ISSN 2091-5446

ILMIY AXBOROTNOMA

НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК SCIENTIFIC JOURNAL

2016-yil, 5-son (99) ANIQ VA TABIIY FANLAR SERIYASI

Математика. Механика. Информатика.

Fizika. Kimyo. Biologiya. Geografiya. Ekologiya. O‘qitish metodikasi

Samarqand viloyat matbuot boshqarmasida ro‘yxatdan o‘tish tartibi 09-25.
Jurnal 1999-yildan chop qilina boshlagan va OAK ro‘yxatiga kiritilgan. Matematika, fizika, kimyo va geografiya yo‘nalishlarida chop qilingan maqolalar doktorlik dissertatsiyalari himoyasida hisobga olinadi.

BOSH MUHARRIR **R.I.XOLMURODOV, t.f.d., professor**

BOSH MUHARRIR O‘RINBOSARLARI: **A.J.XOLIQOV, k.f.d., dotsent**
A. M. NASIMOV, t.f.d., professor

TAHRIRIYAT KENGASHI:

M. X. ASHUROV - O‘zFA akademigi
M. M. KAMILOV - O‘zFA akademigi
B. J. AXMEDOV - f.-m.f.d., professor
A. S. BEGMATOV - fals.f.d., professor
T. M. MO‘MINOV - O‘zFA akademigi
X. T. MAMATOV - yu.f.d., professor
U. S. SALIXBAYEV - f.-m.f.d., professor
E. G‘. G‘OZIYEV - psixol.f.d., professor
B. O. TO‘RAYEV - fals.f.d., professor
F. I. TOSHEV - «Zarafshon» gazetasi muharriri
T. SH. SHIRINOV - t.f.d., professor
M. Q. QURONOV - ped.f.d. professor

TABIIY FANLAR SERIYASI TAHRIRIYAT HAY’ATI:

S. B. ABBOSOV - geogr.f.d., professor
L. A. ALIBEKOV - geogr.f.d., professor
A. A. ABULQOSIMOV - geogr.f.d., professor
E. A. ABDURAXMONOV - k.f.d., professor
N.Q. MUHAMMADIYEV - k.f.d., professor
J. X. XO’JAYEV - b.f.d., professor
Z. I. IZZATULLAYEV - b.f.d., professor
Z. F. ISMAILOV - b.f.d., professor
I. A. IKRAMOV - f.-m.f.d., professor
S. N. LAQAYEV - f.-m.f.d., professor
N. N. NIZAMOV - f.-m.f.d., professor
M.Q.QODIROV - f.-m.f.d., professor
L. M. SOBIROV - f.-m.f.d., professor
A. S. SOLEEV - f.-m.f.d., professor
I. I. JUMANOV - f.-m.f .d., professor
A. H. NISHANOV - t.f.d., professor
X. X. XUDAYNAZAROV - t.f.d., professor

Mas’ul muharrir
D. M. ARONBAYEV – k.f.n., dotsent
Koordinator:
A. SH. YARMUXAMEDOV – f.-m.f.n.

Muharrirlar:
B. X. XO‘JAYAROV - f.-m.f.d., professor
M. G. NOSIROV - b.f.d., dotsent
E. U. ARZIQULOV - f.-m.f.n., dotsent
O. R. RAXMATULLAYEV - geogr.f.n., dotsent

Obuna indeksi – yakka tartbdagi obunachilar uchun **- 5583,**
tashkilot, korxonalar uchun **- 5584**

MUNDARIJA / СОДЕРЖАНИЕ/ CONTENTS

MATEMATIKA / МАТЕМАТИКА / MATHEMATICS		
Злоцкий Г.	**Иррациональность суммы радикалов** Irrationality of the sums radicals	6
Khatamov A.	**On the generalizations of estimates of the best polynomial approximations of functions in many real variables** Об обобщениях оценок наилучших полиномиальных приближений функций многих действительных переменных	8
MEXANIKA / MECHANICS / МЕХАНИКА		
Хужаёров Б.Х., Холияров Э.Ч., Хайдаров О.Ш.	**Идентификация коэффициентов пьезопроводности и времени релаксации скорости фильтрации на основе решения обратных задач** Identification piezoconductivity and relaxation time of filtration velocity coefficients on the basis of the solution of invers problems	14
FIZIKA / ФИЗИКА / PHYSICS		
Гулямов Г. Байматов П.Ж. Абдулазизов Б.Т. Тохиржонов М.С.	**О термодинамике двумерного электронного газа с непараболичный дисперсией** On the thermodynamics of two dimensional electron gas with non-parabolic dispersion	22
Ахмеджанов Ф.Р. Болтабаев А.Ф. Курталиев Э.Н. Аликулов Ш.А. Эшниязов О.И.	**Акустический прецизионный метод определения упругих свойств конструкционных материалов ядерных реакторов** Acoustical precision method for determination of elastic properties of structural materials of nuclear reactors	27
Сафаров А.А. Салимов М.И. Усманов Т.М. Гиёсиддинов С. Эсонмуродов О. Журакулов Ш. Сафаров А.Н. Хушмуродов Ш.Х. Тухтаев У.	**Суммарная альфа и бета активность питьевой воды в Ташкентском регионе Узбекистана** Total alpha- and beta-activity of drinking water samples collected from Tashkent region of Uzbekistan	32
Арзикулов Э.У. Ахатов А.Т. Сулейманов Р.Д. Туймонов Б.Н.	**Прецизионный регулируемый источник стабильного тока 0-20 А** Precise adjustable source stable current 0-20 A	37
Сафаров А.А. Шаронов И.А. СолиевТ. Рахимов Д. Каршиев С. Ниёзов Б. Сафаров А.Н. Мухамедов А.К. Хушмуродов Ш.Х. Йўлдошев С. Хакимов Д.	**Оценка радонобезопасности типовых сельских поселков в Самаркандской и Джизакской областях Узбекистана** Assessment of radon safety of typical rural settlements of Samarkand and Djizak regions of Uzbekistan	39
Ярмухамедов А.Ш.	**Исследование процессов миграции энергии электронного возбуждения по ионам nd3+ в сложнооксидных кристаллах** Energy migration among nd3+ions in complex	44

Турсунов И.Г.	**Исследование влияния давления на электрофизические свойства кремния, легированного золотом** The study effect of pressure on the electrical properties of silicon doped with gold	49
KIMYO / ХИМИЯ / CHEMISTRY		
Raxmatkariyev G‘.U. **Doliyev G‘.A.** **Raxmatkariyeva F.**	**Suv bug‘larini titan (IV) oksidida adsorbsiyalanish issiqiligi** Differential heats of water adsorption on titanium dioxide	54
Жумаева Д.Ж. **Эшметов И.Д.** **Гуро В.П.**	**Разработка технологии получения сульфоугольныхадсорбентов** Developmentoftechnologyofsulfocoaladsorbents	57
Салиханова Д.С. **Пардаев Г.Э.** **Агзамова Ф.Н.** **Сагдуллаева Д.С.**	**Получение термоактивированных адсорбентов для очистки хлопковых масел из каолинов Узбекистана** Obtaining thermally activated adsorbent for clean cotton oil from kaolins of Uzbekistan	61
Eshimbetov A.G. **Rotshteyn V.M.** **Elmuradov B.J.** **Kumar V.** **Kaur I.**	**Calculation and assignment of the Raman spectrum of quinazolin-2,4-dione and deoxypeganine hydrochloride** Xinazolin-2,4-dion va dezoksipeganin gidroxlorid Raman-spektrlarini hisoblash va ularni aniqlash	65
Собиров М.М. **Махсудова З.И.** **Уразов Т.С.** **Таджиев С.М.**	**Жидкие и суспендированные серосодержащие сложные удобрения** Sulfur contained liquid and suspension complex fertilizers	68
Yaxshiyeva Z.Z.	**Natriy dietilditiokarbamat eritmasi ishtirokida Ni(II) ni suvli, aralash va suvsiz muhitda amperometrik titrlash** Amperometric titration of Ni(II) Ni in aqueous, complex and non-aqueous media with sodium diethyldithiocarbamate solution	73
Каримов М.М. **Рустамов М.К.** **Каюмов М.Б.**	**Исследование иммобилизации лекарственного препарата имидокарб карбоксилсодержащими сорбентами** Study the immobilization of drug imidocarb to carboxyl containing sorbents	77
Тогашаров А.С. **Аскарова М.К.** **Тухтаев С.** **Насимов А.М.**	**Физико-химические основы получения дефолианта на основе хлората магния, карбамида, нитрата аммония и ацетата моноэтаноламина** Physical and chemical bases of reception defoliant based on magnesium chlorate, urea, ammonium nitrate and acetate monoethanolamine	82
Турсунова И.Н.	**Агрохимическое исследование удобрений, полученных при переработке низкосортных фосфоритов нитрозными газами** Agricultural chemistry study of the fertilizers takenat conversion low-grade phosphorus with nitrose gas	88
Махмудов М.Ж. **Нарметова Г.Р.**	**Снижение количества бензола в автобензине АИ-80 растворителями ДМФА и ДМСО методом селективной экстракции** Reducing the amount of benzene in motor gasoline AI-80 with DMSO and DMF solvents by the method of selective extraction	94

Tillayev S. **Quvvatova Yu.** **Xaydarova Ch.** **Ro'ziqulov U.**	**Dorivor preparatlar tarkibida B_{12} vitaminini aniqlashning ekstraksion-fotometrik usuli** Definition of vitamin B_{12} from medicinal preparations, by a extraction-photometrical method	98
Vasina S.M. **Tagirova M.A.**	**Biochemistrical synthesis of copper nanoparticles** Mis nanozarrachalarining biokimyoviy sintezi	102
Абдурахманов И.Э. **Муродова З.Б.**	**Полупроводниковый сенсор для селективного мониторинга метана из состава атмосферного воздуха и технологических газов** Semiconductor sensor for selective monitoring of methane from the composition of air and process gases	106
Муродова З.Б. **Абдурахманов И.Э.** **Мамирзаев М.А.** **Абдурахманов Э.**	**Конструкция и технология сборки полупроводниковых сенсоров NH_3 с инертной подложкой на основе диэлектрических пластин** Design and assembly technology, semiconductor gas sensors nh3 with an inert the substrate on dielectric plates	110
Аронбаев Д.М. **Пронина К.В.** **Аронбаев С.Д.**	**Антиоксиданты фенольного типа в пищевых продуктах и методы их определения** Antioxidants in food products and methods of their determination	113
Эшметов И.Д. **Жумаева Д.Ж.** **Эшметов Р.Ж.** **Ибрагимова М.А.** **Гуро В.П.** **Хамраев С.С.**	**Импортозамещающий ингибитор отложения минеральных солей системы оборотного водоснабжения** Development of technology of sulfo coal adsorbents	123
Нурбоев Х.И. **Каржавов А.Р.** **Рузиев Э.А.**	**Реакция алкилирования 2-тиоксо-6- метилпиримидин-4-она Алкилгалогенидами** Alkylation of 2-tioxo-6-methylpyrimidin-4-one with c4-c9 alkylhalides	128
Sayitqulov Sh.M. **Muhamadiyev N.Q.**	**Xromatografiya uchun mahalliy xom-ashyo - bentonitdan "zol-gel" texnologiya yordamida alyuminiy oksidini olish** Obtaining aluminum oxide for chromatography from local raw materials - bentonite using "sol-gel" technology	131
Nasimov A.M. **Tashpulatov X.Sh.**	**Gazli muhitda karbonat angidrid konsentratsiyasini aniqlovchi optik sensorning xossalarini o'rganish** Study of characteristics of optical carbon dioxide sensor	135
Темиров У.Ш., **Реймов А.М.,** **Намазов Ш.С.,** **Усанбаев Н.Х.**	**Органоминеральные удобрения на основе навоза крупного рогатого скота и шламовых фосфоритов центральных Кызылкумов** Organic-mineral fertilizer based on manure and slime phosphorite from central Kyzylkum	141
Fayzullayev N.I.	**Metandan etilen sintezi reaktorini modellashtirish va maqbullashtirish** Modeling and optimization of reactor producing ethylene from methane	147
Реймов А.М., **Набиев А.А.,** **Намазов Ш.С.,** **Маденов Б.Д.**	**Прочность гранул магниево-известковой аммиачной селитры** Strength of magnesium-limestone ammonium nitrate granules	153

Шахидова Д.Н., Орзикулов Б.Т., Нуриллаева Н.Б., Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г.	**Сорбция ионов меди поликомплексонами на основе полиакрилонитрила** Sorption of copper ions polikomplexones based on polyacrylonitrile	156
BIOLOGIYA / БИОЛОГИЯ / BIOLOGY		
Rajabov T.F. Rasulov D.U.	**Assessment of vegetation restoration in degraded rangelands of Uzbekistan** O‘zbekistonning inqirozga uchragan yaylov o‘simliklar qoplamini tiklashni baholash	163
Umurzakova Z.I. Rasulova Z.A. Ikramova Y.E.	**Samarqand viloyati sharoitida topinambur (helianthus tuberosus l.) navlarining qurg‘oqchilikka chidamliligi** The resistance of the topinambur (helianthus tuberosus l.) is varieties to drought in the Samarkand region	166
Нуритдинов Э.Н. Закиров Ф. Раупов О.К. Курбанов А.А.	**Динамика частоты сердечных сокращений (ЧСС) и артериального давления у юных гимнастов, тренирующихся в условиях города Самарканда** Dynamics of cardiac rhythm and arterial pressure of young gymnasts training in the conditions of Samarkand city	170
Rajabov T.F. Rasulov D.U. Muxammadiy M.B. Valiyev Sh.A. Norqulov A.X.	**Zirabuloq tog‘lari o‘simliklar qoplamining fitosenotik tuzilishi va uning ayrim xususiyatlari** Phytocoenotic structure of vegetation cover of Zirabulak mountains and its some peculiarities	174
EKOLOGIYA / ЭКОЛОГИЯ /ECOLOGY		
Urunova X.Sh.	**Respublikamiz ta’lim muassasalarida ekologik tarbiya va madaniyatni takomillashtirish** Developing ofteaching a ecology and culture in education system of our republic	178
O’QITISH METODIKASI/ TEACHING METHODOLOGY		
Усманов Б.Ш. Тажиев М. Кодиров М.К. Бобохонов М.	**Подготовка высококвалифицированных, конкурентоспособных кадров: проблемы, достижения, решения** Preparation of high qualified, competitive personnel: problems. achievements, solutions	182
Злоцкий Г.В.	**Koshi-Bunakovskiy tengsizligining ba’zi masalalarga tatbiqi** Application of Cauchy-Schwarz inequality forsolving some problems	189
Urunova X.Sh.	**Talaba yoshlar ongida ekologik bilim va madaniyatni shakllantirish** Upgrading ecological and cultural knowledge of students	192
Mardonov E.M. Ostonov Q. Xayitmuradov S. Achilov U.	**Nostandart va tadqiqotga doir masalalar yechish jarayonida o‘quvchilar ijodiy qobiliyatlarini rivojlantirish** Development of creative abilities of pupils in the education of their various methods of solving non-standard and targets for the study of	195
Mualliflarga		

УДК 372.851

ИРРАЦИОНАЛЬНОСТЬ СУММЫ РАДИКАЛОВ

Г.В.Злоцкий
Самаркандский государственный университет
E-mail: ostonovk@mail.ru

Аннотация. В этой статье рассматривается теорема об иррациональности суммы радикалов $b_1\sqrt{a_1}+b_2\sqrt{a_2}+b_3\sqrt{a_3}+...+b_n\sqrt{a_n}\neq 0$ и дана ее доказательство основанной на индукции по числу различных простых чисел $p_1, p_2,..., p_n$, делящих хотя бы одно из чисел a_i, а также приведены упражнения для самостоятельной работы.

Ключевые слова: иррациональность, сумма, простые числа, теорема, доказательство, индукция.

Напомним, что число называется рациональным, если оно равно $\frac{m}{n}$, где m и n-целые числа, иррациональным – в противном случае. Все знают, что число

$\sqrt{2}$ - иррационально. Легко доказать и более общее утверждение: если натуральное число k-не полный квадрат, то число $\sqrt{k}$ иррационально.

Заметим, что число k можно представить в виде b^2a, где a и b-натуральные числа, причем a не делится на квадрат целого числа (как говорят «свободно от квадратов»),то есть равно простому числу или произведению различных простых числе: $a=p_1p_2...p_r;\ r\geq 1$.Утверждение, что число $\sqrt{k}=b\sqrt{a}$ иррационально, сводится к следующем: не существует ненулевых целых чисел b_1 и b_2 таких, что $b_1\sqrt{a}+b_2=0$

Действительно, если такие b_1 и b_2 существуют, то $b_1^2a=b_2^2$. Но это противоречит теореме о единственности разложения натурального числа на простые множители: в правую часть p_1 входит в чётной степени, а в левую часть- в нечетной.

Можно доказать, что если $b_1,b_2,...,b_n$- ненулевые целые числа, $a_1,a_2,...,a_n$- натуральные числа, свободные от квадратов, то:

$$b_1\sqrt{a_1}+b_2\sqrt{a_2}+b_3\sqrt{a_3}+...+b_n\sqrt{a_n}\neq 0.$$

Вплоть до $n=4$ это легко доказать от противного. Несколько раз возведя обе части (сгруппированные подходящим образом) в квадрат.

В общем случае мы проведем доказательство индукцией по числу различных простых чисел $p_1, p_2,..., p_n$, делящих хотя бы одно из чисел a_i. Как это часто бывает, удобнее доказать по индукции более сильное утверждение(интересное и само по себе):существуют такие целые числа $c_1,d_1,c_2,d_2...,c_n,d_n$,что $d_n\neq 0, c_i\geq 1$, все простые делители числа c_i содержится среди числе $p_1, p_2,..., p_n$ произведение

$$(d_1\sqrt{c_1}+d_2\sqrt{c_2}+...+d_c\sqrt{c_c})\times(b_1\sqrt{a_1}+b_2\sqrt{a_2}+...+b_n\sqrt{a_n})$$

является ненулевым целым числом.

Обозначим $b_1\sqrt{a_1}+b_2\sqrt{a_2}+b_3\sqrt{a_3}+...+b_n\sqrt{a_n}$ через S, а искомую сумму $d_1\sqrt{c_1}+d_2\sqrt{c_2}+...+d_c\sqrt{c_c}$ - через S'.

Если $N=1$,то S имеет вид $b_1\sqrt{p_1}+b_2\sqrt{1}$ и можно взять $S'=b_1\sqrt{p_1}-b_2$: мы доказали выше, что

$$S\cdot S'=b_1^2p_1-b_2^2\neq 0$$

Предположим, что $N\geq 2$ и что наше утверждение справедливо для всех меньших значений N.

Будем обозначать буквами $S_1,S_2,...,S_N$ суммы вида $\beta_1\sqrt{\alpha_1}+...+\beta_n\sqrt{\alpha_n}$, где β_i-целые числа, α_i-свободные от квадратов натуральные числа, все простые делители которых содержатся среди чисел ; $S_1,S_2,...,S_N$, если не оговорено противное, могут равняться нулю. Сумму S можно записать в виде

$$S=S_1+S_2\sqrt{p_N},$$

где $S_2\neq 0$. По предположению индукции существует такая сумма S_3,что $f=S_3S_2$ ненулевое целое число.

Произведение S_3S имеет вид

$$S_3S=S_3S_1+f\sqrt{p_N}=S_4+f\sqrt{p_N},\quad f\neq 0.$$

Остаётся доказать, что

$$S_5=(S_3S_4-S_3f\sqrt{p_N})S=S_4^2+f^2p_N\neq 0.$$

Если $S_4=0$, то это очевидно. Предположим, теперь, что $S_4\neq 0$.

Пусть

$$S_4=\beta_1\sqrt{\alpha_1}+...+\beta_m\sqrt{\alpha_m}.$$

Если $m=1$,то есть $S_4=\beta_1\sqrt{\alpha_1}$,то

$$S_4^2-f^2p_N=\beta_1^2\alpha_1-f^2p_N\neq 0.$$

Действительно, $\beta_1^2\alpha_1$ делится на четную степень p_N, а f^2p_N - на нечётную степень.

Если же $m>1$, то можно записать $S_4\neq 0$ в виде:

$$S_4=S_6+S_7\sqrt{p},$$

где p - одно из простых чисел $p_1,p_2,...,p_n$, $S_6\cdot S_7\neq 0$ и числа, стоящие под знаками корней в суммах S_6,S_7, не делятся на p

Тогда:

$$S_5=S_6^2-S_7^2p-f^2p_N+2S_6S_7\sqrt{p}\neq 0$$

ввиду предположения индукции, поскольку $2S_6\cdot S_7\neq 0$. Снова по предположению индукции найдем S_8 такое, что $S_5\cdot S_8\neq 0$ - ненулевое целое число g. Возьмём:

$$S'=S_8(S_3S_4-S_3f\sqrt{p_N}).$$

Тогда

$$SS'=S_5S_8=g.$$

Из доказанной теоремы следует, в частности, что если b_i - любые рациональные ненулевые числа и a_i - натуральные числа, большие 1 и свободные от квадратов ($i=1,2,...n$), где $n\geq 1$, то число

$$b_1\sqrt{a_1}+b_2\sqrt{a_2}+b_3\sqrt{a_3}+...+b_n\sqrt{a_n} \quad (*)$$

- иррационально.

Упражнения для самостоятельной работы.

1.Освободитесь от иррациональности в знаменателе в выражении:

$$\frac{1}{\sqrt{2}+\sqrt{3}+\sqrt{5}}$$

то есть представьте это число в виде (*)

То же для выражения:

$$\frac{1}{\sqrt{5}-\sqrt{7}+\sqrt{9}-\sqrt{11}+\sqrt{13}}$$

2. Докажите, что число $\sqrt{2}+\sqrt[3]{3}+\sqrt{5}$ - иррационально.

3. Попробуйте обобщить приведенные здесь рассуждения на сумму корней различных степеней.

Литература

1. Л.Курляндчик, А.Лисицкий. «Суммы и произведения» («Квант», 1978, №10).
2. Р.Нивен. «Числа рациональные и иррациональные» (М., «Мир», 1966)
3. Избранные задачи из журнала American Mathematical Monthly (М., «Мир», 1977), с.560–561.

Zlotskiy G.V.

RADIKALLAR YIG‘INDISINING IRRATSIONALLIGI

Ushbu maqolada $b_1\sqrt{a_1}+b_2\sqrt{a_2}+b_3\sqrt{a_3}+...+b_n\sqrt{a_n}\neq 0$ radikallar yig‘indisining irratsionalligi haqidagi teorema qaraladi va a_i sonlardan hech bo‘lmaganda bittasini bo‘luvchi $p_1, p_2,..., p_n$ turli tub sonlar soni bo‘yicha induksiyaga asoslangan isboti berilgan hamda mustaqil yechish uchun mashqlar keltirilgan.

Kalit so‘zlar: irratsionallik, yig‘indi, tub sonlar, teorema, isbot, induksiya.

Zlotskiy G.V.

IRRATIONALITY OF THE SUMS RADICALS

This article discusses the irrationality theorem amount of radicals $b_1\sqrt{a_1}+b_2\sqrt{a_2}+b_3\sqrt{a_3}+...+b_n\sqrt{a_n}\neq 0$ and given its proof based on induction on the number of distinct primes $p_1, p_2,..., p_n$ dividing at least one of the numbers a_i, and provides exercises for independent work.

Keywords: (irrationality, amount, mathematics, primes numbers, theorem, prof, induction).

UDK 517.51

ON THE GENERALIZATIONS OF ESTIMATES OF THE BEST POLYNOMIAL APPROXIMATIONS OF FUNCTIONS IN MANY REAL VARIABLES

A.Khatamov

Samarkand state university

Abstract. The article devoted to some generalizations of the results of paper [1], related with joint polynomial approximations in uniform and integral metrics on the given bounded closed convex domain of the functions in many real variables(FMRV) with convex derivatives of the certain order from Lipscitz class.

Keywords: exact estimates, best joint polynomial approximations, in many real variables, the Lipschitz class, in uniform and integral metrics, a bounded closed convex domain, n – dimensional unit vector, a function with bounded variation, a convex function.

Introduction. In the paper [1] the exact (in the sense of the order of smallness) estimates of the best joint polynomial approximations of FMRV with convex (up or down) on not empty intersection of each straight line with given bounded convex domain derivatives of the certain order of the Lipschitz class in uniform and integral metrics are proved. These results are multidimensional analogs or multidimensional generalizations of some well-known results obtained for the polynomial approximations of functions of one variable. In this article the generalizations of these results into FMRVwith convex derivatives of the certain order or from the semi-normalized Sobolev space with derivatives of the certain order of the bounded variation are obtained (see Theorems 6,7, 8).

1. Some definitions and notations. In order to detail expound of these results we need in some definitions and notations. Let **H** be the set of all natural numbers, $\mathbf{Z}_+ = \mathbf{H} \cup \{0\}$, $\mathbf{R}^n$ is n – dimensional Euclidean space equipped with the usual norm $\|\cdot\|(n \geq 1)$, G is bounded closed convex domain in $\mathbf{R}^n$, **e** is n – dimensional unit vector, $L_p(G)$ is the quasi-normalized space of measurable real-valued functions with respect to n – dimensional Lebesque measure on G whose pth power is integrable; this space is equipped with the quasi-norm

$$\|f\|_{p,G} := \left(\int_G |f(\mathrm{x})|^p d\mathrm{x} \right)^{1/p} \quad (0 < p < \infty), \qquad \|f\|_{\infty,G} := ess\sup \{ |f(\mathrm{x})| : \mathrm{x} \in G \}.$$

For $0 < p \leq \infty$ and integer $l \geq 0$, by $W_p^{(l)}(G)$ we denote the isotropic Sobolev space of functions $f \in L_p(G)$ on G that possess generalized (in the sense of Sobolev) lth-order partial derivatives $D^{(l)}(\mathrm{e})f$ $\left(D^{(l)}(\mathrm{e})f \equiv f\right)$ in the direction of each **e**; this space is equipped with the finite quasi-semi-norm (see [2]):

$$|f|_{W_p^{(l)}(G)} = \sup\left\{ \left\|D^{(l)}(\mathrm{e})f\right\|_{p,G} : \mathrm{e} \in \mathrm{R}^n, \|\mathrm{e}\| = 1 \right\}.$$

For $l \in \mathbf{Z}_+$ by $C^{(l)}(G)$ we denote the set of all functions f having for each **e** the derivative $D^{(l)}(\mathrm{e})f$ which continuous on G and

$$\|f\|_{C^{(l)}(G)} = \sup\left\{ \left\|D^{(l)}(\mathrm{e})f\right\|_{C(G)} : \mathrm{e} \in \mathrm{R}^n, \|\mathrm{e}\| = 1 \right\} < \infty.$$

For integer $k \geq 0$, the symbol $\Delta^{(k)}(\varepsilon\,\mathrm{e})f$ denotes the kth difference of the function f with step $\varepsilon \geq 0$ in the direction of the unit vector **e**:

$$\Delta^{(0)}(\varepsilon\,\mathrm{e})f(\mathrm{x}) = f(\mathrm{x}), \qquad \Delta^{(k)}(\varepsilon\,\mathrm{e})f(\mathrm{x}) := \sum_{i=0}^{k} (-1)^{k-i} C_k^i f(\mathrm{x} + i\varepsilon\,\mathrm{e}) \qquad (k \geq 1).$$

If for each **e** and some integer $l \geq 0$, the derivative $D^{(l)}(\mathrm{e})f \in L_p(G)(C(G))$ exists on the set G, then for $\delta \geq 0$ we define isotopic kth-order module of smoothness for the lth-order derivatives as follows:

$$\omega_k^{(l)}(f,\delta)_p = \sup\left\{ \sup\left\{ \left\|\Delta^{(k)}(\varepsilon\,\mathrm{e})D^{(l)}(\mathrm{e})f\right\|_{p,G_{k\varepsilon\mathrm{e}}} : 0 \leq \varepsilon \leq \delta \right\} : \mathrm{e} \in \mathrm{R}^n, \|\mathrm{e}\| = 1 \right\},$$

$$\left(\omega_k^{(l)}(f,\delta) := \sup\left\{ \sup\left\{ \left\|\Delta^{(k)}(\varepsilon\,\mathrm{e})D^{(l)}(\mathrm{e})f\right\|_{C(G_{k\varepsilon\mathrm{e}})} : 0 \leq \varepsilon \leq \delta \right\} : \mathrm{e} \in \mathrm{R}^n, \|\mathrm{e}\| = 1 \right\} \right),$$

where $G_{k\varepsilon\mathrm{e}}$ is the subset of G consisting of all points $\mathrm{x} \in G$ such that the intervals $[\mathrm{x}, \mathrm{x} + k\varepsilon\,\mathrm{e}]$ of the line entirely lie in G. The superscript (subscript) on $\omega_k^{(1)}(\cdot)$ is omitted if this variable is zero (unit).

If $D^{(l)}(\mathrm{e})f \in L_\infty(G)$ $(C(G))$ for any **e** and for some positive numbers K, α we have inequality $\omega^{(l)}(f,\delta)_\infty \leq K\delta^\alpha$ $\left(\omega^{(l)}(f,\delta) \leq K\delta^\alpha\right)$, then we write $f \in W^l KH_\infty^\alpha(G)$ $\left(f \in W^l KH^\alpha(G)\right)$. By $Conv_n^{(l)}(G)$ we denote the set of all functions f,

such that for any vector e $D^{(l)}(\mathrm{e})f$ is continuous on G and convex (up or down) on the not empty intersection of each parallel to vector **e** straight line $L \subset \mathrm{R}^{\mathrm{n}}$ with domain G. Let be

$$M^{(l)}(f,G) := \sup\left\{\left\|D^{(l)}(\mathrm{e})f\right\|_{C(G)} : \mathrm{e} \in \mathrm{R}^{\mathrm{n}},\ \|\mathrm{e}\| = 1\right\}.$$

For some $M = const > 0$ by $Conv_n^{(l)}(M,G)$ we denote the set of all functions $f \in Conv_n^{(l)}(G)$, which satisfy inequality $M^{(l)}(f,G) \le M$.

The set of all functions f having for each vector **e** the derivative $D^{(l)}(\mathrm{e})f \in KH_\infty^\alpha(G)$, which convex (up or down) on the not empty intersection of any parallel to vector **e** straight line $L \subset \mathrm{R}^{\mathrm{n}}$ with domain G we denote by $Conv_n^{(l)}H^\alpha(K,G)_\infty$.

Let $V_n^{(l)}(M,G)$ be the set of all functions f having for each vector **e** a finite derivative $D^{(l)}(\mathrm{e})$ on not empty intersection of each parallel to vector **e** straight line $L \subset \mathrm{R}^{\mathrm{n}}$ with domain G the total variations of which on these intersections are bounded with one and only one number $M > 0$ for all vectors **e**.

For integers $N \ge 0$ and $n \ge 1$, by $\mathbf{P}_{N,n}$ we denote the set of all algebraic polynomials $g(\mathrm{x}) = \sum C_\lambda \mathrm{x}^\lambda$ of degree $\le N$ with respect to all n variables, where

$\text{л} = (\lambda_1,...,\lambda_n)$ is a multi-index with integer nonnegative components λ_i, $\mathrm{x}^\lambda = x_1^{\lambda_1},...,x_n^{\lambda_n}$, C_λ are real numbers, and the sum is taken over all л such that

$|\text{л}| := \lambda_1 + ... + \lambda_n \le N$. By $E_N(f,G)_p$, $\left(E_N^{(s)}(f,G)_p\right)$ we denote the least deviation of the function $f \in L_p(G)$ $\left(f \in W_p^{(l)}(G)\right)$ from the polynomials $g \in \mathbf{P}_{N,n}$ with respect to the quasi-norm (quasi-semi-norm) of the space $L_p(G)$ $\left(W_p^{(s)}(G)\right)$, i. e.,

$$E_N(f,G)_p := \inf\left\{\|f-g\|_{p,G} : g \in P_{N,n}\right\} \quad \left(E_N^{(s)}(f,G)_p := \inf\left\{|f-g|_{W_p^{(s)}(G)} : g \in P_{N,n}\right\}\right).$$

If here $\mathbf{P}_{N,n}$ to replace by$\mathbf{R}_{N,n}$ –the set of all rational functions r of degree $\le N$ with respect to all n variables, then we get the definition of $R_N(f,G)_p$ – the best approximation of functions $f \in L_p(G)$ by rational functions $r \in \mathbf{R}_{N,n}$ with respect to the quasi-norm of the space $L_p(G)$.

Everywhere below $C(\beta_1,\beta_2,...)$, $C_1(\beta_1,\beta_2,...)$,... denote positive variables depending on the parameters given in parenthesis and on the subscripts.

2. The short history of the problems and the main results of the report. Let Δ is a finite closed interval. From Jackson theorem [3] we have estimates

$$E_N\left(Conv_1^{(l)}(M,\Delta)\right) \le C(l)|\Delta|^l N^{-l}\omega^{(l)}\left(f,\frac{|\Delta|}{N}\right), \tag{1}$$

$$E_N\left(Conv_1^{(l)}H^\alpha(K,\Delta)\right) \le C(l)K|\Delta|^{l+\alpha} N^{-l-\alpha} \tag{2}$$

for all $l \in \mathbf{Z}_+$, $N \ge l$.

In the paper [4] the estimates

$$E_N\left(Conv_1^{(0)}(M,\Delta)\right)_1 \le C_1 M|\Delta| N^2 \tag{3}$$

were proved for all $N \in \mathbf{N}$ by K. G. Ivanov, in particular, from which for all $\alpha \in (0,1]$ we have estimates

$$E_N\left(Conv_1^{(0)}H^\alpha(K,\Delta)\right)_1 \le C_2 K|\Delta|^{1+\alpha} N^{-2}. \tag{4}$$

In the paper [5] M. P. Stojanova has showed that for all $N \in \mathbf{N}$ and $1 < p \le \infty$ the inequality

$$E_N\left(Conv_1^{(0)}(M,\Delta)\right)_p \le C_3|\Delta|^{1/p}\omega\left(f,|\Delta|/N^{1-1/p}\right)N^{-2/p}$$

is accomplished, in particular, we obtain the estimates

$$E_N\left(Conv_1^{(0)}H^{\alpha}(K,\Delta)\right)_p \le C_3 K|\Delta|^{\alpha+\frac{1}{p}} N^{-\alpha-\frac{2-\alpha}{p}} \tag{5}$$

for $\alpha \in (0,1]$.

The exactitude of the estimates (2), (3), (4), also (5) for $\alpha = 1$ in the sense of the order of smallness follows from results of the book of A. F. Timan [6], where it is shown that the exact order of tending to zero at $N \to \infty$ of value $E_N\left(x^q|x|^{\beta},[-1,1]\right)$ for $q = -1,0,1,...;$ $\beta \in (0,2)$ and of value $E_N\left(|x|,[-1,1]\right)_p$ for $1 \le p \le \infty$ accordingly equal to $N^{-q-\beta}$ and $N^{-1-1/p}$.

The following result obtained by us in paper [1] is the multidimensional analog of the estimates (2), (4) and (5) for $\alpha = 1$ and their generalizations on the best polynomial approximation in quasi-semi-norm of the space $W_p^{(s)}(G)$ for all $p: 0 < p \le \infty$ and $s = 0,1,2,...,l+1$.

Theorem 1. Let G be a bounded closed convex domain in $\mathbf{R}^n (n \ge 2)$, $l \in \mathbf{Z}_+$, $k \in \mathbf{N}$, $K = const > 0$. Then at $s = 0,1,...,l+1$ and $N \to \infty$ we have

$$E_N^{(s)}\left(Conv_n^{(l)}H^1(K,G)\right)_p \succ\prec N^{-l-1+s} \sup_{f \in Conv_n^{(l)}H^1(K,G)} \omega_k^{(l+1)}\left(f,\frac{1}{N}\right)_p \succ\prec N^{-l-1-1/p+s}$$

for $1 \le p \le \infty$ and

$$E_N^{(s)}\left(Conv_n^{(l)}H^1(K,G)\right)_p \succ\prec N^{-l-1+s} \sup_{f \in Conv_n^{(l)}H^1(K,G)} \omega_k^{(l+1)}\left(f,\frac{1}{N}\right)_1 \succ\prec N^{-l-2+s}$$

for $0 < p < 1$.

Apart from this in the paper [1] a new method of interation of obtaining the estimates of the best rational approximations of functions in one and many real variables with convex derivatives in uniform and integral metrics on any n – dimensional parallelepiped $(n \ge 1)$ are developed. And on base of this method the following theorems are proved.

Theorem 2. Let G be n – dimensional $(n \ge 2)$ finite parallelepiped, $l \in \mathbf{Z}_+$, $0 < p \le 1$, $M = const > 0$. Then the correlation

$$R_N\left(Conv_n^{(l)}(M,G)\right)_p \succ\prec N^{-l-2}$$

holds at $N \to \infty$.

Theorem 3. If G is n – dimensional $(n \ge 2)$ finite parallelepiped, $l \in \mathbf{Z}_+$, $1 \le p < \infty$, $M = const > 0$, then at all $N \ge \max\{1, l-1\}$ the inequality

$$R_N\left(Conv_n^{(l)}(M,G)\right)_p \le C(n,l,p,G) M N^{-l-1-1/p}$$

holds.

Theorem 4. Let Δ be finite closed interval, $l \in \mathbf{Z}_+$, $M = const > 0$, $0 < p \le \infty$, (at $l = 0$, $p \ne \infty$). Then at $N \to \infty$ we have

$$R_N\left(Conv^{(l)}(M,G)\right)_p \succ\prec N^{-l-2}.$$

The lower estimates in this correlation also take place at $l = 0$, $p = \infty$.

Theorem 5. For any bounded set $G \subset \mathbf{R}^n$ $(n \ge 1)$, any $l \in \mathbf{Z}_+$, $N \in \mathbf{N}$ there exists a function $f = f_{l,N,G}$ with the properties:

1) for any vector **e** the function $D^{(l)}(\mathrm{e})f$ is convex (up or down) on G, satisfies Lipschitz condition and its modulus not exceed one on G;

2) for $0 < p \le \infty$ the inequality

$$R_N(f,G)_p \ge C(n,l,p,G) N^{-l-2}$$

holds.

Remarks. Upper estimates of the theorem 4 at $l = 0$ were previously obtained by us [7], and at

$l \geq 1$ by P. P. Petrushev [8]. The comparison of inequalities (2), (3), (4), (5) and estimates of the theorems 1-4 shows that the rational functions approximate the class $Conv_1^{(l)}(M,\Delta)$ in metrics $L_p(\Delta)$ at $1 < p \leq \infty$ essentially better than polynomials of the same degree. And the functions of the class $Conv_n^{(l)}(M,G)$ at $n \geq 2$ are approximated by rational functions with the same velocity that the functions essentially more narrow class $Conv_n^{(l)}H^1(K,G)$ (by comparison with $Conv_n^{(l)}(M,G)$) by polynomials of the same degree in metrics of the space $L_p(G)$ at $1 < p < \infty$.

The next theorem is a generalization of the theorem 1.

Theorem 6. Let G be bounded closed convex domain in $\mathbf{R}^n(n \geq 2)$, $l \in \mathbf{Z}_+$, $f \in Conv_n^{(1)}(G)$. Then for any $s = 0,1,...,l$, $1 \leq p \leq \infty$, and natural numbers $N \geq l+1$ we have estimates

$$E_N^{(s)}(f,G)_p \leq C(n,l,s,p,G)N^{-l-1/p+s}\omega^{(l)}(f,1/N).$$

Corollary 1. If G is bounded closed convex domain in $\mathbf{R}^n(n \geq 2)$, $l \in \mathbf{Z}_+$, $K = Const > 0$, $f \in Conv_n^{(l)}H^{\alpha}(K,G)_{\infty}$, then for any $s = 0,1,..., l$, $1 \leq p \leq \infty$, and natural number $N \geq l+1$ the inequality

$$E_N^{(s)}(f,G)_P \leq C(n,l,s,p,\alpha,G)KN^{-l-\alpha-1/p+s}$$

holds.

Theorem 7. Let G be bounded closed convex domain in $\mathbf{R}^n(n \geq 2)$, $l \in \mathbf{Z}_+$, $k \in \mathbf{N}$, $M = const > 0$. Then for any $s = 0,1,...,l$, $1 \leq p \leq \infty$, and $N \to \infty$ we have a correlation

$$E_N^{(s)}\left(W_P^{(l)}(G) \cap V_n^{(l)}(M,G)\right)_p \succ\prec N^{-l+s} \sup_{f \in W_P^{(l)}(G) \cap V_n^{(l)}(M,G)} \omega_k^{(l)}\left(f,\frac{1}{N}\right)_p \succ\prec N^{-l-1/p+s}$$

for $1 \leq p \leq \infty$ and

$$E_N^{(s)}\left(W_{n_1}^{(l)}(G) \cap V_n^{(l)}(M,G)\right)_p \succ\prec N^{-l+s} \sup_{f \in W_1^{(l)}(G) \cap V_n^{(l)}(M,G)} \omega_k^{(l)}\left(f,\frac{1}{N}\right)_1 \succ\prec N^{-l-1+s}$$

for $0 < p < 1$.

Remark. If in the corollary 1 to put $\alpha = 1$, then we have the upper estimates of the theorem 1. The functions realizing the lower estimates of the theorem 7 belong to class $Conv_n^{(l)}H^1(K,G) \subset W_p^{(l+1)}(G) \cap V_n^{(l+1)}(2K,G)$ after commutation of l by $l+1$. So the theorem 1 is a corollary of the theorem 7.

Theorem 8. If G is bounded closed convex domain in $\mathbf{R}^n(n \geq 2)$, $l \in \mathbf{Z}_+$, $k \in \mathbf{N}$, $M = const > 0$, $1 < p \leq \infty$ and $f \in C^{(l)}(G) \cap V_n^{(l)}(M,G)$, then at all $s = 0,1,...,l$ and all natural numbers $N \geq \max\{1,l\}$ the estimates

$$E_N^{(s)}(f,G)_P \leq C(n,l,k,s,p,G)M^{1/p}N^{-l-1/p+s}\left(\omega^{(l)}\left(f,\frac{1}{N}\right)\right)^{l-1/p}$$

hold, i.e. for each individual function $f \in C^{(l)}(G) \cap V_n^{(l)}(M,G)$

$$E_N^{(s)}(f,G)_P = \overline{\overline{0}}\left(N^{-l-1/p+s}\right) \text{as } N \to \infty.$$

Corollary 2. If G is bounded closed convex domain in $\mathbf{R}^n(n \geq 2)$, $l \in \mathbf{Z}_+$, $k \in \mathbf{N}$, $M = const > 0$, $1 < p \leq \infty$ and $f \in W^l KH_{\infty}^{\alpha}(G) \cap V_n^{(l)}(M,G)$ then at all $s = 0,1,..., l$ and natural numbers $N \geq \max\{1,l\}$ the estimates

$$E_N^{(s)}(f,G)_p \leq C(n,l,k,s,p,G)M^{1/p}K^{1-1/p-\alpha(1-1/p)+s}$$

are true.

References

1. Khatamov, Polynomial and Approximations of Functions in Many Variables with Convex Derivatives in $L_p(0 < p \le \infty)$ Metrics, Rossiyskaya Akad. Nauk, Seriya Matem. [Russian Academy of Sciences, Math. Series], **58**, No. 1, 167-181 (1994).
2. S. M. Nikolskii, Approximation of Functions of Several Variables and Embedding Theorems [in Russian], Nauka, Moscow (1969).
3. D. Jackson, Ьber die genauigkeit der annдherung stetiger function durch ganze rationale funktionen gegebenen grades und trigonometrische summen gegebener ordnung, dis. Gцttingen (1911).
4. K. G. Ivanov, Approximation of a convex function by means of polynomials and polygons in L-metric, in: Approximation and Function Spaces, Proc. Conf. (Gdansk, 1979), Warsaw (1981), pp. 287-293.
5. M. P. Stojanova, Approximation of a convex function by algebraic polynomials in $L_p[a,b] \quad (0 < p \le \infty)$, Serdica Bulg. Math. Publ., 11, 392-397 (1985).
6. F. Timan, Theory of approximation of function of a real variable [in Russian], GIFML, Moscow (1960) [English translation: Macmillan, New York (1963)].
7. Khatamov, On Approximations of Convex Functions by Rational Ones in Integral Metrics, Analysis Mathematica, 10, 15-21 (1984).
8. P. P. Petrushev, On the Rational Approximation of Functions With Convex Derivative [in Russian], C. R. Acad. Bulg. Sci., 29, 1249-1252 (1976).

A.Hotamov

HAQIQIY KO‘P O‘ZGARUVCHILI FUNKSIYALAIRNI ENG YAXSHI KO‘PHADLI YAQINLASHTIRISH BAHOLARINING UMUMLASHMALARI HAQIDA

Maqola chegaralangan yopiq qavariq sohalarda tekis va integral metrikalarda [1] maqola bilan bog‘liq ko‘p o‘zgaruvchili qavariq hosilali Lipschitz sinfiga qarashli funlsiyalarni birgalikda polynomial eng yaxshi yaqinlashtirish natijalarining umumlashmalariga bag‘ishlangan (Teorema 6,7, 8 larga qarang).

Kalit so‘zlar: aniq baholar, birgalikda eng yaxshi ko‘phadli yaqinlashtirishlar, ko‘p o‘zgaruvchili haqiqiy funksiya, Lipschitz sinfi, tekis va integral metrikalarda, chegaralangan yopiq qavariq soha, n – o‘lchovli birlik vector, o‘zgarishi chegaralangan funksiya, qavariq funksiya.

А.Хатамов

ОБ ОБОБЩЕНИЯХ ОЦЕНОК НАИЛУЧШИХ ПОЛИНОМИАЛЬНЫХ ПРИБЛИЖЕНИЙ ФУНКЦИЙ МНОГИХ ДЕЙСТВИТЕЛЬНЫХ ПЕРЕМЕННЫХ

Статья посвящена некоторим обобщениям результатов работы [1], связанные с совместными полиномиальными приближениямы в равномерной и в интегральных метриках в данной ограниченной замкнутой выпуклой области функций многих действительных переменных с выуклимы произиводными опеределенного порядка из класса Липшица (см Теоремы 6,7, 8).

Ключевые слава: точные оценки, наилучшие совместные полиномиальные приближения, функции многих действительных переменных, класс Липшица, в равномерной и интегральных метриках, ограниченная замкнутая выпуклая область, n – мерный единичный вектор, функция ограниченной вариации, выпуклая функция.

УДК 532.546

ИДЕНТИФИКАЦИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПЬЕЗОПРОВОДНОСТИ И ВРЕМЕНИ РЕЛАКСАЦИИ СКОРОСТИ ФИЛЬТРАЦИИ НА ОСНОВЕ РЕШЕНИЯ ОБРАТНЫХ ЗАДАЧ

Б.Х.Хужаёров, Э.Ч.Холияров, О.Ш.Хайдаров
Самаркандский государственный университет
Иштыханский колледж социальной-экономике и сервиса
E-mail: odil3500@mail.ru

Аннотация. В работе численно решена коэффициентная обратная задача фильтрации релаксационной жидкости в пористой среде. Задача заключается в нахождении коэффициента пьезопроводности и коэффициента времени релаксации скорости фильтрации по дополнительной информации о решении прямой задачи. Для решения задачи применены различные методы идентификации.

Ключевые слова: обратная задача, пьезопроводность, релаксация, фильтрация, идентификация,

При описании релаксационной фильтрации используются различные феноменологические модели, учитывающие запаздывание в зависимости между скоростью фильтрации и градиентом давления. В отдельных случаях приходится учитывать запаздывание и в уравнениях состояния. Одной из первых работ в этом направлении была [1]. В работе [2] рассмотрены некоторые нестационарные одномерные задачи фильтрации при упругом режиме в предположении отставания градиента давления от скорости фильтрации [2]. В работе [3] обобщено уравнение фильтрации с учетом как релаксации градиента давления, так и скорости фильтрации. Дальнейшее развитие теории релаксационной фильтрации в пористой среде дано в [4]. Здесь рассмотрим задачу определения коэффициента пьезопроводности и времени релаксации градиента давления для модели [2]. Эти коэффициенты определены из решения обратной задачи. Для решения обратной задачи применяем метод идентификации [5]. Теория и методы решения обратных задач математической физики отражены в [6-11].

Уравнение одномерной фильтрации жидкости в пористой среде с учетом времени релаксации скорости фильтрации имеет вид [2]

$$\frac{\partial p}{\partial t}+\lambda_v\frac{\partial^2 p}{\partial t^2}=\chi\frac{\partial^2 p}{\partial x^2}, \tag{1}$$

где p – давление, x – координата, t – время, χ – коэффициент пьезопроводности, λ_v – время релаксации скорости фильтрации.

Рассмотрим задачу определения коэффициента пьезопроводности χ и времени релаксации скорости фильтрации λ_v на основе дополнительной информации о давлении в некоторой заданной точке.

