

**САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ  
ИЛМий ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ PhD.03/30.12.2019.К.02.05  
РАҚАМЛИ ИЛМий КЕНГАШ**

---

**САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ**

**МУХАМАДИЕВ АБДУҚОДИР НУРАЛИЕВИЧ**

**МУВОЗАНАТДАГИ ФАЗА ХРОМАТОГРАФИЯСИНИНГ  
ФИЗИК-КИМЎВИЙ АСОСЛАРИ**

**02.00.04 -Физик кимё**

**КИМЎ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**Самарқанд – 2020**

**Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси**  
**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)**  
**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)**

<b>Мухамадиев Абдуқодир Нуралиевич</b> Мувозанатдаги фаза хроматографиясининг физик-кимёвий асослари	3
<b>Мухамадиев Абдуқодир Нуралиевич</b> Физико-химические основы хроматографии равновесной фазы	21
<b>Mukhamadiev Abdukodir Nuralievich</b> Physico-chemical basis of chromatography of equilibrium phase	37
<b>Эълон қилинган ишлар рўйхати</b> Список опубликованных работ List of published works	40

**САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ  
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ PhD.03/30.12.2019.К.02.05  
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ**

**МУХАМАДИЕВ АБДУҚОДИР НУРАЛИЕВИЧ**

**МУВОЗАНАТДАГИ ФАЗА ХРОМАТОГРАФИЯСИНИНГ  
ФИЗИК-КИМЁВИЙ АСОСЛАРИ**

**02.00.04 -Физик кимё**

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**Самарқанд – 2020**

**Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2018.1.PhD/К90 рақам билан рўйхатга олинган.**

Докторлик диссертацияси Самарқанд давлат университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида ([www.samdu.uz](http://www.samdu.uz)) ва «ZiyoNET» ахборот-таълим порталида ([www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz)) жойлаштирилган.

**Илмий раҳбар:**

**Халилов Қадритдин Фахритдинович,**  
кимё фанлари номзоди, доцент

**Расмий оппонентлар:**

**Акбаров Хамдам Икрамович**  
кимё фанлари доктори, профессор

**Аминов Зайир Аминович**  
кимё фанлари номзоди, доцент

**Етакчи ташкилот:**

**Термез давлат университети**

Диссертация ҳимояси Самарқанд давлат университети ҳузуридаги PhD.03/30.12.2019.К.02.05 рақамли илмий кенгашнинг “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2020 йил соат “\_\_\_” даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 140104, Самарқанд ш., Университет хиёбони, 15-уй, физика-кимё биноси, 3-қават, 305 хона. Тел.: (+99866) 239-11-40; факс: (+99866) 239-11-40; E-mail: [devonxona@samdu.uz](mailto:devonxona@samdu.uz)).

Диссертация билан Самарқанд давлат университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (\_\_\_ рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 140104, Самарқанд ш., Университет хиёбони, 15-уй, Ахборот-ресурс маркази. Тел.: (+99866) 239-11-51), E-mail: [m\\_nasrullaeva@mail.ru](mailto:m_nasrullaeva@mail.ru).

Диссертация автореферати 2020 йил «\_\_» \_\_\_\_\_ да тарқатилди.  
(2020 йил «\_\_» \_\_\_\_\_ даги \_\_\_ - рақамли реестр баённомаси)

**А.М.Насимов**

Илмий даражалар берувчи  
Илмий кенгаш раиси, т.ф.д., профессор

**Ш.М.Сайиткулов**

Илмий даражалар берувчи  
Илмий кенгаш котиби, к.ф.н., доцент

**Р.Нормахматов**

Илмий даражалар берувчи  
Илмий кенгаш қошидаги илмий  
семинар раиси, т.ф.д., профессор

## **КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)**

**Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати.** Дунёда газ хроматографияси тадқиқот усули сифатида физик-кимёда турли жараён ва ҳолатларни тадқиқ этишда кенг қўлланилмоқда. Жумладан, газ хроматографиясининг мувозанатдаги фаза термодинамик параметрлари ва функцияларини аниқлаш, реакция кинетикаси ва сорбция жараёнларини ўрганишдаги ўрни бекиёсдир. Шунинг учун ҳам газ хроматографияси усулида мувозанатдаги буғ фазанинг таркиби, унинг физик-кимёвий катталиклар ва термодинамик функцияларини аниқлаш, ҳамда энгил учувчан бирикмалар аралашмаси сифатида эфир мойларини ажратишнинг мақбул шароитларини танлаш, уларнинг таркибини ўрганиш ва ажратишнинг самарали технологиясини яратиш муҳим аҳамиятга эга.

Бугунги кунда дунёда мувозанатдаги буғ фазаларни (жумладан, эфир мойлари) турли жараёнларнинг боришида иштирок этганлигини ҳисобга олиб, уларнинг физик-кимёвий характеристикаларини аниқлаш бўйича илмий тадқиқотлар олиб борилмоқда. Бу борада мувозанатдаги фазанинг термодинамик параметрлари ва функцияларини аниқлаш, улар асосида энгил учувчан бирикмаларнинг, жумладан эфир мойларининг таркибини аниқлаш, ажратиш ва қўллаш тақозо этмоқда.

Мамлакатимизда мувозанатдаги буғ фаза, жумладан, ароматерапия парфюмерия ва озиқ-овқат саноатида катта аҳамиятга эга бўлган эфир мойларининг таркибини юқори самарали газ хроматографияси усулида ажратиш ва идентификациялашга алоҳида эътибор қаратилиб, эфир мойли ўсимликлардан эфир мойларини ажратиш ва уларнинг таркибини аниқлаш бўйича муайян натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида<sup>1</sup> «маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқариш, принципиал жиҳатдан янги маҳсулот ва технология турларини ўзлаштириш, шу асосда ички ва ташқи бозорларда миллий товарларнинг рақобатбардошлигини таъминлаш» бўйича муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, жумладан, тиббиёт, парфюмерия ва озиқ-овқат саноати учун маҳаллий хом-ашёлар асосида эфир мойларини олиш ва уларни амалиётга тадбиқ этиш катта аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони, 2017 йил 23 августдаги ПҚ-3236-сон «2017-2021 йилларда кимё саноатини ривожлантириш дастури тўғрисида», 2018 йил 17 январдаги ПҚ-3479-сон «Мамлакат иқтисодиёти тармоқларининг талаб юқори бўлган маҳсулот ва хом ашё турлари билан барқарор таъминлаш чора-тадбирлари тўғрисида»ги Қарори ҳамда мазкур

---

<sup>1</sup> Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегияси тўғрисида» фармони.

фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

**Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги.** Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

**Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.** Дунёнинг кўпгина мамлакатларида газ хроматографиясининг физик кимёда тадқиқот усули сифатида, жумладан мувозанатдаги фазанинг термодинамик катталиклари ва функцияларини аниқлашда қўлланилиши ҳамда энгил учувчан бирикмалар мисолида эфир мойларини ажратиш ва таркибини ўрганиш бўйича тадқиқотлар мунтазам бажарилиб келинмоқда. Бу борада J. Novak J., Nuchenberg, A.P. Schmidt, B. Kolb, F. Falaki, К.И. Сакодинский, Б.В. Иоффе, В.Г. Березкин, А. Г. Витенберг, Л.А. Онучак, АВ Ткачев, Ю.И. Арутюновларнинг хизматлари салмоқли бўлиб, газ хроматографиясининг тадқиқот усули сифатида физик кимёнинг турли соҳаларида, жумладан мувозанатдаги фаза ҳолатини тадқиқ этиш, сорбция ва диффузия жараёнларини ўрганиш, реакциялар кинетикасини баҳолаш, термодинамик параметрлар ва функцияларни аниқлаш усулбуйатлари бўйича ишлар билан шуғулланган. Ўзбекистонда мазкур йўналиш ривожига Х.М.Шоҳидоятлов, Н.Қ.Мухаммадиев, Б.Ж. Кабулов, Н.С.Зокиров, Ш.В.Абдуллаев ва бошқалар ўзларининг изланишлари билан хроматографик жараёнларни ўрганиш, унинг мувозанатдаги фазани тадқиқида қўлланилиши, энгил учувчан бирикмаларнинг мураккаб аралашмалари мисолида нефть маҳсулотлари ва табиий газ таркибини газ хроматографияси усулида тадқиқ этиш каби муаммоларини ҳал этишга катта ҳисса қўшишган.

Ушбу изланишларга қадар адабиётларда фақат газ хроматографиясининг физик кимёда тадқиқот усули сифатида физик-кимёвий ва термодинамик катталиклар ҳамда функцияларни аниқлашда қўлланилиши, эфир мойларини ажратиш, улар таркибини ўрганиш ва бошқа шу каби ишлар келтирилган. Газ хроматографияси усулида мувозанатдаги буғ фаза компонентларининг босимларини аниқлаш, UNIFAC параметрлари бўйича сорбатларнинг фаоллик коэффициентларини баҳолаш, улар асосида ушланиш катталикларини ҳисоблаш, сорбатларнинг эриш иссиқлиги ва энтропияси ўзгаришини аниқлаш, эфир мойларининг таркибини ГХ-МС усулида ўрганиш бўйича маълумотлар адабиётларда етарлича келтирилмаган. Шунинг учун ҳам мувозанатдаги фаза хроматографиясининг физик-кимёвий асосларини энгил учувчан бирикмаларнинг модел аралашмалари ва ўсимликлардан ажратилган эфир мойлари таркибини ўрганиш назарий ва амалий жиҳатдан долзарбдир.

**Тадқиқотнинг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги.** Диссертация тадқиқоти Самарқанд давлат университетининг илмий-тадқиқот ишлари режаси, ОТ-А12-25 “Эфир мойли ўсимликлардан эфир мойларини ажратиш технологиясини мақбуллаштириш ва уларнинг қўлланилиш имкониятларини баҳолаш” (2014-2017) ва ОТ-Ф7-83 “Хроматографик жараёнларни моделлаш, мақбуллаш ва “Ушланиш катталиклари - хоссалари” ўзаро боғлиқликларни ўрганиш ва уларни нанохроматографияда қўлланилиши” (2017-2020) амалий ва фундаментал грантлар доирасида бажарилган.

**Тадқиқотнинг мақсади** мувозанатдаги фаза хроматографиясининг физик-кимёвий асосларини енгил учувчан бирикмаларнинг сунъий аралашмалари ва ўсимликлардан ажратилган эфир мойлари таркиби ёрдамида баҳолашдан иборат.

**Тадқиқотнинг вазифалари:**

газ хроматографияси усулида мувозанатдаги модда буғ фазаси босимини аниқлаш, фаоллик коэффициентини UNIFAC параметрлари ёрдамида ҳисоблаш орқали сорбатларнинг берилган турғун фазада ушланиш ҳажмларини баҳолаш;

газ хроматографияси усулида олинган натижалар асосида эфир мойлари таркибидаги терпенлар учун Антуана тенгламаси коэффициентларининг қийматларини аниқлаш ва улардан сорбатларнинг ушланиш катталикларини баҳолашда фойдаланиш;

мувозанатдаги фаза компонентларининг термодинамик функцияларини аниқлашдаги имкониятларини сорбатнинг берилган турғун фазада эриш иссиқлиги ва энтропия ўзгаришини аниқлаш мисолида баҳолаш;

эфир мойли ўсимликлар таркибидан эфир мойларини термик ва ультратовуш қиздириш усулларини қўллаб, ажратиш шароитларини мақбуллаштириш ва уларнинг таркибини газохромато-масс-спектрометрия усулида аниқлаш, ҳамда парфюмерия ва тиббиётда қўлланилиш имкониятларини баҳолаш.

**Тадқиқотнинг объекти** турли енгил учувчан органик бирикмалардан ташкил топган сунъий аралашмалар ва турли ўсимликлардан ажратиб олинган эфир мойлари ҳисобланади.

**Тадқиқотнинг предмети** енгил учувчан углеводородлар, спиртлар, аренлар ва терпенларнинг мувозанатдаги фаза ҳолатини ифодаловчи термодинамик катталиклар ва функцияларни аниқлаш ҳамда улардан ташкил топган сунъий аралашмалар ва эфир мойларининг таркибини газ хроматографияси усулида ажратиш ва идентификациялашдан иборат.

**Тадқиқотнинг усуллари.** Тадқиқотларда капиляр колонкали юқори самарали газ хроматографияси, газохромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС), физик-кимёвий ва статистик усуллардан фойдаланилди.

