

ISSN 1563-0331
ИНДЕКС 75879; 25879

ӘЛ-ФАРАБИ атындағы ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

ҚазҰУ ХАБАРШЫСЫ

ХИМИЯ СЕРИЯСЫ

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени АЛЬ-ФАРАБИ

ВЕСТНИК КазНУ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

CHEMICAL BULLETIN

OF KAZAKH NATIONAL UNIVERSITY

№ 2(89)

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@cftma.kz

ЗАМЕСТИТЕЛЬ НАУЧНОГО РЕДАКТОРА

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

ОТВЕТСТВЕННЫЕ СЕКРЕТАРИ

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

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

НАУЧНЫЕ РЕДАКТОРЫ

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

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

Шмаков Сергей Николаевич
кандидат химических наук
Университет Коннектикута, США

Koziel Jacek
PhD, профессор
Университет штата Айова, США

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

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

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

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

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

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

**ВЕСТНИК КАЗНУ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ**

№ 2(89)

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

ИБ №12230

Подписано в печать 30.16.2018. Формат 60x84 1/8.
Объем 8.08 п. л. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Заказ №5648. 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 университеті».

© КазНУ им. аль-Фараби, 2018

ИБ №12230

Басуға 30.06.2018 жылы қол қойылды.
Пішімі 60x84 1/8. Көлемі 8.08 б.т. Офсетті қағаз. Сандық басылыс.
Тапсырыс №5648. Таралымы 29 дана. Бағасы келісімді.
Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің
«Қазақ университеті» баспа үйі.
050040, Алматы қ., әл-Фараби даңғылы, 71.
«Қазақ университеті» баспа үйінің баспаханасында басылды.

© Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, 2018

Quantification of transformation products of unsymmetrical dimethylhydrazine in aqueous extracts from soil based on vacuum-assisted headspace solid-phase microextraction

Orazbayeva D.*, Kenesov B.,
Zhakupbekova A.

Center of Physical Chemical Methods of
Research and Analysis,
al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan
*E-mail: orazbayeva@cfhna.kz

Quantification of transformation products of unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH) in soil requires tedious, time- and labor-consuming sample preparation. The simple and fast method for quantification of transformation products of UDMH in aqueous extracts from soil using vacuum-assisted headspace solid-phase microextraction (Vac-HSSPME) was optimized in this work. The method is based on extraction of analytes from soil with water followed by Vac-HSSPME of the obtained aqueous extracts, and gas chromatography-mass spectrometry analysis. The target transformation products were: pyrazine, 1-methyl-1*H*-pyrazole, *N*-nitrosodimethylamine, *N,N*-dimethylformamide, 1-methyl-1*H*-1,2,4-triazole, 1-methyl-imidazole and 1*H*-pyrazole. The effect of a sample pH on responses of target analytes was studied. It was negligible, and no pH adjustment was recommended before a subsequent extraction. The water amount was optimized to provide the best combination of analytes responses and their precision. Extraction by adding 7.00 mL of water to 2.0 g of soil ensured linear dependence of responses of the analytes on their concentrations in soil. The optimized method provided detection limits of target analytes in soil in the range from 0.2 to 9 ng/g. The spike recoveries obtained for model samples were in the range 90-103%. The developed method can be recommended for application in laboratories conducting routine analyses of soil samples potentially contaminated by rocket fuel residuals.

Keywords: solid-phase microextraction; vacuum-assisted headspace solid-phase microextraction; transformation products; unsymmetrical dimethylhydrazine; soil analysis.

Определение продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в водных экстрактах из почвы на основе вакуумной парофазной твердофазной микроэкстракции

Оразбаева Д.С.*, Кенесов Б.Н.,
Жакупбекова А.А.

Центр физико-химических методов
исследования и анализа,
Казахский национальный университет им.
аль-Фараби, Алматы, Казахстан
*E-mail: orazbayeva@cfhna.kz

Определение продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина (НДМГ) в почве требует сложной, время- и трудозатратной пробоподготовки. В настоящей работе была оптимизирована простая и быстрая методика количественного определения продуктов трансформации НДМГ в водных экстрактах из почвы с использованием вакуумной парофазной твердофазной микроэкстракции (Вак-ПТФМЭ). Методика основана на экстракции аналитов из почвы водой с последующим анализом полученных водных экстрактов при помощи Вак-ПТФМЭ и газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Целевыми продуктами трансформации были: пиразин, 1-метил-1*H*-пиразол, *N*-нитрозодиметиламин, *N,N*-диметилформамид, 1-метил-1*H*-1,2,4-триазол, 1-метил-имидазол и 1*H*-пиразол. Исследовано влияние pH образца на отклики целевых аналитов. Установлено, что влияние pH незначительно и рекомендовано проводить экстракцию без модификации pH. Оптимизировано количество растворителя (воды) для обеспечения наилучшего сочетания интенсивности и прецизионности откликов аналитов. Экстракция 7,00 мл воды из 2,0 г почвы позволяет получать линейные зависимости откликов аналитов от их концентраций в почве. Оптимизированная методика обеспечивает пределы обнаружения целевых аналитов в почве в диапазоне от 0,2 до 9 нг/г. Степени обнаружения аналитов в модельных образцах методом введено-найденно варьировались в диапазоне 90-103%. Разработанная методика может быть рекомендована для применения в лабораториях, проводящих рутинный анализ образцов почвы, потенциально загрязненных остатками ракетного топлива.

Ключевые слова: твердофазная микроэкстракция; вакуумная твердофазная микроэкстракция; продукты трансформации; несимметричный диметилгидразин; анализ почвы.

Вакуумды бу фазалы қатты фазалы микроэкстракцияның негізінде топырақтың су сығындыларында симметриялық емес диметилгидразиннің трансформациясы өнімдерін сандық анықтау

Оразбаева Д.С.*, Кенесов Б.Н.,
Жакупбекова А.А.

Физика-химиялық зерттеу әдістері
орталығы, әл-Фараби атындағы Қазақ
ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан
*E-mail: orazbayeva@cfhna.kz

Симметриялық емес диметилгидразиннің (СЕДМГ) трансформациясы өнімдерін топырақта сандық анықтау уақыт пен және еңбекті көп қажетсінетін сынама дайындауды қажет етеді. Осы жұмыста вакуумды бу фазалы қатты фазалы микроэкстракцияның (Вак-БҚФМЭ) қолдануымен топырақтың су сығындыларында СЕДМГ трансформациясы өнімдерін сандық анықтаудың қарапайым және тез әдістемесі оңтайландырылды. Әдістеме судың қолдануымен сұйық экстракциясы жүргізу, және алынған су сығындыларын Вак-БҚФМЭ мен газды хроматографиясы-масс-спектрометрия арқылы талдауға негізделеді. Мақсатты трансформация өнімдері: пиразин, 1-метил-1*H*-пиразол, *N*-нитрозодиметиламин, *N,N*-диметилформамид, 1-метил-1*H*-1,2,4-триазол, 1-метил-имидазол және 1*H*-пиразол. pH әсерінің шамалы емес екендігі анықталды және pH өзгеріссіз экстракцияны жүргізу ұсынылды. Еріткіштің (судың) мөлшері аналиттердің жауаптарының және олардың дәлдіктерінің үздік комбинациясын қамтамасыз ету үшін оңтайландырылды. 7 мл судың 2 мл топырақтан экстракциясы аналит жауаптарының олардың топырақтағы концентрацияларынан сызықтық тәуелділіктерін алуға мүмкіндік береді. Оңтайландырылған әдістеме топырақта мақсатты аналиттерді 0,2-9 нг/г аралығында анықтау шектерің көрсетті. Модельдік сынамалардағы енгізілді-табылды әдісі арқылы анықтаудың дәлдіктері 90-103% аралығында болды. Дайындалған әдістеме зымыран отыны қалдықтарымен ластануы ықтимал топырақ сынамаларының талдауын күнделікті жүргізетін зертханаларда қолдану үшін ұсынылуы мүмкін.

Түйін сөздер: қатты фазалы микроэкстракция; вакуумды қатты фазалы микроэкстракция; трансформациясы өнімдері; симметриялық емес диметилгидразин; топырақты талдау.



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

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



<http://doi.org/10.15328/cb1014>

Quantification of transformation products of unsymmetrical dimethylhydrazine in aqueous extracts from soil based on vacuum-assisted headspace solid-phase microextraction

Orazbayeva D.*, Kenessov B., Zhakupbekova A.

Center of Physical Chemical Methods of Research and Analysis,
al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

*E-mail: orazbayeva@cfhma.kz

1. Introduction

Contamination of environmental objects with highly toxic rocket fuel unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH) is one of the major and the most priority environmental problems in Kazakhstan. Every launch of space vehicles results in environmental pollution due to a landing of rocket parts containing residual fuel (<2 t) on soil and water surfaces. Accidents during transportation or launches of rockets can result in a release of much greater amounts of the fuel [1]. UDMH released into the environment undergoes oxidative decomposition with formation of numerous transformation products (TPs), some of which possess carcinogenic, mutagenic and teratogenic properties [1-3]. The most stable transformation products of UDMH are triazoles, nitrosoamines, pyrazoles, tetrazoles, imidazoles and pyrazines [4-6].

The majority of methods for quantification of UDMH and its transformation products in soil samples require continuous time- and labor-consuming sample preparation involving organic solvent extraction (Table 1). The headspace solid-phase microextraction (HSSPME) was successfully applied for quantification of UDMH transformation products in soil [7,8]. However, the HSSPME methods require complicated calibration approaches to achieve the acceptable accuracy of quantification. Recently, the vacuum-assisted HSSPME (Vac-HSSPME) method was proposed for quantification of transformation products of UDMH in water [9]. Compared to the method based on the regular HSSPME [8], the Vac-HSSPME provided 9-17-fold increase in extraction effectiveness of target analytes at shorter extraction times (30 min vs 60 min) and detection limits 0.5-100 ng/L. Matrix effect during Vac-HSSPME can be effectively

controlled using multiple extractions from a single sample vial [9]. The similar approach based on Vac-HSSPME cannot be used for soil because it is technically impossible to introduce soil aliquot into an evacuated vial as it is conducted for water. In this study, we propose to conduct the Vac-HSSPME from soil aqueous extracts (Figure 1). Relatively high polarity ($\log K_{ow}$ values in the range from -1.70 to 0.26) and water solubility values of target analytes make them suitable for pre-extraction with water followed by HSSPME.

The aim of this work was to optimize the Vac-HSSPME method developed for aqueous samples to soil analysis. The target transformation products were pyrazine (PAn), 1-methyl-1H-pyrazole (MPA), *N*-nitrosodimethylamine (NDMA), *N,N*-dimethylformamide (DMF), 1-methyl-1H-1,2,4-triazole (MTA), 1-methyl-imidazole (MIA), and 1H-pyrazole (PAI). During the optimization step, the effects of water pH and solvent volume on the intensity and precision of analytes' responses were studied. The analytical performance of the method was determined.

2. Experimental

2.1 Reagents and materials

The list of reagents (transformation products of UDMH) and their properties are given in the Table 2. The stock and standard solutions were prepared in distilled water.

Mininert® valves (Restek, USA) were modified to fit the 6 × 9 mm cylindrical Thermogreen® LB-1 septum with half-hole (Supelco, USA) by drilling a 5-mm i.d. hole in it [17].

2.2 Samples

Clay and sandy soils collected in Almaty, Kazakhstan were used for preparation of model and standard samples. Before

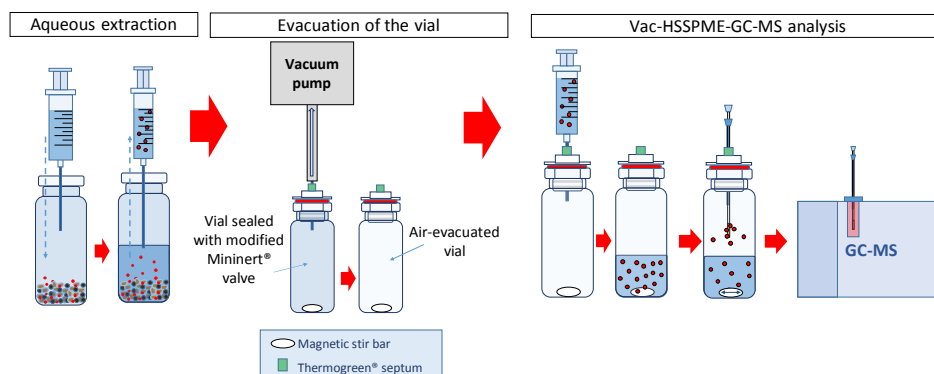


Figure 1 – Proposed scheme for the determination of UDMH TPs in soil using aqueous extraction, Vac-HSSPME and GC-MS

Table 1 – Comparison of the methods used for quantification of UDMH transformation products in soil samples

Sample preparation method	Analytical instrument	Analyte(s)	Detection limit (ng/g)	Reference
Steam distillation from a strongly alkaline medium, trapping into the acetonitrile solution of sulphuric acid	Hydrophilic interaction liquid chromatography (HILIC), HPLC-DAD	UDMH MH Hy	2 3 1	[10]
HSSPME	GC-MS	MTA	24-1000	[7]
Continuous periodic extraction with methanol for FDMH; extraction using buffer solutions for MTA	HPLC-MS	FDMH MTA	4 15	[11]
Extraction using acetone or methylene chloride	GC-MS	MTA	5	[12]
Soxhlet extraction with methanol	GC-MS	MTA FDMH	20 20	[13]
Distillation from the water-soil slurry in the presence of NaOH	HPLC with amperometric detection	UDMH FDMH	50 30	[14]
Extraction using 0.1M HCl during 24 h with periodic shaking, centrifugation	HPLC-MS/MS	MTA DMF NDMA	4 4 22	[15]
HSSPME	GC-MS	18 analytes including MTA DMF NDMA	14 12 1	[16]

Note: MH = methylhydrazine; Hy = hydrazine; DAD = diode-array detection.

experiments, the soil was washed with water and cleaned from possible analyte residues and water by heating in a drying furnace at 200°C for 6 h.

2.3 Parameters of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis

Analyses were conducted using 7890A/5975C system (Agilent, USA) equipped with MPS2 (Gerstel, Germany)

autosampler. Desorption of analytes from the SPME fibers into a GC inlet was conducted in a splitless mode for 5 min at 240°C. Separation was conducted using a polar 60 m x 0.25 mm DB-WAXetr (Agilent, USA) column with a 0.50 µm film thickness at the constant helium (>99.995%, Orenburg-Tehgas, Russia) flow 1.0 mL/min. The temperature program of the oven started from 80°C (held for 5 min) and heated with the rate 10°C/min

to 240°C (held for 2 min). The temperatures of the MS ion source, quadrupole and interface were 230, 150 and 240°C, respectively. Detection was conducted using the electron impact ionization at 70 eV in the selected ion monitoring (SIM) mode. The MS program used for the detection of the UDMH transformation products in the SIM mode is provided in Table 3.

2.4 Methodology of experiments

2.4.1 Headspace solid-phase microextraction (HSSPME) procedure

5.00 mL of an aqueous sample were introduced into a 20-mL screw-top headspace vials (HTA, Italy) and spiked with a standard solution of analytes. The sample vials were incubated in the agitator of MPS2 autosampler at 50°C and 250 rpm for 10 min. The automated HSSPME was conducted for 30 min at 50°C using Car/PDMS fiber coating.

2.4.2 Study of the effect of pH of water on responses of analytes

This set of experiments was conducted using aqueous samples prepared from distilled water spiked with PAn and MPA at 100 µg/L, NDMA and DMF at 200 µg/L, and MTA, MIA, PAI at 600 µg/L. 5.00 mL of aqueous samples were introduced into 20-mL screw-top vials and salted-out with 1.75 g of sodium chloride. Before extraction, pH of aqueous samples was adjusted to pH₁ = 4, pH₂ = 7, and pH₃ = 10 using hydrochloric acid or sodium hydroxide solutions, respectively. HSSPME was conducted as described in the Section 2.4.1. The experiment was conducted in three replicates.

2.4.3 Aqueous extraction procedure

For Vac-HSSPME analysis, the soil samples were extracted with water. A preset water volume was added to a 20-mL crimp-top vial containing a soil sample aliquot. Vials were sealed with PTFE/silicone septa and aluminum caps, and agitated at 50°C and 250 rpm for 15 min. After agitation, the extracts were manually shaken for 2 min and left to settle for 15 min. The aqueous phase was sampled from unsealed vials using 5-mL gas-tight syringe (Bioject, China) through the 0.22 µm polyethersulfone disposable syringe filters (Jin Teng, China).

2.4.4 Study of the effect of water volume on HSSPME responses of analytes from aqueous extracts

Clay soil samples (m = 5.00 g) were weighed in 20-mL crimp-top headspace vials and spiked with PAn at 6.2 ng/g, MPA — at 9.8 ng/g, NDMA and DMF — at 25 ng/g, MTA — at 55 ng/g, MIA — at 75 ng/g, and PAI — at 40 ng/g. Different volumes (8, 10, 12, and 15 mL) of distilled water were added to the samples. These solvent volumes were selected in order to provide sufficient liquid phase amount for subsequent Vac-HSSPME analysis (5.0 mL). The vials with aqueous extracts were sealed with PTFE/silicone septa and aluminum caps, and agitated at 50°C and 250 rpm for 15 min. After agitation, water extracts were manually shaken for 2 min, and left to settle for 15 min. After extraction, 5.0 mL of liquid phase were sampled into 20-mL screw-top vials using 5-mL gas-tight syringe through the syringe filters. The HSSPME from liquid samples was conducted as described in the Section 2.4.1. The experiment was conducted in three replicates.

Table 2 – The list of studied compounds and their physicochemical properties

Compound	CAS No.	Molecular weight (g/mol)	K _H (atm m ³ /mol)	log K _{ow}	Boiling point (°C)
Pyrazine (≥99.0%, Meryer, China)	00290-37-9	80.1	2.92·10 ⁻⁶	-0.26	115
1-Methyl-1H-pyrazole (≥98.0%, Meryer, China)	00930-36-9	82.1	7.88·10 ⁻⁵	0.23	127
N-Nitrosodimethylamine (≥99.5%, Supelco, USA)	00062-75-9	74.1	1.82·10 ⁻⁶	-0.57	154
N,N-Dimethylformamide (≥99.8%, Lab-Scan, Poland)	00068-12-2	73.1	7.39·10 ⁻⁸	-1.01	153
1-Methyl-1H-1,2,4-triazole (≥98.0%, Meryer, China)	06086-21-1	83.1	3.26·10 ⁻⁵	-0.21	187
1-Methyl-1H-imidazole (≥99.0%, Meryer, China)	00616-47-7	82.1	8.01·10 ⁻⁵	-0.06	196
1H-Pyrazole (≥99.0%, Meryer, China)	00288-13-1	68.1	3.69·10 ⁻⁶	0.26	187

Note: CFC 'Arktika' – Core Facility Center "Arktika" of M.V. Lomonosov Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

Table 3 – MS detection program for the UDMH transformation products in the SIM mode

Analyte	Retention time (min)	m/z of quantification ion (dwell 100 ms)	m/z of confirmation ion (dwell 100 ms)	Group	Start time (min)
PAn	11.74	80	53	1	10.0
MPA	12.44	82	81		
NDMA	13.66	74	42	2	13.0
DMF	14.02	73	44		
MTA	17.58	83	56	3	16.0
MIA	19.13	82	81	4	18.6
PAI	20.23	68	41		

2.4.5 Vac-HSSPME procedure

NaCl ($m = 1.75$ g) and a 10×6 mm PTFE-coated magnetic stir bar (Isolab, Germany) were placed into a 20-mL crimp headspace vial and sealed with a modified Mininert® valve. The vial was evacuated for 120 s using a low-cost rotary vane pump (Russia). Aqueous extract from soil ($V = 5.0$ mL) was introduced into the air-evacuated vial and placed into the in-house made heater block for the magnetic stirrer PE-6100 (Ecros, Russia) with temperature control provided by the REX-C100 (Japan) temperature controller and type K thermocouple 5TC-GG-K-20-36 (Omega, USA) [9]. The samples were extracted for 30 min after 10-min incubation at 50°C and 1500 rpm stirring speed (maximum stirring rate according to the manufacturer's specifications) using $85\text{-}\mu\text{m}$ Car/PDMS fiber.

2.4.6 Validation of the optimized method

This set of experiments was conducted on sand samples. For response calibration, five standard samples were prepared by spiking 2.0 g of sand with standard solutions of target analytes in water for obtaining soil concentrations of PAn 1.9-31 ng/g, MPA 3.1-49 ng/g, NDMA 8.0-128 ng/g, DMF 7.7-123 ng/g, MTA 17-278 ng/g, MIA 13-213 ng/g, PAI 23-375 ng/g. Aqueous extraction was conducted as described in the Section 2.4.3 by adding 7.0 mL of distilled water to the soil sample. Calibration slopes and their standard deviations were determined by the least squares method using LINEST function of MS Excel. Recoveries were determined by analyzing two model samples with known concentrations of analytes prepared from sand. All experiments were conducted in three replicates.

3. Results and Discussion

3.1 Effect of pH of water on responses of analytes

The target analytes are mostly weak bases, which can be used to facilitate the effectiveness of HSSPME extraction by adjusting the pH of the samples of water and aqueous extracts from soil. However, any change of pH of the sample can result in a degradation of UDMH and some of its transformation products with the loss in the method accuracy and precision [18,19].

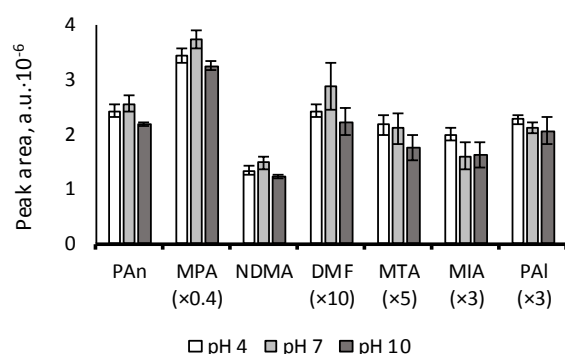


Figure 2 – Effect of water pH on responses of target UDMH transformation products by HSSPME (extraction temperature 50°C , extraction time 30 min, SPME fiber Car/PDMS, sample volume 5 mL)

For most target analytes, the effect of pH on HSSPME responses was negligible (Figure 2). The responses of most target analytes were similar at all pH values studied in this work ($\text{pH}_1 = 4$, $\text{pH}_2 = 7$, $\text{pH}_3 = 10$) – the differences were below 25%. Similar insignificant effect of pH was previously found for HSSPME of nitrosamines [20]. Since the effect of pH on responses of analytes was found to be negligible, it is optimal to conduct extraction without adjusting pH of aqueous extracts.

3.2 Effect of extractant volume of responses of analytes from soil aqueous extracts

The decrease of the responses of most target analytes was observed with the increase of solvent amount from 8 to 10, 12 and 15 mL (Figure 3). The decrease of the responses of analytes can be explained by dilution of the aqueous extracts when larger solvent amounts were used. However, when soil comes in contact with water, more complex chemical processes take place, too. The addition of water to soil samples leads to the precipitation of calcium and magnesium bicarbonates even from un-saturated solutions and non-calcareous soils [21] and co-precipitation of other diluted species [22].

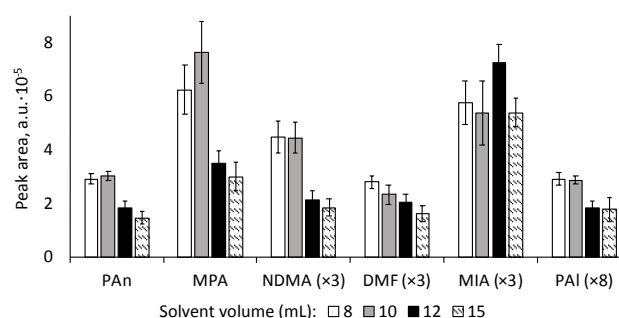


Figure 3 – Effect of solvent (water) volume on Vac-HSSPME responses of analytes from water extracts from soil samples

When using a 5.00-g sample of soil with 10 mL of water, the increase of responses was virtually not observed at the increase of analytes' concentration, which is required for their quantification. This can be explained by co-precipitation of UDMH TPs at the solid particles available in the mixture after extraction. The effect of co-precipitation can be suppressed by dilution of the soil aqueous solutions with water. For PAn, MPA, and MIA, the increase of responses was observed when increasing the solvent volume up to 12 mL. The more efficient suppression of the co-precipitation, which can be required for other soils, is also possible by using lower mass of soil aliquot and even greater volume of water. In this case, however, detection limits will be increased. Since the sensitivity of the Vac-HSSPME method used in this study allows using lower masses of soil samples, further experiments were conducted on soil samples weighing 2.0 g and water volume 7.00 mL. This sample-to-solvent ratio provided linear calibration plots for sandy soils with low detection limits of target analytes. However, when analyzing clay or other highly dispersed soil

samples, the use of larger solvent volumes is required to obtain linear calibration plots.