Будем искать χ и λ_v из условия минимума функционала

$$J(\chi,\lambda_v)=\int_0^T\left[p(0,\xi)-z(\xi)\right]^2 d\xi, \tag{2}$$

где $z(t)$ – наблюдаемые значения давления, $p(0,t)$ – вычисленные значения давления в точке $x=0$.

Условие стационарности функционала (2) в векторной форме имеет вид

$$\frac{dJ}{d\mathbf{q}}=2\int_0^T\left[p(0,t)-z(t)\right]\mathbf{w}(0,t)dt=0, \tag{3}$$

где $\mathbf{w}$ вектор столбец, $\mathbf{q}$ вектор строка

$$\frac{dp}{d\mathbf{q}} = \mathbf{w} = \begin{pmatrix} w_1 \\ w_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} dp/d\chi \\ dp/d\lambda_v \end{pmatrix}, \ \mathbf{q} = (q_1, q_2), \ q_1 = \chi, \ q_2 = \lambda_v .$$

Разложим в ряд функцию p в окрестности $\overset{s}{\mathbf{q}}$ с точностью до членов второго порядка

$$\overset{s+1}{p}(x,\ t) \approx \overset{s}{p}(x,\ t) + \left(\overset{s+1}{\mathbf{q}} - \overset{s}{\mathbf{q}}\right)\overset{s}{\mathbf{w}}(x,\ t). \tag{4}$$

Для сокращения записи здесь и далее считается, что верхний индекс s над обозначениями функций означает, что они вычисляются при значении $\mathbf{q} = \overset{s}{\mathbf{q}}$.

Подставляя в (3) разложение (4) получаем следующую систему линейных уравнений относительно $\overset{s+1}{\chi}$, $\overset{s+1}{\lambda}_v$

$$\begin{aligned} a_{11}\overset{s+1}{\chi} + a_{12}\overset{s+1}{\lambda}_v &= b_1, \\ a_{21}\overset{s+1}{\chi} + a_{22}\overset{s+1}{\lambda}_v &= b_2, \end{aligned} \tag{5}$$

где

$$a_{11} = \int_0^T \overset{s}{w}{}_1^2(0,\xi)d\xi, \qquad a_{22} = \int_0^T \overset{s}{w}{}_2^2(0,\xi)d\xi,$$

$$a_{12} = a_{21} = \int_0^T \overset{s}{w}_1(0,\xi)\overset{s}{w}_2(0,\xi)d\xi,$$

$$b_1 = \int_0^T \left[\overset{s}{w}_1(0,\xi)\overset{s}{\chi} + \overset{s}{w}_2(0,\xi)\overset{s}{\lambda}_v - \overset{s}{p}(0,\xi) + z_k(\xi)\right]\overset{s}{w}_1(0,\xi)d\xi,$$

$$b_2 = \int_0^T \left[\overset{s}{w}_1(0,\xi)\overset{s}{\chi} + \overset{s}{w}_2(0,\xi)\overset{s}{\lambda}_v - \overset{s}{p}(0,\xi) + z_k(\xi)\right]\overset{s}{w}_2(0,\xi)d\xi.$$

Продифференцируем уравнение (1) по χ и λ_v и получаем следующие уравнения относительно функций $w_1(x,t)$ и $w_2(x,t)$:

$$\frac{\partial w_1}{\partial t} + \lambda_v \frac{\partial^2 w_1}{\partial t^2} = \chi \frac{\partial^2 w_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}, \tag{6}$$

$$\frac{\partial w_2}{\partial t} + \lambda_v \frac{\partial^2 w_2}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = \chi \frac{\partial^2 w_2}{\partial x^2}. \tag{7}$$

В уравнениях (1), (6), (7) при $\chi = \overset{s}{\chi}$ и $\lambda_v = \overset{s}{\lambda}_v$ получим следующую систему уравнений

$$\frac{\partial \overset{s}{p}}{\partial t} + \overset{s}{\lambda}_v \frac{\partial^2 \overset{s}{p}}{\partial t^2} = \overset{s}{\chi} \frac{\partial^2 \overset{s}{p}}{\partial x^2},$$

$$\frac{\partial \overset{s}{w}_1}{\partial t} + \overset{s}{\lambda}_v \frac{\partial^2 \overset{s}{w}_1}{\partial t^2} = \overset{s}{\chi} \frac{\partial^2 \overset{s}{w}_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \overset{s}{p}}{\partial x^2}, \tag{8}$$

$$\frac{\partial \overset{s}{w}_2}{\partial t} + \overset{s}{\lambda}_v \frac{\partial^2 \overset{s}{w}_2}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 \overset{s}{p}}{\partial t^2} = \overset{s}{\chi} \frac{\partial \overset{s}{w}_2}{\partial x^2}.$$

Численную реализацию изложенного метода рассмотрим на примере определения параметров χ и λ_v в уравнении (1) в конечном пласте $[0, L]$ с начальными и граничными условиями

$$p(x,0) = p_0,\ \left.\frac{\partial p}{\partial t}\right|_{t=0} = 0,\ v(0,t) = v_0 = -\frac{k}{\mu}\left.\frac{\partial p}{\partial x}\right|_{x=0},\ p(L,t) = p_0, \tag{9}$$

где $p_0 = \text{const},\ v_0 = \text{const}$, v – скорость фильтрации, k – проницаемость пласта, μ – вязкость жидкости.

Граничные и начальные условия для функции $w_1(x,t)$ и $w_2(x,t)$ могут быть получены из соответствующих условий для функции $p(x,\ t)$ путем дифференцирования их по параметру χ и λ_v соответственно

$$w_1(x,0) = 0,\ \left.\frac{\partial w_1}{\partial t}\right|_{t=0} = 0,\ -\frac{k}{\mu}\left.\frac{\partial w_1}{\partial x}\right|_{x=0} = 0,\ w_1(L,t) = 0, \tag{10}$$

$$w_2(x,0) = 0,\ \left.\frac{\partial w_2}{\partial t}\right|_{t=0} = 0,\ -\frac{k}{\mu}\left.\frac{\partial w_2}{\partial x}\right|_{x=0} = 0,\ w_2(L,t) = 0. \tag{11}$$

Сначала численно решаем уравнения (1) с условиями (9) и определяем решение в точке $x = 0$. Затем используем в качестве «данных измерений» $z(t_j) = p(0,t_j)$, где t_j – дискретное время, для которого определено решение $p(x,t)$. Это время выбирается из временного слоя сетки, используемого в дальнейшем для разностного решения задачи. Система уравнений (8) решается с условиями (9)-(11).

Численный алгоритм нахождения χ и λ_v можно построить так: а) задаем некоторые начальные приближения $\overset{0}{\chi}$, $\overset{0}{\lambda}_v$ (полагаем $s = 0$); б) решаем систему (8) с условиями (9)-(11) определяя функции $\overset{s}{p}$, $\overset{s}{w}_1$, $\overset{s}{w}_2$; в) вычисляем (2) и решаем систему уравнений (5); г) пологаем $\chi = \overset{s+1}{\chi}$, $\lambda_v = \overset{s+1}{\lambda}_v$; д) повторяем этапы б), в), г) до тех пор, пока не будет достигнута необходимая точность.

В качестве критерия окончания итерационного процесса может быть использовано одно из неравенств

$$\left|\overset{s+1}{p} - \overset{s}{p}\right| < \varepsilon_1,\ \left|\overset{s+1}{q}_l - \overset{s}{q}_l\right| < \varepsilon_{2l},\ l = 1,2,\ \left|J(\overset{s+1}{\mathbf{q}}) - J(\overset{s}{\mathbf{q}})\right| < \varepsilon_3 \text{ или их совокупность.}$$

Сначала численно решим уравнение (1) с условиями (9) при известных значениях $p_0 = 10$ МПа, $v_0 = 1\cdot 10^{-5}$ м/с, $k = 1\cdot 10^{-12}$ м^2, $\mu = 1\cdot 10^{-7}$ МПа·с, $L = 100$ м, $\lambda_v = \lambda_v^T = 500$ с, $\chi = \chi^T = 0{,}005$ м^2/с и определяем решение в точке $x = 0$. Затем используем в качестве «данных измерений» $z(t_j) = p(0,t_j)$, где t_j – дискретное время. График $z(t)$ представлен на рис.1. Время t_j выбирается из временного слоя сетки, используемого в дальнейшем для разностного решения задачи. Величины $z(t_j)$ вычислялись в

точке $x=0$ для различных t_j. Система уравнений (8) решается разностным методом при условиях (9) - (11) (12)..

В области $D=\{0\le x\le L,\ 0\le t\le T\}$ вводим сетку $\omega_{h\tau}=\{(t_j,x_i);\ t_j=j\tau,\ x_i=ih,\ \tau=T/K,\ h=L/N,\ i=\overline{0,N},\ j=\overline{0,K}\}$, уравнения (8) на сетке $\omega_{h\tau}$ аппроксимируем неявной конечно-разностной схемой с точностью $O(\tau+h^2)$ (без обозначения номера итерацией над p, w_1, w_2)

$$\frac{p_i^{j+1}-p_i^{j-1}}{2\tau}+\overset{s}{\lambda}_v\frac{p_i^{j+1}-2p_i^j+p_i^{j-1}}{\tau^2}=\frac{\overset{s}{\chi}}{2}\left[\frac{p_{i-1}^{j+1}-2p_i^{j+1}+p_{i+1}^{j+1}}{h^2}+\right.$$

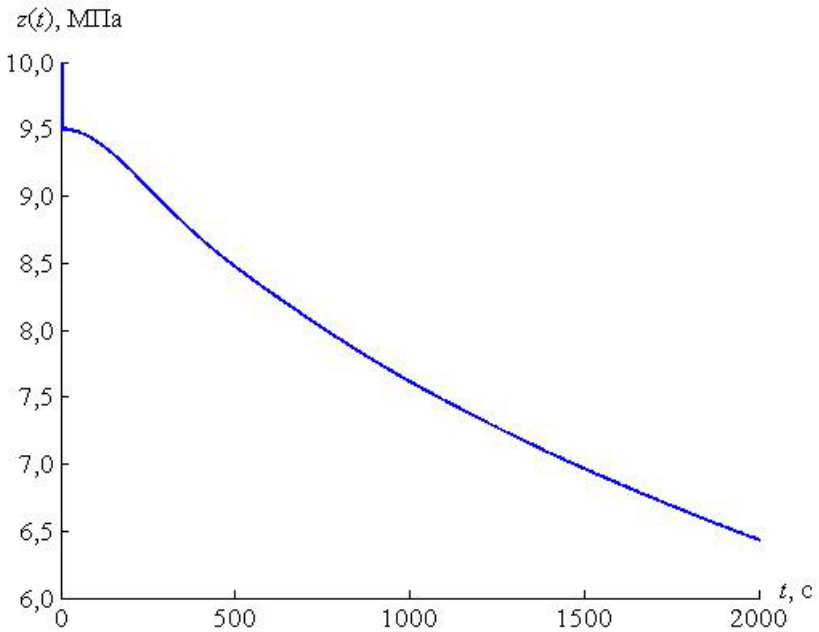
$$\left.+\frac{p_{i-1}^{j-1}-2p_i^{j-1}+p_{i+1}^{j-1}}{h^2}\right],$$

$$\frac{(w_1)_i^{j+1}-(w_1)_i^{j-1}}{2\tau}+\overset{s}{\lambda}_v\frac{(w_1)_i^{j+1}-2(w_1)_i^j+(w_1)_i^{j-1}}{\tau^2}=\frac{\overset{s}{\chi}}{2}\left[\frac{(w_1)_{i-1}^{j+1}-2(w_1)_i^{j+1}+(w_1)_{i+1}^{j+1}}{h^2}+\right.$$

$$\left.+\frac{(w_1)_{i-1}^{j-1}-2(w_1)_i^{j-1}+(w_1)_{i+1}^{j-1}}{h^2}\right]+\frac{1}{2}\left[\frac{p_{i-1}^{j+1}-2p_i^{j+1}+p_{i+1}^{j+1}}{h^2}+\frac{p_{i-1}^{j-1}-2p_i^{j-1}+p_{i+1}^{j-1}}{h^2}\right],$$

$$\frac{(w_2)_i^{j+1}-(w_2)_i^{j-1}}{2\tau}+\overset{s}{\lambda}_v\frac{(w_2)_i^{j+1}-2(w_2)_i^j+(w_2)_i^{j-1}}{\tau^2}+\frac{p_i^{j+1}-2p_i^j+p_i^{j-1}}{\tau^2}=$$

$$+\frac{1}{2}\left[\frac{(w_2)_{i-1}^{j+1}-2(w_2)_i^{j+1}+(w_2)_{i+1}^{j+1}}{h^2}+\frac{(w_2)_{i-1}^{j-1}-2(w_2)_i^{j-1}+(w_2)_{i+1}^{j-1}}{h^2}\right],$$



или

$$Ap_{i-1}^{j+1}-Cp_i^{j+1}+Bp_{j+1}^{j+1}=-P_i, \tag{12}$$

$$A(w_1)_{i-1}^{j+1} - C(w_1)_i^{j+1} + B(w_1)_{j+1}^{j+1} = -(W_1)_i, \tag{13}$$

$$A(w_2)_{i-1}^{j+1} - C(w_2)_i^{j+1} + B(w_2)_{j+1}^{j+1} = -(W_2)_i, \tag{14}$$

где

$$A = B = \frac{\overset{s}{\chi}}{2} r^2, \;\; C = 2A + \frac{\tau}{2} + \overset{s}{\lambda}_v,$$

$$P_i = \frac{\tau}{2} p_i^{j-1} + \overset{s}{\lambda}_v \left(2p_i^j - p_i^{j-1}\right) + \frac{\overset{s}{\chi}}{2} r^2 \left(p_{i-1}^{j-1} - 2p_i^{j-1} + p_{i+1}^{j-1}\right),$$

$$(W_1)_i = \frac{\tau}{2}(w_1)_i^{j-1} + \overset{s}{\lambda}_v \left(2(w_1)_i^j - (w_1)_i^{j-1}\right) + \frac{\overset{s}{\chi}}{2} r^2 \left((w_1)_{i-1}^{j-1} - 2(w_1)_i^{j-1} + (w_1)_{i+1}^{j-1}\right) +$$
$$+ r^2 \left(p_{i-1}^{j-1} - 2p_i^{j-1} + p_{i+1}^{j-1}\right),$$

$$(W_2)_i = \frac{\tau}{2}(w_2)_i^{j-1} + \overset{s}{\lambda}_v \left(2(w_2)_i^j - (w_2)_i^{j-1}\right) + \frac{\overset{s}{\chi}}{2} r^2 \left((w_2)_{i-1}^{j-1} - 2(w_2)_i^{j-1} + (w_2)_{i+1}^{j-1}\right) -$$
$$- \left(p_i^{j+1} - 2p_i^j + p_i^{j-1}\right),$$

Аппроксимируем начальные и граничные условия (9)-(11)

$$p_i^0 = p_0, \; \frac{p_i^1 - p_i^0}{\tau} = 0, \; v_0 = -\frac{k}{\mu} \frac{p_0^{j+1} - p_1^{j+1}}{h}, \; p_N^{j+1} = p_0, \tag{15}$$

$$(w_1)_i^0 = 0, \; \frac{(w_1)_i^1 - (w_1)_i^0}{\tau} = 0, \; -\frac{k}{\mu} \frac{(w_1)_0^{j+1} - (w_1)_1^{j+1}}{h} = 0, \; (w_1)_N^{j+1} = 0, \tag{16}$$

$$(w_2)_i^0 = 0, \; \frac{(w_2)_i^1 - (w_2)_i^0}{\tau} = 0, \; -\frac{k}{\mu} \frac{(w_2)_0^{j+1} - (w_2)_1^{j+1}}{h} = 0, \; (w_2)_N^{j+1} = 0, \tag{17}$$

Для решения (12)-(14) с условиями (15)-(17) используется метод прогонки

$$\alpha_{i+1} = \frac{B}{C - \alpha_i A}, \; \beta_{i+1} = \frac{A\beta_i + P_i}{C - \alpha_i A}, \; i = \overline{1, N-1}, \tag{18}$$

$$p_i^{j+1} = \alpha_{i+1} p_{i+1}^{j+1} + \beta_{i+1},, \; i = \overline{N-1, 0}. \tag{19}$$

$$p_0^{j+1} = \alpha_1 p_1^{j+1} + \beta_1 = p_1^{j+1} - v_0 \mu h \tau / k, \; \alpha_1 = 1, \; \beta_1 = -v_0 \mu h \tau / k, \tag{20}$$

$$\alpha_{i+1}^{(1)} = \frac{B}{C - \alpha_i^{(1)} A}, \; \beta_{i+1}^{(1)} = \frac{A\beta_i^{(1)} + (W_1)_i}{C - \alpha_i^{(1)} A}, \; i = \overline{1, N-1}, \tag{21}$$

$$(w_1)_i^{j+1} = \alpha_{i+1}^{(1)} (w_1)_{i+1}^{j+1} + \beta_{i+1}^{(1)}, \; i = \overline{N-1, 0}, \tag{22}$$

$$(w_1)_0^{j+1} = \alpha_1^{(1)} (w_1)_1^{j+1} + \beta_1^{(1)} = (w_1)_1^{j+1}, \; \alpha_1^{(1)} = 1, \; \beta_1^{(1)} = 0, \tag{23}$$

$$\alpha_{i+1}^{(2)} = \frac{B}{C - \alpha_i^{(2)} A}, \; \beta_{i+1}^{(2)} = \frac{A\beta_i^{(2)} + (W_2)_i}{C - \alpha_i^{(2)} A}, \; i = \overline{1, N-1}, \tag{24}$$

$$(w_2)_i^{j+1} = \alpha_{i+1}^{(1)} (w_2)_{i+1}^{j+1} + \beta_{i+1}^{(2)}, \; i = \overline{N-1, 0}, \tag{25}$$

$$(w_2)_0^{j+1} = \alpha_1^{(2)} (w_2)_1^{j+1} + \beta_1^{(2)} = (w_2)_1^{j+1}, \; \alpha_1^{(2)} = 1, \; \beta_1^{(2)} = 0, \tag{26}$$

Результаты расчетов по определению коэффициентов λ_v и χ методом первого порядка (решаем систему уравнений (5)) при различных нулевых приближениях $\overset{0}{\lambda}_v$ и $\overset{0}{\chi}$ представлены на рис. 2. Из них видно, что при различных нулевых приближениях $\overset{0}{\lambda}_v$ и $\overset{0}{\chi}$ коэффициенты λ_v и χ восстанавливаются практически за 3 - 5 итераций.

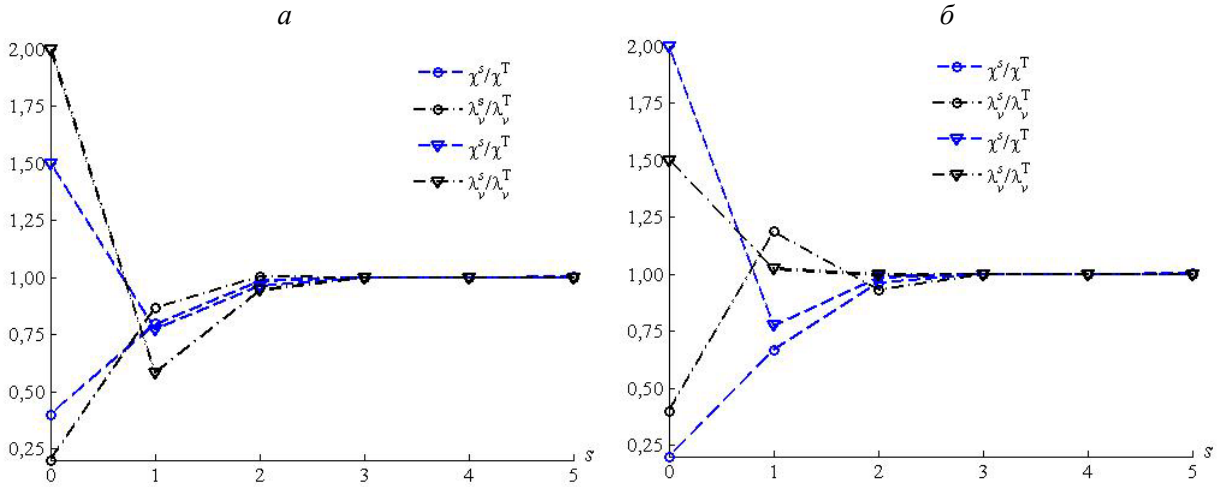


Рис. 2. Восстановление значений λ_v и χ методом первого порядка при различных начальных приближениях.

При значительном удалении начального приближения от точки равновесия λ_v и χ не приближаются к равновесным значениям (рис. 3*а*). Поэтому для решения данной задачи используем модифицированный метод второго порядка [5]. На каждом итерационном слое вместо функционала (2) используем функционал

$$J_M\left(\overset{s+1}{\mathbf{q}}\right) = J\left(\overset{s}{\mathbf{q}}\right) + \alpha\left(\overset{s+1}{\mathbf{q}} - \overset{s}{\mathbf{q}}\right)^2, \tag{27}$$

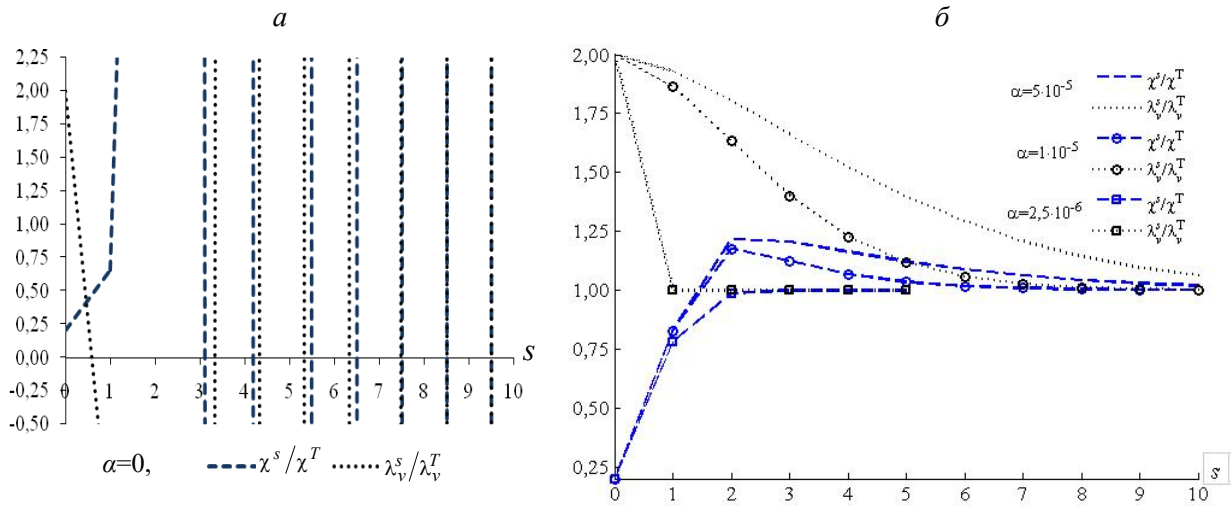


Рис. 3. Восстановление значений λ_v и χ при различных начальных приближениях α.

где α – параметр регуляризации. На рис. 3*б* показано приближение к определяемым коэффициентам в зависимости от величины α. Из них видно, что при достаточно малых

значениях α можно получить удовлетворительное восстановление коэффициентов λ_v и χ (рис. 3*б*).

При решении обратных задач центральным вопросом является исследование устойчивости решения по отношению к погрешностям исходных данных [8]. Обычно для обеспечения устойчивости применяются методы регуляризации [8]. Здесь для исследования устойчивости решений, полученных различными методами, проводились вычислительные эксперименты с возмущенными исходными данными. Погрешность в задании исходных данных моделировалась следующим образом $z^{\delta}(t) = z(t) + 2\delta(\sigma(t) - 0{,}5),\ t = t_j$, где $z^{\delta}(t)$ – возмущенные величины $z(t)$, δ – погрешность, $\sigma(t)$ – равномерно распределенные на $(0,\ 1)$ случайные величины. Результаты расчетов с возмущенными исходными данными представлены на рис. 4 (при $\delta = 0{,}5$ МПа). Из представленных данных видно, что регуляризующий параметр α существенно улучшает процесс восстановления коэффициентов λ_v и χ.

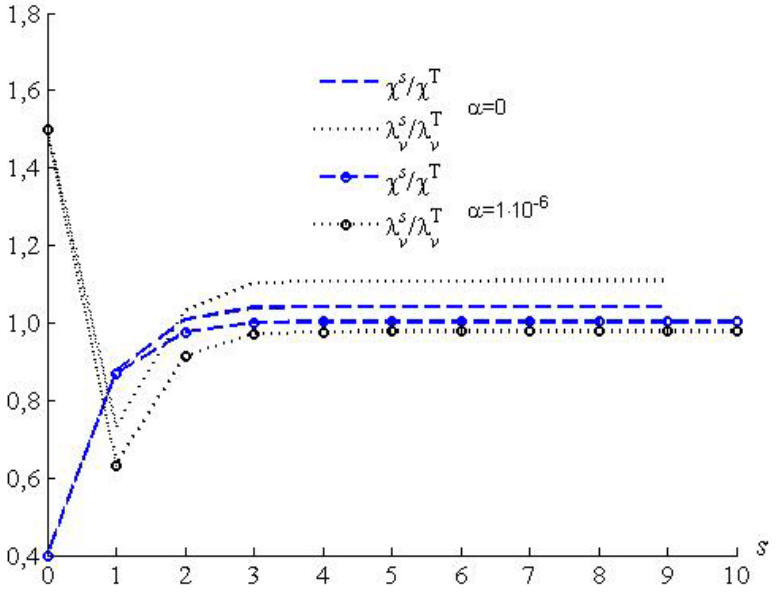


Рис. 4. Восстановление значений λ_v и χ с возмущенными исходными данными (при погрешности $\delta = 0{,}5$ МПа).

Литература

1. Баренблатт Г.И. и др. Неравновесные эффекты при фильтрации вязкоупругих жидкостей // Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа. 1973. №5. С. 76-83.
2. Алишаев М.Г. О нестационарной фильтрации с релаксацией давления // Тр. Московского обл. пед. ин-та им. Н.К.Крупской. «Гидромеханика». М., 1974. Вып. 111. С. 166-177.
3. Алишаев М.Г., Мирзаджанзаде А.Х. К учету явлений запаздывания в теории фильтрации // Изд. Вузов. Нефть и газ. 1975. №6. С. 71-74.
4. Молокович Ю.М. и др. Релаксационная фильтрация. Казань: КГУ, 1980. – 136 с.
5. Бабе Г.Д., Бондарев Э.А., Воеводин А.Ф., Каниболотский М.А. Идентификация моделей гидравлики. Новосибирск: Наука, 1980. – 161 с.
6. Prilepko A.I., Orlovsky D.G., Vasin I.A. Methods for solving inverse problems in mathematical physics. New York: Marcel Dekker, 2000. – 710 p.
7. Кабанихин С. И. Обратные и некорректные задачи. Учебник для студентов высших учебных заведений. — Новосибирск: Сибирское научное издательство, 2009. — 457 с.
8. Samarskii A.A., Vabishchevich P.N. Numerical methods for solving inverse problems of mathematical physics. Berlin: Walter de Gruyter, 2000. – 439 p.

9. Hao D. Methods for inverse heat conduction problems. – Peter Lang pub. Inc. 1998. – 249 p.
10. Beck J.V., Blackwell B., St. Clair C.R., Jr. Inverse Heat Conduction. I11-posed Problems. A Wiley-Interscience Publication, New York, 1985, 308 p.
11. Szisik M.N., Orlande H.R. Inverse heat transfer. Fundamentals and applications. New York: Taylor&Francis, 2000. – 331 p.
12. Самарский А.А. Теория разностных схем. – М.: Наука. 1983. – 616 с.

Xo‘jayorov B.X., Xoliyarov E.Ch., Haydarov O.Sh.

TESKARI MASALA YECHIMI ASOSIDA BOSIM O‘TKAZUVCHANLIK VA SIZISH TEZLIGI RELAKSATSIYA VAQTI KOEFFITSIYENTLARINI IDENTIFIKATSIYALASH

Maqolada g‘ovak muhitda relaksatsion sizishning koeffisiyentli teskari masalasi sonli yechilgan. Masala to‘g‘ri masala yechimi haqidagi qo‘shimcha axborotlardan foydalanib bosim o‘tkazuvchanlik va sizish tezligi relaksatsiya vaqtini aniqlashdan iborat. Masala yechimini topish uchun har xil identifikatsiya usullari qo‘llangan.

Kalit so‘zlar: P`ezo o`tkazuvchanlik, elaksatsiya, filtratsiya, identifikatsiya, teskari masala

Khuzhayorov B.Kh., Kholiyarov E.Ch., Haydarov O.Sh.

IDENTIFICATION OF PIEZOCONDUCTIVITY AND RELAXATION TIME OF FILTRATION VELOCITY COEFFICIENTS ON THE BASIS OF THE SOLUTION OF INVERS PROBLEMS

In this paper a problem of coefficient identification inverse problem is solved. The coefficient of piezoconductivity of the bed and the relaxation time of the filtration velocity are identified on the basis of additional information about solution of the direct problem. Various identification methods are applied to solve the problem.

Keywords: piezoconductivity, Relaxation, Filtration, Identification, Inverse problems

УДК: 536.7: 544.022.37

О ТЕРМОДИНАМИКЕ ДВУМЕРНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА С НЕПАРАБОЛИЧНЫЙ ДИСПЕРСИЕЙ

Г. Гулямов, П.Ж. Байматов, Б.Т. Абдулазизов, М.С.Тохиржонов
Наманганский государственный университет

Аннотация. В модели квантовой ямы бесконечной глубины изучены термодинамические плотности состояний, концентрации электронов в подзонах размерного квантования и энтропия газа в зависимости от температуры и полной двумерной концентрации электронов. Зона проводимости полупроводника описывается упрощенной моделью Кейна. Численным моделированием показано, что с ростом полной концентрации электронов термодинамическая плотность состояния при низких температурах меняется скачкообразно, а при высоких температурах скачки сглаживаются. Такое изменение плотности состояний своеобразно проявляется в термодинамических характеристиках газа. Полученные результаты применяются для интерпретации существующих экспериментальных данных.

Ключевые слова: квантовая яма, двумерный электронный газ, модель кейна, статистика подзон, энтропия.

Введение

В настоящее время большое число исследований посвящены к изучению двумерного электронного газа в присутствии магнитного поля [1-3]. Важно также изучение влияние других факторов как периодических потенциалов [4], анизотропия спектра [5], непараболичности зоны [6]. Результаты таких исследований играют важный рол для понимания природы двумерного электронного газа: структуры подзоны, статистику электронов в подзонах и.т.д.

В работе [7] проведен анализ плотность состояний (ПС) двумерного электронного газа в одиночной квантовой яме (КЯ) на базе узкозонных полупроводников InAs и InSb. Показано, что непараболичности зоны проводимости приводить к заметному изменению ПС двумерного электронного газа. Известно [8], что большинство экспериментально наблюдаемые термодинамические характеристики электронного газа (таких как энтропия, теплоемкость и.т.д.) непосредственно определяется ПС системы. Таким образом, наблюдаемые свойства двумерного электронного газа в узкозонных материалах в первую очередь определяется квантованием энергии электронов и непараболичностью зоны проводимости.

Данная работа посвящена к расчету термодинамической ПС, концентрации электронов в подзонах размерного квантования и энтропию газа как функции полной концентрации и температур с учетом непараболичности зоны проводимости полупроводника. Показано, что с ростом полной концентрации электронов термодинамическая ПС меняется скачкообразно и это приводит к своеобразному изменению подзонных концентраций и энтропий. Результаты сравнивается с экспериментальными данными на основе электронного газа в КЯ гетероструктур InAs/AlSb.

Основные уравнения

Рассмотрим КЯ шириной L, заключенная между барьерами бесконечной высоты. Энергия отсчитывается от дна зоны массивного полупроводника. Закон дисперсия электронов в зоне проводимости полагается непараболичным, и в простейшем случае описываем двухзонной моделью Кейна.

В приближение эффективной массы, решение уравнение Шредингера приводит к следующему дисперсию

$$E(1+\alpha\, E)=\frac{\hbar^2 k^2}{2m(0)}+\varepsilon_1 n^2, \qquad (1)$$

где $k^2=k_x^2+k_y^2$, $\varepsilon_1=\hbar^2\pi^2/2m(0)L^2$, $m(0)$ - эффективная масса электрона на дне зоны проводимости (в единице m_0), α - параметр непараболичности.

Полная концентрация и концентрация электронов в подзонах определяются соотношениями

$$n_s = \sum_{n=1} n_s^{(n)}, \quad n_s^{(n)} = N_0 \int_{\overline{E}}^{\infty} (1+2\alpha E) f(E) dE, \tag{2}$$

где $N_0 = m(0)/\pi\hbar^2$, $n_s^{(n)}$ - концентрация n-й подзоны, $\overline{E}_n$ - решение уравнение (1) при $k=0$, $f(E) = (\exp((E-\mu)/T)+1)^{-1}$ - функция распределения Ферми-Дирака. Уравнения (1) определяет концентрацию электронов в отдельных подзонах $n_s^{(i)}(n_s)$ в зависимости от температуры T и полной концентрации n_s.

Термодинамическая плотность состояний (ПС) определяется как $g_s = \partial n_s / \partial \mu$. Учитывая что $\partial f / \partial \mu = -\partial f / \partial E$, интегрируя по частям можно получить следующее выражение

$$g_s = N_0 \sum_{n=1} \left\{ (1+2\alpha \overline{E}_n) f(\overline{E}_n) - 2\alpha(\overline{E}_n - \mu) + 2\alpha T \ln\left(e^{\frac{\overline{E}_n - \mu}{T}} + 1 \right) \right\} \tag{3}$$

Термодинамический потенциал $\Omega_S(\mu, T)$ и энтропия S можно найти с помощью следующих соотношений

$$\Omega_S(\mu, T) = -TN_0 \sum_{n=1}^{\infty} \int_{\overline{E}_n}^{\infty} (1+2\alpha E) \ln\left(1 + e^{\frac{\mu - E}{T}} \right) dE \tag{4}$$

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega_S}{\partial T} \right)_{\mu} \tag{5}$$

Численные результаты и их обсуждения

С помощью соотношений (2-5) можно получит полезные информации о поведение двумерного электронного газа при изменении температур и полной концентрации электронов. Расчеты плотности состояний и энтропии проведем на примере полупроводника InAs. Используемые в расчетах зонные параметры полупроводника InAs приведены в таблице.

Зонные параметры InAs

	InAs
E_g, eV	0.42
$m(0)$, (m_0)	0.023
α, eV^{-1}	2.27
N_0, eV^{-1}cm^{-2}	0.95 Ч10^{13}

Так как, полная концентрация n_s, ПС g_s и энтропия S в уравнениях (2)(3) и (5) зависят от химического потенциала параметрически, то сразу можно построит их зависимости от концентрации $g_s(n_s)$, $S(n_s)$.

На рис.1 изображена зависимость ПС g_s от полной двумерной концентрации n_s при ширине КЯ L=18nm и различных значений температур T и параметра непараболичности α.

Как видно из графика температура существенно влияет на форму зависимости $g_s(n_s)$. При низких температурах уширение энергетических уровней слабо и ПС имеет резко ступенчатую форму. Низкая температура слабо влияет на энергетическую форму плотности состояний. Рост температуры приводит к сильному сглаживанию термодинамических плотностей состояний. Оно существенно меняет свою форму, ступенчатое изменение ПС значительно подавляется, что вместо ступеньки появляется плавно растущая гладкая кривая. Учет непараболичности зоны электронов приводит к тому, что при низких температурах внутри каждой минизоны ПС растет примерно линейно по сравнению с непараболическим приближением. Величины скачков также растет.

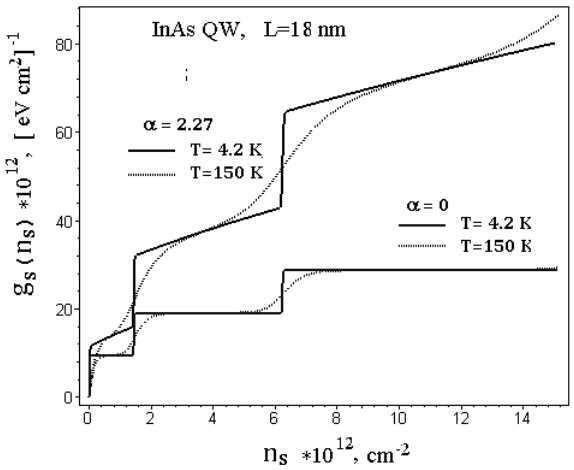


Рис.1. Изменение ПС двумерного электронного газа в зависимости от полной двумерной концентрации при двух значениях температур (T=4.2 и 150 K), в КЯ (InAs) с L=18 nm с учетом и без учета непараболичности зоны проводимости.

Поскольку, термодинамические величины - энтропия, теплоемкость и др. непосредственно связаны с ПС газа, то для этих величин также характерна скачкообразная зависимость от концентрации.

На рис.2 изображена изменение энтропии электронного газа в зависимости от полной двумерной концентрации при T=70 K, в КЯ (InAs) с L=18 nm с учетом (сплошная линия) и без учета непараболичности (точечная линия) зоны проводимости.

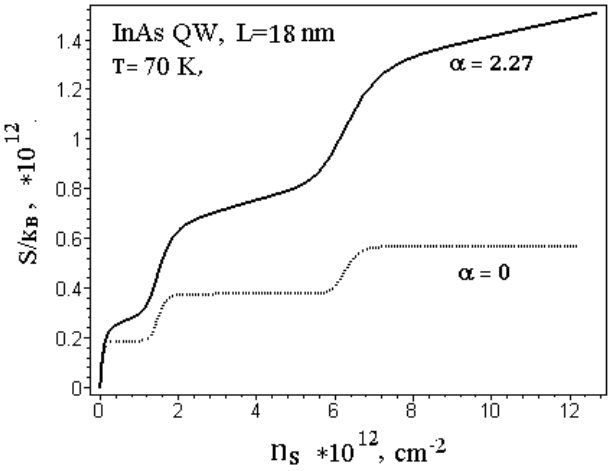


Рис.2. Изменение энтропии электронного газа в зависимости от полной двумерной концентрации при T=70 K, в КЯ (InAs) с L=18 nm с учетом (сплошная линия) и без учета (точечная линия) непараболичности зоны проводимости.

Из графика видно, что при расчетах термодинамических величин учет непараболичности электронной зоны существенна. Например, при концентрации $n_s \approx 5\cdot 10^{12}\,\mathrm{cm}^{-2}$, значения энтропии S/k_B в два раза больше по сравнению *α=0.*

Природа скачки в концентрационных зависимостях $g_s(n_s)$, $S(n_s)$ известно. Они обусловлены перекрытием различных минизон. С ростом концентрации, когда уровень Ферми пересекает дно очередной минизоны ПС резко возрастает [7].

Скачок в концентрационной зависимости $g_s(n_s)$ особенным образом проявляется также при заселении минизон. На рис.3 изображен заполнения подзон с номерами *i=1,2,3* в зависимости от полной двумерной концентрации n_s при T=4.2 K в КЯ (InAs) с L=15 и 18 nm рассчитанные из уравнении (2). Там же символами представлены концентрации электронов в

1, 2 и 3-й подзонах (квадраты, крестики, круги), определенные из фурье анализа осцилляций Шубникова—де-Гааза [9]. Экспериментальная ширина КЯ (InAs) равнялось L_{exp}=15 nm.

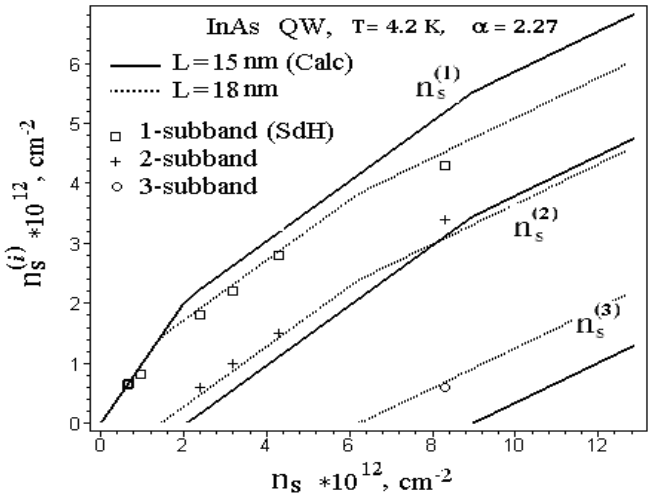


Рис.3. Заполнения подзон *i=1,2,3* в зависимости от полной двумерной концентрации при T=4.2 K, в КЯ (InAs) с L=15 и 18 nm при сравнении с экспериментальными данными [9].

С ростом общей концентрации сначала заполняется первая минизона, его концентрация продолжает расти линейно, пока не начинается заполнение второй минизоны. Когда начинается заполнения верхних минизон, в зависимостях нижних минизон происходит замедление - изломы. Эти изломы обусловлены скачкообразным ростом плотности состояний.

Из рис.3 кажется, что расчетная кривая с L=18 nm лучше совпадает с экспериментальными данными по сравнению кривой с L=15 nm. На самом деле, использованная в данной работе модель КЯ с V=∞ переоценивает энергию электрона. Наши оценки показывают, что если использовать более реальную значение для высоты потенциального барьера (скажем V ~ 1eV) то расчетная кривая с L=15 nm лучше совпадает с экспериментальными данными по сравнение кривой с L=18 nm.

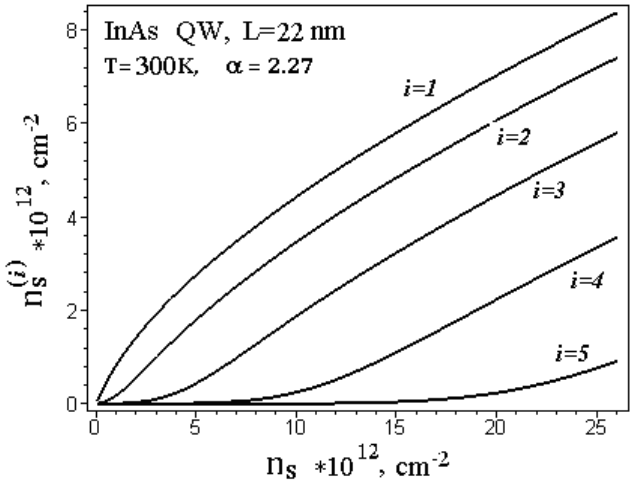


Рис.4. Заполнения подзон *i=1,2,3,4,5* в зависимости от полной двумерной концентрации при T=300 K, в КЯ (InAs) с L=22 nm.

Высокая температура и широкая КЯ способствует заполнению вышележащих подзон. На рис.4 представлен изменения концентрации электронов первых пяти минизон в зависимости от полной двумерной концентрации при T=300 K, в КЯ InAs с L=22 nm. В данном случае изломы, наблюдаемые при низких температур (см. рис.3) размыты из за термических уширении квантовых уровней.

Заключение

В данной работе численным моделированием изучены концентрация электронов в подзонах размерного квантования и энтропия двумерного электронного газа в зависимости от температуры и полной двумерной концентрации электронов. Для учета непараболичности зоны проводимости полупроводника в спектре (1) использован простой модель Кейна.

Мы показали, что скачкообразное изменение ПС с ростом концентрации (рис.1) проявляется и в термодинамических характеристиках на примере энтропии (рис.2). Установлен, что при расчетах термодинамических величин учет непараболичности электронной зоны существенна.

Мы представили также численные результаты зависимости концентрации электронов в минизонах от обшей двумерной концентрации (рис.3). Скачкообразное изменение ПС здесь проявляется в виде излома. Эти изломы явно видно в расчетных линиях рис.3, а эти линии объясняет экспериментальных данных [9]. Количество заполненных минизон увеличится при широких КЯ и высоких температурах (рис.4).

Работа выполнена в рамке проекта Государственной Научно-технической программы (Грант Ф2-ОТ-О-15494).

Литература

1. Zawadzki W., Thermodynamics of Two-dimensional Electron Gas in a Magnetic Field. Springer Series in Solid-State Sciences. **53**, 1984, 79-85 p.
2. Vagner D. Thermodynamics of Two-Dimensional Electron on Landau Levels. HIT Journal of Science and Engineering A, **3**, 2006. 102-152 p.
3. Ramos A.C.A., Farias G.A., Almeida N.S. Thermodynamics of a Quasi- two Dimensional Electron Gas: Effects of Magnetic Fields, Temperature and Finite Width. Physic E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures. **43**, 2011. 1878-1881 p.
4. Глейзер Н.В., Ермолаев А.М., Рашба Г.И., Соляник М.А. Теплоемкость двумерного электронного газа со сверхрешеткой, Вісник ХНУ, № 962, серія «Фізика», вип. 15, (2011), с.15-20.
5. Гохфельд В.М. О термодинамике квазидвумерного электронного газа, Физика низких температур, **31** (2005) 769-773.
6. Paitya N., Ghatak K.P. Quantization and Carrier Mass. Reviews in Theoretical Science Vol. 1, pp. 1–141, 2013, doi: 10.1166/rits.2013.1008, (www.aspbs.com/rits).
7. Gulyamov G., Baymatov P.J., Abdulazizov B.T. Effect of Temperature and Band Nonparabolicity on Density of States of Two Dimensional Electron gas. Journal of Applied Mathematics and Physics, 2016, **4**, 272-278, http://www.scirp.org/journal/jamp, http://dx.doi.org/10.4236/jamp.2016.42034.
8. Askerov B.M. Electron Transport Phenomena in Semiconductors. World Scientific, Singapore, 1994. 412 p.
9. Алешкин В.Я., Гавриленко В.И., Иконников А.В., Садофьев Ю.Г., Bird J.P., Johnson S.R., Zhang Y.H. Циклотронный резонанс в легированных и нелегированных гетероструктурах InAs/AlSb с квантовыми ямами. Физика и Техника Полупроводников, **39**, 71-75 (2005).

G. Gulyamov, P.J. Baymatov, B.T. Abdulazizov, M.S.Toxirjonov

NOPARABOLIK DISPERSIYALI IKKI O‘LCHOVLI ELEKTRON GAZ TERMODINAMIKASI HAQIDA

Cheksiz chuqur kvant o‘ra modelida ikki o‘lchamli elektron gazining termodinamik holatlar zichligi, fazoviy kvantlanishda hosil bo‘lgan minizonalardagi elektronlar konsentratsiyasi va entropiyasini temperatura hamda elektronlarni to‘la konsentratsiyasiga bog‘lanishi o‘rganilgan. Yarim o‘tkazgichning o‘tkazuvchanlik zonasi Keynning

G.Gulyamov, P.J.Baymatov, B.T. Abdulazizov, M.S.Tohirjonov

ON THE THERMODYNAMICS OF TWO DIMENSIONAL ELECTRON GAS WITH NON-PARABOLIC DISPERSION

In the model of the quantum well of infinite depth studied the thermodynamic density of states, electron density in the sub band and the entropy of the gas, depending on the temperature and the full two-dimensional electron density. Semiconductor conduction band describes a simplified model of Kane.

soddalashtirilgan modelida qaraladi. Sonli modellashtirish yordamida, elektronlarni to‘la konsentratsiyasini ortishi bilan termodinamik holatlar zichligini past temperaturalarda - sakrab o‘zgarishi, yuqori temperaturalarda esa silliq o‘zgarishi ko‘rsatilgan. Holatlar zichligini bunday o‘zgarishi gazning termodinamik xarakteristikalarida o‘ziga xos namoyon bo‘lar ekan. Olingan natijalar mavjud tajriba ma’lumotlarini tahlil qilishda foydalanilgan.

Kalit so‘zlar: kvant o‘ra, ikki o‘lchovli elektron gaz, keyn modeli, zonachalar statistikasi, entropiya.

Numerical simulation shows that with an increase in the total electron concentration thermodynamic density of states at low temperatures change abruptly and smoothed jumps at high temperatures. This change manifests itself in the peculiar thermodynamic characteristics. The results are used to interpretation existing experimental data.

Keywords: quantum well, two dimensional electron gases, kane model, sub bands statistics, entropy.

УДК: 534.26

АКУСТИЧЕСКИЙ ПРЕЦИЗИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ УПРУГИХ СВОЙСТВ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ

Ф.Р. Ахмеджанов[1], А.Ф. Болтабаев[1,2], Э.Н. Курталиев[1], Ш.А. Аликулов[1,2], О.И. Эшниязов[1]
[1]Самаркандский государственный университет, [2]Национальный университет Узбекистана
E-mail: farkhad2@gmail.com

Аннотация. Разработан модифицированный метод импульсной интерференции, для определения скорости продольных и поперечных акустических волн с большой точностью. Полученные экспериментально значения скорости акустических волн в сплаве САВ-1 использованы для определения упругих констант, характеризующих упругие свойства материалов. Проведено сравнение с чистым алюминием и сплавами АМГ-2, АМГ-6. Показано влияние примеси кремния на упругие константы алюминиевых сплавов.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, скорость акустической волны, метод импульсной интерференции, упругие константы, примесь кремния.

