде ерекше өзгерістер 1600 - 1100 cm^{-1} аралығында байқалады. Сонымен бірге композит бетінде адсорбцияланған судың OH-топтaryна тән 3434 cm^{-1} -дегі жұтылу жолақтарының интенсивтілігі төмендейді. Композиттің ИК-спектрінде опокада тән жұтылу жолақтары өзгеріске шалдыққанымен, сақталып отыр. Ал 1402 cm^{-1} -дегі Fe-O байланысына тән

жұтылу жолағы көлгейленіп, оның орнына бірнеше пәрмендігі төмен жұтылу жолақтары пайда болған. 1490 cm^{-1} -дегі жұтылу жолағы композит бетінде C=C байланысты аромат сақинасының пайда болғанын көрсетеді. 1397 және 1338 cm^{-1} -дегі тербеліс жолақтары амин топтaryна тән. Бұл өзгерістер композит бетінде катиондық бояу – метилен көгі молекулаларының адсорбциясының айғағы. Сонымен қатар спектрдің оң жағындағы өзгерістер өздеріне назар аудараптырай. Опока мен оның магниттік композитінде табылған 792 немесе 793 cm^{-1} -дегі жұтылу жолақтары бояудың адсорбциясынан кейін 886 cm^{-1} және 792 cm^{-1} -де екі шың беріп отыр. [10,11] авторлардың мәліметтеріне сәйкес, бұл жолақтар магнетит құрамындағы гетитті (α -FeOOH) сипаттауы мүмкін. Ал 471 cm^{-1} -дегі Si-O байланыстарының деформациялық тербелістеріне жататын жұтылу жолағы өзгеріссіз қалады [12].

Сонымен, опока минералы құрамына магнетиттің енгізіп, алынған композиттің бетінде метилен көгінің адсорбция-лануын дәлелдедік. Адсорбцияның негізгі механизмі ретінде силикат иондары бойынша өтетін ионалмасу реакциясын және оң зарядты бояу иондарының теріс зарядты минерал бетіне тартылуын қарастыруға болады.

1-кесте – Метилен көгінің опока және магнетит-опока композитіндегі адсорбциясының Ленгмюр және Фрейндлих моделі бойынша есептелген адсорбция параметрлері

Жүйе	Ленгмюр бойынша			Фрейндлих бойынша		
	A_{∞} , мг/г	K, л/мг	R ²	K, мг/г	n	R ²
Опока	133,3	0,0782	0,922	9,549	1,57	0,996
Магнетит	85,0	0,0023	0,928	7,549	1,22	0,979
Опока-магнетит композит	166,6	0,0860	0,912	11,221	1,67	0,934



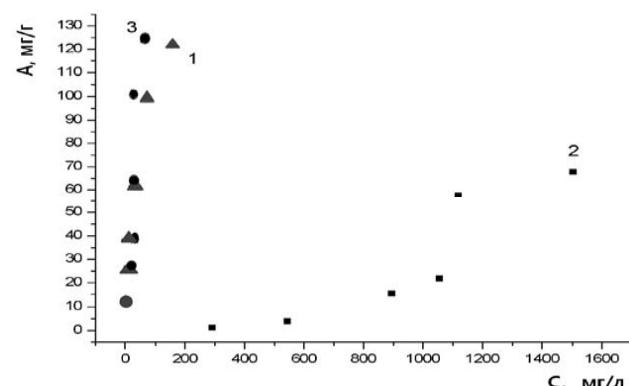
2-сүрет – Опока (1), магнетит (2) және магнетит-опока композитінің (3) дифрактограммалары

Магнетит-опока композиті рентгенфазалық талдау әдісі бойынша зерттелді (2-сүрет). Бастапқы опоканың рентгендік дифракторграммасында 2θ бұрышының мәндері 20,56; 21,48; 26,56 және 31,91 құрайды. Олардың ішінде аса жоғары мәндері 21,48 және 26,56; дифракция бұрышының бүл мәндерісиликаттарғатен. Магнетиттің дифракторграммасында аса көрнекі шындар 2θ бұрышының 30,09; 35,47; 37,15 және 43,37 мәндерінде табылды. Дәл осында шындар [13] жұмыста магнетиттің рентгенограммасында табылған және олар Fe_3O_4 -ке жатқызылған. Ал магнетит-опока композитінің дифракторграммасында силикаттарға тән шындар төмөндеп, оның есесіне магнетитке сәйкес жаңа шындар пайдада болды. Олар 2θ бұрышының 37,15; 43,37 мәндеріне тең. Бүл мәліметтер магнетиттің опока құрылымына енізу туралы ИК-спектроскопия әдісінің нәтижелерімен жақсы үйлесуде.

Метилен көгінің адсорбциясы бойынша жасалған эксперимент нәтижелері магнетит-опокакомпозит бетіндегі адсорбция мәнінің жеке магнетит бетіндегі адсорбция мәнінен шамамен екі есе жоғары болатындығын көрсетti (3-сүрет). Сонымен қатар адсорбция изотермасынан опока мен магнетит-опока композитінде адсорбция мәнінің күрт жоғарылатындығын көруге болады. Адсорбция мәліметтері магнетит-опока композитінің адсорбциялық қабілеті бастапқы минерал – опокамен шамалас болатындығын көрсетti.

Адсорбция нәтижелерін Лэнгмюр және Фрейндлих тендеулері бойынша өңдеу адсорбция параметрлерін анықтауға мүмкіндік береді [14-17]. Метилен көгінің максималды адсорбциясы магнетит бетінде 85,0 мг/г, опока бетінде 133,3 мг/г, ал магнетит-опока композитінде 166,6 мг/г құрайды. Адсорбциялық тепе-тендіктің константаларына келетін болсақ, К мәні Лэнгмюр бойынша да, Фрейндлих бойынша да есептелінді. Екі жағдайда да адсорбция константасы магнетит-опока композитінде жоғары болып отыр. Сонымен қатар тағы бір маңызды

көрсеткіш – 1/п. Оның мәні 0,6-0,8 аралығында жатса, таңдалған адсорбент адсорбат үшін тиімді болғаны [16]. 1-кестеден 1/п мәнінің осы шамаға сәйкестігін көруге болады. Сонымен, адсорбциялық параметрлердің мәндері магнетитті опока құрылымына енізу минералдың адсорбциялық қабілетін жоғарылататындығын көрсетеді.



3-сүрет – Метилен көгі бояуының опока (1), магнетит (2) және магнетит опока композиті (3) бетіндегі адсорбциясының изотермалары. $T = 298\text{K}$

Қорытынды

Опоканың магниттік композиттері алынып, олардың адсорбциялық қабілеті метилен көгінің адсорбциясы бойынша бағаланды. Адсорбция мәліметтері Лэнгмюр және Фрейндлих модельдері бойынша өңделіп, адсорбция параметрлері анықталды. Максималды адсорбция мен адсорбция константасының мәндері магнетитке қарағанда бастапқы опокада және композитте едәүір жоғары болды.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Беликов В.Г., Курегян А.Г. Получение продуктов взаимодействия магнетита с лекарственными веществами // Химико-фармацевтический журнал. – 2004. – Т.38, №3. – С.35-38.
- 2 Галанов А.И., Юрмазова Т.А., Савельев Г.Г., Булдаков М.А. Разработка магнитоуправляемой системы для доставки химиопрепаратов на основе наноразмерных частиц железа // Сибирский онкологический журнал. – 2008. – Т.27, №3 – С.50-57.
- 3 Натаров В.О., Котиков Д.А., Сурвило В.Л., Паньков В.В., Перчик А.В., Попова А. В. Магнитные сорбенты на основе нанокомпозитных частиц γ-Fe₂O₃/SiO₂ для выделения и очистки ДНК // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск. – 2015. – Вып.11. – С.90- 95.
- 4 Liu M., Chen C., Hu J., Wu X., Wan X. Synthesis of magnetite/graphene oxide composite and application for cobalt(II) removal // The Journal of Physical Chemistry. – 2011. – Vol.115. – P.25234-25240.
- 5 Лютоев А.А., Смирнов Ю.Г. Разработка технологической схемы очистки сточных вод от нефтяных загрязнений с использованием магнитных наночастиц // Нефтегазовое дело: электронный научный журнал. – 2013. – №4. – С.424-435
- 6 Cho D-W., Jeon B-H., Chon C-M., Schwartz F.W. Magnetic chitosan composite for adsorption of cationic and anionic dyes in aqueous solution // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2015. – №28. – P.60-68.
- 7 Курмангази Г., Сыдыкова А.И., Жакипбаев Б.Е., Тажибаева С.М., Мусабеков К.Б. Сорбционные свойства опок и их магнитных композитов // Известия НАН РК. – 2017. – Т.4, №423. – С. 51-55.
- 8 Баранов Д.А., Губин С.П. Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза // Наносистемы. – 2009. – Т.1, №1-2. – С. 129-147.
- 9 Cozzoli D., Snoeck E., Garcia M.A. Colloidal synthesis and characterization of tetrapod-shaped magnetic nanocrystals // Nano letters. – 2006. – Vol.6, №9. – P.1966-1972.
- 10 Болатова Д.К., Мусабеков К.Б., Dekany I. Эффект носителя на микроструктуру и фазообразование магнитных наночастиц композитов глина-оксид железа // Перспективные материалы. – 2008. – №4. – С.3-9.
- 11 Колида Ю.Я, Антонова А.С., Кропачева Т.Н., Корнев В.И. Магнитные оксиды железа как сорбенты катионов тяжелых металлов // Вестник Удмуртского университета. Серия физика и химия. – 2014. – Вып. 4. – С.52-61.
- 12 Заворин А.С., Буваков К.В., Гладков В.Е., Красильникова Л.Г. Идентификация минеральных макрокомпонентов неорганической части канского углей // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т.309, № 4. – С.123-129.
- 13 Пещерова Н. А., Горбань О. А., Носолев И. К., Глазунова В. А., Волкова Г. К. Влияние функционализации поверхности на характеристики наночастиц магнетита // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2011. – Т.9, № 4. – С.831-836.
- 14 Szabo T., Bakandritsos A., Tzitzios V., Papp S., Korosi L., Galbacs G., Musabekov K., Bolatova D., Petridis D., Dekany I. Magnetic iron oxide/clay composites: effect of the layer silicate support on the microstructure and phase formation of magnetic nanoparticles // Nanotechnology. – 2007. – Vol.18, №28. – P.856-864.
- 15 Chen R., Zhi C., Yang H., Bando Y. Arsenic (V) adsorption on Fe₃O₄ nanoparticle-coated boron nitride nanotubes // Journal of Colloid and Interface Science. – 2011. – Vol.359. – P.261-268.
- 16 Sun H., Cao L., Lu L. Magnetite/reduced graphene oxide nanocomposites: one step solvothermal synthesis and use as a novel platform for removal of dye pollutants // Nano Research. – 2011. – №6. – P.550-562.
- 17 Zhang G., Qu J., Liu H., Adrienne T. CuFe₂O₄/activated carbon composite: A novel magnetic adsorbentfor the removal of acid orange II and catalytic regeneration // Chemosphere. – 2007. – №68. – P.1058-1066.