3.3 Quantification of analytes in soil using Vac-HSSPME

For the studied concentration range, calibration plots with R^2 values in the range from 0.991 to 0.998 were obtained (Table 4). The RSDs of the slopes of the obtained calibration plots were below 5% for all target analytes. The method provides good sensitivity with LODs ranging from 0.2 to 9 ng/g. The lowest LOD values were obtained for PAn and MPA, which can be explained by their high extraction effectiveness (9.9 and 27%, respectively [9]) provided by Vac-HSSPME from water samples. The method allows to detect an order of magnitude lower concentrations of NDMA compared to the method based on 24-h continuous extraction using 0.1M HCl [15]. For DMF and MTA, comparable detection limits were observed. The detection limits of the proposed method are close to the ones

reported for the method of quantification of UDMH TPs using HSSPME from soil and internal standard calibration using deuterated MTA [16]. However, the method based on Vac-HSSPME does not require internal standard or standard addition calibrations for matrix effect control because of the preliminary solvent extraction of analytes from soil.

The highest slope values of “response – spiked concentration” calibration plots were obtained for PAn and MPA having the highest responses from water samples, too. This could indicate that extraction effectiveness by Vac-HSSPME from soil aqueous extracts mostly depend on transfer of analytes from liquid sample to the headspace. The recoveries of analytes from spiked sand samples were 90-103% (Table 5) with RSD of responses in recovery spike samples 0.9-7.7%, which proves the great accuracy of the developed method.

Table 4 – Analytical performance of Vac-HSSPME for aqueous extracts from soil

Compound	Studied linear range (ng/g)	R^2	Slope	RSD of slope (%)	LOD (ng/g)	LOQ (ng/g)
PAn	1.9-31	0.997	78298	2.7	0.3	1.1
MPA	3.1-49	0.994	196981	4.0	0.2	0.7
NDMA	8.0-128	0.997	8393	2.9	1.8	6
DMF	7.7-123	0.991	7994	4.8	4	13
MTA	17-278	0.994	4695	3.7	9	31
MIA	13-213	0.998	1631	2.4	4	13
PAI	23-375	0.998	6344	2.3	2	6

Note: The LODs and LOQs were calculated as concentrations providing 3:1 and 10:1 signal-to-noise (S/N) ratios, respectively. S/N ratios were measured in calibration standards prepared in sand with lowest concentration of each analyte.

Table 5 – Spike recoveries using the developed method based on Vac-HSSPME (95% confidence intervals for three replicate measurements)

Analyte	Spiked (ng/g)	Measured (ng/g)	Recovery (%)
PAn	15.5	14.2±0.2	91±2
MPA	25	24±3	99±11
NDMA	64	57±5	90±8
DMF	61	59±8	96±14
MTA	139	139±19	100±13
MIA	107	109±11	103±10
PAI	188	175±21	93±12

4. Conclusions

Thus, the new fast and simple method for the quantification of transformation products of rocket fuel unsymmetrical dimethylhydrazine in soil has been developed using vacuum-assisted headspace solid-phase microextraction of aqueous

extracts from samples followed by gas chromatography-mass spectrometry analysis. The pH 4, 7, and 10 provided similar responses of target UDMH TPs present in water using HSSPME-GC-MS from aqueous solutions. Hence, pH adjustment of aqueous extracts is not required before extraction. The soil/water ratio has the great effect on responses of UDMH TPs from

soil aqueous extracts. To provide better accuracy and precision, the lower soil/water ratios should be used. In this study, 2.0 g of soil extracted by 7.00 mL of water provided linear calibration plots with coefficients of determination ranging from 0.991 to 0.998. When using larger soil samples, problems with calibration were observed.

The developed method provides detection limits of target analytes in the range from 0.2 to 9 ng/g. The detection limits were comparable to or lower than those obtained for MTA, DMF, and NDMA using Soxhlet extraction with methanol [13], or extraction using 0.1 M HCl during 24 h with periodic shaking and centrifugation [15]. The developed method represents a simpler and faster alternative to the method based on HSSPME [16] because it does not require matrix effect control using

internal standard and standard addition calibrations. If matrix effect is observed, it can be controlled using a simpler approach based on multiple Vac-HSSPME [9]. The developed method can be recommended for application in laboratories conducting routine analyses of soil samples potentially contaminated by rocket fuel residuals.

Acknowledgements

This work was conducted under the project AP05133158 "Development of analytical methods, materials and equipment for cost-efficient "green" environmental monitoring", and Ph.D. project of Dina Orazbayeva both funded by the Ministry of Education and Science of Kazakhstan.

References (GOST)

- 1 Carlsen L., Kenesova O.A., Batyrbekova S.E. A preliminary assessment of the potential environmental and human health impact of unsymmetrical dimethylhydrazine as a result of space activities // *Chemosphere*. – 2007. – Vol.67, Is.6. – P.1108-1116.
- 2 Carlsen L., Kenessov B.N., Batyrbekova S.Y., Kolumbaeva S.Z., Shalakhmetova T.M. Assessment of the mutagenic effect of 1,1-dimethylhydrazine // *Environmental Toxicology and Pharmacology*. – 2009. – Vol.28, Is.3. – P.448-452.
- 3 Carlsen L., Kenessov B.N., Batyrbekova S.Y. A QSAR/QSTR study on the human health impact of the rocket fuel 1,1-dimethylhydrazine and its transformation products // *Environmental Toxicology and Pharmacology*. – 2009. – Vol.27, Is.3. – P.415-423.
- 4 Kenessov B.N., Koziel J.A., Grotenhuis T., Carlsen L. Screening of transformation products in soils contaminated with unsymmetrical dimethylhydrazine using headspace SPME and GC-MS // *Analytica Chimica Acta*. – 2010. – Vol.674, Is.1. – P.32-39.
- 5 Ul'yanovskii N.V., Kosyakov D.S., Pikovskoi I.I., Khabarov Y.G. Characterisation of oxidation products of 1,1-dimethylhydrazine by high-resolution orbitrap mass spectrometry // *Chemosphere*. – 2017. – Vol.174. – P.66-75.
- 6 Kenessov B., Alimzhanova M., Sailaukhanuly Y., Baimatova N., Abilev M., Batyrbekova S., Carlsen L., Tulegenov A., Naurzybayev M. Transformation products of 1,1-dimethylhydrazine and their distribution in soils of fall places of rocket carriers in Central Kazakhstan // *Science of the Total Environment*. – 2012. – Vol.427-428. – P. 78-85.
- 7 Yegemova S., Bakaikina N.V., Kenessov B., Koziel J.A., Naurzybayev M. Determination of 1-methyl-1H-1,2,4-triazole in soils contaminated by rocket fuel using solid-phase microextraction, isotope dilution and gas chromatography–mass spectrometry // *Talanta*. – 2015. – Vol.143. – P.226-233.
- 8 Bakaikina N.V., Kenessov B., Ul'yanovskii N.V., Kosyakov D.S., Pokryshkin S.A., Derbissalin M., Zhubatov Z.K. Quantification of transformation products of unsymmetrical dimethylhydrazine in water using SPME and GC-MS // *Chromatographia*. – 2017. – Vol.80, Is.6. – P.931-940.
- 9 Orazbayeva D., Kenessov B., Psillakis E., Nassyrova D., Bektassov M. Determination of transformation products of unsymmetrical dimethylhydrazine in water using vacuum-assisted headspace solid-phase microextraction // *Journal of Chromatography A*. – 2018. – Vol.1555. – P.30-36.
- 10 Kosyakov D.S., Pikovskoi I.I., Ul'yanovskii N.V., Kozhevnikov A.Y. Direct determination of hydrazine, methylhydrazine, and 1,1-dimethylhydrazine by zwitterionic hydrophilic interaction liquid chromatography with amperometric detection // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. – 2017. – Vol.97, Is.4. – P.313-329.
- 11 Rodin I.A., Anan'eva I.A., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Determination of the products of the oxidative transformation of unsymmetrical dimethylhydrazine in soils by liquid chromatography/mass spectrometry // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2010. – Vol. 65, Is. 13. – P.1405-1410.
- 12 Kenessov B., Batyrbekova S., Naurzybayev M., Bekbassov T., Alimzhanova M., Carlsen L. GC-MS determination of 1-methyl-1H-1,2,4-triazole in soils affected by rocket fuel spills in Central Kazakhstan // *Chromatographia*. – 2008. – Vol.67, Is.5-6. – P.421-424.
- 13 Smirnov R.S., Rodin I.A., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Determination of the products of the transformation of unsymmetrical dimethylhydrazine in soils using chromatography/mass spectrometry // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2010. – Vol.65, Is.12. – P.1266-1272.
- 14 Smolenkov A.D., Smirnov R.S., Rodin I.A., Tataurova O.G., Shpigun O.A. Effect of sample preparation conditions on the determination of the total concentrations of unsymmetrical dimethylhydrazine in soils // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2012. – Vol.67, Is.1. – P.6-13.
- 15 Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V., Bogolitsyn K.G., Shpigun O.A. Simultaneous determination of 1,1-dimethylhydrazine and products

of its oxidative transformations by liquid chromatography–tandem mass spectrometry // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. – 2014. – Vol.94. – P.1254-1263.

16 Bakaikina N.V., Kenessov B., Ul'yanovskii N.V., Kosyakov D.S. Quantification of transformation products of rocket fuel unsymmetrical dimethylhydrazine in soils using SPME and GC-MS // *Talanta*. – 2018. – Vol.184. – P. 332-337.

17 Trujillo-Rodríguez M.J., Pino V., Psillakis E., Anderson J.L., Ayala J.H., Yiantzi E., Afonso A.M. Vacuum-assisted headspace-solid phase microextraction for determining volatile free fatty acids and phenols. Investigations on the effect of pressure on competitive adsorption phenomena in a multicomponent system // *Analytica Chimica Acta*. – 2017. – Vol.962. – P.41-51.

18 Liang M., Li W., Qi Q., Zeng P., Zhou Y., Zheng Y., Wu M., Ni H. Catalyst for the degradation of 1,1-dimethylhydrazine and its by-product N-nitrosodimethylamine in propellant wastewater // *RSC Advances*. – 2016. – Vol.6, Is.7. – P.5677-5687.

19 Mitch W.A., Sedlak D.L. Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from dimethylamine during chlorination // *Environmental Science & Technology*. – 2002. – Vol.36, Is.4. – P.588-595.

20 Llop A., Borrull F., Pocurull E. Fully automated determination of N-nitrosamines in environmental waters by headspace solid-phase microextraction followed by GC-MS-MS // *Journal of Separation Science*. – 2010. – Vol.33, Is.23-24. – P.3692-3700.

21 Levy R. Precipitation of carbonates in soils in contact with waters undersaturated or oversaturated in respect to calcite // *Journal of Soil Science*. – 1980. – Vol.31, Is.1. – P.41-51.

22 Hua B., Deng B., Thornton E.C., Yang J., Amonette J.E. Incorporation of chromate into calcium carbonate structure during coprecipitation // *Water, Air, and Soil Pollution*. – 2007. – Vol.179, Is.1-4. – P.381-390.

References

1 Carlsen L, Kenessova OA, Batyrbekova SE (2007) *Chemosphere* 67:1108-1116. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.11.046>
2 Carlsen L, Kenessov BN, Batyrbekova SY, Kolumbaeva SZ, Shalakhmetova TM (2009) *Environ Toxicol Pharmacol* 28:448–452. <http://doi.org/10.1016/j.etap.2009.08.004>

3 Carlsen L, Kenessov BN, Batyrbekova SY (2009) *Environ Toxicol Pharmacol* 27:415-423. <http://doi.org/10.1016/j.etap.2009.01.005>

4 Kenessov BN, Koziel JA, Grotenhuis T, Carlsen L (2010) *Anal Chim Acta* 674:32-39. <http://doi.org/10.1016/j.aca.2010.05.040>

5 Ul'yanovskii NV., Kosyakov DS, Pikovskoi II, Khabarov YG (2017) *Chemosphere* 174:66-75. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.118>

6 Kenessov B, Alimzhanova M, Sailaukhanuly Y, Baimatova N, Abilev M, Batyrbekova S, Carlsen L, Tulegenov A, Nauryzbayev M (2012) *Sci Total Environ* 427-428:78-85. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.017>

7 Yegemova S, Bakaikina NV, Kenessov B, Koziel JA, Nauryzbayev M (2015) *Talanta* 143:226-233. <http://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.05.045>

8 Bakaikina NV, Kenessov B, Ul'yanovskii NV, Kosyakov DS, Pokryshkin SA, Derbissalin M, Zhubatov Z (2017) *Chromatographia* 80:931-940. <http://doi.org/10.1007/s10337-017-3286-2>

9 Orazbayeva D, Kenessov B, Psillakis E, Nassyrova D, Bektassov M (2018) *J Chromatogr A* 1555:30-36. <http://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.04.048>

10 Kosyakov DS, Pikovskoi II, Ul'yanovskii NV, Kozhevnikov AY (2017) *Int J Environ Anal Chem* 97:313-329. <http://doi.org/10.1080/03067319.2017.1309036>

11 Rodin IA, Anan'eva IA, Smolenkov AD, Shpigun OA (2010) *J Anal Chem* 65:1405-1410. <http://doi.org/10.1134/S1061934810130150>

12 Kenessov B, Batyrbekova S, Nauryzbayev M, Bekbassov T, Alimzhanova M, Carlsen L (2008) *Chromatographia* 67:421-424. <http://doi.org/10.1365/s10337-008-0535-4>

13 Smirnov RS, Rodin IA, Smolenkov AD, Shpigun OA (2010) *J Anal Chem* 65:1266-1272. <http://doi.org/10.1134/S1061934810120117>

14 Smolenkov AD, Smirnov RS, Rodin IA, Tataurova OG, Shpigun OA (2012) *J Anal Chem* 67:6-13. <http://doi.org/10.1134/S1061934812010157>

15 Kosyakov DS, Ul'yanovskii NV, Bogolitsyn KG, Shpigun OA (2014) *Int J Environ Anal Chem* 94:1254-1263. <http://doi.org/10.1080/03067319.2014.940342>

16 Bakaikina NV, Kenessov B, Ul'yanovskii NV, Kosyakov DS (2018) *Talanta* 184:332-337. <http://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.02.047>

17 Trujillo-Rodríguez MJ, Pino V, Psillakis E, Anderson JL, Ayala JH, Yiantzi E, Afonso A (2017) *Anal Chim Acta* 962:41-51. <http://doi.org/10.1016/j.aca.2017.01.056>

18 Liang M, Li W, Qi Q, Zeng P, Zhou Y, Zheng Y, Wu M, Ni H (2016) *RSC Adv* 6:5677-5687. <http://doi.org/10.1039/C5RA20481J>

19 Mitch WA, Sedlak DL (2002) *Environ Sci Technol* 36:588-595. <http://dx.doi.org/10.1021/es010684q>

20 Llop A, Borrull F, Pocurull E (2010) *J Sep Sci* 33:3692-3700. <http://doi.org/10.1002/jssc.201000527>

21 Levy R (1980) *J Soil Sci* 31:41-51. <http://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1980.tb02063.x>

22 Hua B, Deng B, Thornton EC, Yang J, Amonette JE (2007) *Water Air Soil Pollut* 179:381-390. <http://doi.org/10.1007/s11270-006-9242-7>

Synthesis and characterization of graphene layers from rice husks

^{1,2}Seitzhanova M.A.*, ²Chenichik D.I.,
^{2,3}Yeleuov M.A., ^{1,2}Mansurov Z.A.,
⁴Capua R.D., ¹Elibaeva N.S.

¹Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan

²Institute of Combustion Problems,
Almaty, Kazakhstan

³Satpayev University, Almaty, Kazakhstan

⁴University of Naples Federico II, Naples, Italy
*E-mail: makpal_90.90@mail.ru

In this work, a method of obtaining graphene layers from natural source specifically from rice husk was developed. A rice husk (RH) was used as a raw material, and potassium hydroxide was used as activation agent. The graphene layers were obtained after four successive stages: pre-carbonization, desilication in 1 M NaOH solution, chemical activation and exfoliation of the carbonized rice husk. The obtained samples were studied using Raman spectroscopy, TEM and SEM; the Raman peaks evidenced the presence of graphene multilayers in the sample. A detailed observation of Raman spectroscopy showed that the obtained samples with ratio of 1/4 and 1/5 (RH/KOH) consisted of graphene layers with a high content of amorphous component. The yield of the product was ~ 3% by weight. This study can provide a new way to the large-scale synthesis of low-cost single and multi-layered graphene using rice husk or other renewable resources.

Keywords: graphene; rice husk; carbonization; exfoliation; chemical activation.

Синтез слоев графена из рисовой шелухи и их характеристики

^{1,2}Сейтжанова М.А.*, ²Ченчик Д.И.,
^{2,3}Елеуов М.А., ^{1,2}Мансуров З.А.,
⁴Капуа Р.Д., ¹Елибаева Н.С.

¹Казахский национальный университет
имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Институт проблем горения,
Алматы, Казахстан

³Сатпаев университет, Алматы, Казахстан

⁴Университет Неаполя Федерико II,
Неаполь, Италия
*E-mail: makpal_90.90@mail.ru

метод получения слоев графена из природного ресурса. В качестве исходного материала использована рисовая шелуха (РШ), а в качестве активирующего реагента использован гидроксид калия. Слои графена были получены последовательными стадиями: предварительная карбонизация, десиликация в 1 М растворе NaOH, химическая активация и эксфолиация карбонизированной рисовой шелухи. Полученные образцы исследованы с использованием Рамановской спектроскопии, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. Рамановские пики подтвердили наличие графеновых многослойных слоев в образце. Подробное наблюдение с использованием Рамановской спектроскопии показало, что полученные образцы соотношением 1/4 и 1/5 (РШ/КОН) состоят из графеновых слоев с высоким содержанием аморфного компонента. Выход продукта составлял ~ 3 мас.%. Это исследование может обеспечить новый способ крупномасштабного синтеза однослойного и многослойного графена с использованием рисовой шелухи или других возобновляемых ресурсов.

Ключевые слова: графен; рисовая шелуха; карбонизация; эксфолиация; химическая активация.

В данной работе разработан

Күріш қауызынан графен қабаттарын синтездеу және олардың сипаттамалары

^{1,2}Сейтжанова М.А.*, ²Ченчик Д.И.,
^{2,3}Елеуов М.А., ^{1,2}Мансуров З.А.,
⁴Капуа Р.Д., ¹Елибаева Н.С.

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

²Жану проблемалары институты,
Алматы, Қазақстан

³Сәтбаев университеті,
Алматы, Қазақстан

⁴Неаполь Федерико II Университеті,
Неаполь, Италия

*E-mail: makpal_90.90@mail.ru

Бұл жұмыста табиғи ресурстан графен қабаттарын алу әдісі жасалған. Бастапқы материал ретінде күріш қауызы, ал активтендіруші реагент ретінде калий гидроксиді қолданылған. Графен қабаттары сатылы стадиямен алынған: алдын-ала карбонизациялау, карбонизделген күріш қауызын 1 М NaOH ерітіндісінде десиликациялау, химиялық активациялау және эксфолиациялау. Алынған үлгілер Раман спектроскопия, трансмиссия және сканирлеуші электрондық микроскопия қолданып зерттелінді. Раман спектрлері үлгінің құрамында көп қабатты графеннің бар екенін растады. Раман спектроскопиямен терең зерттеу нәтижесінде, 1/4 және 1/5 (КК/КОН) қатынасында алынған үлгілер графен қабаттарынан және аморфты көмірден тұратыны анықталды. Өнімнің жалпы шығымы ~ 3 мас.%. Бұл зерттеу жұмысы күріш қауызынан немесе басқа да жаңартылымды ресурстардан бір қабатты және көп қабатты графенді ауқымды синтездеудің жаңа әдісін қамтуы мүмкін.

Түйін сөздер: графен; күріш қауызы; карбонизация; эксфолиация; химиялық активация.



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

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



<http://doi.org/10.15328/cb986>

Synthesis and characterization of graphene layers from rice husks

^{1,2}Seitzhanova M.A.*, ²Chenchik D.I., ^{2,3}Yeleuov M.A., ^{1,2}Mansurov Z.A.,
⁴Capua R.D., ¹Elibaeva N.S.

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

³Satpayev University, Almaty, Kazakhstan

⁴University of Naples Federico II, Naples, Italy

*E-mail: makpal_90.90@mail.ru

1. Introduction

Graphene is a single layer two-dimensional carbon structure, the surface of which is laid out in regular hexagons with sides of 0.142 nm and carbon atoms at the vertices. Graphene is a semimetal with a small overlap of the conduction and valence bands. Currently, much attention is paid to graphene because of its unusual and potentially useful properties such as high electrical and thermal conductivity, the dependence of electronic properties on the presence of attached radicals of different nature on the surface of graphene, an adjustable band gap, quantum Hall effect, extremely high mobility of charge carriers, high elasticity and good electromechanical characteristics. These properties allow using it in future as the basis for new nanomaterials with improved mechanical, electrical and thermal physical characteristics, as well as an element of nanoelectronic devices [1]. The researches on electronic properties of thin films by Geim and Novoselov have enabled the development of a new stage in the life of graphene [2]. They showed the unique electronic properties of graphene, which gave a new impetus for researchers to further their studies. If in 2007 were published 797 articles devoted to graphenes, in 2008 there were 801 publications, in 2016 their number has already exceeded 1000 titles [3-5].

For several years, since the discovery of the first method for the obtaining of graphene based on the mechanical splitting of graphite layers, the efforts of many research laboratories have been aimed at developing new, more effective approaches to solving this problem. Many methods, such as liquid-phase separation of graphite, its oxidation, graphene synthesis by

chemical vapor deposition, epitaxial growth of graphene on a metal surface, thermal decomposition of carbide, obtaining of graphene in an electric arc, have been used to obtain graphene [3,4]. However, these methods are very time-consuming and have a low yield of graphene. Therefore, the search for new, simpler and cost-effective methods for the synthesis of graphene is an actual task. A promising method can be to obtain graphene layers from agricultural wastes. Agricultural wastes, e.g., rice husks, poplar tree, saxaul, corncob and apricot stones are usually decomposed by burning, which produces ash residues used as sorbents. Among these materials, rice husks have high sorption potential [5] and their stocks are huge in the Republic of Kazakhstan and other countries. Therefore, the obtaining of graphene from rice husks opens the possibility of developing various applications due to its inexpensive, simple and scalable production.

2. Experiment

In this work, rice husk (RH), which is a multi-tonnage and renewable waste was used as a raw material. KOH was used as a typical chemical reagent to induce porosity. This method of obtaining graphene oxide from rice husk was different from the one reported in [6-8]. The carbonized rice husk containing graphene was obtained in four successive stages: pre-carbonization, desilication, activation and exfoliation of the carbonized rice husk (CRH) (Figure 1).

2.1 Pre-carbonization of RH

Firstly, the RH was washed several times with distilled water to remove impurities, and then dried at 110°C for 1 h.

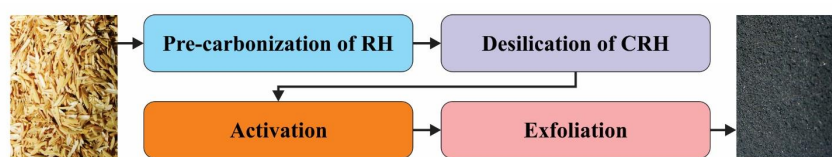


Figure 1 – Illustration of the process of obtaining graphene layers

The pre-carbonization of RH was carried out in a rotating reactor in an inert medium at 250-300°C, with an argon delivery rate of $\sim 5 \text{ cm}^3/\text{min}$, the carbonization time was 45 min [9].

2.2 Desilication of CRH

The resulting samples of CRH (60 g) were desilicated in 3 L of 1 M NaOH solution and heated to 110°C for 3 h to remove SiO_2 , then they were let to settle. The solution was decanted to remove sodium silicate. After that the solution was washed 5-7 times with distilled water (through boiling- sedimentation-decantation) to reach the equilibrium of pH ~ 7 and dried in hot air oven for at least 2 h at 110°C [10].

2.3 Activation

A series of 5 samples of the dried CRH was mixed with crushed KOH at different temperatures and ratios (Table 1). The mixtures were compacted in an iron crucible, and the crucible

was annealed at 850°C for 2 h. To avoid oxidation, argon was supplied at a rate of 5 sccm (standard cubic centimeter per minute). After activation treatment, the resulting samples were washed with distilled water several times to reach the equilibrium of pH ~ 7 , and the filtered samples were dried at 100°C for 24 h. The schematic diagram of self-built carbonization setup is shown in Figure 2.