Введение

Под действием радиации в конструкционных материалах происходят структурные и фазовые превращения, которые существенно изменяют эксплуатационные показатели материалов и могут приводить к радиационному охрупчиванию, радиационной ползучести и радиационному распуханию. Интерес к явлению радиационного распухания и радиационной ползучести конструкционных материалов, работающих в полях ионизирующих излучений, обусловлен опасностью его последствий, связанных с изменением механических свойств этих материалов. Возникновение и развитие в материалах радиационной пористости, сопровождающейся распуханием материала, может приводить к нестабильности конструкций и снижать надежность их работы [1, 2].

Следует отметить, что проведение испытания облученных конструкционных материалов, особенно при высоких температурах, является трудоемкой задачей. Так, для оценки состояния и определения механических характеристик материала корпуса ядерного реактора, находящегося в эксплуатации, используют образцы-свидетели, установленные в активной зоне реактора. Также вырезают образцы-темплеты непосредственно из материала корпуса для определения прочностных характеристик. Данные полученные такими способами не всегда достоверно отражают реальное состояние материала корпуса, и, как правило, имеет оценочный характер [2].

В связи с этим количественная характеристика поврежденности конструкционного материала, применение ее для оценки его текущего состояния и возможность прогнозирования поведения конструкции на ближайший период эксплуатации является актуальной задачей. В силу близости природы и взаимосвязи упругих характеристик конструкционных материалов и упругих волн акустические методы контроля могут быть весьма эффективны, поскольку позволяют получить информацию как о макродефектах, так и о процессах, протекающих на микроуровне.

Наиболее перспективными методами неразрушающего контроля конструкционных материалов являются акустические импульсные методы, которые позволяют получить информацию о динамике протекающих процессов, модификации структуры и фазового состояния облученной среды [3]. С помощью акустических волн можно решать задачи, связанные с определением характеристик ответственных конструкционных материалов, используемых в авиационной промышленности и ядерной энергетике, обеспечивая наблюдение контролируемых параметров в динамическом режиме.

Отметим также, что необходимость в справочных данных о величине скорости волн деформации и упругих свойствах кристаллических и поликристаллических веществ непрерывно возрастает. Эти характеристики используются для определения важных для многих научных и прикладных задач параметров, таких как модули Юнга и сдвига, коэффициент Пуассона, а также зависимости этих параметров от температуры [4].

С этой целью нами разработан акустический метод неразрушающего контроля диэлектрических и металлических конструкционных материалов с использованием ультразвуковой измерительной системы в диапазоне частот акустических волн 10–30 МГц. Волны с такими частотами облегчают решение задачи, обеспечивая наблюдение динамики повреждения, контроль параметров материалов, определение степени радиационного распухания.

В настоящей работе описывается разработанная методика и представлены результаты исследования с помощью нее скорости распространения акустических волн в авиалях – алюминиевых сплавах с примесями магния и кремния, которые широко применяются во многих отраслях машиностроения, включая авиастроение и реакторостроение [1]. Один из таких сплавов САВ-1 получил широкое применение в атомной промышленности. Его используют в качестве конструкционного материала для изготовления защитных оболочек ТВЭЛ в водоохлаждаемых реакторах типа МР, ИРТ, ВВР-М, ВВР-Ц, МИР и др. [2].

Экспериментальная часть

Для определения скорости акустических волн в конструкционных материалах разработана измерительная система, в которой метод «импульсной интерференции» Вильямса–Лэмба [5] был модифицирован за счет наложения двух серий высокочастотных упругих импульсов, возбуждаемых двумя зондирующими радиоимпульсами. Схема этой системы, позволяющей проводить акустические исследования в диапазоне 10–50 МГц, приведена на рис. 1. Видно, что две серии зондирующих радиоимпульсов формируются с помощью высокочастотного генератора непрерывных электромагнитных колебаний и строб-усилителя, на который подаются импульсы от двух генераторов импульсных сигналов. Эти генераторы работают синхронно с генератором задержки, но последовательности радиоимпульсов, запускаемые ими, можно сдвигать по времени друг относительно друга.

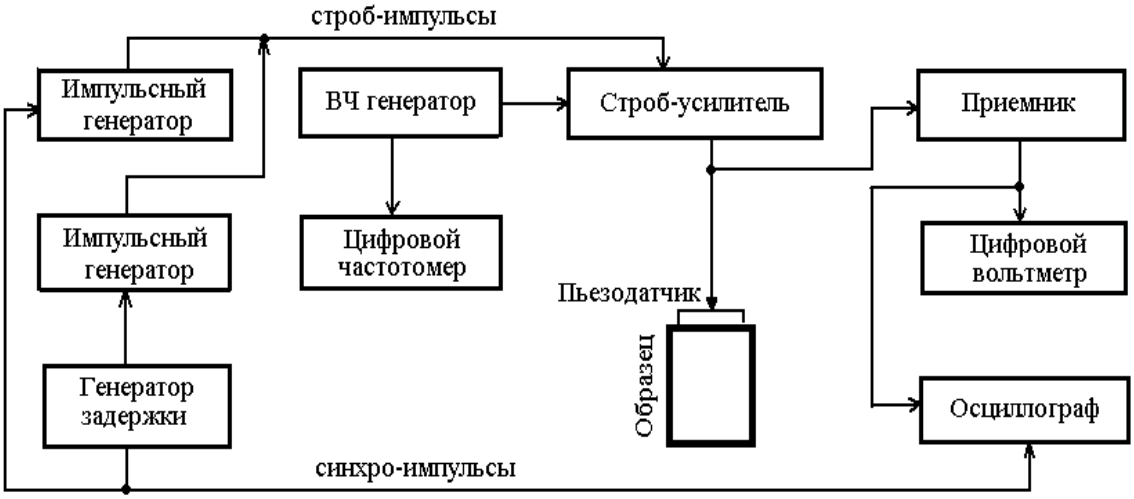


Рис. 1. Блок-схема акустической измерительной системы.

В схеме используются высокочастотный генератор, строб–усилитель, приемник и система дискретной задержки с минимальным шагом 0.01 мкс, обеспечиваемая двумя генераторами импульсных сигналов и цифровым генератором задержки. Формирование зондирующего радиоимпульса с крутым передним фронтом осуществляется трехкаскадным строб–усилителем, построенным на пентодах 6Ж9П. В качестве приемника применяется промышленный резонансный усилитель с регулируемым коэффициентом усиления. Амплитудный детектор в составе усилителя, позволяет измерять амплитуду импульсов с помощью цифрового импульсного вольтметра. Продольные и поперечные акустические волны возбуждались и принимались кварцевыми пьезопреобразователями, соответственно X и Y–среза, имеющими резонансную частоту ~10 МГц. Акустический контакт пьезоэлектрического преобразователя с образцом сплава осуществлялся через тонкий слой эпоксидной смолы.

Интервал времени задержки между первой и второй сериями радиоимпульсов, следующими друг за другом, выбирается таким, чтобы первое отражение из второй серии отраженных акустических импульсов накладывалось на второе отражение первой серии отраженных акустических импульсов (рис. 2). При таком условии суммарная амплитуда наложенных импульсов зависит от разности фаз между заполняющими эти импульсы колебаниями. Указанную разность фаз можно изменять в небольших пределах регулируя частоту высокочастотного генератора.

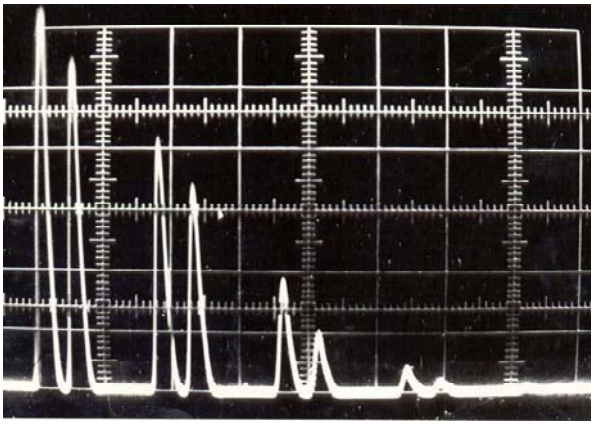


Рис.2. Осциллограмма двух серий эхо-импульсов в методе Мак-Скимина.

В процессе изменения частоты генератора непрерывных колебаний, наблюдается ряд интерференционных нулей или максимумов амплитуды сигнала, положение которых на частотной шкале зависит от длины исследуемого образца и величины скорости акустической волны в нем.

Регистрируя с помощью цифрового частотомера последовательные значения частоты, при которых амплитуда результирующего импульса проходит через минимумы, можно определить скорость акустической волны из соотношения [5]:

$$V=2L\cdot\Delta\nu, \qquad (1)$$

где L – длина образца, $\Delta\nu$ – разность двух соседних частот высокочастотного генератора, соответствующих противофазной интерференции.

Указанная разность определялась по показаниям цифрового вольтметра с абсолютной точностью ±10 Гц. Точность определения скорости акустической волны ограничивалась точностью измерения длины образца и составляла ~0,01%.

Результаты эксперимента и обсуждение

Образцы сплава САВ-1 имели цилиндрическую форму, диаметром 8 мм и длиной 20 мм. Плотность сплава определялась по измерениям массы и объема образцов с погрешностью 0,1%. Для определения элементного состава сплава использовался рентгеновский микроанализатор «Jeol» JSM 5910 IV (Япония) [6]. Согласно рентгенографическому анализу

образцы САВ-1 имели в своем составе в mass.%: Mg — 0.7−0.9, Si — 1.2−2.1. Плотность сплава САВ-1 оказалась равной 2.69 г/см^3.

Полученные экспериментально значения плотности и скорости акустических волн (продольных V_L и поперечных V_S) были использованы для полного набора упругих модулей – модуля Юнга E, модуля сдвига G, адиабатического модуля объемной упругости B и компонент тензора упругости c_{11}, c_{12}, c_{44} из соотношений [5]:

$$c_{11} = \rho V_L^2 \tag{2}$$

$$c_{44} = \mu = G = \rho V_S^2 \tag{3}$$

$$c_{12} = \lambda = \rho V_L^2 - 2\rho V_S^2 \tag{4}$$

$$E = \rho V_L^2 \frac{(1+\sigma)(1-2\sigma)}{1-\sigma} \tag{5}$$

$$B = \rho V_L^2 - \frac{4}{3}\rho V_S^2 \tag{6}$$

где с – плотность материала, λ и μ - константы Ламэ, σ – коэффициент Пуассона.

$$\sigma = \frac{0.5V_L^2 - V_S^2}{V_L^2 - V_S^2} \tag{7}$$

Выражения (2–7) позволяют рассчитать в изотропных твердых телах все упругие модули и коэффициент Пуассона по результатам экспериментально измеренных величин скоростей объемных акустических волн.

Наиболее надежные данные по упругим константам алюминия имеются в работе [1] для монокристаллов алюминия. Известно, что частота тепловых колебаний решетки и скорость волн деформации имеют одинаковое значение для монокристаллов и поликристаллических материалов с произвольной ориентацией отдельных монокристаллических зерен. Поэтому используются следующие соотношения между коэффициентами упругости поликристаллических веществ и монокристаллов с кубическими решетками [4]:

$$c_{11} = \frac{3}{5}c_{11}^{'} + \frac{2}{5}\left(c_{12}^{'} + 2c_{44}^{'}\right) \tag{8}$$

$$c_{44} = \frac{3}{5}c_{44}^{'} + \frac{1}{5}\left(c_{11}^{'} - c_{12}^{'}\right) \tag{9}$$

Где c_{11}', c_{12}', c_{44}' - постоянные упругости монокристаллов алюминия.

Результаты эксперимента и расчета для сплава САВ-1 приведены в таблице 1, вместе с рассчитанными данными для чистого поликристаллического алюминия и для сплавов АМГ-2 [6] и АМГ-6 [7].

Таблица 1.

Упругие модули алюминиевых сплавов и чистого алюминия в единицах 10^{10} Н/м^2.

Материал	ρ, 10^3 кг м$^{-3}$	c_{11}	c_{44}=μ	*B*	*E*
Al	2.70	11.20	2.60	7.73	7.01
АМГ-2	2.68	10.17	2.44	7.3	7.15
АМГ-6	2.64	10.55	2.59	6.92	7.04
САВ-1	2.69	10.51	2,62	7.02	6,99

Из таблицы 1 видно, что в рассмотренных алюминиевых сплавах модуль Юнга E практически не изменяется. В то же время проявляется влияние примесей на упругие модули c_{11} c_{44} и B, характеризующие, соответственно, продольную, сдвиговую и объемную деформации. В работе [6] было показано, что в алюминиевых сплавах системы Al–Mg–Si под действием нейтронного излучения концентрация атомов кремния увеличивается. В результате изменяются физические свойства сплава, в частности в сплаве САВ-1 сильно увеличивается удельное сопротивление [8]. В связи с этим представляет интерес проследить зависимость упругих постоянных в этих алюминиевых сплавах от концентрации кремния в их составе.

На рисунке 3 приведены зависимости упругих коэффициентов c_{11} c_{44} и B от концентрации кремния в их составе, построенные по результатам наших исследований и данных других авторов для чистого алюминия [1] и сплава АМГ-6 [7].

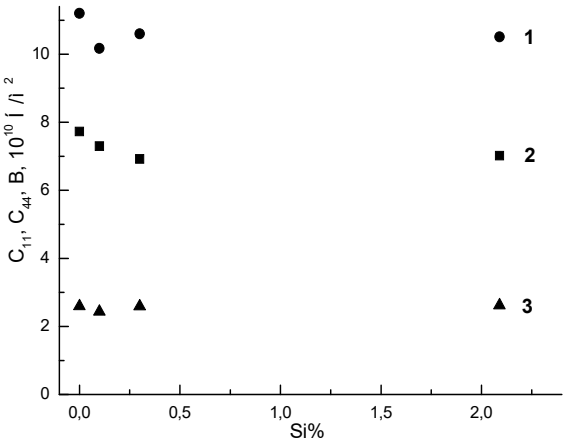


Рис 3. Зависимость упругих коэффициентов c_{11} (1), c_{44} (3) и B(2) для чистого алюминия и сплавов САВ-1, АМГ-2, и АМГ-6 от концентрации кремния в их составе.

Из рисунка 3 видно, что в рассмотренных алюминиевых сплавах для упругих констант c_{11} и c_{44}, имеется минимум при малой концентрации кремния (0.1%). В то же время модуль объемной упругости B с увеличением концентрации кремния монотонно уменьшается. Это легко объясняется тем, что примесные атомы кремния внедряются в междоузлия кристаллической решетки [8], и делают ее менее сжимаемой. Однако при этом параметр решетки увеличивается, и упругие силы центрального взаимодействия и сдвига между атомами должны уменьшиться, что и наблюдается при малой концентрации кремния. Для выяснения механизма последующего увеличения констант c_{11} c_{44} с ростом концентрации кремния необходимы дополнительные исследования на образцах сплавов, облученных большими дозами нейтронов.

Таким образом, разработанный нами акустический метод определения упругих модулей материалов позволил выявить изменения упругих свойств деформируемых алюминиевых сплавов, вызванные примесными атомами внедрения магния и кремния. В дальнейших исследованиях данный метод может быть эффективно применен для выявления изменения упругих свойств большого класса конструкционных материалов, включая диэлектрики и металлические сплавы под действием радиационного излучения.

Литература

1. Алюминиевые сплавы (свойства, обработка, применение) // Справочник под ред. Нильсена Х. –Москва.: Металлургия, –1979 г. –679 с.
2. Конструкционные материалы // Справочник. Под ред. Арзамасова Б.Н. –М.: Машиностроение, –1990. –688 с.
3. Капранов Б.И., Коротков М.М. Акустические методы контроля и диагностики. –Томск: ТПУ. –2008. –186 с.
4. Леонтьев К Л. О связи упругостных и тепловых свойств веществ // Акустический журнал. –1981. –Т. 47. №4. –С. 554-561.
5. Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. М.: Мир. 1972.– 307 с.
6. Alikulov Sh.A., Akhmedzhanov F.R., Baytelesov S.A., Boltabaev A.F., Kungurov F.R., Rakhimov E.T., Salikhbaev U.S. High-Temperature Electric and Thermal Conductivity of the Aluminum Alloys SAV-1 and AMG-2 // Atomic Energy. –2015, –V.117. –P. 334-339.

7. Волков А.Д., Кокшайский А.И., Коробов А.И., Прохоров В.М. Коэффициенты упругости второго и третьего порядков в поликристаллическом сплаве алюминия марки АМГ-6 // Акустический журнал. 2015. –Т. 61. №6. –С. 665-591.
8. Аликулов Ш.А., Ахмеджанов Ф.Р., Байтелесов С.А., Болтабаев А.Ф., Рахимов Э.Т., Салихбаев У.С. Действие нейтронного излучения на структуру и электропроводность алюминиевого сплава САВ-1. // Узбекский физический журнал. 2015. –Т.17, №4. –С. 248-253.

F.R.Axmedjanov, A.F.Boltabayev, E.N.Kurtaliyev, Sh.A.Alikulov, O.I.Eshniyazov

YADRO REAKTORLARNING KONSTRUTSION MATERIALLARIDA ELASTIK XOSSALARNI ANIQLOVCHI AKUSTIK PRETSIZION METODI

Yuqori aniqligi bilan boylama va ko‘ndalang akustik to‘lqinlarning tezligini o‘lchash uchun yangi impulsli interferentsion metodi yaratildi. SAV-1 qotishmada o‘lchab olingan akustik to‘lqinlarning tezliklaridan foydalanib materiallarning elastik xossalarni xarakterlovchi elastik doimlari aniqlandi. Natijalar toza alyuminiy va AMG-2 hamda AMG-6 qotishmalari bilan solishtirib ko‘rildi. Alyuminiy qotishmalarining elastik doimlariga kremniy aralashmaning ta’siri ko‘rsatilgan.

Kalit so‘zlar: alyuminiy qotishmalari, akustik to‘lqinlarning tezligi, impuls interferentsion metodi, elastik doimlari, kremniy aralashmasi.

F.R. Akhmedzhanov, A.F.Boltabaev, E.N. Kurtaliev, Sh.A.Alikulov, O.I.Eshniyazov

ACOUSTICAL PRECISION METHOD FOR DETERMINATION OF ELASTIC PROPERTIES OF STRUCTURAL MATERIALS OF NUCLEAR REACTORS

Modified pulse interferential method has been developed for determination of velocity of longitudinal and transverse acoustic waves with high accuracy. The obtained experimental values of acoustic wave’s velocity in SAV-1 alloy were used for determination of elastic constants which characterized the elastic properties of materials. The results have been compared with those for pure aluminum and AMG-2 and AMG-6 alloys. It is shown that in the aluminum alloys the elastic constants are changed under influence of silicon impurity.

Keywords: aluminum alloys, acoustic wave’s velocity, pulse interferential method, elastic constants, silicon impurity.

УДК 539.16.04

СУММАРНАЯ АЛЬФА И БЕТА АКТИВНОСТЬ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ В ТАШКЕНТСКОМ РЕГИОНЕ УЗБЕКИСТАНА

[1]А.А.Сафаров, [2]М.И.Салимов, [2]Т.М.Усманов, [1]С.Гиёсиддинов, [1]О.Эсонмуродов, [1]Ш.Журакулов, [1]А.Н.Сафаров, [1]Ш.Х.Хушмуродов, [1]У.Тухтаев

[1]Самаркандский государственный университет,
[2]Центр радиационной безопасности МЧС Узбекистана

Аннотация. В работе представлены результаты оценки радиационной безопасности питьевой воды в Ташкентском регионе Узбекистана по показателям суммарной удельной альфа- и бета- активности водных проб. Для измерений использовались радиометры на основе ZnS (альфа- активность) и пластического сцинтиллятора (бета- активность). Расширение географии исследований на территории Узбекистана позволит сформировать первичную базу данных по показателям радиационной безопасности питьевой воды.

Ключевые слова: изотоп, вода, бета-активность, альфа-активность, уран, торий, радий, пластический сцинтиллятор, спектр, фотопик, активность.

Качество воды является важным, влияющим на здоровье человека, экологическим фактором в связи с ее ежедневным потреблением и способностью переноса загрязнений. В соответствии с [1], питьевая вода рассматривается как существенный источник естественного радиационного облучения человека. Естественная радиоактивность природных вод обусловлена, прежде всего, присутствием радона-222, радона-220 (торона), радия-226, радия-228, радия-224, урана-234, урана-238, калия-40, полония-210, свинца-210; техногенного – стронция-90 и цезия-137. Концентрации ЕРН в воде изменяются в очень широких пределах и

главным образом зависят от радионуклидного состава скальных пород и почвы, с которыми контактирует вода.

Детальный радионуклидный анализ питьевой воды для рутинного мониторинга требует применения сложных и длительных радиохимических методик и, в связи с этим, ВОЗ рекомендует подход, основанный на скрининге питьевой воды в отношении общих уровней радиоактивности альфа- и бета- излучения [2]. Суммарная альфа-активность определяется как общая активность всех альфа излучающих нуклидов, за исключением радона. Суммарная бета-активность - общая активность всех бета излучающих нуклидов, за исключением трития, углерода-14 и некоторых других "чистых" бета излучающих нуклидов.

В соответствии с рекомендациями ВОЗ, основным критерием радиационной безопасности питьевой воды является ограничение дозовой нагрузки на население на уровне 0,1 мЗв/год при среднем потреблении воды 730 л/год.

Для практических целей руководством ВОЗ от 1993 года для питьевой воды рекомендованы ограничения по суммарной альфа- активности 0,1 Бк/л и суммарной бета-активности - 1Бк/л [3]. Европейской Комиссией в 1998 году были установлены аналогичные требования и, при этом, странам ЕС было рекомендовано прейти на эти стандарты не позднее 2003 года [4]. В Узбекистане такие же нормативы регламентируются СанПиН № 0283-10 "Гигиенические требования к безопасности пищевой продукции" [5].

В 2003 году ВОЗ на основе новых научных данных обобщенных в документах UNSCEAR пересмотрело рекомендуемые уровни для суммарной альфа и бета активности воды и установила их на уровне 0,5 Бк/л и 1 Бк/л соответственно.

Анализ уровня суммарной альфа- активности питьевой воды более 5 тысяч водозаборов на территории России показал, что в 70% подземных водозаборов фиксировалось превышение уровня в 0,1 Бк/л [6]. В связи с этим в СанПиН 2.6.1.2523_09 «Нормы радиационной безопасности (НРБ_99/2009)», вступивших в действие с 1 сентября 2009 г. установлен новый норматив по суммарной альфа- активности питьевой воды на уровне 0,2 Бк/л. Внесенные изменения существенно снизили потребность в проведении дорогостоящих и длительных радиохимических методов анализа радионуклидного состава проб воды.

Информация об уровнях суммарной альфа- и бета- активности воды на территории Узбекистана в основном представлена данными по зонам бывших урановых разработок и в связи с этим набор статистически значимого объема данных по радиационной безопасности питьевой воды представляется весьма актуальной задачей.

В настоящей работе представлены полученные нами данные по суммарной альфа- и бета- активности питьевой воды в Ташкентском регионе Узбекистана.

Материалы и методы

Пробоотбор и пробоподготовка.

Отбор проб питьевой воды осуществлялся в 7 точках отбора в г. Ташкенте и 30 точках отбора Ташкентской области при содействии районных подразделений ЦГСЭН. Пробы отбирались в пластиковые емкости с объемом 1,5 л. Консервация проб осуществлялась концентрированной азотной кислотой из расчета 10 $см^3$ на 1 л воды. Законсервированные пробы доставлялись в лабораторию и хранились в холодильнике при температуре 4±2°С.

Подготовка счетных образцов для измерения суммарной удельной альфа- и бета-активности проводилась следующим образом.

Проба воды объемом 1 л. упаривалась в выпарительной емкости с фторопластовым покрытием на электрической плитке до объема примерно 30-50 $см^3$ (без доведения упариваемого раствора до кипения). В выпарительную емкость добавлялось 20 $см^3$ перекиси водорода. Полученный концентрат и раствор азотной кислоты (10 $см^3$), которым омывались стенки выпарительной емкости, переливались в предварительно взвешенную пустую фторопластовую выпарительную чашку. Чашка с полученным раствором помещалась в вытяжной шкаф под инфракрасную лампу и раствор упаривался досуха. После охлаждения выпарительной чашки с сухим остатком она взвешивалась для определения массы сухого остатка.

Пустые измерительные чашки высушивались, маркировались и затем помещались в радиометр для измерения фона альфа- и бета-каналов.

При помощи полиэтиленовой пипетки к сухому остатку в выпарительную чашку доливалось 5-10 капель (0,2-0,5 см^3) дистиллированной воды или этилового спирта. Образовавшаяся суспензия перемешивалась и переносилась в предварительно взвешенную измерительную чашку, равномерно распределялась по дну измерительной чашки и упаривалась под инфракрасной лампой досуха (не допуская кипения). После охлаждения чашки с сухим остатком она взвешивалась, что позволило определить массу сухого остатка и коэффициент концентрирования пробы, необходимый для расчета активности.

Оборудование, калибровка, измерение и обработка данных.

Измерения суммарной альфа- активности водных проб проводились с помощью Альфа-бета-радиометра РКБА-01 НТЦ РАДЭК (Санкт-Петербург, Россия) с чувствительностью регистрации в альфа- канале по стандартному источнику типа 3П9 не менее 0,3имп/с·Бк. Средняя скорость счета фоновых импульсов в альфа- канале не более 0,005 имп./с.

При измерении суммарной бета- активности водных проб использовался Бета спектрометр-радиометр МКГБ-01 “РАДЭК” с чувствительностью регистрации в бета- канале по стандартному источнику типа 3СО не менее 0,3 имп/с·Бк, со средней скоростью счета фоновых импульсов в бета- канале не более 1,5 имп/с.

Альфа-радиометр калибровался с использованием образцового раствора радионуклида ^{241}Am с удельной активностью (10-1000) Бк/г и погрешностью не более 5%. Для калибровки бета-радиометра использовался реактив K2SO4 (радионуклид ^{40}K) марки “ХЧ” по ГОСТ 4145-74 с удельной активностью 13,73 Бк/г.

Измерения проводились по аттестованной методике НТЦ РАДЭК "Методика измерений суммарной объемной (удельной) активности альфа - излучающих и бета - излучающих радионуклидов в питьевой воде, воде водоисточников и природных водах с помощью альфа-бета радиометра" (аттестат № 235/210-(01.00250-2008)-2011 от 08 декабря 2011 г. ВНИИМ им. Менделеева, Санкт-Петербург). Диапазон измерений суммарной объемной (удельной) активности альфа- излучающих радионуклидов от 0,05 до 400 Бк/л (Бк/кг) и измерений суммарной объемной (удельной) активности бета- излучающих радионуклидов от 0,2 до 400 Бк/л (Бк/кг). Положения методики соответствуют требованиям стандартов ISO [7-11].

Минимальная продолжительность измерения фона с подставкой составляла 4000 с.

Продолжительность измерения водных проб 240 минут.

Набор и обработка данных проводилась с помощью программного обеспечения ASW НТЦ РАДЭК. Ошибки измерений приводятся на уровне достоверности 0,95.

Результаты измерений

В таблицах 1 и 2 приведены значения суммарной альфа- и бета- активности водных проб отобранных в Ташкентском регионе Узбекистана. Ошибки измерений представлены в абсолютном виде. Значения, приведенные со значком "<" соответствуют чувствительности радиометров для данного времени измерений.

Таблица 1

Суммарная альфа- и бета-активность проб воды из г. Ташкента.

№	Место отбора проб питьевой воды	Дата измерения	СУА	
			альфа	бета
1	Юнусабадский р-н, 2-квартал.	28.09.2015	< 0,05	< 0,10
2	М.Улугбекский р-н, рядом с Паркентским рынком.	29.09.2015	< 0,05	< 0,11
3	Алмазарский р-н, Каракамыш 1-2.	30.09.2015	< 0,05	< 0,11
4	Алмазарский р-н, студенческий городок.	05.10.2015	< 0,05	< 0,10
5	Бектемирский р-н, ул.Мажнунтол.	30.09.2015	< 0,05	< 0,18
6	Шайхатахурский р-н, рынок Чорсу.	08.10.2015	< 0,05	< 0,10
7	Чиланзарский р-н, 9-квартал.	06.10.2015	< 0,05	< 0,11

Таблица 2

Суммарная альфа- и бета-активность проб воды из Ташкентской области

№	Место отбора проб питьевой Воды	Дата анализа	СУА	
			альфа	бета
1	Город Бука, коммунальная сеть.	03-04.07.15	0,45 ± 0,23	0,38 ± 0,19
2	Город Бука, коммунальная сеть.	29-30.08.15	< 0,1	0,40 ± 0,20
3	Янгиюльский р-н, "Мустакиллик" МФЙ, коммунальная сеть.	03-04.07.15	0,074 ± 0,037	0,133 ± 0,066
4	Юкори Чирчикский р-н, с. Янгибо-зор, водозабор "Али Саид".	03-06.07.15	0,164 ± 0,082	< 0,09
5	Юкори Чирчикский р-н, с. Янгибо-зор, коммунальная сеть.	03-06.07.15	< 0,07	0,25 ± 0,13
6	Паркентский р-н, водохранилище "Обикон".	06-07.07.15	< 0,05	< 0,05
7	Урта Чирчикский р-н, г. Тойтепа, «Центральная водораспределитель-ная станция №1».	07-08.07.15	< 0,1	0,22 ± 0,11
8	Урта Чирчикский р-н, г. Тойтепа, коммунальная сеть.	07-08.07.15	< 0,1	0,10 ± 0,05
9	Бустонликский р-н, Бакачул, коммунальная сеть.	08-09.07.15	< 0,05	< 0,08
10	Ангренский р-н, пос. Красногорск, артезианская скважина.	09-11.07.15	< 0,08	0,108 ± 0,054
11	Ангренский р-н, пос. Красногорск, коммунальная сеть.	09-11.07.15	0,290 ± 0,145	0,330 ± 0,165
12	Ангренский р-н, Ахангаранское водохранилище.	18-20.07.15	< 0,05	< 0,05
13	Город Ангрен, коммунальная сеть.	18-20.07.15	0,52 ± 0,26	0,80 ± 0,40
14	Чирчикский р-н, канал Боз-су.	11-12.07.15	< 0,05	< 0,05
15	Город Чирчик, коммунальная сеть.	11-12.07.15	< 0,05	0,154 ± 0,077
16	Чирчикский р-н, канал Боз-су.	12-13.07.15	< 0,05	< 0,06
17	Зангиатинский р-н, г.Келес, коммунальная сеть.	01-03.07.15	< 0,05	< 0,05
18	Зангиатинский р-н, отделение «Маданият», коммунальная сеть.	01-03.07.15	< 0,05	< 0,05
19	Город Алмалык, коммунальная сеть.	11-13.08.15	< 0,05	0,10 ± 0,05
20	Ахангаранский р-н, водозаборная станция им.А.Навои, скважина № 2.	11-15.08.15	< 0,06	0,156 ± 0,078
21	Ахангаранский р-н, водозаборная станция им.А.Навои, скважина № 4.	11-15.08.15	< 0,07	0,176 ± 0,088
22	Ахангаранский р-н, водозаборная станция им.А.Навои, скважина № 5.	11-15.08.15	< 0,05	0,102 ± 0,051
23	Ахангаранский р-н, водозаборная станция им.А.Навои, скважина № 6.	11-15.08.15	< 0,06	0,175 ± 0,088
24	Ахангаранский р-н, водозаборная станция им.А.Навои, скважина № 9.	11-15.08.15	< 0,06	0,115 ± 0,058
25	Ахангаранский р-н, водовод № 1.	11-15.08.15	< 0,06	< 0,10
26	Ахангаранский р-н, водовод № 2.	11-15.08.15	< 0,08	0,248 ± 0,124

Заключение

Показатели радиационной безопасности исследованных проб воды в г.Ташкенте не превышают установленных нормативов.

Для проб из Ташкентской области не наблюдается превышение нормативов по их суммарной бета- активности.

По суммарной альфа- активности исследованных в Ташкентской области водных проб в

4 точках отбора (№ 1, 5, 12, 14) наблюдается превышение нормативов СанПиН 0283-2010 и в 2 точках отбора (№ 1, 14) норматива ВОЗ. Необходимы повторные измерения в этих точках отбора для подтверждения полученных результатов.

Планируемое расширение географии исследований позволит в ближайшее время получить данные по другим регионам Узбекистана.

Литература

1. UNSCEAR (United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiations), 2000. Sources and effects of ionizing radiation. Report to the General Assembly, United Nations, New York).
2. WORLD HEALTH ORGANIZATION, Guidelines for Drinking-water Quality, 3rd ed., Vol. 1: Recommendations, WHO, Geneva (2004).
3. WHO, 1993. Guidelines for Drinking Water Quality. second ed., Recommendations, vol. 1, World Health Organization, Geneva, Switzerland, pp. 114–121.
4. EC, 1998. Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption. European Commission, Brussels, Belgium, 1998.
5. СанПиН № 0283-10 Гигиенические требования к безопасности пищевой продукции
6. Бахур А.Е. , Зуев Д.М. Радиационный контроль воды и новые НРБ_99/2009. АНРИ №4, 2009.
7. ISO 5667-1, Water quality - Sampling - Part 1: Guidance on the design of sampling programmers and sampling techniques.
8. ISO 5667-3, Water quality - Sampling - Part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples.
9. ISO 5667-14, Water quality - Sampling - Part 14: Guidance on quality assurance of environmental water sampling and handling.
10. ISO:9696, Water quality - Measurement of gross alpha activity in non-saline water - Thick source method, Second edition, 2007-11-15.
11. ISO:9697, Water quality - Measurement of gross beta activity in non-saline water - Thick source method, Second edition, 2008-11-01.

A.A.Safarov, M.I.Salimov, T.M.Usmanov, S. Giyosiddinov, O.Esonmurodov, Sh.Jurakulov, A.N.Safarov, Sh.X.Hushmurodov, U.Tuxtayev

O‘ZBEKISTONNING TOSHKENT HUDUDIDAN OLINGAN ICHIMLIK SUVI NAMUNALARINING UMUMIY ALFA VA BETA AKTIVLIGI

Ushbu maqolada O‘zbekistonning Toshkent hududidan olingan ichimlik suvi namunalarining radiatsion xavfsizligi bilan bog‘liq bo‘lgan umumiy solishtirma alfa va beta aktivliklari aniqlangan ma’lumotlar keltirilgan bo‘lib, eksperiment tadqiqot jarayonida asosi ZnS va plastik ssinsilyatordan iborat bo‘lgan radiometrlardan foydalanildi. Ushbu olingan birlamchi ma’lumotlar kelgusida kengaytirilgan holda O‘zbekiston hududidagi ichimlik suvi radiatsion xavfsizligi bilan bog‘liq bo‘lgan muammolarning yechimida keng ko‘lamda qo‘llaniladi.

Kalit so‘zlar: radioaktivlik, izotop, suv, uran, toriy, radiy, beta-aktivlik, alfa-aktivlik.

A.A.Safarov, M.I.Salimov, . T.M.Usmanov, S. Giyosiddinov, O.Esonmurodov, Sh. Jurakulov, A.N.Safarov, Sh.Kh.Khushmurodov, U.Tuxtayev

TOTAL ALPHA- AND BETA-ACTIVITY OF DRINKING WATER SAMPLES COLLECTED FROM TASHKENT REGION OF UZBEKISTAN

We present results on radiation safety of drinking water collected from Tashkent region of Uzbekistan. Gross alpha- and beta-activities of samples were measured on ZnS radiometer and plastic scintillator correspondingly. In future, studies of other regions of Uzbekistan will allow to compile initial database on radiation safety of drinking water.

Keywords: radioactivity, natural, artificial, families, isotope, water, uranium, thorium, radium, radon, scintillation, gamma range, photopeak, activity.

УДК. 621.7621.31

ПРЕЦИЗИОННЫЙ РЕГУЛИРУЕМЫЙ ИСТОЧНИК СТАБИЛЬНОГО ТОКА 0-20 А

Э.У.Арзикулов, А.Т.Ахатов, Р.Д.Сулейманов, Б.Н.Туймонов
Самаркандский государственный университет

Аннотация. В данной статье рассматривается разработанный прецизионный регулируемый источник стабильного тока 0–20 А. При работе на индуктивную нагрузку дрейф тока составляет менее 0,2 мА в течении 10 часов. Разработанное устройство предназначено для питания мощных электромагнитов и других устройств, требующих питания высокостабильным током.

Ключевые слова: Источник вторичного электропитания, стабилизация тока, электромагнит, компенсационный стабилизатор тока, операционный усилитель, транзистор.

Введение

Ряд экспериментальных установок предполагает получение высокостабильного мощного магнитного поля. Для этой цели используются электромагниты, стабильность генерируемого магнитного поля которых определяется источником питающего их тока. Большая часть выпускаемой промышленностью источников вторичного электропитания (ИВЭ) предполагает стабилизацию по выдаваемому напряжению. Так как величина индукции генерируемого электромагнитами магнитного поля зависит только от значения, протекающего через них тока, то использование ИВЭ со стабилизацией по напряжению не приемлемо. При использовании ИВЭ со стабилизацией по напряжению стабилизируется напряжение, приложенное к обмоткам электромагнита, однако сопротивление обмоток зависит от температуры и в процессе работы электромагнита оно меняется и как следствие меняется протекающий через них ток. Поэтому питание электромагнитов необходимо осуществлять ИВЭ со стабилизацией по выдаваемому току.

В данной работе описывается разработанное схемотехническое решение прецизионного регулируемого источника стабильного тока (здесь и везде в дальнейшем, сокращённо ИСТ). Разработанный ИСТ позволяет питать подключённую к нему нагрузку током 0–20 А. Дрейф тока составляет 0,2 мА в течении 10 часов непрерывной работы при выдаваемом токе 20 А.

Принципиальная схема прецизионного регулируемого источника стабильного тока

На рис. 1 представлена принципиальная схема ИСТ. Схемотехническое решение включает в себя широкодоступные электронные компоненты и предполагает минимальную настройку.

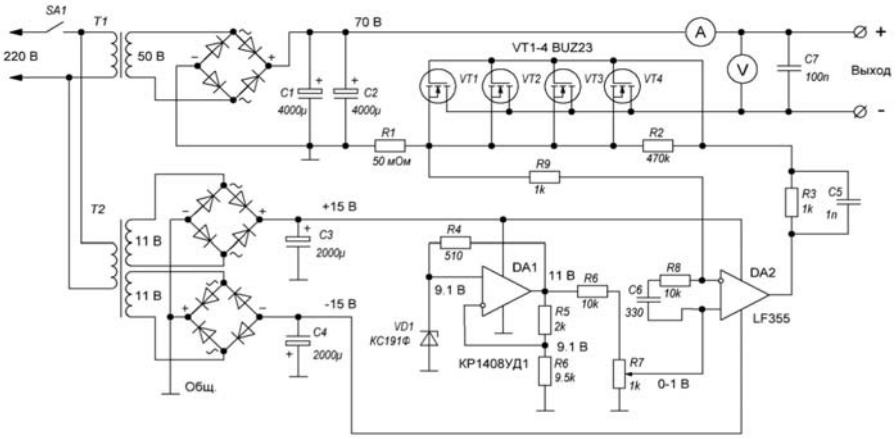


Рис. 1. Принципиальная схема прецизионного регулируемого источника стабильного тока.

Силовой трансформатор T1 выдаёт на вторичной обмотке переменное напряжение 50 В, которое после выпрямления и фильтрации преобразуется в постоянное с амплитудой 70 В. Прецизионный резистор R1 (50 мОм)с максимальной рассеиваемой мощностью 20 Вт

включен последовательно с нагрузкой, так что при токе в 20 А на резисторе падает напряжение 1 В. Таким образом падение напряжения на резисторе R1 прямо пропорционально току протекающему через нагрузку. В качестве силовых транзисторов используются полевые транзисторы BUZ23 обладающие линейной передаточной характеристикой [1]. Полевые транзисторы обладают отрицательной температурной зависимостью по току, поэтому они могут непосредственно включаться параллельно друг другу. Напряжение, падающее на резисторе R1, подаётся на инверсный вход высокоточного операционного усилителя DA2 LF355. Регулировка значения протекающего через нагрузку тока осуществляется многооборотным переменным резистором R7. Напряжение, снимаемое с резистора R7, подаётся на прямой вход операционного усилителя DA2. Таким образом, реализовывается классическая блок-схема компенсационного источника питания [2]. Отличительной особенностью разработанного источника питания является схемотехническое решение прецизионного источника опорного напряжения. Источник опорного напряжения выполнен на базе операционного усилителя DA1 КР1408УД1 [3] и прецизионного стабилитрона VD1 КС191Ф [4]. В источниках питания, к которым не предъявляются высокие требования стабильности, обычно в качестве источника опорного напряжения используются параметрический стабилизатор [5]. В нашем случае параметрический стабилизатор напряжения не приемлем, так как его схемотехническое решение не предполагает стабилизацию рабочего тока стабилитрона. На базе операционного усилителя DA1 собрана схема стабилизации рабочего тока стабилитрона VD1 и тем самым достигнута его паспортная стабильность $\pm 0,0005\% / K$ [4].

Заключение

Разработанный источник стабильного тока (ИСТ) позволяет питать подключённую к нему нагрузку током 0–20 А. Дрейф тока составляет 0,2 мА в течении 10 часов непрерывной работы при выдаваемом токе 20 А. В настоящее время разработанный ИСТ используется в установке радиационно-технологического процесса облучения полупроводниковых структур для питания поворотного магнита магнитооптического тракта ускорителя электронов Микротрон МТ22С.

Литература

1. Datasheet на транзистор BUZ23. – www.alldatasheet.com/view.jsp?Search word =BUZ23.
2. Хоровиц П., Хилл У. - Искусство схемотехники, том 1, издание 3-е. М.: «Мир», 1986 г.
3. Мячин Ю.А. - 180 аналоговых микросхем (справочник). М.: издательство «Патриот» и редакция журнала «Радио», 1993 г.
4. Полупроводниковые приборы: диоды, тиристоры, оптоэлектронные приборы. Справочник. Составители: Баюков А.В. и др. М.: «Энергоатомиздат», 1983 г.
5. Титце У., Шенк К. Полупроводниковая схемотехника: Справочное руководство. М.: «Мир», 1982 г.

E.U.Arzikulov, A.T.Akhatov, R.D.Suleymanov, B.N.Tuymanov

PRETSIZION BOSHQARILADIGAN STABIL TOK MANBASI 0-20 A

Ushbu maqolada mualliflar tomonidan yaratilgan 0–20 A stabil tok beradigan boshqariladigan presizion tok manbasi qarab chiqilgan. Bu manbaga induktiv yuklanish ulanib 10 soat davomida ishlatilganida tok dreyfi 0,2 mA ni tashkil qiladi. Yaratilgan ushbu qurilma stabil tok bilan ishlaydigan quvvatli elektromagnitlar va boshqa asboblarni energiya bilan ta'minlashga mo'ljallangan.

Kalit so'zlar: ikkilamchi elektr manbasi, tokni stabillash, elektromagnit, kompensatsion tok stabilizatori, operatsion kuchaytirgich, tranzistor.

E.U.Arzikulov, A.T.Akhatov, R.D.Suleymanov, B.N.Tuymanov

PRECISE ADJUSTABLE SOURCE STABLE CURRENT 0-20 A

In this article the engineered precision adjustable source of stable current 0-20 A is considered. During the work on inductive loading drift of current makes less than 0,2 mA within 10 hours. The developed device is intended for supply of the powerful electromagnets and other devices demanding supply by highly stable current.

Keywords: Source of secondary power supply, stabilization of current, electromagnet, compensation stabilizer of current, operational amplifier, transistor.

УДК: 539.16.04

ОЦЕНКА РАДОНОБЕЗОПАСНОСТИ ТИПОВЫХ СЕЛЬСКИХ ПОСЕЛКОВ В САМАРКАНДСКОЙ И ДЖИЗАКСКОЙ ОБЛАСТЯХ УЗБЕКИСТАНА

А.А.Сафаров, И.А.Шаронов, Т.Солиев, Д.Рахимов, С.Каршиев, Б.Ниёзов, А.Н.Сафаров, А.К.Мухамедов, Ш.Х.Хушмуродов, С.Йулдашев, Хакимов Д.

Самаркандский государственный университет

Аннотация. В работе представлены результаты оценки радоноопасности типовых сельских поселков в Самаркандской и Джизакских областях Узбекистана. Измерения объемной активности радона в воздухе помещений и плотности потока радона с поверхности почвы проводились на сцинтилляционном гамма спектрометре методом пассивной сорбции радона на колонках с активированным углем. Полученные данные указывают на необходимость предварительного радиационного обследования территорий, отводимых под жилое строительство.

Ключевые слова: радон, активация, почва, гамма-спектрометр, геодезия, радиационная безопасность.

Введение

Согласно оценке UNSCEAR [1] 50% дозы ионизирующего излучения от естественных источников радиации составляет радон. Следует отметить, что до 1980 года ни в одной стране не устанавливались нормативы на содержание радона в помещениях. Углубленные эпидемиологические исследования, проведенные в последние десятилетия, выявили относительно высокие значения доз, получаемых отдельным группами населения за счет дочерних продуктов распада (ДПР) радона, находящихся в воздухе жилых помещений.

В последних рекомендациях международных организаций контрольный уровень объемной активности радона (ОАР) в воздухе жилых помещений снижен с 600 до 300 Бк/м^3 [2-4], что связано с получением новых научных данных о вкладе радона и его ДПР в дозовую нагрузку на население.

При распаде радона образуются его короткоживущие дочерние продукты (ДПР): RaA (^{218}Po), RaB (^{214}Pb) и RaC (^{214}Bi) с периодом полураспада 3,1, 26,8 и 19,7 минут, соответственно. Вдыхание ДПР приводит к облучению легочной ткани человека (в основном трахеобронхиальной части легких). Вклад же собственно радона в облучение невелик. При радиоактивном равновесии между ним и ДПР этот вклад не превышает 2%.

В этой связи в Узбекистане и других странах СНГ нормируется среднегодовая эквивалентная равновесная объемная активность (ЭРОА) ДПР радона. Величина ЭРОА радона, определяющая дозу облучения от ДПР, рассчитывается по формуле

$$\text{ЭРОА Rn} = A(Rn)\times F(Rn) = 0{,}104\ A_{RaA} + 0{,}514\ A_{RaB} + 0{,}382\ A_{RaC}$$

, где A(Rn), A_{RaA}, A_{RaB} и A_{RaC} - объемные активности радона и его дочерних продуктов ^{218}Po, ^{214}Pb и ^{214}Bi, соответственно;

F(Rn) – коэффициент, характеризующий сдвиг радиоактивного равновесия между радоном и его ДПР в воздухе (при отсутствии экспериментальных данных рекомендуемое среднее значение F(Rn) = 0,5 [5]).

Согласно санитарным нормам и правилам СанПиН № 0193-06 при проектировании новых зданий жилищного и общественного назначения ЭРОА ДПР радона в воздухе жилых помещений не должна превышать 200 Бк/м^3, а в эксплуатируемых зданиях 400 Бк/м^3 [6].

При выборе участков территорий под строительство жилых домов и зданий социально-бытового назначения гамма-фон не должен превышать 0,3 мЗв/час, а плотность потока радона (ППР) с поверхности грунта 80 мБк/(м^{2}Чс).

Исследованию радона в Узбекистане посвящено ограниченное количество научных работ, имеющих свою специфику [7-10]. Наиболее полно информация о проводившихся в Узбекистане исследованиях в этой области представлена в монографии А.Васидова [11].

Несмотря на наличие в Узбекистане законодательных и ведомственных нормативных документов, регламентирующих содержание радона в жилых помещениях, внедрение систематического мониторинга радона в Республике до сих пор не осуществлено.

Целью настоящей работы являлась исследование объемной активности радона ОАР в воздухе жилых помещений и ППР с поверхности почвы в типовых сельских поселках Самаркандской и Джизакской областей Узбекистана.

Материалы и методы

Пробоотбор и пробоподготовка.

Отбор проб радона на содержание ОАР в помещениях и измерение ППР с поверхности почвы осуществлялись в 3 типовых сельских поселках Самаркандской и 2-х поселках Джизакской области. Помимо этого был произведен отбор проб грунта для определения радионуклидного состава, а также проведены измерения мощности дозы (МЭД) гамма излучения. В процессе пробоотбора фиксировались GPS координаты точек отбора проб и метеопараметры (температура, влажность и давление).