**Тадқиқотнинг илмий янгилиги** қуйидагилардан иборат:

газ хроматографияси усулида мувозанатдаги модда буғ фазаси босими, UNIFAC параметрлари ёрдамида ҳисобланган фаоллик коэффициенти асосида сорбатларнинг берилган турғун фазадаги ушланиш ҳажмлари аниқланган;

17 та терпенлар учун Антуана тенгламаси коэффициентларининг қийматлари топилган ва улардан мувозанатдаги фаза характеристикалари аниқланган;

мувозанатдаги фаза компонентлари термодинамик функциялари (сорбатларнинг эриш иссиқлиги ва энтропия ўзгариши) берилган турғун фазада аниқланган;

эфир мойли ўсимликлардан эфир мойларини термик ва ультратовушли киздириш усулларини қўллаб, ажратиш шароитлари мақбуллаштирилган, уларнинг таркиби газохромато – масс-спектрометрия усулида баҳоланган.

**Тадқиқотнинг амалий натижалари** қуйидагилардан иборат:

газ хроматографияси усулида аниқланган сорбатларнинг мувозанатдаги буғ босими, UNIFAC параметрлари асосида ҳисобланган фаоллик коэффициентлари ёрдамида уларнинг берилган турғун фазадаги ушланиш катталиклари баҳоланган;

терпенлар учун аниқланган Антуана тенгламаси коэффициентларининг қийматлари уларнинг буғ босимини берилган температура оралиғида аниқланган;

сорбатларнинг аниқланган эриш иссиқликлари ва энтропия ўзгаришларининг қийматлари баҳоланган;

эфир мойларининг газохромато-масс-спектрометрия усулида аниқланган таркиби бўйича маълумотлар уларнинг сифатини баҳолаш учун маълумотлар баъзаси яратилган.

**Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги.** Асосий илмий ҳолатлар, хулосалар юқори замонавий самарали газ хроматографияси, газохромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС), физик-кимёвий ҳамда статистик усуллардан фойдаланиб олинган натижалар билан асосланган.

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.** Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти шундан иборатки, мураккаб таркибли сунъий аралашмаларда мувозанатдаги буғ фаза таркибини газ хроматографияси усулида аниқлаш натижалари, Антуана тенгламаси коэффициентларини баъзи терпенлар учун аниқланган қийматлари, баъзи эфир мойлари ажратиш шароитларини мақбуллаштириш, ҳамда улар таркибини газохромато–масс-спектрометрия усулида тадқиқ этиш натижалари мувозанатдаги фаза хроматографиясининг физик-кимёвий асосларини баҳолашда қўлланилиши билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти шундан иборатки, газ хроматографияси усулида аниқланган Антуана тенгламаси коэффициентларининг қийматлари ва сорбатлар учун аниқланган эриш

иссиқлиги ва энтропия ўзгариши маълумотнома базасини тўлдиришга, ўсимликлар таркибидан эфир мойларини ажратишнинг аниқланган шароитлари уларни юқори унум билан ажратиб олишга, эфир мойларининг аниқланган сифат ва миқдорий таркиби уларни стандартлаш ва ишлаб чиқариш жараёнини назорат қилишга хизмат қилади.

**Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.** Мувозанатдаги фаза хроматографиясининг физик-кимёвий асослари бўйича олинган илмий натижалар асосида:

атиргул гидrolати олиш учун ташкилот станларти «Ўзстандарт» агентлигида рўйхатдан ўтказилган (Ts 25186135-02:2018, N 164/00992/25.05.2018). Натижада атиргул эфир мойларидан парфюмерия маҳсулотларини ишлаб чиқариш имконини берган;

“Pimpinella Anisum L. (Арпабодиён) ўсимлигидан ажратиб олинган эфир мойидан ҳожатхона сувини олиш” технологияси “Dina Parfum” Ўзбекистон – Хитой кўшма корхонасида амалиётга жорий этилган (“Dina Parfum” Ўзбекистон – Хитой кўшма корхонасининг 2018 йил 14 декабрдаги V-44-01-сон маълумотномаси). Натижада маҳаллий хомашё (Арпабодиён) асосида парфюмерия маҳсулотларини ишлаб чиқариш имконини берган.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Мазкур тадқиқот натижалари 16 та, жумладан 7 та халқаро ва 9 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

**Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги.** Диссертация мавзуси бўйича жами 21 та илмий иш чоп этилган, шулардан, 1 та монография, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг PhD диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этишга тавсия этилган илмий нашрларда 3 та мақола, жумладан, 1 та мақола хорижий журналда нашр этилган.

**Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми.** Диссертация таркиби кириш, учта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 132 бетни ташкил этади.

## ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

**Кириш** қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари ҳамда объект ва предметлари тавсифланган, республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **“Газ хроматографиясининг физик-кимёвий қўлланилиши ва эфир мойлари таҳлили”** деб номланган I бобида газ хроматографиясининг сорбат буғ босими, фаоллик коэффициентини UNIFAC

параметрлари орқали ифодалаш ва ҳисоблаш, термодинамик функциялар, жумладан, сорбцияланиш иссиқлиги, сорбцияланишда энтропия ўзгаришини аниқлашга доир, ҳамда муозанатдаги буғ фаза мисоли сифатида ўсимликлар таркибидан ажратилган эфир мойларининг масс-спектрометриқ детектрлаш билан газ хроматография усулида ажратиш ва таҳлил этишга доир илмий нашрларда чоп этилган ишларга шарҳлар берилган ва улар умумлаштирилиб, тадқиқот усули сифатида модда аралашма компонентларининг физик-кимёвий катталикларини аниқлаш, жумладан, мувозанатдаги буғ фазани тадқиқ этишда юқори самарали газ хроматографиясидан фойдаланиш имкониятларини кенгайтириш, фаоллик коэффициентини UNIFAC параметрлари ёрдамида ҳисоблаш, ҳамда эфир мойларининг таркибини газ-хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС) усулида ўрганиш долзарб муаммолардан бири эканлиги асосланган.

Диссертациянинг **“Мувозанатдаги буғ фазанинг параметрлари ва термодинамик функцияларини аниқлаш”** деб номланган II бобида тоза компонент буғи босимининг газ хроматографияси усулида аниқлаш, олинган натижалар асосида баъзи терпенлар учун Антуана тенгламаси коэффициентларини аниқлаш, моддалар фаоллик коэффициентларини UNIFAC усулида ҳисоблаш, сорбцияланиш иссиқлиги ва энтропия ўзгаришини  $\ln V_g^T$  нинг  $1/T$  га боғлиқлиги асосида топиш масалалари қаралган.

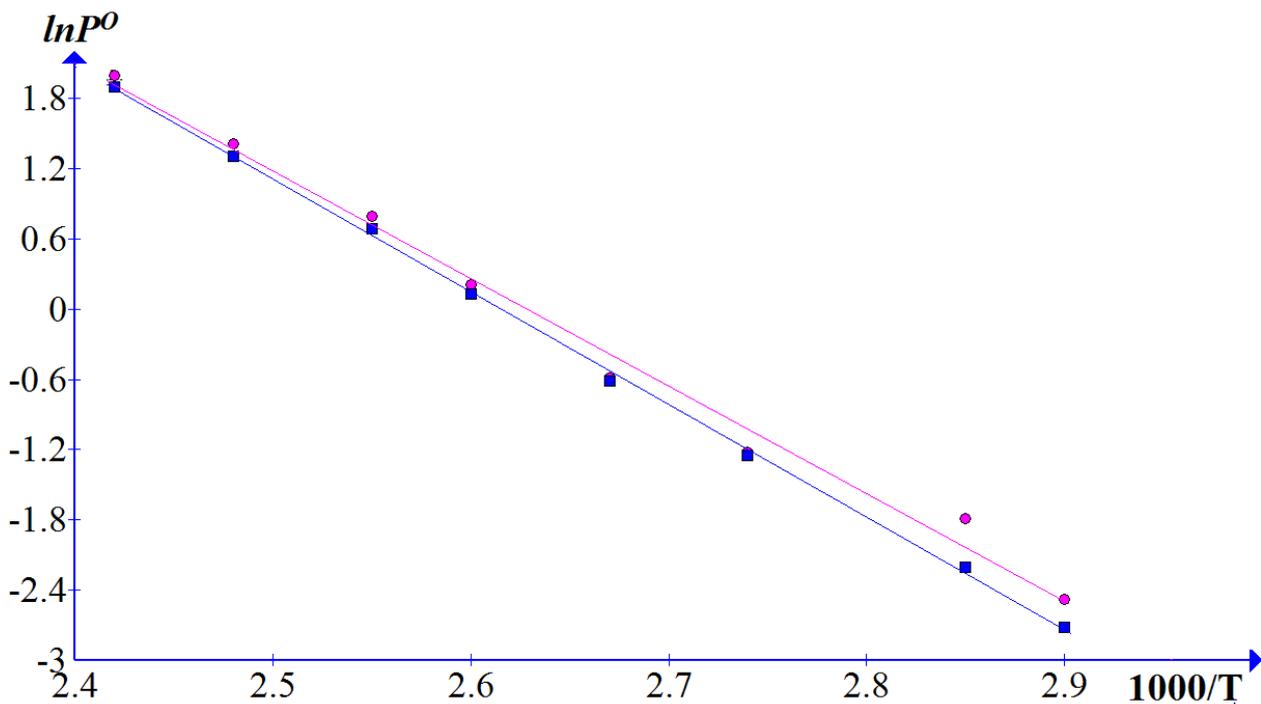
Маълумки, газ экстракциясининг хроматография билан бирлаштирилиши тоза модда буғ босимини ўлчаш учун қўлланилиши мумкин. Енгил ва ўрғача учувчан бирикмалар учун ишончли маълумотлар олишни таъминлайдиган буғ босимини статик ўлчаш ва эбулиоскопия усуллари билан бир қаторда қолдиқ босимни ўлчашда газ хроматографияси ҳам ишончли натижаларни беради.

Бирикманинг тўйинган буғ босимини аниқлаш. Текширилаётган суюқлик орқали температуранинг ўзгармас ҳолда сақлаб секинлик билан водород ўтказилиши керакки, унда водород суюқлик буғи билан “тўйинсин”. Суюқлик буғи билан тўйинган водороддан маълум ҳажмда олиниб, хроматографга юборилади ва хроматограммаси олинади, худди шунингдек, бир хил ҳажмда тоза водород олиниб, хроматографга юборилади ва хроматограммаси олинади. Ҳар иккала хроматограммадан водород чўққисининг баландлиги ўлчанади. Бирикма тўйинган буғининг босими куйидаги формула бўйича ҳисобланади:

$$P^0 = (h/h_0)P, \quad (1)$$

бунда  $P^0$  - бирикманинг тўйинган буғ босими;  $h$  - бирикма буғлари билан тўйинган водород чўққисининг баландлиги;  $h_0$  - тоза водород чўққисининг баландлиги;  $P$  - термостатланадиган барботёрдаги водород ва буғ аралашмасининг босими (одатда атмосфера босимида) ўлчанади.

Тоза модда учун олинган буғ босимининг тажриба-вий қийматлари адабиётлардаги қийматларга мос келди (1-расм).



1- расм. Хроматографик усулда аниқланган тоза модда буғ босимининг температурага боғлиқлигининг ҳисобланган маълумотлар билан солиштириш

Шу билан бир қаторда тоза модда бўлган суюқлик термостат билан тўғридан-тўғри термостатланадиган сатуратор узлуксиз газ экстракциясини ўтказиш учун хроматографнинг газ жумрагига уланди. Газ жумраги 70<sup>0</sup>С да термостатланди. Термостатнинг температураси босқичма-босқич 5<sup>0</sup>С интервал билан 20 дан 65<sup>0</sup> С гача ўзгартирилди. Ҳар бир температурада термостатлаш амалга оширилди ва мувозанатдаги фазадан бир неча марта намуна олинди ҳамда хроматографик таҳлил ўтказилди. Олинган хроматограммадаги чўққилар майдонлари ярим логарифмик қийматларининг температуранинг тескари қийматига боғлиқлик графиги тузилди (амалда тўғри чизиқли боғлиқлик). Абсолют босим ташиш усулида олинган босим қийматларидан ҳисобланди. Натижалар 1-расмда ўз аксини топган. Ундан кўришиб турибдики, барча усулларда олинган қийматлар бир-бирига мос келади ва газ хроматографияси усулида тоза модда устидаги буғ босимини, шу билан бир қаторда моддалар аралашмаси устидаги буғ босимини ҳамда яқка тартибдаги модданинг парциал босимини аниқлаш мумкин деган хулосага келиш мумкин.