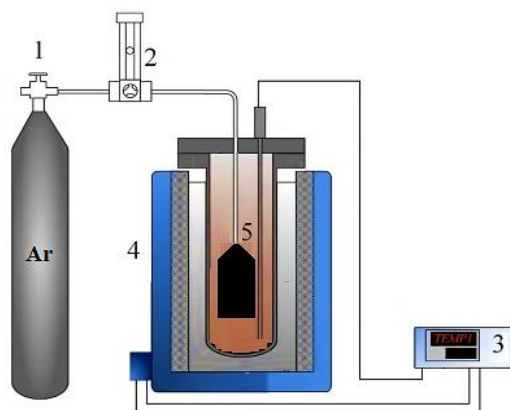
2.4 Exfoliation

The exfoliation process of the CRH was carried out in a solution of hydrogen peroxide (H_2O_2 , 37%) for 48 h, to remove amorphous carbon from the samples. After exfoliation process, the resulting samples were washed and dried with the procedure described above. The yield of the product was $\sim 3\%$ by weight.

3. Results and Discussion

Ko and Day [11] reported the effect of pre-carbonization during the two-stage continuous carbonization process on the final properties of carbon nanomaterials. The progression of pre-carbonization and carbonization were monitored through measurements of density, elemental composition, mechanical properties, and the stacking height of the carbon layer plane. Therefore, we pre-carbonized our RH before carbonization in an inert atmosphere. The surface area of the resulting samples were investigated on the analyzer "Sorbtometr M" by low-temperature nitrogen adsorption method (BET-method). The standard calculations of CRH shows that surface area of samples lies from 270 to 350 m^2/g .

In the case of silicon, containing carbon composites the use of alkaline agents such as NaOH or KOH is an extra way to obtain mesoporous materials due to washing out from the matrix the water-soluble Na or K silicates formed by the reaction:

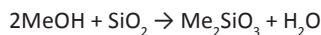


1 – Argon cylinder, 2 – mass flowmeter, 3 – temperature controller, 4 – carbonization reactor, 5 – iron crucible.

Figure 2 – Schematic diagram of self-built carbonization setup

Table 1 – The investigation of optimal ratio and temperature for obtaining graphene layers

Number of sample	Ratio of CRH/KOH, g/g	Temperature, °C	I_G/I_{2D}	I_D/I_G	Number of layers
1	1/4	650	-	-	
2	1/4	750	-	-	
3	1/1.5	850	-	-	
4	1/4	850	2.06	0.29	7 – 8
5	1/5	850	1.57	0.39	4 – 5



where (Me = Na, K), and SiO_2 serves as a template for pore formation. So we used 1 M NaOH solution to obtain porous materials [12].

Potassium hydroxide is a known hygroscopic material letting the carbonization reactions to occur at substantially lower temperatures (its melting point is 380°C) compared to standard pyrolysis which, is governed mostly by radical processes leading in turn to disproportionation reactions yielding tar formation. The purpose of potassium hydroxide is therefore to provide both carbon retention (higher yields, e.g., less amount of volatiles are formed as hydrocarbon tar) and high surface area.

Although the KOH activation is a well-known method to generate the pore network in carbons, the activation mechanism has not been well understood because of the complexity due to the large number of variables in both the experimental parameters and the reactivity of different precursors used. In a general view, the interaction of carbon and KOH starts with solid–solid reactions and then proceeds via solid–liquid reactions including the reduction of potassium (K) compound to form metallic K, the oxidation of carbon to carbon oxide and carbonate, and other reactions among various active intermediates [13].

The real reaction processes and activation mechanisms are variable depending not only on the activation parameters (i.e. amount of KOH, activation temperature, etc.), but also on the reactivity of various carbon sources.

To determine the optimal temperature of the KOH/CRH mixture for obtaining graphene, we took three samples and heated them at 650°C , 750°C and 850°C (Table 1).

We carbonized the rice husks with the addition of KOH in a ratio of 1/1.5 (sample No. 3), 1/4 (sample No. 4) and 1/5 (sample No. 5) at 850°C . Samples obtained at temperatures of 650°C (sample No. 1) and 750°C (sample No. 2) largely retained the amorphous phase of carbon (Figure 3). A sample obtained at 850°C showed the presence of a graphite phase. Calculation data for graphene layers based on Raman spectroscopy indicate a decrease in the number of layers with an increase in the RH/KOH ratio from 1/4 to 1/5.

A quick and accurate way to determine the number of layers of graphene is of a great importance in accelerating the study of this material. As in the previous works [14-15], we determined the number of graphene layers obtained by employing the proposed method.

It is well known, that the typical Raman spectrum of graphene exhibits three peaks: peak *D* at 1351 cm^{-1} , peak *G* at 1580 cm^{-1} , and peak *2D* at 2700 cm^{-1} . The ratio between the intensities of peak *G* (I_G) and peak *2D* (I_{2D}), I_G/I_{2D} gives an estimate of the number of layers [16]. For monolayer graphene, this ratio is less than unity. The ratio between the intensities of peak *D* (I_D) and peak *G* (I_G), I_D/I_G evaluates the defectiveness of graphene layers. Figure 4 shows Raman spectra of graphene layers obtained from CRH (samples No.4 and No.5). The maximum

number of graphene layers is less than ten (Table 1) as indicated by the ratio between the peaks' intensities I_G/I_{2D} . It was shown [17] that the ratio of $I_G/I_{2D} = 1.3$ corresponds to three layers of graphene, whereas the authors of [18] found that $I_G/I_{2D} = 1.8\text{--}2.4$ corresponds to 5-10 layers of graphene.

According to Raman spectra, high-quality graphene multilayer was not found in samples 1, 2, and 3 (Figure 3), in contrast to samples 4 and 5. These results indicate that in our method, a CRH/KOH ratio of 1/4 and 1/5 at 850°C should be used during the preparation.

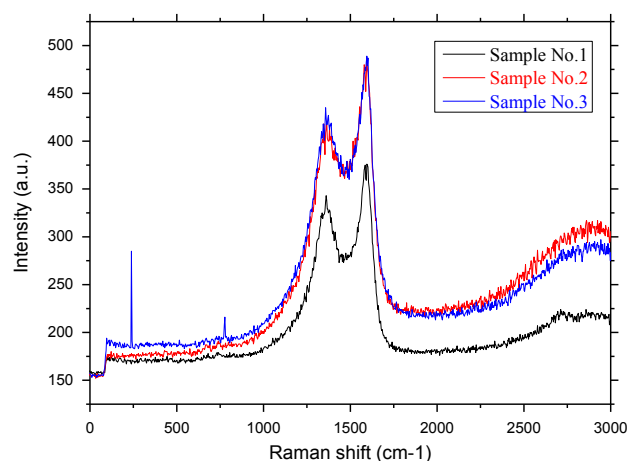


Figure 3 – Raman spectra of samples No. 1, 2 and 3

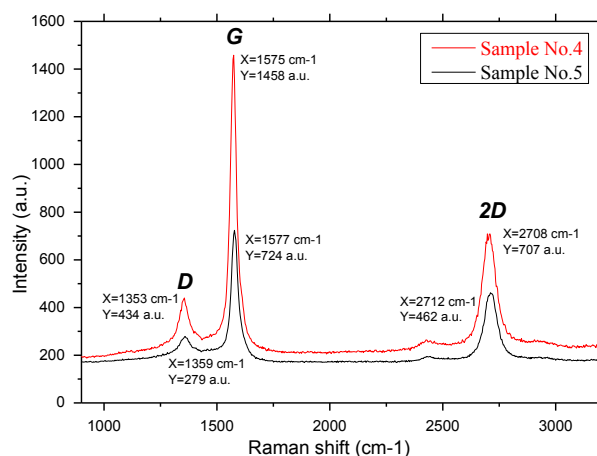


Figure 4 – Raman spectra of sample No.4 and No.5

To identify surface morphological features of synthesized samples, we have used scanning electron microscopy (SEM). Studies were conducted on the microscope Quanta 3D 200i Dual System, FEI. Samples have a complex structure, however, they exhibit a characteristic macrostructure and texture of the surface. Figure 5 shows SEM-images of the samples of synthesized samples.

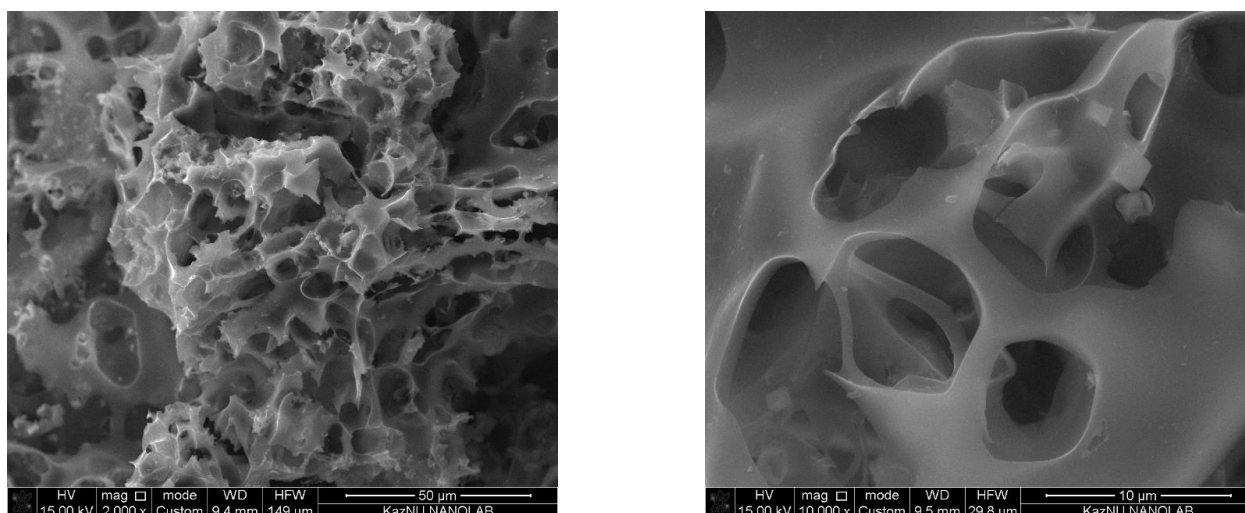


Figure 5 – SEM-images of the CRH

As shown in Figure 5, obtained samples of carbon material have a developed surface, and this method generally does not affect the macrostructure of the samples, which is determined by the original structure of the RH. However, carbonization and chemical activation increase the specific surface of samples, as shown in previous studies [19].

Figure 6 shows the data of elemental analysis of the sample. The sample contains small amounts of silicon (compared to the feedstock). Thus, in the process of desilication, a small amount of silicon (~ 4 wt%) remains in the samples.

Next, the structures of graphene layers were analyzed by transmission electron microscopy (TEM) using a JEM-2100 (JEOL, Japan) instrument with high stability of high voltage and beam current along with an excellent electron-optical system. A TEM image of graphene obtained from CRH by activation with KOH is shown in Figure 7. Samples have defects and inclusions of an amorphous carbon component, but there are sections of layers without defects with a homogeneous surface structure.

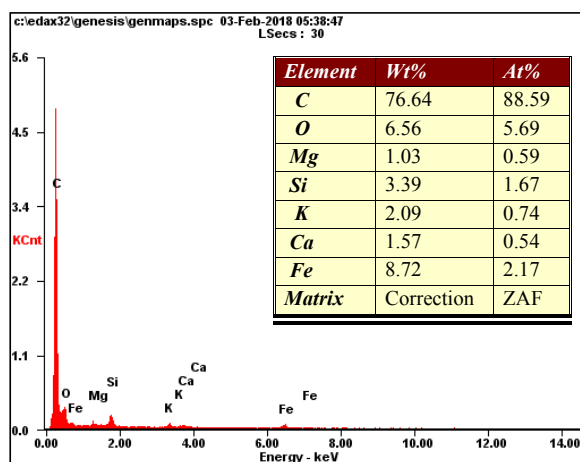


Figure 6 – Elemental composition of the sample No.5

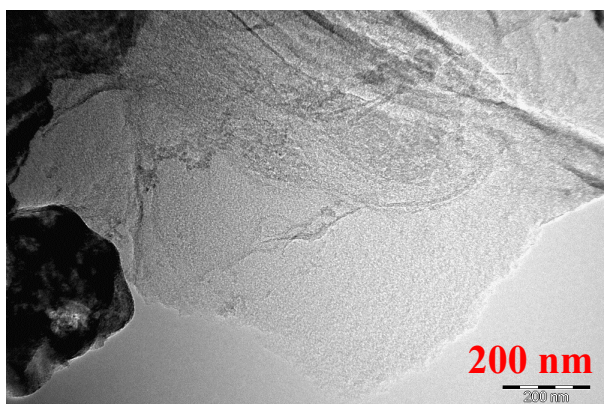


Figure 7 – TEM microimages of the graphene layers

4. Conclusions

A method of obtaining graphene layers from rice husk was developed. Graphene layers were obtained from rice husk by potassium hydroxide activation followed by alkaline desilication. Rice husk samples were subjected to carbonization at the following conditions: 2 h of activation time, 850°C and ratio of rice husk/KOH (wt/wt) was 1/5. Concentration of NaOH desilication solution was 1 M. The obtained samples were studied using Raman spectroscopy, TEM and SEM; the Raman peaks put in evidence the presence of graphene multilayers in the sample. A detailed observation by Raman spectroscopy showed that the obtained samples No. 4 and 5 consisted of graphene layers with a high content of amorphous component. The yield of the product was ~ 3% by weight. Nevertheless, this method appears promising for the production of high quality

graphene layers, since the layers observed in the images of the TEM have an edge structure with domains of several nanometers in addition to topological defects and nanoscale pores. The obtained results show the possibility of obtaining graphene by a simple, cost-effective and scalable method, by carbonization the CRH with KOH.

Acknowledgments

Authors would like to thank the National Nanotechnological Laboratory of Open Type of al-Farabi Kazakh National University (Almaty, Kazakhstan) for obtaining SEM images and Raman spectra, and the Laboratory of Radiation Material Science of the Institute of Nuclear Physics (Almaty, Kazakhstan) for obtaining TEM images.

References (GOST)

- 1 Mansurov Z.A. Soot formation: textbook. – Almaty: Kazakh University, 2015.
- 2 Novoselov K.S., Geim A.K., Dubonos S.V., Hill E.W., Grigorieva I.V. Subatomic movements of a domain wall in the Peierls potential // *Nature*. – 2003. – Vol.426. – P.812-816.
- 3 Berger C., Song Z., Li X., Wu X., Brown N., Naud C., Mayou D., et al Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene // *Science*. – 2006. – Vol.312. – P.1191-1196.
- 4 Dresselhaus M.S., Araujo P.T. Perspectives on the 2010 Nobel Prize in physics for graphene // *ASC Nano*. – 2010. Vol.4(11). – P.6297-6302.
- 5 Korobochkin V.V., Nguyen M.H., Usol'ceva N.V., Nguyen V.T. Production of activated carbon by pyrolysis of rice husk of Vietnam // *Proceedings of Tomsk Polytechnic University. Engineering Georesources*. – 2017. – Vol.328(5). – P.6-15.
- 6 Muramatsu H., Kim Y.A., Hayashi T. Synthesis and characterization of graphene from rice husks // *TANSO*. – Vol.275. – P.182-190.
- 7 Muramatsu H., Kim Y.A., Yang K.S., Silva R.C., Toda I., Yamada T., et al. Rice husk-derived graphene with nano-sized domains and clean edges // *Small*. – 2014. – Vol.10(14). – P.2766-2770.
- 8 Singh P., Bahadur J., Pal K. One-step one chemical synthesis process of graphene from rice husk for energy storage applications // *Graphene*. – 2017. – Vol.6. – P.61-71.
- 9 Seytzhanova M.A., Kerimkulova M., Shyntoreev E., Azat S., Kerimkulova A., Mansurov Z. Development of the method for obtaining carbon ceramic adsorbents based on porous carbon // *Chemical Bulletin of Kazakh National University*. – 2015. – Is.2(78). – P.37-41.
- 10 Jandosov J.M., Shikina N.V., Bijsenbayev M.A., Shamalov M.E., Ismagilov Z.R., Mansurov Z.A. Evaluation of synthetic conditions for H₃PO₄ chemically activated rice husk and preparation of honeycomb monoliths // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. – 2009. – Vol.11. – P.245-252.
- 11 Ko T.H., Day T.C. The effect of pre-carbonization on the properties of PAN-based carbon fibers // *Polymer Composites*. – 1994. – Vol.15. – P.401-407.
- 12 ГОСТ 25699.4-90. Углерод технический для производства резины. Метод определения удельной адсорбционной поверхности. Опул. 05.12.1990, введен в дейст. 30.06.1991, Государственный стандарт союза ССР.
- 13 Wang J., Kaskel S. KOH activation of carbon-based materials for energy storage // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – Vol.22. – P.23710-23725
- 14 Seitzhanova M.A., Chenchik D.I., Mansurov Z.A., Capua D.R. Development of a method of obtaining graphene layers from rice husk // *Functional Nanostructures Proceedings*. – 2017. – 1(3). – P.6-8
- 15 Seitzhanova M.A., Mansurov Z.A., Chenchik D.I., Tanirbergenova S.K., Daulbaev C.B. Production of graphene based on rice husk for the demineralization of sea water using membrane technology. Proceedings of the II Conference of students and young scientists "Chemical Physics and Nanomaterials". – 2017. – Almaty, Kazakhstan. – P.48.
- 16 Prikhod'ko N.G., Mansurov Z.A., Auelkhankyzy M., Lesbaev B.T., Nazhipkyzy M., Smagulova G.T. Flame synthesis of graphene layers at low pressure // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. – 2015. – Vol.9, Is.5. – P.743-747.
- 17 Reina A., Jia X., Ho J., et al. Synthesis of organic dye-impregnated silica shell-coated iron oxide nanoparticles by a new method // *Nanoscale Research Letters*. – 2008. – Vol.3. – P.496

- 18 Robertson A.W., Warner J.H. Hexagonal single crystal domains of few-layer graphene on copper foils // *Nanoscale Research Letters*. – 2011. – Vol.11, Is.3. – P.1182-1189.
- 19 Jandosov J.M., Mikhailovsky S.V., Howell C.A., Mansurov Z.A., Chenchik D.I., Kosher B.K., et al. Synthesis, Morphostructure, surface chemistry and preclinical studies of nanoporous rice husk-derived biochars for gastrointestinal detoxification // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. – 2017. – Vol.19, Is.4. – P.303-313.

References

- 1 Mansurov ZA (2015) Soot formation: textbook. Kazakh University, Almaty, Kazakhstan. ISBN 978-601-04-0730-5
- 2 Novoselov KS, Geim AK, Dubonos SV, Hill EW, Grigorieva IV (2003) *Nature* 426:812-816. <http://doi.org/10.1038/nature02180>
- 3 Berger C, Song Z, Li X, Wu X, Brown N, Naud C, Mayou D, et al (2006) *Science* 312: 1191-1196. <http://doi.org/10.1126/science.1125925>
- 4 Dresselhaus MS, Araujo PT (2010) *ASC Nano* 4(11):6297-6302. <http://doi.org/10.1021/nn1029789>
- 5 Korobochkin VV, Nguyen MH, Usol'ceva NV, Nguyen VT (2017) *Proceedings of Tomsk Polytechnic University. Engineering Georesources [Izvestiya TPU. Inzhiniring georesurov]* 328(5):6-15.
- 6 Muramatsu H, Kim YA, Hayashi T (2016) *TANSO* 275:182-190. <http://doi.org/10.7209/tanso.2016.182>
- 7 Muramatsu H, Kim YA, Yang KS, Silva RC, Toda I, Yamada T, et al (2014) *Small* 10(14):2766-2770. <http://doi.org/10.1002/sml.201400017>
- 8 Singh P, Bahadur J, Pal K (2017) *Graphene* 6:61-71. <http://doi.org/10.4236/graphene.2017.63005>
- 9 Seitzhanova M.A., Kerimkulova MR, Shyntoreev EB, Azat S, Kerimkulova AR, Mansurov ZA (2015) *Chem Bull Kazakh Univ* 2(78):37-41. <http://doi.org/10.15328/cb569>
- 10 Jandosov JM, Shikina NV, Bijsenbayev MA, Shamalov ME, Ismagilov ZR, Mansurov ZA (2009) *Eurasian Chem Tech J* 11:245-252
- 11 Ko TH, Day TC (1994) *Polym Composite* 15:401-407. <http://doi.org/10.1002/pc.750150604>
- 12 GOST 25699.4-90 Carbon black for rubber industry. Method for determination of specific surface area by inert gas adsorption. Publ. 05.12.1990, State Standard of the Union of SSR [Gosudarstvennyi standard Soyuz SSR]. (In Russian)
- 13 Wang J, Kaskel S (2012) *J Mater Chem* 22:23710-23725. <http://doi.org/10.1039/C2JM34066F>
- 14 Seitzhanova MA, Chenchik DI, Mansurov ZA, D Capua R (2017) *Functional Nanostructures Proceedings* 1(3):6-8
- 15 Seitzhanova MA, Mansurov ZA, Chenchik DI, Tanirbergenova SK, Daulbaev CB (2017) Production of graphene based on rice husk for the demineralization of sea water using membrane technology. *Proceedings of the II Conference of students and young scientists "Chemical Physics and Nanomaterials", Almaty, Kazakhstan*. P.48.
- 16 Prikhod'ko NG, Mansurov ZA, Auelkhankyzy M, Lesbaev BT, Nazhipkyzy M, Smagulova GT (2015) *Russ J Phys Chem B* 9:743-747. <http://doi.org/10.1134/S1990793115050115>
- 17 Reina A, Jia X, Ho J, et al (2008) *Nanoscale Res Lett* 3:496. <http://doi.org/10.1007/s11671-008-9186-5>
- 18 Robertson AW and Warner JH (2011) *Nanoscale Res Lett* 11:1182. <http://doi.org/10.1021/nl104142k>
- 19 Jandosov JM, Mikhailovsky SV, Howell CA, Mansurov ZA, Chenchik DI, Kosher BK, et al (2017) *Eurasian Chem Tech J* 19:303-313. <https://doi.org/10.18321/ectj678>

Получение позитрон-излучающего радионуклида ^{68}Ga : радиохимическая схема радионуклидного генератора $^{68}\text{Ge} \rightarrow ^{68}\text{Ga}$

^{1,2}Баймуханова А.Е.* , ¹Чакрова Е.Т.,
^{2,3}Караиванов Д.В., ⁴Коземпель Я.,
⁵Рёш Ф., ²Философов Д.В.

¹Институт ядерной физики,
Алматы, Казахстан

²Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

³Институт ядерных исследований и ядерной энергетики, София, Болгария

⁴Чешский технический университет в Праге, Прага, Чехия

⁵Институт ядерной химии,
Майнц, Германия

*E-mail: ayagoz@jinr.ru

^{68}Ga ($T_{1/2} = 68$ мин) в комплексах с пептидами используется в позитронно – эмиссионной томографии для диагностики нейроэндокринных опухолей. Наиболее перспективной стратегией производства ^{68}Ga является использование радионуклидного генератора $^{68}\text{Ge} \rightarrow ^{68}\text{Ga}$. В данном исследовании было изучено сорбционное поведение Ge(IV) и Ga(III) . Были определены коэффициенты распределения (K_d) Ge(IV) на анионообменной (Dowex 1×8) и катионообменной (Dowex 50×8) смолах в различных растворах этандиовой и хлористоводородной кислот. Для каждой ионообменной смолы проведены 4 серии измерений, в которых фиксировалась концентрация этандиовой кислоты (0,001 М, 0,003 М, 0,005 М, 0,01 М), а концентрации хлористоводородной кислоты варьировались от 0 до 3 М. На основе коэффициентов распределения разработана химическая схема радионуклидного генератора $^{68}\text{Ge} \rightarrow ^{68}\text{Ga}$. Химическая система основана на анионообменной смоле Dowex 1 × 8 и смеси 0,005 М $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ / 0,33 М HCl . Исследованы несколько вариантов генератора с прямой и реверсной модой элюирования и определена оптимальная схема работы. Элюирование генераторов проводилось раз в день 8 мл раствора 0,005 М $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ / 0,33 М HCl . Выход ^{68}Ga и проскок ^{68}Ge сравним для всех исследованных систем.

Ключевые слова: ^{68}Ge ; ^{68}Ga ; радионуклидный генератор; реверсная мода элюирования; коэффициенты распределения.

^{68}Ga позитрон-шығарушы радионуклидты алу: $^{68}\text{Ge} \rightarrow ^{68}\text{Ga}$ радионуклидтық генератордың радиохимиялық сұлбасы

^{1,2}Баймуханова А.Е.* , ¹Чакрова Е.Т.,
^{2,3}Караиванов Д.В., ⁴Коземпель Я.,
⁵Рёш Ф., ²Философов Д.В.