Отбор проб радона осуществлялся комплектом сорбционных колонок с активированным углем марки СКТ-3, используемых в режиме "пассивного" пробоотбора (методом диффузионной адсорбции). С целью исключения влияния остаточного радона и влияние влаги на погрешность определения эквивалентного объема воздуха, прошедшего через сорбционную колонку, последние перед экспозицией предварительно дегазировались в сушильном шкафу в течении 2-4 часов и взвешивались с точностью 0,01 г.

Для измерения ОАР сорбционные колонки устанавливались в комнатах на расстоянии не менее 1 метра от пола, стен и потолка. Экспонирование колонок проводилось в течении 3 суток при закрытых дверях и окнах в 4 помещениях на территории каждого поселка.

Для измерения ППР с поверхности почвы стойки с сорбционными колонками устанавливались на подготовленную поверхность (площадка 40х40 см. с удаленным растительным покровом на глубину 5-10 см.) и накрывались пробоотборной камерой объемом 3,3 литра. В солнечную погоду для предотвращения нагрева камеры накрывались белым нетканным материалом. Время экспонирования составляло 3 часа в 8-12 точках на территории каждого поселка.

Отбор проб грунта производился с помощью бура в 2 точках на территории каждого поселка послойно на глубину 0-25, 25-50, 50-75, 75-100 см. Пробы грунта измельчались, высушивались в течении 3 часов в сушильном шкафу, просеивались через сито с отверстиями 1 мм. и упаковывались в 1-литровые сосуды Маринелли.

Оборудование, калибровка, измерение и обработка данных.

Измерение МЭД внешнего гамма-излучения было проведено с помощью поискового радиометра СРП-68-01 аттестованного агентством "Узстандарт". МЭД измерялась в 12-16 точках на территории каждого поселка. В каждой контрольной точке делалось измерение на высоте 0,1 м и 1 м над поверхностью земли. В помещениях измерения делались на таких же высотах относительно уровня пола помещения.

Радионуклидный состав грунтов, ОАР и ППР измерялись на сцинтилляционном NaI(Tl) гамма спектрометре с размером кристалла Ш80х80 мм. и энергетическим разрешением 8,5% на линии 662 кэВ.

Калибровка по энергии спектрометра проводилась сертифицированными точечными источниками радионуклидов ^{137}Cs и ^{232}Th. При измерении радионуклидного состава почв для калибровки спектрометра по эффективности использовались сертифицированные объемные (геометрия 1-литровых сосудов Маринелли) эталонные источники радионуклидов ^{226}Ra, ^{232}Th, ^{40}K и ^{137}Cs с инертными наполнителями плотностью 200, 900 и 1700 г/л (сертификат 610/09, 2009 ВНИИМ им. Менделеева, Санкт-Петербург). Активность эталонов составляла 1,75-6,2 кБк/кг с погрешностью установления активности 5% на уровне достоверности 0,95. При измерении ОАР и ППР калибровка по эффективности осуществлялась объемным источником ^{226}Ra осажденным на активированном угле марки СКТ-3 размерами Ш60х25 (соответствует геометрии сорбционных колонок), активностью 680 Бк с погрешностью установления активности 7%.

Измерение радионуклидного состава почв, ОАР и ППР проводились по аттестованным методикам научно-технического центра (НТЦ) РАДЭК (Санкт-Петербург, Россия):

"МВИ удельной активности природных радионуклидов, цезия-137, стронция-90 в пробах объектов окружающей среды и продукции промышленных предприятий с применением

спектрометра-радиометра гамма и бета-излучений МКГБ-01 РАДЭК и гамма-спектрометра МКСП-01 РАДЭК" (аттестат 126/210-(01.00250-2008)-2011 от 03.05.2011 ВНИИМ им. Менделеева, Санкт-Петербург);

"МВИ объемной активности радона-222 в помещениях различного назначения" (аттестат 771/07 от 02.07.2007 ВНИИМ им. Менделеева, Санкт-Петербург);

"МВИ измерений плотности потока радона с поверхности почв, грунтов и материалов с применением пассивных сорбционных детекторов радона (ДРСП) на основе активированного угля и сцинтилляционного гамма спектрометра" (аттестат 225/09 от 10.03.2009 ВНИИМ им. Менделеева, Санкт-Петербург);

Набор и обработка спектров проводилась с помощью программного обеспечения ASW НТЦ РАДЭК. Ошибки измерений вычислялись в соответствии с ГОСТ-R-8.736-2011, 2013 и ISO 5725 (1994) на уровне достоверности 0,95. Они включают в себя статистические и систематические ошибки, при этом последние в основном определяются точностью аттестации эталонов и измерением массы образцов.

Результаты измерений

Измерение МЭД внешнего гамма-излучения выполнено в 43 контрольных точках в Самаркандской области и 28 точках в Джизакской области (в разбивке по объектам указано в таблице 1). При этом измерения МЭД проводились в каждой точке, где измерялись ППР, ОАР и удельная активность радионуклидов.

Таблица 1.

Граничные значения мощности дозы внешнего гамма-излучения.

Объект	Кол-во точек	Значение МЭД (мкЗв/час)		
		мин.	макс.	средн.
Самаркандская область, Ургутский район, поселок Мерганча	15	0,13	0,21	0,155
Акдарьинский район Самаркандской области, махалля Пулатдорхон	14	0,13	0,19	0,153
Самаркандская область, Пастдаргомский район, Димишкибола, махалля Камолот	14	0,11	0,17	0,141
Джизакская область, Джизакский район, махалля Учтепа	16	0,12	0,17	0,125
Джизакская область, Галляаральский район, махалля Сарбазар	12	0,11	0,17	0,136

Измерения удельных активностей радионуклидов проводилось в пробах грунта отобранных с двух точек на территории каждого из поселков. Практически на всех объектах грунт представляет собой сухой лессовидный суглинок, часто с примесями песка, гравия и мелких обломков кирпича, оставшимися от строительных работ. В табл. 2 приведены данные для точек с наибольшим значением удельной эффективной активности ЕРН.

Таблица 2.

Удельные активности естественных и техногенных радионуклидов в почве.

Глубина отбора проб почвы (см)	Удельная активность ЕРН, Бк/кг			Удельная эффективная активность	Удельная активность ТРН, Бк/кг
	Ra-226	Th-232	K-40	$A_{эфф}$, Бк/кг	Cs-137
Самаркандская область, Ургутский район, поселок Мерганча					
0 - 25	24,2 ± 2,4	36,1 ± 3,6	549,2 ± 55	120,0 ± 7,2	8,1 ± 0,8
25 - 50	20,9 ± 2,3	35,5 ± 3,6	534,9 ± 53	115,0 ± 7,1	10,9 ± 1,1
50 - 75	24,9 ± 4,4	31,9 ± 3,2	519,7 ± 49	113,0 ± 7,5	7,7 ± 1,3
75 - 100	23,5 ± 4,1	31,2 ± 3,3	495,9 ± 48	109,0 ± 7,3	6,8 ± 1,5
Акдарьинский район Самаркандской области, махалля Пулатдорхон					
0 - 25	35,9 ± 3,5	39,1 ± 3,9	592,4 ± 59	140,0 ± 8,1	9,6 ± 0,9
25 - 50	27,0 ± 2,6	39,0 ± 3,9	585,9 ± 59	131,0 ± 7,8	13,2 ± 1,3

Глубина отбора проб почвы (см)	Удельная активность ЕРН, Бк/кг			Удельная эффективная активность	Удельная активность ТРН, Бк/кг
	Ra-226	Th-232	K-40	$A_{эфф}$, Бк/кг	Cs-137
50 - 75	26,3 ± 3,5	35,2 ± 3,4	490,4 ± 49	116,0 ± 7,1	10,4 ± 1,4
75 - 100	30,2 ± 3,9	44,1 ± 4,2	457,8 ± 46	129,0 ± 7,8	6,9 ± 1,2
Самаркандская область, Пастдаргомский район, Димишкибола, махалля Камолот					
0 - 25	26,6 ± 2,8	41,5 ± 4,0	679,4 ± 67	141,0 ± 08,8	7,9 ± 1,3
25 - 50	24,9 ± 2,8	41,8 ± 4,8	904,3 ± 90	161,0 ± 10,2	9,5 ± 1,1
50 - 75	27,1 ± 4,8	40,6 ± 4,0	904,1 ± 90	161,0 ± 10,8	6,9 ± 1,4
75 - 100	26,6 ± 5,3	35,3 ± 3,9	982,4 ± 98	161,0 ± 11,5	< 2,5
Джизакская область, Джизакский район, махалля Учтепа					
0 - 25	26,4 ± 4,6	40,7 ± 4,0	581,0 ± 55,0	132,0 ± 8,6	10,3 ±1,8
25 - 50	26,1 ± 4,6	37,5 ± 3,7	540,4 ± 51,0	123,0 ± 8,1	8,1 ± 1,4
50 - 75	24,3 ± 5,1	32,9 ± 3,6	474,3 ± 47,0	110,0 ± 8,1	9,2 ± 1,9
75 - 100	27,8 ± 4,7	37,4 ± 3,7	543,2 ± 51,0	125,0 ± 8,2	6,2 ± 1,3
Джизакская область, Галляаральский район, махалля Сарбазар					
0 - 25	34,4 ± 4,8	43,4 ± 4,2	513,2 ± 48	137,0 ± 8,5	< 2,3
25 - 50	33,6 ± 5,3	43,6 ± 4,3	505,4 ± 48	136,0 ± 8,9	< 2,3
50 - 75	35,0 ± 5,6	37,3 ± 4,1	500,9 ± 50	129,0 ± 9,0	< 2,3
75 - 100	29,5 ± 4,3	37,9 ± 3,7	463,6 ± 44	120,0 ± 7,6	< 2,6

Исследование ППР с поверхности почвы проводилось с помощью сорбционных колонок, которые экспонировались в течение 3 часов в 56 контрольных точках на территории поселков. Измерения на спектрометре проводились не ранее 3,5 часов после окончания экспонирования для установления радиоактивного равновесия между радоном и его ДПР.

В табл.3 приведены граничные значения (минимальные и максимальные) плотности потока радона для каждого поселка.

Таблица 3.

Граничные значения значения плотности потока радона $Ф_{Rn}$ с поверхности грунта.

Объект	Кол-во точек	$Ф_{Rn}$±Д$Ф_{Rn}$, мБк/(м^{2}Чс)	
		мин	макс
Самаркандская область, Ургутский район, поселок Мерганча.	12	31,9 ± 14,0	76,6 ± 11,0
Самаркандская область, Акдарьинский район, махалля Пулатдорхон.	12	12,1 ± 3,3	86,9 ± 11,0
Самаркандская область, Пастдаргомский район, Димишкибола, махалля Камолот	10	11,3 ± 2,3	48,5 ± 07,4
Джизакская область, Джизакский район, махалля Учтепа	12	16,3 ± 6,0	42,3 ± 05,2
Джизакская область, Галляаральский район, махалля Сарбазар	8	20,8 ± 8,8	70,7 ± 07,0

Для определения значений объёмной активности радона на территории каждого поселка было выбрано по 2 дома. В каждом доме в 2 комнатах устанавливалось по 2 сорбционной колонки, которые после экспонирования в течение 72 часов и выдержки 3,5 часа измерялись на спектрометре.

В табл. 4 приведены граничные значения (минимальные и максимальные) эффективной равновесной объемной активности ДПР радона для каждого поселка.

Мощность дозы гамма-излучения на территории поселков и внутри домов ниже предела 0,3 мкЗв/час, установленного национальными СанПиН № 0193-06 [6].

Только в одной контрольной точке поселка Пулатдархон Акдарьинского района Самаркандской области отмечено превышение предельного значения ППР (80 мБк/(м^{2}Чс)),

равное 86,9 ± 11,0 мБк/(м^{2}Чс). Следует заметить, что мощность дозы гамма-излучения в этой точке 0,17 мкЗв/час, удельная эффективная активность естественных радионуклидов в грунте равна 140,0 ± 8,1 Бк/кг, а удельная активность техногенного радионуклида цезия-137 - 13,2 ± 1,3 Бк/кг.

Таблица 4.

Граничные значения эквивалентной равновесной объемной активности ДПР радона в воздухе внутри помещений.

Объект	ЭРОА (Бк/м^3) *)	
	мин.	макс.
Самаркандская область, Ургутский район, поселок Мерганча	< 18	123,3 ± 12,5
Самаркандская область, Акдарьинский район, махалля Пулатдорхон	56,3 ± 8,0	282,2 ± 38,0
Самаркандская область, Пастдаргомский район, Димишкибола, махалля Камолот	17,8 ± 3,2	32,9 ± 04,2
Джизакская область, Джизакский район, махалля Учтепа	30,9 ± 6,0	104,9 ± 13,0
Джизакская область, Галляаральский район, махалля Сарбазар	41,5 ± 9,0	97,2 ± 15,5
*)для вычисления ЭРОА коэффициент к ОАР, характеризующий сдвиг радиоактивного равновесия между радоном и его ДПР в воздухе, был принят равным 0,5 [5].		

Наибольшее полученное значение ЭРОА 282,2 ± 38,0 Бк/м^3 также обнаружено в одной контрольной точке поселка Пулатдорхон Акдарьинского района Самаркандской области. При этом измеренное в данном помещении значение мощности дозы гамма-излучения равно 0,19 мкЗв/час.

Заключение

Анализ результатов проведенных исследований показал, что показатели радиационной обстановки на территории обследованных сельских поселков в целом не превышают установленных международных и национальных нормативов.

Наблюдаемые вариации плотности потока радона с поверхности почвы определяются геофизическими и гидрологическими факторами, так как измерения проводились при сопоставимых параметрах окружающей среды, а корреляция вариаций ППР с МЭД гамма излучения и радионуклидным составом почв слабо выражена.

Измеренные значения ЭРОА в воздухе внутри помещений в исследованных поселках соответствует нормам радиационной безопасности для жилых помещений в эксплуатируемых зданий (400 Бк/м^3).

Тем не менее, полученные результаты по ППР с поверхности почвы и ОАР в воздухе помещений, а также весьма жесткий норматив по ЭРОА для вновь строящегося жилья (200 Бк/м3) указывают на необходимость предварительного радиационного обследования территорий отводимых под жилое строительство.

Литература

1. UNSCEAR (2000) Sources, effects and risks of ionizing radiation. UNSCEAR 2000 report to the General Assembly. New York, NY, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation.
2. ICRP (2009) International Commission on Radiological Protection Statement on Radon. Ref 00/902/09.
3. UNSCEAR, 2009. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR). UNSCEAR 2006 Report. Annex E. Sources-to-Effects Assessment for Radon in Homes and Workplaces. New York: United Nations, 2009.
4. WHO, 2009. World Health Organisation (WHO). WHO Handbook on Indoor Radon: A Public Health Perspective. WHO Press, Geneva, 2009.
5. МУ 2.6.1.715-98. Методические указания. Проведение радиационно-гигиенического обследования жилых и общественных зданий. С.-Петербург: “ЛЮБАВИЧ”, 1998. 29 с.
6. Санитарные нормы, правила и гигиенические нормативы Республики Узбекистан, СанПиН № 0193-06 "Нормы радиационной безопасности (НРБ-2006) и основные

санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-2006)". Республика Узбекистан, Ташкент. 2006 г.
7. Уломов В.И., Мавашев Б.З. О предвестнике сильного тектонического землетрясения // ДАН СССР, 1967, т.176, №2, с. 35-37.
8. Яфасов А.Я., Акимов В.А. Геотектонический аспект вариации радоновых полей // Доклады АН РУз, 2001, №11, с. 39-42
9. Мирахмедова Н.М. Исследование влияния геофизических факторов на формирование радоновых полей на территории Узбекистана. Дисс. к.ф.-м.н., Ташкент. Институт сейсмологии АН РУз., 2004, 130с.
10. Бобонаров Н.С., Гольштейн Р.И., Макаров П.В. Проблемы радоноопасности городов, расположенных в предгорных районах Узбекистана // АНРИ, 1996/97, №3/9, с. 92-96.
11. Васидов А. Радон ва уни аниқлаш усули. // Монография, Изд. "Узбекистан", 2015, 197 страниц.

A.A.Safarov, I.A.Sharonov, T.Soliyev, D.Raximov, S.Karshiyev, B.Niyozov, A.N.Safarov, A.K.Muxamedov, Sh.X.Xushmurodov, S.Yo'ldoshev, D.Hakimov

O'ZBEKISTONNING SAMARQAND VA JIZZAX VILOYATLARIDAGI QISHLOQ QURILISH UYDAGILARIDAGI RADON XAVFSIZLIGINI BAHOLASH

Ushbu maqolada Samarqand va Jizzax viloyatlari qurilish maydonlaridagi uy ichi havosi tarkibidagi radioaktiv radonning hajmiy aktivligi va tuproq sirtidagi tarqalish zichligi aktivlashtirilgan ko'mirda sekin singdirilgan holda namunalar tayyorlanib, ssintillyatsion gamma-spektrometr usuli yordamida o'lchanilib, olingan natijalar shuni ko'rsatadiki, qurilish uchun ajratilgan yer maydonlaridagi radioaktiv radon xavfsizligini o'rganish muhim ahamiyat kasb etadi.

Kalit so'zlar: radon, aktivlik, tuproq, gamma-spektrometr, geodeziya, radiatsion xavfsizlik.

A.A.Safarov, I.A.Sharonov, T.Soliyev, D.Rahimov, S.Karshiyev, B.Niyozov, A.N.Safarov, A.K.Muhamedov, Sh.Kh.Khushmurodov, S.Yuldoshev, D.Hakimov

ASSESSMENT OF RADON SAFETY OF TYPICAL RURAL SETTLEMENTS OF SAMARKAND AND DJIZAK REGIONS OF UZBEKISTAN

We present results on assessment of hazards related with radon in typical rural dwellings of Samarkand and Djizak regions of Uzbekistan. Volumetric activity and radon flux density from soil surface were measured on scintillation gamma-spectrometer employing activated charcoal method. Acquired data indicates to necessity of preliminary radiation surveying of territories allocated for living spaces.

Keywords: radon, activity, soil, gamma-spectrometer, radiation surveying, living spaces.

УДК 535.33/34:548.0

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МИГРАЦИИ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ ПО ИОНАМ Nd^{3+} В СЛОЖНООКСИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

А.Ш. Ярмухамедов
Самаркандский государственный университет,
E-mail: akmalyar@rambler.ru

Аннотация. В работе методом селективного лазерного возбуждения проведено исследование тушение люминесценции ионов Nd^{3+} в сложнооксидных кристаллах $Sr_3LaNb_3O_{12}$:Nd^3 Согласно теории статического тушения, рассчитаны макро и микропараметры межионного взаимодействия (Nd^{3+}-Nd^{3+}) короткоживущего А – центра. Определены возможные каналы тушения люминесценции А-центра на основе исследования спектральной миграции энергии электронного возбуждения между ионами Nd^{3+}.

Ключевые слова: спектральная миграция, тушение люминесценции, оптические центры, селективное лазерное возбуждение.

Введение. Межионное взаимодействие между активаторными центрами в конденсированных средах как правило обуславливает такие процессы, как концентрационное тушение люминесценции, миграцию энергии электронного возбуждения, сенсибилизацию и

некоторые спектральные закономерности индуцированного излучения. Выявление каналов, а также механизмов межионного взаимодействия между активаторными центрами, позволяет судить о применимости той или иной матрицы в качестве активной лазерной среды. Однако, несмотря на большое число экспериментальных работ, посвященных выше указанным процессам в кристаллических и стеклообразных матрицах активированных редкоземельными ионами ($РЗ^{3+}$), природа взаимодействия примесных ионов между собой и с кристаллической решеткой основы окончательно не выяснена. Особенно это относится к многокомпонентным оксидным кристаллам со структурой перовксита [1-3], обладающих набором оптических центров, полосы поглощения и люминесценции которых неоднородно уширены.

До настоящего времени, в работах [1-3] исследования кристаллов перовкситов в основном были направлены на изучение количественных спектральных характеристик оптических центров иона активатора, как штарковское расщепление мультиплетов, времена жизни и центровой состав оптических центров ионов Nd^{3+}.

В настоящей работе нами представлены результаты исследования механизмов межионного взаимодействия между оптическими центрами иона Nd^{3+} в кристалле $Sr_3LaNb_3O_{12}:Nd^{3+}$ методом селективного лазерного возбуждения (СЛВ).

Методика и техника эксперимента. В качестве объекта исследования нами были выбраны кристаллы $Sr_3LaNb_3O_{12}:Nd^3$ (SLN) с различной концентрацией иона активатора 0.5; 3%вес. Nd_2O_3 ($n_1=3.5\times10^{20}$см$^{-3}$; $n_2=2.2\times10^{21}$см$^{-3}$). Возбуждение ионов Nd^{3+} осуществлялось по нерезонансной схеме (переход $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$; $^2G_{7/2}$) перестраиваемым лазером на красителе родамин-6Ж (лг = □560-610нм, Δл = 0,05нм), накачиваемый второй гармоникой (л = 532нм; f = 12.5гц; Δt=10нсек.) неодимового лазера. Регистрация кинетики затухания проводилась методом двойной спектральной селекции [4]. Время - разрешенные спектры люминесценции (переходы $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$; $^4I_{11/2}$) ионов Nd^{3+} в кристалле SLN регистрировались при T = 77, 300К.

Результаты и обсуждение. Ранее в работе [1] было показано, что в кристалле $Sr_3LaNb_3O_{12}:Nd^{3+}$ (SLN) формируются три типа оптических центров иона Nd^{3+} (A; B; C), с временами жизни τ (A)=54мкс, τ(B)=175мкс, τ(C)=130мкс измеренных при T=77К. Для каждого из обнаруженных центров построена диаграмма штарковских расщеплений термов $^4I_{9/2}$; $^4I_{11/2}$; $^4F_{3/2}$.

На рис.1 представлены кинетики затухания люминесценции А центра с уровня $^4F_{3/2}$ ионов Nd^{3+} в кристалле SLN для двух выбранных концентраций 0.5; 3 вес.% Nd_2O_3 при T=77К.

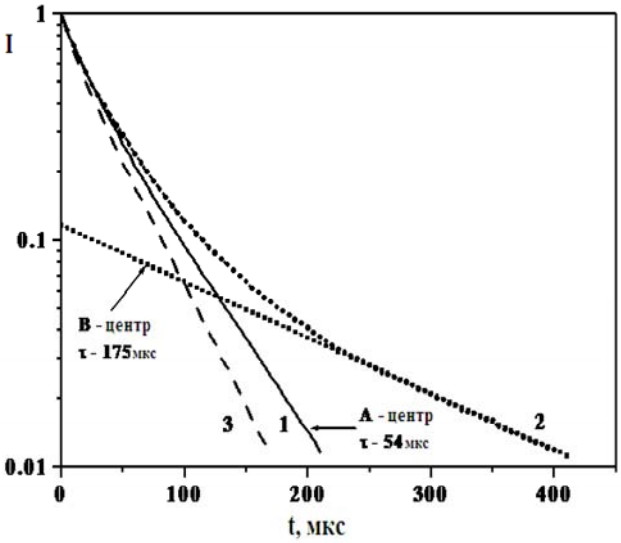


Рис. 1. Кинетики затухания люминесценции А центра ионов Nd^{3+} в кристалле $Sr_3LaNb_3O_{12}$. Кривая 1- при концентрации иона активатора n= 3.5×10^{20} см $^{-3}$. Кривая 2 – суммарная кинетика затухания А и В центров при концентрации иона активатора n= 2.2×10^{21} см $^{-3}$. Кривая 3 – кинетика затухания А центра при концентрации иона активатора n= 2.2×10^{21} см $^{-3}$.

Видно, что при концентрации ионов Nd^{3+} равной $n = 3.5\times10^{20}$ $см^{-3}$, для А -центра (рис.1 кривая-1), на начальной стадии кинетики затухания люминесценции наблюдается ускоренный распад с последующим выходом на экспоненту, в то время как для В и С центров при данной концентрации активатора обнаружен экспоненциальный закон затухания с временем жизни τ(В)=175мкс и τ(С)=130мкс [1].

Увеличение концентрации иона активатора в кристалле SLN до $n = 2.2\times10^{21}$ $см^{-3}$ приводит к более сложному виду кинетики затухания люминесценции А-центра и увеличению времени жизни уровня $^4F_{3/2}$ на конечной стадии распада (рис1. кривая-2). Анализ экспериментальной кривой-показал, что наблюдаемая кинетика затухания люминесценции представляет собой суммарное свечение А и В – центров. Вычитая свечение В – центра из суммарной кинетики (кривая 2) нами была получена кривая распада А – центра (кривая 3). В случае В – центра при концентрации иона активатора.

$n = 2.2\times10^{21}$ $см^{-3}$ наблюдается неэкспоненциальность на начальной стадии с выходом на экспоненту с τ(В)=175мкс, а люминесценция С – центра затухает по экспоненциальному закону с τ(С)=130мкс.

Известно, что в общем случае концентрационного тушения люминесценции кинетика затухания доноров описывается следующим выражением [4].

$$I(t)=I_0exp[-t/\tau - P(t) - Wt] \quad (1)$$

где 1/τ –вероятность внутрицентрового распада; P(t) - функция, определяющая кинетику статического безызлучательного переноса энергии в отсутствии миграции энергии по донорам; W- вероятность безызлучательного распада обусловленного миграцией энергии по донорам к акцепторам.

Появление неэкспоненциальности на начальной стадии кинетики затухания А - центра (рис.1 кривая 1) и сохранение экспоненциальной зависимости с постоянной τ(А)=54мксек на конечной стадии, является характерным для статической люминесценции доноров. Данное обстоятельство показывает на малую эффективность процессов миграции энергии по метастабильному уровню $^4F_{3/2}$ ионов неодима (W→ 0) и позволяет нам рассмотреть лишь статический механизм безызлучательного переноса энергии Nd--Nd при данной концентрации ($n = 3.5\times10^{20}$ $см^{-3}$) в кристалле SLN.

Кинетика безызлучательного переноса в данном случае неплохо описывается в виде двухстадийного процесса. На начальной, упорядоченной стадии распад идет с максимальной скоростью (W_0) по экспоненциальному закону [4]

$$I(t)=I_0exp[- W_0 t] \quad (2)$$

где скорость тушения W_0 определяется как

$$W_0=c_A C_{DA}R_n^{-S} = 12 C_{DA}/R^S_{min} (n/n_{max}) \quad (3)$$

а суммирование ведется по всем узлам акцепторной подрешетки с учетом ее заполнения $c_A = n_A/n_{max}$. В данном случае в качестве акцепторов могут выступать невозбужденные ионы Nd^{3+}, концентрация которых значительно больше, чем возбужденных, т.е. $n_A = n(Nd^{3+})$, S - степень мультипольности, S равно шести для диполь - дипольного взаимодействия, восьми для диполь - квадрупольного взаимодействия, десяти- квадруполь - квадрупольного взаимодействия.

С некоторого момента t_1 упорядоченная стадия переходит в неупорядоченную или Ферстеровскую, которая описывается выражением вида [4]

$$I_n(t) = exp[-\gamma t^{3/S}] \quad (4)$$

где параметр γ определяется как

$$\gamma = 4/3\pi\Gamma(1-3/S)C_{DA}^{1/2} n_A \quad (5)$$

и характеризует скорость распада в каждый момент времени.

Г(х)-гамма функция; C_{DA}- микропараметр элементарного тушащего взаимодействия донор-акцептор; S-степень мультипольности взаимодействия (6,8,10).

Различные стадии статического тушения удобно проанализировать представляя кинетику затухания люминесценции в координатах [-lg(-lg(t)] и lg(t). Тангес угла наклона данной зависимости, определяет показатель степени для параметра t, что дает возможность отличить упорядоченную стадию с tgφ = 1 от неупорядоченной стадии tgφ = 3/S, а для последней определить степень ее мультипольности S.

На рис.2 представлены кинетики затухания А- центра (кривые 1, 2) в координатах [-lg(-lg(t)] и lg(t) для двух выбранных концентраций ($n = 3.5\times10^{20}$см$^{-3}$; $n = 2.2\times10^{21}$см$^{-3}$) иона активатора в кристалле SLN.

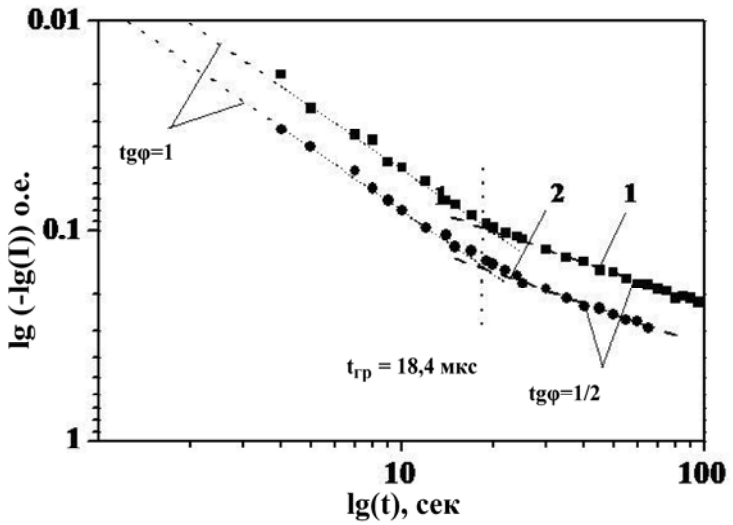


Рис. 2. Кинетики затухания А центра в координатах [-lg(-lg(t)] и lg(t).
Кривая 1 – при концентрации иона активатора n= 3.5×10^{20} см $^{-3}$,
кривая 2- при концентрации иона активатора n= 2.2×10^{21} см $^{-3}$.

Видно, что в начале процесса при $t < t_{гр}$ значение tgφ = 1, что соответствует экспоненциальному упорядоченному распаду, а на дальних стадиях распада tgφ близок к 1/2, что указывает на неупорядоченную стадию тушения и обусловлен диполь-дипольным (S=6) механизмом взаимодействия между ионами неодима. Из тангеса угла наклона можно определить макропараметр γ =55сек$^{-1/2}$. Полученное экспериментальное значение γ, позволяет из выражения (5) найти величину микропараметра C_{DA}, который характеризует эффективность тушащих взаимодействий Nd--Nd и соответственно равен $C_{DA} = 4.2\times10^{-40}$см^6/сек.

Определив из кинетических кривых затухания макро (γ) и микропараметры (C_{DA}) эффективности тушения А – центра, перейдем к исследованию эффекта спектральной и выявим каналы тушения А- центра. Для этого воспользуемся методикой наблюдения межионного взаимодействия на примере спектрального переноса энергии возбуждения и участия В, С-оптических центров иона Nd^{3+} в процессе тушения.

На рис.3. представлены время - разрешенные спектры люминесценции на переходе $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ с различными временными задержками момента регистрации люминесценции t_3, от момента возбуждения. Время регистрации люминесценции была выбрана соответственно равной Δt = 2мксек, а временная задержка дискретно менялась в интервале от t_3=2-100мксек.

Видно, что изменение временной задержки приводит к трансформации спектра люминесценции, которое проявляется в падение интенсивности свечения А- центра (донора) и росте полос люминесценции В- центра (акцепторов). Наблюдаемый эффект спектрального переноса энергии с А- центра на В- центр обусловлен миграцией энергии электронного возбуждения, т.е. безызлучательным межцентровым переносом энергии с участием основного и первой штарковской компонент $^4F_{3/2}$(1,2); $^4I_{9/2}$(1,2) мультиплетов. Увеличение концентрации ионов Nd^{3+} в кристалле SLN ($n = 2{,}2\times10^{21}$см$^{-3}$) приводит к резкому росту эффективности переноса энергии от А → В центрам, что подтверждается и кинетическими исследованиями на примере тушения А- центра при данной концентрации активатора. Следует отметить, что наряду с полосами люминесценции А, В - центров проявляются также и спектральные компоненты С- центра. Данное обстоятельство позволяет судить о том, что наряду с В – центром, С – центр при данной концентрации ионов Nd^{3+} является также тушителем А –

центра, а перенос энергии возбуждения между А и С – центрами осуществляется по нерезонансному механизму с участием $^4F_{3/2}$; $^4I_{9/2}$ мультиплетов.

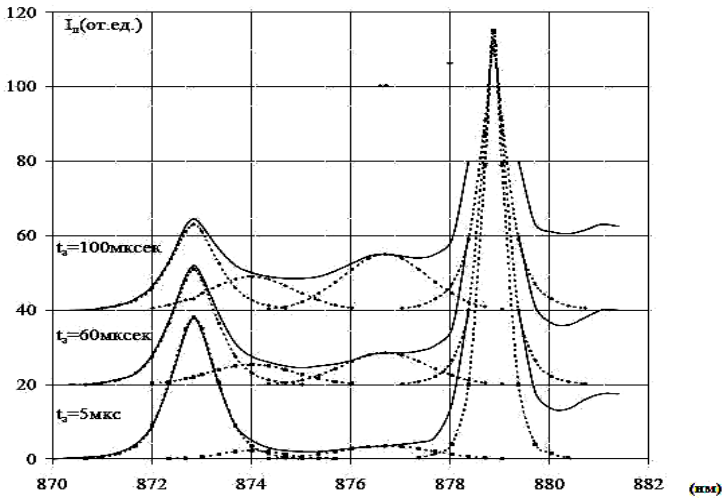


Рис.3. Фрагменты спектра люминесценции А-центра на переходе $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ зарегистрированных при различных временных задержках.

Выше мы рассмотрели тушение люминесценции в неупорядоченном коллективе ионов акцепторов. Представляет интерес провести анализ упорядоченной стадии кинетики .Это часть кинетики несет прямую информацию о величине минимального сближения , а также о доле ионов находящихся в упорядоченном состоянии.

Подставляя в выражение (3) значение скорости тушения W на начальной стадии затухания и данные о степени мультипольности (S = 6) и макро – (W) и микропараметр эффективности межионного взаимодействия C_{DA} полученный из анализа неупорядоченной стадии кинетики, можно определить расстояние минимального сближения между ионами активатора R_{min} =0.45нм. Зная микропараметры R_{min} и C_{DA} используя выражение для скорости донор-акцепторного тушения

$$W_{DA} = C_{DA}/R^S_{DA} \quad (6)$$

можно определить граничное время перехода от упорядоченной стадии тушения к неупорядоченной, которая оказалась равна $t_{гр}$ = 18.4 мксек, что хорошо согласуется с экспериментом.

Заключение

Впервые для кроткоживущего (τ(A)=55) оптического центра иона Nd^{3+} в кристалле $Sr_3LaNb_3O_{12}:Nd^{3+}$, обнаружен неэкспоненциальный вид кривой затухания люминесценции. Показано, что неэкспоненциальность на начальной стадии кинетики затухания, обусловлена тушением люминесценции ионов Nd^{3+} в упорядоченном коллективе акцепторов, переходящая в Ферстеровскую стадию, где тушение осуществляется в статистически неупорядоченном коллективе тушителей (на В, С – центрах).

Согласно теории статического тушения, рассчитаны макро (γ=55сек$^{-1/2}$) и микропараметры (C_{DA} = 4.2×10^{-40}см^6/сек) межионного взаимодействия (Nd^{3+}-Nd^{3+}) короткоживущего А – центра.

Определены возможные каналы тушения люминесценции А-центра на основе исследования спектральной миграции энергии электронного возбуждения между ионами Nd^{3+}.

Литература

1. Алимов О.К., Антонов В.А., Арсеньев П.А., Басиев Т.Т., Карасик А.Я., Стариков А.М., Ярмухамедов А.Ш. Оптика и спектроскопия, 73, №5, 914, 1992.
2. Сиротинкин В.П., Аверкова О.Е., Стариков А.В. Журнал неорганической химии, 1, 262, 1987.

3. Антонов В.А., Стариков А.В., Сиротинкин В.П. Материалы и элементы электронной технологии и электроники, №171, 8, 1988.
4. Алимов О.К., Ашуров М.Х., Басиев Т.Т. Труды института общей физики, Москва, Наука, 1987.

A.Sh. Yarmuxamedov

MURAKKAB OKSIDLI KRISTALLARIDA Nd^{3+} - IONLARI ORASIDA ENYERGIYA MIGRATSIYASI JARAYONLARINI TADQIQ QILISH

Maqolada Nd^{3+} ioni optik markazlarining (A, B, C) $Sr_3LaNb_3O_{12}$:Nd^{3+} (SLN) kristallarida selektiv lazer uyg‘otish metodi yordamida lyuminessensiya so‘nishi kinetikalari o‘rganilgan. Statistik so‘nish nazariyasi asosida A optik markazi uchun ionlararo ta’sir mikro va makroparametrlari hisoblangan. Spektral migratsiya asosida A-optik markazining lyuminessensiya so‘nishi kanallari aniqlangan.

Kalit so‘zlar: energiya migratsiyasi, lyuminessensiya so‘nishi, optik markazlar,, selektiv lazer **uyg‘otish.**

A. Sh. Yarmukhamedov

ENERGY MIGRATION AMONG Nd^{3+} IONS IN COMPLEX OXIDIC CRYSTALS

In this work the results of the kinetic investigation and spectral migration energy electron excitation between Nd^{3+} optical centers (A, B, C) in the $Sr_3LaNb_3O_{12}$:Nd^{3+} (SLN) crystals by direct laser selective excitation and selective fluorescence kinetics decay registration are reported. It is shown that, the nonexponentiality on initial stage of kinetics decay of the A centers is determined by quenching of luminescence in ordered group of acceptors, which pass to Forster stage, where quenching proceed on statistical disordered group of centers (B, C). Macro and microparameters of inter-ion interaction efficiency, kind of multipole of interaction (S=6), the radius of minimal approaches of the Nd^{3+} ions and boundary time which divides ordered and disordered stages of quenching were determined. The possible channels of fluorescence quenching of the A- center are determined.

Keywords: energy migration, quenching of luminescence, optical centre, laser selective excitation.

УДК: 546.28: 52-334.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ЗОЛОТОМ

И.Г.Турсунов
Национальный университет Узбекистана

Аннотация: В данной работе рассматриваются электрофизические свойства кремния, легированного золотом при гидростатическом давлении. Проведенные исследования показывают, что под воздействием давления (P) и температуры (T) ширина запрещенной зоны кремния изменяется со скоростью $\frac{dE_g}{dP} = -1.5 \cdot 10^{-11} \frac{Эв}{Па}$ и $\frac{dE_g}{dT} = -3.2 \cdot 10^{-6} \frac{Эв}{K}$.

Ключевые слова: импульсного давления, тензопроводимость, компенсированный кремний, глубокий уровень, легированный, статическая, динамическая.

Наряду с такими внешними факторами, как термообработка, облучение быстрыми частицами и освещение, существенно влияющими на параметры полупроводников, деформация полупроводниковых кристаллов играет важную роль в управлении их электрофизическими свойствами.

Известно [1-3] под воздействием внешних упругих деформаций заметно изменяются ширина запрещенной зоны, энергия ионизации, сечение захвата и зарядовые состояния глубоких центров, концентрация носителей тока в зонах, происходит изменение подвижности, времени жизни эффективных масс и другие эффекты. Однако до настоящего времени отсутствует последовательная теория физических принципов возникновения деформационных эффектов и механизмов ее проявления, закономерностей влияния их на формирование свойств кристаллов, что в значительной степени ограничивает их широкое использование и создание полупроводниковых приборов массового производства. Это, прежде всего, связано с

недостаточным объемом экспериментальных и теоритических результатов исследований деформационных эффектов в полупроводниках, особенно, легированных полупроводниках.

В связи с этим данная работа посвящена исследованию влиянию всестороннего гидростатического давления на основные параметры кремния, легированного золотом.

Влияние золота на электрофизические свойства кремния исследовано многими авторами [4-6] и было определено, что примесь золота в кремний создает два глубоких уровня с энергией ионизации $E_{\vartheta}+(0.36\pm0.02)$ эВ для донора и $E_c-(0.54\pm0.02)$ эВ для акцепторного уровня. Под давлением поведение этих уровней различно: мелкие уровни практически не смещаются относительно краев зон, а глубокие смещаются с большой эффективностью [7].

В качестве исследуемого материала использовались исходный n-кремний с удельным сопротивлением 15 Ом·см. Диффузия золота проводилась согласно методике [8] из нанесенных на поверхность образцов металлического слоя толщиной 1-2 мкм. В качестве диффузанта использовались Au особый чистотой 99,999%. Диффузия проводилось в горизонтальной печи типа СОУЛ-4 в интервале температур T=950÷1100^{0}C в течение двух часов. После диффузии проводилось резкое охлаждение образца путем сбрасывания ампул в холодную воду.

Электрические параметры образцов (электропроводность, концентрация и подвижность носителей тока) определялись измерениям эффекта Холла.

Электрические параметры исследованных образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1.

№	Образец	Тип проводимости	Удельное сопротивление ρ, Ом·см	Концентрация носителей заряда м$^{-3}$	Подвижность носителей заряда $см^2/В\cdot с$
1	Si<P>	n	16	$3.48\cdot10^{14}$	1200
2	Si<Au>	n	$1.5\cdot10^{2}$	$3.96\cdot10^{13}$	1219
3	Si<Au>	p	$2.1\cdot10^{2}$	$3.15\cdot10^{14}$	500
5	Si<Au>	n	$4.7\cdot10^{4}$	$1.15\cdot10^{10}$	1205
6	Si<Au>	n	$2.98\cdot10^{5}$	$1.96\cdot10^{10}$	1091
7	Si<Au>	p	$5.8\cdot10^{4}$	$4.39\cdot10^{11}$	254
8	Si<Au>	p	$1.2\cdot10^{5}$	$1.82\cdot10^{11}$	343
9	Si<Au>	n	$1.95\cdot10^{5}$	$2.7\cdot10^{10}$	1220
10	Si<Au>	n	$2.2\cdot10^{3}$	$2.66\cdot10^{12}$	1073

Для изучения закономерности распределения концентрации Au по тольщине образцов был исследован профиль распределения атомов золота в кремнии. Профиль распределения удельного сопротивления образца определяется методом последовательного снятия слоев и измерения сопротивления образца. График распределения удельного сопротивления по толщине образца, рассчитанный по экспериментальным значением остаточного сопротивления для образца кремния легированного золотом, представлен на рис.1.

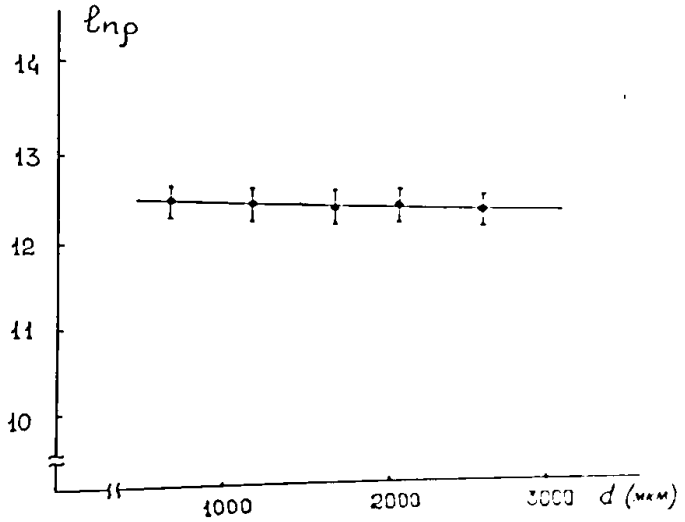


Рис.1 Распределение удельного сопротивления по толщине образца $Si < Au >$

Как видно из графика, атомы золота после диффузионного прогрева распределяется в объеме образцов кремния дастаточно равномерно. В объеме образцов характер проводимости остается тем же что у исходных образцов, но при резко возрастает удельное сопротивление и убывает концентрация носителей тока.

Тензосвойства образцов $n - Si < Au >$ исследовались с помощью установки ВГД с пневмоусилителем [9] в диапазоне давления $P = (0 \div 6) \cdot 10^8$ Па при температуре $T = 300$ К.

На рис. 2 показано относительное изменение тока I_p/I_0 во времени t при различных давлениях в образцах $n - Si < Au >$ с различным удельным сопротивлением. Из рисунки видно, что с увеличением давления до $P=(0\div6)\cdot10^8$ Па ток увеличивается во всех образцах. После выдержки в течение 20 с ток постепенно уменьшается $(P = const)$. Наблюдаемые пики (максимальные значения тока) зависят от степени компенсации образца: чем больше удельное сопротивление, тем выше пик. В объеме образцов $Si < Au >$, по нашему предположению, происходит временное опустошение атомов золота на акцепторных уровнях, т.е. электроны под действием давления переходят в зону проводимости и начинают участвовать в процессе токопрохождение. Однако, это процесс продолжается не более 20 с. Затем электроны возвращаются на примесные атомы, и начинается спад тока до начального положения.

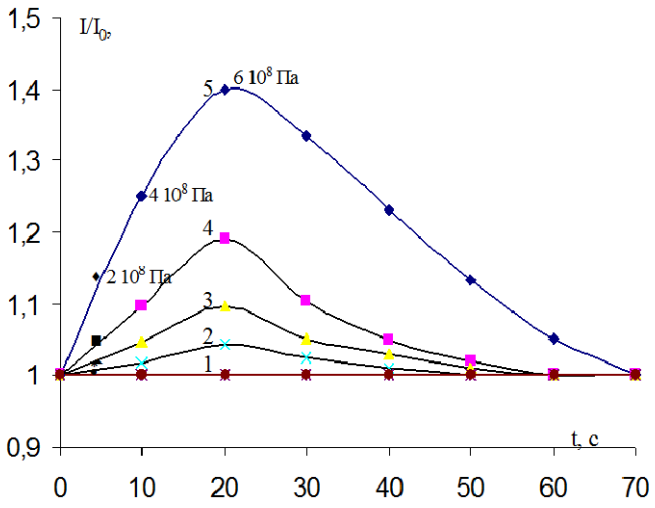


Рис.2. Кинетические зависимости изменения тока при давлении в образцах $n-Si<Au>$.

Образцы 1- Si<P> исходный; 2 - Si<P> контрольный; 3 - Si<Au> $\rho \sim 10^2$ Ом· см; 4 - Si<Au> $\rho \sim 10^3$ Ом· см; 5 - Si<Au> $\rho \sim 10^5$ Ом· см.

Согласно работам [10,11], трем возможным зарядовым состояниям примеси Au_i соответствуют три различные конфигурационные кривые, причем минимумы этих кривых не совпадают. Важно, что кривой с минимальной энергией соответствует центр $[VAu_i]$, комплекс атома Au смещенного из междоузельной конфигурации в узел так как именно эта конфигурация в сжатом материале соответствует минимуму энергии всей системы, причем этой конфигурации соответствует свое электронное состояние.

Отметим, что при этом каждый атом золота смещается в вакансии согласно квазихимической реакции:

$$[VAu_i] \xrightarrow{сжатие} Au_s$$

т.е. перемещается из междоузлия в узел. Здесь Au_s соответствует положению атома золота именно в узле. После снятия сжатия система Au_s оказывается метастабильной - и начинает спонтанно переходить в центр $[VAu_i]$ согласно реакции

$$[Au_s] \xrightarrow{сжатие} VAu_i$$

Отметим, что этот переход осуществляется туннельными способами, как это показано в работе [10].

В таблице 2 приведено изменение энергии ионизации E_i и коэффициент α_i под давлением для исследуемых образцов.

Таблица 2

№	Образцы	E_i (эВ)	ΔE_i(эВ)	α_I (10^{-11}эВ/Па)	P (10^8Па)
1	Si<Au>	E_c-0.54 E_v+0.35	0.528 0.338	1.81 1.97	6 6

Используя данные из таблице 2, можно составить энергетическую диаграмму для образцов $Si<Au>$, которая приведена на рис.3.

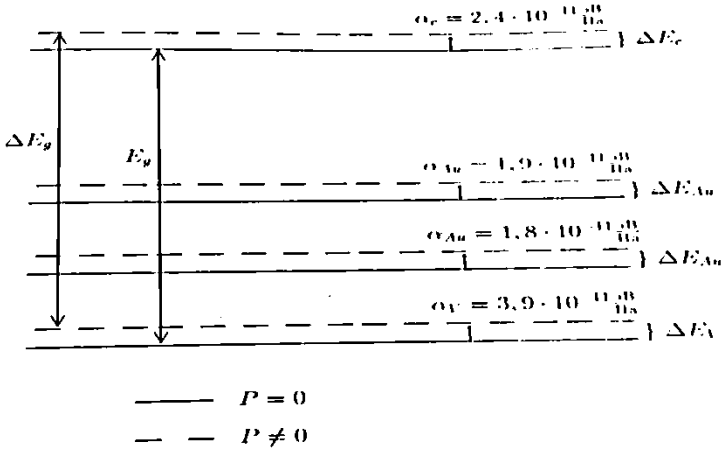


Рис.3 Энергетическая диаграмма уровней Au в Siпод давлением.