References

- 1 Belikov V, Kuregian A (2004) Pharm Chem J+ 38:35-38. (In Russian)
- 2 Galanov A, Urazova T, Savel'ev G, Buldakov M (2008) Siberian Journal of Oncology [Sibirskiy onkologicheskiy zhurnal] 27:50-57. (In Russian)
- 3 Natarov V, Seal D, Survillo V, Pankov V, Perchik A, Popov V (2015) Sviridovskie reading: collection of articles of Minsk [Sviridovskie chteniya: sbornik statei Minsk] 11:90-95. (In Russian)
- 4 Liu M, Chen Ch, Hu J, Wu H, Wan X (2011) J Phys Chem 115:25234-25240. <https://doi.org/10.1021/jp208575m>
- 5 Lyutoyev A, Smirnov YuG (2013) Oil and Gas Business: Electronic Scientific Journal [Neftegazovoye delo: elektronnyy nauchnyy zhurnal] 4:424-435. (In Russian)
- 6 Cho D-W., Jeon B-H., Chon C-M., Schwartz FW (2015) J Ind Eng Chem 28:60-68. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.01.023>
- 7 Kurmangazy G, Sadykov A, Zhakipbayev E, Tazhibayeva S, Musabekov K (2017) News of the NAS RK [Izvestiya NAN RK] 423:51-55. (In Russian)
- 8 Baranov D, Gubin S (2009) Nanosystems [Nanosistemy] 1:129-147. (In Russian)
- 9 Cozzoli D, Snoeck E, Garcia MA (2006) Nano Lett 9:1966-1972. <https://doi.org/10.1021/nl061112c>
- 10 Bolatova D, Musabekov K, Dekany I (2008) Perspective material [Perspektivnyye materialy] 4:3-9. (In Russian)

- 11 Kolyada Y, Antonova A, Kropacheva T, Kornev V (2014) Bulletin of Udmurt University. Series of Physics and Chemistry [Vestnik Udmurtskogo universiteta. Seriya fizika i khimiya] 4:52-61. (In Russian)
- 12 Zavorin A, Buakov K, Gladkov V, Krasilnikova L (2006) News of the Tomsk Polytechnic University [Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta] 309:123-129. (In Russian)
- 13 Pesherov N, Gorban O, Nosaev I, Glazunova V, Volkova G (2011) Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies [Nanosistemy, nano-materialy, nanotekhnologii] 4:831-836. (In Russian)
- 14 Szabo T, Bakandritsos A, Tzitzios V, Papp S, Korosi L, Galbacs G, Musabekov K, Bolatova D, Petridis D, Dekany I (2007) Nanotechnology 18:856-864. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/28/285602>
- 15 Chen R, Zhi C, Yang H, Bando Y (2011) J Colloid Interf Sci 359:261-268. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.02.071>
- 16 Sun H, Cao L, Lu L (2011) Nano Res 4:550-562. <https://doi.org/10.1007/s12274-011-0111-3>
- 17 Zhang G, Qu J, Liu H, Adrienne T (2007) Chemosphere 68:1058-1066. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.01.081>

Mass distribution descriptors in modelling of sorption properties

¹Tulegenov A.S.*^{, 2}Kenzhaliyev B.K.,
¹Seilkhanova Zh.K., ¹Sartayeva M.M.

¹Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan

²Kazakh-British Technical University,
Almaty, Kazakhstan

*E-mail: akyll.s.tulegenov@gmail.com

The objective of present work is to construct structure-property models for the prediction of applied thermochemical properties of polyatomic molecules based on the mass distribution descriptors. The performance of the model was assessed based on the values of coefficients of determination and root mean square deviations. The results were compared with existing literature values, and it was observed that the mass distribution descriptors not relying on quantum-chemical information exhibit a similar performance compared to quantum-chemical QSPR models and can at least form the reliable foundation for the construction of the quantitative structure-property models. Conclusions were made about the possible applicability of the model.

Keywords: mass distribution descriptor; node; QSPR; modelling; sorption; correlation; rms.

Дескрипторы распределения массы в моделировании сорбционных свойств

¹Тулеғенов А.С.*^{, 2}Кенжалиев Б.К.,
¹Сейлханова Ж.К., ¹Сартаева М.М.

¹Казахский национальный университет
им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Казахско-Британский технический
университет, Алматы, Казахстан

*E-mail: akyll.s.tulegenov@gmail.com

Целью данной работы ставилось построение моделей структура – свойство для предсказания термохимических свойств многоатомных молекул на основе дескрипторов распределения массы. В работе были оценены характеристики методов на основе значений коэффициентов корреляции и среднеквадратического отклонения и был проведен сравнительный анализ результатов с существующими литературными данными, который показал, что дескрипторы распределения массы, не зависящие от квантово-химических параметров, проявляют высокий уровень точности и могут быть использованы в качестве фундамента для построения более сложных квантово-химических моделей «структурно-свойство». Сделаны выводы о возможной применимости модели.

Ключевые слова: дескриптор массового распределения; узел; QSPR; моделирование;
сорбция; корреляция; среднеквадратичное значение.

Масса үлестірім дескрипторлар модель арқылы сорбция қасиеттерін болжаяу

¹Тулеғенов А.С.*^{, 2}Кенжалиев Б.К.,
¹Сейлханова Ж.К., ¹Сартаева М.М.

¹Әл-Фараби атындағы Казақ үлттық
университеті, Алматы, Қазақстан

²Қазақстан-Британ техникалық
университеті, Алматы, Қазақстан

*E-mail: akyll.s.tulegenov@gmail.com

Берілген жұмыста көпатордың молекулалардың термохимиялық қасиеттерін болжауына арналған масса үлестірім модель арқылы құрылым-қасиет модельдерін құрастыру мақсаты қойылған. Жұмыста корреляция коэффициенттер және орташа квадрат аудыс арқылы әдістерінің сипаттамалар бағытталған. Нәтижелер әдебиет мәліметіменен салыстырылған. Жұмыста кванттық химиялық қасиеттеріне тәуелсіз масса үлестірім модельінің жоғары болжай қабілеттілігі көрсетілген және күрделі "құрылым-қасиет" модельдерінің негізі ретінде қолданбалы қабілеттілігі көрсетілген. Модельдің қолданбалы мүмкіншілігі туралы орытындылар жасалынған.

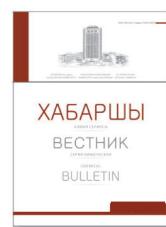
Түйін сөздер: жаппай тарату дескрипторы; түйін; QSPR; модельдеу; сорбция; корреляция;
rms мәні.



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



<http://doi.org/10.15328/cb968>

Mass distribution descriptors in modelling of sorption properties

¹Tulegenov A.S.*^{, 2}Kenzhaliyev B.K., ¹Seilkhanova Zh.K., ¹Sartayeva M.M.

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan

*E-mail: akyl.s.tulegenov@gmail.com

1. Introduction

The quantitative structure-property relationship (QSPR) models find wide applications in modern chemistry [1,2]. Their ability to model the properties of substances makes them a good alternative to certain types of experiments and ab initio studies due to time efficiency and computational affordability.

The effort was made in present work to construct and apply the system of descriptors that would model the sorption properties of compounds from various classes. On the path of attaining this objective, the system of descriptors was constructed based on proton mass distribution [3]. To explore the limits of applicability of the model, several comparative studies were carried out in present study. The comparisons were made with the literature data of the results of two previous works [4,5]. The first work was devoted to modelling of aqueous biphasic systems (ABS) using QSPR methodology based on quantum-chemical descriptors relying on the information about dipole moments, interatomic distances, atomic charges [4]. The second work was devoted to the study of the retention volume of organic molecules adsorbed on Carbotrap graphitized carbon material [5]. The set of physical-chemical properties was utilized in the construction of model of retention volume. The similarity of both systems used in these studies is in the molecular mechanism of the process, which is the intermolecular interaction responsible for sorption process. And it was this type of property that the technique used in present work was applied to. The common characteristic of the majority of QSPR methodologies is in the utilization of ab initio descriptors originating from quantum-chemical computations [2,4]. Such computations are often time-consuming and become non-trivial for polyatomic molecules. In this research, we explored the possibilities of description of physical-chemical properties without the use of quantum-chemical computations, i.e., utilizing the basic knowledge about the substance to construct

the models of macroscopic thermochemical properties. The choice of descriptors was suggested by the effort to model the molecular charge distribution utilizing only the concepts of distribution of mass. The first option was to utilize the concept of multipolar moments, but it involves the necessity to solve the problem of divergence of multipolar series. To find the non-expanded property, we utilized the concept of distribution of mass, which is close in physical meaning to the gravitational index [5], but we were searching to find the property that would not rely on quantum-chemical computation or any molecular structural data. The choice of descriptors utilized in the present work [4] is close in similitude to the concept of molecular mass distribution in polymer science [1], but is based on the analogies from the theory of intermolecular forces and when extended to the description of polymers would correspond to the case when polymer is formed as a heterogeneous chain with monomer units possessing the alternating structure.

2. Methods

The multilinear regression methodology was utilized in all methods used in present work. The least squares deviation of model values from experimental values was minimized (formula)

$$\Delta = \sum(Q - Q_{comp})^2 = \min \quad (1)$$

The form of Qcomp depended upon the nature of the model used. In the previously described atomic mass distribution descriptors method [4], there is utilized only the chemical formula of the substance, which is used to construct the atomic (protomic) mass distribution functions. The degree of mass in summation was varied from 1 to 3, which corresponds to various models with various dimensionalities. The given descriptors are the measure of the degree of spatial interatomic distribution of charge in the molecule. For illustrative purposes, it is instructive

to reason based on the deviation from the presumably spherical shape of the molecule with deviation corresponding to the presence of polarity. The higher the polarity, the higher is the degree of intermolecular interaction. The mass distribution descriptor (linear, quadratic, cubic) characterizes the degree of interatomic distribution of the mass of protons (or the degree of their localization on an atom) in molecule. The higher this number, the less distributed is the mass, i.e. the molecule is more compact, in other words – the molecule possesses the lower polarity. Furthermore, one may anticipate that the lower is this number the higher is the number of atoms in molecule, which indirectly characterizes the polarizability, as the increase of the number of atoms leads to the increase of the volume of the molecule, and dimensionality unit of polarizability is equal to the dimensionality unit of volume. As an example, the isoelectronic series is considered composed of Ne, HF, H₂O, NH₃, CH₄ with the total number of electrons being equal to 10. The quadratic and cubic terms of the model introduce additional degree of variational freedom of the model to account for the nonlinearity of the relationship between the interatomic proton mass distribution and electronic properties of the molecule.