¹Ядролық физика институты,
Алматы, Қазақстан

²Ядролық зерттеу біріккен институты,
Дубна, Ресей

³Ядролық зерттеу және ядролық энергетика институты, София, Болгария

⁴Прагадағы Чехия техникалық университеті, Прага, Чехия

⁵Ядролық химия институты,
Майнц, Германия

*E-mail: ayagoz@jinr.ru

^{68}Ga ($T_{1/2} = 68$ мин) пептидтік комплекстері позитронды – эмиссионды томографияда нейроэндокринды ісік диагностикасында қолданылады. ^{68}Ga өндірудің ең перспективалық стратегиясы $^{68}\text{Ge} \rightarrow ^{68}\text{Ga}$ радионуклидты генераторды қолдану болып табылады. Осы жұмыста Ge(IV) және Ga(III) сорбциясы зерттелді. Анион алмастырғыш (Dowex 1×8) және катион алмастырғыш (Dowex 50×8) сорбенттерінде дикарбон және хлорсутек қышқылдарының әр түрлі ерітінділерінде Ge(IV) таралу коэффициенттері (K_d) анықталды. Әр бір ионалмасу сорбенті үшін қымыздық қышқылы концентрациясы бекітілген (0,001 М, 0,003 М, 0,005 М, 0,01 М), ал хлорсутек қышқылы концентрациясы 0 ден 3 М дейін өзгертілген 4 зерттеу топтамасы жүргізілді. Анықталған таралу коэффициенттері негізінде $^{68}\text{Ge} \rightarrow ^{68}\text{Ga}$ радионуклидтық генератордың химиялық сұлбасы дамытылды. Химиялық жүйе анион алмастырғыш сорбенті Dowex 1×8 және 0,005 М $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ / 0,33 М HCl ерітіндісіне негізделген. Генератордың тура және қайта элюирлеу негізіндегі бірнеше түрлері зерттеліп, оңтайлы сұлбасы табылды. Генераторды элюирлеу күніне бір рет 0,005 М $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ / 0,33 М HCl (8 мл) ерітіндісімен жүргізілді. ^{68}Ga шығысы және ^{68}Ge өтіп кетуі барлық сұлбалар үшін салыстырмалы болды.

Түйін сөздер: ^{68}Ge ; ^{68}Ga ; радионуклидтық генератор; қайта элюирлеу режимі; таралу коэффициенттері.

Production of the positron-emitting radionuclide ^{68}Ga : the radiochemical scheme of radionuclide generator $^{68}\text{Ge} \rightarrow ^{68}\text{Ga}$

^{1,2}Baimukhanova A.E.* , ¹Chakrova Y.T.,
^{2,3}Karaivanov D.V., ⁴Kozempel J.,
⁵Roesch F., ²Filosofov D.V.

¹Institute of Nuclear Physics,
Almaty, Kazakhstan

²Joint Institute for Nuclear Research,
Dubna, Russia

³Institute for Nuclear Researches and Nuclear Energy, Sofia, Bulgaria

⁴Czech Technical University in Prague, Prague,
Czech Republic

⁵Institute for Nuclear Chemistry,
Mainz, Germany

*E-mail: ayagoz@jinr.ru

^{68}Ga ($T_{1/2} = 68$ min) in complexes with peptides is used in positron emission tomography for diagnostic of neuroendocrine tumors. The most promising strategy for ^{68}Ga production is usage of the radionuclide generator $^{68}\text{Ge} \rightarrow ^{68}\text{Ga}$. In this research, the sorption behavior of Ge(IV) and Ga(III) has been studied. The distribution coefficients (K_d) of Ge(IV) on the anion exchange (Dowex 1×8) and cation exchange (Dowex 50×8) resins in various ethanedioic and hydrochloric acid solutions were determined. For each ion exchange resin, four series of measurements were carried out, in which the concentration of oxalic acid was fixed (0.001 M, 0.003 M, 0.005 M, 0.01 M), and the concentrations of hydrochloric acid ranged from 0 to 3 M. Based on the distribution coefficients, the chemical scheme of the radionuclide generator $^{68}\text{Ge} \rightarrow ^{68}\text{Ga}$ has been developed. The chemical system is based on the anion exchange resin Dowex 1×8 and mixture of 0.005 M $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ / 0.33 M HCl . Several types of the generators with direct and reverse mode of elution were tested and the optimal scheme was determined. Elution of the generators was performed once a day with 8 ml of 0.005 M $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ / 0.33 M HCl solution. The ^{68}Ga yield and the ^{68}Ge breakthrough are comparable for all the systems.

Keywords: ^{68}Ge ; ^{68}Ga ; radionuclide generator; reverse elution mode; distribution coefficients.



Получение позитрон-излучающего радионуклида ^{68}Ga : радиохимическая схема радионуклидного генератора $^{68}\text{Ge} \rightarrow ^{68}\text{Ga}$

^{1,2}Баймуханова А.Е. *, ¹Чакрова Е.Т., ^{2,3}Караиванов Д.В., ⁴Коземпель Я., ⁵Рёш Ф., ²Философов Д.В.

¹Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан

²Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

³Институт ядерных исследований и ядерной энергетики, София, Болгария

⁴Чешский технический университет в Праге, Прага, Чехия

⁵Институт ядерной химии, Майнц, Германия

*E-mail: ayagoz@jinr.ru

1. Введение

Тераностика – раздел ядерной медицины, основанный на одновременном использовании одного и того же биологического вектора для молекулярной визуализации и мишенной терапии [1,2]. В концепции могут быть использованы изотопы одного элемента (например, $^{67}\text{Cu}/^{64}\text{Cu}$ [3], $^{47}\text{Sc}/^{44}\text{Sc}$ [4], $^{90}\text{Y}/^{86}\text{Y}$ [5,6] или элементы аналоги (например, $^{177}\text{Lu}/^{68}\text{Ga}$ [7]).

Диагностический компонент пары $^{177}\text{Lu}/^{68}\text{Ga}$ ^{68}Ga ($T_{1/2} = 68$ мин) является одним из ранних диагностических радионуклидов, используемых в позитронно-эмиссионной томографии. Наиболее удобным является получение ^{68}Ga посредством радионуклидного генератора $^{68}\text{Ge} \rightarrow ^{68}\text{Ga}$. Первые генераторы $^{68}\text{Ge} \rightarrow ^{68}\text{Ga}$ были разработаны в 1960-х годах. Дж. Глисоном была предложена идея отделения германия-68 от галлия-68 путем жидко-жидкостной экстракции [8]. Позднее М. Грин и У. Такер разработали генератор с использованием оксида алюминия и этилендиаминтетрауксусной (ЭДТА) кислоты [9]. На основе предыдущего генератора Ю. Яно и Х. Энджером был создан первый генератор для медицинских целей [10].

В начале 2000-х годов стал коммерчески доступен новый тип генератора, разработанный в Обнинске, Россия (ЗАО Циклотрон). В данном типе генератора используется диоксид титана, модифицированный диоксидом циркония в качестве сорбента и 0,1 М HCl в качестве элюента.

Коммерческие генераторы, имеющиеся в настоящее время, обладают рядом недостатков, и требуется их совершенствование. К таким недостаткам можно отнести использование соляной кислоты, большие объемы элюата и наличие примесей низкозарядных катионов металлов, которые препятствуют образованию комплексов галлия при мечении.

В данном исследовании проводилось изучение сорбционного поведения Ge на ионообменных смолах в различных растворах этандиовой и хлористоводородной кислот. Также была разработана оптимальная схема эффективного разделения германия и галлия, основанная на анионообменной смоле и смеси кислот $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ и HCl. Предложенная химическая схема выбрана по аналогии существующего радионуклидного генератора $^{44}\text{Ti} \rightarrow ^{44}\text{Sc}$ [11]. Были протестированы 3 типа генератора $^{68}\text{Ge} \rightarrow ^{68}\text{Ga}$.

2. Эксперимент

2.1 Химические реактивы

В ходе исследований были использованы следующие реактивы: бидистиллированная вода, хлористоводородная кислота («ОС.Ч 20-4», ГОСТ 14261-77, Россия), этандиовая кислота ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, «ОС.Ч», СТП ТУ КОМП 3-104-09, «Компонент-Реактив», Россия). Анионообменная смола Dowex 1×8 (Cl⁻, 200-400 меш) и катионообменная смола Dowex 50×8 (H⁺, 200-400 меш) были приобретены у фирмы

Sigma-Aldrich (Германия). Радионуклид ^{68}Ge был куплен у ЗАО Циклотрон (Россия) и полиэфирэфиркетон (PEEK) был получен у фирмы Элмика (Россия).

2.2 Гамма – спектрометрия

Коэффициенты распределения, выходы и проскоки генераторов, а также активность исследуемых радионуклидов были определены при помощи γ -спектрометра с полупроводниковым детектором (ППД). Был использован ППД из сверхчистого германия фирмы ORTEC и программное обеспечение SAMAR. Во время измерений мертвое время детектора поддерживалось менее 7%.

Активность ^{68}Ge определялась в равновесном состоянии с ^{68}Ga по линии 511 кэВ (180%).

2.3 Определение коэффициентов распределения

Коэффициенты распределения (K_d) Ge(IV) были определены стандартным методом статической адсорбции [12]. А именно, к смоле массой 50 мг было добавлено 990 мкл водной фазы в определенных концентрациях. Водная фаза состояла из растворов $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, HCl, H_2O , а также из 10 мкл раствора радионуклидов – индикаторов. Приготовленные образцы были перемешаны и выдержаны до достижения равновесия, затем были разделены фазы. Активность образцов и их взвешивание были произведены до и после раздела фаз. Коэффициенты распределения были вычислены по уравнению (1):

$$K_d = \frac{C_p(\text{фаза 1})}{C_p(\text{фаза 2})} = \frac{A_{50 \text{ мг}}(\text{смола})}{A_{50 \text{ мкл}}(\text{раствор})}, \quad (1)$$

где: C_p (фаза 1) и C_p (фаза 2) – равновесные концентрации элементов на ионообменной смоле (фаза 1) и в растворе (фаза 2), $A_{50 \text{ мг}}$ (смола) – активность (Бк) в 50 мг смолы, $A_{50 \text{ мкл}}$ (раствор) – активность (Бк) в 50 мкл раствора.

^{68}Ge был использован в качестве радионуклида – индикатора для определения K_d Ge(IV).

2.4 Изготовление радионуклидных генераторов

$^{68}\text{Ge} \rightarrow ^{68}\text{Ga}$ и их эксплуатация

2.4.1 Стекланный генератор

Для отработки химической схемы радионуклидного генератора была использована стеклянная колонка с размерами $h = 100$ мм, $d = 2,9$ мм. Колонка была заполнена смолой Dowex 1×8 (660 мкл, 200-400 меш) и последовательно промыта 6 М HCl, 2 М HCl, 1 М HCl и H_2O . 1 мл раствора ^{68}Ge в 0,001 М $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ был нанесен на колонку.

Для определения оптимальных условий разделения ^{68}Ge и ^{68}Ga был проведен ряд элюирований различными смесями растворов $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ и HCl. Исходя из результатов работ со стеклянным генератором были определены состав и концентрация рабочего раствора 0,005 М $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ / 0,33 М HCl. При каждом элюировании были собраны 10 фракций по 4 мл.

2.4.2 Прямой генератор

Специально для генераторов были приготовлены колонки из материала PEEK с $d = 3$ мм, $h = 50$ мм (генератор I)

и 10 мм (генератор II). Обе колонки были заполнены смолой Dowex 1×8 (200-400 меш) и последовательно промыты 6 М HCl, 2 М HCl, 1 М HCl, 0,1 М $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ и H_2O . ^{68}Ge в растворе 0,01 М $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ был нанесен на колонку.

Генераторы элюировались раз в день 8 мл (8 фракций по 1 мл) раствора 0,005 М $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ / 0,33 М HCl.

2.4.3 Реверсный генератор

Колонка из материала PEEK ($d=3$ мм, $h=50$ мм) была заполнена смолой Dowex 1×8 (200-400 меш) и последовательно промыта 6 М HCl, 2 М HCl, 1 М HCl, 0,1 М $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ и H_2O . ^{68}Ge в растворе 0,01 М $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ был нанесен на колонку объемом 200 мкл.

Колонка промывалась в реверсном (обратном) направлении смесью 0,005 М $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ / 0,33 М HCl (8 мл). Раствор собирался в реверсно-накопительный резервуар и выдерживался 24 ч. Раз в сутки генератор (III) промывался раствором из резервуара, элюат собирался в 8 фракциях по 1 мл. После окончания процесса элюирования в реверсно-накопительный резервуар вновь набирался рабочий раствор.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Определение коэффициентов распределения

В таблицах 1-4 показаны результаты определения коэффициентов распределения Ge (IV) на анионообменной и катионообменной смолах с различными концентрациями смесей $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ и HCl. Были проведены четыре серии измерений, в каждой из серий выбиралась фиксированная концентрация $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (0,001 М, 0,003 М, 0,005 М, 0,1 М, соответственно), а концентрация HCl варьировалась от 0 до 3 М.

Таблица 1 – Коэффициенты распределения (K_d) Ge(IV) на Dowex 1×8 (200-400 меш, Cl⁻) и Dowex 50×8 (200-400 меш, H⁺). Раствор – 0,1 М $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ с различными концентрациями HCl

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ [M]	HCl [M]	K_d	
		Dowex 1 × 8	Dowex 50 × 8
0,1	0	35 541	97
0,1	0,05	27 639	45
0,1	0,1	13 356	16
0,1	0,15	89 062	13
0,1	0,2	87 770	13
0,1	0,3	38 408	17
0,1	0,5	32 010	13
0,1	0,75	9 046	7,1
0,1	1,0	7 578	6,9
0,1	2,0	895	–
0,1	3,0	241	–

Из таблиц 1-4 видно, что с понижением концентрации $C_2H_2O_4$ уменьшаются K_d . В диапазоне HCl до 0,25 М K_d не имеют определенной динамики, так как Ge, как и все четырех валентные элементы, подвержен гидролизу при низких концентрациях кислот. В виду дальнейшего

Таблица 2 – Коэффициенты распределения (K_d) Ge(IV) на Dowex 1×8 (200-400 меш, Cl⁻) и Dowex 50×8 (200-400 меш, H⁺). Раствор – 0,005 М $C_2H_2O_4$ с различными концентрациями HCl

$C_2H_2O_4$ [M]	HCl [M]	K_d	
		Dowex 1×8	Dowex 50×8
0,005	0	8 134	58
0,005	0,025	7 999	18
0,005	0,0375	18 569	7
0,005	0,05	31 176	6,5
0,005	0,065	14 096	9,4
0,005	0,08	5 426	5,3
0,005	0,1	8 366	10
0,005	0,125	5 100	4,8
0,005	0,25	1 729	3,6
0,005	0,3	877	3,2
0,005	0,5	93	2,7
0,005	0,75	72	–
0,005	1,0	48	–
0,005	2,0	34	–

Таблица 3 – Коэффициенты распределения (K_d) Ge(IV) на Dowex 1×8 (200-400 меш, Cl⁻). Раствор – 0,003 М $C_2H_2O_4$ с различными концентрациями HCl

$C_2H_2O_4$ [M]	HCl [M]	K_d
		Dowex 1×8
0,003	0	2000
0,003	0,025	1848
0,003	0,0375	1194
0,003	0,05	2905
0,003	0,065	2284
0,003	0,08	1536
0,003	0,1	1672
0,003	0,125	2919
0,003	0,25	330
0,003	0,5	243
0,003	0,75	306
0,003	1,0	77
0,003	2,0	32
0,003	3,0	26

использования ^{68}Ga в приготовлении радиофармпрепаратов для диагностических целей, обосновано использовать растворы с наименьшей концентрацией соли. Таким образом, для отработки схемы генератора были выбраны несколько растворов 0,005 М $C_2H_2O_4$ с HCl.

3.2 Тестирование радионуклидных генераторов $^{68}Ge \rightarrow ^{68}Ga$

В радионуклидной системе $^{68}Ge \rightarrow ^{68}Ga$ между материнским и дочерним радионуклидами устанавливается вековое равновесие. Время достижения максимальной активности дочернего радионуклида можно вычислить по формуле (2):

$$t = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \ln \frac{\lambda_2}{\lambda_1}, \quad (2)$$

где: λ_1 и λ_2 – постоянная распада материнского и дочернего радионуклидов, соответственно.

В случае ^{68}Ga оно равно 14 ч. Но данное время не является оптимальным, так как более 90% максимальной активности накапливается в первые 4 ч. Выбор оптимального времени для элюирования генератора напрямую зависит от потребностей конкретного ПЭТ – центра. При наших модельных экспериментах элюирование генераторов проводилось раз в день.

На рисунке 1 показаны теоретический расчет распада ^{68}Ge и накопление ^{68}Ga с имитацией элюирования каждые 14 ч.

Таблица 4 – Коэффициенты распределения (K_d) Ge(IV) на Dowex 1×8 (200-400 меш, Cl⁻). Раствор – 0,001 М $C_2H_2O_4$ с различными концентрациями HCl

$C_2H_2O_4$ [M]	HCl [M]	K_d
		Dowex 1×8
0,001	0	665
0,001	0,025	410
0,001	0,0375	415
0,001	0,05	208
0,001	0,065	232
0,001	0,08	206
0,001	0,1	213
0,001	0,125	153
0,001	0,25	267
0,001	0,5	86
0,001	0,75	61
0,001	1,0	22
0,001	2,0	10
0,001	3,0	5

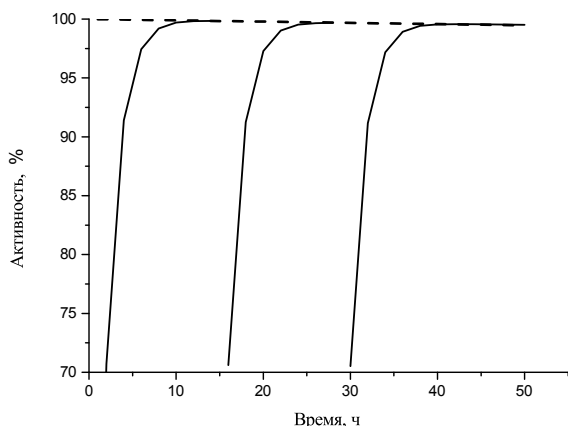
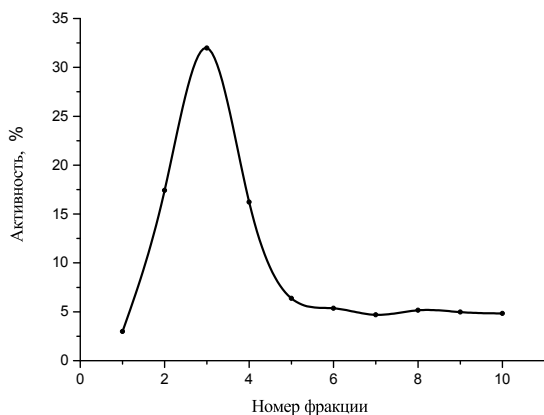


Рисунок 1 – Теоретический расчет распада ^{68}Ge и накопление ^{68}Ga с имитацией элюирования каждые 14 ч

Для исследования выхода целевого продукта генератора на стеклянной колонке были выбраны смеси 0,005 М $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ и ряд концентраций HCl (0,025 М, 0,05 М, 0,1 М, 0,25 М, 0,3 М, 0,33 М). Максимальный выход ^{68}Ga 60% наблюдался при использовании раствора 0,005 М $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ / 0,33 М HCl . 65% ^{68}Ga вымывается в 3 мл (фракции 2, 3, 4). Профиль элюирования генератора $^{68}\text{Ge} \rightarrow ^{68}\text{Ga}$ показан на рисунке 2.



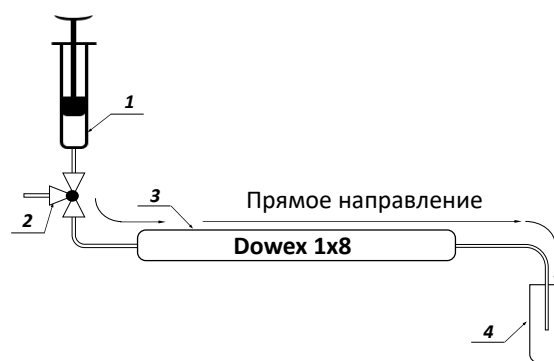
Параметры колонки — $h=100$ мм, $d=2,9$ мм. Смола — Dowex 1x8, 200-400 меш. Раствор — 0,005 М $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ / 0,33 М HCl .

Рисунок 2 – Профиль элюирования генератора $^{68}\text{Ge} \rightarrow ^{68}\text{Ga}$ на стеклянной колонке

При разработке оптимальной системы для радионуклидных генераторов $^{68}\text{Ge} \rightarrow ^{68}\text{Ga}$ были проведены исследования с 3 колонками из материала PEEK с различными параметрами и одинаковой химической схемой, основанной на смоле Dowex 1x8 и 0,005 М $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ / 0,33 М HCl .

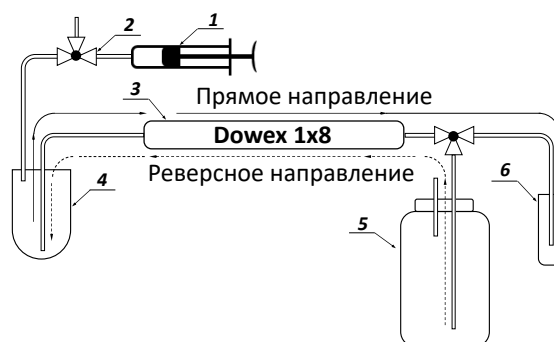
После экспериментов на стеклянной колонке и определения рабочей схемы генератора началась отработка прямого генератора (I) на колонке PEEK. При переходе на данную схему выход ^{68}Ga увеличился до 75-80% и был стабильным во всем периоде эксплуатации, проскок ^{68}Ge изменялся не значительно и оставался $< 0,1\%$.

Замена схемы генератора с прямой на реверсную предполагала уменьшение проскока ^{68}Ge . Данная система показала хорошие результаты при работе с аналогичным радионуклидным генератором $^{44}\text{Ti} \rightarrow ^{44}\text{Sc}$ [11]. Однако проскок ^{68}Ge возрос и во всем периоде был менее $> 0,4\%$. Выход ^{68}Ga оставался в области 75-80%. Схемы прямых (I и II) и реверсного генераторов (III) показаны на рисунках 3 и 4.



Параметры колонки — $d=3$ мм, $h=50$ мм (генератор I) и 10 мм (генератор II). 1 – Раствор для элюирования 0,005 М $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ / 0,33 М HCl , 2 – вентиль, 3 – колонка со смолой Dowex 1 x 8, 4 – сосуд с раствором радионуклида.

Рисунок 3 – Схема радионуклидного генератора с прямой модой элюирования (I и II)



Параметры колонки — $d=3$ мм, $h=50$ мм. 1 – Шприц для создания давления и разрежения, 2 – вентиль, 3 – колонка со смолой Dowex 1x8, 4 – реверсно-накопительный резервуар, 5 – сосуд с раствором для элюирования 0,005 М $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ / 0,33 М HCl , 6 – сосуд с раствором радионуклида.

Рисунок 4 – Схема радионуклидного генератора на основе реверсной схемы разделения (III)

Оценка работы обоих генераторов проводилась в течение 1 г. Начальная активность для каждого генератора была 300 кБк. На рисунке 5 представлен проскок ^{68}Ge для 40 последовательных элюирований прямого (I) и реверсного генераторов за срок весь работы.

Использование колонки с меньшей длиной и уменьшение объёма смолы значительно не повлияло на характеристики генератора. Выход ^{68}Ga и проскок ^{68}Ge для прямого генератора (II) не изменились. Мы предполагаем, что это связано с медленной кинетикой переходов соединений (комплексов) германия друг в друга. Возможно, это связано с тем, что германий имеет два близких по стабильности координационных числа – 4 и 6. С другой стороны, проскок может быть связан с образованием коллоидов.

В дальнейшем планируются эксперименты по доочистке ^{68}Ga с добавлением дополнительных стадий.

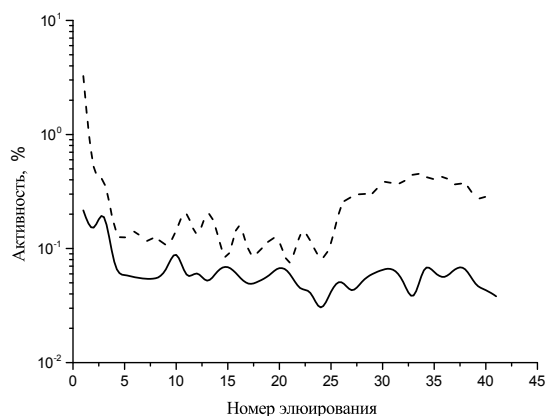


Рисунок 5 – Проскок ^{68}Ge для прямого (I) (сплошная) и реверсного (III) (штрих) генераторов за срок весь работы

Предполагается использование небольшой катионообменной колонки для надежного перехватывания ^{68}Ge без потери целевого продукта. Катионообменная колонка будет связана с основной колонкой генератора в качестве тандемной.