Под влиянием давления ширина запрещенной зоны и температура кремния меняется со скоростью

$$\frac{dE_g}{dP} = -1.5 \cdot 10^{-11} \frac{Эв}{Па}$$

$$\frac{dE_g}{dT} = -3.2 \cdot 10^{-6} \frac{Эв}{K}$$

В заключение хотелось бы отметить, что подобный эффект, по-видимому, наблюдаеться только в случае, когда введенная примесь достаточно нестабильна.

Литературы

1. Л.Милнс. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. М. 1977. с.547.
2. С.З.Зайнабидинов, О.О.Маматкаримов, И.Г.Турсунов, У.А.Туйчиев. //ФТП, том 34, вып.6. стр.641-643. (2000).
3. М.С.Юнусов, М.Каримов, Б.Л.Оксенгендлер. //ФТП, том 32, вып.3. стр.294-297. (1998).
4. M.W. Bullis Properties of gold in silicon.// Sol.State Electron. v.9.p.143-168. (1996).
5. Б.И.Болтакс, Г.С.Куликов, Р.Ш.Малкович. //ФТТ, том 11, вып.2. стр.181-191. (1960).
6. D.V.Lang, M.G.Grimmeis, M.Jaros. //Phys.Rev.B. v.22. №7 p.3917-3926. (1980).
7. А.Л.Полякова Деформация полупроводников и полупроводниковых приборов. М.1979. - с.169.
8. Б.И. Болтакс, М.К. Бахадырханов, С.М. Городецкий, Г.С. Куликов. Компенсированный кремний. Л. –с.121. 1972.
9. А.Абдураимов, С.Зайнабидинов, О.О.Маматкаримов, О.Химматкулов, Т.Э.Худайберганов // ПТЭ. №5. –с.229-231. (1992).
10. Н.Т.Баграев, В.А.Машков. Письма ЖЭТФ, 39(5), 211 (1984).
11. N.T.Bagraev, V.A.Mashkov. Sol. St. Commun., 51(7), 515 (1984).

И.Г.Турсунов

OLTIN BILAN LEGIRLANGAN KREMNIYNING ELEKTROFIZIKAVIY XOSSALARIGA BOSIMNING TA'SIRINI O'RGANISH

Ushbu maqolada oltin bilan legirlangan kremniyning gidrostatik bosim ostida elektrofizikaviy xossalari o'rganilgan. Tadqiqotlar bosim ostida kremniyning tadqiqlangan sohasida bosim (R) va harorati (T) $\frac{dE_g}{dP} = -1.5 \cdot 10^{-11} \frac{Эв}{Па}$ va $\frac{dE_g}{dT} = -3.2 \cdot 10^{-6} \frac{Эв}{K}$ tezlik bilan o'zgarishini ko'rsatdi.

Kalit so'zlar: puls bosimi, tenzoo'tkazuvchanlik, tiklangan kremniy, chuqur daraja, legirlangan, statik, dinamik.

I.G.Tursunov

THE STUDY EFFECT OF PRESSURE ON THE ELECTRICAL PROPERTIES OF SILICON DOPED WITH GOLD

This paper examines the electrical properties of silicon doped with gold under hydrostatic pressure. Studies have shown that under pressure (P) and temperature (T) of the width of the forbidden band of silicon varies with the speed $\frac{dE_g}{dP} = -1.5 \cdot 10^{-11} \frac{Эв}{Па}$ and $\frac{dE_g}{dT} = -3.2 \cdot 10^{-6} \frac{Эв}{K}$.

Keywords: pulse pressure, tenzo-conductivity, the compensated silicon, the deep level alloyed static, dynamic.

UDK 541.183:536.658

SUV BUG‘LARINI TITAN (IV) OKSIDIDA ADSORBSIYALANISH ISSIQILIGI

G‘.U.Raxmatkariyev, G‘.A.Doliyev , F.G‘.Raxmatkariyeva
O‘zR FA Umumiy va noorganik kimyo instituti
E-mail: tarnado8185@mail.ru

Annotatsiya. Bu ishda titan (IV) oksidi suv adsorbsiyasining to‘liq termodinamik xarakteristikalari o‘rganildi. Titan (IV) oksidi kristallokimyoviy tuzilishi va adsorbsion-energetik xususiyatlari orasidagi bog‘liqlik topildi, hamda titan (IV) oksidi suv bug‘lari to‘yinishining barcha qismlarida adsorbsiya molekulyar mexanizmi aniqlandi.

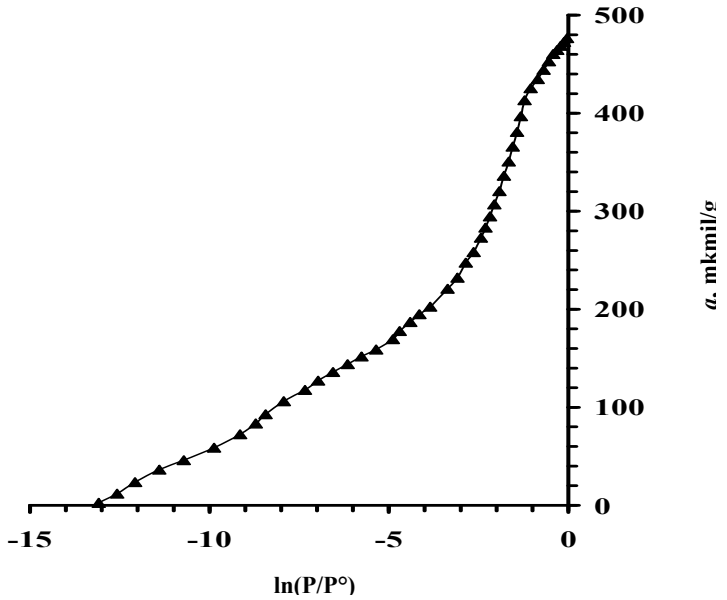
Kalit so‘zlar: TiO_2, izoterma, differensionai issiqlik, entropiya va termokinetika adsorbsiyasi, suv, adsorbsion kalorimetr.

Kirish. TiO_2 butun dunyoda sarbentlar sifatida juda ko‘p ishlatiladigon moddalar qatoriga kiradi. Chunki, titan oksidi yuzasida moddalarning adsorbsiyalangan molekulalari holati suyuqlikka o‘xhshagan bo‘ladi. Shuning uchun TiO_2 sanoat va texnikada keng miqyosda qo‘llaniladi.

Bizning maqsadimiz – kalorimetrik usul yordamida TiO_2 ning gidratsiya mexanizmini to‘liq o‘rganishdan iborat. Mexbon – mezbon bog‘lanishni o‘rganishda presizion struktura-sezuvchi usullar o‘rtasida adsorbsiyon kalorimetrik usulga katta e’tibor qaratiladi. Mazkur usul yuza qismni kristallokimyosi, kimyosi va fizikasi, shuningdek qattiq jism yuzasida faol markazlarda molekulalararo birikish mexanizmlari to‘g‘risida katta ma`lumot beradi [1].

Tadqiqot usullari va obyektlari. Tadqiqot yuqori vakuumli adsarbsion kalorimetrik qurilmada olib borilgan. Ushbu qurilmada olingan natijalar yuqori aniqlikka ega. Adsorbsiyaning differensial issiqligi (Q_d) Tian-Kalve differensial avtomatik kalorimetrida aniqlangan [2]. Adsorbsiyaning izotermasi hajmiy usulda o‘lchangan. Adsorbsiyaning dozirovkasi hajmiy-suyuqlik usuli yordamida amalga oshirilgan. O‘lchangan izotermalarning aniqligi 0,1 % ni tashkil qilgan, adsorbsiya issiqligi esa 1% [3-8].

Olingan natijalar va ularning muhokamasi. TiO_2 dagi suvning adsorbsiya izotermasi 303 K da o‘lchangan (1- rasm).

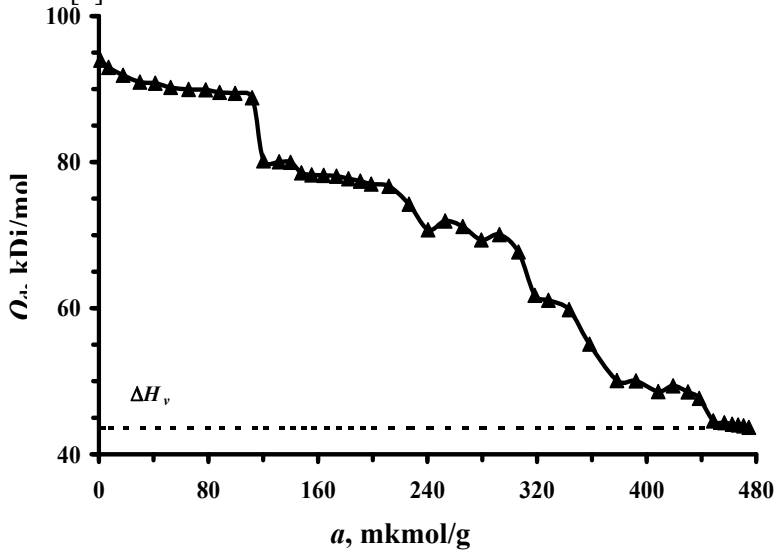


1-rasm. 300 K da o‘lchangan TiO_2 ning suv adsorbsiyasi izotermasi

Issiqlik hodisalari diagrammalarida o‘zgarmas temperatura sharoitida sodir bo‘ladigan bog‘lanishlarni tasvirlovchi chiziqlar shuni ko‘rsatib turibdiki, TiO_2 dagi suvning adsorbsiya izotermasi bosimning o‘zgarishi sust adsorbsiyasi 500 mkmol/g ga qadar xisoblaydi. $0.13< P/P^0<0,45$ nisbiy bosim oralig‘idagi BET tenglama koordinatasida izoterma chiziqli ko‘rinishga ega. Molekulyar

qatlamning sig‘imi (a_m) 375,2 mkmol/g ni tashkil qilgan, energetik konstanta 1,64 ga teng, agar suv molekulasining zich monomolekulyar qatlamdagi (ω_m) egallaydigan yuzasini 14.8 Å ga teng deb olinsa, suvning solishtirma yuzasi 317-335 m^2/g ga teng hisoblanadi.

TiO_2 dagi suv adsorbsiyasining differensial issiqligi (Q_d) 303 K da o‘lchangan va 2-rasmda keltirilgan. Issiqlik adsorbsiyasi 95 kDj/mol dan boshlab bosqichma-bosqich 303 K dagi 43,5 kDj/molga teng bo‘lgan suvning kondensatsiyalanish issiqligigacha pasayadi. Hammasi bo‘lib 480 mkmol/g suv adsorbsiyalanadi. Mazkur holat bo‘kmaydigan minerallar uchun juda ham yuqori asorbsion sig‘im hisoblanadi. 480 mkmol/g gacha adsorbsiyalanish holatida davomiyligi ~120 mkmol/g bo‘lgan 2 pog‘onani kuzatamiz. So‘ngra yana 2 bosqichda adsorbsiyalanish holatida davomiyligi ~40 mkmol/g ga teng bo‘ladi. So‘ng davomiy plata Q_d chiziqda 474,8 mkmol/g da tugaydi. TiO_2 da suvning avval ~120 mkmol/g dan ikkita yuza qatlamidagi granglada adsorbsiyalanish kuzatilsa so‘ngra kichik granglarda ikkita yuza qatlamlarda ~40 mkmol/g suv adsorbsiyalansh kuzatiladi. Tajriba oxirlarida esa yana ~120 mkmol/g suv adsorbsiyalandi. BET tenglamasi parametrlarida kelib chiqqan holda bosqich TiO_2 dagi yuzasi suv bilan monomolekulyar to‘ldirilgani to‘g‘risida dalolat beradi [9].

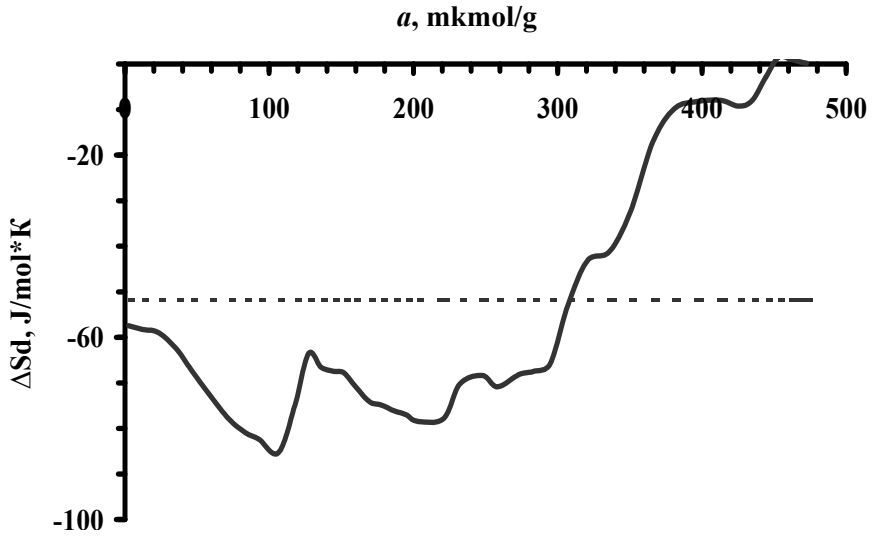


2-rasm. 303 K da o‘lchangan TiO_2 ning suv adsorbsiyasi differensial issiqligi.
Uzuq chiziqlar – 303 K da suv uchun issiqliq kondensatsiyasi

TiO_2 yuzasida monomolekulyar qatlamning hosil bo‘lishi Q_d chiziqdagi bosqichlar bilan kuzatiladi. Dastlabki ikkita davomiyligi bir xil bo‘lgan (120 mkmol/g) pog‘ona oksid yuzasi bilan suvning ikki o‘lchamli kompleksi hosil bo‘lishidan dalolat beradi ($(N_2O)_2$*TiO_2). TiO_2 ning suv adsorbsiyasi differensial issiqligidan shunday xulosaga kelishimz mumkinki, TiO_2 yuzalarida avval 110 tizimli grangiarda suv 120 mkmol/g ikki bosqichi mikrasiyalashadi va 101 yoki 100 tizimli grangiarda yana ikki bosqichi suv 52 mkmol/g migratsiyalashadi. Shundan so‘ng yana uch **bosqichli** 110 tizimli grangiarda suv 120 mkmol/g migratsiyalashadi. Shunday qilib suvning adsorbsiyasi yuzadagi kationlarni miqdorini qo‘shni qatlamlardan migratsiya bo‘lishi natijasida uch marotabaga ortishiga olib keladi.

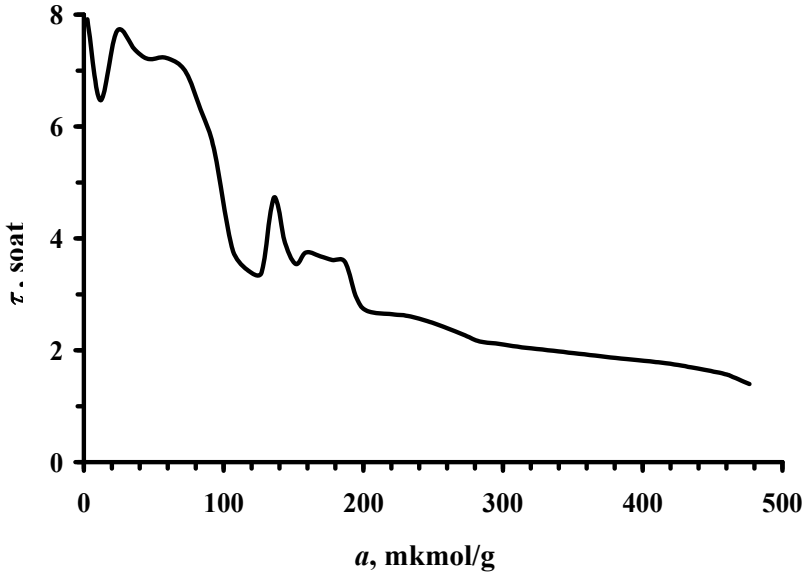
Avvalgi tajribalardan bizga ma`lumki, suvning differensial adsorbsiya issiqligi va izotermasidan foydalangan holda Gibbs-Gelmgols tenglamasidan foydalanib (ΔS_d) adsorbsiyaning differensial entropiyasini mol jihatdan hisoblab chiqdik. 3- rasmda adsorbsiyaning differensial entropiyasi 303 K keltirilgan jihatdan hisoblanilgan. Uzik chiziqlar – 303 K da suv uchun integral entropiyasi.

Entropiya issiqlik chizig‘ini bosqichligini inobatga olgan holda chiziq to‘lqinsimon ko‘rinishga ega. Chiziqning deyarli yarim qismi suv entropiyasining chizig‘idan pastda joylashgan va qolganlari esa suv entropiyasining chizig‘idan yuqorida joylashgan. Suvning entropiyasiga nisbatan adsorbsiyaning mol integral entropiyasi ~9.1 Dj/mol*K ga kam. Mazkur natija H_2O-muskovit tizimida suvning harakati suyuq suvdagi harakatga nisbatan past.



3-rasm. 300K da TiO_2da suv (ΔS_d) adsorbsiyaning differensial entropiyasi

Barcha kalorimetrik tajribalarda termokinetik chiziqlarni olganmiz. Mazkur natijalardan yuzaning to‘lishida vaqt mobaynida adsorbsion muvozanatning o‘rnatilishini kuzatish mumkin (4 rasm).



4-rasm. 303 K da titan oksidida suv adsorbsiyasini vaqt birligi ichida egri chiziqni muvozanatlashishi.

Birinchi yuqori energetik nuqta atrofida adsorbsion muvozanatning o‘rnatilishi keskin sekinlashgan va 16 dan 6 soatgacha davom etadi. Jarayonning sekinlanishi nafaqat suvni yuzada qayta joylashishga bog‘liq, balki kationlarni bazal va lateral chegaraga migrasiyalanishiga ham bog‘liq. Adsorbsiyaning differensial issiqligi bosqichli ko‘rinishga ega.

Xulosa. Barcha bosqichlar yuzadagi kationlar sonining stexiometrik nisbati va adsorbsionlangan suv miqdoridan dalolat beradi [10]. TiO_2 da suvning adsorbsiyasi yuzada ikkita monomolekulyar qatlam hosil bo‘lishi bilan kuzatiladi. Birinchi qatlamda 4 suv molekulasi bilan koordinatlashadi. Yetishmagan kationlar bazal va lateral yuzalarga migratsiyalashadi. Mazkur jarayon adsorbsiya kinetikasining keskin sekinlashishi bilan kuzatiladi. TiO_2 yuzasidagi molekulalar holati suyuqlikka o‘xshagan bo‘ladi.

Adabiyotlar

1. Bargar, J.R.; Towle, S.N.; Brown, G.E., Jr.; Parks, G.A. XAFS and bond-valence determination of the structures and compositions of surface functional groups and Pb(II) and Co(II) sorption products on single-crystal α-Al_2O_3 // J.Colloid Interface Sci. 1997. V.185. C. 473 – 492.
2. Barron, V.; Torrent, J. Surface hydroxyl configuration of various crystal faces of hematite and goethite. // J. Colloid Interface Sci. 1996. V. 177. C. 407 – 410.
3. Eggleston, C.M. The surface structure of α – Fe_2O_3(001)by scanning tunneling microscopy: implication for interfacial electron transfer reactions // Am. Mineral. 1999. V. 84. C. 1061 – 1070.
4. Henrich, V.E.; Cox, P.A. The Surface Science of Metal Oxides // Cambridge University Press: Cambridge, 1994.
5. Hochella, M.F., Jr. Atomic Structure, Microtopography, Composition, and Reactivity of Mineral Surfaces // In Mineral-Water Interface Geochemistry; Hochella, M.F., Jr., White, A.F., Eds.; Reviews in Mineralogy, Miner. Soc. Amer (Ser. Ed. Ribbe P.H.): Washington, 1990; V. 23, C. 87 – 132.
6. Iler, R.K. The Chemistry of Silica. Solubility, Polymerization // Colloid and Surface Properties, and Biochemistry; Wiley, 1979.
7. Rustad, J.R.; Felmy, A.R.; Hay, B.P. Molecular static calculations for iron oxide and oxyhydroxide minerals: toward a flexible model of the reactive mineral-water interface // Geochim. Cosmochim. Acta 1996 V. 60. C. 1553 – 1562.
8. Mentzen, B.F., Rakhmatkariev G. U. Host/Guest interactions in zeolitic nonostructured MFI type materials: Complementarity of X-ray Powder Diffraction, NMR spectroscopy, Adsorption calorimetry and Computer Simulations // Узб. хим. журн. -2007.-№6. -P. 10-31.
9. Rakhmatkariev G. U. Mechanism of Adsorption of Water Vapor by Muscovite: A Model Based on Adsorption Calorimetry // Clays and Clay Minerals. -2006.-vol.54.-P. 423-430.
10. Рахматкариев Г.У. Химия поверхности TiO_2 // Узб.хим. ж. -1987.-№4. -С. 40-42.

Г.У.Рахматкариев, Г.А.Долиев, Ф.Г. Рахматкариева

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ ВОДЫ НА ДИОКСИДЕ ТИТАНА

В работе детально изучены полные термодинамические характеристики адсорбции воды на диоксиде титана. Найдена корреляция между адсорбционно-энергетическими характеристиками и кристаллохимическим строением диоксида титана и выявлен молекулярный механизм адсорбции воды на диоксиде титана во всей области заполнений.

Ключевые слова: диоксид титана, изотерма, теплота, энтропия и термокинетика адсорбции, вода, адсорбционная калориметрия.

G.U.Rakhmatkariev, G.A.Doliev, F.G. Rakhmatkarieva

DIFFERENTIAL HEATS OF WATER ADSORPTION ON TITANIUM DIOXIDE

In present investigation the full thermodynamic functions of water adsorption on titanium dioxide have been studied in details. The correlation between adsorption-energetic characteristics and crystal chemical structure of titanium dioxide has been found. The mechanism of water adsorption on titanium dioxide from zero to saturation was discovered.

Key words: titan dioxide, isotherm, heat, entropy and thermokinetics of adsorption, water, adsoption calorimetry.

УДК 541.183:66.066

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФОУГОЛЬНЫХ АДСОРБЕНТОВ

Д.Ж.Жумаева, И.Д.Эшметов, В.П.Гуро

Институт общей и неорганичекой химии АН Р Уз

Аннотация: В работе рассматривается технология получения нового вида высокоэффективного сульфоугольного адсорбента путем сульфирования олеумом угольного сырья из месторождения Байсун, при температуре 110-120°С. Полученный адсорбент рекомендован к практическому применению: для сорбционного извлечения ценных металлов

из промышленных растворов, в частности, серебра, золота из соответствующих гидрометаллургических растворов, а также для очистки производственных сточных вод от токсичных примесей органической и неорганической природы.

Ключевые слова: байсунский каменный уголь, адсорбент, сульфирование, промышденные стоки, олеум, сульфоуголь.

Ассортимент адсорбентов, выпускаемых промышленностью для предварительной очистки воды, весьма разнообразен. Для очистки воды от органических веществ используют активированные угли, гелиевые и макропористые аниониты и др. [1]. Активированные угли характеризуются замедленной кинетикой сорбции ионов металлов из растворов, что требует больших площадей фильтрации механической непрочностью, высокой зольностью [2]. Кроме того, они плохо регенерируются с помощью реагентов (остаточная емкость после первой регенерации значительно меньше половины исходной),

Получение на местной сырьевой базе адсорбентов для нужд многих отраслей народного хозяйства республики, а также разработка соответствующих адсорбционных технологий на этой основе, является актуальной порблемой. Среди всех типов сорбентов, вовлеченных в решение технологических и экологических проблем водоподготовки и гидрометаллургии, сульфоугольные адсорбенты являются наиболее распространенными. Они, в частности, применяются для умягчения вод и очистки промышленных стоков от ионов токсичных тяжелых металлов, других загрязнений неорганическими и органическими веществами, а также – в промышленной практике извлечения из рудного сырья благородных металлов [3] .

Ивзестен [4] способ получения сульфокатионита, включающий обработку углеродсодержащего сырья на основе органических веществ концентрированный серной кислотой при температуре 104-160°С. Технология получения таким способом относится к производству катионообменных материалов, используемых в процессах очистки различных жидкостей от катионов. Однако, адсорбент, полученный по данному методу, обладает относительно низкой эффективностью вышеуказанной очистки.

Цель - разработка технологии производства из низкозольного каменноугольного сырья месторождения Байсун сульфоугля с повышенной обменной емкостью, путем его сульфирования и термоактивации, а также его применения в гидрометаллурги драгоценных металлов и процессах очистки стоков от органиченских загрязнений.

Для исследования использован комплекс физико-и коллоидно-химических методов.

Сульфоугольные адсорбенты получают путем сульфирования каменных углей концентрированным олеумом [5]. Использованный в данной работе подход основан на сульфировании олеумом низкой концентрации каменных углей месторождения Байсун, с получением сульфоугольного адсорбента. Продукт успешно опробован в качестве сорбента для извлечения ценных металлов из растворов, в частности, серебра, золота из соответствующих гидрометаллургических растворов, а также для очистки производственных сточных вод от токсичных примесей органической и неорганической природы.

Местный байсунский каменный уголь - низкозольный (8.0 %). Со склада он поступает в бункер для измельчения в барабанной шаровой мельнице (1), где уголь измельчается до размера 2÷5 мм. Затем отделяется крупка угля 2÷5 мм с помощью набора сит (2), далее крупка большего размера угля обратно поступает в бункер, т.е., барабанную шаровую мельницу. Затем измельченный до 2-5 мм уголь поступает в ванну для отмывания внешних загрязнений (3) с дистиллированной водой, где с помощью смесителя 2-3 раза отмывается от загрязнений и примесей (4). Далее идет сушка при комнатном температуре (5): 20-25°С, примерно, в течение 7-8 часов, где подсушивается до влажности 50-65 %, после чего подается в сушильный шкаф (6) (сушка угля до влажности 1% при 110°С). Такой режим важен для обработки угля олеумом низкой концентрации. В результате, адсорбционная способность сульфоугля-адсорбента повышается, несмотря на низкопроцентный олеум. После этого, уголь подается в герметичный барабанный гранулятор (7), туда же одновременно поступает олеум (8) при соотношении масс – олеум (концентрация SO_3 10-12%): каменный уголь, равном 4.0:1.0. Поступавшая масса обрабатывается с помощью мешалки, при непрерывном перемешивании, продолжительностью процесса сульфирования – не более 40 мин. Далее сульфопродукт промывают в ванне (9) с

помощью дистиллированной воды до нейтрализации pH 5-6. После чего, полученную сульфомассу сушат (10) при температуре 110-120°С до влажности 5-10%. Полученный продукт обладает хорошо развитой поверхностью и высокой адсорбционной емкостью, что позволяет ему адсорбировать ценные металлы из гидрометаллургических растворов. В результате, готовый продукт – сульфоугольный адсорбент поступает на склад, где затаривается в мешки (11).

Предлагаемый процесс сульфирования угля проводится в герметичном реакторе, необходимо строго следовать требованиям техники безопасности при работе с олеумом (применять специальный защитный костюм, респиратор и пр.).

Разработанная технологическая схема (способа получения сульфоугольного адсорбента) приведена на рис.1.

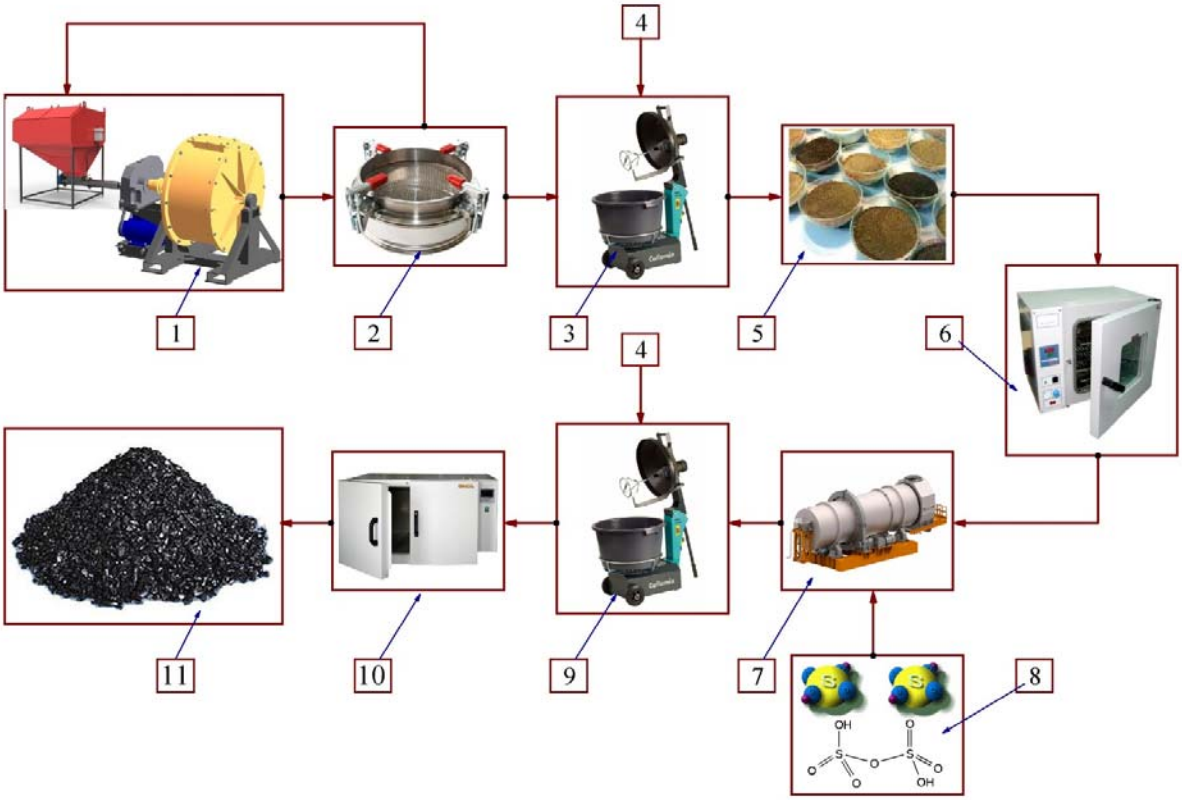


Рис.1. Технологическая схема получения сульфоугольного адсорбента. 1. Барабанная шаровая мельница с бункером; 2. Набор сит (2÷5); 3. Ванна для отмывания исходного угля; 4. Дистиллированная вода; 5. Сушение при комнатной температуре (20-22°С); 6. Сушильный шкаф (сушить исходного угля до влажности 1% при 110°С); 7. Герметичный барабанный гранулятор с мешалкой; 8. Подача олеума $H_2SO_4SO_3$ (SO_3 10-12%); 9. Ванна для нейтрализации сульфопродукта; 10. Сушильный шкаф (сушение сульфированного угля до влажности 30 % при 110°С); 11. Готовый товарный продукт.

Полученный сульфоугольный адсорбент представляет собой полифункциональный катионит, в его составе содержатся способные к обмену катионов сульфогруппы SO_3H, карбоксильные группировки COOH и фенольные гидроксильные группы OH. Поскольку большая часть обменной способности сульфоадсорбента, обусловлена ионным обменом в активных центрах из диссоциированных сульфогрупп, сульфоугольные адсорбенты относятся к сильнокислотным катионитам. Сульфоугли применяются в качестве селективных адсорбентов неорганических (например, ионов металлов) и органических (например, углеводородов) соединений, присутствующих в водных средах в виде примесей, в относительно небольших концентрациях.

Адсорбция примесных соединений на поверхности сульфоуглей обусловлена следующими факторами: 1) развитой поверхностью активированного угля, 2) наличием на этой

поверхности активных адсорбционных центров (атомов или групп атомов углерода на гранях гексагональных структур или в нано-размерных микропорах, в точках смещения слоистых сегментов кристаллических решеток углерода, описываемых избыточной поверхностной энергией Гиббса; 3) формированием взаимодействия: по природе, физического (описываемого уравнением Ван-дер-Ваальса) или химического (хемосорбции, за счет формирования координационных соединений ионов металла (примеси) с атомами или ионами соединений активных адсорбционных центров сульфоугля.

Полученный сульфоугольный адсорбент представляет из себя зернистый гранулят черного цвета. Он не растворим в воде, не плавится, не токсичен. Он пригоден для использования при очистке и умягчении воды, в технологических процессах снижения щёлочности вод и на начальных этапах полного обессоливания воды, которую применяют для подпитки котлов в ТЭЦ, ГРЭС и котельных, на энерго объектах. Сульфоугольные адсорбенты фильтруют и извлекают катионы металлов из загрязнённых сточных вод, конденсатов и технологических промышленных растворов.

В итоге, на основе местного Байсунского каменного низкозольного (8.0 %) угля, с размером крупки 2-5 мм, путем сульфирования олеумом при температуре 110-120°С, получен сульфоугольный адсорбент. Благодаря уникальным физико-химическим свойствам, он рекомендован к широкому применению в разных сферах народного хозяйства. Например, на объектах теплоснабжающих и энергетических предприятий, где сульфоугольные адсорбенты пригодны для очистки и смягчения промышленной воды, при водоподготовке методом извлечения катионов. Адсорбенты рекомендованы к использованию в гидрометаллургии, при извлечении ценных металлов из технологических растворов.

Литература

1. Котляр Ю.Э., Меретуков М.А. Металлургия благородных металлов. – М.: АСМИ, 2002, с.465.
2. Борисов И.А. Методы очистки сточных вод. Книга 1. - М.: Стойиздат. 2008. – 196 с.
3. Мазурова Е.В., Петров В.С., Епифанцева Н.С. Модификация древесноугольных материалов. Химия растительного сырья. 2003. №2. С. 69–72.
4. Патент. ЕА 0012356. Способ получение сульфокатионита. Авторы: Фетисова Лилия Евгеньевна, Мазитов Леонид Асхакович.
5. Заявка на получение патента РУз IAP 20160288 от 22.07.2016 г. Способ получения сульфоугольного адсорбента на основе каменного угля (Жумаева Д.Ж., Эшметов И.Д., Тоиров О.З., Гуро В.П., Закиров Б.С.).

D.J.Jumayeva, I.D.Eshmetov, V.P.Guro

SULFO KO‘MIR ADSORBENTLAR OLISH TEXNOLOGIYASINI ISHLAB CHIQISH

Mazkur ishda yuqori samarali yangi ko`mir adsorbentini oleum kislotasi bilan qayta ishlov berib, sulfatlash yo`li orqali 110-120°S haroratda mahalliy Boysun toshko‘miri asosida sulfoko`mir adsorbentini olish texnologiyasi ishlab chiqilgan. Olingan adsorbentni eritmalardan nodir metallarni, xususan, gidrometallurgiyaga tegishli eritmalardan kumush va oltinni, shunungdek, sanoat chiqindi suvlarini organik va noorganik tabiatga ega zararli qo`shilmalardan tozalashda amaliy qo`llanilish uchun tavsiya etish mumkin.

Kalit so'zlar: boysun toshko`miri, adsorbent, sulfatlash, sanoat chiqindi suvi, oleum.

D.J.Jumaeva, I.D.Eshmetov, V.P.Guro

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY OF SULFO COAL ADSORBENTS

The paper considers the development of a technology of obtaining a new kind of highly efficient coal adsorbent made up by coal sulfonation by oleum at 110-120 ° C. Raw material is a local black coal of Boysun deposit. The obtained adsorbent is recommended for practical application at recovering valuable metals from technological solutions particularly silver and gold from hydrometallurgical corresponding solutions, as well as for treating industrial wastewater containing toxic impurities of organic and inorganic nature.

Keywords: Boysun coal, adsorbent, sulfonation, industrial waste water, oleum.

УДК 553.611.664

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫХ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ХЛОПКОВЫХ МАСЕЛ ИЗ КАОЛИНОВ УЗБЕКИСТАНА

Д.С.Салиханова, Г.Э. Пардаев, Ф.Н.Агзамова, Д.С. Сагдуллаева

Институт общей и неорганичекой химии АН РУз, Институт биорганической химии АН РУз

Аннотация: Изучен химические, минеральные составы и дисперсность местных каолинов имеющий практический интерес для получения термоактивированных адсорбентов. Изучено влияние обогащения на химический состав каолина, в котором содержания SiO_2 после обогащения Ангренского вторичного каолина методом отмучивания снизился с 65,66 до 59,97%, а Султан-Увайского - с 71,46 до 55,69%. И наоборот, содержание Al_2O_3 после обогащения Ангренского каолина повысился с 25,28 до 35,4%, а в Султан-Увайском каолине с 17,20 до 35,40%.

Установлено температурный оптимум прокаливания каолинитовых адсорбентов, полученных способом обогащения местных каолинов, находится в области 500-550^{0}С. Дальнейшее повышение температуры прокаливания (выше 600-650^{0}С) используемых образцов отрицательно сказывается на цветности отбеливаемых масел.

Ключевые слова: обогащение, активация, каолин, палыгорскит, отмучивание, прокаливание, отбелка, кислотное число, цветность.

В природе глинистые минералы имеют низкую сорбционную активность, менее избирательны и не всегда дают желательную степень очистки и отбелки природных масел. Поэтому как за рубежом, так и в родном отечестве масложировые предприятия закупают и используют активированные глинистые адсорбенты [1].

В Узбекистане имеются крупные месторождения глин промышленной значимости, на основе которых можно организовать производство активированных адсорбентов для различных отраслей экономики.

Учитывая это, нами произведен анализ литературных источников и собственных сведений о местных глинах, произведен подбор более перспективных минералов, пригодных для получения активированных адсорбентов.

Известно, что выбор того или иного способа активации глинистых адсорбентов зависит от множества показателей: их минералогического и химического составов, содержания посторонних примесей (песок, известь и т.п.), дисперсности и др. Так например, каолин а отличии от бентонитов или палыгорскитов изначально подвергается обогащению и далее, термической активации, тогда как последние в основном активируются водными растворами минеральных кислот [2].

Нами были изучены химические составы местных каолинов имеющих практический интерес. В табл. 1. представлены изменения химического состава каолинов Ангренского и Султан – Увайского месторождений до и после их обогащения.

Таблица 1.

Изменение химического состава до и после их обогащения.

Содержание химических компонентов, в процентах на абсолютно сухое вещество	Каолин Ангренского месторождения		Каолин Султан-Увайского месторождения	
	до обогащения	после обогащения	до обогащения	после обогащения
SiO_2	65,66	59,97	71,46	55,69
Al_2O_3	25,28	31,50	17,20	35,40
Fe_2O_3	1,50	0,84	1,10	0,50
CaO	0,30	0,20	1,46	0,45
TiO_2	0,45	0,35	0,54	0,36
MgO	0,35	0,30	0,34	0,31
Na_2O	0,40	0,32	0,85	0,64
K_2O	0,94	1,30	0,70	1,40
П.П.П.	5,12	5,22	6,35	5,25

Из табл. 1. видно, что содержание SiO_2 после обогащения Ангренского вторичного каолина методом отмучивания снизился с 65,66 до 59,97%, а Султан-Увайского - с 71,46 до 55,69%. И наоборот, содержание Al_2O_3 после обогащения Ангренского каолина повысился с 25,28 до 35,4%. При этом содержание красящих оксидов (Fe_2O_3, TiO_2 и др.) в обеих образцах снизилось примерно в 2 раза. По содержанию Al_2O_3 и Fe_2O_3 обогащенный каолин Султан-Увайского месторождения превосходит обогащенный Ангренский каолин. Это благоприятно сказывается на качестве получаемых адсорбентов и еще раз подтверждает особую необходимость осуществления процесса обогащения каолинов перед их активацией.

Известно, что каолины в природе имеют полиминеральный состав и в ходе их обогащения значительно меняются их содержания.

Учитывая это, нами изучены минеральные составы Ангренского и Султан-Увайского каолинов до и после их обогащения методом отмучивания.

Результаты анализов представлены в табл. 2.

Таблица 2.

Минеральные составы Ангренского и Султан-Увайского вторичных каолинов до и после их обогащения.

Наименование минералов	Содержание минералов, %			
	Ангренский каолин		Султан-Увайский каолин	
	натуральный (вторичный)	Обогащен-ный	натураль-ный	Обогащен-ный
каолинит	42,5	74,6	45,0	79,5
кварц	38,7	5,8	40,0	5,0
мусковит, серицит	8,8	11,0	9,5	13,0
полевой шпат	4,9	2,1	3,5	1,5
монтмориллонит	0,9	1,4	0,4	0,8
гетит	1,0	1,6	0,8	1,3
галит	0,8	0,2	0,6	0,1

Из данных табл. 2. видно, что натуральные природные каолины Ангренского и Султан-Увайского месторождений являются полиминеральными глинами т.к. содержат в значительных количествах кварца, слюды и т.п. минералы.

Наряду с вышеотмеченными показателями каолинов их дисперсный состав также считается одним из важных характеристик, необходимых при подборе сырья для получения таковых адсорбентов.

Используя известную методику [3], нами изучены гранулометрические составы обогащенных каолинов Ангренского и Султан-Увайского месторождений. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3.

Гранулометрические составы обогащенных каолинов Ангренского и Султан-Увайского месторождений.

Наименование каолина	**Содержание следующих размеров частиц фракций, %**				
	>50 мкм	**50-10 мкм**	**10-5 мкм**	**5-1 мкм**	**<1мкм**
Обогощенный вторичный Ангренский каолин (ОВАК)	0,15	5,5	20,5	33,5	43,1
Обогащенный Султан-Увайский Каолин (ОСУК)	2,2	9,9	8,9	40,8	41,0

Как видно из табл.3 обогащенный Султан-Увайский каолин является более дисперсным, чем обогащенный вторичный Ангренский каолин. Так, например, содержания фракции с размером частиц 5-1 мкм в обогащенном Султан-Увайском каолине (ОСУК) на 7,3% больше, чем в первом.

Известно, что в процессе обогащения каолинов грубодисперсные частицы кварца в свободном состоянии и другие примеси отделяются от глинистой суспензии. При этом частицы кварца с более высокой дисперсностью и тонкодисперсные частицы красящих оксидов хотя и в малом количестве всё остаются в обогащенных каолинах. Это подтверждают и наши данные представленные в табл.1.

Безусловно, сегодня нет такого способа обогащения каолинов достижения нулевых значений по содержанию окислов железа, титана и т.п. достигнутый уровень промышленного обогащения каолинов сегодня достаточно для получения активированных адсорбентов.

Несмотря на многочисленность источников по вопросам применения каолинов в процессе очистки масляных жидкостей, практически отсутствуют сведения об оптимальном содержании Al_2O_3 в применяемых адсорбентах. Сложность данного исследования подтверждается ещё и тем, что в зависимости от температурного режима активации в получаемом каолинитовом адсорбенте могут формироваться различные формы Al_2O_3 [4]. Так, при прокаливании Al_2O_3 при 300-750^{0}С образуются три модификации: γ- Al_2O_3, η- Al_2O_3 и α-Al_2O_3. Из них наибольший интерес для адсорбционной очистки растительных, в частности, госсипол содержащих хлопковых масел, представляют две первые модификации, которые обладают высокой и активной удельной поверхностью, что обусловлено величиной концентрации кислотных центров на их поверхности [5].

Безусловно, одним из методов изменения содержания Al_2O_3 в каолине является его традиционное химическое обогащение [3], которое, не только способствует увеличению его количества, но и удаляет вредные для получаемого адсорбента сопутствующие вещества.

Следовательно, направленное обогащение местных каолинов служит неотъемлемой частью технологии получения эффективных адсорбентов для очистки и отбелки растительных масел.

Не менее важный этап в технологии получения термоактивированного каолинитового адсорбента является режим его прокаливания. Существуют различные мнения по температурному оптимуму прокаливания каолинитовых адсорбентов, что связано с их минералогическим и химическим составами. В силу этого целесообразно проведение экспериментальных исследований на конкретных видах обогащенных каолинов, используемых при получении требуемых адсорбентов. С этой целью мы подготовили 6 образцов термоактивированных каолинитовых адсорбентов: образцы №1, 2 и 3, полученные из обогащённого и прокалённого каолина Ангренского месторождения при 450, 550 и 650^{0}С; образцы №4, 5 и 6, полученные из обогащенного и прокаленного каолина Султан – Увайского месторождения при 450, 550 и 650^{0}С.

Данные образцы адсорбентов (после измельчения до требуемого гранулометрического состава) исследованы в процессе отбелки рафинированного хлопкового масла при температуре 85-90^{0}С. При этом, количество адсорбента в масле равнялось 2,0% от общей массы.

Анализы исходного и очищенного (отбеленного) хлопкового масла производились стандартными методами [6,7].

Полученные результаты исследований представлены в табл.3.

Таблица 3.

Влияние температуры прокаливания каолинитовых адсорбентов на изменение основных показателей рафинированных отбеленных хлопковых масел.

Номер образца	Температура прокаливания, ^{0}С	Выход отбеленного масла, %	Кислотное число масла, мг КОН/100	Цветность масел при 35 желтых в 12,5 см слое кюветы	
				в кр.ед.	в синих ед.
Исходное рафинированное хлопковое масло			0,35	18,0	3,5
1	450	99,1	0,28	10,2	2,0
2	550	98,7	0,22	9,1	0,5
3	650	98,5	0,25	9,6	0,8
4	450	99,3	0,24	9,3	0,4
5	550	99,5	0,17	7,2	0,0
6	650	99,0	0,20	7,4	0,1

Как установлено, температурный оптимум прокаливания каолинитовых адсорбентов, полученных способом обогащения местных каолинов, находится в области 500-550^{0}С. Дальнейшее повышение температуры прокаливания (выше 600-650^{0}С) используемых образцов отрицательно сказывается на цветности отбеливаемых масел. Наилучший результат выхода и осветления отбеленного масла достигнут при использовании адсорбента-образца №5, где цветность масла снижена до 7,2 кр.ед. с полным удалением синих пигментов (соединений хлорофилла и его производных). Следовательно, высокое содержание Al_2O_3 в обогащенном каолине Султан-Увайского месторождения положительно сказывается на избирательно-сорбционных свойствах полученного адсорбента-образца №5.

Следовательно, местный обогащенный и прокаленный при 550^{0}С каолин Султан-Увайского месторождения может быть использован как эффективный адсорбент при селективной очистке (отбелке) хлопковых масел т.к. при нём достигается частичное удаление красящих пигментов «синего» цвета (хлорофилл и его производные).

Литература

1. Салиханова Д.С. Разработка технологии получения направленно-активированных глинистых адсорбентов с использованием СВЧ-излучения // Дисс….канд.тех.наук. - Ташкент, 2010, С.4-5.
2. Арипов Э.А. Природные минеральные сорбенты, их активирование и модифицирование. - Ташкент: Фан, 1970, С.252.
3. Арипов Э.А., Муминов С.З. Физико-химические свойства природных минеральных сорбентов, Ташкент: Фан, 1973, С 98.
4. Галабурда А.Ф., Шрайман Л.И. Производство каолина- М., Госстройиздат, 1958 - С.192.
5. Агзамходжаев А.А. Адсорбционные центры и закономерности их распределения в алюмосиликатных адсорбентах.// Автореф…. докт. хим. наук. - Ташкент, ТашПИ , 1983, С.47.
6. РСТ Уз 624-94 Масло хлопковое. Метод измерения цветности // Ташкент: Госстандарт. - 1994. – С.7.
7. ГОСТ-05-446 Метод определения кислотного числа. – Ташкент, Госстандарт. -2013., С. 3.

Salihanova D.S., Pardaev G.E., Agzamova F.N., Sagdullaeva D.S.

O`ZBEKISTON KAOLINLARIDAN PAXTA MOYINI TOZALASH UCHUN TERMIK FAOLLANTIRILGAN ADSORBENTLAR OLISH

Termik faollantirilgan adsorbent olish uchun amaliy ahamiyatga ega mahalliy kaolinlarning kimyoviy, minerologik va disperslik darajalari o`rganildi.

Boyitish jarayonining kaolinning kimyoviy tarkibiga ta’siri o`rganildi va Angren kaolinini boyitish jarayonidan so`ng SiO_2 miqdori 65,66 dan 59,97% ga, Sulton-Uvays kaolinida esa 71,46 dan 55,69% ga kamayishi, aksincha Al_2O_3 miqdori Angren kaolinini 25,28 до 35,4% ga, Sulton-Uvays kaolinida esa 17,20 dan 35,40% ga oshishi kuzatildi.

Termik faollantirishning optimal harorati qilib 500-550^0 G qilib belgilandi, bundan yuqori harorat (600-650^{0}C) termik faollantirish tozalanayotgan paxta moyining rangiga salbiy ta`sir ko‘rsatadi.

Kalit so'zlar: boyitish, faollashtirish, kaolin, bo`ktirish, qizdirish, oqlash, kislota soni, rangi.

Salihanova D.S, Pardaev G.E., Agzamova F.N, Sagdullaeva D.S.