The typical values of the descriptors for the isoelectronic molecules are shown in Table 1. Distribution of numbers in the results of computation characterizes Ne {10, 10·10, 10·10·10} – as a sphere and chemically inert, HF{(1+9)/2, (1+9·9)/2, (1+9·9·9)/2} – linear molecule possessing high dipole moment and producing high polarizing effect, NH₃{(7+3)/4, (7·7+3)/4, (7·7·7+3)/4} – the molecule possessing dipole moment and

exhibiting electronic donor properties, CH₄{(6+4)/5, (6·6+4)/5, (6·6·6+4)/5} – molecule possessing no dipole moment but high polarizability responsible for hydrophobicity of alkanes. Correspondingly, Ne and CH₄ form weak intermolecular bonds, HF and NH₃ – form polar intermolecular complexes due to their polarity. The advantage of this scheme is that no geometric information is utilized, and the description is limited to chemical formula. The quantity modelled (distribution coefficient or retention volume utilized in present work) is expressed as

$$Q_{comp} = \sum_i e_i \times v_i \quad (2)$$

$$v = \{ \sum_k m_k, \sum_k m_k^2, \sum_k m_k^3, \sum_k m_k^4, n, 1 \} \quad (3)$$

$$\frac{\partial \Delta}{\partial e_i} = 0 \quad (4)$$

The expanded form of the model is

$$Q_{comp} = e_1 v_1 + e_2 v_2 + e_3 v_3 + e_4 v_4 + e_5 v_5 + e_6 v_6 \quad (5)$$

Conditions expressed in equation (4) lead to the system of linear algebraic equations (6) allowing to find the parameters of the model

$$\begin{aligned} e_1 \sum v_{i,1} v_{i,1} + e_2 \sum v_{i,1} v_{i,2} + e_3 \sum v_{i,1} v_{i,3} + e_4 \sum v_{i,1} v_{i,4} + e_5 \sum v_{i,1} v_{i,5} + e_6 \sum v_{i,1} v_{i,6} &= \sum Q_i v_{i,1} \\ e_1 \sum v_{i,2} v_{i,1} + e_2 \sum v_{i,2} v_{i,2} + e_3 \sum v_{i,2} v_{i,3} + e_4 \sum v_{i,2} v_{i,4} + e_5 \sum v_{i,2} v_{i,5} + e_6 \sum v_{i,2} v_{i,6} &= \sum Q_i v_{i,2} \\ e_1 \sum v_{i,3} v_{i,1} + e_2 \sum v_{i,3} v_{i,2} + e_3 \sum v_{i,3} v_{i,3} + e_4 \sum v_{i,3} v_{i,4} + e_5 \sum v_{i,3} v_{i,5} + e_6 \sum v_{i,3} v_{i,6} &= \sum Q_i v_{i,3} \\ e_1 \sum v_{i,4} v_{i,1} + e_2 \sum v_{i,4} v_{i,2} + e_3 \sum v_{i,4} v_{i,3} + e_4 \sum v_{i,4} v_{i,4} + e_5 \sum v_{i,4} v_{i,5} + e_6 \sum v_{i,4} v_{i,6} &= \sum Q_i v_{i,4} \\ e_1 \sum v_{i,5} v_{i,1} + e_2 \sum v_{i,5} v_{i,2} + e_3 \sum v_{i,5} v_{i,3} + e_4 \sum v_{i,5} v_{i,4} + e_5 \sum v_{i,5} v_{i,5} + e_6 \sum v_{i,5} v_{i,6} &= \sum Q_i v_{i,5} \\ e_1 \sum v_{i,6} v_{i,1} + e_2 \sum v_{i,6} v_{i,2} + e_3 \sum v_{i,6} v_{i,3} + e_4 \sum v_{i,6} v_{i,4} + e_5 \sum v_{i,6} v_{i,5} + e_6 \sum v_{i,6} v_{i,6} &= \sum Q_i v_{i,6} \end{aligned} \quad (6)$$

Table 1 – Isoelectronic series example

Molecule	Number of atoms	Average sum of protons	Average quadratic sum	Average cubic sum
Ne	1	10.0	100.0	1000.0
HF	2	5.0	41.0	365.0
H ₂ O	3	3.3	22.0	171.3
NH ₃	4	2.5	13.0	86.5
CH ₄	5	2.0	8.0	44.0

The method can systematically be extended to account for the cases of possible incompleteness in the description of structure of isomers. In order to accomplish this task, the concept of pseudoatom or the node can be introduced describing the regions of bonds formation. For instance, in CH₄, there is only one branching node, in C₂H₆ – two. It is possible then to introduce the measure of mass distribution of the nodes and count the nodes in the molecule in addition to counting the atoms. For example, we consider the case of n-propanol and 2-propanol. The difference between these two molecules is that the nature of branching is different. In n-propanol, the nodes are C(H₃C),

$\text{C}(\text{H}_2\text{C}_2)$, $\text{C}(\text{H}_2\text{CO})$, $\text{O}(\text{CH})$ leading to 15, 20, 22, 15, respectively. In 2-propanol, the nodes are $\text{C}(\text{H}_3\text{C})$, $\text{C}(\text{C}_2\text{HO})$, $\text{O}(\text{CH})$, $\text{C}(\text{CH}_3)$ leading to 15, 27, 15, 15, respectively. There are then possible several levels of mass distribution hierarchy – atom, node, branch, etc. with the atom characterizing the elemental composition, node and branch – structural chemical composition. The parameters scheme for the nodes-based complemented

$$\nu = \{\sum_k m_k, \sum_k m_k^2, \sum_k m_k^3, \sum_k m_k^4, n, \sum_k m_{node,k}, \sum_k m_{node,k}^2, \sum_k m_{node,k}^3 \cdot n_{node}, 1\} \quad (7)$$

$$R^2 = \frac{\sum_i (Q_{comp,i} - Q)(Q_{comp,i} - Q)}{\sum_i (Q_{exp,i} - Q)(Q_{exp,i} - Q)} \quad (8)$$

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_i (Q_{comp,i} - Q)(Q_{comp,i} - Q)}{\sqrt{N}}} \quad (9)$$

3. Results and Discussion

To evaluate the range of applicability and substantiate the assumption about preferential applicability to modelling sorption processes, the system of mass distribution descriptors was tested on two sets of results modelling the distribution coefficients of organic molecules belonging to different classes of substances and retention volumes of organic molecules. The data of [5] was used, and results were compared with the results obtained by models obtained in [5]. To explore the possible extension of the mass distribution model to make improvements of performance, several additional descriptors were applied including chemical hardness (proportional to the difference between LUMO and HOMO energies) and electronegativity (proportional to the sum of LUMO and HOMO energies). The final result remained invariant to the supplement by quantum-chemical descriptors making almost negligible alterations to the coefficients of determination and RMS deviations of the results

mass distribution descriptors model is provided in the equation 7. The existing atomic mass distribution descriptors are complemented by nodes-based mass distribution descriptors.

The evaluation of validity of models was made based on computation of coefficients of determination and root mean square deviations using equations 8 and 9.

provided by models based only on mass distribution descriptors. The results of evaluation of performance of the models are shown in Tables 2-5 and Figures 1-2.

Coefficients of determination for the models of $\log D$ (PEG) and $\log P$ (octanol) obtained using mass distribution descriptors are equal to 0.91 and 0.86 correspondingly. Comparatively large deviation of the results for benzamide in case of modelling of $\log P$ values may be attributed to the complex nature of interaction pattern of this molecule with the solvent due to the presence of heteropolar amide group consisting of NH and CO dipolar groups along with the dependence upon the conformational state, which would necessitate the introduction of additional descriptors. A distinctive difference between the octanol and PEG data modelling is in the fact that ABS containing PEG is composed of polymer with interacting fragments fixed in space, such that making the interaction more directed and the whole framework of the polymer closer in similitude to the surface rather than the liquid. Such arrangement of interacting

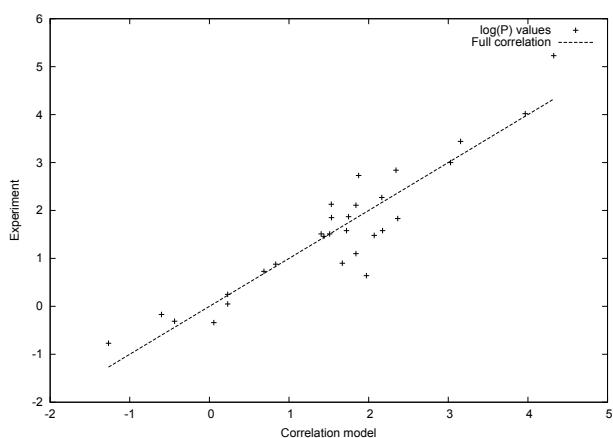


Figure 1 – Results of modelling of $\log P$ values using atom-based mass distribution descriptors

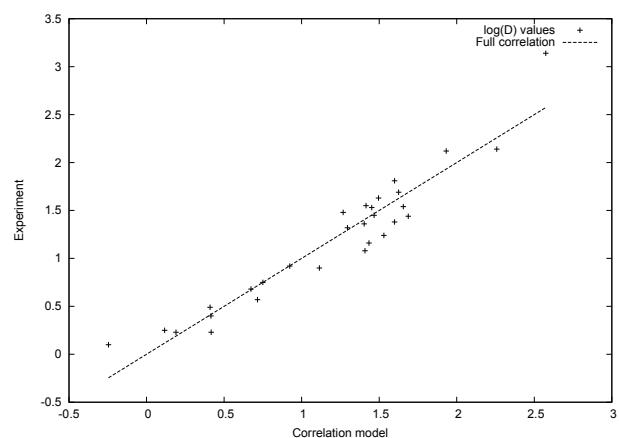


Figure 2 – Results of modelling $\log D$ values using atom-based mass distribution descriptors

units makes the importance of local (depending on specific orientation and interatomic orientation) interactions less pronounced. In the case of octanol, all kinds of orientations contribute to the total interaction energy due to constant translational and rotational motion of molecules, hence, making the locality and anisotropy of interaction more important and creating stricter conditions for the degree of accuracy of the model of charge distribution. In order to check this assumption, additional tests were carried out by modelling the retention volume of organic compounds on Carbotrap graphitized carbon material [6]. The best representative result of modelling is shown in Figure 3. The coefficient of determination of the mass distribution model for this type of interaction is 0.98, which supports the assumption of lower importance of the locality of interaction in modelling sorption properties.