4. Заключение

Коэффициенты распределения для Ge(IV) и Ga(III) , определённые в данной работе, были использованы для разработки оптимальной химической схемы радионуклидного генератора $^{68}\text{Ge} \rightarrow ^{68}\text{Ga}$. Была выбрана схема, основанная на Dowex 1×8 и смеси раствора $0,005 \text{ M C}_2\text{H}_2\text{O}_4 / 0,33 \text{ M HCl}$. Были сконструированы и протестированы три различных варианта генератора, такие как, два прямых ($d = 3 \text{ мм}, h = 50 \text{ мм}$ и 10 мм) и реверсный ($d = 3 \text{ мм}, h = 50 \text{ мм}$). Выход ^{68}Ga (75-80%) и проскок ^{68}Ge был сравним для всех систем. По результатам исследования можно сделать вывод, что не зависимо от параметров колонки и способа элюирования (прямой, реверсный), характеристики генератора остаются сравнимыми. Для такой химической системы предпочтительнее использование схемы прямого элюирования, где проскок находится в области 10^{-4} - 10^{-3} . Дальнейшее использование тандемной колонки значительно улучшит качество целевого продукта и даст возможность подобрать условия для прямого мечения.

Благодарности

Работа была выполнена при поддержке Программы для аспирантов по написанию диссертаций в рамках сотрудничества между лабораториями ОИЯИ, государствами-членами ОИЯИ и чешскими научными учреждениями; и Программы сотрудничества ОИЯИ – Чешская Республика №: 03-2-1100-2010/2018.

Литература

- Herrmann K., Larson S.M., Weber W.A. Theranostic concepts: more than just a fashion trend — introduction and overview // *Journal of Nuclear Medicine*. – 2008. – Vol.58. – P.1S-2S.
- Penet M.F., Chen Z., Kakkad S., Pomper M.G., Bhujwalla Z.M. Theranostic imaging of cancer // *European Journal of Radiology*. – 2012. – Vol.81. – P.S124-S126.
- Jalilian A.R., Osso J.J. The current status and future of theranostic Copper-64 radiopharmaceuticals // *Iranian Journal of Nuclear Medicine*. – 2017. – Vol.25. – P.1-10.
- Muller C., Bunka M., Haller S., Koster U., Groehn V., Bernhardt P., et al. Promising prospects for $^{44}\text{Sc}/^{47}\text{Sc}$ -based theragnostics: application of ^{47}Sc for radionuclide tumor therapy in mice // *Journal of Nuclear Medicine*. – 2014. – Vol.55. – P.1658-1664.
- Herzog H., Rösch F., Stocklin G., Lueders C., Qaim S.M., Feinendegen L.E. Measurement of pharmacokinetics of yttrium-86 radiopharmaceuticals with PET and radiation dose calculation of analogous yttrium-90 radiotherapeutics // *Journal of Nuclear Medicine*. – 1993. – Vol.34. – P.2222-2226.
- Rösch F., Herzog H., Qaim S.M. The beginning and development of the theranostic approach in nuclear medicine, as exemplified by the radionuclide pair ^{86}Y and ^{90}Y // *Pharmaceuticals*. – 2017. – Vol.10. – P.1-28.
- Das T., Banerjee S. Theranostic applications of lutetium-177 in radionuclide therapy // *Current radiopharmaceuticals*. – 2016. – Vol.9. – P.94-101.
- Gleason G.I. A positron cow // *Applied Radiation and Isotopes*. – 1960. – Vol.8. – P.90-94.

- 9 Greene M.W., Tucker W.D. An improved gallium-68 cow // *Applied Radiation and Isotopes*. – 1961. – Vol.12. – P.62-63.
- 10 Yano Y., Anger H.O. A gallium 68 positron cow for medical use // *Journal of Nuclear Medicine*. – 1964. – Vol.5. – P.485-488.
- 11 Filosofov D.V., Loktionova N.S., Rösch F. A $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ radionuclide generator for potential application of ^{44}Sc -based PET-radiopharmaceuticals // *Radiochim Acta*. – 2010. – Vol.98. – P.149-156.
- 12 Marhol M. Ion exchangers in analytical chemistry. – Prague: Academia, 1982. – P.261

References

- 1 Herrmann K, Larson SM, Weber WA (2017) *J Nucl Med* 58:1S-2S. <http://doi.org/10.2967/jnumed.117.199570>
- 2 Penet MF, Chen Z, Kakkad S, Pomper MG, Bhujwalla ZM (2012) *Eur J Radiol* 81:S124-S126. [http://doi.org/10.1016/S0720-048X\(12\)70051-7](http://doi.org/10.1016/S0720-048X(12)70051-7)
- 3 Jalilian AR, Osso JJ (2016) *Iran J Nucl Med* 25:1-10.
- 4 Muller C, Bunka M, Haller S, Koster U, Groehn V, Bernhardt P, et al (2014) *J Nucl Med* 55:1658-1664. <http://dx.doi.org/10.2967/jnumed.114.141614>
- 5 Herzog H, Rösch F, Stocklin G, Lueders C, Qaim SM, Feinendegen LE (1993) *J Nucl Med* 34:2222-2226.
- 6 Rösch F, Herzog H, Qaim SM (2017) *Pharmaceuticals* 10:1–28. <http://doi.org/10.3390/ph10020056>
- 7 Das T, Banerjee S (2016) *Current Radiopharmaceuticals* 9: 94-101. <https://doi.org/10.2174/1874471008666150313114644>
- 8 Gleason GI (1960) *Appl Radiat Isot* 8:90-94. <http://dx.doi.org/10.2174/1874471008666150313114644>
- 9 Greene MW, Tucker WD (1961) *Appl Radiat Isot* 12:62-63. [http://dx.doi.org/10.1016/0020-708X\(61\)90034-5](http://dx.doi.org/10.1016/0020-708X(61)90034-5)
- 10 Yano Y, Anger HO (1964) *J Nucl Med* 5:485-488.
- 11 Filosofov D V., Loktionova NS, Rösch F (2010) *Radiochim Acta* 98:149-156. <http://doi.org/10.1524/ract.2010.1701>
- 12 Marhol M (1982) Ion exchangers in analytical chemistry. Academia, Prague, Czech Republic. P.261. ISBN 9780444997173

Механизм термохимического превращения отхода переработки пшеницы в процессе термической обработки

Тасибеков Х.С., Кишибаев К.К.,
Бекишев Ж.Ж.*, Токпаев Р.Р.,
Исмаилова А.Г., Нечипуренко С.В.,
Ефремов С.А., Наурызбаев М.К.

Центр физико-химических методов
исследования и анализа,
Казахский национальный университет
имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан
*E-mail: zhenis.bekishev@gmail.com

Исследована термическая деструкция отходов переработки пшеничного зерна из Алматинской и Южно-Казахстанской областей. Сформированы структуры получаемых продуктов в зависимости от температуры проведения процесса карбонизации и изучены основные физико-химические характеристики получаемого углеродного материала на основе отхода переработки пшеничного зерна (ОППЗ) с использованием термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК-спектроскопии и ЭПР-спектроскопии. Анализ элементного состава изученных образцов сорбционного материала показал, что в составе полученного углеродного материала содержание углерода составляет 75,08-76,12%, что в свою очередь может обуславливать достаточно высокую степень сорбционной способности данного материала, а также его механической прочности. Полученные углеродные материалы на основе ОППЗ модифицировали нитратом аммония (NH_4NO_3) для улучшения его физико-химических характеристик, таких как: удельная поверхность, пористость и адсорбционная емкость по йоду. Показано, что структурные преобразования отхода переработки пшеничного зерна (отрубы) в процессе термической обработки независимо от температуры (в изучаемом интервале) протекают через стадию образования свободных радикалов. Концентрация образующихся при этом свободных радикалов, а также состав графитоподобной компоненты получаемых продуктов определяются температурными показателями процесса.

Ключевые слова: отходы переработки; пшеничное зерно; углеродный материал; термическая деструкция; физико-химические методы.

Термиялық өңдеу процесіндегі бидай қалдықтырын қайта өңдеудің термохимиялық айналу механизмі

Тасибеков Х.С., Кишибаев К.К.,
Бекишев Ж.Ж.*, Токпаев Р.Р.,
Исмаилова А.Г., Нечипуренко С.В.,
Ефремов С.А., Наурызбаев М.К.

Физикалық-химиялық зерттеу және талдау
әдістері орталығы, әл-Фараби атындағы
Қазақ ұлттық университеті,
Алматы, Қазақстан
*E-mail: zhenis.bekishev@gmail.com

Алматы және Оңтүстік Қазақстан облыстарының бидай дәндерін қайта өңдеу қалдықтарының термиялық деструкциясы зерттелді. Карбонизация процесінің температурасына байланысты алынған өнімдердің құрылымы қалыптастырылды және бидай дәндерін қайта өңдеудің қалдықтары (БДҚӨҚ) негізінде алынатын көміртектік материалдың негізгі физика-химиялық сипаттамалары қарастырылды. Зерттеуде келесі әдістер қолданылды: термогравиметрлік талдау, дифференциалдық сканирлеуіш калориметрия, ИҚ-спектроскопия және ЭПР-спектроскопия. Алынған көміртектік материал құрамында көміртек мөлшері 75,08-76,12% екенін зерттелген сорбциялық материал үлгілері құрамының элементтік талдауы көрсетті. Бұл өз кезегінде, сорбциялық материалдың сыйымдылығы және оның механикалық беріктігінің жеткілікті жоғары дәрежесін тудыруы мүмкін екенін түсіндіре алады. Меншікті бет, кеуектілік және йод бойынша адсорбциялық сыйымдылығы сияқты физика-химиялық сипаттамаларын жақсарту үшін БДҚӨҚ негізінде алынған көміртектік материалдар аммоний нитратымен (NH_4NO_3) түрлендірілді. Зерттелген интервалдағы температураға тәуелсіз бидай дәндерінің қайта өңдеу қалдықтарының (кебек) құрылымдық өзгерістері еркін радикалдар түзілу сатысы арқылы өтетіні көрсетілді. Түзілетін еркін радикалдардың концентрациясы және алынған өнімдердің графит тәрізді компонентасы құрамы процестің температуралық көрсеткіштерімен анықталады.

Түйін сөздер: қайта өңдеу қалдықтары; бидай дәні; көміртектік материал; термиялық деструкция; физика-химиялық әдістер.

Mechanism of the thermochemical transformation of wheat grain's processing waste during heat treatment

Tassibekov Kh.S., Kishibayev K.K.,
Bekishev Zh.Zh.*, Tokpayev R.R.,
Ismailova A.G., Nechipurenko S.V.,
Efremov S.A., Naurzybayev M.K.

Center of Physical and Chemical Methods
of Research and Analysis, al-Farabi Kazakh
National University, Almaty, Kazakhstan
*E-mail: zhenis.bekishev@gmail.com

The thermal destruction of wheat grain's processing wastes from Almaty and South Kazakhstan regions was studied. The structure of the products obtained depending on the temperature of the carbonization process was formed, and the basic physico-chemical characteristics of the obtained carbon material based on the wheat grain's processing waste (WGPW) were studied using thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, IR spectroscopy and EPR spectroscopy. The analysis of the elemental composition of the obtained samples of the sorption material showed that the carbon content in the composition of the obtained carbon material is 75.08 - 76.12%, which in turn can cause a sufficiently high degree of sorption capacity of this material, as well as its mechanical strength. The obtained carbon materials based on WGPW were modified with ammonium nitrate (NH_4NO_3) to improve its physico-chemical characteristics, such as specific surface area, porosity and adsorption capacity by iodine. It is shown that structural transformations of the processing waste of wheat grain (bran) in the process of heat treatment irrespective of temperature (in the studied interval) proceed through the stage of formation of free radicals. The concentration of free radicals formed in this process, as well as the composition of the graphite-like component of the products obtained, are determined by the temperature indices of the process.

Keywords: processing waste; wheat grain; carbonaceous material; thermal degradation; physicochemical methods.



Механизм термохимического превращения отхода переработки пшеницы в процессе термической обработки

Тасибекоев Х.С., Кишибаев К.К., Бекишев Ж.Ж.*, Токпаев Р.Р.,
Исмаилова А.Г., Нечипуренко С.В., Ефремов С.А., Наурызбаев М.К.

Центр физико-химических методов исследования и анализа,
Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан
*E-mail: zhenis.bekishev@gmail.com

1. Введение

Выпуск новых углеродсодержащих материалов с заданными свойствами на основе безотходных технологий, рационального использования природных ресурсов путем вовлечения в переработку возобновляемого сырья является одной из актуальных задач науки и производства [1]. В настоящее время утилизация отходов и получение из них вторичных материалов превратились в вид деятельности, приносящий многомиллионные прибыли, и отличаются высокими темпами роста. Так, растущие потребности различных отраслей промышленности Казахстана в углеродсодержащих материалах могут быть удовлетворены посредством использования отходов переработки пшеничного зерна (отрубы). Данное растительное сырье в Казахстане имеется в достаточных количествах для его промышленного использования. Ежегодно при послеуборочной обработке и переработке зерна в Казахстане образуется порядка 3-4 млн. тонн отходов [2].

Объемы мирового и казахстанского потребления углерода за последние годы значительно выросли. Однако предприятия пищевой и химической отраслей страны испытывают дефицит отечественных углеродных материалов в связи с отсутствием собственного казахстанского производства, многие из них вынуждены импортировать данные материалы из зарубежных стран. Поэтому, на протяжении ряда лет внимание многих исследователей привлекает идея создания углеродных материалов полифункционального назначения с низкой себестоимостью из углеродсодержащих отходов как минерального, так и растительного происхождения [3-6].

2. Эксперимент

Объектом исследования являлся отход переработки пшеничного зерна (отрубы) (ОППЗ), содержащий целлюлозу, лигнин, а также вещества, растворимые в спиртобензольной смеси и горячей воде.

Исследованы технологические режимы получения пористых углеродных материалов на основе ОППЗ, а также методы модифицирования их сорбционных свойств (обработка исходного сырья азотными соединениями). Термообработку сырья осуществляли в инертной атмосфере в температурном интервале 700-800°C при скорости нагрева 15-20°C/мин и времени выдержки 30 мин (при заданной температуре). После процесса карбонизации полученный углеродный материал активировали перегретым водяным паром при температуре 850-900°C [7].

Для изучения состава и структуры продуктов термической обработки, а также механизма термохимического превращения использовали ИК-спектроскопию и методы электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР) [8-9].

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре ИМРАСТ 410 (США) в виде пресс-таблеток с KBr (концентрация исходного вещества составляла 1,5-3%) в области 400-7000 см⁻¹.

ЭПР-спектры снимали на модернизированном спектрометре ЭПР фирмы JOEL гомодинного типа, работающем в 3 см диапазоне длин волн, при комнатной температуре и при оптимальных условиях регистрации спектров (используемая величина микроволновой мощности исключала эффекты насыщения линии ЭПР, а амплитуда модуляции магнитного поля – уширение линии ЭПР).

Спектры изучаемых образцов записывали между 3 и 4 компонентами реперного образца, в качестве которого использовали ионы Mn^{2+} в MnO . Знание параметров позволило определить g -фактор и ширину линий ЭПР исследуемых образцов. Концентрацию парамагнитных центров (ПМЦ) в изучаемых образцах находили путем сравнения площадей их спектров с площадью спектра калиброванного эталонного образца.

3. Результаты и обсуждение

Термическая обработка отхода переработки пшеничного зерна в области 50-150°C сопровождается эндозэффектом, связанным с потерей свободной воды. В интервале температур 150-750°C имеет место разложение обеих составляющих ОППЗ – углеводной (целлюлозы) и ароматической (лигнина). Происходит структурирование и выгорание углистого остатка. Полное разложение исходного сырья заканчивается при температуре 750±50°C.

Потеря массы отхода переработки пшеничного зерна достигает 75%.

Дериватограммы процесса карбонизации образцов ОППЗ характеризуются эндозэффектами и экзозэффектами (рисунки 1-2), которые свидетельствуют о разложении его основных компонентов: целлюлозы, лигнина и др. веществ. В интервале температур 95-105°C наблюдается эндотермический эффект, связанный с удалением адсорбированных молекул воды. Экзотермический эффект в интервале температур 218-332°C свидетельствует о протекании химических реакций деструкции с поглощением тепла и выгорании неструктурированного углерода, а также разложении летучих органических веществ. Потеря веса исходного образца при этом достигает 44-45%. При дальнейшем нагреве образцов протекает серия экзо- и эндотермических реакций, которые связаны с конденсационно-деструктивными и окислительными процессами в твердом остатке. Полное выгорание органического вещества происходит при 889-911°C. Общая потеря массы при этом составляет 79,69-84,19%.

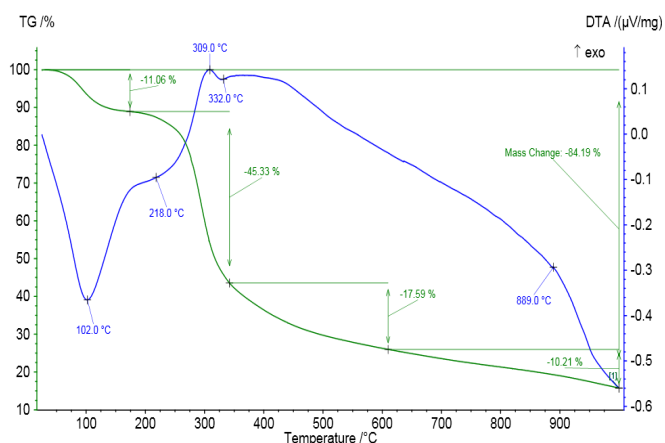


Рисунок 1 – Кривые термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) процесса карбонизации ОППЗ Алматинской области

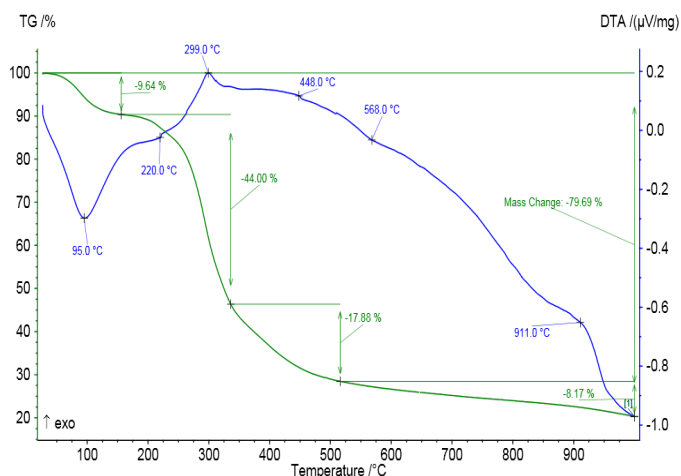


Рисунок 2 – Кривые термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) процесса карбонизации ОППЗ Южно-Казахстанской области

Целью проведения термогравиметрического анализа является изучение изменения массы и реакционной способности углеродных материалов в процессах карбонизации и термоокислительной деструкции, а при проведении дифференциальной сканирующей калориметрии изучаются тепловые эффекты деструкции и карбонизации углеродного материала ОППЗ.

Из полученных термограмм видно, что углеродный материал на основе отхода переработки пшеничного зерна из Алматинской области после процесса карбонизации теряет большую массу (84,19%), чем углеродный материал на основе ОППЗ из Южно-Казахстанской области (79,69%). Эти результаты показывают, что ОППЗ из Южно-Казахстанской области является термически устойчивым к высоким температурам и имеет более высокое содержание углерода по сравнению с ОППЗ из Алматинской области.

В ИК-спектрах отхода переработки пшеничного зерна (рисунок 3), подвергнутого термообработке при $750 \pm 50^\circ\text{C}$ (данные по выходу и элементному составу полученных твердых продуктов представлены в таблице 1), в результате разрыва химических связей и отщепления слабо связанных радикалов исчезают полосы, обусловленные колебаниями функциональных групп образующих полимеров, и наблюдается появление полосы валентных колебаний сопря-

женных C=C-связей в области 1600 см^{-1} (рисунок 4), что свидетельствует о деструкции последних и формировании полиядерной углеродной структуры [10].

В составе полученного углеродного материала, сырье которого предварительно обрабатывали азотным соединением, содержание углерода составляет 76,05%, что в свою очередь может обуславливать достаточно высокую сорбционную способность, а также механическую прочность.

Полученные углеродные материалы на основе ОППЗ модифицировали нитратом аммония для улучшения его физико-химических характеристик, таких как: удельная поверхность, пористость и адсорбционная емкость по йоду.

ИК-спектроскопические исследования показали, что качественный состав функциональных групп исследуемых образцов представлен соединениями с карбоксильной ($1000\text{-}1300\text{ см}^{-1}$), гидроксильной и амино- ($3500\text{-}3300\text{ см}^{-1}$) группами, что характеризует сходство продукта термообработки ОППЗ с промышленными активированными углями растительного происхождения. Кроме того, наличие на ИК-спектрах исходного сырья (рисунок 3) характеристических полос поглощения гидроксильных групп ($3400, 1647\text{ см}^{-1}$), CH_2 (2926 см^{-1}), NH ($2075,51\text{ см}^{-1}$), C=C, сопряженный с C=O ($1546,66\text{ см}^{-1}$), C-OH ($1045,84\text{ см}^{-1}$) свидетельствуют о его целлюлозной структуре.

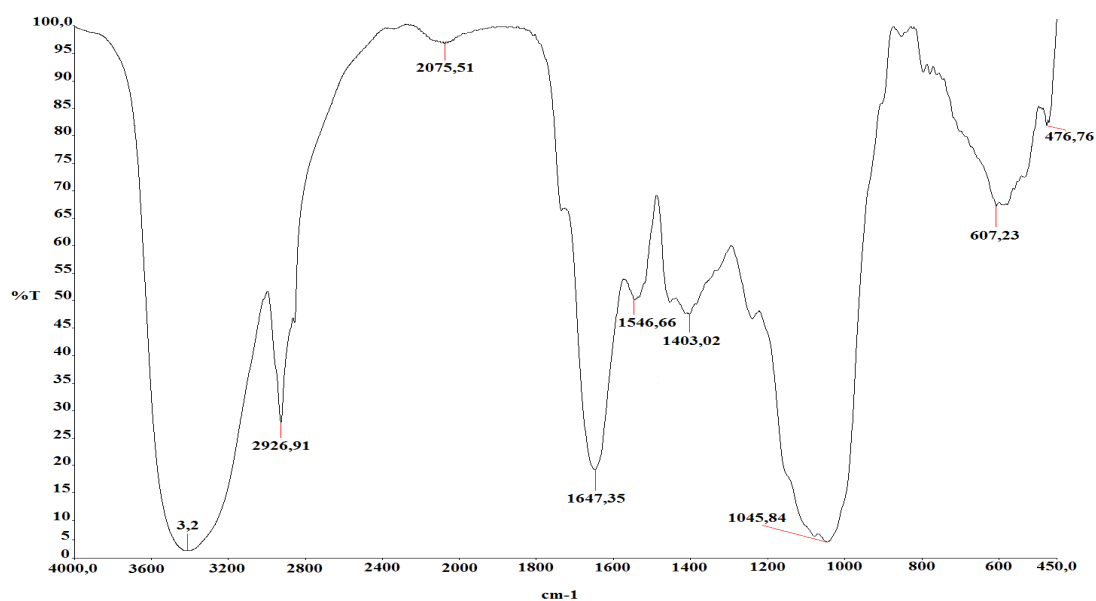


Рисунок 3 – ИК-спектры исходного сырья (отход переработки пшеничного зерна)

Таблица 1 – Выход и элементный состав продуктов термообработки отхода переработки пшеничного зерна

Масса пробы, г	Температура, °C	Выход, %	Процентное содержание, %			
			C	H	S	Остаток
4,63	750	25	76,05	1,62	0,43	6,05

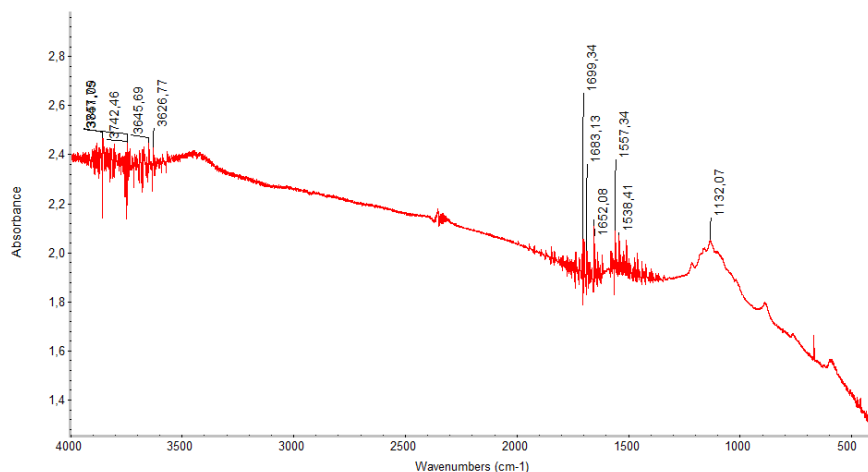


Рисунок 4 – ИК-спектры продукта термообработки отхода переработки пшеничного зерна

В продуктах термообработки ОППЗ (рисунок 4) наблюдаются характеристические полосы поглощения -NH_2 ($3440,6 \text{ см}^{-1}$), C-O ($1210,8 \text{ см}^{-1}$), C-OH ($1008,1$, $1086,1$, $1127,7$, $1158,9 \text{ см}^{-1}$), а также дизамещенного бензола ($753,4$, $888,6 \text{ см}^{-1}$). В широкочастотной области сильная полоса поглощения при $587,1 \text{ см}^{-1}$ относится к поглощению N-O .