Тўғри чизиқдан четлашган ҳолларда буғ босимини аниқлаш учун узлуксиз газли экстракция қурилмасидан фойдаланилди. Текшириладиган модда ичида бўлган термостатланадиган ячейка орқали берилган температурада инерт газ-азот ўтказилди, кейин газ жумраги орқали намуна олиниб, хроматографик таҳлил ўтказилди. Бунда бир неча берилган температураларда (30, 40, 50, 60, 70<sup>0</sup>С) асосий моддага тўғри келадиган модда хроматораммаси чўққисининг баландлиги топилди. Ўтказиш усулидан

фойдаланиб, текширилаётган модданинг буғ босими мм.симоб (Hg).устуни бирлигида топилди. Буғ босимининг температурага боғлиқлиги қуйидаги тенглама билан яхши ифодаланади:

$$\ln P = A + B/(C+T). \quad (2)$$

Баъзи тереплар учун газ хроматографияси усулида олинган натижалар бўйича ҳисоблаб топилган Антуана тенгламаси константаларининг қийматлари 1-жадвалда келтирилган.

1-жавдал

Баъзи тереплар учун газ хроматографияси усулида олинган натижалар бўйича ҳисоблаб топилган Антуана тенгламаси константаларининг қийматлари

Компонент	Коэффициентлар			Температура	
	A	B	C	T <sub>min</sub>	T <sub>max</sub>
α-pinen	9,328	1641,928	-47,996	238,19	308,15
β-pinen	9,351	1689,134	-48,208	248,13	308,15
(-)-borneol	14,248	4282,702	13,516	273,65	308,15
(-)-isopulegol	9,880	1987,011	-64,934	260,00	340,00
(-)-menthon	8,839	1501,224	-94,012	372,00	397,00
(1R)- (-)-fenchon	9,679	1938,226	-45,988	243,15	308,15
(R)- (+)-camphor	9,078	1652,136	-76,212	257,35	709,00
(S)- (+)-carvon	10,051	2359,895	-32,265	320,00	511,00
Carvacrol	10,339	2551,258	-32,221	343,00	510,00
DL-citronellol	9,912	2048,623	-80,012	341,98	554,17
Eucaleptol	9,385	1731,112	-51,879	253,15	308,15
Eugenol	10,078	2461,212	-41,998	351,00	530,00
Geraniol	10,728	2775,002	-18,698	277,15	503,15
L(-)-menthol	10,379	2411,233	-38,008	329,15	485,15
Linalool	4,558	342,108	-185,403	368,00	428,00
Thymol	10,301	2531,877	-28,497	337,40	504,90
α-pinen oxidi	7,760	978,569	-128,226	298,15	482,00

Хроматографик маълумотлардан термодинамик характеристикаларни аниқлаш аланга-ионловчи детектор билан жиҳозланган “Цвет 100, модель 165” хроматографида изотермик шароитда ташувчи газ сифатида азотдан фойдаланиб олиб борилди. Газохроматографик текширишлардан олинган натижалар асосида сорбатларнинг солиштирма ҳажмий ушланиши  $V_g^T$  қуйидаги формула ёрдамида ҳисобланди:

$$V_g^T = (t_R - t_M) \cdot F/W_s \quad (3)$$

бунда  $t_R$  ва  $t_M$  – мос равишда сорбат ва сорбцияланмайдиган модданинг ушланиш вақтлари, с;  $W_s$  – турғун фазанинг массаси.

Сорбциянинг термодинамик функциялари қийматлари қуйидаги (кўрсаткичлар) тенглама билан ҳисобланадиган тақсимланиш коэффициентининг ( $K_c$ ) температурага боғлиқлиги асосида ҳисобланди:

$$K_C = V_g^T \cdot \rho_L, \quad (4)$$

бунда  $\rho_L$  – турғун фаза зичлиги.

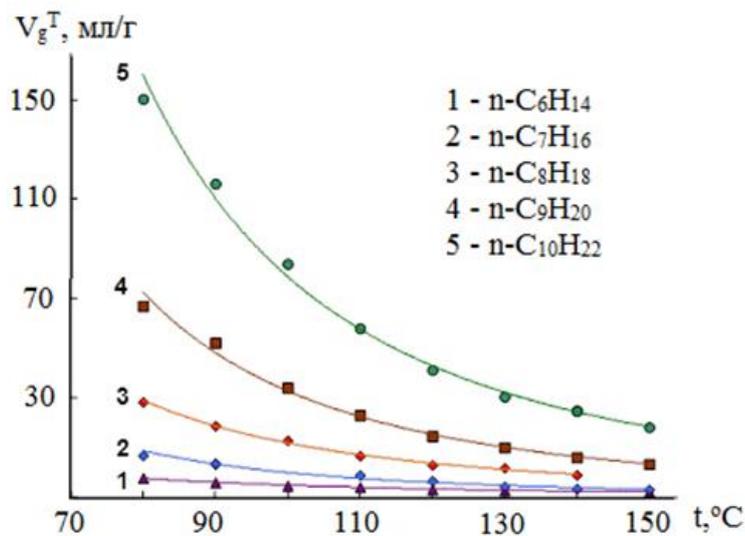
Маълумки, бошқа томондан:

$$\ln K_C = -\Delta U^0/RT + \Delta S^0/R + I, \quad (5)$$

бунда  $\Delta U^0$  - сорбатнинг идеал газ фазадан чексиз суюлтирилган, турғун фазадаги эритмага ўтишда ички энергиянинг ўзгариши ёки эриш иссиқлиги кж/моль;  $\Delta S^0$  - энтропия ўзгариши, ж/(моль·К).

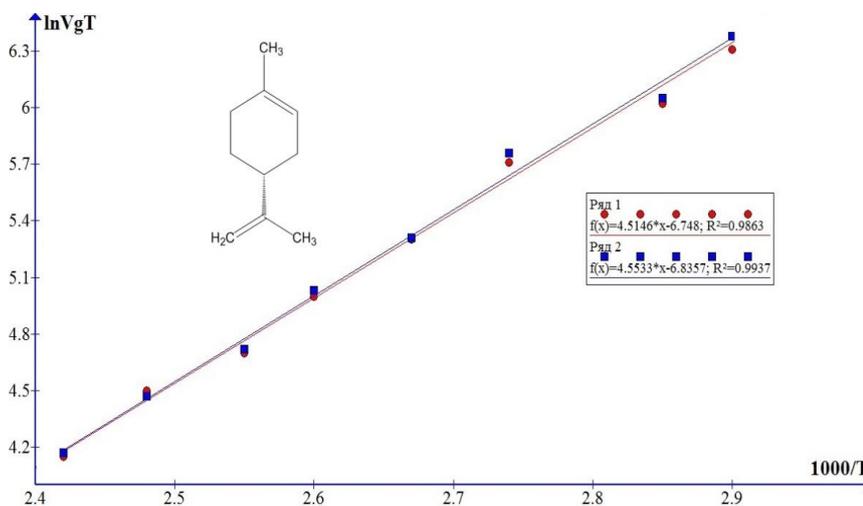
Турғун фазанинг сорбцион хоссаси солиштирма ҳажмий ушланишнинг температурага боғлиқлиги асосида ўрганилди. Нормал тузилишдаги C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>

алканлар учун  $V_g^T$  нинг температурага боғлиқ-лиги 2-расмда келтирилган.



2-расм. 15 % ли лесто-сил билан тулдирилган колонкада  $V_g^T$  нинг температурага боғлиқ-лиги

Графикдан берилган сорбат учун температуранинг кўтарилиши билан унинг ушланиши қонуний монотон камайганлигини қайд этиш мумкин. Гомологик қатор доирасида эса сорбатнинг ушланиши молекуладаги углерод атомлари сони (ёки молекуляр масса) ва қайнаш температураси кўтарилиши билан ошади. Бундай қонуниятлар аренлар бир атомли спиртлар гомологик қаторлари учун ҳам амал қилган.



Юқорида қайд этилган боғлиқлик лимонен ва камфенлар учун ҳам ўрганилган. Бунда ушланиш катталиги логарифмик қиймат-да, температура эса тесқари қийматда берилган (3- расм):

3-расм.  $\ln V_g^T$  нинг  $1/T$  га боғлиқлик графиги (колонка 15 % ли лесто-сил билан тулдирилган ). 1-тажриба натижалари, 2-ҳисоблаш натижалари.

Графикда келтирилган маълумотлар асосида шуни қайд этиш мумкинки,  $\ln V_g^T$  билан  $1/T$  ўртасида қатъий тўғри чизиқли боғлиқлик мавжуд ва бу каби боғлиқликлар сорбатларнинг сорбцияланиш иссиқлиги ва энтропияси ўзгаришини аниқлашда ишлатилди. Текширилган сорбатлар учун эриш иссиқлиги ва энтропияси ўзгаришининг аниқланган ва ҳисобланган қийматлари 2-жадвалда келтирилган.

2-жадвал

Сорбатларнинг 15 % ли лестосилда эриш иссиқлиги ва энтропияси ўзгаришининг қийматлари

№	Сорбат	Q, кж/моль		$\Delta S$ , ж/(моль·К)	
		Тажриба	Ҳисоб	Тажриба	Ҳисоб
1	н-Гексан	25,4	26,7	66,0	68,0
2	н-Гептан	23,8	25,0	52,0	53,6
3	н-Октан	25,8	27,1	56,0	57,7
4	н-Нонан	27,2	28,6	52,0	53,6
5	н-Декан	29,8	31,3	55,0	56,7
6	Бензол	27,4	28,8	55,0	56,7
7	Толуол	29,3	30,8	55,0	56,7
8	Этилбензол	32,5	34,1	59,0	60,8
9	Этанол	34,6	36,3	72,0	74,2
10	Пропанол-1	36,7	38,5	74,0	76,2
11	Бутанол-1	30,8	32,3	74,0	76,2
12	Пентанол-1	41,2	43,3	75,0	77,3
13	Пропанол-2	35,2	37,0	75,0	77,3
14	2-Метилпропанол-1	39,6	41,6	78,0	80,3
15	2-Метилпропанол-2	33,3	35,0	71,0	73,1
16	Лимонен	35,6	37,4	66,0	68,0
17	Камфен	29,2	30,7	55,0	56,7

Изоҳ: Q = -  $\Delta H$  эриш энтальпияси.

Жадвалда келтирилган маълумотлар асосида шуни қайд этиш мумкинки, сорбатларнинг эриш иссиқлиги ва энтропияси қийматларини газ хроматографияси усулида аниқланган мувозанатдаги буғ фаза босими ва UNIFAC параметрлари асосида ҳисобланган фаоллик коэффицентлари асосида 3 % гача четланиш билан топиш мумкин. Шу билан бир қаторда тажриба натижалари билан ҳисобланган қийматлар ўртасидаги фарқ сорбция иссиқлиги учун 2-3 кж/моль ва энтропия ўзгариши учун эса 3-4 ж/(моль·К) эканлиги аниқланди.

Шундай қилиб, мувозанатдаги фаза хроматографиясининг физик-кимёвий асослари, унинг термодинамик катталиклари ва функциялари

асосида ишлаб чиқилди. Унинг қўлланилишини мураккаб таркибли энгил учувчан бирикмалар мисолида олинган эфир мойлар таркибини газ хроматографияси усулида тадқиқ этишда қараб чиқиш мақсадга мувофиқ.

Диссертациянинг III боби “Эфирмойли ўсимликлардан эфир мойларини ажратиш ва улар мувозанатдаги буғ фазасининг таркибини ўрганиш” га бағишланган бўлиб, унда Арпабодиён (*Pimpinella anisum*), Райхон (*Ocimum basilicum*), Бўйимодарон (*Herba Millefolii L.*), Араб атиргули (*Rósa*), Ёронгул (*Geranium*) ўсимликлари ва Жийда гули (*Elaeagnus L.*) дан эфир мойлари ажратиш шароитларини мақбуллаштириш ва уларнинг мувозанатдаги буғ фазаларини ГХ-МС улулида ўрганиш натижалари таҳлил қилинган.



Арпабодиён –  
*Pimpinella anisum*



Райхон –  
*Ocimum basilicum*



Араб атиргули –  
*Rósa*



Бўйимодарон –  
*Herba Millefolii L.*



Ёронгул –  
*Geranium*



Жийда –  
*Elaeagnus L.*

Эфир мойли ўсимлик таркибидан эфир мойлари сув буғлари билан турли қиздириш усулларини қўллаб, ҳайдаш орқали ажратиб олинди. Эфир мойларининг ҳақиқийлиги унинг кимёвий таркиби ранги, ҳиди ва таъмини аниқлаш орқали ўрнатилди. Солиштирма оғирлиги ( $d$ ) пикнометр ёрдамида сувга нисбатан, синдириш кўрсаткичи ( $n$ ) Аббе рефрактометрида, кутбланиш текислигининг айланиш бурчаги поляриметрда аниқланди.