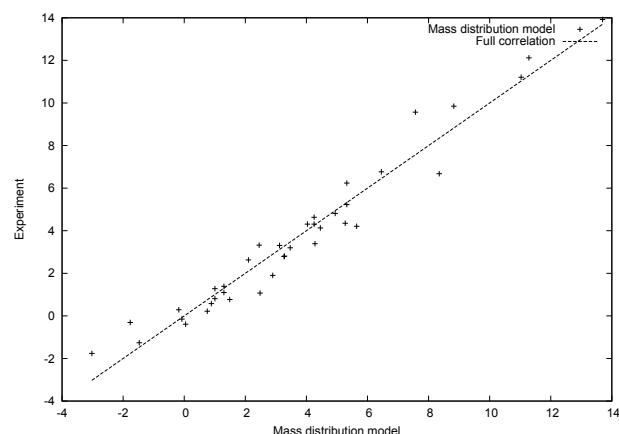


Figure 3 – Retention volume on Carbotrap graphitized carbon material ($R^2=0.98$)

Table 2 – LogD values modelled using mass distribution descriptors

Substance	C	H	O	N	Cl	Atoms-based	Nodes-based	Exp. [5]
Benzene	6	6	0	0	0	1.28	1.24	1.48
Toluene	7	8	0	0	0	1.39	1.33	1.55
1,2-Dichloroethane	2	4	0	0	2	1.07	0.80	0.90
Ethylacetate	4	8	2	0	0	0.74	0.73	0.57
Methanol	1	4	1	0	0	-0.30	-0.004	0.10
Ethanol	2	6	1	0	0	0.1	0.16	0.25
n-Propanol	3	8	1	0	0	0.42	0.45	0.49
2-Propanol	3	8	1	0	0	0.42	0.49	0.40
n-Butanol	4	10	1	0	0	0.70	0.70	0.68
n-Pentanol	5	12	1	0	0	0.96	0.93	0.92
n-Octanol	8	18	1	0	0	1.72	1.56	1.54
Chlorobenzene	6	5	0	0	1	1.62	1.86	1.81
Acetonitrile	2	3	0	1	0	0.58	0.24	0.23
Aniline	6	7	0	1	0	1.33	1.29	1.08
Acetophenone	8	8	1	0	0	1.59	1.44	1.38
4-Hydroxybenzoic acid	7	6	3	0	0	1.47	1.46	1.63
Benzyl alcohol	7	8	1	0	0	1.39	1.39	1.16
Acetic acid	2	4	2	0	0	0.21	0.26	0.23
Benzoic acid	7	6	2	0	0	1.47	1.42	1.45
Nitrobenzene	6	5	2	1	0	1.42	1.32	1.36
Methyl iodide	1	3	0	0	0	0.75	0.75	0.75
Anisole	7	8	1	0	0	1.40	1.48	1.53
Phenol	6	6	1	0	0	1.26	1.25	1.32
1,4-Dichlorobenzene	6	4	0	0	2	1.96	2.11	2.12
1,2,4-Trichlorobenzene	6	3	0	0	3	2.29	2.21	2.14
4,4-Dichlorobiphenyl	12	8	0	0	2	2.59	2.88	3.14
p-Toluic acid	8	8	2	0	0	1.61	1.55	1.69
Benzamide	7	7	1	1	0	1.54	1.43	1.24
4-Chloroaniline	6	6	0	1	1	1.62	1.84	1.44

Table 3 – LogP values modelled using mass distribution descriptors model

Substance	C	H	O	N	Cl	Atoms-based	Nodes-based	Exp. [5]
Benzene	6	6	0	0	0	1.53	1.51	2.13
Toluene	7	8	0	0	0	1.87	1.66	2.73
1,2-Dichloroethane	2	4	0	0	2	2.07	1.44	1.48
Ethylacetate	4	8	2	0	0	0.69	0.73	0.73
Methanol	1	4	1	0	0	-1.27	-0.70	-0.77
Ethanol	2	6	1	0	0	-0.44	-0.44	-0.31
n-Propanol	3	8	1	0	0	0.23	0.27	0.25
2-Propanol	3	8	1	0	0	0.23	0.11	0.05
n-Butanol	4	10	1	0	0	0.83	0.89	0.88
n-Pentanol	5	12	1	0	0	1.40	1.47	1.51
n-Octanol	8	18	1	0	0	3.03	3.10	3.00
Chlorobenzene	6	5	0	0	1	2.34	3.061	2.84
Acetonitrile	2	3	0	1	0	0.06	-0.15	-0.34
Aniline	6	7	0	1	0	1.67	1.48	0.90
Acetophenone	8	8	1	0	0	2.17	1.87	1.58
4-Hydroxybenzoic acid	7	6	3	0	0	1.72	1.53	1.58
Benzylalcohol	7	8	1	0	0	1.84	1.69	1.10
Acetic acid	2	4	2	0	0	-0.60	-0.45	-0.17
Benzoic acid	7	6	2	0	0	1.75	1.62	1.87
Nitrobenzene	6	5	2	1	0	1.53	1.60	1.85
Methyl iodide	1	3	0	0	0	1.51	1.51	1.51
Anisole	7	8	1	0	0	1.84	1.87	2.11
Phenol	6	6	1	0	0	1.43	1.30	1.46
1,4-Dichlorobenzene	6	4	0	0	2	3.15	3.49	3.44
1,2,4-Trichlorobenzene	6	3	0	0	3	3.97	3.88	4.02
4,4-Dichlorobiphenyl	12	8	0	0	2	4.32	4.81	5.23
p-Toluidic acid	8	8	2	0	0	2.17	1.90	2.27
Benzamide	7	7	1	1	0	1.97	1.73	0.64
4-Chloroaniline	6	6	0	1	1	2.36	2.62	1.83

Table 4 – Parameters of the model of atom-based mass distribution descriptors

	e ₁	e ₂	e ₃	e ₄	e ₅	e ₆
LogD	9.8904	-1.8348	0.09912	-0.001281	0.168521	-11.08808
LogP	5.6433	-0.9986	0.05237	-0.000669	0.077283	-6.174813

Table 5 – Characteristics of the method of atom-based mass-distribution descriptors. For data from [5] (square root of s²)

	LogD		LogP	
	Atoms	[5]	Atoms	[5]
R ²	0.91	0.94	0.86	0.88
RMS	0.20	0.17 (square root of s ²)	0.49	0.49 (square root of s ²)

In order to explore the effects of the information about the existence and distribution of intramolecular valence bound interatomic states produced upon the accuracy of modelling, the nodes-based complemented mass distribution model is applied in present work to the construction of the model of distribution coefficients of substances using the data from [5]. The results are provided in Tables 2, 3, 6 and 7. The introduc-

tion of the nodes-based mass distribution descriptors improves the predictive power of the model and resolves the problem of the incompleteness in the description of the structure leading to the unique definition of the molecular formula within the mass distribution descriptors model and allows the observation the difference between the isomers at the level of descriptors.

Table 6 – Performance characteristics of the method of nodes-based mass distribution descriptors.

	LogD		LogP	
	This work	[5]	This work	[5]
R ²	0.96	0.94	0.91	0.88
RMS	0.14	0.17 (square root of s ²)	0.41	0.49 (square root of s ²)

Table 7 – Parameters of the model of nodes-based complemented mass distribution descriptors

	LogD	LogP		LogD	LogP
e ₁	2.311871	4.532165	e ₆	4.356853	10.422386
e ₂	-0.465578	-0.899983	e ₇	-0.213608	-0.500303
e ₃	0.028244	0.057987	e ₈	0.003426	0.007795
e ₄	-0.000608	-0.001294	e ₉	0.165462	0.033625
e ₅	0.007819	0.153072	e ₁₀	-31.153714	-76.072929

4. Conclusions

The observation was made in the present work that mass distribution descriptors perform better for cases of interaction of substance with the solid or fixed molecular framework and perform slightly worse for cases of interaction of molecules with liquids, although the level of deviations is coincident with the models utilizing the quantum-chemical descriptors. This can be explained by the nature of descriptors utilized. Although they do describe the charge distribution, the level of information is not sufficient to describe the whole range of orientations available in liquid phase, but for the cases of interaction with solid phase, i.e. the surface, such information is sufficient as only a limited number of orientations is responsible for the contribution to the total adsorption characterizing macroscopic property, and locality of interaction centers does not introduce strict conditions upon the accuracy of the model of interaction. A distinctive characteristic of mass distribution descriptors is that only a limited knowledge about the system is utilized, namely, the chemical formula. No use of quantum-chemical computations is made and no effort is spent for computing or measuring the quantum-chemical parameters of molecules, which makes this

method computationally favourable for certain types of research problems. The results of computations show that the introduction of the interatomic valence bound states-specific information may introduce the major changes in the results of modelling making the predictions even more accurate compared to the quantum-chemical or physical-chemical descriptors in the description of physical-chemical objects exhibiting the complex formation properties. The general conclusion attained in present work is that the mass distribution descriptors can at least form a reliable foundation for complementing them by quantum-chemical or physical-chemical descriptors in modelling the macroscopic properties of substances.

Acknowledgements

Akyl Tulegenov acknowledges the lecturership scholarship of the al-Farabi Kazakh National University. Bagdaulet Kenzhaliev acknowledges the funding of the project (KBTU contract 88): "Development of basic prerequisites of development of hydrometallurgical processes of extraction of non-ferrous metals from metal-containing sources with the objective of creation of the foundations of innovative technologies."

References (GOST)

- 1 Tarep A.A. Физико-химия полимеров. – Москва: Химия, 1968. – 536 с.

- 2 Tulegenov A.S., Abramova G.V., Avchukir Kh., Nauryzbaev M.K., Imanbekov K.I. Correlation models in the studies of structure and properties of amides // Chemical Bulletin of Kazakh National University. – 2012. – Is.2. – P.164-170.
- 3 Baskin I.I., Palyulin V.A., Zefirov N.S. Prediction of the enthalpies of formation of aliphatic polynitrocompounds // Moscow University Chemistry Bulletin – 2001. – Vol.42, Is.6. – P.387.
- 4 Tulegenov A.S., Kenzhaliев B.K., Berkinbayeva A.N., Khusainov I.I. Prediction of thermodynamic stability constants of transition metalcomplex-es // Chemical Bulletin of Kazakh National University. – 2015. – Is.2. – P.54-60
- 5 Katritzky A.R., Tamm K., Kuanar M., Fara D.C. Aqueous biphasic systems. Partitioning of organic molecules: a QSPR treatment // Journal of Chemical Information and Modeling. – 2004. – Vol.44, Is.1. – P.136-142.
- 6 Pankow J. Gas phase retention volume behaviour of organic compounds on Carbotrap graphitized carbon // Journal of Chromatography. – 1991. – Vol.547. – P.488-493.