Качественный состав функциональных групп образцов продукта термообработки ОППЗ, полученных предварительным модифицированием азотным соединением (рисунок 5), показывает характеристические полосы поглощения -NH_2 ($3451,0 \text{ см}^{-1}$), C=C , сопряженных с C=O ($1574,7 \text{ см}^{-1}$), C-O ($1210,8 \text{ см}^{-1}$), C-OH ($1013,3$, $1028,9$, $1075,7$, $1127,7$, $1158,9 \text{ см}^{-1}$), N-O ($919,8 \text{ см}^{-1}$, $597,5 \text{ см}^{-1}$) групп. Полоса поглощения с частотой $1574,7 \text{ см}^{-1}$ (N-O), вероятно, появляется в результате модифицирования исходного сырья.

В результате термической обработки растительного сырья, как свидетельствуют ИК-спектры, вероятно, проис-

ходит расщепление энергетических слабых связей и удаление легко подвижных групп, что приводит к увеличению концентрации свободнорадикальных состояний (СРС).

При изучении структурных изменений отхода переработки пшеничного зерна в ходе термической обработки с помощью метода ЭПР-спектроскопии было установлено, что с ростом температуры термической обработки (таблица 2) формируется общая тенденция уменьшения ширины линии ЭПР, однако на фоне общего сужения происходит некоторое его расширение.

Поскольку расширение линии может быть обусловлено спин-спиновым взаимодействием между радикалами, то, очевидно, стадия расширения линии соответствует периоду активного разрушения основных структурных связей природных полимеров по свободно радикальному механизму [11]. В изучаемом интервале температур обработки ОППЗ также происходит постепенное снижение

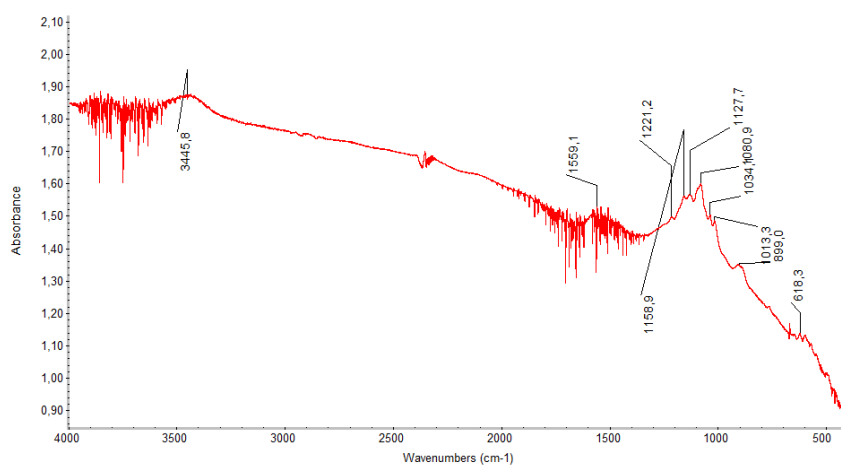
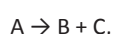


Рисунок 5 – ИК-спектры продукта термообработки отхода переработки пшеничного зерна, предварительно модифицированного азотным соединением

значения g -фактора, которое приближается к значению g -фактора свободного электрона ($g=2,0023$) в графитовых структурах (таблица 2).

Сопоставляя закономерность изменения концентрации парамагнитных центров (ПМЦ) по мере повышения температуры термической обработки растительного сырья с результатами ИК-спектроскопии, можно сделать вывод, что рост количества ПМЦ при $\approx 450^\circ\text{C}$ обусловлен увеличением концентрации свободно радикальных состояний в результате расщепления энергетически слабых связей и удаления легко подвижных групп.

Процесс термического превращения органических веществ в твердый углеродный продукт, обычно описываемый уравнением [12]:



где A – исходное органическое вещество; B – летучие вещества; C – твердый углеродный продукт,

очень сложный и в зависимости от природы исходного вещества и условий его проведения протекает по разным механизмам [13-18].

Результаты изучения физико-химических закономерностей термической деструкции отходов переработки пшеницы позволяют сделать заключение, что термохимические превращения рассматриваемого сырья растительного происхождения протекают по радикальному механизму.

До температуры 250°C имеет место низкотемпературная деструкция, состоящая в отщеплении концевых групп полимерных компонентов ОППЗ. При дальнейшем повышении температуры термообработки происходит деструкция основной макромолекулярной структуры, протекающая вплоть до 450°C . Данные реакции сопровождаются образованием набора различных по размерам свободных радикалов, которые взаимодействуют друг с другом, с молекулами исходных веществ, подвергаются рекомбинации и диспропорционированию с образованием новых радикалов, а также промежуточных продуктов [12].

Далее, выше 450°C , происходят деструктивно-конденсационные процессы в твердом остатке с формированием

графитоподобной структуры путем объединения конденсированных плоских ароматических колец в блочные пространственные структуры [1].

Таким образом, результаты исследования позволяют сделать следующие выводы:

- структурные преобразования отхода переработки пшеничного зерна в процессе термической обработки независимо от температуры (в изучаемом интервале) протекают через стадию образования свободных радикалов;
- в результате рекомбинации образованных свободных радикалов формируется необходимая пористая структура, возможно, через стадию образования гексагонально циклического полимеризованного углерода;
- концентрация образующихся при этом свободных радикалов, а также состав графитоподобной компоненты получаемых продуктов определяются температурными показателями процесса.

4. Заключение

Таким образом, можно заключить, что наличие в ИК-спектрах исходного сырья ($0,70 \div 0,75$ мм фракция ОППЗ) характеристических полос поглощения $-\text{OH}$ ($3400, 1647 \text{ см}^{-1}$), CH_2 (2926 см^{-1}), NH ($2075,51 \text{ см}^{-1}$), $\text{C}=\text{C}$, сопряженных с $\text{C}=\text{O}$ ($1546,66 \text{ см}^{-1}$), $\text{C}-\text{OH}$ ($1045,84 \text{ см}^{-1}$) групп, свидетельствует о его целлюлозной структуре. Качественный состав функциональных групп в исследуемых образцах продуктов термопереработки ОППЗ представлен соединениями с карбоксильной ($1000-1300 \text{ см}^{-1}$), гидроксильной и аминоксильной ($3500-3300 \text{ см}^{-1}$) группами, что характеризует сходство продукта термообработки ОППЗ с промышленными активированными углями растительного происхождения. Анализ элементного состава изученных образцов сорбционного материала показал, что, такие характеристики, как степень сорбционной способности и механическая прочность, обеспечивается высоким процентным содержанием углерода ($75,08-76,12\%$).

Термохимические превращения рассматриваемого сырья растительного происхождения протекают по свободно-радикальному механизму. В результате термической обработки ОППЗ происходит расщепление

Таблица 2 – Параметры спектров ЭПР ОППЗ и продуктов его термообработки

№ образца	Температура, $^\circ\text{C}$	(ΔH), э	g -фактор	Отн. ед.
AУ-1	Комнатная (исхдная)	7,4	2,00420	0,07
AУ-3	800	нет сигнала	-	-
AУ-4	750	4,3	2,00294	0,03
AУ-5	450	4,0	2,00275	1,0
AУ-6	250	4,6	2,00282	0,38
AУ-7	650	3,7	2,00301	0,007

Примечание: Исследованные образцы АУ – активированный уголь, полученный из отходов переработки пшеничного зерна с разным уровнем

энергетически слабых связей и удаление легко подвижных групп, в результате чего увеличивается концентрация свободнорадикальных состояний. В результате рекомбинации образованных свободных радикалов формируются гекса-гональные сетки циклически полимеризованного углерода.

Таким образом, в процессе термической обработки структурные преобразования ОПЗ независимо от температуры (в изучаемом интервале) протекают через стадию образования свободных радикалов. Концентрация образующихся при этом свободных радикалов, а также состав графитоподобной компоненты получаемых

продуктов определяются температурными показателями процесса.

Благодарности

Работа выполнена в рамках докторской диссертации PhD докторанта Бекишева Ж.Ж. на тему "Разработка технологии попутного извлечения редких элементов из маточных растворов уранового производства добычных предприятий АО "НАК" Казатомпром" при финансовой поддержке АО "НАК" Казатомпром".

Литература

- 1 Левин Э.Д., Барабаш Н.Д. Механизм образования полукоса при скоростном пиролизе коры лиственницы сибирской // Химия древесины. – 1971. – №9. – С.145-152.
- 2 Национальный доклад о состоянии окружающей среды и об использовании природных ресурсов за 2015 год. 2.3.3. Переработка и вторичное использование отходов. URL: www.ecodoklad.kz.
- 3 Ефремов С.А., Бортникова И.Н., Коваленко Н.В., Наурызбаев М.К. Исследование возможности использования модифицированного шунгитового сорбента в процессах сорбции НДМГ из почв // II РПСМ-2002: II Межд. симпозиум «Физика и химия углеродных материалов». – Алматы. – 2002. – С.258-259.
- 4 Құрманбеков А.С., Жұбанова А.А., Мансурова Р.М. Жоғары температурада карбонизделген сары өрік қабығы және микробиология клеткалары негізінде алынған биосорбенттердің ауыр металдарды сорбциялау қабілеттігін зерттеу // ҚазҰУ хабаршысы. Химия сериясы. – 2005. – Т.41, №1. – С.46-51.
- 5 Веприкова Е.В., Кузнецова С.А., Скворцова Г.П., Щипко М.Л. Свойства и применение сорбционных материалов из луба коры березы // Журнал СФУ. Химия. – 2008. – Т.3, №1. – С.286-292.
- 6 Шилина Ю.А., Нечипуренко С.В., Ефремов С.А., Наурызбаев М.К. Получение полифункциональных сорбентов на основе отходов растительного сырья Республики Казахстан // Материалы Межд. конф. «Экологические проблемы глобального мира». – Москва, 26-27 октября 2009. – С.117-118.
- 7 Ефремова С.В. Физико-химические основы и технология термической переработки рисовой шелухи. Монография. – Алматы: [б. и.], 2011. – 150 с.
- 8 Клубова Т.Т., Королев Ю.М., Розникова А.П. и др. Поровое пространство и органическое вещество коллекторов и покрышек. – М.: Наука, 1986. – 96 с.
- 9 Королев Ю.М. Рентгенографическое исследование аморфных углеродистых систем // Химия твердого топлива. – 1995. – №5. – С.99-111.
- 10 Кронберг В.Ж., Шарапова Т.Е., Домбург Г.Э. Возможности ИК-спектроскопии МНПВО при исследовании карбонизации лигнина // Химия древесины. – 1987. – №3. – С.59-67.
- 11 Домбург Г.Э., Сергеева В.Н., Тропс З.Я. Исследование процесса термораспада лигнина и его модельных соединений методом ЭПР. 1. Динамика изменения спектра ЭПР в ходе термораспада щелочного лигнина осины в зависимости от скорости нагревания // Химия древесины. – 1971. – №7. – С.55-58.
- 12 Скляр М.Г. Физико-химические основы спекания углей. – М.: Металлургия, 1984. – 201 с.
- 13 Попов В.Т., Меркулов А.А., Полак Л.С., Механизм образования технического углерода (сажи). 1. О роли карбенов в процессе пиролиза углеводородов // Журнал физической химии. – 1986. – Т. LX, №11. – С.2692-2697.
- 14 Буянов Р.А. Закоксовывание катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1983. – 207 с.
- 15 Мансуров З.А. Зауглероженные адсорбционно-каталитические системы // Вестник КазНУ. Серия химическая. – Алматы, 1998. – №3(11). – С.98-104.
- 16 Yefremova S.V. Rubber reinforcing mechanism by shungite filler // Proceedings of the International Scientific Practical Conference "The scientific heritage of E. Buketov" dedicated to the 80th anniversary of the birth of E. Buketov. – Petropavlovsk, 2005. – P.46-153.
- 17 Кислицын А.Н. Исследование химизма термораспада компонентов древесины: автореф. докт. хим. наук: 05.21.03. – Ленинград, 1974. – 36 с.
- 18 Ефремова С.В., Колесников Б.Я. Усиление эластомеров шунгитовым наполнителем // Физика и химия углеродных материалов / наноинженерия: материалы III Международного симпозиума. – Алматы, 2004. – С.206-208.

References

- 1 Levin JeD, Barabash ND (1971) Wood Chemistry [Himiya drevesini] 9:145-152. (In Russian)
- 2 National report on the state of the environment and on the use of natural resources for 2015. 2.3.3. Recycling and recycling of waste [Nacional'nyy doklad o sostojanii okruzhajushhej sredy i ob ispol'zovanii prirodnyh resursov za 2015 god. 2.3.3. Pererabotka i vtorichnoe ispol'zovanie othodov]. URL: www.ecodoklad.kz. (In Russian)
- 3 Efremov SA, Bortnikova IN, Kovalenko NV, Nauryzbaev MK (2002) Study of the possibility of using a modified shungite sorbent in the processes of sorption of UDMH from soils [Issledovaniye vozmozhnosti ispol'zovaniya modifitsirovannogo shungitovogo sorbenta v protsessakh sorbtzii NDMG iz pochvy]. II International Symposium "Physics and Chemistry of Carbon Materials [Fizika i khimiya uglerodnykh materialov]", Almaty, Kazakhstan. P. 258-259. (In Russian)
- 4 Kurmanbekov AS, Zhubanova AA, Mansurova RM (2005) Chem Bull Kazakh Univ 41:46-51. (In Kazakh)
- 5 Veprikova EV, Kuznecova SA, Skvorcova GP, Shhipko ML (2008) Journal of Siberian Federal University. Chemistry 3:286-292. (In Russian)
- 6 Shilina JuA, Nechipurenko SV, Efremov SA, Nauryzbaev MK (2009) Preparation of polyfunctional sorbents on the basis of vegetable wastes of the Republic of Kazakhstan [Polucheniye polifunktsional'nykh sorbentov na osnove otkhodov rastitel'nogo syr'ya Respubliki Kazakhstan]. Materials of the International Conference "Environmental Problems of the Global World [Ekologicheskiye problemy global'nogo mira]", Moscow, Russia. P.117-118. (In Russian)
- 7 Efremova SV (2011) Physicochemical basis and technology of thermal processing of rice husk [Fiziko-himicheskie osnovy i tehnologiya termicheskoy pererabotki risovoy sheluhi. Monography. [b.i.], Almaty, Kazakhstan. ISBN 978-601-7146-16-0. (In Russian)
- 8 Klubova TT, Korolev JuM, Roznikova AP, et al (1986) Pore space and organic matter of collectors and tires [Porovoye prostranstvo i organicheskoye veshchestvo kollektorov i pokryshek]. Nauka, Moscow, Russia. (In Russian)
- 9 Korolev JuM (1995) Chemistry of Solid Fuel [Khimiya tverdogo topliva] 5:99-111. (In Russian)
- 10 Kronberg VZh, Sharapova TE, Domburg GJe (1987) Wood Chemistry [Khimiya drevesiny] 3:59-67. (In Russian)
- 11 Domburg GJe, Sergeeva VN, Trops ZJa (1971) Wood Chemistry [Khimiya drevesiny] 7:55-58. (In Russian)
- 12 Skljjar MG (1984) Physico-chemical basis of sintering of coals [Fiziko-khimicheskiye osnovy spekaniya ugley]. Metallurgiya, Moscow, Russia. (In Russian)
- 13 Popov VT, Merkulov AA, Polak LS (1986) Russ Journal of Physical Chemistry LX:2692-2697. (In Russian)
- 14 Bujanov RA (1983) Coking of Catalysts [Zakoksovyvaniye katalizatorov]. Nauka, Novosibirsk, Russia. (In Russian)
- 15 Mansurov ZA (1998) Chem Bull Kazakh Univ 3:98-104. (In Russian)
- 16 Yefremova SV (2005) Rubber reinforcing mechanism by shungite filler. Materials of the international scientific and practical conference "The scientific heritage of E. Buketov" dedicated to the 80th anniversary of the birth of E. Buketov, Petropavlovsk, Kazakhstan. P.146-153.
- 17 Kislicyn AN (1974) Investigation of the chemistry of thermal decomposition of wood components [Issledovaniye khimizma termoraspadu komponentov drevesiny]. The author's abstract of Dissertation for Doctor of Chemical Sciences Degree, Leningrad, Russia. P.36.
- 18 Efremova SV, Kolesnikov BJa (2004) Strengthening elastomers with shungite filler [Usileniye elastomerov shungitovym napolnitelem]. Physics and Chemistry of Carbon Materials / Nanoengineering: Materials of the III International Symposium, Almaty, Kazakhstan. P.206-208. (In Russian)

Құрғақ аймақтардағы табиғи сулардың өздігінен тазалану қабілеті

Романова С.М.*, Рыскалиева Р.Г.,
Пономаренко О.И.

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық
университеті, Алматы, Қазақстан
*E-mail: sofya.romanova@kaznu.kz

Мақалада құрғақ аймақтардағы табиғи сулардың (ағынсыз Балқаш көлі мысалында) өздігінен тазару және өздігінен тазалану қабілеті бойынша әдеби мәліметтері мен салыстырмалы түрде жеке зерттеу материалдары берілген. Сонымен қатар, өздігінен тазару үдерісі нысандарын қалпына келтіруге бағытталған ластанған табиғи сулардағы барлық табиғи үдерістердің (гидродинамикалық, химиялық, микробиологиялық және гидробиологиялық) жиынтығын құрайтыны көрсетілген. Табиғи сулардың өздігінен тазару үдерістерінің күрделілігі және алуан түрлілігі, су қоймаларының жеке (физика-географиялық) жағдайларына және ондағы заттардың мөлшерімен анықталады. Су қоймаларына және су ағыстарына тасталынатын ластаушы заттардың көп мөлшері өздігінен тазару үдерістерінің жүзеге асуын қиындатады. Балқаш көлінің шөгінділері және саз — металл иондарын өзіне сіңіріп алатыны анықталған. Mn^{2+} иондарының сазбен сіңірілу үдерісі көбінесе жанасудың алғашқы үш сағаты ішінде жүреді, ал олардың лаймен сорбциялануы 10-15 тәулікке дейін жалғасады. Шөгінділер көбінесе алдымен кадмийді (90%), одан соң мырышты (86%) және мысты (78%) сіңіреді. Динамикалық режимде Mn^{2+} иондары концентрациясының 5,0-тен 100 мкг/л-ге дейінгі диапазонында цеолиттің сорбциялық қасиеті жоғары ($СҚ = 1,02 \cdot 10^{-3}$), одан соң $Fe(OH)_3$ ($0,28 \cdot 10^{-3}$) және $Al(OH)_3$ ($0,10 \cdot 10^{-3}$ ммоль-экв/г).

Түйін сөздер: өздігінен тазару; өздігінен тазару қабілеті; табиғи сулар; сорбция; металдар.

Самоочищающая способность природных вод аридных зон

Романова С.М.*, Рыскалиева Р.Г.,
Пономаренко О.И.

Казахский национальный университет
имени аль-Фараби, Алматы, Қазақстан
*E-mail: sofya.romanova@kaznu.kz

Приведен анализ литературных данных и материалы собственных исследований по самоочищению и самоочищающей способности природных вод аридных зон (на примере бессточного озера Балхаш). Показано, что процессы самоочищения представляют собой совокупность всех природных (гидродинамических, химических, микробиологических и гидробиологических) процессов в загрязненных природных водах, направленных на восстановление объектов. Сложность и разнообразие процессов естественного самоочищения природных вод обуславливаются большим числом загрязняющих веществ, специфическими (физико-географическими) условиями водоемов. Большие количества загрязняющих веществ, сбрасываемые в водоемы и водотоки, затрудняют протекание процессов самоочищения. Установлено, что донные отложения оз. Балхаш и глина являются поглотителями ионов металлов. Так, процесс поглощения ионов Mn^{2+} глиной в основном протекает в течение первых трех часов контакта, в то время как сорбция его илами продолжается до 10-15 сут. Донные отложения лучше всего поглощают кадмий (90%), затем цинк (86%) и медь (78%). В динамическом режиме лучшие сорбционные свойства проявляются у цеолита ($СОЕ = 1,02 \cdot 10^{-3}$), затем $Fe(OH)_3$ ($0,28 \cdot 10^{-3}$) и $Al(OH)_3$ ($0,10 \cdot 10^{-3}$ ммоль-экв/г) в диапазоне концентраций ионов Mn^{2+} от 5,0 до 100 мкг/л.

Ключевые слова: самоочищение; самоочищающая способность; природные воды; сорбция; металлы.

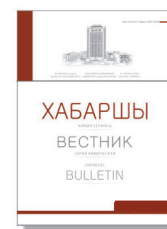
Self-purification ability of natural waters in the arid zones

Romanova S.M.*, Ryskaliyeva R.G.,
Ponomarenko O.I.

Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan
*E-mail: sofya.romanova@kaznu.kz

The paper presents the analysis of literature data and research results on self-purification and self-purification ability of natural waters at arid zones (on example of closed Lake Balkhash). The self-purification processes are a combination of all natural (hydrodynamic, chemical, microbiological and hydrobiological) processes in contaminated natural waters. A large number of pollutants and specific (physical and geographical) conditions of reservoirs causes the complexity and variety of cleaning processes of natural waters. Large amounts of pollutants discharged into water reservoirs and drains impede the self-purification processes. It has been established that the sediments and clay of Lake Balkhash absorb the metal ions. Thus, the process of absorption of Mn^{2+} ions by clay minerals mainly occurs within the first three hours of contact, whereas sorption by slits continues until 10-15 days. The sediments are good absorbents for cadmium (90%), zinc (86%) and copper (78%). The sorption properties in the dynamic mode decreases in the row of zeolite ($SEC = 1.02 \cdot 10^{-3}$), then $Fe(OH)_3$ ($SEC = 0.28 \cdot 10^{-3}$) and $Al(OH)_3$ ($SEC = 0.10 \cdot 10^{-3}$ mmol-eq/g) with respect to Mn^{2+} ion with concentrations from 5.0 to 100 $\mu\text{g/L}$.

Keywords: self-purification; self-purification ability; natural waters; sorption; metals.



Құрғақ аймақтардағы табиғи сулардың өздігінен тазалану қабілеті

Романова С.М.*, Рыскалиева Р.Г., Пономаренко О.И.

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

*E-mail: sofya.romanova@kaznu.kz

1. Кіріспе

Өздігінен тазару үдерісі нысанды қалпына келтіруге бағытталған ластанған табиғи сулардағы барлық табиғи үдерістердің (гидродинамикалық, химиялық, микробиологиялық және гидробиологиялық) жиынтығы. Табиғи сулардың өздігінен тазару үдерістерінің күрделілігі және әртүрлілігі су қоймаларының шарттарына тән (физика-географиялық) ластаушы заттардың мөлшеріне байланысты [1,2].

Зерттеліп отырған тақырыптың өзектілігіне тоқталатын болсақ, ағын сулар су қоймаларына еніп, алдымен биоценозға кері әсерін тигізеді, судың химиялық құрамының көптеген компоненттерінің табиғи режимін бұзады. Сондықтан да табиғи сулардың химиялық құрамын зерттеу бүгінгі таңдағы өзекті мәселенің бірі болып табылады.

Су қоймаларында жүзеге асатын физика-химиялық үдерістер биологиялық, әсіресе микробиологиялық үрдістермен тығыз байланысты. Бұл саладағы ең көп зерттелген мәселе табиғи сулардағы иондық және фазалық тепеңдіктің үздіксіз ығысуын тудыратын органикалық заттарға айналуы болып табылады. Органикалық қосылыстарға айналу үдерісі бірнеше сатыдан тұрады, нәтижесінде бастапқы заттарға қарағанда аралық өнімдер ұлы әсер етеді [3,4].

Табиғи сулардың өздігінен тазару қабілетіне көптеген факторлар әсер етеді. Қазіргі кезде ағын суларды сұйылту және су нысандарының өздігінен тазару үрдістерін зерттеудегі негізгі мақсатты бес негізгі бағыт арқылы тұжырымдауға болады. Осы бағыттардың әрқайсысы өз бетінше зерттеуді талап етеді. 1) Әртүрлі шарттарда су қоймаларындағы ағын сулардың сұйылуын және айналымын есептеу әдістерін жасау; 2) судағы, лайдағы, шөгінділердегі ұлы заттардың химизмін зерттеу; 3) микро-

ағзалардың атқаратын қызметін анықтау; 4) фотосинтез үдерістерінің әсерін зерттеу; 5) жер асты суларындағы ластаушы заттар миграциясының механизмін зерттеу.