“*Pimpinella Anisum L.*” ўсимлигидан ажратиб олинган эфир мойининг кимёвий таркибини газохромато-масс-спектрометрия усулида тадқиқ этиш. Текширишлар учун Самарқанд вилояти Ургут туманидаги

“М.Улуғбек” фермерлар уюшмаси ва Сурхондарё вилояти Олтинсой туманидаги Вахшивор маҳалласи ҳудудларида маданий ҳолда етиштирилган ва 2014-2017 йилларнинг октябр-ноябр ойларида йиғиб олинган *Pimpinella anisum* L.(Арпабодиён) ўсимлигининг майдаланган ер устки қисмидан эфир мойи сув буғи билан ҳайдаш усулидан фойдаланиб ажратилди.

*Pimpinella anisum* L. ўсимлигининг ер устки қисми намунасида ажратиб олинган эфир мойининг газохромато-масс-спектрометрия таҳлили кварц шишадан тайёрланган узунлиги 25 м ва ички диаметри 0,25 мм бўлган ҳамда ички сиртига 0,25  $\mu$ м қалинликда турғун фаза (SE-30) қопланган капилляр колонкада олиб борилди. Колонка термостатининг температураси 30<sup>0</sup>С дан 5 градус/минут тезликда 280<sup>0</sup>С гача кўтарилди, буғлатгич ва хроматографик колонка билан масс-спектрометрик детектор ўртасидаги интерфей температураси 280<sup>0</sup>С. Масс-спектрларни қайд этиш квадруполли масс-спектрометрда электронларнинг ионловчи энергияси 70 эВ бўлган электрон уришли ионланишда қайд этилди. Маълумотлар 30-650 а.м.б. оралиғида 1,9 сканирлаш/секунд тезликда йиғилди. Таҳлил вақти – 50 минут.

Эфир мойи намунаси таркибидан ажратилган моддаларнинг идентификацияси ушланиш катталиклари, структур-гуруҳ ташкил этувчиларнинг параметрлари асосида ҳамда газохромато-масс-спектрометриянинг масс-спектрлар базаси ёрдамида амалга оширилди. Ажратилган компонентларнинг миқдорий анализи ички нормаллаштириш усулида бажарилди.

*Pimpinella anisum* L. ўсимлиги эфир мойининг сифат ва миқдор таркиби 3-жадвалда келтирилган.

Жадвалдаги маълумотлардан кўриниб турибдики, эфир мойининг таркибида транс-анетолнинг миқдори  $82,56 \pm 1,24$  % ни ташкил этиб, бошқа жойларда етиштирилган *Pimpinella anisum* L. ўсимлигидан ажратилган эфир мойлари таркибидаги миқдорга яқин ва юқори сифатли эфир мойлари жумласига киради.

3-жадвал

*Pimpinella anisum* L. ўсимлиги эфир мойининг сифат ва миқдор таркиби

N	Ушланиш вақти		Компонент	Миқдори, %
	Тажриба	Ҳисобланган		
1	2.12	2.18	3-метилбутанал	$0,15 \pm 0,01$
2	2.18	2.23	2-метилбутанал	$0,06 \pm 0,01$
3	6.91	7.09	$\alpha$ – пинен	$0,07 \pm 0,01$
4	9.78	9.62	$\alpha$ – терпинен	$0,15 \pm 0,01$

5	10.14	10.21	пара-симен	0,13±0,01
6	10.29	10.09	Лимонен	0,28±0,02
7	11.48	11.52	$\gamma$ –терпинен	0,21±0,01
8	13.36	13.41	Леналоол	0,28±0,01
9	16.49	16.41	Ментол	0,09±0,01
10	16.72	16.64	терпинен-4-ол	0,61±0,02
11	17.32	17.44	$\alpha$ –терпинеол	0,15±0,01
12	17.58	17.44	Метилхавикол	1,28±0,08
13	19.41	19.49	кумин алдегиди	0,19±0,01
14	17.68	17.77	карвон	0,27±0,02
15	19.98	20.08	цис-анетол	0,38±0,02
16	20.22	20.36	анис алдегиди	0,65±0,03
17	21.78	21.52	транс-анетол	82,56±1,24
18	23.59	23.66	$\delta$ –элемен	0,13±0,01
19	26.96	26.84	$\beta$ –кариофиллен	0,10±0,01
20	27.74	27.82	транс- $\alpha$ –бергамотен	0,08±0,01
21	28.21	28.33	$\alpha$ –химачален	0,41±0,02
22	28.65	28.53	$\beta$ –фарнезен	0,08±0,01
23	29.46	29.61	$\gamma$ –химачален	3,89±0,11
24	29.71	29.83	<i>ap</i> -куркумен	0,98±0,06
25	30.19	30.28	Зингиберен	1,05±0,05
26	30.36	30.51	$\beta$ – химачален	0,32±0,02
27	30.72	30.84	$\beta$ –бисаболен	0,71±0,03
28	31.34	31.58	$\beta$ –сесквифелландрен	0,16±0,01
29	42.98	43.11	Изовалерилизоевгенол	1,32±0,02
30	44.81	44.96	эпоксиизовалерилизоевгенол	0,51±0,01

*Эслатма: хроматограммадаги ажралган 6 та компонент идентификация қилинмади.*

Шу билан бир қаторда *Pimpinella anisum* L.дан эфир мойини ажратишнинг технологик шароитларини мақбуллаштириш иши ҳам олиб борилди. Унга кўра иситиш усулини танлаш учун *Pimpinella anisum* L.дан эфир мойни гидродистилляция усулида иситишнинг турли манбааларини (термик ва микротўлқинли) қўллаб ажратиш амалга оширилди. Олинган натижалар 4-жадвалда келтирилган.

Ажратиш технологиясининг *Pimpinella anisum* L. эфир мойининг унуми  
ва физик-кимёвий кўрсаткичларига таъсири (n=5)

Кўрсаткичлар	Иситиш манбаи	
	Микротўлқинли	Термик
Жараённинг давомийлиги, мин	30±3	175±5
Мой унуми, % а.қ.х-а.га нисб.	2,52±0,12	2,11±0,11
Зичлик $\rho^{20}$ , г/см <sup>3</sup>	0,983±0,005	0,978±0,004
Синдириш кўрсаткичи	1,556±0,004	1,548±0,004

Олинган маълумотлар эфир мойини олишда микротўлқинли иситишнинг термик иситишга нисбатан муҳим устунлигини кўрсатди: хом-ашёдан эфир мойни ҳайдаш вақти ~6 мартага қисқарди ва унинг чиқиш унуми 16 % га ошди. Ҳар иккала иситиш усулида олинган эфир мойларининг физик-кимёвий кўрсаткичларида сезиларли фарқ бўлмади.

Эфир мойининг унуми ва ажралиш вақти билан бир вақтда сифати ҳам катта аҳамиятга эга. Эфир мойи учун унинг сифати таркибидаги компонентлар миқдори билан баҳоланади. Эфир мойининг таркиби ГХ-МС усулида аниқланди. Олинган натижалардан шуни қайд этиш мумкинки, эфир мойининг компонентли таркиби ва миқдорига иситиш усули деярли таъсир этмайди, яъни технологик жараён юқори экологик ва барча қимматли компонентларни сақлаган ҳолда эфир мойини олиш имконини беради.

Эфир мойини микротўлқинли иситишни қўллаб ажратишнинг технологик жараёнини мақбуллаштириш қуйидаги параметрлар асосида олиб борилди: ўсимликнинг майдаланиш даражаси, жараён температураси ва аралаштириш тезлиги, ҳамда жараённинг давомийлиги.

Шундай қилиб, *Pimpinella Anisum* L.дан эфир мойини ажратиш шароити тажрибаларни кўп омилли режалаштириш усулида мақбуллаштирилди. Ажратишнинг регрессион модели  $Y = 5,638 - 0,021X_2 + 0,46X_4 + 0,007X_1X_3 + 0,008X_2X_3$  бўйича айлана бўйлаб чиқиш усулини қўллаб, топилган мақбул шароитлар:  $d = 2$  мм,  $t^{\circ}\text{C} = 162-165^{\circ}\text{C}$   $V_{\text{аралаш.}} = 48 \div 60$  айланиш/мин.  $\tau = 35$  мин. бўлиб, эфир мойининг чиқиш унуми 2,50 % ни ташкил этди.

Юқорида қайд этилган ёндашув асосида *Ocimum basilicum* (Райхон) ўсимликлари ва *Elaeagnus* L.(Жийда) гулидан эфир мойларини гидродистиллаш усулида термик ва микротўлқинли иситиш манбааларини қўллаб ажратишнинг технологик жараёнлари мақбуллаштирилди ҳамда уларнинг таркиби ГХ-МС усулида ўрганилди.

Уй райхонидан ажратиб олинган эфир мойининг асосий таркибида 41 модда аниқланган бўлиб, улардан геранил ацетат қарийб 70,0 % ни ташкил

этади. Терпинен-4-ол миқдори 2,35 % атрофида бўлиб, миқдори 0,1 % дан юқори бўлган бирикмалар жумласига октан-ил-ацетат (0,72 %), n-октанол (0,355 %), чавикол (0,224 %), линалил ацетат (0,194 %),  $\gamma$ -перпенин (0,130 %), эйгенол (0,126 %),  $\alpha$ -субебен (0,120 %) каби моддалар киради. Қолган моддаларнинг эфир мойидаги миқдори 0,1 % дан кам.

*Elaeagnus L.* (Жийда) гулидан ажратиб олинган эфир мойининг таркибида 26 модда аниқланган бўлиб, улардан n-пропил ацетат (7,07%), n-гексадекан кислота (12,44%), фитол (7,02%), 2-пентадецин-1-ол (4,34%), (E)-9-октадецен кислотанинг этил эфири (41,65%), пентадекан кислотанинг этил эфири (3,99%), (3)-9-октадецинал (4,12%), эйкозан кислотанинг этил эфири (3,34) лар нисбатан кўп миқдорда учрайди.

Ўзбекистон Республикаси худудида етиштирилган *Mentha piperit* мойи таркибида ментол ва унинг ҳосилалари миқдори уни амалда ишлатиш мақсадга мувофиқ эканлигини кўрсатади. *Pelargonium roseum* эфир мойи таркиби цитронеллол ва гераниол ҳамда уларнинг ҳосилаларига бойлиги ва мой сифатига салбий таъсир кўрсатувчи ментен каби моддалар миқдори камлиги билан эътиборга сазовордир.

“Мувозанатдаги фаза хроматографиясининг физик-кимёвий асослари” мавзуси бўйича олиб борилган тадқиқотлар натижасида қуйидаги хулосалар қилинди:

### ХУЛОСАЛАР

1. Газ хроматографияси усулида мувозанатдаги модда буғ фазаси босимини аниқлаш, фаоллик коэффициентини UNIFAC параметрлари ёрдамида ҳисоблаш орқали сорбатларнинг берилган турғун фазада ушланиш ҳажмларини 3 % гача хатолик билан баҳолаш мумкинлиги кўрсатилди.
2. Газ хроматографияси усулида олинган натижалар асосида баъзи терпенлар учун Антуана тенгламаси коэффициентларининг қийматлари аниқланди ва улар мувозанатдаги фаза характеристикаларини ўрганишда қўлланилди. Антуана тенгламаси коэффициентларининг аниқланган қийматлари маълумотномалар бойитилади.
3. Газ хроматографиясининг мувозанатдаги фаза компонентлари термодинамик функцияларини аниқлашдаги имкониятлари сорбатнинг берилган турғун фазада эриш иссиқлиги ва энтропия ўзгаришини аниқлаш мисолида кўрсатилди. Бунда эриш иссиқлиги ва энтропия ўзгаришини аниқлашнинг ҳисоблаш натижаларидан четланиши мос равишда 2-3 кж/моль гача ва 3-4 ж/(моль К) ни ташкил этди. Баъзи

терпенлар учун аниқланган эриш иссиқлиги ва энтропия ўзгаришининг қийматлари маълумотномаларни бойтишга хизмат қилади

4. Эфир мойларини газ хроматографиясида ажратишнинг мақбул шароитлари аниқланди, уларнинг сифат ва миқдорий таркиблари газохромато-масс-спектрометрия усулида ўрганилди. Арпабодиёндан олинган эфир мойининг таркибидан терпеноидлар, сесквитерпеноидлар ва бошқа органик бирикмалар синфларига мансуб бўлган моддалар, жумладан транс-анетолнинг миқдори  $82,56 \pm 1,24$  % ни ташкил этиши аниқланди. Мос равишда Райхон, Бўйимодарон, Жийда гули, Араб атиргули ва Ёронгул ўсимликларидан ажратилган эфир мойларининг таркиби ўрганилган бўлиб, уларнинг аҳамияти мойларни сертификатлашда, тиббиёт ва парфюмерияда қўлланилишини баҳолашда ишлатилиши билан изоҳланади.
5. Арпабодиёндан ажратилган эфир мойидан парфюмерия маҳсулотлари ишлаб чиқишнинг ташкилот стандарти тайёрланиб, давлат реейстрига киритилди (Ts 25186135-02:2018) ва унинг тиббиётда турли касалликларни даволашга тавсия этилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD.03/30.12.2019.К.02.05 ПО  
ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ САМАРКАНДСКОМ  
ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**

---

**САМАРКАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**МУХАМАДИЕВ АБДУКОДИР НУРАЛИЕВИЧ**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХРОМАТОГРАФИИ  
РАВНОВЕСНЫХ ФАЗ**

**02.00.04- Физическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)  
ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ**

**Самарканд – 2020**

**Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2018.1.PhD/K90**

Диссертация выполнена в Самаркандском государственном университете.  
Автореферат диссертации на трех языках (узбекском, русском, английском (резюме)) размещен на веб-странице Ученого совета по адресу [www.samdu.uz](http://www.samdu.uz) и информационно-образовательном портале «ZiyoNet» ([www.ziyo.net](http://www.ziyo.net)).