References

- 1 Tager AA (1968) Physical chemistry of polymers. Khimiya, Moscow, USSR. (In Russian)
- 2 Tulegenov AS, Abramova GV, Avchukir Kh, Nauryzbaev MK, Imanbekov KI (2012) Chem Bull Kazakh Univ 2:164-170. https://doi.org/10.15328/chemb_2012_2164-170
- 3 Baskin II, Palyulin VA, Zefirov NS (2001) Moscow University Chemistry Bulletin 42:387.
- 4 Tulegenov AS, Kenzhaliев BK, Berkinbayeva AN, Khusainov II (2015) Chem Bull Kazakh Univ 2:54-60. <https://doi.org/10.15328/cb638>
- 5 Katritzky AR, Tamm K, Kuanar M, Fara DC (2004) J Chem Inf Model 44:136-142. <https://doi.org/10.1002/chin.200417223>
- 6 Pankow J (1991) J Chromatogr 547:488-493. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)88678-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)88678-7)

Определение примесей цветных и редкоземельных металлов в оксиде скандия методом масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой

Злобина Е.В.* , Усманова Д.С.

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

*E-mail: elena.zlobina@kaznu.kz

Цель настоящего исследования – разработка методики определения примесей в оксиде скандия методом масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой (ИСП-МС). Методология работы включала: анализ нормативной документации, регламентирующей номенклатуру и содержание примесей в оксиде скандия, а также методы их определения; проведение предварительного полуколичественного анализа Sc_2O_3 методом ИСП-МС и выбор элементов-примесей для дальнейших исследований; выбор изотопов элементов и условий работы масс-спектрометра; исследование влияния матричного элемента (скандия) на результаты прямого определения элементов-примесей; оценка правильности и воспроизводимости определений. Выбран 31 элемент: Na, K, щелочноземельные металлы, Al, 3d-элементы, Pb, 15 редкоземельных элементов, торий. Исследовано влияние матричного элемента – скандия на прямое определение примесей. Учет спектральных и неспектральных влияний на определение примесей в оксиде скандия проведен с помощью метода добавок и метода внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта применяли раствор индия. Рассчитаны метрологические характеристики разработанной методики: пределы воспроизводимости, пределы правильности, расширенная неопределенность.

Ключевые слова: оксид скандия; масс-спектрометрия с индуктивно связанный плазмой; метод добавок; метод внутреннего стандарта; методика анализа; метрологические характеристики.

Скандий оксиді құрамындағы түсті және сирек жер металдар қоспасын индуктивті плазмамен байланысқан масс-спектрометрия әдіспен анықтау

Злобина Е.В.* , Усманова Д.С.

Әл-Фараби атындағы Қазақ үлттүк университеті, Алматы, Қазақстан

*E-mail: elena.zlobina@kaznu.kz

Зерттеудің мақсаты – индуктивті плазмамен байланысқан масс-спектрометрия (ИПБ-МС) әдісі арқылы скандий оксиді құрамындағы қоспаларды анықтау әдістемен даярлау. Жұмыстың методологиясы мынаны қамтиды: нормативті құжаттарды талдау, номенклатура және скандий оксиді құрамындағы қоспаны регламенттеуші нормативті құжат аналиzi, сонымен қатар оларды анықтау әдістері; индуктивті плазмамен байланысқан масс-спектрометрия әдісі арқылы скандий оксидін алдын-ала жартылай сандық сараптама жүргізу және ері қарай зерттеуге элемент-қоспаларды, масс-спектрометрдің жұмысы істеу жағдайы мен элемент изотоптарын тандау. Элемент-қоспаларды тікелей анықтауда матрицалық элемент скандийдің әсері зерттеу, анықтаудың қайталанымдылығы мен дұрыстылығына баға беру. 31 элемент тандарап алынған: Na, K, сілтілік жер металдары және Mg, Al, 3d-элементтері, Pb, 15 СЖЭ, торий. Қоспаларды тікелей анықтауда матрицалық элемент скандийдің әсері зерттелінді. Скандий оксиді құрамындағы қоспаларды анықтауда спектральды және спектральды емес әсерлерді қосу-алу әдісі және ішкі стандарт әдісі арқылы жасалынды. Даирланған әдістеменің метрологиялық сипаттамалары есептелінді: қайталанымдылық шегі, дұрыстық шегі, көнегітлек белгісіздік.

Түйіндісөздер: скандий оксиді; индуктивті плазмамен байланысқан масс-спектрометрия; қосу-алу әдісі; ішкі стандарт әдісі; талдау әдістемесі; метрологиялық сипаттамалар.

Determination of non-ferrous and rare earth metals impurities in scandium oxide by inductively coupled plasma mass spectrometry

Zlobina E.V.* , Usmanova D.S.

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

*E-mail: elena.zlobina@kaznu.kz

The purpose of this study is the development of the method of the impurities' determination in scandium oxide by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The methodology of the work included: the analysis of the normative documentation regulating the nomenclature, the content of the impurities in scandium oxide and the methods of their determination; carrying out a preliminary semi-quantitative analysis of Sc_2O_3 by ICP-MS and selection of the elements as impurities for further study; selection of the elements' isotopes and the conditions for ICP-MS analysis; study of the effect of the matrix element (scandium) on the results of the direct determination of impurities; the assessment of the accuracy and reproducibility of the determination. 31 elements were selected as impurities: Na, K, alkaline earth metals, Al, 3d-elements, Pb, 15 rare earth elements and thorium. The effect of the matrix elemental scandium on the direct determination of the impurities was investigated. Considering spectral and non-spectral effects on the determination of impurities in scandium oxide was carried out by the standard addition and the internal standard methods. Indium solution was used as the internal standard. Metrological characteristics of the developed technique: reproducibility limits, accuracy limits and expanded uncertainty were calculated.

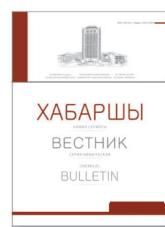
Keywords: scandium oxide; mass spectrometry with inductively coupled plasma; standard addition; method of the internal standard; analytical method; metrological specifications.



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



УДК 543.51:546.63

<http://doi.org/10.15328/cb752>

Определение примесей цветных и редкоземельных металлов в оксидах скандия методом масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой

Злобина Е.В.* , Усманова Д.С.

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

*E-mail: elena.zlobina@kaznu.kz

1. Введение

Контроль химического состава чистых веществ и материалов – сложная аналитическая задача. Это связано с непредсказуемостью поведения элементов-примесей при их одновременном определении, а также концентрациями примесей, различающимися на несколько порядков [1]. Несмотря на актуальность проблемы, не существует универсального аналитического метода, обеспечивающего точное, быстрое и одновременное определение всех возможных примесей. Используемые методы анализа – химические, спектральные, электрохимические, рентгеноспектральные позволяют контролировать лишь ограниченную часть заранее известных элементов, при этом не удается достичь необходимой точности, а измерения являются трудоемкими, дорогостоящими и длительными.

Инструментальными возможностями одновременного определения от 50 до 80 элементов-примесей обладают, соответственно, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанный плазмой (ИСП-АЭС) и масс-спектрометрия с индуктивно связанный плазмой (ИСП-МС). При этом абсолютные пределы обнаружения элементов составляют 10^{-9} г (ИСП-АЭС) и 10^{-13} г (ИСП-МС). Для достижения указанных аналитических характеристик требуется переведение анализируемых твердых образцов в 0,5-1% растворы неорганических кислот с содержанием матричных компонентов $\sim 1 \times 10^{-2}$ % масс. (для ИСП-АЭС) и $\sim 1 \times 10^{-3}$ % масс. (для ИСП-МС), что существенно ограничивает возможности методов [2-4]. Важную роль в расширении аналитических возможностей методов играет предварительная химическая

подготовка проб к анализу, включающая частичное или полное отделение матричных компонентов и концентрирование элементов-примесей. Распространёнными способами пробоподготовки являются экстракция и ионный обмен [5,6].

Для анализа оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ), иттрия и скандия применяются химические и химико-спектральные методы. Многие из разработанных методик устарели и требуют замены, поэтому возникла необходимость улучшения методов аналитического контроля РЗЭ, Y и Sc, их гармонизации с существующими требованиями и возможностями современной аппаратуры, метрологическим и информационным обеспечением. Применительно к анализу чистых оксидов РЗЭ, иттрия и скандия, актуальным является увеличение числа контролируемых примесей и повышение чувствительности анализа.

Перспективным способом решения данной задачи является определение примесей методом ИСП-МС. Основные ограничения ИСП-МС обусловлены матричным эффектом и спектральными интерференциями [7-9].

Матричный эффект связан с увеличением плотности объемного заряда в высоковакуумной части масс-спектрометра, что приводит к большей степени рассеивания ионов и, как следствие, к снижению чувствительности масс-спектрометра. Снижение чувствительности происходит также вследствие осаждения матричных элементов на рабочих поверхностях конусов интерфейса.

Основной причиной спектральных интерференций являются плазмохимические реакции, протекающие между

ионами определяемых элементов и компонентами раствора. В результате образуются полиатомные ионы – оксиды (MeO^+ , ArO^+), аргиды (Ar^{2+} , MeAr^+), гидроксиды (H_nO^+ , ArOH^+ , MeOH^+), гидриды (ArH^+ , MeH^+) и др., имеющие такое же отношение массы к заряду что и изотоп определяемого элемента [10].

Среди способов преодоления ограничений, вызванных спектральными интерференциями, следует отметить совершенствование как конструкции измерительной аппаратуры, так и программного обеспечения масс-спектрометров. Использование масс-спектрометров с двойной фокусировкой в режиме высокого (10000) разрешения или спектрометров, комбинирующих магнитный и электростатический анализаторы, позволяет разделять пики ионов определяемых элементов и большинства мешающих ионов. Но даже этот метод не может до конца справиться с проблемой спектральных интерференций, например, для отделения $^{45}\text{Sc}^+$ от $^{90}\text{Zr}^{2+}$ необходимо разрешение более 20000, что в серийных приборах нереализуемо. Кроме того, описанные приборы труднодоступны из-за высокой цены [11-13].

Более доступным приёмом учета вклада спектральных наложений является вывод уравнений математической коррекции, индивидуальных для каждого изотопа [14]. Коррекционные уравнения подразумевают введение двух типов коэффициентов. Первый тип выводится при переходе от одного изотопа к другому путем соотношения их природной распространенности, второй – получается при анализе чистых растворов анализируемых элементов. Программное обеспечение современных масс-спектрометров позволяет проводить математическую коррекцию интерференций непосредственно в процессе получения результатов, а уравнения для многих известных интерференций заранее составлены и включены в программы. Во избежание большой ошибки, связанной с эффектом дискриминации масс, в уравнениях коррекции интерференций должны фигурировать изотопы, массы которых различаются не более чем на 10 а.е.м. В последнее время применению таких уравнений уделяется большое внимание.

Проблему устранения полиатомных интерференций решают, применяя реакционную (или столкновительную) ячейку, помещаемую в высоковакуумной части масс-спектрометра перед основным квадруполем и представляющую собой дополнительный квадруполь, гексаполь или октополь, заполняемый различными газами (He , H_2 , NH_3 и т.д.). Удаление мешающих ионов происходит за счет их столкновений или реакций с атомами газа, заполняющего ячейку. Процессы, протекающие в ячейке, позволяют снизить поток интерферирующих полиатомных ионов на 6-8 порядков, что вполне достаточно для устранения многих интерференций [15].