OBTAINING THERMALLY ACTIVATED ADSORBENT FOR CLEAN COTTON OIL FROM KAOLINS OF UZBEKISTAN

The chemical and mineral composition and dispersion of local kaolin having a practical interest for obtained thermally activated adsorbents was studied. Is defined role of enrichment the chemical composition of kaolin, SiO_2 content after enrichment of Angren kaolin by elutriation decreased from 65.66 to 59.97%, while the Sultan Uvaysi - from 71.46 to 55.69%. Conversely, Al_2O_3 content after enrichment Angren kaolin increased from 25.28 to 35.4%.

Is established temperature optimum of the calcination kaolinitic adsorbents obtained by the method of enrichment of local kaolins is located in 500-5500 S. A further increase in temperature calcination (above 600-6500S) samples used adversely affects the color bleached oils..

Keywords: enrichment, activation, kaolin, palygorskite, elutriation, calcination.

UDK 543.42+547.856.1

CALCULATION AND ASSIGNMENT OF THE RAMAN SPECTRUM OF QUINAZOLIN-2,4-DIONE AND DEOXYPEGANINE HYDROCHLORIDE

A.G.Eshimbetov, V.M.Rotshteyn, B.J.Elmuradov, V.Kumar, I.Kaur

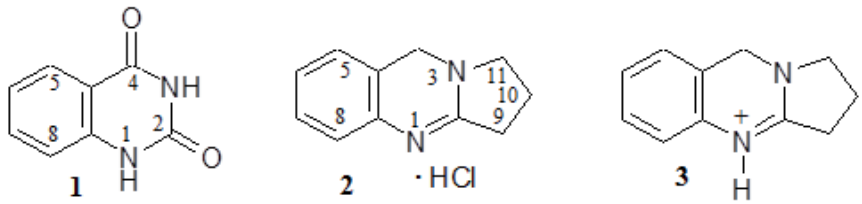
Institute of the Chemistry of Plant Substances, Academy of Sciences of Uzbekistan,
Institute of Ion-plasma and Laser technologies of AS, Uzbekistan,
Central scientific instrumentations organization (CSIO-CSIR), Chandigarh, India

Annotation. In this manuscript, we are first time reporting theRaman-spectrum of quinazolin-2,4-dione and deoxypeganine hydrochloride and the observed bands assigned by means of DFT/6-31G(d,p) method. It was observed that the main bands caused by the vibrations of benzene ring and skeleton vibrations of the whole molecule. Besides, carbonyl group's band in the Raman-spectrum of quinazolin-2,4-dione was observed.

Keywords: Raman, quinazolin-2,4-dione, deoxypeganine hydrochloride, Theoretical calculations, DFT.

Introduction

Nowadays Raman spectroscopy is widely used in inorganic and organic chemistry, and also in the investigations of biological systems, due to presence of Raman active groups [1-3]. In addition, this method is fruitfully used in the analysis of carbon nano tubesand their inclusion complexes with the medical products [4-6]. An additional and useful data can be found in Raman spectral investigations of complexes quinazolin-2,4-dione**(1)**and deoxipeganine hydrochloride (**2**,DOP·HCl) with various compounds. In this connection, calculation and assignment of Raman spectra of compounds**1**and**2**have been carried out.



Objects and methods of investigations

Objects of research are quinazolin-2,4-dione **(1)** and deoxipeganine hydrochloride (**2**,DOP·HCl). The geometry of$DOP{\cdot}H^+$ (3) is used for theoretical studying experimental Raman spectral frequencies of DOP·HCl (2) .

Raman spectra of quinazolin-2,4-dione and deoxypeganine hydrochloride have been recorded byInVia Raman spectrometry (Renishaw) using visible laser accordingly in CSIO (India) and Institute of ionic - plasma and laser technologies (AS of Uzbekistan).

The geometry of the investigated compounds has been built by the program MaSK [7]. Theoretical Raman spectra are obtained by method B3LYP/6-31G (d, p) using program complex Firefly 8.0.1. [8]. The analysis of the obtained results was performed by the program Chemcraft [9]

Results and their discussions

It is known, that rules of selectivity and probability of transitions in IRand Ramanspectra are various. Therefore, occurrence and intensity of bands in IRand Ramanspectra differently depend on type of symmetry of vibrations. Some bands from vibrational spectra can be observed only in IR or only in the Raman spectrum, others - with different intensity in both spectra [10].

At comparisonof IR [11, 12] and Raman- spectra of quinazolin-2,4-dione(Fig. 1) andDOP·HCl(Fig. 2) is noted only small quantity of Raman bands relatively IR absorption bands. A multinuclear molecules containing N atoms have 3N-6 degrees of freedom of internal vibrations. For compound**1**there are 48 normal vibrations (3·18-6=48) and the majority of them are active in the IR-spectrum [11]. In an experimental and theoretical Raman spectrum are found out only a few of bands caused by vibrations of not polar characteristicgroups, such as, C=C, C-C, etc. (Fig. 1 and 2.). However, the carbonylgroups band is found out also at 1718 cm^{-1}(Fig. 1). Earlier, it has been shown, that the band of absorption C2=O of group was observed in high-frequency region relatively to C4=O

[11]. According to the data, the band at 1718 cm^{-1} in the Raman spectrum can be attributed to C2=O group of compound**1**.

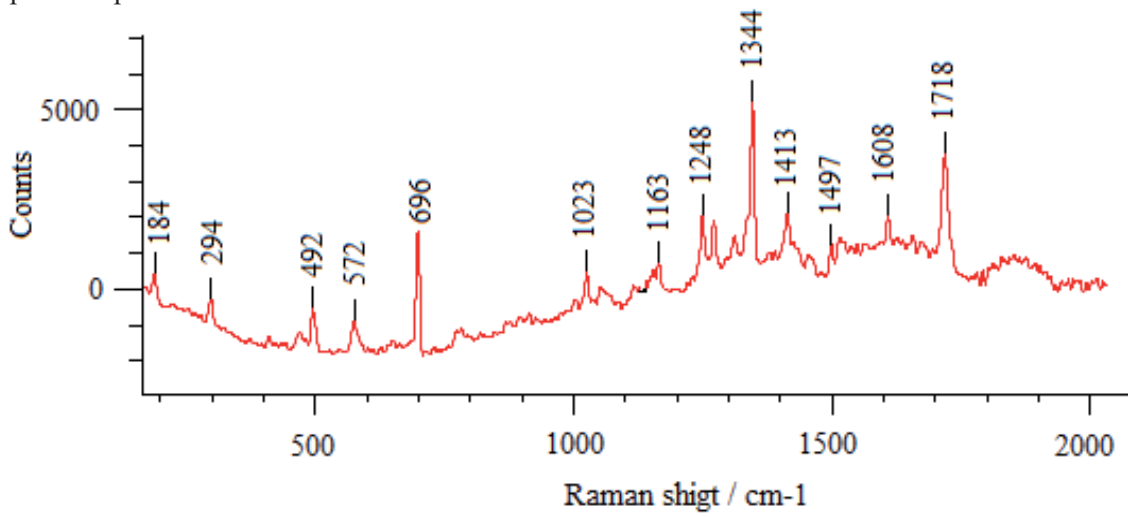


Fig.1. Raman spectrum of quinazolin-2,4-dione.

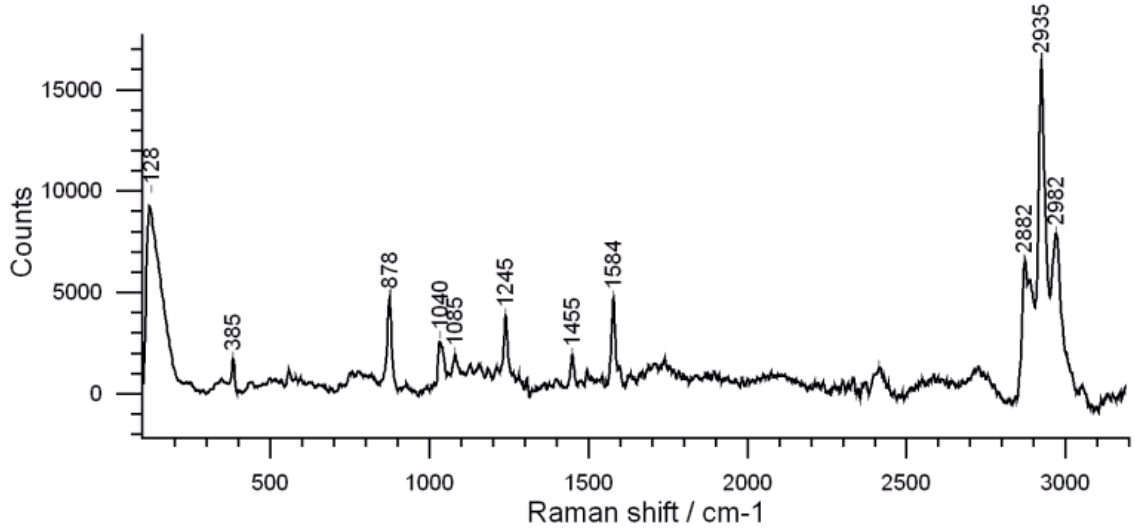


Fig.2. Raman spectrum of deoxypeganine hydrochloride in water solution

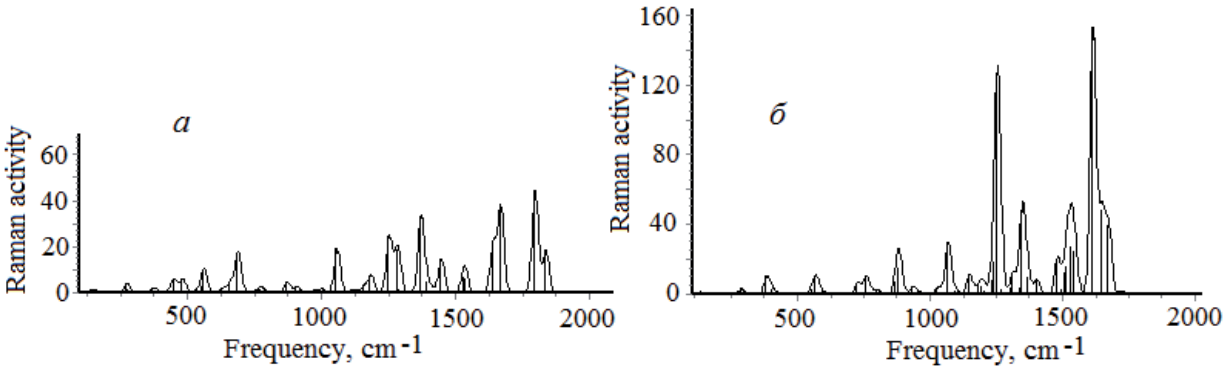
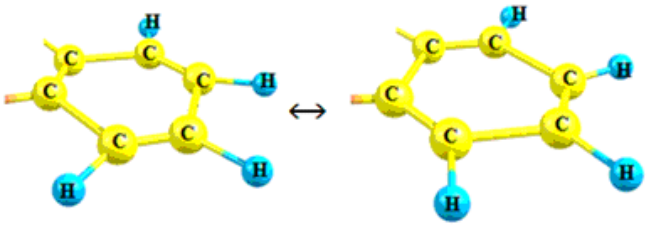


Fig. 3. A theoretical Raman spectrum of quinazolin-2,4-dione*(a)*and protonatedforms of deoxypeganine *(б)*.

In the Raman spectrum of compound**1**is found the band at 3086 cm^{-1} caused by stretching of C-H group of benzene ring. To the given band can be attributed to theoretical peak at 3224 cm^{-1} which is caused by symmetric vibrations of C5-H, C6-H and C7-H groups with partial participation of C8-H. It should be noted, that intensity of the given band in both experimental and theoretical Raman spectra is higher, than in a corresponding IR-spectrum [11]. Next bands at 1608, 1497 and 1413 cm^{-1} are caused by benzene ring modes. It is known [11], that for a molecule of benzene are characteristic 4 kinds of stretching and 4 kinds of bending ring vibrations. In benzene derivatives and heterocyclic compounds can be found out more than eight bands, caused by ring modes and the mixed vibrations of two rings. Besides, vibrations of a ring results to appreciablevibration of C-H and also N1-H bonds (Fig. 3).

Experimental Raman bands at 1608, 1413and 1344 cm^{-1}can be attributed to theoretical peaksat 1671, 1532 and 1374 cm^{-1} which are caused by benzene ring modes. Among them vibrations of a ring in which C4a-C8a and C6-C7 bonds stretching are more actively shown in the Raman spectrum, therefore intensity of the given band (ν^{exp}=1344 cm^{-1}) is higher, than other bands (1608 and 1413 cm^{-1}).



Bands in the 1100-1300 cm^{-1}region are caused basically due to rocking of C-H bonds with partial participation of C2-C4 and C8a-C8 bonds. And the band at 1023 cm^{-1} is caused by C-H bending in the plane of the benzene ring with partial participation of C6-C7 bond.To an experimental band at 696 and 572 cm^{-1} there corresponds theoretical peaks at 690 and 563 cm^{-1} which are caused by stretching of quinazoline rings. The band at 492 cm^{-1}(ν^{theor}=484 cm^{-1}) is caused by stretching of pyrimidine rings. Bands at 184 and 294 cm^{-1} are caused by bending of quinazoline skeleton.

It was not possible to obtain a normal Raman spectrum ofDOP·HClusing its powder. It has been obtained only after dissolution of his powder in water.

The protonatednitrogen atom N1 is electron acceptor center of molecule DOP·HClthat results to displacement of electrons to the given center and it strengthens a dipole moment of each bond of the given compound relatively to neutral molecule of DOP. In result the majority bands of vibrational states become active in the IR-spectrum [12]. In the Raman spectrum only eleven bands are found except small intensity bands in Ramanspectrum of DOP·HCl(Fig. 2). The most intensive bands in experimental and theoretical Raman spectrumofDOP·HCl(DOP·H^+) are bands in region 2800-3000 cm^{-1} which are caused by stretching of methylenegroups of the given compounds. It should be noted, that intensity of the given bands in IR-spectrum of DOP·HClwas low relatively to other bands[12]. In the field of 100-1600 cm^{-1}observed eight bands which are caused by basically benzene ring modes (1584 and 1455 cm^{-1}) and three rings (878 and 385 cm^{-1}), and also out-of-plane vibrations of all skeleton (128 cm^{-1}) are observed. Bands at 1040, 1085 and 1245 cm^{-1} corresponds to breathing vibrations of benzene ring (1040 and 1085 cm^{-1}) and to bending C-H and CH_2groups (1245 cm^{-1}).

Conclusions

Raman-spectrum of quinazolin-2,4-dione and deoxypeganine hydrochloride recorded for the first time and the observed bands assigned by means of DFT/6-31G(d,p) method. It was determined that the main bands caused by the vibrations of benzene ring and skeleton vibrations of the whole molecule. Besides, carbonyl group's band in the Raman-spectrum of quinazolin-2,4-dione was observed.

The obtained data can play the important role at the spectral analysis of complex formations of the given compounds with various molecules

References

1. E.Smith, G.Dent. Modern Raman Spectroscopy-A Practical Approach.-John Wiley.-2005.-P.209.

2. R.S.Khandpur. Handbook of Analytical Instruments. McGraw Hill Educ. Ltd.-New Delhi.-2015.-P.768.
3. D.A.Skoog, F.J.Holler, S.R.Crouch. Principles of Instrumental Analysis.-New Delhi.-2015.-P.1029.
4. T.Assmus, K.Balasubramanian, M.Burghard, K.Kern, M.Scolari, N.Fu, A.Myalitsin, A.Mews. Raman properties of gold nanoparticle-decorated individual carbon nanotubes//Applied Phys. Lett. 2007.-Vol.90.-P.173109
5. Sh.Arora, V.Kumar, Sh.Yadav, S.Singkh, D.Bhatnagar, I.Kaur. Carbon Nanotubes as Drug Delivery Vehicles//SolidState Phenomena. 2015.-Vol.222.-P145-158
6. V.Kumar, A.Chopra, Sh.Arora, Sh.Yadav, S.Kumar. I.Kaur. Amperometric sensing of urea using edge activated grapheme nanoplatelets//RSC Adv. 2015.-P.13278-13284.
7. Y.Podolyan. *Molecular Modelins and Simulation Kit (MaSK). Version 1.3.0.,* http://ccmsi.us/mask
8. A.A.Granovsky. Firefly version 8.0.1., www.classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html
9. Z.A.Zhurko. Chemcratf, version 1.8, www.chemcraftprog.com
10. Khimicheskaya Ensiklopediya. 1990.-Vol 2.-p.853.
11. A.G.Eshimbetov, A.M.Khvan, A.Kuvatov, Kh.M.Shakhidoyatov. Calculationand Assignment IR-spectra of quinazolin-2,4-dione and 2-methyl-3H-quinazolin-4-one //Scientific Reports of Samark. Univer. 2015.-№3.- p.74-77.
12. M.J.Khamroqulov, A.G.Eshimbetov, A.M.Khvan, Kh.M.Shakhidoyatov. Calculation and assignment of absorption bands of deoxipeganine, deoxypeganine hydrochloride and deoxyvasicinone//Uzb.Khim.zhurnal. 2015.- №5.- p.13-17.

А.Г.Ешимбетов, В.М.Ротштейн, Б.Ж.Элмурадов, В.Кумар, И.Каур

РАССЧЕТ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИНАЗОЛИН-2,4-ДИОНА И ДЕЗОКСИПЕГАНИНА ГИДРОХЛОРИДА РАМАН-СПЕКТРОВ

Впервые изучены Раман спектры хиназолин-2,4-диона и дезоксипеганина гидрохлорида и наблюдаемые полосы отнесены методом DFT/6-31G(d,p). Показано, что основные полосы обусловлены колебанием бензольного кольца и всего скелета. Кроме этого, в Раман спектре хиназолин-2,4-диона обнаружена полоса карбонильной группы.

Ключевые слова: Дезоксипеганин, хиназолин-2,4-дион, Раман-спектр, теоретический расчет, теория функционала плотности

A.G.Yeshimbetov, V.M.Rotshteyn, B.J.Elmurodov, V.Kumar, I.Kaur

XINAZOLIN-2,4-DION VA DYEZOKSIPYEGANIN GIDROXLORID RAMAN-SPYETKRLARINI HISOBLASH VA ULARNI ANIQLASH

Xinazolin-2,4-dion va dezoksipeganin gidroxloridlarning Raman-spektrlari birinchi marotaba o‘rganildi hamda kuzatilayotgan polosalar DFT/6-31G(d,p) hisoblash usuli bilan aniqlandi. Asosiy polosalar benzol halqasi va butun molekula skelet tebranishlari natijasida yuzaga kelganligi aniqlandi.Yana shuningdek, xinazolin-2,4-dion Raman-spektrida karbonil guruhiga tegishli polosa kuzatildi.

Kalit so‘zlar: Dezoksipeganin, xinazolin-2,4-dion, Raman-spektr, nazariy hisoblashlar, zichlik funksionali nazariyasi

УДК: 631.89

ЖИДКИЕ И СУСПЕНДИРОВАННЫЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ СЛОЖНЫЕ УДОБРЕНИЯ

М.М.Собиров[1], З.И.Махсудова[1], Т.С.Уразов[2], С.М.Таджиев[1]
[1]*Академия наук РУз Институт общий и неорганической химии,*
[2]*Самаркандский государственный университет*

Аннотация. Изучен процесс принципиальная возможность получения по рациональной технологии суспендированных сложных удобрений универсального действия на основе местного сырья, как для корневой, так и для внекорневой подкормки, являющихся эффективным удобрением и инсектицидом, уничтожающих паутинный клещ и сосущих вредителей.

Ключевые слова: Сложных удобрения, инсектицидны серосодержащих удобрений, гидрофил, гидрофоб, технология.

В настоящее время отсутствуют технологии получения сложных препаратов универсального действия, как для корневой, так и для внекорневой подкормки, являющихся эффективными удобрениями. В области технологии минеральных удобрений и сельского хозяйства актуальной проблемой является создание новых видов жидких и суспендированных комплексных удобрительных препаратов, способствующих повышению жизнестойкости растений к неблагоприятным условиям внешней среды и сопротивляемости растений к различным заболеваниям, а также увеличению урожайности.

Жидкие удобрения по сравнению с твердыми туками отличаются простотой производства, и полностью удовлетворяет требованиям сельскохозяйственного производства. При его производстве исключаются из технологического процесса энергоемкие стадии – упаривание, сушка, грануляция, классификация и другие, сокращаются пылегазовые выбросы в атмосферу.

В минеральном питании растений наряду с основными питательными элементами особая роль отводится кальций- и серосодержащим питательным элементам, т.к. они играют большую роль в физиологии питания и повышении устойчивости растений к неблагоприятным условиям внешней среды, а также в защите растений от вредителей. До недавнего времени при разработке системы удобрений вопросам питания растений серой особого значения не придавали, поскольку в применяемых удобрениях сера содержалась в достаточном количестве в качестве сопутствующего элемента. Но переход сельского хозяйства на комплексные удобрения и увеличение выноса питательных элементов из почвы в связи с ростом урожайности, а также некоторые другие причины поставили вопрос о внесении в почву серосодержащих удобрений.

Элементарная сера окисляется различными почвенными микроорганизмами. Процесс окисления серы идет значительно быстрее при оптимальных условиях для роста микроорганизмов, включая температуру, влажность, величину pH и аэрацию почвы. Из-за образующейся серной кислоты элементарная сера используется для кислования щелочных почв, а также для подкисления воды.

Для обеспечения потребности сельского хозяйства республики в комплексных удобрениях разработана ресурсосберегающая технология получения на основе местного сырья жидких и суспендированных серосодержащих удобрений.

Для получения новых видов жидких и суспендированных удобрений использованы следующие компоненты:

-кислота азотная неконцентрированная (TS 00203068-08:2013) содержит не менее 57,0 % HNO_3;

- калий хлористый кристаллический (ГОСТ 4568-95) содержит 90-96 % хлорида калия или 58-61 % K_2O;

- аммиачная селитра (ГОСТ 2-85Е) содержит 34,4 % азота;

- сульфат аммония (ГОСТ 9097-82) содержит не менее 21% азота и не менее 24 % серы;

- фосфоритная мука содержит не менее 16 % P_2O_5 (O‘zDst 2825-2014);

- жидкое удобрение – КАС-28.

Использование серосодержащих удобрений позволяет оптимизировать азотное питание и повысить отзывчивость сельскохозяйственных культур на высокие нормы азотных удобрений, предостерегает вылегание зерновых колосовых при повышенных нормах азота. Серосодержащие удобрения непосредственно влияют на повышение коэффициента использования азота из удобрений, локально повышают доступность фосфора из труднорастворимых трикальцийфосфатов и улучшают качество продукции растениеводства.

Для синтеза на лабораторной модельной установке нового вида жидкого азотно-серного удобрения использовали жидкое удобрение КАС-28, содержащее 40,20 % NH_4NO_3, 30,00 % $CO(NH_2)_2$ и 29,80 % H_2O и сульфат аммония. Азотно-серное удобрение (табл. 1) получено путем растворения кристаллического сульфата аммония в растворе КАС. Установлено, что из раствора КАС-28 можно получить без добавления воды новое жидкое удобрение с содержанием 2,4 % серы. При дальнейшем повышении содержания серы в жидком удобрении наблюдается неполное растворение сульфата аммония. Азотно-серное удобрение, полученное

из 95 % КАС и 5 % сульфата аммония, содержит 27,70 % общего азота, из них находится 47,98 % в амидной, 24,12 % в нитратной, а 27,91 % в аммиачной форме, 1,20 % серы в виде сульфата-иона и 28,31 % воды. Для получения азотно-серного удобрения с повышенной содержания серы при растворении сульфата аммония в раствор КАС добавили минимальное количество воды. Например, жидкое удобрение, содержащее 22,80 % азота и 3,60 % серы, состоит в основном из 70 % раствора КАС (28,14 % NH_4NO_3, 21,00 % $CO(NH_2)_2$ и 20,86 % H_2O), 15 % сульфата аммония и 44,80 % воды, из них 15 % воды израсходована для полного растворения сульфата аммония.

Таблица 1.

Химический состав жидкого азотно-серного удобрения на основе КАС, сульфата аммония и воды, %.

№	КАС	СА	H_2O	N				S	H_2O
				общ.	амид.	нитр.	аммиач.		
1	95	5	-	27,70	13,29	6,68	7,73	1,20	28,31
2	90	10	-	27,36	12,58	6,34	8,44	2,40	26,80
3	85	10	5	25,94	11,88	5,98	8,08	2,40	30,33
4	80	10	10	24,54	11,18	5,63	7,73	2,40	39,80
5	70	15	15	22,80	9,79	4,93	8,08	3,60	44,80
6	60	20	20	21,03	8,39	4,22	8,42	4,80	49,80
7	50	25	25	19,28	6,99	3,52	8,77	6,00	54,80

Примечание СА - $(NH_4)_2SO_4$

Жидкое азотно-калийно-серное удобрение (табл.2) получено путем растворения хлорида калия в жидком азотно-серном удобрении. Норма хлорида калия составила из расчета соотношения N : K_2O = 1 : 0,3 в готовой продукции.

Таблица 2.

Химический состав жидкого азотно-калийно-серного удобрения на основе КАС, хлорида калия, сульфата аммония и воды, %.

№	КАС	СА	KCI	H_2O	N				K_2O	S	H_2O
					общ.	амид.	нитр.	аммиач.			
1	95	5	15,00	-	24,08	11,56	5,81	6,71	7,83	1,04	24,62
2	90	10	15,00	-	23,79	10,94	5,51	7,34	7,83	2,09	23,32
3	85	10	13,30	5	22,90	10,48	5,28	7,13	7,06	2,12	26,77
4	80	10	13,30	10	21,66	9,87	4,97	6,82	7,06	2,12	35,13
5	70	15	12,00	15	20,36	8,74	4,40	7,22	6,43	3,21	40,00
6	60	20	11,67	20	18,83	7,51	3,78	7,54	6,27	4,30	44,60
7	50	25	10,00	25	17,52	6,35	3,30	7,97	5,45	5,45	49,82

Примечание СА - $(NH_4)_2SO_4$

При растворении в жидком азотно-серном удобрении, содержащим 27,70 % азота, 1,20 % серы и 28,31 % воды, 15 % хлорида калия (от массы) получается новое жидкое сложное удобрение. Оно содержит 24,08 % азота, из них 48,01 % находится в амидной, 24,13 % в нитратной и 27,87 % в аммиачной форме, 7,83 % калия (K_2O), 1,04 % серы и 24,62 % воды. Такое азотно-калийно-серное удобрение состоит из 82,61 % раствора КАС (33,21 % NH_4NO_3, 26,07 % $CO(NH_2)_2$ и 24,62 % H_2O), 13,04 % KCI и 4,35 % $(NH_4)_2SO_4$. А жидкое азотно-калийно-серное удобрение, состоящее из 60,89 % раствора КАС, 10,71 % хлорида калия, 13,40 % сульфата аммония и 15 % воды, содержит 20,36 % азота, 6,43 % калия, 3,21 % серы и 40,00 % воды.

Для разработки рациональной технологии получения суспендированного сложного азот-фосфор-калий-кальцийсодержащего удобрения, обладающего инсектицидной активностью, использовали высококарбонизированную фосфоритовую муку, молотую серу, хлорид калия, азотную кислоту и 64,16 %-ный раствор нитрата аммония. Норму азотной кислоты для получения азотно-фосфорнокислотной пульпы варьировали в диапазоне 20-70 % от

стехиометрии на разложение карбонатных и фосфатных минералов фосмуки до образования монокальцийфосфата и нитрата кальция.

При получения суспендированных сложных удобрений приготовлена смесь фосфоритовой муки с элементарной серой при соотношении 9:1. Данную смесь после тщательного перемешивания разлагали азотной кислотой. Процесс разложения серосодержащей фосмуки кислотой легко осуществим. Для улучшения качества и свойства суспендированного удобрения в полученную серосодержащую пульпу при постоянном перемешивании добавляли расчетное количество 64.16 %-ного раствор аммиачной селитры и хлорида калия. Содержание воды в суспензии поддерживали на уровне 30 % H_2O.

Суспендированное удобрение ($N:P_2O_5:K_2O$=1:1:1), полученное при 20 %-ной норме азотной кислоты, содержит 6.69 % общего азота, из них 39.91 % находится в аммиачной, а остальное - в нитратной формах, 6.67 % P_2O_5 общ., из них 28.48 % находится в усвояемой форме, 6.68 % K_2O, 16.67 % CaO общ., из них 25.31 % CaO в усвояемой, а 16.02 % в водонорастворимой формах и 4.38% молотой серы в гидрофильном состоянии (табл.4). Оно в основном состоит из нитрата кальция – 7,82 %, нитрата аммония – 15,32 %, моно- и дикальцийфосфатов, а также фосмуки в активированной форме – 32,75 %, хлорида калия – 11,16 % и серы – 4,23 %. Сумма питательных веществ NPKCaS составляет 41,09%. Элементарная сера в суспензии находится в гидрофильном состоянии.

С увеличением количества нитрата аммония до 27,06 % в составе суспензии, т.е. с изменением соотношения $N:P_2O_5:K_2O$ от 1:1:1 до 1:0.5:0.5, коэффициент разложения фосмуки повышается от 28.48 % до 30.48 %. А увеличением нормы азотной кислоты от 30 % до 70 % повышается содержание усвояемого фосфора от 2.59 % до 5.20 %. Коэффициент разложения фосмуки возрастает от 39,01 % до 78,91 %.

Таблица 4.

Химический состав жидких суспендированных удобрений, %.

N:P:K	N			P_2O_5			CaO			K_2O	$S_{общ}$	H_2O
	общ.	нит.	амм	общ	усв.	вод.	общ.	усв.	вод.			
При норме HNO_3 20%												
1:0,5:0,5	10,51	5,78	4,73	5,25	1,60	-	13,09	3,32	2,09	5,25	3,45	27,37
1:0,7:0,7	8,56	4,87	3,68	5,99	1,77	-	14,92	3,78	2,39	5,99	3,93	27,00
1:1:1	6,69	4,01	2,67	6,67	1,90	-	16,67	4,22	2,67	6,68	4,38	26,65
При норме HNO_3 30%												
1:0,5:0,5	10,48	6,02	4,45	5,23	2,14	0,26	13,05	4,78	3,13	5,24	3,43	27,37
1:0,7:0,7	8,53	5,15	3,36	5,96	2,38	0,27	14,86	5,45	3,57	5,97	3,92	27,01
1:1:1	6,66	4,32	2,33	6,64	2,59	0,28	16,60	6,08	3,98	6,67	4,37	26,66
При норме HNO_3 40%												
1:0,5:0,5	10,45	6,26	4,18	5,22	2,76	0,52	13,00	6,38	4,16	5,22	3,42	27,38
1:0,7:0,7	8,49	5,43	3,06	5,94	3,08	0,57	14,81	7,27	4,74	5,94	3,89	27,02
1:1:1	6,64	4,64	1,99	6,64	3,39	0,62	16,53	8,12	5,30	6,64	4,35	26,67
При норме HNO_3 50%												
1:0,5:0,5	10,41	6,50	3,90	5,20	3,32	0,73	12,95	7,90	5,19	5,20	3,41	27,39
1:0,7:0,7	8,46	5,71	2,75	5,92	3,72	0,80	14,75	9,00	5,91	5,92	3,87	27,03
1:1:1	6,61	4,95	1,65	6,61	4,08	0,88	16,46	10,04	6,59	6,61	4,33	26,69
При норме HNO_3 60%												
1:0,5:0,5	10,42	6,77	3,64	5,21	3,72	1,11	12,97	9,31	6,24	5,21	3,41	27,39
1:0,7:0,7	8,47	6,01	2,45	5,92	4,17	1,24	14,76	10,59	7,10	5,93	3,89	27,03
1:1:1	6,28	5,10	1,18	6,28	4,36	1,30	15,64	11,24	7,52	6,28	4,11	26,85
При норме HNO_3 70%												
1:0,5:0,5	10,39	7,01	3,37	5,19	4,20	1,38	12,94	10,75	7,26	5,19	3,40	27,40
1:0,7:0,7	8,44	6,29	2,15	5,91	4,72	1,54	14,72	12,23	8,26	5,91	3,87	27,04
1:1:1	6,59	5,60	0,98	6,59	5,20	1,71	16,43	13,64	9,22	6,59	4,32	26,70

Нами также изучено изменение формы молотой серы в полученной суспензии сложных удобрений в зависимости от нормы азотной кислоты и соотношения питательных вещества. Установлено, что с увеличением нормы азотной кислоты повышается содержание сульфатной формы серы. Например, при соотношении $N:P_2O_5:K_2O$=1:0.5:0.5 и норме азотной кислоты 20 % содержание сульфатной формы серы составляет 0.62 %, а при норме кислоты 70 % оно равно 1.62 %, т.е. возрастает в 2.61 раза, а содержание элементарной серы уменьшается от 2.78 до 1.73 %, т.е. уменьшается в 1.61 раза. Сера в суспензии находится в гидрофильном состоянии.

Таким образом, впервые показана принципиальная возможность получения по рациональной технологии суспендированных сложных удобрений универсального действия на основе местного сырья, как для корневой, так и для внекорневой подкормки, являющихся эффективным удобрением и инсектицидом, уничтожающих паутинный клещ и сосущих вредителей. Для получения суспендированных NPKCaS-удобрений оптимальными условиями являются норма HNO_3 для разложения фосмуки 40-50 %, соотношение $N:P_2O_5:K_2O$=1:0.5:0.5÷1:1:1, при этом сумма питательных компонентов ($N+P_2O_5+K_2O+CaO+S$) колеблется в пределах 40%. Температура кристаллизация удобрений составляет от -1.2 до 0.6 ^{0}C. Предлагаемое суспендированное сложное удобрение по сравнению со стандартными твердыми туками отличается простотой получения и полностью удовлетворяет требованиям сельскохозяйственного производства.

Новые виды удобрений предназначены для сельского хозяйства, в том числе, в фермерских, дехканских хозяйствах и розничной торговли, применяемые в защищенном и открытом грунтах при подкормке всех сельскохозяйственных культур в период интенсивного роста растений.

Литература

1. Бахриддинов Н.С. Жидкие комплексные удобрения на основе экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов // Автореф. дисс. ... канд. техн. наук.- Ташкент. 1991.- 25 с.
2. Реймов А.М., Эркаев А.У., Намазов Ш.С., Мирзакулов Х.Ч. О процессе разложения фосфоритов Центральных Кызылкумов непол-ной нормой азотной кислоты // Узб. хим. ж. 2001.- №3.- С. 64-66.
3. Намазов Ш.С., Реймов А.М., Мирзакулов Х.Ч., Беглов Б.М. Комплексные удобрения, содержащие азот, фосфор, кальций и серу, получаемые из фосфоритов Центральных Кызылкумов при их разложении неполной нормой азотной кислоты // Узб. хим. ж.- 2002. - № 6. - С.16-21.
4. Абдурахманова Н.К. Разработка технологии получения сложных азотфосфор-серокальцийсодержащих удобрений на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов // Автореф. дисс. ... канд. техн. наук.– Ташкент. 2002. – 23 с.

M.M.Sobirov, Z.I.Maxsudova, T.S.Urazov, S.M.Tadjiyev

OLTINGUGURTLI SUYUQ VA SUSPENZIYALASHTIRILGAN KOMPLEKS O‘G‘ITLAR

Mahalliy xomashyolar asosida tarkibida fosfor ozuqasi bilan birga kasalliklar keltirib chiqaruvchi hasharotlarga qarshi kurashuvchi insektitsid moddalar bo‘lgan suspenziyali murakkab o‘g‘itlar olishning o‘ziga xos resurstejamli texnologiyasini ishlab chiqish imkoniyatlari va o‘g‘itlarni o‘simliklar ildizi hamda bargi orqali qo‘llash mumkinligi o‘rganilgan.

Kalit so‘zlar: Kompleks o‘g‘itlar, oltingugurtli insektitsid o‘g‘it, gidrofil, gidrofob, texnologiya.

M.M.Sobirov, Z.I.Maxsudova, T.S.Urazov, S.M.Tadjiyev

SULFUR CONTAINED LIQUID AND SUSPENSION COMPLEX FERTILIZERS

The process a basic opportunity of reception on rational technology mixtures of complex fertilizers of universal action is investigated on the basis of local raw material, both for root, and for leaf feed, being effective fertilizer and insecticide, destroying web and of the wreckers.

Keywords: Complex fertilizers, phosphoric sulfuric of fertilizers, hydrofil, hydrophobic, technology.

UDK: 543. 251:541. 25:541. 13:541. 8.

NATRIY DIETILDITIOKARBAMAT ERITMASI ISHTIROKIDA NI(II) NI SUVLI, ARALASH VA SUVSIZ MUHITDA AMPEROMETRIK TITRLASH

Z.Z.Yaxshiyeva
Jizzax davlat pedagogika instituti

Annotasiya. Kislota-asosli xossalari turlicha fon elektroliti va bufer aralashmalarida Ni(II) ning amperometrik titrlash imkoniyati ko‘rsatilgan va sharoiti optimallashtirilgan.

Kalit so‘zlar: amperometriya, elektr o‘tkazuvchanlik, haqqoniylik, takrorlanuvchanlik, tanlovchanlik, tezkorlik.

Hozirgi kunda fan va texnikaning, sanoatning turli sohalarining jadal sur’atlar bilan rivojlanishi natijasida atrof-muhit obyektlarining turli moddalar bilan ifloslanish holatlari kuzatilmoqda.

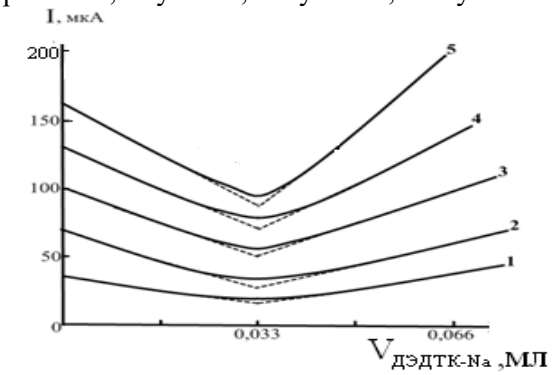
Og‘ir metallarning inson organizmiga turli yo‘llar: oziq-ovqat mahsulotlari, suv, havo va boshqalar orqali o‘tib yig‘ilishi hamda ruxsat etilgan miqdor (REM)dan ortib ketishi natijasida, turli kasalliklarga olib kelishi mumkin. Jumladan, nikel va uning birikmalarining ortiqcha miqdori ham konserogen hisoblanadi[1]. Nikelni tuproq, suv va havodagi miqdorining ruxsat etilgan miqdoridan oshishi ko‘z kasalliklari yoki rak kasalalliklarini kelib chiqishiga sabab bo‘ladi.

Nikel organizmdagi mochevinaning hosil bo‘lishi, ya’ni, arginaza fermentining parchalanishida asosiy o‘rin tutadi. Shuning uchun bu elementni hayotiy element ham deyiladi. Nikel sanoatda, xususan raketa sanoatida muhim ahamiyat kasb etadi.Chunki raketaning yong‘in kamerasi ichki sirti qator tuzilgan nikel xalqalaridan tashkil topgan ustunchalar bilan qoplangan. Bu esa issiqlikka chidamlilikka erishish uchun xizmat qiladi. Kimyo sanoati sohasida katalizator sifatida ham keng qo‘llaniladi. Nikelning oqava suvlardagi ruxsat etilgan miqdori 0.1mkg/l ni tashkil qiladi. Undan ortiq miqdori zararli hisoblanadi.

Hozirgi kunda fan va texnikaning, meditsinaning, sanoatning turli sohalarining jadal sur’atlar bilan rivojlanishi mavjud usullarga nisbatan yanada sezgir, aniqlik darajasi yuqori va xatoligi kam bo‘lgan ixcham, kam vaqt va xarajat sarflanadigan (ekspress) bo‘lgan aniqlash usullarini ishlab chiqishni talab qiladi[2].

Adabiyotlardan ma’lumki, organik reagentlar ishtirokidagi olib boriladigan sifat va miqdoriy reaksiyalari analitik kimyoda o‘zining seziluvchanligi, tanlab ta’sir etishi, kam vaqt sarflanishi va aniqlanish darajasining yuqoriligi bilan ajralib turadi. Analitik kimyoda organik reagentlarning, jumladan oltingugurt tutgan hosilalarining roli muhim hisoblanadi[3]. Turli xil birikmalar (tarkibida qo‘shbog‘ va uch bog‘ tutgan birikmalar metall ionlari bilan komplekslar hosil qilgan) tipik metallar, og‘ir va boshqa metall ionlari bilan barqaror kompleks birikmalar hosil qiladi va ular analitik kimyoda reagent sifatida turli usullarda qo‘llaniladi[4].

Natriy dietilditiokarbamat (DEDTKNa) eritmasi ishtirokida Ni (II) ni amperometrik titrlashlar turli tabiatli fon elektrolitlarida olib borildi: fon elektrolitlari sifatida turli konsentrasiyali - litiy perxlorat, litiy nitrat, kaliy asetat, natriy asetat va ammoniy asetatlardan foydalanildi.



Rasm 1. DEDTKNa eritmasi ishtirokida Ni(II) ni suvsiz muhitda amperometrik titrlash egri chizig‘i shakliga turli fon elektrolitlari tabiati ta’siri :

1–0,15 MSH_3COONH_4;
2–0,2 M $LiNO_3$;
3–0,15 M $LiClO_4$;
4–0,2 M SN_3SOONa;
5–0,3 M SN_3SOOK.

O‘rganilayotgan muhitda elektr o‘tkazuvchanligini oshirish va DEDTKNa eritmasi ishtirokida Ni (II) ni amperometrik titrlash egri chizig‘ini shaklini yaxshilash maqsadida fon elektrolitlar

miqdorlari va tabiati o‘rganildi. Quyidagi rasmda fon elektrolitlar tabiatining amperometrik titrlash egri chizig‘i shakliga ta’siri keltirilgan.

Rasmdan ko‘rinib turibdiki, fon elektroliti sifatida 0,3 M SN_3SOOK ishlatilganida amperometrik titrlash egri chizig‘i shakli aniq ko‘rinishga ega bo‘lgan.

Jadval 1.

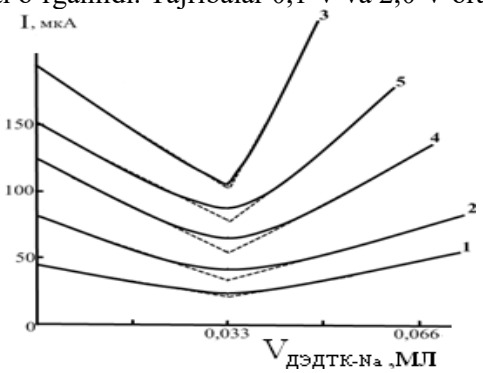
Natriy dietilditiokarbamat eritmasi ishtirokida 29,0 mkg Ni(II) ni sirka kislotali muhitda amperometrik titrlash natijalariga turli hajmdagi 0,3 M SN_3SOOK ning ta’siri (ΔYe = 1,1 V; R = 0,95; $\overline{X} \pm \Delta X$).

№	Konsentrasiyasi, ml	TopilganNi(II), mkg (R = 0,95; $\overline{X} \pm \Delta X$)	n	S	S_r
1	0,25	28,11 ± 0,33	4	0,21	0,007
2	0,5	28,36 ± 0,22	4	0,14	0,005
3	1,0	29,58 ± 0,08	5	0,07	0,002
4	2,0	29,62 ± 0,03	5	0,03	0,001
5	4,0	29,40 ± 0,05	5	0,05	0,002
6	8,0	28,73 ± 0,13	5	0,12	0,004

Fon elektrolitining aniqlanayotgan alikvot qismdagi miqdori ham amperometrik titrlash egri chizig‘i va natijalarga ta’sir etuvchi omillardan biri hisoblanadi. Shuning uchun fon elektrolitining muqobil hajmini tanlash maqsadida 0,3 M SN_3SOOK ning turli miqdorlarida tajribalar olib borildi. Tanlangan reagent yordamida Ni(II) ni sirka kislotali muhitda amperometrik titrlash natijalari 1-jadvalda keltirilgan.

Fon elektrolitining olingan hajmi 2 mlni tashkil qilganda yaxshi natijalarga erishilgan. (Umumiy hajm 10 ml).

Suvli, suvsiz va aralash muhitda DEDTKNa eritmasi ishtirokida Ni(II) amperometrik titrlash sharoitlari tanlandi. Buning uchun dastlab amperometrik titrlashda aylanuvchi platinali indikator elektrodlariga beriladigan kuchlanish qiymati titrlash egri chiziqlari shakliga va hisoblab topiladigan aniqlash natijalariga ta’sir ko‘rsatadi. Shuning uchun indikator elektrodlariga beriladigan kuchlanish qiymati o‘rganildi. Tajribalar 0,1 V va 2,0 V oralig‘ida olib borildi.



Rasm 2. DEDTKNa eritmasi ishtirokida Ni(II) ni suvsiz muhitda amperometrik titrlash natijalariga turli kuchlanish tabiati ta’siri.
Kuchlanish, V: 1-0,50; 2-0,75; 3-1,10; 4-1,25; 5-1,50.

Aniq natijalarga erishish uchun parallel tajribalar kamida (n – 5-7) marotaba bajarildi. Quyidagi rasmda indikator elektrodlarga berilgan kuchlanish qiymatining DEDTKNa eritmasi ishtirokida Ni(II) ni suvsiz muhitda amperometrik titrlash egri chiziqlariga ta’siri keltirilgan.

2-rasmdan ko‘rinib turibdiki, kuchlanish ΔE=1,10 V dan kam va yuqori bo‘lgan holatlarda titrlash egri chizig‘i yoysimon shaklga ega, bu esa aniqlash natijalarining xatoligining ortishiga olib keladi. Bunda titrlash egri chiziqlari (V-ko‘rinishdagi shakl) va aniqlash natijalariga kuchlanish qiymati ΔE=1,10 V bo‘lgan holat optimal sharoit ekanligi aniqlandi.

Aniqlanayotgan natijalarning to‘g‘riligini tekshirish maqsadida DEDTKNa ishtirokida Ni(II) ionini amperometrik titrlash uchun olib borilgan parallel tajribalar kamida 4-5 marta bajarildi va optimal sharoit qilib 2 ml 0,3 M kaliy asetat tanlandi. Analiz uchun olingan hajmning umumiy miqdori 10 ml ni tashkil qildi. Indikator elektrodlarga beriladigan kuchlanish qiymati ΔE=1,10 V.

Jadval 2.

Natriy dietilditiokarbamat ishtirokida Ni(II) ioninining turli miqdorlarini amperometrik titrlash natijalari (ΔYe = 1,10 V; R = 0,95; $\bar{x}$ ± ΔX).

KiritilganNi(II) mkg	TopilganNi (II) ioni mkg	N	S	Sr
15	15,2±0,25	5	0,20	0,013
20	19,85±0,49	5	0,40	0,020
40	40,15±0,39	5	0,32	0,008
50	49,75±0,48	6	0,46	0,049
75	75,66±0,56	5	0,45	0,006
100	100,45±0,60	5	0,48	0,005

2-jadvaldan ko‘rinib turibdiki, barcha holatlarda topilgan aniqlanuvchi metall miqdorlari kiritilgan miqdorlarga yaqin. Ishonchlilik intervalidan chetga chiqmaydi. Bu esa yana bir marta ishlab chiqilgan usulning aniqlik darajasini ifodalaydi. Bunda nisbiy standart chetlanish 0,062 dan yuqori emas.

Amperometrik titrlash natijalari quyidagi formula orqali hisoblab topilgan:

$P = M \cdot V_e \cdot m \cdot N \cdot 1000$ *mg;*

Bu yerda: M – Reagentning molyarligi;

V_e *– Titrantning sarflangan hajmi,*

m – mikrobyuretka koeffisiyenti;

N – Titrlanuvchi metallning ekvivalent massasi.

Olingan natijalardan xulosa qilish mumkinki, DEDTKNa va Ni(II) kompleks birikmasida tarkibiy mollar nisbati 2:1 ni tashkil qiladi.

Analitik kimyoda reagentning tanlab ta’sir etishi muhim omillardan biri hisoblanadi. Buni aniqlash uchun reagentning turli metall ionlari bilan o‘zaro ta’siri o‘rganiladi. Indikator elektrodlarga beriladigan kuchlanish qiymati va fon elektrolitlari tabiati ta’siri ham e’tiborga olinadi. Analitik reaksiyalarning borishi uchun asosan uchta omil to‘g‘ri tanlanishi zarur hisoblanadi: reaksiya olib boriladigan muhit, reaksiyaning borish harorati va olingan moddalarning yetarli darajadagi konsentrasiyasi.

Titrlashning tanlab ta’sir etuvchanligini o‘rganish maqsadida turli xil ionlar ta’siri o‘rganildi.