**Научный руководитель:**

**Халилов Кадритдин Фахритдинович,**  
кандидат химических наук, доцент

**Официальные оппоненты:**

**Акбаров Хамдам Икрамович**  
доктор химических наук, профессор

**Аминов Зайир Аминович**  
кандидат химических наук, доцент

**Ведущая организация:**

**Термезский государственный университет**

Защита диссертации состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 года в \_\_\_ часов на заседании Научного совета PhD.03/30.12.2019.K.02.05 при Самаркандском государственном университете (адрес: 140104, г. Самарканд, Бульвар “Университет”, 15, физико-химический корпус, 3 этаж, 305 комната. Тел.: (99866)239-11-40; Факс: (99866)239-11-40. E-mail: [devonxona@samdu.uz](mailto:devonxona@samdu.uz)).

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Самаркандского государственного университета за № \_\_\_\_. С диссертацией можно ознакомиться в ИРЦ (адрес: 140104, г. Самарканд, Бульвар “Университет”, 15, ИРЦ. Тел.: (99866)239-11-51. E-mail: [m\\_nasrullaeva@mail.ru](mailto:m_nasrullaeva@mail.ru)

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 года.  
(реестр протокола рассылки № \_\_\_ от «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г)

**А.М.Насимов**

Председатель научного совета по  
присуждению учёных степеней, д.т.н.,  
профессор

**Ш.М.Сайиткулов**

Ученый секретарь научного совета по  
присуждению учёных степеней, к.х.н.,  
доцент

**Р.Нормахматов**

Председатель научного семинара при  
Научном совете по присуждению  
учёных степеней,  
д.т.н., профессор

## **ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))**

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** Во всем мире газовая хроматография в качестве метода исследования широко применяется в физической химии для изучения различных процессов и состояний. В частности, изучение кинетики реакции, сорбционных процессов, определение баланса фазы термодинамических параметров и функций методом газовой хроматографии играют неоспоримую роль. Поэтому при определении состава равновесной паровой фазы, физико-химических характеристик и термодинамических функций, а также оптимизации выделения эфирных масел на примере смеси легколетучих соединений, изучении их состава и разработке эффективных технологий выделения метод газовой хроматографии имеет большое значение.

В настоящее время с учетом того, что многие процессы протекают с участием равновесной паровой фазы (в частности, эфирные масла), уделено особое внимание определению их физико-химических характеристик. В этой связи выполнены работы по определению термодинамических параметров и функций равновесных фаз, в том числе состава эфирных масел и их применению.

В республике особое внимание уделено газохроматографическому методу исследования равновесной паровой фазы, в том числе, разделению и идентификации, получению эфирных масел, имеющие большое значение в ароматерапии, парфюмерии и пищевой промышленности. В этом направлении по выделению эфирных масел из эфиромасляничных растений и изучению их состава достигнуты определенные результаты. В стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан<sup>1</sup> намечены важные задачи, направленные на “освоение выпуска принципиально новых видов продукции и технологий, обеспечение на этой основе конкурентоспособных отечественных товаров на внешний и внутренний рынок”. В этом плане большое значение имеет получение эфирных масел из местного сырья и их применение на практике для целей в медицине, парфюмерии и пищевой промышленности.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», Постановлениях Президента Республики Узбекистан ПП-3479 от 17 января 2018 года «О мерах по стабильному обеспечению отраслей экономики страны востребованными видами продукции и сырья» и ПП-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан», а также других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

---

<sup>1</sup> Указ Президента Республики Узбекистан от 07.02.2017 г., N УП-4947 “О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан”.

**Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики.** Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологии республики VII. "Химические технологии и нанотехнологии".

**Степень изученности проблем.** Во многих странах мира регулярно выполняются научные работы по применению газовой хроматографии как физико-химического метода исследования для определения термодинамических параметров и функций, а также по выделению и изучению состава эфирных масел на примере легколетучих соединений. В этом направлении большой вклад внесли такие ученые, как J. Novak J., Huchenberg, A.P. Schmidt, B. Kolb, F. Falaki, К.И. Сакодинский, Б.В. Иоффе, В.Г. Березкин, А. Г. Витенберг, Л.А. Онучак, АВ Ткачев, Ю.И. Арутюнов, применив газовую хроматографию как метод исследования в различных областях физической химии. Они занимались вопросами исследования состояния равновесной фазы, изучением процессов сорбции и диффузии, кинетики реакции, определением термодинамических параметров и функций.

В Узбекистане Х.М.Шохидоятов, Н.Қ.Мухамадиев, Б.Ж. Кабулов, Н.С.Закиров, Ш.В.Абдуллаев и др. внесли определенный вклад в развитие исследования хроматографических процессов, равновесной паровой фазы, продуктов нефти и газа как многокомпонентной смеси легколетучих соединений методом газовой хроматографии.

До настоящего исследования в литературе приведены работы по применению хроматографии как метода исследования для определения физико-химических и термодинамических характеристик, выделению и изучению состава эфирных масел и других параметров. Однако в литературе нет достаточных данных по определению давления компонентов равновесной паровой фазы, оценке коэффициента активности сорбатов с использованием параметров UNIFAC, расчету величин удерживания, на их основе, определению теплот растворения и изменения энтропии сорбатов. В связи с этим исследование физико-химических основ хроматографии равновесных фаз с применением модельных смесей легколетучих соединений и изучение состава эфирных масел, выделенных из растений, является актуальной с теоретической и практической точки зрения.

**Связь темы диссертации с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного учреждения, где выполнена работа.** Диссертационное исследование выполнено по плану научно-исследовательских работ СамГУ, А-12-25 "Оптимизация технологии выделения эфирных масел из эфирномасличных культур и оценка возможностей их применения" (2014-2017) и ОТ-Ф7-83 "Моделирование и оптимизация хроматографических процессов, изучение взаимосвязи "Величины удерживания – свойств" и их использование в нанохроматографии" (2017-2020) прикладного и фундаментального грантов.

**Целью исследования** является оценка физико-химических основ хроматографии равновесных фаз с использованием искусственных смесей легколетучих соединений и изучения состава эфирных масел, выделенных из растений.

**Задачи исследования:**

оценка объема удерживания сорбата, определение давления паров веществ, находящихся в равновесии методом газовой хроматографии и расчетом коэффициента активности с помощью параметров UNIFAC;

определение значения коэффициентов уравнения Антуана для некоторых терпенов на основе данных, полученных методом газовой хроматографии и их применение для оценки величин удерживания сорбатов;

оценка возможностей определения термодинамических функций компонентов равновесной фазы на примере измерения теплоты растворения и изменения энтропии сорбата на данной неподвижной фазе;

оптимизация условий выделения эфирных масел из различных растений с применением термического и ультразвукового нагрева и определение их состава методом газохромато-масс-спектрометрии, а также оценка возможности применения в парфюмерии и медицины.

**Объектами исследования** являются модельные смеси, состоящие из легколетучих органических соединений и эфирные масла, выделенные из различных растений.

**Предметом исследования** является определение термодинамических параметров и функций, выражающие равновесное состояние легколетучих органических соединений, а также разделение и идентификация состава их искусственных смесей и эфирных масел.

**Методы исследования.** В исследовании применены высокоэффективная газовая хроматография с капиллярной колонкой, газохромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС), физико-химические и статистические методы.

**Научная новизна исследования** заключается в следующем:

методом газовой хроматографии определен объем удерживания сорбатов на данной неподвижной фазе, на основе давления паров веществ, находящихся в равновесии и рассчитанного коэффициента активности с помощью параметров UNIFAC;

определено значение коэффициентов уравнения Антуана для 17 терпенов, на основе которых рассчитаны характеристики равновесной фазы;

оценены термодинамические функции компонентов равновесной фазы (теплота растворения и изменения энтропии сорбата) на данной неподвижной фазе;

оптимизированы условия выделения эфирных масел из различных растений с применением термического и ультразвукового нагрева, оценен их состав методом газохромато-масс-спектрометрии.

**Практические результаты исследования** заключаются в следующем:

оценены величины удерживания сорбатов на данной неподвижной фазе, на основе давления равновесного пара, измеренной методом газовой

хроматографии и рассчитанного коэффициента активности с использованием параметров UNIFAC;

найденные значения коэффициентов уравнения Антуана для терпенов использованы для расчета давления паров в данном интервале температур;

оценены значения теплоты растворения и изменения энтропии сорбатов;

результаты, выявленные методом ГХ-МС по составу эфирных масел, служили в качестве справочного материала для оценки их качества.

**Достоверность результатов исследований.** Основные научные положения и выводы обоснованы на основе результатов, полученных с использованием высокоэффективной газовой хроматографии, газохромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС), физико-химических и статистических методов.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.** Научное значение результатов исследования заключается в использовании параметров состава равновесной паровой фазы сложной искусственной смеси методом газовой хроматографии, выявлены значения коэффициентов уравнения Антуана для некоторых терпенов, оптимизации условий выделения некоторых эфирных масел и газохромато-масс-спектрометрического метода исследования их состава для оценки физико-химической основы хроматографии равновесных фаз.

Практическое значение результатов исследования заключается в использовании выявленных значений коэффициентов уравнения Антуана методом газовой хроматографии, определения значений теплоты растворения и изменения энтропии сорбатов и могут служить для пополнения справочника, найдены оптимальные условия выделения эфирных масел для получения продукции с высоким выходом, установлен их качественный и количественный состав для стандартизации и контроля производственного процесса.

**Внедрение результатов исследования.** На основе научных результатов по физико-химическим основам хроматографии равновесных фаз разработаны:

стандарт организации для получения гидролата розы зарегистрирован в агентстве “Узстандарт” (Ts 25186135-02:2018, N 164/00992/25.05.2018), в результате чего дана возможность производства продуктов парфюмерии из эфирного масла аниса;

“Технология получения туалетной воды из эфирного масла, выделенного из *Pimpinella Anisum* L. (Анис)” внедрена в практику Узбекско-Китайского совместного предприятия “Dina Parfum” (справка Узбекско-Китайского совместного предприятия “Dina Parfum” от 14 декабря 2018 года V-44-01). В результате создан парфюмерный продукт на основе местного сырья (аниса).

**Апробация результатов исследования.** Результаты данного исследования были обсуждены на 16, в том числе 7 международных и 9 республиканских научно-практических конференциях.

**Опубликованность результатов исследования.** По теме диссертации опубликовано всего 22 научные работы. Из них 1 монография, 3 статьи, в том числе 1 статья - в зарубежном журнале, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка использованной литературы и приложения. Объем диссертации составляет 132 страниц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** обоснована актуальность, задачи и степень изученности проблемы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, указаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В I главе диссертации **“Физико-химическое применение газовой хроматографии и анализ эфирных масел”** приведен литературный обзор работ, посвященных газохроматографическому определению давления паровой фазы сорбата, выражению коэффициента активности через параметры UNIFAC, расчету, определению термодинамических функции, в том числе теплоты сорбции и изменения энтропии при сорбции, а также разделению и анализу эфирных масел, выделенных из растений на примере равновесной паровой фазы методом газовой хроматографии. На основе обобщения материалов обосновано, что использование газовой хроматографии как эффективного метода исследования для определения физико-химических величин, в том числе параметров равновесной паровой фазы, расчета коэффициента активности с использованием параметров UNIFAC, а также изучение состава эфирных масел методом газохромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) является одной из актуальных задач.

Во II главе диссертации **“Определение параметров равновесной паровой фазы и термодинамических функций”** рассмотрены вопросы определения давления чистого компонента методом газовой хроматографии, на основе полученных данных определения значений коэффициентов уравнения Антуана для ряда терпенов, расчет коэффициентов активности сорбентов методом UNIFAC, определения теплоты и изменение энтропии сорбции на основе зависимость  $\ln V_g^T$  от  $1/T$ .