Для количественного определения анализов широко применяют метод внутреннего стандарта, позволяющий учитывать влияние неспектральных интерференций на

результат анализа. В качестве внутреннего стандарта в методе ИСП-МС часто используют ^{115}In . Но поправка концентрации ^7Li по ^{115}In будет некорректной в силу того, что влияние матричного эффекта на чувствительность прибора по ^7Li и ^{115}In существенно отличаются по величине. Также ^{115}In не подойдет в качестве внутреннего стандарта при определении олова в силу наличия изотопа ^{115}Sn , создающего изобарное наложение на ^{115}In . На практике идеальный выбор внутреннего стандарта не всегда возможен [16].

Цель настоящей работы – разработка методики определения примесей цветных и редкоземельных металлов в оксиде скандия методом масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой.

2. Эксперимент

В работе для исследований использовали образец оксида скандия с неизвестным содержанием примесей. Исходный раствор (ИР) готовили растворением точной навески Sc_2O_3 в концентрированной азотной кислоте при нагревании с последующим разбавлением полученного раствора до фиксированного объема. Для приготовления растворов использовали азотную кислоту марки о.с.ч., все растворы готовили с применением бидистиллированной воды. Посуду для приготовления растворов перед использованием выдерживали в течение 2-3 дней в 5 %-ной HNO_3 , затем промывали бидистиллированной водой и высушивали.

Для получения градуировочных характеристик применяли стандартные растворы для ИСП-МС (Multi-element Calibration Standard 1, Multi-element Calibration Standard 2A – Agilent Technologies, США). В качестве внутреннего стандарта применяли раствор индия (Indium Internal Standard Stock Solution). Калибровку масс-спектрометра проводили по настроенному раствору (Tuning Solution).

Исследования проводили на масс-спектрометре 7500a (Agilent, Япония). Условия работы спектрометра: скорости потоков плазмообразующего газа и газа-носителя 0,1 и 1,0 $\text{дм}^3/\text{мин}$, соответственно, температура плазмы 8000°C, время интеграции сигнала 0,1 с, мощность высокочастотного сигнала 1600 Вт.

Исследование влияния матричного элемента (скандия) на определение содержания примесей проводили методом добавок и методом внутреннего стандарта.

Определение содержания элементов-примесей по методу добавок проводили графическим способом. Полученные градуировочные зависимости $I_x = f(C_d)$ (I_x – интенсивность аналитического сигнала элемента в исследуемом растворе, у.е., C_d – концентрация добавленного элемента, $\text{мкг}/\text{дм}^3$) линеаризовали методом наименьших квадратов.

Содержание элементов по методу внутреннего стандарта рассчитывали по формуле:

$$C_x = \frac{I_x}{I_{st}} \cdot k \cdot C_{st}, \quad (1)$$

где

C_x – концентрация элемента-примеси, мкг/дм³;
 I_{st} – интенсивность аналитического сигнала внутреннего стандарта (индия), у.е.;
 C_{st} – концентрация внутреннего стандарта, мкг/дм³.

Поправочный коэффициент k рассчитывали для смеси стандартного и определяемого вещества известного состава по формуле:

$$k = \frac{I_{st} \cdot C_x^*}{I_x \cdot C_{st}^*}, \quad (2)$$

где

C_x^* – известная концентрация элемента-примеси, мкг/дм³;
 C_{st}^* – известная концентрация внутреннего стандарта, мкг/дм³.

3. Результаты и обсуждения

3.1 Выбор определяемых элементов-примесей

Выбор перечня элементов-примесей для дальнейшего исследования проводили, исходя из тех контролируемых элементов, которые приведены в ТУ-48-4-417-87 «Скандия окись марки СкО-3», а также на основании результатов

полуколичественного анализа ИР, проведённого методом ИСП-МС (таблица 1).

Для дальнейшего исследования был выбран 31 металл: Na, K, щелочноземельные металлы, Al, 3d-элементы, Pb, 15 редкоземельных элементов (РЗЭ), торий.

3.2 Выбор изотопов элементов для ИСП-МС определения

Одной из причин искажения результатов масс-спектрометрического анализа является наложение на спектры определяемых элементов спектров молекулярных ионов, образующихся в плазме в результате реакций между компонентами пробы, растворителя и аргоном. В некоторых случаях спектральные наложения удается минимизировать путем выбора подходящих изотопов определяемых элементов, свободных от интерференций. Проведены исследования по выбору таких изотопов. В таблице 2 представлены результаты определения содержания некоторых элементов-примесей в Sc₂O₃, полученные для масс, рекомендованных программой спектрометра Agilent и альтернативных масс, свободных от спектральных наложений. В таблице не приведены данные для элементов, имеющих только один природный изотоп. Для сравнения в таблице приведены результаты, полученные методом внутреннего стандарта.

Как следует из полученных данных, при определении таких металлов как Mg, Ca, Sr, и Ba можно использовать как рекомендованный, так и альтернативный изотопы. В случае определения V, Cr, Mn, Cu, Gd, Tb, Dy, Yb, Lu оптимальные результаты получены только для рекомендованных масс.

Таблица 1 – Результаты полуколичественного анализа Sc₂O₃ методом ИСП-МС

Элемент	Содержание, масс.%	Элемент	Содержание, масс.%	Элемент	Содержание, масс.%
Li	2,13·10 ⁻⁴	Ni	2,03·10 ⁻²	Sm	4,00·10 ⁻⁴
Na	1,94	Cu	8,50·10⁻³	Eu	1,18·10⁻⁴
Mg	1,34·10⁻²	Zn	8,75·10⁻³	Gd	3,44·10⁻⁴
Al	8,94·10⁻³	Ga	5,56·10 ⁻⁴	Tb	6,94·10⁻⁵
Si	3,81·10 ⁻²	Br	2,31·10 ⁻³	Dy	4,19·10⁻⁴
P	0,08	Rb	3,00·10 ⁻⁴	Ho	9,13·10⁻⁵
S	0,51	Sr	2,38·10⁻²	Er	2,69·10⁻⁴
Cl	0,13	Y	2,13·10⁻³	Tm	5,44·10⁻⁵
K	0,79	Zr	7,00·10 ⁻²	Yb	3,94·10⁻⁴
Ca	0,55	Cd	2,19·10 ⁻⁴	Lu	6,13·10⁻⁵
Ti	6,75·10 ⁻³	I	2,56·10 ⁻³	Hf	6,00·10 ⁻⁴
V	1,10·10⁻⁴	Ba	1,38·10⁻²	Pb	4,19·10⁻³
Cr	7,88·10⁻⁴	La	1,31·10⁻³	Bi	3,13·10 ⁻⁴
Mn	4,06·10⁻³	Ce	1,11·10⁻³	Th	0,09
Fe	0,05	Pr	3,31·10⁻⁴	U	3,00·10 ⁻⁴
Co	1,44·10⁻⁴	Nd	1,44·10⁻³		

Таблица 2 – Содержание некоторых элементов-примесей в Sc_2O_3 , полученных методом ИСП-МС для разных изотопных масс

Металл	Рекомендованный изотоп	$\omega_{\text{Me}} \%$ в Sc_2O_3 (для рекомендованных изотопов)	Альтернативный изотоп	$\omega_{\text{Me}} \%$ в Sc_2O_3 (для альтернативных изотопов)	$\omega_{\text{Me}} \%$ в Sc_2O_3 (по методу внутреннего стандарта)
Mg	24	$3,71 \cdot 10^{-2}$	26	$3,92 \cdot 10^{-2}$	$2,28 \cdot 10^{-2}$
Ca	43	1,71	44	1,63	1,83
V	51	$7,44 \cdot 10^{-4}$	50	$1,93 \cdot 10^{-2}$	$7,63 \cdot 10^{-4}$
Cr	53	$2,97 \cdot 10^{-3}$	52	$5,74 \cdot 10^{-4}$	$2,34 \cdot 10^{-3}$
Fe	57	$1,18 \cdot 10^{-1}$	54	$8,66 \cdot 10^{-3}$	$2,34 \cdot 10^{-3}$
Cu	63	$6,09 \cdot 10^{-3}$	65	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$2,66 \cdot 10^{-3}$
Zn	66	$2,64 \cdot 10^{-2}$	68	$2,51 \cdot 10^{-2}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$
Sr	88	$5,63 \cdot 10^{-2}$	86	$4,99 \cdot 10^{-2}$	$7,47 \cdot 10^{-2}$
Ba	137	$2,62 \cdot 10^{-2}$	135	$2,45 \cdot 10^{-2}$	$2,87 \cdot 10^{-2}$
Gd	157	$5,94 \cdot 10^{-4}$	159	$1,93 \cdot 10^{-4}$	$8,25 \cdot 10^{-4}$
Dy	163	$7,48 \cdot 10^{-4}$	162	$7,17 \cdot 10^{-3}$	$9,40 \cdot 10^{-4}$
Yb	172	$6,79 \cdot 10^{-4}$	171	$7,53 \cdot 10^{-3}$	$9,82 \cdot 10^{-4}$
Lu	175	$1,83 \cdot 10^{-4}$	176	$7,90 \cdot 10^{-3}$	$8,91 \cdot 10^{-5}$

Проблема завышения результатов на целый порядок возникла при определении цинка, что, возможно, связано со спектральным наложением аргидов магния, хрома и меди. Содержание этих металлов в пробе составляет 10^2 масс. % с вероятностью влияния 84-95 %, что приводит к завышению результатов.

При определении железа следует применять альтернативный изотоп ^{54}Fe , т.к. на рекомендованный изотоп ^{57}Fe с вероятностью 92 % влияет, образованный в плазме ион $^{56}\text{Fe}^{1}\text{H}^{+}$.

3.3 Исследование влияния матричного эффекта

Высокое содержание скандия (матричный элемент) в анализируемом растворе увеличивает концентрацию его ионов в плазме, что приводит к увеличению плотности объемного заряда, повышению рассеяния всех ионов и к снижению чувствительности масс-спектрометра. Влияние матричного элемента на определение металлов-примесей было исследовано методом добавок и методом внутреннего стандарта.

Согласно методу добавок была приготовлена серия растворов, в которых содержание ИР оставалось постоянным, а концентрации добавок стандартного раствора элементов-примесей увеличивались соответственно соотношению 1:2:4. В полученных растворах определяли элементы-примеси методом ИСП-МС. В таблице 3 представлены результаты прямого определения элементов-примесей и результаты, полученные по методу добавок.

Как следует из таблицы 3, на определение цветных металлов: Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, Ba, Pb и редкоземельных металлов Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Yb не обнаружено влияние матричного элемента. Методом добавок можно повысить

чувствительность определения Co, V и Cr, которые не обнаруживаются при прямом определении. Вследствие высокого содержания Ca, K и Na в исследуемом образце, их определение методом добавок не целесообразно. Следует отметить, что при определении методом добавок Eu, Tb, Dy, Er, Ho, Tm, Lu были полученные заниженные результаты, а при определении Th – завышенные.