Ұсынылып отырған мақалада құрғақ аймақтардағы су қоймаларының өздігінен тазару қабілеті гумидтік аймақтар су қоймаларымен салыстырмалы түрде берілген.

Кейбір авторлардың зерттеулерінің нәтижесінде континенттік суды концентрленгенде (Балқаш көлі мысалында) қатты фазаға тұнбалармен (карбонаттар сульфаттар), бірге бром (0,002...0,025%), йод (0,0002...0,016%), бор (0,0002...0,005%), кремний (0,02%-ға дейін), фосфор ($2 \cdot 10^{-5}$ %-ға дейін), калий (0,016...0,094%) тәрізді компоненттер құрамындағы. Фтор, бром, йод, бор, литий, калий, рубидий, цезий, кобальт, никель және мырыш тәрізді элементтер континенттік су қоймаларының шөгінді суларына өтеді де, олардың әртүрлі коллоидтармен адсорбциясы нәтижесінде оларда жинақталатындығын дәлелдеді. Дегенмен осы элементтердің «су – лай» жүйесіндегі геохимиялық сипаты әртүрлі.

Табиғи судың сапасын ұзақ мерзімге болжау үшін олардың өздігінен тазалану туралы зерттеулерін білген жөн. ТМД өзендерін зерттеулер нәтижесі бойынша И.М. Кореновская және басқалары өзен суларының көктем – жаз мезгілдерінде кейбір ластаушы заттармен 80% қамтамасыз етілгендігін өздігінен тазару жылдамдығы коэффициентін есептеу арқылы анықтаған [5]. Қарап отырсақ, $1,80 \text{ тәулік}^{-1}$ тең К көп мәнімен аммоний иондары, аз мәнімен ($0,20 \text{ тәулік}^{-1}$) – ОХТ, МӨ, Fe, Ni және Cr сипатталады.

Ластануы және өздігінен тазаруы бойынша Ресейдің барлық өзендері дерлік зерттелген. Мұнай өнімдерінен тазару үдерістері қыс мезгілдеріне қарағанда жаз мезгілдерінде жоғары температурада біршама қарқынды жүреді. Мысалы, Кубандағы өзендер үшін өздігінен тазару

қабілеті қыс мезгілдерінде 7...35%, ал жаз мезгілдерінде 20...60%-ға дейін артады.

Л.Ф. Носачева және К.Р. Амрин Орталық Қазақстанның кейбір өзендерінің органикалық заттардан өздігінен тазару қабілетін зерттеген. Мысалы, Нұра өзеніне химиялық, металлургиялық, энергетикалық өндірістердің ағын сулары және тұрмыстық ағын сулар келіп қосылады. Нұра өзені бассейніне келетін ағын сулардың жалпы көлемі осыдан 20 жыл бұрын шамамен 120 мың м³/тәулік болса, ал соңғы жылдары 477 мың м³/тәулік құраған. Өзен суларындағы фенол концентрациясы 3 тәуліктен кейін бастапқы шамаға дейін азаяды (0,001 мг/л). Ластану көздерінен 5 км өзен бөлігінде оттекті биологиялық тұтыну (ОБТ₅) концентрациясының төмендеуі көктемде 88%, жазда – 53% құрайды. Күз айларында Нұра өзенінің өздігінен тазару үдерісі ағын сулар тастандыларынан біршама қашықтықта (12 км) анық байқалады және 55% құрайды. Нұра өзеніндегі (Теміртау қаласы) органикалық заттар мөлшерінің 0,5 км және 5,7 км аралығындағы өздігінен қабілетін зерттеу нәтижесінде мынадай мәліметтер алынған, (%): биологиялық тұтыну (БТ) – 11,6; оттекті биологиялық тұтыну (ОБТ₅) – 20,5; фенолдар және синтетикалық беттік активтік заттар – 60%; мұнай өнімдері – 50%. Шурубай Нұра, Соқыр өзендерінің негізгі ағыстарына да ағын сулар келіп түседі. Көлемі кіші өзендерде ірі өзендерге қарағанда ағындардың әсері және өздігінен тазаруы әдетте үлкен ара қашықтықта (20...30 км) аяқталады. Органикалық заттар жаз мезгілдерінде түзіледі. Жаз мезгілдерінде өздігінен тазару үдерістері өзенде ластану көздерінен 30 км қашықтықта байқалады. Көктемде және күзде өздігінен тазару үдерістері есебінен ластаушы заттардың концентрациясының төмендеуі 36...89% аралығында болады.

Су қоймаларына және су ағыстарына тасталатын ластаушы заттардың көп мөлшері өздігінен тазару үдерістерін қиындатады. Судың металдардан өздігінен тазару қабілеті, әдетте оның беткі жармасындағы мөлшеріне байланысты: судың өздігінен тазару қабілеті жоғарғы концентрациясына қарағанда төменгі концентрациясында жоғары болады. Одан басқа, ауыр металдар концентрациясын төмендетуде сорбция үдерісі және қиын еритін қосылыстардың түзілуі су қоймалары мен су ағыстарының өздігінен тазару қабілетіне орасан зор әсер етеді.

Су массасының шөгінділермен өздігінен араласу кезіндегі биохимиялық тұрақсыз қосылыстардың оттект тұтыну жағдайларын зерттей келе, бұл биохимиялық тұрақсыз қосылыстар арқылы жүретін үдерістің жылдамдық константасы статикалық режимде жүргізілген тәжірибелермен салыстырғанда 4,2 есе артатындығы анықталды. Лайлар құрамында болатын микроағзалар, көптеген органикалық қосылыстарды ыдыратуға немесе заттардың әртүрлі иондарын тұтынуға қабілетті. Ростов облысының суы аз (3,5-4,0 м) бөгеттерінде арнайы зерттеулер нәтижесінде ұшқыш және еріген органикалық қосылыстардың су құрамындағы мөлшерімен салыстырғанда лай құрамындағы мөлшері көп екендігі анықталған. Лай

құрамында ұшқыш органикалық заттардың түзілуі жоғары полимерлі органикалық заттардың микроағзалармен ыдырауы, сондай-ақ хемосинтез үдерісінің есебінен жүзеге асады. Лай құрамындағы ұшқыш органикалық заттардың түзілуімен қатар, оларды әртүрлі микроағзалардың тұтыну үрдістері байқалады, бұл жаңа биохимиялық айналуларды енгізеді [6-8].

Табиғи сулардағы кейбір мұнай өнімдерінің айналуларын зерттеу бастапқы 1,2 және 2,6 мг/л концентрацияда тридеканның бұзылуы аяқталады. Тридеканның тотығу жылдамдығы табиғи жағдайларда 0,55...0,70 мг/тәулік құрайды, стерильдік жағдайларда 0,03 мг/тәуліктен асқан жоқ.

Дизелдік және авиация майы жоғары тұрақтылық көрсетеді, 50 тәулік бойы жасалған тәжірибе нәтижесінде олардың концентрациясы табиғи суда өзгерген жоқ. Дизель отынының бастапқы 3,4 мг/л концентрацияда тотығу жылдамдығы орта есеппен 0,13 мг/тәулік құрады.

Табиғи сулардағы лигносульфонаттарды трансформациялау бойынша гидрохимиялық институты (ГХИ) жүргізген зертханалық зерттеулер олардың жылдамдығының шөгінділердегі биохимиялық декструкциясының жылдамдығына байланысты болатынын анықтауға мүмкіндік берді. Авторлар лигносульфонаттардың шөгінділер және өлшенген заттармен сорбцияланатынын дәлелдеді [9].

Қыс мезгілдерінде судың төмен температурасында микроағзалардың өсуі және белсенділігі азаяды. Сонымен бірге, осы мезгілде түзілетін мұз оттект және жарықтың өтуін шектейді, фотосинтез әлсірейді және су массасының өздігінен тазару үдерісі тежеледі. Су нысандарының консервативті заттардан (мысалы, хлоридтер, сульфаттар, натрий, кальций және т.б.) тазаруы ағын сулардың табиғи сулармен сұйылтылуымен, ал консервативті емес заттардан (мысалы, көптеген органикалық заттар) – сұйылтылумен де және зат айналуының әртүрлі үрдістерімен ғана жүзеге асады. Табиғи сулар ластанғанда және өздігінен тазарғанда тотығу-тотықсыздану, полимерлену және поликонденсация; коллоидты ерітінділердің түзілуі; сорбция және десорбция үдерістері; катион алмасу; қиын еритін қосылыстар түзілуі; судан газдар мен оңай ұшатын қосылыстардың бөліну үдерістері; комплексті қосылыстардың түзілуі сияқты басты физика-химиялық үдерістердің жүруі әсерінен олардың физикалық қасиеттері және химиялық құрамы өзгереді.

Табиғи сулардың өздігінен тазару қабілетіне көптеген факторлар әсер етеді, олардың ішіндегі ең бастысы — гидрометаллургиялық режим, өлшенген заттар мөлшері, рН мәні, судың температурасы, шөгінді түзілуі және өсімдіктердің ыдырау өнімдері. Соңғы факторға нақтырақ тоқталсақ, су қоймаларына немесе су ағындарына органикалық және олармен байланысқан биогенді заттардың енуі, әсіресе топырақтардан жай шөгінділерден ағаш және бұтақ өсімдіктерінің ыдырауынан, су өсімдіктерінен, фитопланктон, сондай-ақ жағалау эрозияға ұшырағанда атмосфералық жауын-шашын және басқа факторлардың

әсерінен жүзеге асады. Осы факторлардың судың гидрохимиялық режиміне су сапасының әсерін бағалау біршама қиын, бірақ үдерістерді танып білу және дамыту үшін ғана емес, оларды жобаланатын және жұмыс істеп тұратын су қоймаларында және су ағыстарында көрсетілген компоненттерді модельдеу және болжау үшін өте қажет.

Қазіргі кезде Ресей мен Украинаның өзендері және су қоймаларында жоғары су өсімдіктерінің жеке түрлерінің ыдырау үдерісінің жылдамдығы туралы белгілі ақпарат жинақталған. Қазақстанда Қ. Сәтбаев атындағы Ертіс-Қарағанды каналы жағдайында осындай жұмыстар алғаш рет профессор Н.А. Әмірғалиевтің жетекшілігімен Қазақ балық шаруашылығы ғылыми-зерттеу институтында жүргізілді [8]. Көп жылдық бақылаулар және ұзақ уақыт зерттеу тәжірибесінің нәтижесінде каналдық және оның су қоймасының су массасының өздігінен тазару қабілеті зерттелді. Каналда және оның су қоймаларында деструкция, су өсімдіктерінің минералдануы және фитопланктон есебінен жыл сайын сәйкесінше 1079 және 33 т органикалық көміртек, 329 және 49 т минералды азот және фосфор түзіледі.

Зерттелетін аймақтың Экибастұз жылу энергетикалық комплексінің сулы нысандарына, оның ішінде сорғылау станциясының (СС) аванкамераларына желмен қаңбақ дала өсімдіктері кіреді, олар түбіне тұнып, бір жылдан астам ыдырауға ұшырайды. Жыл сайын шамамен 3,0 млн тонна мөлшерде шығарылатын осы өсімдіктердің деструкциясы есебінен каналға 119 т $C_{орг}$, 6,9 т минералды азот және фосфор түседі. Сорғылау станциясы аудандарында шамамен 10% түскен өсімдіктер алынып тасталынады, қалған мөлшері деструкцияға ұшырайды. Каналдың басты транзиті бөлігіндегі органикалық заттардың оңай тотығатын бөлігінің ыдырауы жаз кездерінде орташа алғанда 6 тәулікте аяқталады, температура мәні мейлінше төмен (12-16°C) күз айларында 10-12 тәулікте аяқталады. Бұл авторға каналдың су массасының өздігінен тазару қабілеті жеткілікті мөлшерде жоғары екендігін анықтауға мүмкіндік береді. Автордың алған мәліметтері гидробиологиялық, гидрохимиялық үдерістердің жүруінің теориясы мен практикасына және құрғақ аймақтардың табиғи суларының тазаруына орасан зор үлесін қосады [10-17].

2. Нәтижелер мен талдаулар

Табиғи және химиялық таза заттардың жұту қабілетін зерттеу бойынша зертханалық жұмыстар негізінде, сонымен қатар құрғақ аймақтардың су қоймаларының су массаларының өздігінен тазару қабілетіне сорбцияның әсерін зерттеу бойынша біздер біршама нәтижелер алдық. Химиялық таза заттар, табиғи минералдар цеолиттер және силикагель тәрізді сорбенттер концентрациясы 50-ден 500 мкг/л-ге дейінгі сульфат типті (мысалы, Балқаш көлі) және хлорид типті (мысалы, Арал) ерітінділерде су қоймаларының Mn^{2+} иондарын сіңіру қабілетіне байланысты қатарға орналастыруға болады.

Сорбция және ион алмасу үдерістеріне байланысты су қоймаларының Mn^{2+} иондарынан тазаруы жүзеге асады. Олардың концентрациясы 50-ден 500 мкг/л болғанда, кальций және магний карбонаттары, кальций сульфаты және алюминий гидроксиді көмегімен сульфат типті су массасы бір ай ішінде ШРК-ға дейін 50...95%-ға тазарады; темір гидроксиді есебінен бір айдан кейін тазару 12...98%-ға дейін жүреді; силикагель, магний силикаты және кальций ортофосфаты көмегімен, сәйкесінше 48...100%, 28...100% және 48...88% 15 тәуліктен кейін Mn^{2+} иондарының 5-тен 120 мкг/л-ге дейінгі концентрациясында кальций және магний силикаттары су массасын бір ай ішінде толығымен тазалайды. Егер Mn^{2+} иондарының судағы концентрациясы 50-ден 530 мкг/л-ге дейін болса, цеолит құрамындағы алюмосиликаттар, 16-28 тәулік ішінде 75-тен 100%-ға дейін Mn^{2+} иондарын жұтуға бейім.

Одан басқа, сорбцияға алюминий гидроксидінен басқа барлық зерттелген сорбенттер қатысқанда, сульфат типті су қоймалары хлорид типті су қоймаларына қарағанда Mn^{2+} иондарынан тезірек тазарады. Хлорид иондарының мөлшері жоғары болатын суларда $Al(OH)_3$ үшін Mn^{2+} иондарының жұтылу дәрежесі сульфат типті суларға қарағанда 6...15%-ға көбірек.

Сорбенттермен Mn^{2+} иондарының ерітіндіде сіңірілуі оның мөлшері тиімді болған жағдайда жүзеге асады. $CaCO_3$ үшін ол $5 \div 100$ мкг/л; $MgCO_3$ үшін $150 \div 300$ мкг/л; $MgSiO_3$ үшін $80 \div 120$ мкг/л; табиғи SiO_2 үшін $60 \div 120$ мкг/л; $CaSO_4$ үшін 50 мкг/л; $CaSiO_3$ үшін 30 мкг/л; $Al(OH)_3$ үшін 5-10 мкг/л құрайды. Бұл есептеулер сорбция кинетикасы бойынша жеке зерттеулер нәтижелері және осы компоненттердің орташа концентрациясы, сонымен қатар Балқаш көлінің әрбір гидрохимиялық ауданының суының көлемі бойынша мәліметтер негізінде жасалды.

Судың осындай құрамы Балқаш көліне тән, ол өз кезегінде осы табиғи нысанның ерекше қасиеті – минералданудың салыстырмалы төменгі мәндерінде тұздарды тұндыру және суды тұщыландыруды (1-ден 5 г/л-ге дейін) анықтайды. Егер академик Л.С. Берг Балқаш көлін «географиялық қарама-қайшылық» деп атаса, ал профессор А.А. Тұрсынов, «көл – аймақтың тұщыландыру фабрикасы» екендігіне көз жеткізді [18].

Балқаш көлінің шөгінділері және саз балшықтар металдар иондарын сіңіргіштер болып табылады. Mn^{2+} иондарының саз балшықтар жұтылу үдерісі негізінен жанасудың алғашқы үш сағатында жүзеге асады, ал оның лаймен сорбциясы 10...15 тәулікке дейін жалғасады. Шөгінділер көбінесе алдымен кадмийді (90%), одан соң мырышты (86%) және мысты (78%) сіңіреді.

Батыс Балқаш суынан $CaCO_3$ -пен бірге сәйкес карбонаттар түрінде 30,5 т Mn^{2+} , 5,4 т Zn^{2+} , 0,44 т Cu^{2+} және 8,5 т PO_4^{3-} ; Шығыс Балқаш суынан осы иондар сәйкесінше, 34,3 т; 6,9 т; 1,4 т және 3,7 т тұнатындығы анықталған. VIII Гидрохимиялық аймақтың суларында $MgCO_3$ -пен осы компоненттердің сәйкесінше 20,6 т; 5,3 т; 0,42 т және 9 тонна тұнуы жүзеге асады.

Құрғақ аймақтардағы табиғи сулардың өздігінен тазалану қабілетін зерттей келе, көл сулары қатқанда да карбонатты тұздар тұнбаға түсетіндігі айқындалды. Мұнда химиялық құрамның кейбір компоненттері қыс мезгілдерінде олармен бірге тұнатын су қоймасының гидрохимиясы және гидрологиясы бойынша тәжірибелік мәліметтерді ескере отырып, кальций және магний карбонаттарында хемосорбцияланатын марганец, мыс, мырыш және фосфаттар массасы есептелді.

Мұз қату мерзімін декарбонаттармен бірге 11 тоннаға жуық марганец, 115 тоннадан астам фосфат иондары, 1 тоннадан астам мыс және 0,3 т мырыш катиондар үшін сәйкес карбонатты тұздар түрінде және ортофосфат ионы

үшін кальций және магний тұздары түрінде тұнбаға түсуі мүмкін екендігі анықталды (1-кесте және 2 кесте).

Жүргізілген зерттеулер кальций және магний карбонаттарының қарқынды тұнбаға түсуі және олармен бірге тұнатын металдар және бейметалдар иондарымен бірге Балқаш суы лайда және шөгінділерде жинақталған металдар (Mn, Cu, Zn) және фосфор қосылыстарынан тазаратындығы туралы қорытынды жасауға мүмкіндік береді. Дегенмен судың қарқынды араласуы, күн радиациясының әсері және судың жақсы жылуына байланысты осы металдардың лайдан суға өтуі тәрізді кері үдеріс, яғни осы металдардың лайдан суға өтуі жүзеге асуы мүмкін.

1-кесте – Балқаш көлінің суындағы марганец, мыс, мырыш және фосфат иондарының концентрациясы (мкг/л)

Иондар концентрациясы	Гидрохимиялық аймақ							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Mn ²⁺	23	17	17	20	17	38	72	74
Cu ²⁺	10,0	9,5	8,0	17,3	11,0	10,0	8,0	9,5
Zn ²⁺	11,0	12,5	12,0	14,2	18,0	17,0	9,0	14,0
PO ₄ ³⁻	21,0	33,0	37,3	29,0	32,7	32,3	43,5	52,0

2-кесте – Балқаш көлі суының қатуы есебінен сәйкес карбонаттар түрінде кальций және магний карбонаттарымен тұнбаға түсетін марганец, мыс, мырыш және фосфат иондарының массасы

Массасы	Гидрохимиялық аймақ								Барлығы, т
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
Мыс	0,095	0,089	0,081	0,142	0,154	0,054	0,104	0,15 0,18	0,87 0,18
Мырыш	0,012	0,013	0,014	0,009	0,050	0,017	0,013	0,03 0,15	0,16 0,15
Марганец	0,50	0,37	0,39	0,26	0,54	0,43	2,14	2,78 3,38	7,41 3,38
Фосфаттар	5,04	7,59	8,58	6,55	7,42	7,30	9,87	11,13 52,0	63,48 52,0
Карбонаттар, т·10 ³	54,5	54,0	57,7	32,0	78,9	28,6	74,2	93,8	474

Осындай үдерістер су қоймаларында үздіксіз жүзеге асып отырады. Біздің зертханалық зерттеулеріміз сілтілік жер металдарының карбонатты тұздарының «артық мөлшерінің» босайтындығы туралы профессор А.А. Тұрсыновтың «өздігінен сақталу» механизмі туралы гипотезасын тағы да растайды.

3. Қорытынды

Сонымен, табиғи сулар бірегей қасиеттер – су массасының өздігінен тазару қабілетімен ерекшеленеді.

Құрғақ аймақтардағы су қоймаларында және су ағыстарында бұл үдерістер олардың суларының аздығына, лайлануына, оттегімен және жүзгіндермен қанығуына әкелетін судың қарқынды араласуынан арта түседі.

Алғыстар

Жұмыс барысында тәжірибелік бөлімді өңдеу кезінде құнды пікірлерімен көмек көрсеткен профессор А.А. Тұрсыновқа зор алғыс айтамыз.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Романова С.М. Бессточные водоемы Казахстана. Том 1. Гидрохимический режим. – Алматы: Қазақ университеті, 2008. – 250 с.
- 2 Крупа Е.Г., Романова С.М., Иментай А.К. Гидрохимическая и токсикологическая характеристика озер Государственного национального природного парка «Көлсайкөлдері» (Кунгей Алатау, Юго-Восточный Казахстан) // Nature Conservation Research. Заповедная наука. – 2016. – Т.1, №1. – С.2-10.
- 3 Романова С.М. Тяжелые металлы в бессточных водоемах Казахстана // Доклады IV Международной научно-практической конференции «Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде». – Семипалатинск, 2007. – Т.1. – С.396-402
- 4 Krupa E.G., Barinova S.M., Romanova S.M., Malybekov A.B. Hydrobiological assessment of the high mountain Kolsay Lakes (Kungey Alatau, Southeastern Kazakhstan) ecosystems in climatic gradient // British Journal of Environment and Climate Change. – 2016 – Vol.6, Is.4. – P.259-278.
- 5 Кореновская И.М., Клименко О.А., Фадеев В.В. Коэффициенты скорости самоочищения рек для долгосрочного прогнозирования качества воды // Материалы 28 Всесоюзного гидрохимического совещания – Ленинград: Гидрометеомздат, 1987. – Ч.1. – С.79-80.
- 6 Никаноров А.М. Гидрохимия. – Санкт-Петербург: Гидрометеоиздат, 2001. – 444 с.
- 7 Черногаева Г.М., Зеленов А.С. Сравнительная оценка качества поверхностных вод в субъектах РФ // Материалы XXX Юбилейного Гидрохимического Совещания. – Ростов-на-Дону, 2005. – С.28-31
- 8 Амиргалиев Н.А. Искусственные водные объекты Северного и Центрального Казахстана (гидрохимия и качество воды). – Алматы: НИЦ «Бастау», 1999. – 191 с.
- 9 Никаноров А.М., Жулидов А.В., Емец В.М. Тяжелые металлы в организмах ветлендов России. – СПб.: Гидрометеоиздат, 2000. – 295 с.
- 10 Бурлибаев М.Ж., Амиргалиев Н.А., Муртазин Е.Ж. и др. Методические указания по организации и функционированию подсистемы мониторинга состояния трансграничных поверхностных вод Казахстана. – Астана, 2012. – 138 с.
- 11 Современное экологическое состояние бассейна оз. Балхаш / Под ред. Т.К. Кудекова. – Алматы: Издательство «Каганат», 2002. – 388 с.
- 12 Амиргалиев Н.А., Тимирханов С.Р., Исбеков К.Б. Водные ресурсы Казахстана: оценка, прогноз, управление. Том XIV. Рыбное хозяйство Казахстана: состояние и перспективы (ДСП). – Караганда: «АРКО», 2012. – 667 с.
- 13 Мустафаев Ж.С., Абдывалиева К.С. Геоэкологическая оценка трансформации концентрации загрязняющих веществ в водах низовья реки Сырдарьи. – Доклады ТСХА: Выпуск 289. Ч.1. – Москва: Издательство РГАУ-МСХА, 2017. – С.301-303
- 14 Burlibayeva D. M., Burlibayev M. Zh., Opp Ch., Bao A. Regime dynamics of hydrochemical and toxicological parameters of the Irtys River in Kazakhstan // Journal of Arid Land. – 2016. – Vol.8, Is.4. P.521-532.
- 15 Barinova S., Krupa E., Romanova S. The role of planktonical gaein the ecological assessment of storage-reservoirs of the Ile-Balkhash basin (Kazakhstan) // Transylvanian Review of Systematical and Ecological Research. The Wetlands Diversity. – 2018. – Vol. 20.2. – P.1-14.
- 16 Волков И.В., Заличева И.Н., Ганина В.С., Ильмаст Т.Б., Каймима Н.В., Мовчан Г.В., Шустова Н.К. О принципах регламентирования антропогенной нагрузки на водные экосистемы // Водные ресурсы. – 1993. – Т.20, №6. – С.457-462.
- 17 Klimov E. S., Kalyukova E. N., Buzaeva M. V. Sorption Properties of Natural Sorbent Silica Clay in Relation to Nickel Cations // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2010. – Vol.83, Is.6. – P.1080-1082.
- 18 Турсунов А.А. От Арала до Лобнора. – Алматы: ТОО «Верена», 2002. – 384 с.