Известно, что объединение газовой экстракции с хроматографией можно применять для измерения давления пара чистого компонента. Наряду со статическим методом измерения давления паров и эбуллиоскопии, газовая хроматография также позволяет получать достоверно точные результаты для легко- и среднелетучих соединений при определении остаточных давлений.

Методика определения давления насыщенного пара соединения. Для этого через исследуемую жидкость при постоянной температуре пропускали водород таким образом, чтобы водород насыщался парами жидкости. Из насыщенного парами жидкости дозатором набирали определённый объём водорода, вводили на хроматограф и получали хроматограммы. Точно также, брали одинаковый объём чистого водорода, вводили на хроматограф и получали хроматограммы. Измеряли высоту пиков водорода на хроматограмме. По формуле вычисляли давление насыщенного пара соединения:

$$P^0 = (h/h^0)P \quad (1)$$

где  $P^0$  – давление насыщенного пара соединения;

$h$  - высота пика водорода, насыщенного парами соединения;

$h^0$  - высота пика чистого водорода;

$P$  - давление смеси водорода и пара в барбатируемом термостате (обычно атмосферное давление).

Полученные экспериментальные результаты измерения давления паров для чистого вещества соответствует литературным данным (рис.1).

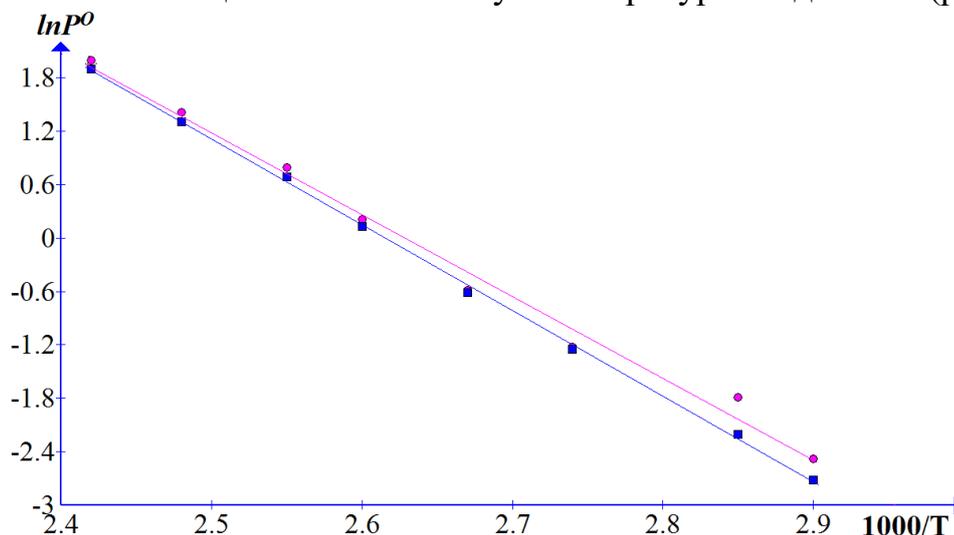


Рис.1 Сравнение зависимости давления паров вещества от температуры, полученное хроматографическим методом и расчетными данными.

Наряду с этим сатуратор с чистым 1-октанолом, термостатируемый непосредственно жидкостным термостатом, подсоединялся к газовому крану газового хроматографа для проведения исследования. Газовый кран термостатировался при температуре  $70^{\circ}\text{C}$ . Температура жидкостного термостата ступенчато изменялась от  $20$  до  $65^{\circ}\text{C}$  с интервалом  $5^{\circ}\text{C}$ . При каждой заданной температуре осуществлялось термостатирование и затем с многократным отбором равновесной фазы проводили хроматографический анализ. Площади пиков на хроматограммах, имеющие в полулогарифмической шкале практически линейную зависимость от обратной температуры, пересчитывались в абсолютное давление через известные значения давления из метода переноса.

В случае отклонения от линейности для определения давления пара использовалась установка для непрерывной газовой экстракции. Через термостатируемую при заданной температуре ячейку, содержащую *исследуемое вещество* пропускали инертный газ – азот, который затем отбирал газовым краном и анализировали на газовом хроматографе. При этом определялись площади пиков основного вещества при нескольких температурах 30, 40, 50, 60, 70°C. Методом переноса было определено давление паров исследуемого вещества в мм.рт.ст. Полученная температурная зависимость хорошо описывается уравнением:

$$\ln P = A + B/(C+T) \quad (2)$$

В таблице 1 приведено значение найденных коэффициентов уравнения Антуана для некоторых терпенов на основе результатов газохроматографического метода.

Таблица 1

Значение константы уравнения Антуана для некоторых терпенов по результатам, полученным методом газовой хроматографии

Компонент	Коэффициенты			Температура	
	A	B	C	T <sub>min</sub>	T <sub>max</sub>
α-pinen	9,328	1641,928	-47,996	238,19	308,15
β-pinen	9,351	1689,134	-48,208	248,13	308,15
(-)-borneol	14,248	4282,702	13,516	273,65	308,15
(-)-isopulegol	9,880	1987,011	-64,934	260,00	340,00
(-)-menthon	8,839	1501,224	-94,012	372,00	397,00
(1R)- (-)-fenchon	9,679	1938,226	-45,988	243,15	308,15
(R)- (+)-camphor	9,078	1652,136	-76,212	257,35	709,00
(S)- (+)-carvon	10,051	2359,895	-32,265	320,00	511,00
Carvacrol	10,339	2551,258	-32,221	343,00	510,00
DL-citronellol	9,912	2048,623	-80,012	341,98	554,17
Eucaleptol	9,385	1731,112	-51,879	253,15	308,15
Eugenol	10,078	2461,212	-41,998	351,00	530,00
Geraniol	10,728	2775,002	-18,698	277,15	503,15
L(-)-menthol	10,379	2411,233	-38,008	329,15	485,15
Linalool	4,558	342,108	-185,403	368,00	428,00
Thymol	10,301	2531,877	-28,497	337,40	504,90
α-pinen oxidi	7,760	978,569	-128,226	298,15	482,00

Определение термодинамических функций проводили с использованием хроматографа «Цвет 100, модель 165» с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме, используя азот в качестве газа-носителя.

На основе результатов газохроматографических исследований вычислен удельный объем удерживания сорбатов по формуле:

$$V_g^T = (t_R - t_M) \cdot F/W_s \quad (3)$$

где  $t_0$  - время удерживания сорбирующегося и несорбирующегося вещества, соответственно, с;  $W$ - масса неподвижной фазы.

Термодинамические функции сорбции вычисляли из уравнения зависимости коэффициента распределения ( $K_C$ ) от температуры, описываемой по формуле:

$$K_C = V_g^T \cdot \rho_L, \quad (4)$$

где  $\rho_L$  – плотность неподвижной фазы.

Известно, что:

$$\ln K_C = - \Delta U^0/RT + \Delta S^0/R + 1, \quad (5)$$

где  $\Delta U$  – изменение внутренней энергии при переходе сорбата из идеальной газовой фазы в бесконечно разбавленный раствор неподвижной фазы или теплоты растворения (кДж/моль);  $\Delta S$  –изменение энтропии, (Дж/моль\*К).

Сорбционные свойства неподвижной фазы исследовали на основе зависимости объема удерживания от температуры. На рис.2 приведена зависимость  $V_g^T$  от температуры для алканов  $C_6$ – $C_{10}$ .

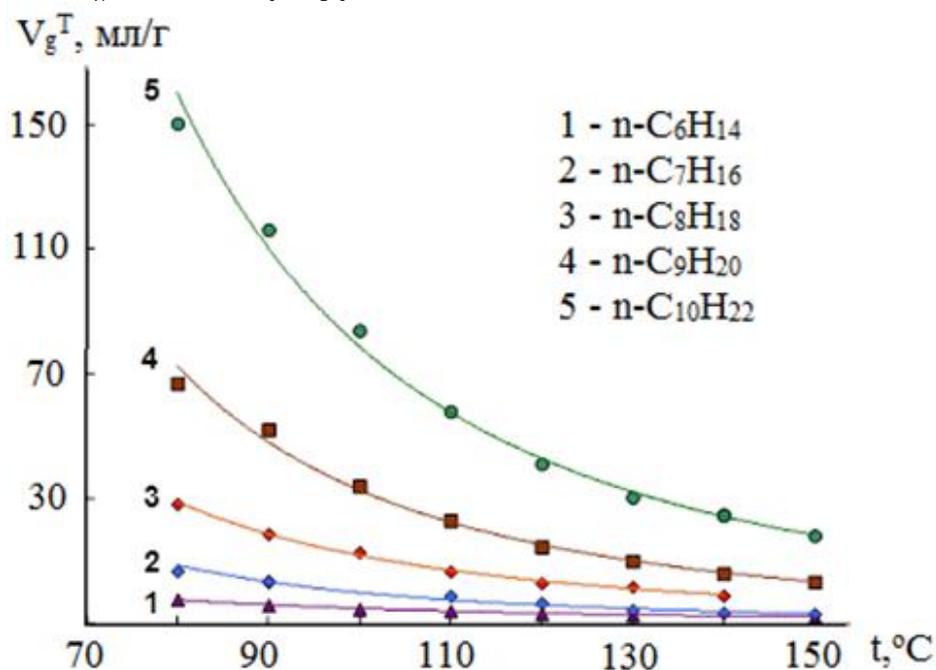


Рис.2. Зависимость  $V_g^T$  - от температуры на колонке заполненной 15% ным лестоцилом

Из графика можно отметить, что для данного сорбата с повышением температуры монотонно понижается его удерживание. В круге гомологического ряда, удерживание сорбата повышается с увеличением числа атомов углерода молекуле (или молекулярной массы) и температурой кипения. Такие закономерности наблюдались и для гомологических рядов аренов и одноатомных спиртов.

Вышеперечисленные закономерности были изучены, также для лимонена и камфена. В этом случае величина удерживания выражена в логарифмическом значении, а температура в обратном значении (рис.3).

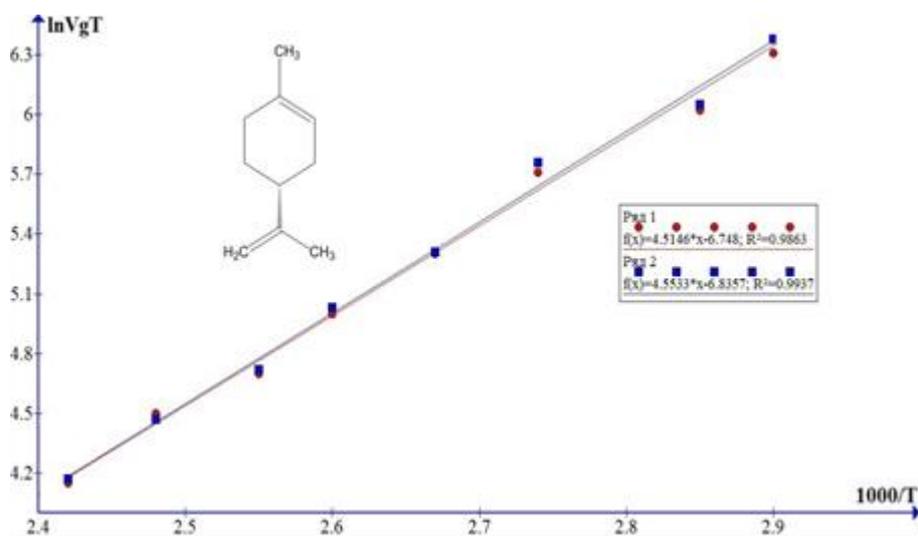


Рис.3. График зависимости  $\ln V_g^T = f(1/T)$  на колонке, заполненной 15%ным лестоцилом (1-экспериментальные значения, 2-расчетные значения)

Данные графической зависимости используется для определения теплот сорбции и изменения энтропии сорбатов. В табл.2 приведены экспериментальные и расчетные значения теплоты растворения и изменения энтропии для исследованных сорбатов.