Для исследования влияния скандия на определение элементов-примесей по методу внутреннего стандарта была приготовлена серия растворов, в которых содержание внутреннего стандарта – индия оставалось постоянным, а соотношение ИР:In составляло 1:1, 1:2 и 1:4. Полученные результаты представлены в таблице 3.

Как следует из таблицы 3, для таких металлов, как Ca, K, Na, Mn, Fe, Cu, Sr, Zn, Ba, Pb результаты прямого определения и результаты, полученные методом внутреннего стандарта, согласуются между собой. Оптимальным методом, учитывающим матричное влияние скандия на определение редкоземельных элементов, является метод внутреннего стандарта

3.4 Оценка метрологических характеристик методики ИСП-МС определения элементов примесей в оксиде скандия

Оценивание показателей точности методики проводили в соответствии с РМГ 61-2003 [17]. Показатели правильности методики анализа оценивали с применением метода добавок.

Качество результатов анализа, полученных в соответствии с разрабатываемой методикой оценивали также с позиций концепции неопределенности [18]. Полученные результаты представлены в таблице 4.

Таблица 3 – Сравнение результатов, полученных методами внутреннего стандарта и добавок при определении элементов-примесей в оксиде скандия

Me	Содержание, масс. %			Me	Содержание, масс. %		
	Прямое определение	Метод внутреннего стандарта	Метод добавок		Прямое определение	Метод внутреннего стандарта	Метод добавок
Na	1,94	1,98	-	Y	$5,48 \cdot 10^{-3}$	$5,06 \cdot 10^{-3}$	$2,80 \cdot 10^{-3}$
Mg	$6,44 \cdot 10^{-3}$	$2,28 \cdot 10^{-2}$	-	La	$4,08 \cdot 10^{-3}$	$3,48 \cdot 10^{-3}$	$2,36 \cdot 10^{-3}$
Al	$0,933 \cdot 10^{-2}$	$1,01 \cdot 10^{-2}$	$0,706 \cdot 10^{-2}$	Ce	$3,64 \cdot 10^{-3}$	$3,03 \cdot 10^{-3}$	$2,02 \cdot 10^{-3}$
K	2,54	3,07	-	Pr	$9,91 \cdot 10^{-3}$	$8,19 \cdot 10^{-3}$	$7,28 \cdot 10^{-4}$
Ca	1,18	1,83	-	Nd	$7,01 \cdot 10^{-3}$	$3,13 \cdot 10^{-3}$	$2,60 \cdot 10^{-3}$
V	$2,50 \cdot 10^{-4}$	-	$7,63 \cdot 10^{-4}$	Sm	$4,54 \cdot 10^{-3}$	$8,28 \cdot 10^{-3}$	$8,60 \cdot 10^{-4}$
Cr	$0,445 \cdot 10^{-3}$	-	$2,34 \cdot 10^{-3}$	Eu	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$1,86 \cdot 10^{-3}$	$3,43 \cdot 10^{-4}$
Mn	$2,98 \cdot 10^{-3}$	$7,71 \cdot 10^{-3}$	$3,90 \cdot 10^{-3}$	Gd	$5,94 \cdot 10^{-4}$	$8,25 \cdot 10^{-4}$	$7,15 \cdot 10^{-4}$
Fe	$6,65 \cdot 10^{-2}$	$8,29 \cdot 10^{-2}$	$6,36 \cdot 10^{-2}$	Tb	$0,88 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-4}$	$2,93 \cdot 10^{-4}$
Co	$3,04 \cdot 10^{-4}$	-	$6,88 \cdot 10^{-4}$	Dy	$7,48 \cdot 10^{-4}$	$9,40 \cdot 10^{-4}$	$8,95 \cdot 10^{-4}$
Cu	$3,75 \cdot 10^{-3}$	$2,66 \cdot 10^{-3}$	$4,74 \cdot 10^{-3}$	Ho	$1,17 \cdot 10^{-4}$	$1,42 \cdot 10^{-4}$	$2,88 \cdot 10^{-4}$
Zn	$3,31 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$2,93 \cdot 10^{-3}$	Er	$4,86 \cdot 10^{-4}$	$6,67 \cdot 10^{-4}$	$8,43 \cdot 10^{-4}$
Sr	$6,54 \cdot 10^{-2}$	$7,47 \cdot 10^{-2}$	$3,39 \cdot 10^{-2}$	Tm	$0,48 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$2,18 \cdot 10^{-4}$
Ba	$3,26 \cdot 10^{-2}$	$2,87 \cdot 10^{-2}$	$1,71 \cdot 10^{-2}$	Yb	$6,79 \cdot 10^{-4}$	$9,82 \cdot 10^{-4}$	$8,78 \cdot 10^{-4}$
Pb	$10,3 \cdot 10^{-3}$	$4,22 \cdot 10^{-3}$	$6,51 \cdot 10^{-3}$	Lu	$9,44 \cdot 10^{-5}$	$8,91 \cdot 10^{-5}$	$33,0 \cdot 10^{-5}$
				Th	0,36	0,27	-

3.5 Разработка методики определения примесей в оксида скандия

Методика определения примесей в оксида скандия методом ИСП-МС включает следующие этапы:

1. Приготовление основного исследуемого раствора.

Растворить навеску ($0,5000 \pm 0,0002$) г исследуемого образца оксида скандия в 15 см^3 концентрированной азотной кислоты при нагревании. Перевести раствор в мерную колбу вместимостью $200,0 \text{ см}^3$ и довести до метки 2,5%-ной азотной кислотой.

2. Приготовление стандартных растворов для получения градиуровочных характеристик ИСП-МС определения металлов.

В мерные колбы поместить аликовотные части стандартных растворов цветных и редкоземельных металлов (например, Multi-element Calibration Standard 1, Multi-element Calibration Standard 2A – Agilent Technologies, США). В каждую колбу добавить по $10,00 \text{ см}^3$ раствора индия (внутренний стандарт) с концентрацией $1,00 \text{ мг/дм}^3$. Довести до метки 2,5%-ной азотной кислотой.

Градиуровочные характеристики построить в координатах $I_{Me}/I_{In} = f(C_{Me}, \text{мкг/дм}^3)$

3. Приготовление растворов для анализа.

Аликовотную часть $2,00 \text{ см}^3$ основного раствора оксида скандия поместить в мерную колбу вместимостью $50,0 \text{ см}^3$, добавить $10,00 \text{ см}^3$ раствора индия (внутренний стандарт) с концентрацией $1,00 \text{ мг/дм}^3$ довести до метки 2,5%-ной азотной кислотой.

4. Подготовка масс-спектрометра к анализу.

Подготовить масс-спектрометр согласно инструкции производителя.

5. Определение элементов-примесей в оксида скандия методом ИСП-МС.

6. Расчёт результатов анализа.

Содержание каждого металла (ω , масс.%) в оксиде скандия рассчитать по формуле:

$$\omega_{Me} = \frac{C_{Me} \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot 10^{-9} \cdot 100\%}{V_3 \cdot m} \cdot \frac{C_{Me} \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot 10^{-7}}{V_3 \cdot m}, \quad (3)$$

где

C_{Me} – концентрация металла, определённая по градиуровочному графику, мкг/дм^3 ;

V_1 – объём исходного раствора оксида скандия, см^3 ;

V_2 – объём мерной колбы, см^3 ;

V_3 – объём аликовотной части раствора, см^3 ;

m – масса навески оксида скандия, г;

10^{-9} – коэффициент пересчёта.

7. Метрологическая обработка результатов анализа.

Таблица 4 – Показатели точности методики (%) масс.) (S_R – стандартное отклонение воспроизводимости; R – предел воспроизводимости; Δ_c – показатель правильности методики анализа; Δ – границы интервала, в котором находится погрешность результатов анализа при доверительной вероятности $P = 0,95$)

Элемент	Содержание, масс.%	Воспроизводимость		Правильность Δ_c	Точность $\pm \Delta$	Расширенная неопределенность $U($
		S_R	R			
Na	2,5	0,79	2,19	0,04	0,15	0,06
Mg	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$8,84 \cdot 10^{-5}$
Al	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$8,8 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$8,68 \cdot 10^{-5}$
K	2,1	0,56	1,56	0,03	0,11	0,08
Ca	1,8	1,49	4,14	0,07	0,29	0,17
V	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$4,22 \cdot 10^{-6}$
Cr	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,06 \cdot 10^{-5}$
Mn	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$6,93 \cdot 10^{-5}$
Fe	$6,4 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	0,01	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$7,85 \cdot 10^{-4}$
Co	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$4,67 \cdot 10^{-5}$
Cu	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$9,7 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$
Zn	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$5,26 \cdot 10^{-5}$
Sr	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	0,11	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$2,95 \cdot 10^{-4}$
Ba	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	0,01	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$8,48 \cdot 10^{-4}$
Pb	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	0,12	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$1,09 \cdot 10^{-3}$
Y	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$5,87 \cdot 10^{-5}$
La	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,55 \cdot 10^{-5}$
Ce	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$9,4 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,11 \cdot 10^{-4}$
Pr	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	0,02	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$6,58 \cdot 10^{-5}$
Nd	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$2,84 \cdot 10^{-5}$
Sm	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$9,03 \cdot 10^{-5}$
Eu	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$8,61 \cdot 10^{-5}$
Gd	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$1,08 \cdot 10^{-4}$
Tb	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$7,38 \cdot 10^{-7}$
Dy	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$9,2 \cdot 10^{-5}$	$5,96 \cdot 10^{-6}$
Ho	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,71 \cdot 10^{-6}$
Er	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$8,4 \cdot 10^{-6}$	$3,31 \cdot 10^{-5}$	$3,63 \cdot 10^{-6}$
Tm	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$9,9 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$7,01 \cdot 10^{-6}$	$8,44 \cdot 10^{-7}$
Yb	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$9,77 \cdot 10^{-5}$	$1,04 \cdot 10^{-5}$
Lu	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$1,33 \cdot 10^{-5}$	$1,29 \cdot 10^{-6}$
Th	0,30	0,09	0,24	$4,3 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,07

4. Заключение

В работе проведены исследования для разработки методики определения элементов-примесей в оксида скандия методом масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой. Перечень определяемых в Sc_2O_3 элементов, расширен по сравнению с ТУ-48-4-417-87 до 31 элемента и включает: Na, K, щелочноземельные металлы, Al, 3d-элементы, Pb, 13 РЗЭ, иттрий, лантан, торий.

Основными факторами, влияющими на точность результатов анализа, получаемых методом ИСП-МС, являются спектральные интерференции и матричный эффект.