References

- 1 Romanova SM (2008) Drainless reservoirs of Kazakhstan. Chapter 1. Hydrochemical mode [Besstochnyye vodoyemy Kazakhstana. Tom 1. Gidrokhimicheskiy rezhim]. Kazakh University, Almaty, Kazakhstan. ISBN 9965-30-527-7. (In Russian)
- 2 Krupa EG, Romanova SM, Imentay AK (2016) Nature Conservation Research. Zapovednaya Nauka 1(1):2-10. (In Russian)
- 3 Romanova SM (2007) Heavy metals in drainless reservoirs of Kazakhstan [Tyazhelyye metally v besstochnykh vodoyemakh Kazakhstana]. Proceedings of the International Scientific Practical Conference “Heavy metals and radionuclides in the environment [Tyazhelyye metally i radionuklidy v okruzhayushchey srede]”, Semipalatinsk, Kazakhstan. P.396-402. (In Russian)
- 4 Krupa EG, Barinova SM, Romanova SM, Malybekov AB (2016) British Journal of Environment and Climate Change 6(4):259-278. <https://doi.org/10.9734/BJECC/2016/26496>
- 5 Korenobckai UM, Klimenko OI, Fadeev VV (1987) Rate of self-purification rate of rivers for long-term forecasting of water quality [Koeffitsiyenty skorosti samoochishcheniya rek dlya dolgosrochnogo prognozirovaniya kachestva vody]. Materials of 28th the all-Union Hydrochemical Conference [Materialy 28 vsesoyuznogo gidrokhimicheskogo soveshchaniya]. P.79-80. (In Russian)
- 6 Nikanorov AM (2001) Hydrochemistry [Gidrokhiimiya]. Gidrometeoizdat, St. Petersburg, Russia. ISBN 5-286-00138-6. (In Russian)

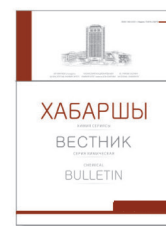
- 7 Chernogayeva GM, Zelenov AS (2005) Comparative assessment of quality of a surface water in territorial subjects of the Russian Federation [Sravnitel'naya otsenka kachestva poverkhnostnykh vod v sub'yektakh RF]. Materials of the 3rd of the Anniversary Hydrochemical Meeting [Materialy XXX Yubileynogo Gidrokhimicheskogo Soveshchaniya]. Rostov-on-Don, Russia. P.28-31. (In Russian)
- 8 Amirgaliev NA (1999) Artificial water objects of Northern and Central Kazakhstan (hydrochemistry and quality of water) [Iskusstvennyye vodnyye ob'yekty Severnogo i Tsentral'nogo Kazakhstana (gidrokhimiya i kachestvo vody)]. Bastau, Almaty, Kazakhstan. ISBN 9965-413-33-9. (In Russian)
- 9 Nikanorov AM, Zhulidov AV, Emez VM (2000) Heavy metals in the organisms of the wetlands of Russia [Tyzhelye metally v organizmah vetlendov Rossii]. Gidrometeoizdat, St. Petersburg, Russia. ISBN 5-286-00957-3. (In Russian)
- 10 Burlibayev MZh, Amirgaliyev NA, Murtazin EZh et al (2012) Methodical instructions on the organization and functioning of a subsystem of monitoring of a condition of a cross-border surface water of Kazakhstan [Metodicheskiye ukazaniya po organizatsii i funktsionirovaniyu podsistemy monitoringa sostoyaniya transgranichnykh poverkhnostnykh vod Kazakhstana]. Approved by the order No. 152-P Min. OOSRK in 11-May-2012. Astana, Kazakhstan. (In Russian)
- 11 (2002) A current ecological state of the basin of the Lake Balkhash [Sovremennoye ekologicheskoye sostoyaniye basseyna oz.Balkhash], ed. by Kudekov TK (2002). Kaganat, Almaty, Kazakhstan. ISBN 9965-13-495-2. (In Russian)
- 12 Amirgaliyev NA, Timirkhanov SR, Isbekov KB (2012) Water resources of Kazakhstan: assessment, forecast, management. Chapter XIV. Fishery of Kazakhstan: state and prospects (DSP). [Vodnyye resursy Kazakhstana: otsenka, prognoz, upravleniye. Tom XIV. Rybnoye khozyaystvo Kazakhstana: sostoyaniye i perspektivy (DSP)] ARKO, Karaganda, Kazakhstan. ISBN 978-601-7150-27-3. (In Russian)
- 13 Mustafayev GS, Abdyvaliyeva KS (2017) Reports of Timiryazevsky Agricultural Academy [Doklady Timiryazevskoy Sel'skokhozyaystvennoy Akademii] 289(1):301-303. (In Russian)
- 14 Burlibayeva DM, Burlibayev MZh, Opp Ch, Bao A (2016) J Arid Land 8(4):521-532 <https://doi.org/10.1007/s40333-016-0083-y>
- 15 Barinova S, Krupa E, Romanova S (2018) Transylvanian Review of Systematical and Ecological Research. The Wetlands Diversity 20.2:1-14. <https://doi.org/10.2478/trser-2018-0008>
- 16 Volkov IV, Zalicheva IN, Ganina VS, Ilmast TB, Kaymim NV, Movchan GV, Shustova NK (1993) Water resources [Vodnyye resursy] 20(6):457-462. (In Russian)
- 17 Klimov ES, Kalyukova EN, Buzaeva MV (2010) Russ J Appl Chem+ 83(6):1080-1082. <https://doi.org/10.1134/S1070427210060303>
- 18 Tursunov AA (2002) From the Aral Sea to Lop Nor [Ot Arala do Lobnora]. Verena, Almaty, Kazakhstan. ISBN 9965-13-833-8. (In Russian)



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

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



**ДОКТОР ХИМИЧЕСКИХ НАУК, ПРОФЕССОР
АБИЛОВ ЖАРЫЛКАСЫН АБДУАХИТОВИЧ, С ЮБИЛЕЕМ!**

21 августа 2018 года исполнилось 70 лет со дня рождения известного ученого, члена-корреспондента АН ВШ РК, члена-корреспондента Национальной инженерной академии РК, Заслуженного работника образования РК, Лауреата премии «Ғылым сардары», доктора химических наук, профессора Казахского национального университета им. аль-Фараби, педагога и дорогого учителя Абилова Жарылкасына Абдурахитовича



70-летний юбилей — прекрасная вершина, позволяющая оценить пройденный своеобразный путь, жизненные события и свершения юбиляра. Путь Жарылкасына Абдурахитовича — яркий пример служения науке, стране, верности и преданности выбранным идеалам. Он является воплощением самых лучших черт педагога, ученого, интеллигента и руководящей личности.

С 1966 года и по сей день жизнь Жарылкасына Абдурахитовича непрерывно связана с Казахским национальным университетом, где прошли студенческие годы, началась карьера ученого, педагога и руководителя. Он прошел ступени управления от руководителя магистерской подготовки на химическом факультете, заведующего кафедрой органической химии и химии

природных соединений до декана химического факультета.

Трудовая и научная деятельность Абилова Ж.А. тесно и плодотворно переплетаются воедино и берут начало уже с 1974 года, когда он по приглашению профессора Мусабекова К.Б., заведующего кафедрой коллоидной химии химического факультета КазГУ им. Кирова, являясь ассистентом, начал исследования по комплексообразованию синтетических полиэлектролитов с низкомолекулярными поверхностно-активными веществами. Молодой ученый изучил возможность управления устойчивостью комплексов, регулируя степени их сольватации, варьируя диэлектрическую проницаемость среды с помощью органических соразтворителей. Более детальные и глубокие исследования были далее проведены Абиловым Ж.А. на

кафедре коллоидной химии Ленинградского государственного университета и Софийского университета в лаборатории известного ученого в области коллоидной химии Димо Платиканова. В дальнейшем сотрудничество с академиком НАН РК Жубановым Б.А. и Бектуровым Е.А., а также с член-корреспондентом Российской академии наук, зав. кафедрой высокомолекулярных соединений МГУ им. М.В. Ломоносова, профессором Зезиным А.Б. и др. инициировало продолжение этих исследований в более сложных системах и, как значительный научный результат, вылился в кандидатской диссертации «Взаимодействие синтетических полиэлектролитов с ионными поверхностно-активными веществами в водных растворах», полученные научные результаты были далее глубоко изучены и обобщены в докторской диссертации «Поликомплексы синтетических полиэлектролитов», защищенных в Институте химических наук им. А.Б. Бектурова в 1982 и 1993 гг., соответственно. Уже в 1996 году Абилов Ж.А. было присвоено ученое звание профессора химии.

Занимая высокую активную позицию как в науке, так и в педагогической деятельности, в 1996 году (а также в последующие 2009-2011 годы) он избирается заведующим кафедрой органической химии и химии природных соединений, а в 2000 году Жарылкасын Абдурахитович достойно занял пост декана химического факультета, которым блестяще руководил в течение девяти лет. В 2011-2013 гг., в результате реорганизации кафедр на факультете, профессор Абилов Ж.А. возглавлял большой коллектив кафедры химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров, после объединения с кафедрой высокомолекулярных соединений.

Понимая всю большую ответственность за существование и дальнейшее развитие руководимой им кафедры органической химии и химии природных соединений, богатой своей историей, своими научными достижениями в содружестве с известными советскими и отечественными учеными, Жарылкасын Абдурахитович всегда стремился к сплочению сил педагогического коллектива кафедры для совершения научных открытий и развития исследований в области органической химии как фундаментальной науки, в области тонкого органического синтеза, в особенностях технологии синтеза синтетических биологически активных веществ (БАВ), лекарственных субстанций, и, конечно, в области химии природных соединений, разработок технологии выделения БАВ уже из растительного сырья отечественной флоры. Для него важным являлось не только получить фактические результаты исследований как научные достижения кафедры, он также очень трепетно, по-отечески с заботой относился к каждому коллеге, лаборанту, ассистенту и ученику, находя к ним своеобразный, всегда интеллигентный, но в то же время, человеческий подход. Тем самым Жарылкасын Абдурахитович создавал постоянный энергетически позитивный настрой в коллективе и содействовал тому, чтобы каждый соискатель был вовремя

защищен и удостоен своего звания. Так, продолжая ранее проводимые исследования по изучению дикорастущей флоры Казахстана, были созданы новые оригинальные отечественные препараты «Алхидин», «Лимонидин» из растений жантак и кермек противоопухолевого и бактерицидного действия, «Биосед-К» ранозаживляющего, противовирусного и противовоспалительного действия и ряд других. Из растений очиток и кермек получены противовирусные препараты, значительно превосходящие по активности используемый в медицине препарат «Ремантадин». Производство этих препаратов освоено на АО «Химфарм». Препарат «Галалти» введен в Государственный реестр препаратов для сельского хозяйства РК. Кроме того, из корней кермека и травы очитков разработаны высококачественные дубители каракуля и овчины. В 2008 году за создание серии отечественных высокоэффективных лекарственных препаратов противовоспалительного, ранозаживляющего и противовирусного действия профессор Ж.А.Абилов был удостоен премии «Ғылым сардары» Союза ученых Республики Казахстан. Проявляя большой научный интерес к новым веяниям мировой науки и имея разработанные сотрудниками кафедры синтетические и растительные лекарственные вещества и субстанции, Жарылкасын Абдурахитович в 1997 году положил начало новому научному направлению на кафедре по иммобилизации биологически активных веществ на полимерные матрицы и полимерные композиты, давая возможность созданию отечественных носителей лекарственных начал в виде различных мягких полимерных лекарственных форм. Так, под руководством профессора Ж.А. Абилова и профессора М.К. Бейсебекова были проведены исследования по созданию полимерных лекарственных форм пролонгированного действия с контролируемым выделением лекарственного вещества. Осуществлена иммобилизация отечественных лекарственных препаратов анестезирующего действия «Рихлокаина» и противовоспалительного биологически активного комплекса «Алхидина» на полимерах органического и неорганического происхождения, получены 4 инновационных патентов РК. На основе углубленных клинических испытаний получены акты о внедрении иммобилизованных пленочных и гелевых лекарственных форм алхидина и рихлокаина в медицинскую практику, в частности, в стоматологию.

В целом, под научным руководством профессора Абилова Ж.А. защищены 7 докторских (Г.Ш. Бурашева, Д.Ю. Корулькин, Г.Е. Жусупова, М.К. Бейсебеков, С.Н. Калугин, Ш.Н. Жумагалиева, Н.А. Султанова), 4 докторских PhD и 14 кандидатских диссертаций, опубликовано более 590 научных статей и тезисов международных конференций, 6 монографий, 3 учебника, 21 учебно-методическое пособие, получено 68 патентов и авторских свидетельств на изобретения, утверждено 16 Фармакопейных статей РК, 10 опытно-промышленных регламентов производства различных препаратов и лекарственных форм на их основе.

Еще одним значимым и ответственным этапом в жизни Жарылкасына Абдурахитовича является его работа во главе химического факультета на посту декана в период с 2000 по 2009 гг. Будучи деканом, Абилов Ж.А. совместно с коллективом факультета, успешно провел колоссальную целенаправленную организационную работу по пересмотру специальностей химического профиля в программах, учебных планах и, соответственно, по созданию новых учебных курсов. На факультете было разработано более 15 Государственных стандартов по различным направлениям образования для студентов, обучающихся в бакалавриате и магистратуре, были реализованы программы PhD-докторантуры. Кроме этого, профессор Абилов Ж.А. был председателем рабочего совета факультета, членом проблемного совета и совета по защите докторских и кандидатских диссертаций на факультете, председателем двух диссертационных советов по защите докторов PhD, редактором журнала «Вестник КазНУ. Серия химическая», членом секции химико-технологических наук по проведению экспертно-аналитической оценки работ, выдвинутых на соискание Государственной премии Республики Казахстан в области науки и техники. Под его руководством и с его участием успешно проводились Международные и Республиканские научные форумы и конференции. С периодичностью в 2 года и поныне организуются Беремжановские съезды и ежегодные научные конференции студентов. В 2002 г. была проведена Международная Менделеевская олимпиада школьников по химии и III Международная конференция молодых ученых по современным методам мониторинга радиационного загрязнения почв, в 2003 и 2007 гг. – I и II Международные научные конференции «Химия, технология и медицинские аспекты природных соединений» с участием ученых из более 40 стран ближнего и дальнего зарубежья. Вместе с тем, на высоком научно-методическом уровне профессор Абилов Ж.А. читает общие и специальные курсы для бакалавров и магистров: «Иммобилизация лекарственных препаратов», «Основы создания лекарственных форм», «Синтез ПАВ» и др.; постоянно выступает с докладами по вопросам модернизации учебного процесса на учебно-методических конференциях различного ранга. Студенты-химики отмечают в характере профессора Абилова Ж.А. такие качества, как высокую нравственность, человечность, большую заботу о студентах, собранность, уравновешенность, пунктуальность, строгость и справедливость. За педагогические достижения и внесенный вклад в науку РК Абилов Ж.А. был награжден почетными знаками «За заслуги в развитие науки РК» (2003), «Отличник образования РК» (1998).

Помимо вышесказанных достижений, в течение всего пребывания на посту декана родного факультета и заведующего кафедрой химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров, Жарылкасын Абдурахитович всегда старался сохранить ту творческую атмосферу и традиции на факультете, истоки которых были

заложены замечательной когортой выдающихся ученых и педагогов: членом-корреспондентом АН КазССР Беремжановым Б.А., академиками АН КазССР Сокольским Д.В., Усановичем М.И., Козловским М.Т., Сонгиной О.А., Шарифкановым А.Ш., профессорами: Чумбаловым Т.К., Сергеевой В.Ф., Шмониной В.П. и другими преподавателями-наставниками. При этом он работал так, чтобы химический факультет продолжал оставаться лидером химического образования и науки в нашем государстве, тем самым укрепляя престиж и авторитет Казахского национального университета им. аль-Фараби. Так, им установлено международное сотрудничество с целым рядом ведущих зарубежных университетов, признанных мировым научным сообществом, таких как Исследовательский центр Института Химии г. Карачи (Пакистан), Университет Миссисипи (США), Западно-Мичиганский университет (США), Университет Пурду (США), Институт технологии Гудзона (США), Мидлсекский Университет (Великобритания), Университет Рединга (Великобритания), Империял колледж (Великобритания), Технический университет Ильменау (Германия), Токийский технологический институт (Япония), Лундский университет (Швеция), Университет науки о Жизни (Норвегия), университет Росток (Германия) и др.

Следует отметить, что особое место в научной деятельности Жарылкасына Абдурахитовича занимают работы в рамках пакистано-казахстанского соглашения с ведущим международным центром Н. Е. J. Research Institute of Chemistry Dr. Panjwani Center for Molecular Medicine and Drug Research University of Karachi, которые продолжают и по сей день. Данный исследовательский институт химии является крупным международным центром наук в Азии, при котором имеются хорошо оборудованные современные спектральные, фармакологические и биотехнологические лаборатории. Директором международного центра в г. Карачи, является крупный ученый в области органической химии, химии природных соединений, биотехнологии и биохимии, профессор Икбал Чаудри, с которым у профессора Абилова Ж.А. сложились крепкие дружеские отношения с 2000 года. В рамках данного соглашения успешно выполнены совместные международные проекты и осуществлен целый ряд научных стажировок молодых ученых и сотрудников кафедры в области органической химии, химии природных соединений, иммобилизации лекарственных и биологически активных соединений на полимерных носителях. Результаты проведенных исследований включены в успешно защищенные 4 докторские, 10 кандидатских и 1 PhD диссертации; опубликованы в международных, рецензируемых изданиях с высоким импакт-фактором: Chem. Pharm. Bull; Planta Med; Journal of Ethnopharmacology; Phytochemistry; Helvetica Chimica Acta; Chemical of Natural compounds; Fytoterapia; оформлены и получены более 20 совместных патентов Республики Казахстан.

В 2012 году профессорами Абиловым Ж.А. и Чаудри И.М. в соавторстве издана книга «An example of successful scientific collaboration between Pakistan and

Kazakhstan» с совместными научными результатами, посвященная 12-летию плодотворного сотрудничества. В продолжение этих плодотворных отношений в 2015 году по инициативе профессоров Абилова Ж.А. и Чаудри И.М. открыта лаборатория КазНУ им. аль-Фараби по фитохимии в международном Центре Карачи (Пакистан). Основным направлением деятельности данной лаборатории является проведение совместных передовых фундаментальных исследований с целью разработки безопасных и эффективных фитопрепаратов для местного и мирового фармацевтического рынка.

В 2015 году подписано соглашение о международном проекте «Developing the Capacities of Al-Farabi Kazakh National University (KazNU), Kazakhstan in Phytochemical Development», финансируемое Исламским банком развития в период с июля 2015 года по 2018 год под руководством профессоров Абилова Ж.А. и Чаудри И.М. В план реализации проекта включены работы по открытию в стенах факультета химии и химической технологии КазНУ им. аль-Фараби научно-исследовательской лаборатории и ее техническому оснащению специализированным оборудованием, а также стажировки молодых ученых на базе лабораторий международного центра Карачи и семинар-конференции с участием ведущих специалистов Пакистана и Казахстана по обучению и обмену опытом в сфере химии природных соединений. Так, в 2017 году в период с 23 по 27 октября профессором Абиловым Ж.А. по данному проекту был организован семинар-конференция с участием пакистанских ученых, на котором преподаватели, докторанты, магистранты и студенты университета получили возможность расширить свои знания.

Важно отметить и то, что в 2012 году под руководством Абилова Ж.А. с сотрудниками кафедры был выигран Международный проект: «Создание производства новых гидрогелевых лечебных форм фитопрепаратов на основе растительного сырья Казахстана» по грантовой программе Групп Старших Научных Сотрудников (ГСНС) в период 2013-2015 гг. В том же году Жарылкасын Абдурахитович стал член-корреспондентом Национальной инженерной Академии Республики Казахстан. В декабре 2013 г. Номинационный комитет имени Сократа представил его к почетной награде

«The Name of Science» и он был занесен в мировой реестр выдающихся ученых. Неоднократно профессор Абилов Ж.А. удостоивался звания лучший преподаватель КазНУ им. аль-Фараби, а в 2018 году стал обладателем государственного гранта «Лучший преподаватель вуза». По результатам рейтинга ППС независимого агентства аттестации и рейтинга (НААР) Жарылкасын Абдурахитович занимает лидирующие позиции в топ-50 и является одним из казахстанских ученых, имеющих высокий индекс цитируемости. Его научные труды опубликованы в высокорейтинговых международных журналах. Так, только за последние 5 лет им опубликовано более 20-ти статей в международных журналах с высоким импакт-фактором в базе данных Web of Science, Thomson Reuters.

Вышеотмеченные в разные годы достижения и успехи на поприще научной деятельности профессора Абилова Ж.А. совместно с коллегами и учениками свидетельствуют об их общем стремлении служить прогрессу общества, стремлении, которое стало неременной потребностью души и условием личного творческого счастья.

Жарылкасын Абдурахитович получил достойное признание в научном сообществе как крупный ученый, талантливый педагог и прекрасный организатор, он пользуется заслуженным авторитетом среди коллег и студентов химического факультета.

Дорогой наш Жарылкасын Абдурахитович, Вы внесли большой вклад в развитие и становление научных направлений и учебно-образовательного процесса в стенах родного Вам университета и отрадно, что и сейчас Вы огромное внимание уделяете казахстанской науке и воспитанию нового поколения научной молодежи.

Вы являетесь образцом настоящего ученого, заботливого учителя, порядочного человека, отличного семьянина и для всех нас, Ваших учеников и соратников, служите ярким примером беззаветного служения делу процветания науки и культуры нашего отечества. Пусть Ваша путеводная звезда светит еще долгие-долгие годы! Мы, Ваши ученики, счастливы, что судьба свела нас с Вами, и от всего сердца поздравляем Вас с Юбилеем! Хотим от всей души пожелать Вам крепкого здоровья, вдохновения, новых идей и долгих лет плодотворной работы!

С наилучшими пожеланиями юбиляру, ученики профессора Ж.А. Абилова

МАЗМҰНЫ – СОДЕРЖАНИЕ

<i>Orazbayeva D., Kenessov B., Zhakupbekova A.</i> Quantification of transformation products of unsymmetrical dimethylhydrazine in aqueous extracts from soil based on vacuum-assisted headspace solid-phase microextraction.....	4-11
<i>Seitzhanova M.A., Chenchik D.I., Yeleuov M.A., Mansurov Z.A., Sapua R.D., Elibaeva N.S.</i> Synthesis and characterization of graphene layers from rice husks.....	12-18
<i>Баймуханова А.Е., Чакрова Е.Т., Караиванов Д.В., Коземпель Я., Рёш Ф., Философов Д.В.</i> Получение позитрон-излучающего радионуклида ^{68}Ga : радиохимическая схема радионуклидного генератора $^{68}\text{Ge} \rightarrow ^{68}\text{Ga}$	20-26
<i>Тасибеков Х.С., Кишибаев К.К., Бекишев Ж.Ж., Токпаев Р.Р., Исмаилова А.Г., Нечипуренко С.В., Ефремов С.А., Наурызбаев М.К.</i> Механизм термохимического превращения отхода переработки пшеницы в процессе термической обработки.....	28-35
<i>Романова С.М., Рыскалиева Р.Г., Пономаренко О.И.</i> Құрғақ аймақтардағы табиғи сулардың өздігінен тазалану қабілеті.....	36-42
ДОКТОР ХИМИЧЕСКИХ НАУК, ПРОФЕССОР АБИЛОВ ЖАРЫЛКАСЫН АБДУАХИТОВИЧ, С ЮБИЛЕЕМ!.....	43-46

CONTENTS

<i>Orazbayeva D., Kenessov B., Zhakupbekova A.</i> Quantification of transformation products of unsymmetrical dimethylhydrazine in aqueous extracts from soil based on vacuum-assisted headspace solid-phase microextraction.....	4-11
<i>Seitzhanova M.A., Chenchik D.I., Yeleuov M.A., Mansurov Z.A., Capua R.D., Elibaeva N.S.</i> Synthesis and characterization of graphene layers from rice husks.....	12-18
<i>Baimukhanova A.E., Chakrova Y.T., Karaivanov D.V., Kozempel J., Roesch F., Filosofov D.V.</i> Production of the positron-emitting radionuclide ^{68}Ga : the radiochemical scheme of radionuclide generator $^{68}\text{Ge} \rightarrow ^{68}\text{Ga}$	20-26
<i>Tassibekov Kh.S., Kishibayev K.K., Bekishev Zh.Zh., Tokpayev R.R., Ismailova A.G., Nechipurenko S.V., Efremov S.A., Nauryzbaev M.K.</i> Mechanism of the thermochemical transformation of wheat grain's processing waste during heat treatment.....	28-35
<i>Romanova S.M., Ryskaliyeva R.G., Ponomarenko O.I.</i> Self-purification ability of natural waters in the arid zones.....	36-42
HAPPY ANNIVERSARY, DOCTOR OF CHEMISTRY, PROFESSOR ZHARYLKASYN ABDUAHITOVICH ABILOV!.....	43-46