O‘rganuvchi anionlar titrlovchi eritmaga K^+, NH_4^+, Li^+, Na^+ tuzlari holida olindi. DEDTKNa eritmasi ishtirokida Ni (II) suvli, suvsiz va aralash muhitda amperometrik usulda titrlashda oksalat-, fosfat-, karbonat-, ftorid-, sulfat-, sulfit-, bixromat-, rodanid-, tartrat-, ionlari miqdori yuqori bo‘lgan holatda ham halaqit qilmasligi aniqlandi.

3-jadvallda DEDTKNa eritmasi ishtirokida Ni(II) ni suvsiz muhitda amperometrik titrlash natijalariga turli miqdordagi metallarning ta’siri keltirilgan.

Jadval 3.

Natriy dietilditiokarbamat eritmasi ishtirokida 10,0 mkg Ni(II) ni suvsiz muhitda amperometrik titrlash natijalariga turli miqdordagi metallarning ta’siri (ΔYe = 1,10 V; R = 0,95; $\bar{X}$ ± ΔX).

Begona kation[x]	Kiritilgan [x], mkg		Topilgan Ni(II), mkg; ($\bar{X}$ ±ΔX; R=0,95)	n	S	Sr
Hg(II)	19,2	1,92	9,92 ± 0,13	4	0,08	0,008
Pb(II)	186,3	18,63	9,95 ± 0,06	5	0,06	0,006
Zn(II)	195	19,5	9,85 ± 0,23	4	0,15	0,015
Cu(II)	25,3	2,53	9,98 ± 0,05	4	0,03	0,003
Fe(III)	252	25,2	9,80 ± 0,28	4	0,17	0,018
Cr(III)	50,0	5,0	9,93 ± 0,09	4	0,06	0,006
Mn(II)	18,25	1,825	10,02 ± 0,05	4	0,03	0,003
Cd(II)	33,6	3,36	9,82 ± 0,22	4	0,14	0,014
Al(III)	17,7	1,77	9,89 ± 0,16	4	0,10	0,010

Eksperement natijalari shuni ko‘rsatdiki DEDTKNa ishtirokida Ni(II) ionini sirka kislotali sharoitda amperometrik titrlashda Sc, Fe, Ir, Pb, Al, Rh, Cu, Sn, In kabi metallar har qanday miqdorda ham aniqlash natijalariga xaliqit bermasligi aniqlandi.

Monoetanolamin 50 marta ko‘p bo‘lgan, fenantrolin 200 marta ko‘p bo‘lgan miqdorda ham xalaqit qilmaydi. Asetilen– aseton 9% va undan yuqori miqdorda bo‘lganda halaqit qila boshlaydi. Asetat-, nitrat-, perxlorat-, xlorid- ionlari ta’siri o‘rganilmadi. Chunki bu komponentlar ta’siri fon elektrolitlar tarkibiga kiradi. Au(III), Co(II), Ag(I), Zn(II) va Pd(II) tuzlari eritmalari titrlashda (kosentrasiyasi katta miqdorda bo‘lgan holatda) ta’sir ko‘rsatadi chunki bu metallar katodda qaytarilib elektrod yuzasini yupqa qavat bilan qoplaydi. Shuning natijasida aniqlanuvchi metall ionlariga xalaqit qiladi. Bunday kationlarni kompleks hosil qiluvchi reagentlar yordamida bog‘lab keyin titrlash amalga oshiriladi.

Jadval 4.

Natriy dietilditiokarbamat eritmasi ishtirokida Ni(II) ni suvsiz muhitda amperometrik titrlash natijalariga model ikkilamchi, uchlamchi va undan murakkab arashmalarda aniqlash ($\Delta Ye = 1,1$ V; $R = 0,95$; $\overline{X} \pm \Delta X$).

Analiz qilinayotgan aralashma tarkibi va konsentrasiyasi, mkg	TopilganNi(II), mkg	n	S	Sr
Ni(10,0)+Hg(60,0);	9,98 ±0,27	4	0,17	0,017
Ni(15,0)+Pb(25,0)+Zn(40,0);	15,17 ±0,36	5	0,23	0,016
Ni(25,0)+Fe(60,0)+Sc(25,0)+ Cr(250,0);	25,23 ±0,43	4	0,27	0,001
Ni(30,0)+Mn(100,0)+Bi(600,0)+Al(55,0)++V(40,0);	29,87±0,51	5	0,47	0,015
Ni(35,0)+Ti(10,0)+Pb(250,0)+V(60,0)+ +Ir(80,0)+Cu(90,0).	35,21 ±0,82	4	0,67	0,019

Shuningdek, titrlash natijalariga organik erituvchilar ta’siri muhim omillardan biri hisoblanadi, shuning uchun bu jarayon ham o‘rganildi. Bunda analiz uchun olingan eritmaga turli miqdorlarda organik erituvchilar qo‘shildi va quyidagi natijalar olindi: xloroform – 40%, benzol-45%, uglerod to‘rt xlorid-25%, geksan-30% gacha analiz natijalariga xalaqit bermasligi aniqlandi.

Adabiyotlar

1. Харитонов Ю.Я. Аналитические (инструментальные) методы анализа. - М.: Высшая школа. - 2008. - 559 с.
2. Беклемишев М.К., Кирющенков Е.Н., Стоян Т.А., Долманова И.Ф. Каталитический метод определения металлов - ингибиторов – Кадмия (II), Никеля (II), и Цинка (II). // Журнал.анал.химии. 2005. Т. 60.№6. - С. 662-669.
1. Геворгян А.М., Яхшиева З.З. Оптимизасия условий амперометрического определения некоторих благородних металлов раствором тиоасетамида. // Хим. пром. Санкт-Петербург.- 2010.- Т.87.- № 2.- С. 85-88.
2. Геворгян А.М., Яхшиева З.З. Амперометрическое титрование металлов в водних, смешанних и неводних средах // Горный вестник Узбекистана. - 2014. - №1 (56). - С.78-81.

З.З.Яхшиева

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ NI(II) NI ИОНОВ ВОДНЫХ И НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ПРИСУТСТВИИ НАТРИЙ ДИЕТИЛДИТИОКАРБАМАТА

Показана возможность и оптимизированы условия амперометрического титрования Ni(II) на различных по кислотно-основным свойствам фоновых электролитах и буферных смесях

Ключевые слова: амперометрия, электропроводность, правильность, воспроизводимость, избирательность, экспрессность.

Z.Z.Yaxshiyeva

AMPEROMETRIC TITRATION of Ni(II) Ni IN AQUEOUS, COMPLEX AND NON-AQUEOUS MEDIA WITH SODIUM DIETHYLDITHIOCARBAMATE SOLUTION

The possibility of amperometric titration of Ni(II) on the different by acid-base phone electrolytes and buffer mixtures was shown and also titration conditions were optimized.

Keywords: amperometry, elektroconductivity, rightness, selectivity, quickness, reproduction.

УДК: 541. 64: 678. 745. 547. 235

ИССЛЕДОВАНИЕ ИММОБИЛИЗАЦИИ ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА ИМИДОКАРБ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИМИ СОРБЕНТАМИ

М.М.Каримов, М.К.Рустамов, М.Б.Каюмов
Национальный Университет Узбекистана

Аннотация. В работе представлены результаты исследований иммобилизации лекарственного препарата имидокарба на сорбентах полученных модификацией поливинилхлорида глицином и м-аминобензойной кислотой. Показано принципиальная возможность применения разработанных сорбентов для получения пролонгированных лекарственных форм.

Ключевые слова: поливинилхлорид, модификация, глицин, м-аминобензойная кислота, сорбент, имидокарб, сорбция, десорбция.

Как известно различные формы карбоксилсодержащих полимеров используются для разделения физиологически активных веществ (ФАВ) из технологических растворов, имеются ряд научных трудов посвященных применению их для иммобилизации лекарственных веществ (ЛВ) [1-3]. Поэтому представлял интерес исследовать возможность применения синтезированных методом химической модификацией поливинилхлорида (ПВХ) глицином и м-аминобензойной кислотой сорбентов (КСС-Г и КСС-МА) для иммобилизации лекарственных веществ. Это обуславливалась введением в инертную гидрофобную полимерную матрицу – ПВХ слабокислотных карбоксильных групп, которые как известно «мягко» связывают сложные органические молекулы [4,5], что является основой для сохранения их физиологических свойств.

Физико-химичесчкие характеристики полученных сорбентов определенные по известным методикам и установленным нормативным документам представлены на таблице 1.

Таблица 1.

Физико-химические характеристики сорбентов КСС-Г и КСС-МА.

Марка сорбента	Цвет продукта	% модификации	Градировочный состав, мм	СОЕ, по NaOHмг-экв/г	Влажность, %	Удельный объем, $см^3/г$	Насыпная масса, $г/см^3$
КСС-Г	светло-коричневый	21.74	0.06-0.15	2,12	35,75	1,8267	0,5470
КСС-МА	светло-коричневый	23,69	0.06-0.15	2,31	33,11	2,0107	0,4962

В качестве модельного лекарственного препарата нами был выбран широко применяемый ветеринарной практике препарат имидокарб [6]. С химической точки зрения препарат имидокарб представляет из себя дипропионат N,N`-бис(3-(4,5-дигидро-1Н-имидазол-2-ил) фенил) мочевины.

Кинетику сорбции имидокарба на сорбентах исследовали статическим методом, содержание ЛВ в растворе определяли УФ-спектроскопическим методом на приборе UV-1800 Shimadzu при длине волны при 239 нм через построенный калибровочный график.

Было исследовано влияние продолжительности сорбции, концентрации раствора и температуры системы на процесс сорбции ЛВ сорбентами КСС-Г и КСС-МА. Результаты исследования кинетики сорбции ЛВ показали, что иммобилизация имидокарба исследуемыми сорбентами, в основном, происходит в начале процесса. Дальнейшее насыщение сорбентов замедляется, что можно объяснить медленной диффузией ЛВ во внутрь частиц сорбентов (рисунки 1-3).

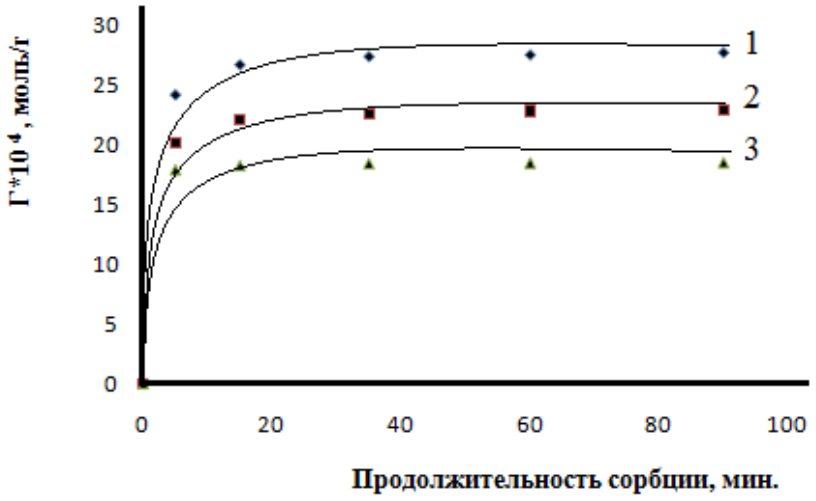


Рис. 1. Кинетика сорбции имидокарба сорбентом КСС-Г. Количество сорбента – 0,5 г. 1, 2, 3- температуры сорбции 293, 303, 313К соответственно, С=9,8*10^{-3} моль/л.

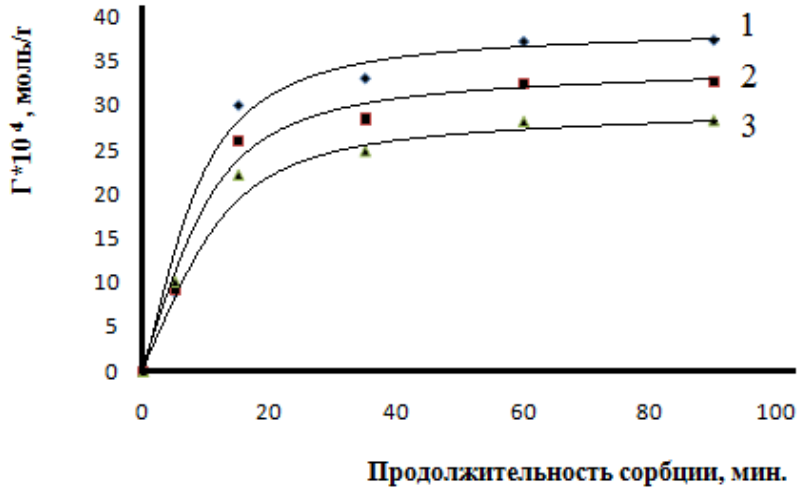


Рис. 2. Кинетика сорбции имидокарба сорбентом КСС-Г. Количество сорбента – 0,5 г. 1, 2, 3- температуры сорбции 293, 303, 313К соответственно, С=1,478*10^{-2} моль/л.

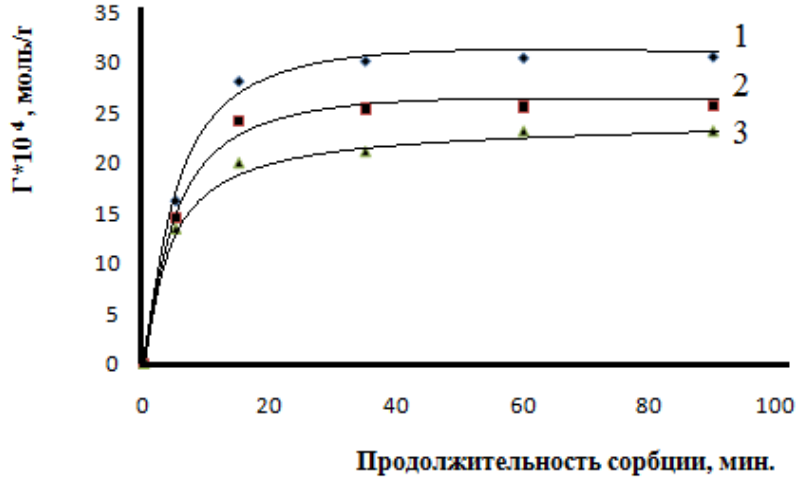


Рис. 3. Кинетика сорбции имидокарба сорбентом КСС-Г. Количество сорбента – 0,5 г. 1, 2, 3- температуры сорбции 293, 303, 313К соответственно, С=2,95*10^{-2} моль/л.

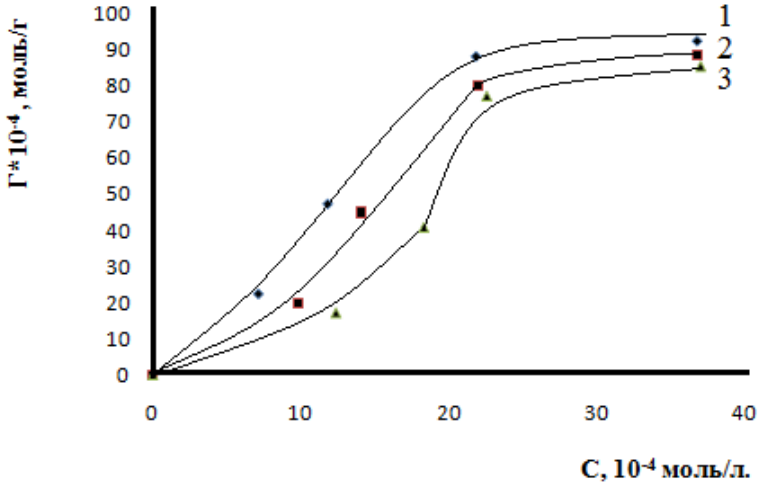


Рис. 4. Изотермы сорбции имидокарба сорбентом КСС-Г при различных температурах. 1, 2, 3- температуры сорбции 293, 303, 313К соответственно.

Как видно из рисунков 1-3 количество сорбируемого имидокарба возрастает с повышением концентрации, что, в принципе соответствует классическим представлениям о механизме хемосорбции. Похожие результаты были получены при исследовании сорбции имидокарба сорбентом КСС-МА. Сопоставление изотерм сорбции указывает на большую сорбционную способность сорбента КСС-Г по отношению к имидокарбу, чем сорбент КСС-МА (рисунки 4,5). Это по-видимому объясняется влиянием природы модифицирующего реагента. Также построение изотерм сорбции ЛВ исследуемыми сорбентами показало уменьшение сорбции с увеличением температуры системы в обеих случаях (рисунки 4,5). По-видимому физическая сорбция за счёт ликвации молекул ЛВ во внутрь частиц оказывает более сильное влияние, что указывает на превалирования механизма физической сорбции над хемосорбций, которая основывается на взаимодействии карбоксильных групп полимера и аминногрупп ЛВ. Необходимо отметить, что как видно из таблицы 1 химическая структура исследованных сорбентов на 80% состоит из поливинилхлорида, который является гидрофобным полимером и как известно очень плохо впитывает воду [7]. Это и является основным затрудняющим фактором диффузии и распределению молекул ЛВ во внутрь частиц исследуемых сорбентов.

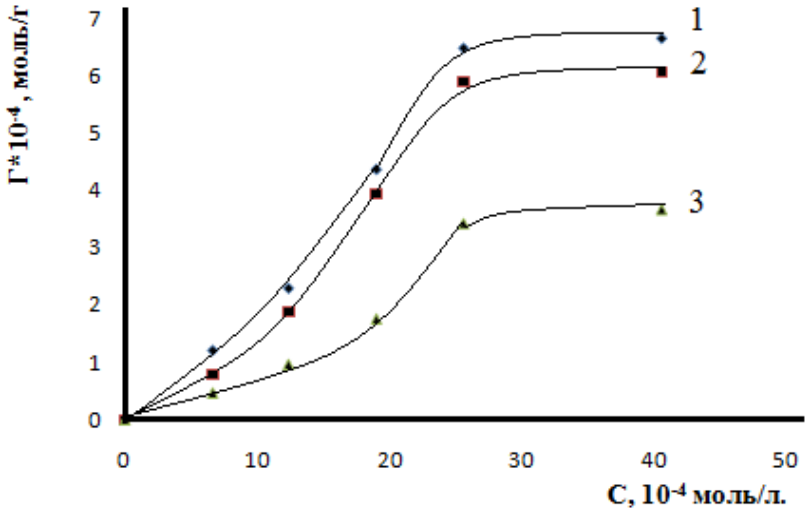


Рис. 5. Изотермы сорбции имидокарба сорбентомКСС-МА при различных температурах. 1, 2, 3- температуры сорбции 293, 303, 313К соответственно.

Видно, что низкий наклон кривых в начальных этапах изотерм сорбции ЛВ не соответствует виду кривых наблюдаемых при мономолекулярной адсорбции по Ленгмюру. Не подчинение данного процесса мономолекулярной теории адсорбции подтверждается уходом кривой зависимости 1/Г от 1/С в отрицательную область (рисунок 6). Экспериментально это было более чётко отмечено на примере КСС-МА, чем на сорбенте КСС-Г, в котором модифицирующий реагент м-аминобензойная кислота является более гидрофобным чем глицин. Это ещё раз потверждает о влиянии морфологии сорбента на процесс иммобилизации ЛВ.

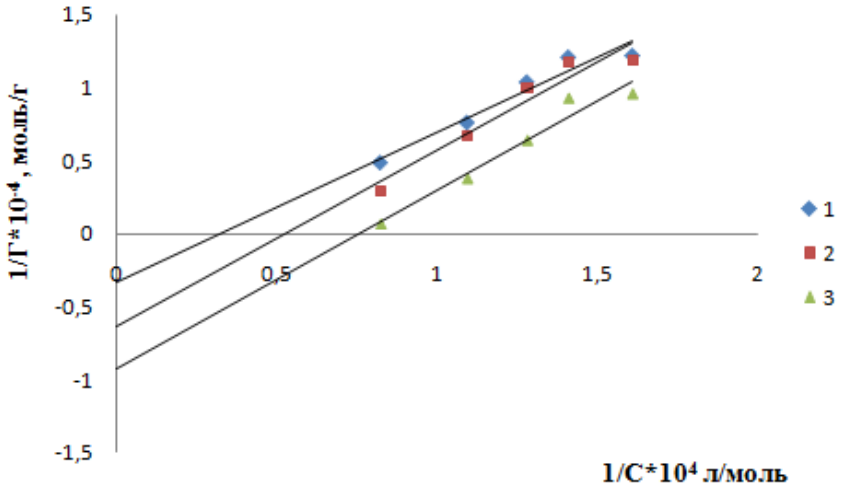


Рис. 6. Зависимость 1/Г от 1/С для сорбции ионов имидокарба сорбентом КСС-МА при температурах 293 (1), 303 (2), 313К (3).

Важным фактором характеризующим полимерные лекарственные системы является возможность и скорость ликвации ЛВ из них. С этой целью исследовали десорбцию ЛВ из насыщенных имидокарбом сорбентов: где содержание имидокарба в сорбенте КСС-Г составило $6{,}324*10^{-4}$ г/г, а в сорбенте КСС-МА составило $1{,}538*10^{-4}$ г/г. Десорбцию проводили динамическим методом, концентрацию ЛВ в аликвотах определяли УФ-спектроскопическим методом на приборе UV-1800 Shimadzu при длине волны при 239 нм через построенный калибровочный график. В качестве десорбирующих растворов были использованы 0,00167 М соляная кислота и 0,9% водный раствор NaCI –физиологический раствор.

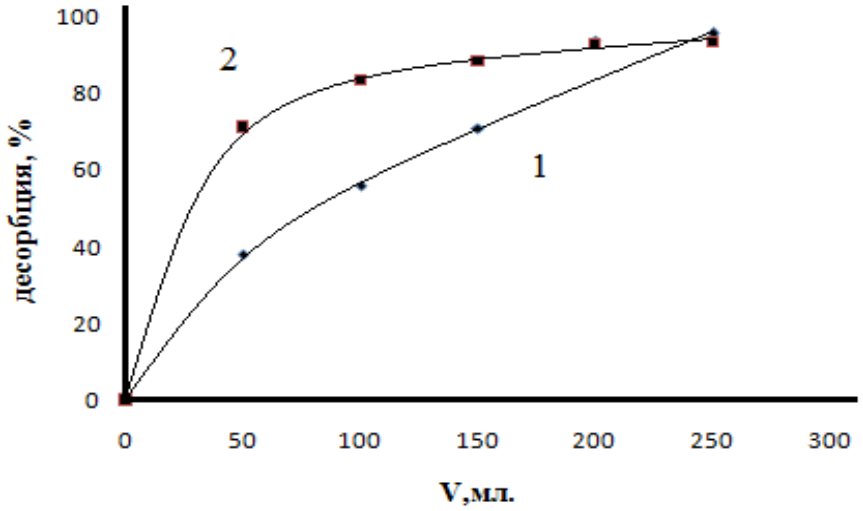


Рис. 7. Десорбция ЛВ из насыщенного сорбента КСС-Г(1) и КСС-МА(2) 0,00167 М соляной кислотой динамическим методом.

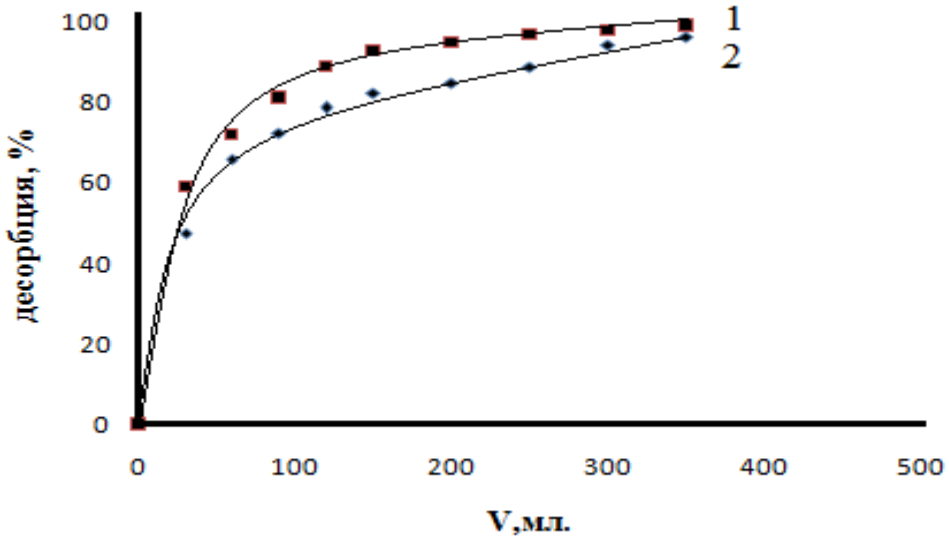


Рис. 8. Десорбция ЛВ из насыщенного сорбента КСС-Г(1) и КСС-МА(2) физиологическим раствором динамическим методом.

Анализ полученных результатов десорбции показывает влияние природы модифицирующего реагента полимерной матрицы на процесс ликвации ЛВ (рисунки 7,8), особенно это отмечается в примении в качестве десорбата водного раствора HCI. Видно, что ликвация молекул ЛВ в начале происходит значительно и уменьшается в далнейшем, что позволяет утверждать о пролонгированном выходе ЛВ в условиях организма. Также установлено влияние природы десорбата на исследуемый процесс рисунок, что можно объяснить увеличением гидрофобности макромолекул за счёт уменьшения ионизации карбоксильных групп полимера в растворе HCI, приводящий к общему сжатию частиц ПВХ и задерживанию молекул ЛВ в внутри их.

Таким образом полученные результаты указывают на возможность разработки полимерной пролонгированной лекарственной формы имидокарба на основе синтезированных сорбентов. Также синтезированные сорбенты могут быть рекомендованы как для разделения ФАВ, так и для иммобилизации других ЛВ.

Литература

1. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Кудрявцев Я.В. Макромолекулярные реакции в расплавах и смесях полимеров. М. Наука, 2008.-380 с.
2. Inove H., Yamanaka K., Yoshida A. etal. Synthesis and cation exchange properties of a new porous cation exchange resin having an open-celled monolith structure // Polym. 2004. Vol.45. P.3-7.
3. Демин А.А., Чернова И.А., Шатаева Л.К. Ионообменная сорбция биологически активных веществ. Изд-во С.-Петербурга, 2008.-154 с.
4. Papukova K.P., Melenevsky A.T., Yurchenko V.S. The effect of solvent nature upon structure and properties of crosslinked polyelectrolytes based on methacrylic acid and N,N1-htxamethylenedimtthacrylamide//Europ/ Polymer J. 2001. Vol.37. P. 1065-1070.
5. Patrickios G.G., Gadam S.D., Gruner S.M. Novel acrylic blok co-polymerik displacers for ion-exchange separation of proteins//Biotechnology Progr. 1992. Vol.8. P.540-545.
6. Каримов М.М., Рахимов А.Т., Товмурадов С.А., Мухамедиев М.Г., Саттаров У.К., Темиров А.И. Хайвонларнинг пироплазмидоз касалликларини даволовчи «ПОЛИКАРБ» препарати. Зооветеринария. 2012. №9. с.16-18.
7. Moulay S., Zeffouni Z. Pyridination of poly(vinyl chloride) via a homolity pathway Chin //J. Polym Sci. 2007. Vol. 25. P. 297-302.

Karimov M.M., Rustamov M.K., Kayumov M.B.

IMIDOKARB DORI VOSITASINI KARBOKSIL GURUHI TUTGAN SORBENTLAR BILAN YUTILISHINI O`RGANISH

Bu ishda imidokarb dori vositasini polivinilxloridni glitsin va m-aminobenzoy kislotasi bilan kimyoviy o`zgartirish orqali olingan sorbentlarga yutilishini o`rganish natijalari keltirilgan. Olingan sorbentlarni uzoq vaqt ta`sir qiluvchi dori formalari sifatida qo`llash mumkinligi ko`rsatilgan.

Kalit so‘zlar: polivinilxlorid, kimyoviy o`zgartirish, glitsin, m-aminobenzoy kislota, sorbent, imidokarb, sorbsiya, desorbsiya.

Karimov M.M., Rustamov M.K., Kayumov M.B.

STUDY THE IMMOBILIZATION OF DRUG IMIDOCARB TO CARBOXYL CONTAINING SORBENTS

In this work presented results of studies of drug imidocarb immobilization to sorbents obtained by modification polyvinylchloride with glycin and m-amino benzoic acid. Showed principal possibility of application of implemented sorbents for obtaining prolonged drug forms.

Keywords: polyvinylchloride, modification, glycin, m-amino benzoic acid, sorbent, imidocarb, sorption, desorption.

УДК 541.123+546.135

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДЕФОЛИАНТА НА ОСНОВЕ ХЛОРАТА МАГНИЯ, КАРБАМИДА, НИТРАТА АММОНИЯ И АЦЕТАТА МОНОЭТАНОЛАМИНА

А.С.Тогашаров[1], М.К.Аскарова[1], С.Тухтаев[1], А.М.Насимов[2]

[1]Институт общей и неорганической химии АН РУз,

[2]Самаркандский государственный университет

Аннотация. Исследовано взаимное влияние компонентов на физико-химические свойства растворов в сложной системе, состоящей из хлората магния, карбамида, нитрата аммония и ацетата моноэтаноламина. Построены диаграммы «состав-свойство» выше указанной системы и установлен оптимальный состав нового комплекснодействующего дефолианта.

Ключевые слова: растворимость, система, диаграмма, концентрация, температура кристаллизации, физиологически активные вещества.

Ранее проведенными исследованиями было установлено, что совместное использование хлоратсодержащих дефолиантов с минеральными удобрениями способствует снижению «жёсткости» действия последних на растения и повышению их дефолиирующей активности [1].

В синтезе новых эффективных дефолиантов представляет значительный интерес использование физиологический активных веществ, являющихся стимуляторам и роста растений. Они усиливают окислительно - восстановительные процессы, биосинтез углеводов и активность ферментативных действий [2].

Для повышения дефолиирующей активности нового дефолианта путем введения в его состав карбамида, нитрата аммония, физиологический активного вещества (ацетат моноэтаноламин) и разработки на их основе более эффективного дефолианта хлопчатника необходимы сведения о взаимном влиянии исходных компонентов в системах: жХМД-$CO(NH_2)_2$, [90%жХМД+10%$CO(NH_2)_2$]-NH_4NO_3 и {98,5%[90%жХМД+10%$CO(NH_2)$]+ 1,5%NH_4NO_3}:АМЭА.

При выполнении данной работы применяли жидкий хлорат магниевый дефолиант (жХМД), выпускаемый на АО «Ферганаазот» с содержанием 36% $Mg(ClO_3)_2$ [3], карбамид и нитрат аммония использовали марки «х.ч.». Моноэтаноламин использовали квалификации «ч», дополнительно очищенный перегонкой под вакуумом при 80-90 °С.

Ацетат моноэтаноламина синтезировали на основе уксусной кислоты и моноэтаноламина, взятых при мольном соотношении 1:1. Это белое кристаллическое вещество, температура плавления 78°С. Растворимость его в воде при температуре -40; -30; -20; -10; 10;

20; 30; 40; 50; 60; 70,0 °C составляет соответственно: 62,8; 73,0; 78,6; 80,2; 85,0; 87,1; 89,2; 91,8; 93,9; 96,0; 98,2 % [4].

При изучении растворимости фаз в физико-химических системах применениялиз визуально - политермический метод [5]. Измерение вязкости растворов проводили с помощью вискозиметра типа ВПЖ [6] с диаметром капилляра 1,16 - 1,32мм. Плотность исследуемых соединений и растворов определяли пикнометрически [7]. Измерение pH растворов проводили согласно методике на pH-метре METTLER TOLEDO pH meter FE 20/ FG 2 [8].

Для снижения «жесткости» действия жидкого хлорат магниевого дефолианта предлагается вводить в его состав карбамид. С целью получения жидкого хлорат магниевого дефолианта, с максимальным содержанием карбамида и минимальной температурой кристаллизации, нами изучена растворимость карбамида в жидком хлорат-магниевом дефолианте в зависимости от концентрации исходного хлората магния от 35,0 до 40% $Mg(ClO_3)_2$, а именно изучена растворимость карбамида в жидком хлорат магниевом дефолианте с концентрацией 35,0% $Mg(ClO_3)_2$, 36,0% $Mg(ClO_3)_2$; 37,0%$Mg(ClO_3)_2$; 38,0% $Mg(ClO_3)_2$ и 40,0% $Mg(ClO_3)_2$ (рис.1).

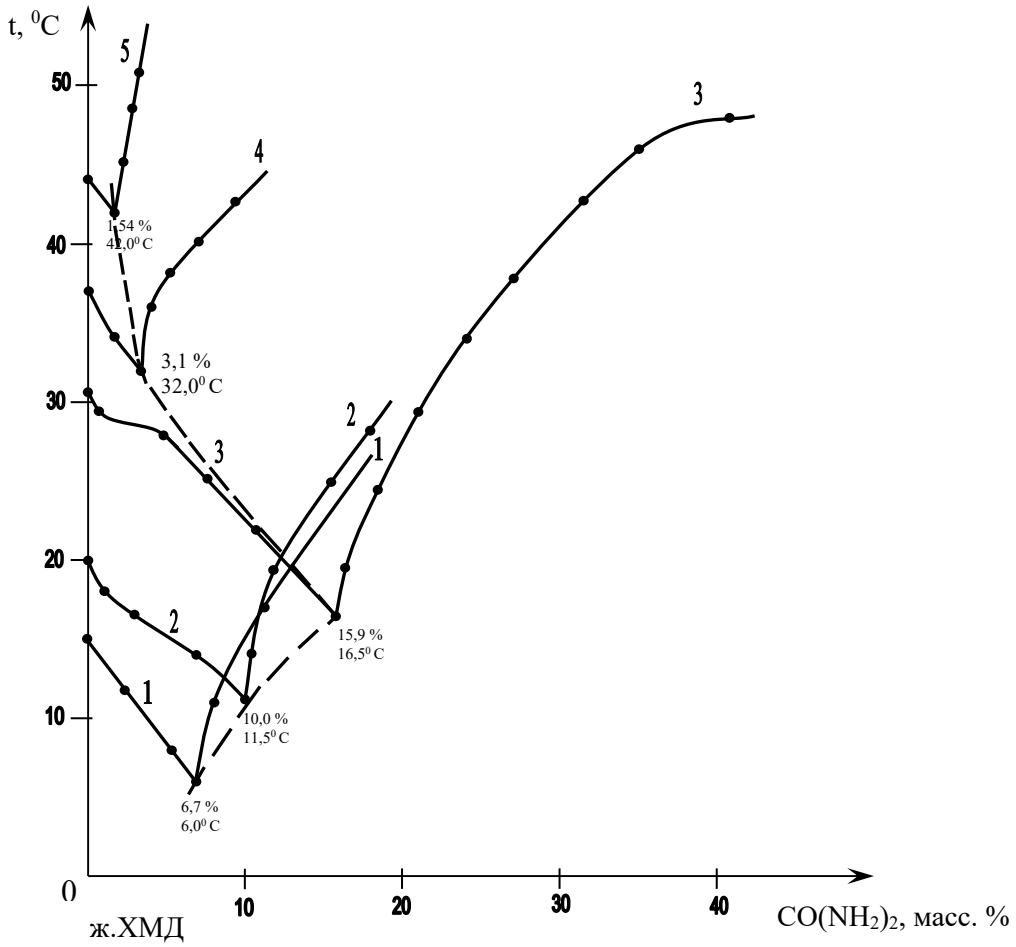


Рис 1. Растворимость карбамида в хлорат магниевом дефолианте в зависимости от концентрации хлората магния.
1-ХМД (35%)-$CO(NH_2)_2$; 2-ХМД (36%)-$CO(NH_2)_2$; 3-ХМД (37%)-$CO(NH_2)_2$; 4-ХМД (38%)-$CO(NH_2)_2$; 5-ХМД (40%)-$CO(NH_2)_2$.

Согласно полученным результатам при концентрации хлората магния в ХМД 35% по мере растворения в нем карбамида минимальная температура кристаллизации раствора 6,0°С достигается при концентрации карбамида 6,70%. Дальнейшее повышение концентрации карбамида способствует повышению температуры кристаллизации раствора.

Для ХМД с концентрацией $Mg(ClO_3)_2$ 36,0% минимальная температура кристаллизации раствора 11,5 °С достигается при концентрации карбамида 10,0%. ХМД с концентрацией хлората магния 38,0% имеет минимальную температуру кристаллизации раствора 32,0 °С при добавлении 3,1% карбамида. Раствор ХМД с концентрацией хлората магния 40,0% обладает минимальной температурой кристаллизации раствора 42,0 °С при добавлении 1,54% карбамида.

Из приведенных данных следует, что оптимальным является получение раствора жидкого ХМД с концентрацией 36,0% $Mg(ClO_3)_2$ и растворение в нём 10% карбамида. Полученный раствор имеет температуру кристаллизации 11,5 °С. Учитывая изменения температуры кристаллизация раствора при добавлении в его состав других компонентов, нами в дальнейших исследованиях приняли состав жидкого хлорат магниевого дефолианта: 36,0% $Mg(ClO_3)_2$; 9,0%$MgCl_2$; 55,0%H_2O.

Анализ полученных данных показывает, что при растворении карбамида в жидком хлорат магниевом дефолианте, растворимость карбамида повышается до 37,0%-ного содержания хлората магния в системе, а дальнейшее повышение концентрации $Mg(ClO_3)_2$ в растворе резко снижается растворимость карбамида, т.е. карбамид высаливается из системы.

На основе этих исследований установлено, что оптимальным содержанием карбамида в жидком хлорат магниевом дефолианте с содержанием $Mg(ClO_3)_2$ 36±1% является 9±1%. Этот состав соответствует соединению дикарбамидохлората магния – $Mg(ClO_3)_2 \cdot 2CO(NH_2)_2$, обладающего хорошей дефолиирующей активностью.

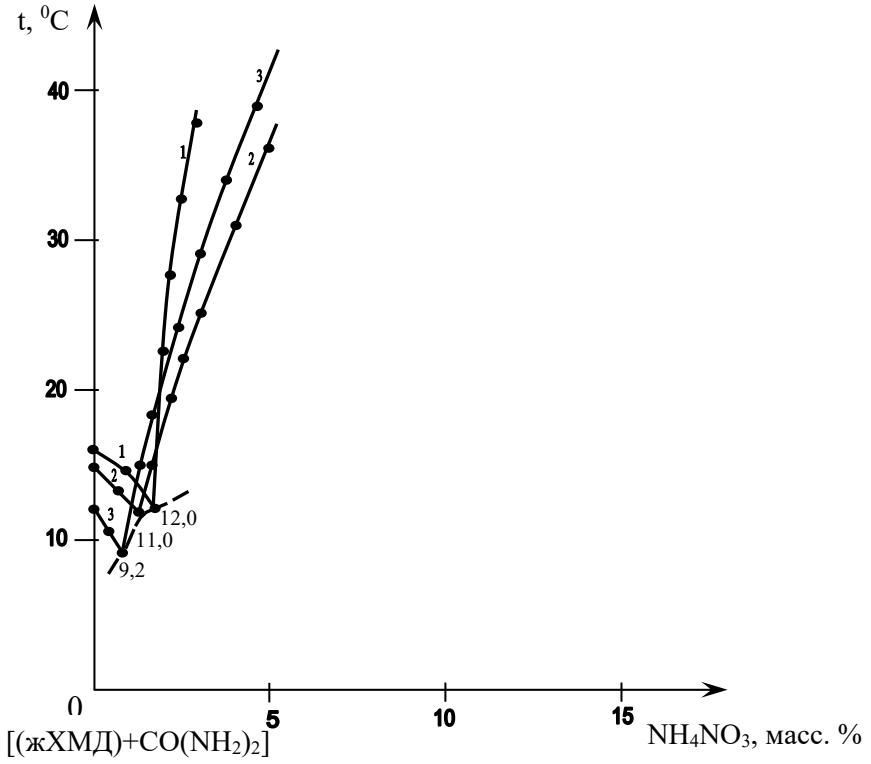


Рис. 2. Растворимость нитрата аммония в следующих сечениях:
1. [93%(жХМД)+7% $CO(NH_2)_2$]- 3,58% NH_4NO_3
2. [92%(жХМД)+8% $CO(NH_2)_2$]- 2,49% NH_4NO_3
3. [90% (жХМД)+10% $CO(NH_2)_2$]- 1,5% NH_4NO_3

Для повышения дефолиирующей активности жидкого хлорат магниевого дефолианта, содержащего карбамид, нами добавлен нитрат аммония. С целью определения влияния нитрата аммония на растворимость компонентов и температуру кристаллизации препарата, изучена растворимость нитрата аммония в сечениях сложной системы:

[93%(жХМД)+7% $CO(NH_2)_2$]-NH_4NO_3

[92%(жХМД)+8% $CO(NH_2)_2$]-NH_4NO_3

[90% (жХМД)+10% $CO(NH_2)_2$]-NH_4NO_3

где (жХМД)-(36,0% $Mg(ClO_3)_2 \cdot$+9,0%$MgCl_2$+55,0%H_2O).

Результаты исследования в виде графика представлены на рисунке 2.

Установлено, что по мере увеличения концентрации карбамида от 7,0% до 10,0% и растворения нитрата аммония минимальная температура кристаллизации раствора достигается в сечении [90,0%(жХМД)+10,0% $CO(NH_2)_2$]-NH_4NO_3 при добавлении 1,5% NH_4NO_3, что соответствует 9,2 °С.

То есть оптимальным составом можно считать жХМД+10%$CO(NH_2)_2$+ 1,5%NH_4NO_3.

Для физико-химического обоснования и рекомендации процесса получения эффективного, «мягко» действующего дефолианта на основе 36%-ного хлорат магниевого дефолианта, карбамида, нитрата аммония и ацетата моноэтаноламина (АМЭА) необходимо знать характер взаимодействия компонентов, а также изменение физико-химических свойств растворов этой системы в зависимости от соотношения компонентов.

В связи с этим изучено изменение температуры кристаллизации, плотности, вязкости и pH среды растворов от состава и построены диаграммы «состав-свойства» систем: жХМД-$CO(NH_2)$; [90%жХМД + 10%$CO(NH_2)_2$] - NH_4NO_3; {98,5%[90%жХМД + 10%$CO(NH_2)$] +1,5%NH_4NO_3} - $NH_2C_2H_4OH \cdot CH_3COOH$.

Диаграмма «состав-температура кристаллизация» системы в изученном интервале концентраций характеризуется наличием одного излома на кривой растворимости (рис 3. кривая 1), который соответствует концентрации 10% $CO(NH_2)_2$.

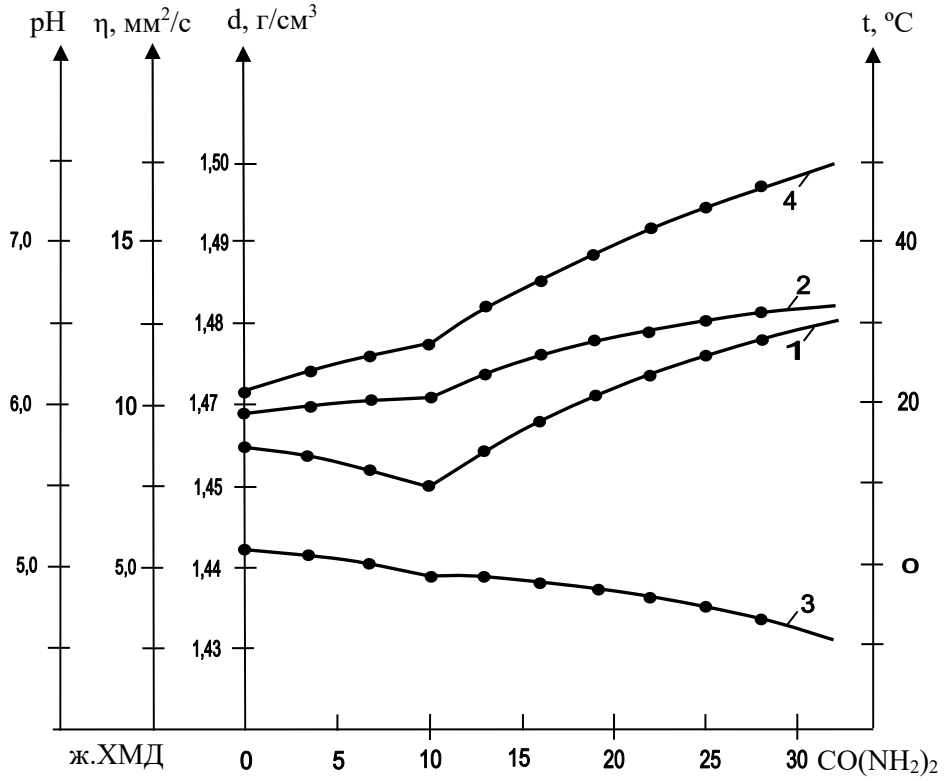


Рис. 3. Зависимость изменения температуры кристаллизации (1), pH (2), плотности (3) и вязкости (4) растворов в системе жХМД-$CO(NH_2)_2$ от содержания компонентов.

При концентрации более 10%$CO(NH_2)_2$ начинается ветвь кристаллизации $Mg(ClO_3)_2 \cdot 2CO(NH_2)_2 \cdot H_2O$. Диаграмма «состав-pH» растворов данной системы характеризуется постепенным увеличением значений pH вновь образующихся растворов по мере увеличения концентрации карбамида от 5,95 до 6,6.

Анализ диаграммы «состав-плотность» системы жХМД-$CO(NH_2)_2$ показывает, что с увеличением концентрации карбамида плотность растворов постепенно уменьшается от 1,44 до 1,43 г/см^3. Диаграмма состав-вязкость растворов данной системы представлена на рис.3, кривая 4. Из диаграммы видно, что вязкость растворов с увеличением концентрации карбамида

повышается и при концентрации 10,0% $CO(NH_2)_2$ значение вязкости раствора составляет 11,7 $мм^2/с$.

Данная система изучена методом растворимости, плотности, вязкости и pH среды (рис.4.).

Как видно из диаграммы при добавлении к раствору, состоящему из 90% жидкого ХМД и 10% карбамида, 1,5% нитрата аммония температура кристаллизации образующегося раствора снижается от 11,2 до 9,2 °С. Дальнейшее повышение концентрации, нитрата аммония, приводит к постепенному повышению температуры кристаллизации, плотности и вязкости вновь образующихся растворов. Значения pH растворов по мере увеличения содержания нитрата аммония постепенно понижается.

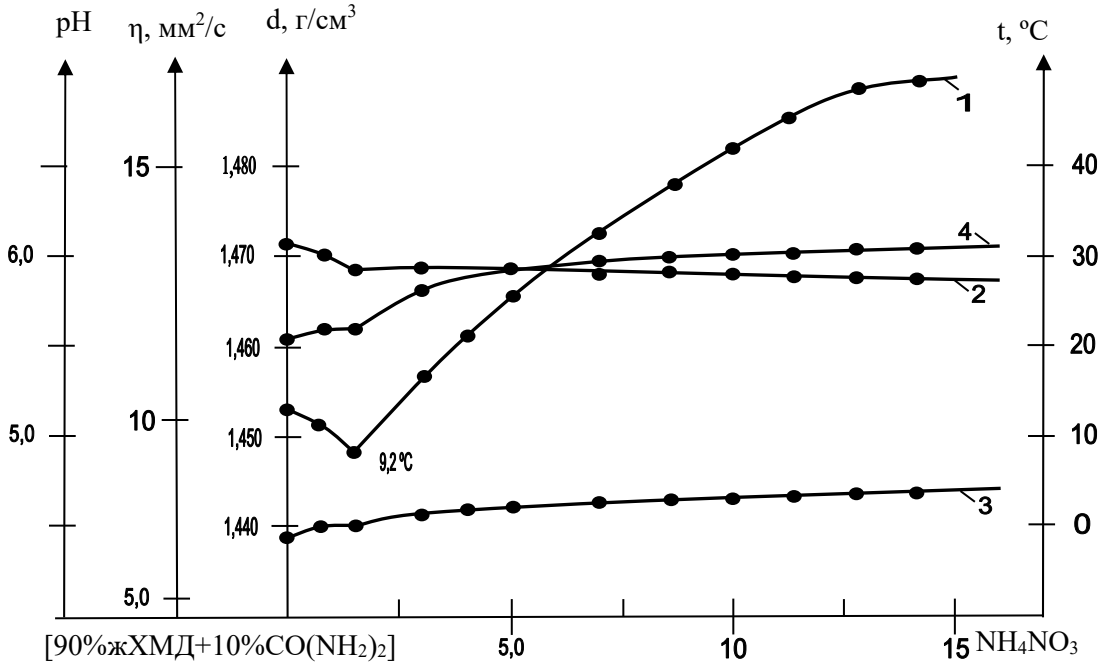


Рис.4. Зависимость изменения температуры кристаллизации (1), pH (2), плотности (3) и вязкости (4) растворов в системе [90%жХМД+10%$CO(NH_2)_2$]-NH_4NO_3 от содержания компонентов.