Для элементов-примесей, определение которых можно проводить по разным изотопам, были выбраны изотопы с наименьшим спектральным влиянием. При определении V, Cr, Mn, Cu, Gd, Tb, Dy, Yb, Lu оптимальные результаты получены только для рекомендованных

программой масс-спектрометра изотопов. При определении железа следует применять альтернативный изотоп ^{54}Fe .

Установлено что, учет влияния матричного элемента – скандия на определение содержания Cr, Co и Cd следует проводить с помощью метода добавок. Оптимальных результатов при определении остальных 28 элементов можно достичь с помощью метода внутреннего стандарта.

Таким образом, предложены способы минимизации матричного эффекта и спектральных интерференций на определение примесей в оксидах скандия методом ИСП-МС. Разработана и метрологически обоснована методика определения элементов-примесей в оксидах скандия. Разработанная методика может применяться в практике заводских лабораторий металлургических производств.

Список литературы

- 1 Стойкова Е.Е., Порфириева А.В., Евтугин Г.А. Анализ следовых количеств веществ. – Казань: Казанский (Приволжский) федеральный университет, 2010. – 72 с.
- 2 Жерноклеева К.В. Анализ редкоземельных металлов и их оксидов атомно-эмиссионным и масс-спектральным методами с индуктивно-связанной плазмой. Дисс. на соиск. уч. ст. к. т. н. – М., 2011. – 198 с.
- 3 Харитонов П.С., Степанов А.И., Раменчик Г.И., Карманников В.П. Определение примесей редкоземельных элементов в высокочистом оксиде неодима методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2001. – Т.67, №8. – С.18-27.
- 4 Krejčová A., Černohorský T., Pouzar M. Determination of metal impurities in pure hydroxides and salts by inductively coupled plasma optical emission spectrometry // Analytica Chimica Acta. – 2007. – Vol.582, Is.2. – P.208-213.
- 5 Zhang X., Liu J., Yi Y., Liu Y., Li X., Su Y., Lin P. Determination of rare earth impurities in high purity samarium oxide using inductively coupled plasma mass spectrometry after extraction chromatographic separation // International Journal of Mass Spectrometry. – 2007. – Vol. 260, Is.1. – P.57-66.
- 6 Matsumiya H., Kato T., Hiraide M. Ionic liquid-based extraction followed by graphite-furnace atomic absorption spectrometry for the determination of trace heavy metals in high-purity iron metal // Talanta. – 2014. – Vol.119. – P.505-508.
- 7 Пупышев А.А., Эпова Е.Н. Спектральные помехи полиатомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Аналитика и контроль. – 2001. – Т.5, №4. – С.335-369.
- 8 Cao X., Yin M., Wang X. Elimination of the spectral interference from polyatomic ions with rare earth elements in inductively coupled plasma mass spectrometry by combining algebraic correction with chromatographic separation // Spectrochimica Acta, Part B. – 2001. – Vol.56, №4. – P.431-441.
- 9 Палесский С.В. Определение редких и рассеянных элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Дисс. на соиск. уч. ст. к.х.н. – Новосибирск, 2008. – 128 с.
- 10 Прокопчук И., Смирнова Е.В., Балбекина Н.Г. Оценка спектральных помех при атомно-эмиссионном определении некоторых редкоземельных элементов и иттрия в природных объектах // Журнал аналитической химии. – 2000. – Т.55, №4. – С.352-359.
- 11 Nakane K., Uwamino Y., Morikawa H., Tsuge A., Ishizuka T. Determination of trace impurities in high-purity aluminium oxide by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry // Analytica Chimica Acta. – 1998. – Vol.369. – P.79-85.
- 12 Xu Jing, Wang Zhi-Qiang, Li Ming-Lai, Pang Si-Ming, Chen De-Hong, Li Zong-An. Determination of fifteen rare earth elements in Dy-Fe electrolysis dust by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // Metallurgical Analysis. – 2013. – Vol.7. – P.214-224.
- 13 Pedreira W.R., Sarkis J.E.S., Rodrigues C., Tomiyoshi I.A., da Silva Queiroz C.A., Abrao A. Determination of trace amounts of rare earth elements in high pure lanthanum oxide by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry (HR ICP-MS) and high-performance liquid chromatography (HPLC) techniques // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – Vol.344. – P.17-20.
- 14 Аношкина Ю.В. Анализ углеродистых геологических пород методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и атомно-эмиссионной спектрометрии. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Томск. – 2012. – 21 с.
- 15 Лапшин С., Прошенкина О. Современные масс-спектрометры высокого разрешения для прецизионного элементного анализа в индуктивно связанный аргоновой плазме и источнике тлеющего разряда // Аналитика. – 2010. – Т.4, №3. – С.27-36.
- 16 Лейкин А.Ю., Якимович П.В. Системы подавления спектральных интерференций в масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой // Журнал аналитической химии. – 2012. – Т.67, №8. – С.34-42.
- 17 РМГ 61-2003. Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. – Введ. 2005-01-01. – М.: Издательство стандартов, 2005. – 38 с.
- 18 РМГ 43-2001. Государственная система обеспечения единства измерений. Применение «Руководства по выражению неопределенности измерений». – Введ. 2003-07-01. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 20 с.

References

- 1 Stoykova EE, Porfiryeva AV, Evtyugin GA (2010) Analysis of trace amounts of substances [Analiz sledovyh kolichestv veshchestv]. Kazan (Privolzhsky) Federal University, Kazan, Russia. (In Russian)
- 2 Zhernokleeva KV (2011) The analysis of rare earth metals and their oxides, atomic emission and mass spectral techniques inductively coupled plasma [Analiz redkozemel'nyh metallov i ih oksidov atomno-ehmissionnym i mass-spektral'nym metodami s induktivno-svyazannoj plazmoj]. Dissertation for Candidate of Technical Science Degree, Moscow, Russia. (In Russian)
- 3 Haritonov PS, Stepanov AI, Ramendik GI, Karmannikov VP (2001) Factory Laboratory. Diagnosis materials [Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov] 67:8:18-27. (In Russian)
- 4 Krejčová A, Černohorský T, Pouzar M (2007) Anal Chim Acta 582:208-213. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.09.031>
- 5 Zhang X, Liu J, Yi Y, Liu Y, Li X, Su Y, Lin P (2007) Int J Mass Spectrom 260:57-66. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2006.07.003>
- 6 Matsumiyaa H, Katob T, Hiraideb M (2014) Talanta 119:505-508. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.11.057>
- 7 Pupyshev AA, Epova EH (2001) Analytics and Control [Analitika i kontrol] 5:335-369. (In Russian)
- 8 Cao X, Yin M, Wang X (2001) Spectrochim Acta B 56:431-441. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00170-7](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00170-7)
- 9 Palesskij SV (2008) Definition of rare and scattered elements by a mass spectrometry method with the inductive and connected plasma [Opredelenie redkih i rasseyannyh ehlementov metodom mass-spektrometrii s induktivno-svyazannoj plazmoj]. Dissertation for Candidate of Chemical Science Degree, Novosibirsk, Russia. (In Russian)
- 10 Prokopchuk I, Smirnova EV, Balbekina NG (2000) J Anal Chem+ 55:313-320. <https://doi.org/10.1007/BF02757763>
- 11 Nakanea K, Uwaminoa Y, Morikawa H, Tsugea A, Ishizukab T (1998) Anal Chim Acta 369:79-85. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(98\)00240-2](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00240-2)
- 12 Jing X, Zhi-qiang W, Li M, Pang S, Chen D, Li Z (2013) Metallurgical Analysis 7:214-224.
- 13 Pedreira WR, Sarkis JES, Rodrigues C, Tomiyoshi IA, Queiroz S, Abrao A (2002) J Alloy Compd 344:17-20. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00297-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00297-9)
- 14 Anoshkina YUV (2012) The analysis of carbonaceous geological breeds by mass spectrometry methods with the inductive and connected plasma and nuclear and issue spectrometry [Analiz uglerodistyh geologicheskikh porod metodami mass-spektrometrii s induktivno-svyazannoj plazmoj i atomno-ehmissionnoj spektrometrii]. Dissertation for Candidate of Chemical Science Degree, Tomsk, Russia. (In Russian)
- 15 Lapshin S, Proshenkina O (2010) Analytics [Analitika] 4:3:27-36. (In Rusian)
- 16 Lejkin AYU., YAkimovich PV (2012) J Anal Chem+ 67:8:677-686. <https://doi.org/10.1134/S1061934812080047>
- 17 (2005) RMG 61-2003. Recommendations on interstate standardization. State system for ensuring the uniformity of measurements. Accuracy, trueness and precision measures of the procedures for quantitative chemical analysis. Methods of determination [Rekomendacii po mezhgosudarstvennoj standartizacii. Gosudarstvennaya sistema obespecheniya edinstva izmerenij. Pokazateli tochnosti, pravil'nosti, precizionnosti metodik kolichestvennogo himicheskogo analiza. Metody ocenki]. Publishing House of Standards, Moscow, Russia. (In Russian)
- 18 (2003) RMG 43-2001. Recommendations on interstate standardization. The use of «Guide to the Expression of Uncertainty of Measurement» [Gosudarstvennaya sistema obespecheniya edinstva izmerenij. Primenenie «Rukovodstva po vyrazheniyu neopredelennosti izmerenij»]. Publishing House of Standards, Moscow, Russia. (In Russian)

МАЗМҰНЫ – СОДЕРЖАНИЕ

<i>Конуспаев С.Р., Касенова Б.А., Ахатова З.С., Нурбаева Р.К.</i>	
Щелочной гидролиз шерстного жира (ланолина) в среде протонных и апротонных растворителей	4-9
<i>Құрманғажы Г., Тәжібаева С.М., Мұсабеков Қ.Б., Жақыпбаев Б.Е.</i>	
Метилен көгінің магнетит-опока композитінің бетіндегі адсорбциясының параметрлері	10-15
<i>Tulegenov A.S., Kenzhaliyev B.K., Seilkhanova Zh.K., Sartayeva M.M.</i>	
Mass distribution descriptors in modelling of sorption properties.....	16-23
<i>Злобина Е.В., Усманова Д.С.</i>	
Определение примесей цветных и редкоземельных металлов в оксиде скандия методом масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой.....	24-32

CONTENTS

Konuspayev S.R., Kassenova B.A., Akhatova Z.S., Nurbayeva R.K.

Alkaline hydrolysis of wool fat (lanolin) in a medium of proton and aprotic solvents 4-9

Kurmangazhi G., Tazhibayeva S.M., Musabekov K.B., Zhakipbayev B.E.

Parameters of adsorption of methylene blue on the magnetite-flask composite surface 10-15

Tulegenov A.S., Kenzhaliyev B.K., Seilkhanova Zh.K., Sartayeva M.M.

Mass distribution descriptors in modelling of sorption properties 16-23

Zlobina E.V., Usmanova D.S.

Determination of non-ferrous and rare earth metals impurities in scandium oxide

by inductively coupled plasma mass spectrometry 24-32