Таблица 2

Теплота растворения и изменения энтропии сорбатов на колонке с 15 %ным лестоцилом

№	Сорбат	Q, кДж/моль		$\Delta S$ , Дж/(моль·К)	
		Экспер.	Расч.	Экспер.	Расч.
1	н-Гексан	25,4	26,7	66,0	68,0
2	н-Гептан	23,8	25,0	52,0	53,6
3	н-Октан	25,8	27,1	56,0	57,7
4	н-Нонан	27,2	28,6	52,0	53,6
5	н-Декан	29,8	31,3	55,0	56,7
6	Бензол	27,4	28,8	55,0	56,7
7	Толуол	29,3	30,8	55,0	56,7
8	Этилбензол	32,5	34,1	59,0	60,8
9	Этанол	34,6	36,3	72,0	74,2
10	Пропанол-1	36,7	38,5	74,0	76,2
11	Бутанол-1	30,8	32,3	74,0	76,2
12	Пентанол-1	41,2	43,3	75,0	77,3
13	Пропанол-2	35,2	37,0	75,0	77,3
14	2-Метилпропанол-1	39,6	41,6	78,0	80,3
15	2-Метилпропанол-2	33,3	35,0	71,0	73,1
16	Лимонен	35,6	37,4	66,0	68,0
17	Камфен	29,2	30,7	55,0	56,7

Примечание: Q = -  $\Delta H$  - энтальпия сорбции.

На основе данных, приведенных в табл.2., можно отметить, что отклонения в определении теплот растворения и изменения энтропии сорбатов с использованием давления паров равновесных фаз, определённых методом газовой хроматографии и рассчитанных значений коэффициентов активности на основе параметров UNIFAC составляет до 3%. Наряду с этим разница между экспериментальным и расчетным значениями составляют для теплоты сорбции 2-3 кДж/моль, а для изменения энтропии 3-4 Дж/(моль\*К).

Таким образом, обоснованы физико-химические основы хроматографии равновесной фазы с использованием термодинамических параметров и функций. Его применение целесообразно рассматривать на примере хроматографического исследования эфирных масел как сложных смесей легколетучих соединений.

III глава диссертации **“Выделение эфирных масел из эфиромасляничных растений и изучение их равновесной паровой фазы”** посвящена анализу и вопросам оптимизации выделения эфирных масел из аниса (***Pimpinella anisum***), базилика (***Ocimum basilicum***), тысячелистника (***Herba Millefolii L.***), арабской розы (***Rósa***), герани (***Geranium***) и цветов лоха узколистного (***Elaeagnus L.***), и результатам исследования их равновесной паровой фазы методом ГХ-МС.

Выделение эфирных масел из состава эфиромасляничных растений осуществлено перегонкой с использованием различных методов нагрева. Подлинность эфирных масел установлена по цвету, запаху и вкусу. Удельный вес определяли с помощью пикнометра относительно воды, показатель преломления на рефрактометре Аббе, угол вращения плоскости поляризации - поляриметром.

**Изучение химического состава эфирного масла из растений “*Pimpinella anisum L.*” методом ГХ-МС.** Исследованию подвергалось эфирное масло, выделенное перегонкой водяным паром из надземной части растения “*Pimpinella anisum L.*”, выращенного на территории фермерского хозяйства “Улугбек” Ургутского района и махалли “Вахшивар” Алтинсайского района Сурхандарьинской области, собранного в октябре - ноябре 2014-2017 гг.

ГХ-МС анализ эфирного масла “*Pimpinella anisum L.*” выделенного из надземной части растения проводили на капиллярной колонке из кварца длиной 25 м и внутренним диаметром 0,25 мм, нанесенный неподвижной фазой (SE-30) на внутренней поверхности колонки толщиной 0,25  $\mu\text{m}$ . Температуру термостата колонки программировали от 30 до 280<sup>0</sup>С со скоростью нагрева 5 град./минут, а температуру испарителя и интерфейса между хроматографической колонкой и масс-спектрометрическим детектором до 280<sup>0</sup>С. Регистрацию масс-спектров проводили при энергии ионизации электронов в 70 эВ ионизации электронном ударе на квадрупольном масс-спектрометре. Скорость накопления данных в интервале 30-650 е.а.м. составил 1,9 сканирований в минуту. Время анализа 50 минут.

Идентификацию компонентов выделенных из состава эфирного масла “*Pimpinella anisum L.*” проводили на основе параметров удерживания, параметров структурно-групповых составляющих, а также с использованием базы данных ГХ-МС. В табл.3 приведен качественный состав и содержание эфирного масла растения “*Pimpinella anisum L.*”.

Таблица 3

Качественный и количественный состав эфирного масла “*Pimpinella anisum L.*”

N	Время удерживания		Компонент	Содержание, %
	Эксперимент	Расчетный		
1	2.12	2.18	3-метилбутанал	0,15±0,01
2	2.18	2.23	2-метилбутанал	0,06±0,01
3	6.91	7.09	α – пинен	0,07±0,01
4	9.78	9.62	α – терпинен	0,15±0,01
5	10.14	10.21	пара-симен	0,13±0,01
6	10.29	10.09	Лимонен	0,28±0,02
7	11.48	11.52	γ – терпинен	0,21±0,01
8	13.36	13.41	Леналоол	0,28±0,01
9	16.49	16.41	Ментол	0,09±0,01
10	16.72	16.64	терпинен-4-ол	0,61±0,02
11	17.32	17.44	α – терпинеол	0,15±0,01
12	17.58	17.44	Метилхавикол	1,28±0,08
13	19.41	19.49	куминовый алдегид	0,19±0,01
14	17.68	17.77	карвон	0,27±0,02
15	19.98	20.08	цис-анетол	0,38±0,02
16	20.22	20.36	анисовый алдегид	0,65±0,03
17	21.78	21.52	транс-анетол	82,56±1,24
18	23.59	23.66	δ – элемен	0,13±0,01
19	26.96	26.84	β – кариофиллен	0,10±0,01
20	27.74	27.82	транс-α – бергамотен	0,08±0,01
21	28.21	28.33	α – химачален	0,41±0,02
22	28.65	28.53	β – фарнезен	0,08±0,01
23	29.46	29.61	γ – химачален	3,89±0,11
24	29.71	29.83	ар-куркумен	0,98±0,06
25	30.19	30.28	Зингиберен	1,05±0,05
26	30.36	30.51	β – химачален	0,32±0,02
27	30.72	30.84	β – бисаболен	0,71±0,03
28	31.34	31.58	β – сесквифелландрен	0,16±0,01

29	42.98	43.11	изовалерилизоевгенол	1,32±0,02
30	44.81	44.96	эпоксиизовалерилизоевгенол	0,51±0,01

*Примечание: 6 компонентов на хроматограмме не идентифицированы.*

Из приведенных в таблице данных видно, что содержание транс-анетола составляет 82,56±1,24% и не отличается от эфирных масел, выделенных из “*Pimpinella anisum L.*”, произрастающих на других территориях и относится к высококачественным маслам. Наряду с этим проводили оптимизацию условий выделения эфирного масла из “*Pimpinella anisum L.*”, согласно которому эфирные масла “*Pimpinella anisum L.*” выделяли гидродистилляцией с использованием различных источников нагрева (термический и ультразвуковой). Полученные результаты представлены в табл.4.

Таблица 4

Влияние технологии выделения на выход и физико-химические характеристики эфирного масла

Показатели	Источник нагрева	
	Ультразвуковой	Термический
Продолжительность процесса, мин	30±3	175±5
Выход масла, %	2,52±0,12	2,11±0,11
Плотность $\rho^{20}$ , г/см <sup>3</sup>	0,983±0,005	0,978±0,004
Показатель преломления	1,556±0,004	1,548±0,004

Полученные данные показали существенное преимущество ультразвукового нагрева относительно термического: время отгонки эфирного масла примерно сократилась в 6 раз, его выход увеличилась на 16 %. Физико-химические показатели эфирных масел, полученных двумя способами, существенно не отличается друг от друга.

Вместе с выходом и продолжительностью процесса выделения эфирного масла большое значение также имеет его качество. Качество эфирного масла оценивалось содержанием составляющих компонентов. Компонентный состав эфирного масла анализировали методом ГХ-МС.

На основе полученных данных можно отметить, что способ нагрева достоверно не влияет на состав и содержание компонентов, а технологический процесс позволяет получать высокоэкологического продукта с сохранением ценных компонентов эфирного масла.

Оптимизация технологического процесса получения эфирного масла с использованием микроволнового нагрева проводили с использованием следующих параметров: степень измельчения растений, температура процесса и скорость смещения, а также продолжительность процесса. Для составления модели процесса опыты проводили по способу планирования

многофакторного эксперимента. На основе составленной адекватной модели:  $Y = 5,638 - 0,021X_2 + 0,46X_4 + 0,007X_1X_3 + 0,008X_2X_3$  были определены оптимальные условия разделения эфирного масла из надземной части “*Pimpinella anisum L.*”:  $d = 2$  мм,  $t^\circ\text{C} = 162-165^\circ\text{C}$ ,  $\vartheta_{\text{смещ.}} = 48 \div 60$  оборот/мин.  $\tau = 35$  мин. При этом выход эфирного масла составляет 2,50 %.

Вышеописанным подходом оптимизирован технологический процесс выделения эфирного масла из исследованных растений базилика *Ocimum basilicum* и цветков *Elaeagnus L.* с использованием термического и ультразвукового нагрева, а также изучен их состав методом ГХ-МС.

В составе эфирного масла, выделенного из *Ocimum basilicum* обнаружены 41 веществ, из которых геранилацетат составляет почти 70,0 %. Содержание терпинен-4-ол составляет 2,35 %, а к соединениям с содержанием выше 0,1 % относятся октанил-ацетат (0,72 %), *n*-октанол (0,355 %), чавикол (0,224 %), линалил ацетат (0,194 %),  $\gamma$ -перпенин (0,130 %), эйгенол (0,126 %),  $\alpha$ -субебен (0,120 %). Содержание остальных компонентов составляет менее чем 0,1 %.

В составе эфирного масла, выделенного из *Elaeagnus L.* определены 26 веществ. Из них *n*-пропил ацетат (7,07%), *n*-гексадекан кислота (12,44%), фитол (7,02%), 2-пентадецин-1-ол (4,34%), этиловый эфир (Е)-9-октадеценовой кислоты (41,65%), этиловый эфир пентадекановой кислоты (3,99%), (З)-9-октадецинал (4,12%), этиловый эфир эйкозановой кислоты (3,34%) встречается относительно чаще.

Высокое содержание ментола и его производных в ментольном масле из “*Mentha piperita*”, произрастающего на территории Республики Узбекистан позволяет рекомендовать его для практических целей. Эфирное масло из “*Pelargonium roseum*” привлекает на себя внимание богатым содержанием цитронеллола и герниола, а также их производными и малым содержанием ментена, отрицательно действующего на качество масла.

На основе проведенных исследований по теме “Физико-химические основы хроматографии равновесных фаз” сделаны следующие

### **ВЫВОДЫ:**

1. Показаны возможности оценки объема удерживания сорбатов на данной неподвижной фазе, на основе определения давления паров равновесной фазы методом газовой хроматографии и расчета коэффициента активности с использованием параметров UNIFAC с ошибкой до 3 %.
2. Определено значение коэффициентов уравнения Антуана для некоторых терпенов на основе результатов, полученных методом газовой хроматографии и применение их при изучении характеристик равновесной фазы. Найденные значения коэффициентов уравнения Антуана служат для обогащения справочника по физической химии.
3. Показаны возможности применения газовой хроматографии при определении термодинамических характеристик компонентов

равновесных фаз на примере определения теплоты растворения и изменения энтропии сорбатов. При этом отклонения экспериментального значения теплоты растворения и изменения энтропии от расчетного составляют соответственно  $2 \div 3$  кДж/моль и  $3 \div 4$  Дж/(моль·К).

4. Установлены оптимальные условия газохроматографического разделения эфирных масел, изучен их качественный и количественный состав методом ГХ-МС. В составе эфирного масла аниса определены терпеноиды, сесквитерпены и органические соединения, относящиеся к другим классам, и содержание транс-анетола в выделенном масле составляет  $82,56 \pm 1,24$  %. Подобным методом изучен состав эфирных масел, выделенных из базилика, тысячелистника, цветов лоха узколистного, арабской розы, герани, их значения объясняются применением данных растений при сертификации масел, а также оценке применения в медицине и парфюмерии.
5. Стандарт организации “Производства парфюмерного продукта из эфирного масла аниса” введен в государственный реестр (Ts 25186135-02:2018) и оценены возможности применения в медицине при лечении различных заболеваний.

**SCIENTIFIC COUNCIL AWARDING SCIENTIFIC DEGREES  
PHD.03/30.12.2019.K.02.05 AT SAMARKAND STATE UNIVERSITY**

---

**SAMARKAND STATE UNIVERSITY**

**MUKHAMADIEV ABDUKODIR**

**PHISICO-CHEMICAL BASES OF THE CHROMATOGRAPHY OF  
EQUILIBRIUM PHASE**

**02.00.04 – Physical chemistry**

**DISSERTATION ABSTRACT OF  
DOCTOR OF PHILOSOPHY IN CHEMICAL SCIENCES**

**Samarkand – 2020**

**The theme of dissertation for doctor of philosophy (PhD) was registered in the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under number B2018.1.PhD/K90**

The dissertation research has been carried out at the Samarkand State University.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online [www.tkti.uz](http://www.tkti.uz) Scientific Council and on the website «ZiyoNet» information-education portal ([www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz)).

**Scientific supervisor:**

**Xalilov Kadritdin**

candidate of chemical sciences, docent

**Official pponents:**

**Akbarov Khamdam**

doctor of chemical sciences, professor

**Aminov Zayir**

candidate of chemical sciences, docent

**Leading organization**

**Termiz State University**

The defense of the dissertation will take place on “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2020 at «\_\_\_» o'clock at the meeting of the Scientific Council on awarding scientific degrees of PhD.03/30.12.2019.K.02.05. at Samarkand State University (address: 140104, Samarkand city, University Blvd., 15, Building of the Physics-Chemistry Department, 3<sup>rd</sup> floor, room 305. Ph: (99866) 239-11-40, fax; (99866) 239-11-40. E-mail: [devonxona@samdu.uz](mailto:devonxona@samdu.uz))

The dissertation has been registreted at the Information Resourse Centre of the Samarkand State University №\_\_ (Address; 140104, Samarkand city, University Blvd., 15, IRC, Ph.: (99866) 239-11-51. E-mail: [m\\_nasrullaeva@mail.ru](mailto:m_nasrullaeva@mail.ru))

The abstract of the dissertation has been distributed on «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 y.  
Protocol at the register №\_\_ dated «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 y.

**A.Nasimov**

Chairman of the Scientific Council for  
awarding scientific degrees,  
doctor of technical sciences, professor

**Sh.Sayitkulov**

Scientific Secretary of the Scientific Council  
for awarding scientific degrees,  
candidate of chemical sciences, docent

**R.Normakhmatov**

Chairman of the Scientific Seminar under Scientific  
Council for awarding scientific degrees,  
doctor of technical sciences, professor

## INTRODUCTION (abstract of PhD dissertation)

**The purpose of the research work** is to evaluate the physicochemical fundamentals of chromatography of equilibrium phases by separating artificial mixtures of high volatile compounds and to study the composition of essential oils extracted from plants.

**The objects of the research work** are model mixtures consisting of high volatile organic compounds and essential oils extracted from various plants.

**The scientific novelty of the research work** is as follows:

the retention volume of sorbates on the stationary phase were determined by gas chromatography based on the vapor pressure of the substances in equilibrium and calculated activity coefficient using the UNIFAC parameters;

the value of the coefficients of the Antoine equation was determined for 17 terpenes, based on that the characteristics of the equilibrium phase were calculated;

the thermodynamic functions of the components of the equilibrium phase were estimated (the heat of dissolution and the change in the entropy of the sorbate) on the stationary phase;

the extraction conditions of essential oils from various plants using the methods of thermic and ultrasound heating were optimized, their composition was studied by gas chromatography-mass spectrometry.

**Implementation of the research results.** Based on the scientific results on the physicochemical fundamentals of the equilibrium phase chromatography have been developed:

The organization's standard for production of rose hydrolyte was registered with the Uzstandard Agency (Ts 25186135-02:2018, N 164/00992/25.05.2018). As a result, it was possible to produce perfumes from anise essential oils;

“Technology for producing toilet water from the essential oil extracted from *Pimpinella Anisum* L. (Anis)” was introduced into the practice in the Uzbek-Chinese joint venture “Dina Parfume” (a certificate of the Uzbek-Chinese joint venture “Dina Parfume” dated December 14, 2018 V-44-01). As a result, the production of perfumes based on local raw materials was established.

**The structure and volume of the thesis.** The dissertation consists of an introduction, three chapters, conclusions, a list of references and applications. The volume of the dissertation is 133 pages.

**ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ**  
**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**  
**LIST OF PUBLISHED WORKS**

**I бўлим (I часть; I part)**

1. Мухамадиев Н.Қ., Мухамадиев А.Н., Халилов Қ.Ф., Саидов А.Ш. Эфир мойли ўсимликлардан эфир мойларини ажратиш ва уларнинг кимёвий таркибини ўрганиш (монография). - Тошкент.: Чўлпон номидаги НМИУ, 2017. – 160 б.
2. Muhamadiev A.N., Nayimova B.K., Muxamadiev N.K. *Pimpinella anisum L*”. dan efir moylarini ajratish texnologik jarayonini maqbullashtirish // SamDU ilmiy axborotnomasi. - 2016. – N 1 (95). - 131-134 бетлар (02.00.00; № 9).
3. Muhamadiev A.N., Nayimova B.K., Muhamadiyev N.Q. Tajribalarni ko‘pomilli rejalashtirish usulida *Pimpinella Anisum L.* dan efir moyini ajratish sharoitini maqbullash // SamDU ilmiy axborotnomasi. – 2017. – N 3 (103/2). – 77-79 бетлар (02.00.00; № 9).
4. Muhamadiev A.N., Khalilov K.F., Nayimova B.K., Muhamadiev N.Q. GC-MS Investigation of Composition of Essential Oils, Extracted from *Mentha Piperita* and *Pelargonium Roseum* // SSRG International Journal of Applied Chemistry (SSRG-IJAC) –2020. - V. 6. – N 2. – P. 31-34. (Impact Factor, 2020: 1,01; <http://www.internationaljournalsrg.org/IJAC/index.html>).
5. Ts 25186135-02:2018, Ташкилотнинг стандарти “Атиргул суви. Атиргул гидролати”, техникавий шартлар // “Ўзстандарт” агентлиги Самарқанд стандартлаш ва митрология бўлимида 164/000992-рақами билан 25.05.2018 да рўйхатга олинган.

**II бўлим (II часть; II part)**

6. Muhamadiev A.N., Fazlieva N.T., Muxamadiev N.Q. *Pimpinella Anisum L.* o‘simligidan ajratib olingan efir moyining kimyoviy tarkibini GX-MS usulida o‘rganish // Самарқанд давлат университети илмий ахборотномаси. – 2014. – N 1 (83). - 83-87 бетлар.
7. Muhamadiev N.Q., Muhamadiev A.N., Sayitkulov Sh.M., Fazlieva N.T. *Pimpinella Anisum L.*” cultivated in Uzbekistan // XV International Scientific Conference “High-Tech in Chemical Engineering – 2014”, Zvenigorod September 22–26, 2014. - Moscow, 2014. – P. 159.
8. Мухамадиев А.Н., Саидов Х.М. GX-MS исследование химического состава эфирного масла, выделенного из *Pimpinella Anisum L.*, культивируемого в Узбекистане // Материалы 52-й Международной научной студенческой конференции “Студент и научно-технический прогресс”. - Новосибирск, 2014. - С.157.
9. Muhamadiev A.N., Fazliyeva N.T. *Pimpinella Anisum L.* o‘simligidan ajratib olingan efir moyining kimyoviy tarkibini GX-MS usulida o‘rganish // XXI асп интелектуол авлод асри Худудий илмий-амалий анжуман. -Навоий, 2014. - 218-222 бетлар
10. Мухамадиев Н.Қ., Мухамадиев А.Н., Халилов Қ.Ф., Фазлиева Н.Т., Саидов А.Ш. *Pimpinella anisum L.* ўсимлиги эфир мойининг физик-

кимёвий хоссалари ва таркиби // Кон-металлургия комплекси: ютуқлар, муаммолар ва ривожланиш истиқболлари VIII-халқаро илмий – техникавий анжумани. Навои, 2015. - С.352.

11. Мухаммадиев Н.Қ., Мухаммадиев А.Н., Саидов А.Ш., Халилов Қ.Ф. Оптимизация технологического процесса выделения эфирного масла из “*Pimpinella anisum*” // Материалы международной научно-практической конференции “Актуальные проблемы отраслей химической технологии”. - Бухара, 2015. - С.166-168
12. Мухаммадиев А.Н., Найимова Б.К., Мухаммадиев Н.Қ., Халилов Қ.Ф. Турли киздириш усулида *Pimpinella Anisum L.*” дан ажратиб олинган эфир мойларининг таркибини солиштирма ўрганиш // Кимё фанининг долзарб муаммолари ва уни ўқитишда инновацион технологиялар” мавзуидаги Республика илмий-амалий анжумани материаллари.-Тошкент, 2016.–51 б.
13. Muhamadiev A.N., Sayitqulov Sh.M., Saidov A.Sh., Muxamadiyev N.Q. *Ocimum Basilicum L. (Rayxon) o’simligi efir moyining GX-MS analizi // Ўзбекистонда табиий бирикмалар кимёсининг ривожига ва келажига*”. илмий-амалий конференцияси материаллари. - Тошкент, 2016. - 101-102 бетлар
14. Мухаммадиев А.Н., Найимова Б.К. Оптимизация технологического процесса выделения эфирного масла из *Pimpinella anisum L.*, с микроволновым нагревом // Материалы 54-ой Международной научной студенческой конференции. - Новосибирск, Россия, 2016. - С.50.
15. Мухаммадиев А.Н., Найимова Б.К., Мухаммадиев Н.Қ., Фазлиева Н.Т. Арпабодиён ўсимлигидан эфир мойларини ултратовуш ёрдамида ажратиш // Академик А.Ф.Фаниевнинг 85 йиллигига бағишланган “Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари” V Республика илмий-амалий анжумани материаллари. - Термез, 2017. - 212-213 бетлар.
16. Мухаммадиев А.Н., Найимова Б.К., Мухаммадиев Н.Қ., Фазлиева Н.Т., Саидов А.Ш. *Pimpinella Anisum L.* ўсимлиги эфир мойининг физик-кимёвий характеристикалари ва ГХ-МС усулларидаги таҳлили // Материалы IX международной научно-технической конференции “Достижения, проблемы и современные тенденции развития горно-металлургического комплекса” – Навои, 2017. – С.395.
17. Мухаммадиев А.Н., Найимова Б.К., Мухаммадиев Н.Қ., Халилов Қ.Ф. *Elaeagnus L.*(жийда) гулидан олинган эфир мойини ГХ-МС усулида анализи // Полимерли композитлар физикаси ва кимёси ҳамда конструкцион материаллар технологиясини долзарб муаммолари халқаро конференция материаллари. – Наманган, 2017. – Б.163-165.
18. Muhamadiev A.N., Nurmurodova S.A. Yorongul” dan ajratilgan efir moyining GX-MS tahlili // “Ўзбекистоннинг иқтисодий ривожланишида кимёнинг ўрни” мавзусидаги республика илмий-амалий анжумани материаллари (2018 йил 24-25 май, II қисм). – Самарқанд: СамДУ, 2018. - 30-31 бетлар.
19. Muhamadiev A.N., Muhammadiyev J.N., Norqulov F.T. Arab atirguli” dan ajratilgan efir moyining GX-MS tahlili // “Ўзбекистоннинг иқтисодий ривожланишида кимёнинг ўрни” мавзусидаги республика илмий-амалий

- анжумани материаллари (2018 йил 24-25 май, II қисм). – Самарқанд: СамДУ, 2018. - 31-32 бетлар
20. Muhamadiev A.N., Xalilov Q.F., Hakimov F.X. Arab atirguli efir moyining kimyoviy tarkibini GX-MS usulida o'rganish // Тезисы докладов: “Современные проблемы и перспективы химии и химико-металлургического производств Республиканская научно-техническая конференция” (22 ноября 2018 года). – Навои, 2018. - С.17-18.
21. Мухамадиев Н.Қ., Халилов Қ.Ф. Эфир мойлари таркибини газохромато-масс-спектрометрия усулида ўрганиш ва уларни тиббиётда қўлланилиш имкониятлари // Кимё ва товарлар кимёси муаммолари ва истиқболлари Мавзусидаги VI- республика илмий-амалий конференция материаллари (Чет эллик олимлар иштирокида) 2020 йил 18-19 сентябрь, 18-21 бетлар
22. Muhamadiev A.N., Nurmurodova S., Xalilov Q.F. GX-MS usulida arab atirgulidan ajratib olingan efir moyi tarkibini o'rganish // Биоорганик кимё фани муаммолари. IX республика ёш кимёгарлар конференцияси материаллари. – Наманган. – 26-27 апрель 2020 йил. – 200-201 бетлар

Автореферат «Самарқанд давлат университети Илмий ахборотномаси»  
таҳририятида таҳрир қилинди.

2020 йил 03 февралда таҳририй-нашриёт бўлимига қабул қилинди.  
Қоғоз бичими 60x84 1/16 “Times New Roman” гарнитураси.  
Офсет қоғози. Адади 60 нусха Буюртма № 02/1

---

СамДУ таҳририй –нашриёт бўлимида чоп этилди.  
140104, Самарқанд ш., Университет хиёбони, 15