В системе {98,5%[90%жХМД+10%$CO(NH_2)$]+1,5%NH_4NO_3}:АМЭА также определены температура кристаллизации, плотность, pH среды и вязкость растворов в зависимости от соотношения компонентов. На основе полученных данных, построены диаграммы «состав – свойства» выше указанной системы (рис.5.).

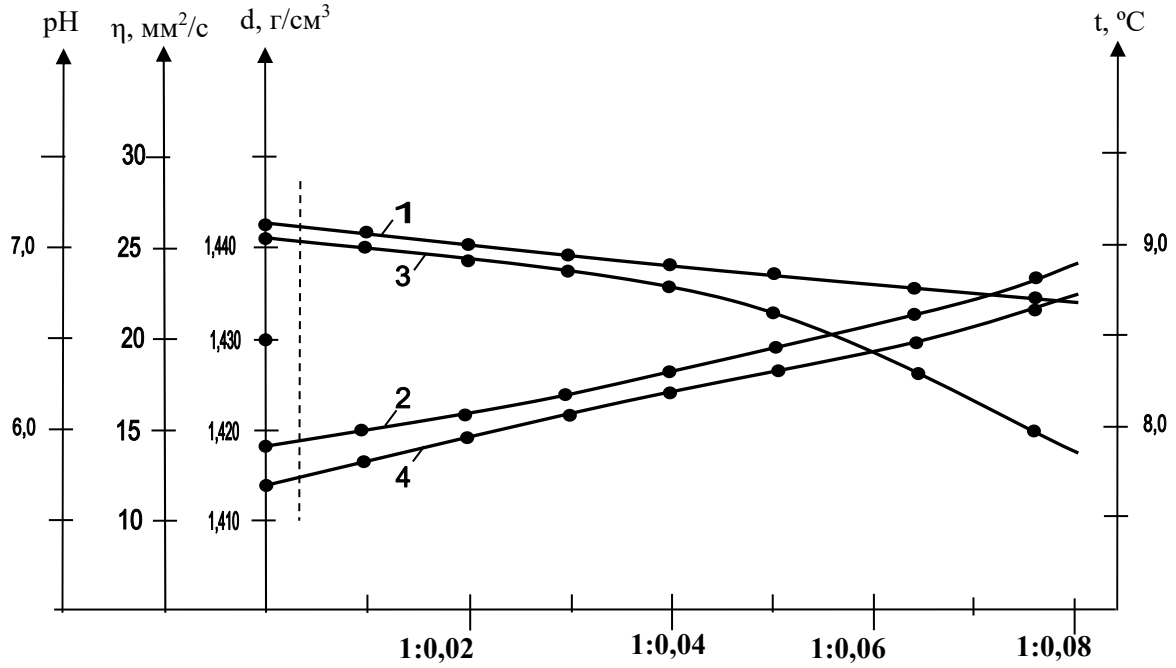
Диаграмма «состав-температура кристаллизации» показывает, что с увеличением концентрации АМЭА в исходном растворе значение температуры кристаллизации вновь образующихся растворов постепенно понижается.

Так в изученном интервале концентраций наблюдается понижение температуры от 9,2 °С до 8,7 °С.

С увеличением концентрации АМЭА наблюдается также плавное понижение значений плотности растворов от 1,441 до 1,418 $г/см^3$. При соотношении {98,5%[90%жХМД+10%$CO(NH_2)$]+1,5%NH_4NO_3}:АМЭА равном 1,0:0,004 значение плотности раствора составляет 1,440 $г/см^3$ (рис.5, кривая 3).

Диаграммы «состав-pH» и «состав-вязкость», изученной системы, характеризуются плавным увеличением значений pH и вязкости вновь образующихся растворов. При соотношении исходных компонентов 1,0:0,004 значение pH равно 5,92, а значение вязкости раствора составляет 11,7 $мм^2/с$.

То есть растворение АМЭА в растворе {98,5%[90%жХМД+10%$CO(NH_2)$]+ 1,5%NH_4NO_3} сопровождается медленным понижением значений плотности и постепенным повышением значений pH среды и вязкости вновь образующихся растворов.



{98,5%[90%жХМД+10%$CO(NH_2)_2$]+1,5%NH_4NO_3} : $NH_2C_2H_4OH \cdot CH_3COOH$

Рис.5. Зависимость изменения температуры кристаллизации (1), pH (2), плотности (3) и вязкости (4) растворов в системе {98,5%[90%жХМД+10%$CO(NH_2)$]+ 1,5%NH_4NO_3}: АМЭА от содержания компонентов.

На основе полученных данных можно рекомендовать оптимальный состав и технологические основы получения нового состава дефолианта, обладающего высокой дефолиирующей активностью, стимулирующего физиологические – биохимические процессы в растениях и ускоряющего процесс созревания и раскрытия коробочек хлопчатника.

Литература

1. Набиев М.Н., Тухтаев С., Шаммасов Р.Э., Усманов И.И. Киселев А.В., Касымова М.М. Авт.свид. СССР №915828. Бюлл. изобр., 1982. №12.
2. Рогожин В.В. Физиолого-биохимические механизмы формирования гипобиотехнических состояний высших растений.: Автореф. дис. … докт. биол. наук. – Иркутск, 2000. -39с.
3. Ts. 00203855-34-2015. «Жидкий хлорат магниевый дефолиант». Технические условия. – Т.: Изд – во стандартов, 2015. – 11 с.
4. А.С.Тогашаров, А.Х.Нарходжаев, С.С.Ишанходжаев., С.Тухтаев. Политерма растворимости системы $NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$-$CH_3COOH \cdot H_2NC_2H_4OH$-$H_2O$. Узб. хим. журн. №1. 2010. С. 17-22.
5. Трунин А.С. Петрова Д.Г. Визуально-политермический метод/ Куйбышевский политехн. Инс-т. – Куйбышев. 1977.-94с.
6. Фролов Ю.Г Курс коллоидной химии // Поверхностное явление и дисперсные системы. – М.: 1982. С. 117-124.
7. Т.Э.Московская. Методические рекомендации. Определение плотности методом пикнометра. Иркутс-2003 г. 7 с.
8. Горбачев С.В. Практикум по физической химии –М.: Высшая школа. 1974. -310с.

A.S.Togasharov, M.K.Askarova, S.Tuxtayev, A.M.Nasimov

MAGNIY XLORAT, KARBAMID, AMMONIY NITRAT VA ATSETAT MONOETANOLAMINLAR ASOSIDA DEFOLIANT OLISHNING FIZIK-KIMYOVIY ASOSLARI

Magniy xlorat, karbamid, ammoniy nitrat va atsetat monoetanolamindan tashkil topgan, murakkab sistemalarda eritmalarning fizik-kimyoviy xossalari, komponentlarning o'zaro ta'siri o'rganilgan. Yuqorida ko‘rsatilgan sistemalarning “tarkib-xossa” diagrammalari qurildi va yangi kompleks ta’sir etuvchi defoliantning optimal tarkibi aniqlandi.

Kalit so‘zlar: eruvchanlik, sistema, diagramma, konsentratsiya, kristallanish harorati, fiziologk faollikka ega bo‘lgan modda.

A.S.Toghasharov, M.K.Askarova, S.Tukhtaev, A.M.Nasimov

PHYSICAL AND CHEMICAL BASES OF RECEPTION DEFOLIANT BASED ON MAGNESIUM CHLORATE, UREA, AMMONIUM NITRATE AND ACETATE MONOETHANOLAMINE

We investigated the interference components on the physico-chemical properties of solutions in a complex system, consisting of magnesium chlorate, urea, ammonium nitrate and monoethanolamine acetate. Diagrams "structure-properties" of the above mentioned system and set the optimal composition of the new complex of active defoliant.

Keywords: solubility, system, diagram, concentration, crystallization temperature, physiologically active substances.

УДК: 661. 635. 213:622. 364.1

АГРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УДОБРЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НИЗКОСОРТНЫХ ФОСФОРИТОВ НИТРОЗНЫМИ ГАЗАМИ

Турсунова И.Н.

Навоийский государственный горный институт, старший преподаватель

E-mail.: iroda_tursunova74@mail.ru

Аннотация. В статье приведены лабораторные исследования на всхожесть и прорастание хлопковых семян под действием новых удобрений, полученных при переработке низкосортных фосфоритов нитрозными газами. Полученный положительный результат по всхожести и прорастанию семян при воздействии испытуемыми препаратами позволяет дать положительную оценку удобрениям. Удобрения оказывают положительное воздействие на рост, развитие семян хлопчатника и испытуемые композиции в заданной концентрации не оказывают угнетающего эффекта на энергию прорастания семян.

Ключевые слова: низкосортные фосфориты, нитрозные газы, труднорастворимые фосфаты, хлопковые семена, всхожесть, энергия прорастания, азот, фосфор, кальций и магний.

Мировой сельскохозяйственной практикой установлено, что 50% урожайности сельскохозяйственных культур приходится на долю применения минеральных удобрений. Среди шести макроэлементов (азот, фосфор, калий, сера, кальций и магний), крайне необходимым для растений, весомое место занимает фосфор. Потребность республики в фосфорных удобрений составляет 518, 3 тыс.т 100% - ного P_2O_5 в год, а промышленность производит пока около 140 тыс.т 100%-ного P_2O_5 в год. Узбекистан располагает 3,73 млн.га орошаемых земель, на которых получают свыше 97% всей сельскохозяйственной продукции. Получается, что на один гектар орошаемой пашни у нас приходится только 37,5кг P_2O_5, а научно-обоснованные нормы фосфорных удобрений под основные сельскохозяйственные культуры намного превышают эту цифру. Так под хлопчатник нужно вносить 150 кг/га P_2O_5, под зерновые колосовые на поливе 110 кг/га P_2O_5, под кукурузу на зерно – 130 кг/га P_2O_5, под рис – 140 кг/га P_2O_5, под овощи - 105 кг/га P_2O_5, под бахчевые - 150 кг/га P_2O_5 и т.д.

Известно, что ведущее место в комплексе природных и антропогенных факторов, отвечающих за обеспеченность растений элементами питания, и прежде всего фосфора, занимает применение фосфорных удобрений. Фосфор – элемент, имеющий стратегическое значение в земледелии. Фосфор входит в состав веществ каждой растительной и животной клетки, связан с нуклеиновыми кислотами, нуклеопротеидами. Фосфор играет важную роль в общем метаболизме клетки, входят в состав различных соединений не только в качестве

структурных элементов, но и выполняющих определенные функции. В частности, восстановление нитратов до аммиака. Образование аминокислот, их дезаминирование и переаминирование происходят при участии фосфора [1,2]. При недостатке в почве фосфора в растениях тормозится синтез белков и углеводов. Происходит задержка роста и созревания, урожай резко снижается.

Важно, что в то время как в природе существует круговорот азота, в который вовлекается азот атмосферы, и, таким образом, возможно обогащение им почвы без внесения удобрений, фосфор такого круговорота не имеет. Он односторонне отчуждается из почвы с урожаем [3]. Этому отчуждению фосфора с урожаем можно противопоставить лишь внесение фосфорных удобрений.

Признаки фосфорного голодания проявляются уже на начальных стадиях развития растений, когда они имеют слаборазвитую корневую систему и не способны усваивать труднорастворимые фосфаты почвы. Усиленное снабжение растений фосфором ускоряется их развитие и позволяет получать более ранний урожай, одновременно улучшается качество продукции [4,5].

Особенно резко дефицит фосфора сказывается у всех растений на образовании репродуктивных органов [6]. Его недостаток тормозит развитие и задерживает созревание, вызывает снижение урожая и ухудшение качества продукции. Растения при недостатке фосфора резко замедляют рост, листья их приобретают (сначала с краев, а затем по всей поверхности) серо-зеленую, пурпурную или красно-фиолетовую окраску. У зерновых злаков дефицит фосфора снижает кущение и образование плодоносных стеблей [7]. При недостатке фосфора применение азотных удобрений может привести к накоплению избыточного количества нитратов в растениях и почвах [8].

Необходимо отметить, что с урожаем происходит большой вынос питательных веществ. В Узбекистане основными сельскохозяйственными культурами являются хлопчатник и пшеница. Валовый сбор хлопка-сырца превышает 3,6 млн.т, а пшеницы 6 млн.т. Известно, что одна тонна хлопка-сырца выносит из почвы 15 кг P_2O_5, а одна тонна пшеницы 10 кг P_2O_5. При вышеназванном урожае только этими двумя культурами из почвы ежегодно уносится с урожаем 105 тыс.т. P_2O_5. А ведь другие культуры также выносят из почвы довольно большое количество фосфора.

Известно, что Джерой-Сардаринское месторождение фосфоритов Центрально-Кызылкумского региона по запасам и оцененным ресурсам не имеет аналогов в странах СНГ и входит в первую десятку месторождений в мире. Запасы фосфоритного сырья оцениваются в количестве 57,7 млн.т 100%-ного P_2O_5, что обеспечивает потребность сельского хозяйства Республики Узбекистан фосфорными удобрениями более чем на 100 лет. Необходимо подчеркнуть, что Кызылкумские фосфориты по содержанию основного компонента фосфора относятся к бедным рудам. В них содержится значительное количество карбонатных соединений, глинистых минералов и органических веществ.

Рядовая фосфоритная мука со средним содержанием 16-18% P_2O_5, поступает на ОАО «Кукон суперфосфат заводи» для получения простого аммонизированного суперфосфата. Из-за высокого содержания посторонних примесей эти фосфориты не приемлемы для производства аммофоса. Для получения высоконцентрированного фосфорсодержащего удобрения, в частности аммофоса, необходимо обогатить Кызылкумские фосфориты. На Навоийском горнометаллургическом комбинате более богатую часть фосфорита, содержащую 19-20,5 % P_2O_5, подвергают сушке и измельчению до определенных размеров частиц, затем классифицируют. Далее методом сухого обогащения фосфоритную муку концентрируют до 23-24% P_2O_5. Фосфоритная мука после сухого обогащения направляется в печное отделение, где под действием высокой температуры 850-900^{0}С обжигается. Здесь удаляется 85-90% диоксида углерода, а органическое вещества полностью сжигаются. После обжига в полученном термоконцентрате концентрация фосфора достигается 26-27%. С апреля 2001г. по сегодняшний день в г. Заравшане Навоийской области работает промышленная установка по обжигу фосмуки производительностью 400 тыс.т фосфоритного термоконцентрата в год, которая используется для получения концентрированных фосфорсодержащих удобрений на Алмалыкском ОАО «Аммофос».

Навоийский ГМК, начиная с 2007 года. Производит фосфоритную продукцию в объемах: 400 тыс.т. в год мытого обожженного фосфоконцентрата с содержанием до 30% P_2O_5; 200 тыс.т. в год мытого сушеного фосфоконцентарата с содержанием 18-19 P_2O_5; 200 тыс.т в год фосмуки с содержанием 16-18% P_2O_5.

Необходимо отметить, что объем фосфорных удобрений, получаемых из вышеуказанного количества фосфоритного сырья, всего лишь обеспечивает около 40% потребности сельского хозяйства Республики Узбекистан в фосфорных удобрениях. В связи с этим, в перспективе на кызылкумском фосфоритном комбинате, безусловно, будет увеличиваться объем добываемой фосфоритной руды. При этом естественно возрастает количество фосмуки с содержанием 16-18% P_2O_5.

Обобщая в целом представленный обзор литературы, следует отметить, что сокращение производства минеральных удобрений, в частности фосфорных, привело к применению в сельском хозяйстве необработанных фосфоритов. Фосфоритную муку применяют в сельском хозяйстве в измельченном виде, обработанную слабыми растворами сильных минеральных кислот, совместно с растворами аммиачной селитры, в виде компостов с навозом.

За последние годы, по имеющим результатам научных исследований и существующим технологиям добычи и переработки фосфоритовых руд, предпочтение отдается разработкам, позволяющим получать из сравнительно бедных фосфоритов более экономичные и качественные фосфоритные концентраты, пригодные для производства простых и сложных минеральных удобрений, а также других неорганических материалов. При этом уделяется больше внимания разработке методов, опирающихся не на использовании дешевых, доступных химических реагентов, а по мере возможности, на применение отходов химической и горнодобывающей промышленности.

Одним из отходов химической промышленности загрязняющим в течении многих лет атмосферу и окружающую среду, являются вредные газообразные выбросы, образующие при производстве многотоннажных азотсодержащих веществ. Это также требует решения, направленного на улучшение существующей экологической обстановки в огромном оазисе, прилегающем к Навоийскому региону. Анализ научно-технической литературы показал, что переработка низкосортных фосфоритов нитрозными газами и механизм их взаимодействия с составными компонентами фосфоритов практически не изучены.

В работах [9,10] сделана попытка обогащать фосфорит окислами азота, проведены исследования процесса переработки низкосортных фосфоритов с нитрозными газами в водной суспензии. При поглощении диоксида азота образуется раствор смеси азотной и азотистой кислот слабой концентрации. Это образовавшийся раствор обладает значительной химической активностью, обусловленной наличием ионов H^+, NO_2^- и NO_3^-, и может быть использован как химически активная (окислительно-восстановительная и ионообменивающая) среда в переработке труднорастворимых горных пород, минералов, руд и техногенных отходов карбонатного, фосфатного силикатного и сульфидного происхождения. Полученные таким способом бедный фосфорит и шламовый отход представлены в качестве удобрения для изучения и применения в сельском хозяйстве.

Экпериментальная часть

Объекты исследования:

1. Водорастворимый бедный фосфорит (БФ) с содержанием: 22% P_2O_5; 34,05% CaO; 2,92% $N_{общ}$; 0,8% CO_2;0,31% MgO в 3-х концентрациях, в %: 0,01; 0,001; 0,0001; 0,00001.
2. Водорастворимый шламовый отход (ШО) с содержанием: 17 % P_2O_5; 35,02% CaO; 2,08% $N_{общ}$; 1,32% CO_2 в 3-х концентрациях, в %: 0,01; 0,001; 0,0001; 0,00001.
3. Контроль – вода.

1. Лабораторные исследования.

Всхожесть и прорастание хлопковых семян под действием новых удобрений

Необходимо проведение исследований на всхожесть и прорастание хлопковых семян под действием представленных новых удобрений.

Критерием оценки новых соединений являются показатели прорастания:

1. Всхожесть – число проросших семян на 5 суток, выраженное в процентах от общего количества семян, взятых для проращивания;

2. Энергия прорастания – число семян, проросших за первые 3-е суток, выраженное в процента от общего количества семян, взятых для проращивания.

3. Дружность прорастания – средний процент семян, проросших за 1 день прорастания: Д = П/А, где: Д- дружность прорастания; П – полная всхожесть; А – число дней прорастания;

4. Скорость прорастания – сумма средних чисел семян, прорастающих ежедневно: С = а+(б-а)/2 + (в-б)/3 + (г-в)/4 +….., где: С – скорость прорастания; а – число семян, проросших за 1-е сутки; б - число семян, проросших за 2-е сутки; в – число семян, проросших за 3 – и сутки; г- число семян, проросших за 4 – е сутки и т.д.

Хлопковые семена помещали на 24 часа в раствор удобрений. Набухшие семена раскладывали в чашки Петри на фильтровальную бумагу, обильно смоченную стерильной дистиллированной водой, и помещали во влажную камеру при температуре 25^0С. Проросшие семена ежедневно контролировали на всхожесть и скорость прорастания, на пятый день определяли вес проростков. Полученные результаты экспериментов всех серий представлены в таблицах.

В наших лабораторных опытах (таб.1) по определению всхожести и энергии прорастания семян хлопчатника, в первую очередь, проведены исследования по выявлению оптимальной концентрации препаратов. Испытывались концентрации испытуемых удобрений, оказывающих воздействие на семена хлопчатника: 0,01; 0,001; 0,0001 и 0,00001%. Данные, представленные в таблице 1, показывают, что оба препарата оказали свое положительное воздействие на всхожесть и прорастание семян хлопчатника. Выявлено, что всхожесть семян хлопчатника достигала 80-96,7% во всех применяемых концентрациях удобрения бедного фосфорита, однако наиболее высокий процент всхожести семян зафиксирован при его концентрации, равной 0,001%. В контрольной серии опыта всхожесть семян достигала 73,33%. Выявлено 100% - прорастания семян, обработанных бедным фосфоритом.

Таблица 1.

Влияние регуляторов роста на показатели прорастания семян хлопчатника.

Вариант опыта (вод. рас-р)	Скорость прорастания, штук/ день							
	1-сутки	2-сутки	3-сутки	Всхо-жесть,%	4-сутки	5-сутки	6-сутки	Прорас-тание,%
К	0	4	6		9	10	10	
К`	2	4	8	73,33	10	10	10	100
К``	1	3	8		10	10	10	
Бедный фосфорит								
1(0,01%)	4	6	9		10	10	10	
1`	2	4	7	83,33	9	10	10	100
1``	1	4	9		10	10	10	
2(0,001%)	4	6	10		10	10	10	
2`	5	6	10	96,67	10	10	10	100
2``	5	7	9		10	10	10	
3(0,0001%)	4	6	10		10	10	10	
3`	3	7	9	93,33	10	10	10	96,667
3``	4	5	9		9	9	9	
4(0,00001%)	2	3	7		10	10	10	
4`	1	5	9	80	10	10	10	100
4``	2	4	8		10	10	10	
Шламовый отход								
5(0,01%)	2	5	9		10	10	10	
5`	3	5	8	86,67	10	10	10	100
5``	7	9	9		10	10	10	
6(0,001%)	6	8	10		10	10	10	

6`	6	8	9	93,33	10	10	10	96,667
6``	8	9	9		9	9	9	
7(0,0001%)	1	5	8		10	10	10	
7`	3	6	8	76,67	10	10	10	96,667
7``	1	4	7		9	9	9	
8(0,00001%)	0	5	8		10	10	10	
8`	1	4	8	83,33	9	9	9	96,667
8``	2	4	9		10	10	10	

В серии опытов с обработкой семян шламовым отходом в диапазоне концентрации от 0,01 до 0,00001% выявлено, что во всех сериях опыта зафиксирована всхожесть семян хлопчатника от 76,76% до 93,33%, а также 96,67-100% - ное прорастание семян.

В таблице 2. представлены результаты, полученные в конце эксперимента, по изучению влияния испытуемых удобрений на величину длины корней проростков из семян, обработанных изучаемыми удобрениями в сравнении с контрольными вариантом. Выявлено, что средняя длина корней проростков в вариантах с применением удобрений БФ и ШО превышала длину проростков в контрольном варианте приблизительно на 2,14 см. Дружность прорастания обработанных и контрольных семян во всех вариантах опыта отмечена на одинаковом уровне.

Таблица 2.

Влияние удобрений на длину корней проростков.

Вариант опыта	**Длина каждого корня**										**Средняя длина корня**		**Дружность, %**
К	2,5	6,3	3	5,6	0,5	2,3	2,6	2	3,6	4	**3,24**		
К`	8	8,1	5	11,6	10,5	7,5	3,7	3	7,4	2,5	**6,73**	**6,19**	**1,67**
К``	8	7	6,8	7	7	10,3	17	13,7	4,4	4,7	**8,59**		
Бедный фосфорит													
1(0,01%)	12	11,1	14,5	17	13	7,9	6,6	3,4	6,4	4,2	**9,61**		
1`	7,3	5,6	6	11,3	4,6	1,5	0,5	6	6,6	5,1	**5,45**	**8,33**	**1,67**
1``	7,4	6,5	6,5	7,1	13,5	6,6	5	18,4	13,7	14,5	**9,92**		
2(0,001%)	12,8	7,6	3	7,5	6,3	5,5	5	6,3	6,6	17,2	**7,78**		
2`	2,5	4	6,5	8,4	8,4	12,4	16	7,8	5	9,8	**8,16**	**7,79**	**1,67**
2``	5,8	9,5	5,8	7,5	4,5	4,8	9,5	8	10,4	8,6	**7,44**		
3(0,0001%)	4,5	5	7,4	5,6	6,2	4	8	8,4	8	12,4	**6,95**		
3`	7,4	3.5	6,7	5,5	5,4	5,4	5,7	4,6	5,3	11	**6,05**	**6,09**	**1,61**
3``	11	1	5,4	5,6	6,2	6,4	6,5	4,5	6		**5,26**		
4(0,00001%)	6	4,1	6	7,2	5,8	8,4	2	4,4	12,5	4,4	**6,08**		
4`	6	4,6	5,5	5,5	12,4	4,2	5	13	9,4	8,8	**7,44**	**6,57**	**1,67**
4``	7,6	9,1	4,4	4,2	5,5	7,6	8,5	4,3	3,5	7,3	**6,2**		
Шламовый отход													
5(0,01%)	11,5	4	6	6	8,8	6,4	5,6	9,9	8,3	9,5	**7,6**		
5`	7,3	7	6,8	7	10	14,6	8	7,6	5,6	5,4	**7,9**	**8,02**	**1,67**
5``	7	4,7	6,6	9	7	7,5	9,4	5	12,2	17	**8,5**		
6(0,001%)	9,6	5,5	6	8	8	11,1	15	15,6	6	9,3	**9,5**		
6`	5	3,8	4,5	9.7	7,5	6,2	3,6	2,5	6,4	7	**5,6**	**7,61**	**1,61**
6``	5,5	9,5	1,5	13	5,8	11	9,7	7	6,7		**7,7**		
7(0,0001%)	13,4	7,2	5,6	7	4,5	5,8	5,7	9,3	6,7	6,3	**7,2**		
7`	6	5,3	5	4	5,3	13	9,4	5,3	9	6.6	**6,2**	**7,16**	**1.61**
7``	6	6,7	7,3	9,8	8	10,8	6,4	5	10,5		**8,1**		
8(0,00001%)	4	7	8,7	4,3	11,3	10,8	5	8,5	5	4,7	**6,9**		
8`	4,3	4,8	4,5	6,2	6,2	8,5	3	3,6	11,5		**5,8**	**6,28**	**1.61**
8``	4,5	6	5	9,6	4,8	6	6,2	4,2	11,5	3	**6,1**		

Таким образом, проведенный нами комплекс лабораторных и агрохимических исследований позволил сделать заключение о том, что в лаборатории прошли предварительные испытания новые удобрения. Удобрения БФ и ШО оказывают положительное воздействие на рост и развитие семян хлопчатника. На данном этапе в результате интерпретации полученных данных проведенных исследований дает нам основание считать, что испытуемые композиции в заданной концентрации не оказывают угнетающего эффекта на энергию прорастания семян.

Выявленный положительный результат по всхожести и прорастанию семян при воздействии испытуемыми препаратами позволили предварительно на данном этапе исследований дать положительную оценку удобрениям. В связи с этим, мы посчитали целесообразным дальнейшее проведение агрохимических испытаний, так как высокий процент прорастания, экологическая чистота и удобство применения делают эти удобрения рентабельными.

Литература

1. Амелин А.А., Амелина С.Е., Соколов О.А. Роль фосфора в формировании нитратного фонда растений //Агрохимия. – 1997. - №11. – с.27-31.
2. Амелин А.А. Влияние фосфорных удобрений на аккумуляцию нитратного азота в растениях в зависимости от сопутствующих факторов //Агрохимия. – Москва, 1999. - №8. – с.13-17.
3. Кефли В.И., Сидоренко О.Д. Физиология растений с основами микробиологии . – М.: Агропромиздат,1991. – 336 с.
4. Унгарбекова В.К. Трансформация фосфатов в торфяных почвах и эффективность фосфорных удобрений: Автореф…. канд.с.-х.наук. – СПб.- Пушкин, 2000 – 22 с.
5. Cherney D.J., Cherney J.H., Mikhailova E.A. Orchardglass and Tall Rescue Utilization of nitrogen from Dairy Manure And Commercial Fertilizer// Agron. J. 2002. №94: 405-412.
6. Кравцова Н.Е. Эколого-агрохимическая оценка фосфатного состояния черноземов Нижнего Дона: Афтореф…канд.биол.наук. – Ростов н/Д, 2004. – 24с.
7. Kiknadze N. Transformation of phosphorus forms in brown carbonated soils of east Georgia during introduction various of phosphoric fertilizers// Bull. Georg. Acad.Sci. – 2001.- 163 №3:510-511.
8. Баранов Н.В. Влияние уровня минерального питания на динамику питательных веществ в почве. Развитие и урожайность риса в условиях юго-востока Ростовской области.: Автореф…..канд.с.-х.наук. – Персиановка, 2003. 21с.
9. Патент №IAP 2008 0249.Эркаев А.У., Турсунова И.Н., Мардонов У.М., Нурсуродов Т.Ию Способ обогащения вқсокарбонизированных фосфоритов с получением нитрит-нитрата кальция.
10. Мардонов У.М., Турсунова И.Н.. Шукуруллаева Р.М., Нурсумуродов Т.И., Юнязева Н.О., Ходжаева Ш. «Исследование процессов растворения карбоната и фосфата кальция под действием диоксида азота» Международная научно-техническая конференции «Инновация и информационные технологии». Ташкент. 2004г. с.56 – 59.

Tursunova I.N.

PAST NAVLI FOSFORITLARNI NITROZA GAZLAR BILAN QAYTA ISHLANGANDA OLINGAN O‘G‘ITLARNI AGROKIMYOVIY TADQIQ QILISH

Maqolada yangi o‘g‘it sifatida qo‘llanilgan past navli fosforitlarni nitroza gazlari bilan boyitilgan mahsulot laboratoriya sharoitida paxta urug‘ining unuvchanligi tekshirib, sinalgan. Urug‘larning unuvchanligiga yangi preparat ijobiy ta’sir ko‘rsatib, unga o‘g‘it sifatida ijobiy baho qo‘yilgan. Bunga qo‘shimcha, yangi o‘g‘it urug‘larning o‘sish quvvati, belgilab qo‘llangan

A Tursunova I.N.

AGRICULTURAL CHEMISTRY STUDY OF THE FERTILIZERS TAKEN AT CONVERSION LOW-GRADE PHOSPHORUS WITH NITROSE GAS

The results of laboratory studies on germinating capacity and germination cotton seed under the action of new fertilizers, taken at conversion low-grade phosphorus with nitrose gas are brought. Received positive result on germinating capacity and germination seed at influence tested preparation allows to give the positive estimation to fertilizers. Fertilizers render

miqdorlari o‘simliklarga salbiy ta’sir etmaganligi isbotlangan.

Kalit so‘zlar: past sifatli fosforitlar, nitroza gazlar, qiyin eruvchan fosfatlar, paxta urug‘i, urug‘lar unuvchanligi, o‘sish quvvati, azot, fosfor, kaltsiy va magniy.

positive influence on growing, development of cotton plant seed and tested compositions in given concentrations do not render oppressing effect on energy of the germination of seed.

Keywords: low-grade phosphorus, nitrose gas, germination cotton nitrogen, germinating capacity, energy of the germination, phosphorus, calcium and magnesium.

УДК: 665.5

СНИЖЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА БЕНЗОЛА В АВТОБЕНЗИНЕ АИ-80 РАСТВОРИТЕЛЯМИ ДМФА И ДМСО МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

М.Ж.Махмудов, Г.Р.Нарметова
Институт общей и неорганической химии АН РУз
E-mail: makhmudov.mukhtor@mail.ru

Аннотация. В статье рассмотрены методы снижения содержания бензола в автомобильных бензинах до уровня, соответствующего современным экологическим требованиям. Охарактеризованы процессы выделения бензола селективной экстракцией с использованием ДМФА и ДМСО растворителей. Рассмотрены пути повышения эффективности процессов выделения бензола из бензольной фракции бензина.

Ключевые слова: бензин, бензол, экологические требования, экстракция.

Введение. Одним из основных показателей качества бензина является его октановое число. Оно характеризует степень детонационной стойкости бензина, то есть его способность противостоять самовоспламенению при сжатии. Известно, что арены, в том числе бензол, являются основными высокооктановыми компонентами автомобильных бензинов [1], вырабатываемых на нефтеперерабатывающих предприятиях Узбекистана и их содержание целенаправленно повышают путем каталитического риформинга (ароматизации) прямогонного бензина. В то же время известно, что согласно техническому регламенту, содержание ароматических углеводородов в бензинах не должно превышать 42%, в частности бензола – не более 1% по объему [2]. Это обусловлено его высокой токсичностью и большим вредом для здоровья человека. Таким образом, решение проблемы снижения бензола в бензине является актуальной научной задачей, так как содержание бензола в бензине каталитического риформинга доходит до 7,2%, а доля бензина в составе бензинового фонда Узбекистана превышает 50%.

Проблема производства высококачественных бензинов, соответствующих современным техническим требованиям, обусловлена возникновением противоречия между необходимостью повышения октанового числа бензина путем риформинга, с одной стороны, и ограничениями относительно содержания такого высокооктанового компонента, как бензол, образующегося при риформинге, с другой стороны. Из литературных источников [2], известно, что одним из перспективных методов является способ извлечения ароматических углеводородов из продуктов нефтяного происхождения путем экстракции при помощи избирательных растворителей.

Объекты и методы исследования: В качестве объекта исследования был взят бензин. Все исследования проводились согласно Государственным стандартам и общепринятым практическим руководствам по анализу нефтепродуктов.

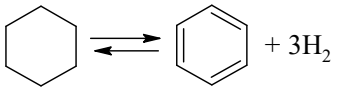
В работе использован комплекс классических и современных методов исследования, позволяющие определить физические, физико-химические характеристики, функциональный состав, изучить процессы, протекающие в исходном автомобильном бензине и в бензине, подвергнутом различным процессам облагораживания, в частности, деароматизации, а также установить химические составы, структуру, химическую природу и их стабильность.

Риформинг – каталитическое повышение содержания аренов. В результате риформинга бензиновая фракция обогащается аренами и его октановое число повышается по моторному

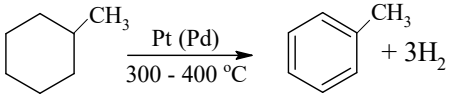
методу примерно до 85. Полученный продукт (бензин) используется как компонент для производства автобензинов и как сырье для извлечения ароматических углеводородов.

Основными реакциями риформинга являются:

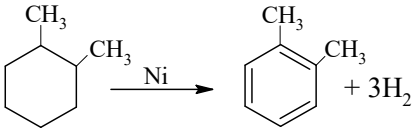
– дегидрирование шестичленных циклоалканов:циклогексан в бензол:



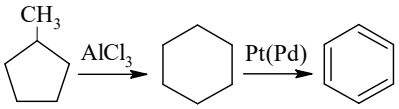
метилциклогексан в толуол:



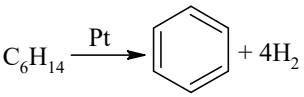
диметилциклогексан в ксилол:



дегидроизомеризация циклопентанов:



дегидроциклизация парафиновых углеводородов:



Из всех аренов, получаемых в результате риформинга, бензол является наиболее опасным. Бензол является очень токсичным и летучим веществом. При его отравлении появляются следующие признаки: головокружение и головная боль, тошнота, рвота, падение давления, потеря сознания, судороги. В особенно тяжёлых случаях такая интоксикация может окончиться летальным исходом. При сгорании бензола образуются бензапирены. Поэтому именно бензол выводят из продуктов риформинга. Для извлечения бензола от бензина используется несколько методов: адсорбция, ректификация, экстракция, экстрактивная дистилляция и т.д.

В нашей работе приводится возможность очистки бензина экстракционным способом от бензола, и показана степень изменения содержания бензола и качества очищенного бензина.

Экстракция – способ разделения смесей, основанный на различном распределении вещества между двумя не смешивающимися жидкостями, которые сильно различаются по плотности, что позволяет их легко разделить.

Нефтепродукт обрабатывают таким растворителем, который избирательно извлекает из него только некоторые составные части, не затрагивая остальных. Вещества, способные избирательно извлекать отдельные компоненты из жидких веществ, называются экстрагентами. Согласно литературным данным [2-4], известно, что наиболее часто для экстрагирования бензола применяют ди-, три- и тетраэтиленгликоли и другие, но действие этих растворителей достаточно хорошо изучено.

По результатам литературного анализа наше внимание привлекли перспективные, но пока мало изученные растворители, такие как N,N – диметилформамид ($N(CH_3)_2$-C(O)H) и диметилсульфоксид ($S(CH_3)_2$=O). Также эти растворители были выбраны в связи с тем, что не смешиваются с бензином, образуя четкую границу раздела фаз, что упрощает методику разделения после экстракции. Диметилформамид (ДМФА) и диметилсульфоксид (ДМСО) являются хорошими растворителями для полярных веществ, в том числе и для ароматики.

Избирательность (селективность) характеризует способность растворителя растворять только компоненты определенной структуры сырья, что позволяет четко разделять исходное сырье на отдельные групповые химические компоненты.

Для оценки избирательной способности растворителей в настоящее время также нет единой методики. Об избирательности растворителя можно судить по разности (градиенту) таких показателей, как плотность, индекс вязкости, коэффициент преломления или анилиновая точка.

Применительно к процессам селективной очистки масел пользуются коэффициентом распределения К, определяемым из соотношения объемных концентраций извлекаемых компонентов в экстракте ($С_{экс}$) и рафинате ($С_{раф}$):

$$K = C_{экс} / C_{раф}.$$

Для характеристики избирательности растворителя для этого же процесса можно пользоваться уравнением А.З. Биккулова:

$$Избирательность = (А_{экс} – Б_{раф}) / (А_{раф} – Б_{экс})$$

где $А_{экс}$, $А_{раф}$ и $Б_{экс}$, $Б_{раф}$ – содержание в экстракте и рафинате соответственно ароматических и парафино-нафтеновых углеводородов.

Показатели избирательности могут быть использованы только для сравнения растворителей при их выборе для тех или иных целей, но непригодны при расчетах экстракционных процессов. Как правило, растворяющая и избирательная способности растворителей антибатны, и обычно рост одного показателя ведет к снижению другого. Поэтому при выборе растворителя приходится принимать компромиссные решения.

Растворяющая способность и избирательность для каждого растворителя не являются постоянными и зависят как от технологических условий экстракционных процессов, так и от химического состава сырья. В качестве избирательных растворителей предложено большое количество различных органических и неорганических соединений, однако сложный комплекс требований, предъявляемых к экстрагентам, ограничивает возможность использования многих из них для промышленных экстракционных процессов. Промышленные экстрагенты должны обладать, прежде всего, следующими эксплуатационными свойствами:

– оптимальной растворяющей способностью и высокой избирательностью в достаточно широком интервале температур (эти показатели обусловливают выход и качество целевых продуктов);

– низкими теплотой испарения и температурой кипения по сравнению с сырьем, что позволяет уменьшить энергетические затраты на регенерацию растворителей;– достаточно высокой разностью плотностей с исходным сырьем и низкой вязкостью для облегчения процесса разделения гетерогенных фаз образующейся дисперсной системы.

Кроме того, они должны быть дешевыми и недефицитными, а также удовлетворять следующим экологическим требованиям:

– иметь высокие химическую и термическую стабильности;

– быть нетоксичными, взрыво – и пожаробезопасными;

– не вызывать коррозии аппаратуры.

Определенное значение имеют также поверхностное натяжение, теплоемкость, критические температура и давление и другие показатели растворителей. Из анализа вышеприведенных требований к качеству экстрагентов можно констатировать, что практически невозможно рекомендовать универсальный растворитель для всех видов сырья и для всех экстракционных процессов. В этой связи приходится довольствоваться узким ассортиментом растворителей для отдельных экстракционных процессов. Несмотря на то, что явление растворимости одних веществ в других известно давно (более ста лет) и нашло широкое практическое применение в различных процессах химической технологии, количественной теории для расчета экстракционных процессов до сих пор нет.

В работах Дж. Гильдебранда, В.К. Семенченко, И.И. Шахпаронова, П.А. Золотарева и других разработаны качественные основы теории растворимости и предложены полуэмпирические критерии для подбора оптимального растворителя. Физико-химическую сущность, механизм и количественные закономерности экстракционных процессов в настоящее

время большинство отечественных и зарубежных исследователей трактуют с позиций молекулярной теории растворов [5].

Экспериментальная часть работы проводилась в лаборатории «Химии нефти» Института общая и неорганическая химия АН РУз. Для эксперимента нами использовалась легкая бензиновая фракция, так как именно в этой фракции содержание бензола максимально. Для того, чтобы убедиться, что плотность растворителей больше плотности бензина, нами была измерена плотность. Плотность бензина и экстракта определяли пикнометрическим методом.

Основные этапы эксперимента: поместили по 150 мл бензина в 2 колбы. Далее к первой колбе прилили 30 мл ДМФА, ко второй – 30 мл ДМСО, после чего поставили эти две колбы на шейкер (прибор для перемешивания веществ). Подождав 30 минут, перелили содержимое первой колбы в делительную воронку. Увидев четкую границу, начали отделять растворитель от бензина. Также поступили со второй колбой. Затем к обоим экстрагированным бензинам прилили еще по 30 мл ДМФА (к первой) и ДМСО (ко второй). Далее повторили те же самые действия на шейкере с последующим отделением проб бензина от растворителя. После двукратной экстракции провели хроматографический анализ обеих проб бензина.

Результаты и их обсуждение

Компонентный хроматографический анализ показал, что в легком бензине вся доля ароматики приходится только на бензол, поэтому результаты исследования отражают селективность растворителей в отношении бензола в присутствии других углеводородов.

На основе хроматографического анализа сделали выборку данных относительно бензола. Из таблицы видно, что процент снижения содержания бензола после действия ДМФА составил 29 масс.%, а после действия ДМСО – 22,5 масс.%.

Таблица

Содержание бензола в легком бензине до и после двухкратной экстракции ДМФА и ДМСО.

№ образца	Содержание бензола, %	Процент снижения содержания бензола, % масс.
3	16,3	
2	11,59	≈29
1	12,63	≈22,5

Образец №1 - бензин после двухкратной экстракции ДМСО;

Образец №2 - бензин после двухкратной экстракции ДМФА;

Образец №3 - бензин.

Сравнение результатов экстракции бензола из бензина с помощью ДМФА и ДМСО показало, что ДМФА обладает более высокой эффективностью по отношению к бензолу в сравнении с ДМСО.

Поскольку в ходе риформинга увеличивается доля такого нежелательного компонента в бензине, как бензол, то изучили методику селективной экстракции, позволяющую извлечь бензол, уменьшив тем самым его процентное содержание. В ходе эксперимента доказали, что такие растворители, как диметилформамид и диметилсульфоксид проявляют удовлетворительную селективность относительно бензола в присутствии непредельных, циклических и ненасыщенных углеводородов.

Метод селективной экстракции позволяет избирательно вывести бензол из бензина в количестве, равном 22 – 30%. Однако этого может быть не достаточно для получения автомобильного бензина отвечающего нормам Евро-5. Наряду с этим следует подчеркнуть, что при экстракционном методе очистки почти все используемые растворители импортируются из-за рубежа, и составляют существенную долю в цене конечного продукта.

Принимая вышесказанное во внимание, и исходя из экономических показателей и сырьевых русурсов республики, мы в дальнейших своих исследованиях продолжим изыскания новых методов снижения ароматических углеводородов, в частности уменьшения содержания бензола, в автомобильном бензине.

Литература

1. Смидович Е.В. Практикум по технологии переработки нефти. – М.: Химия, 1978. – 278с.
2. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов. 3-е изд., пер. и доп. – М.: Химия, 1980. – 328 с.
3. Технология переработки нефти и газа. Ч.3-я. Черножуков Н.И. Очистка и разделение нефтяного сырья, производство товарных нефтепродуктов. Под ред. А.А. Гуреева и Б.И. Бондаренко. – 6-е изд., пер. и доп. – М.: Химия, 1978. – 424 с.
4. Цветков «Разработка способов снижения доли бензола в продуктах каталитического риформинга», 2013. – 24 с.
5. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа: Учебное пособие / С.А. Ахметов, Т.П. Сериков, И.Р. Кузеев, М.И. Баязитов. Под ред. С.А. Ахметова. – СПб.: Недра, 2006. – 868 с.

Maxmudov M.J., Narmetova G.R.

AI-80 AVTOBENZINIDA BENZOL MIQDORINI DMFA VA DMSO ERITUVCHILAR BILAN SELEKTIV EKSTRATSIYA USULIDA KAMAYTIRISH

Maqolada avtomobil benzini tarkibida benzolning miqdorini zamonaviy ekologik talablari darajasida kamaytirish usullari ko‘rsatilgan. DMFA va DMSO erituvchilar selektiv ekstraksiya jarayoni yordamida benzolni ajratib olish keltirilgan. Avtobenzinning benzolli fraksiyalaridan benzolni ajratib olishning samaradorligini oshirish yo‘llari o‘rganilib chiqilgan.

Kalit so‘zlar: benzin, benzol, ekologik talab, ekstraksiya.

Makhmudov M.J., Narmetova G.R.

REDUCING THE AMOUNT OF BENZENE IN MOTOR GASOLINE AI-80 WITH DMSO AND DMF SOLVENTS BY THE METHOD OF SELECTIVE EXTRACTION

The article discusses methods of the reduction of the benzene content in motor gasoline to a level that meets modern ecological and environmental requirements. Described processes of isolation of benzene by selective extraction using DMF and DMSO solvents. The ways of increasing the efficiency of processes of extraction of benzene from a benzene fraction – gasoline.

Keywords: gasoline, benzene, ecological requirements, extraction.

UDK: 543.645.5: 542.61: 520.82

DORIVOR PREPARATLAR TARKIBIDAN B_{12} VITAMININI ANIQLASHNING EKSTRAKSION-FOTOMETRIK USULI

S.Tillayev, Yu.Quvvatova, Ch.Xaydarova, U.Ro‘ziqulov

Samarqand davlat universiteti

Annotatsiya. Ishda dorivor preparatlar tarkibidan vitamin B_{12} ni aniqlash uchun ekstraksion-fotometrik usul ishlab chiqish borasidagi tadqiqot natijalari keltirilgan. Taklif etilgan usul o‘zining tezkorligi, qimmatbaho reaktivlar sarflanmasligi, analiz narxining arzonligi bilan tavsiflanadi.

Kalit so‘zlar: dorivor preparat, vitaminlar, siankobalamin, ekstraksiya, fotometriya, preparatning chinligi.

Ishning dolzarbligi. Ma’lumotlarga ko‘ra aholining 60 % dan ortiq qismi V guruhi vitaminlari bilan ta’minlanishi yetarli darajada emas [1]. Keyingi yillarda vitaminlarni o‘rnini to‘ldirish uchun ularga boy ozuqalar yoki biologik faol qo‘shimchalar (BFQ) hamda polivitamin komplekslar ishlab chiqarish va iste’mol qilishning ortish tendensiyasi kuzatilmoqda [2, 3]. Vitamin saqlagan qo‘shimchalar va ozuqa mahsulotlarining soni ortib borgan sari ularning sifat va miqdoriy nazorat qilish dolzarb masalalardan biriga aylanib bormoqda.

Mazkur ishda SamDU Organik va noorganik kimyo kafedrasi hamda Dori vositalari analizi va standartizasiyasi qo‘mitasi Samarqand shu‘ba korxonasi hamkorligida B guruhi vitaminlarini dorivor preparatlar hamda biologik faol qo‘shimchalardan aniqlashning qulay, ishonchli va tezkor aniqlash uchun ekstraksion-fotometrik uslub ishlab chiqish bo‘yicha olib borilgan tajribalar natijalari keltirilgan.

Tadqiqot obyekti sifatida B guruhi vitaminlardan B_{12} olindi, **tadqiqot predmeti** esa turli farmasevtik firmalar tomonidan sotuvga chiqarilgan vitamin preparatlari hamda BFQ olindi. Tajribalar Specord 50 rusumli spektrofotometrda standart hamda tekshirilayotgan namunalarning yutilish spektrlarini qayd etish orqali olib borildi.

B_{12} vitamini odam organizmida eritrositlar hosil bo‘lishi, DNK sintezi, yog‘lar almashinuvi va boshqa hayotiy muhim jarayonlarda qatnashadi. Uning yetishmovchiligi anemiyaning xavfli ko‘rinishi – megoloblast anemiya, shuningdek, nevrologik va nevropsixik o‘zgarishlarga olib keladi.

Vitaminlarni aniqlash usullari borasida olib borilgan tadqiqotlarda ko‘pgina muvaffaqiyatlarga erishilganligiga qaramasdan usullarning barchasi ko‘p mehnat va vaqt talab etuvchi hisoblanadi. Bu bir qator obyektiv sabablar bilan bog‘liq bo‘lib, ularning asosiylari sifatida quyidagilarni keltirish o‘rinli:

- vitaminlarning aksariyat qismi tabiatda oqsil hamda peptidlar bilan hamda fosfat efirlari ko‘rinishida murakkab komplekslar hosil qilib, bog‘langan holatda bo‘ladi, miqdoriy aniqlash uchun ushbu komplekslarni buzish hamda vitaminlarni erkin holatda ajratib olish zaruriyati mavjud;
- deyarli barcha vitaminlar barqaror bo‘lmagan tuzilishga ega bo‘lib, osonlik bilan oksidlanishi, izomerlanishi, yuqori temperatura, kislorod, yorug‘lik ta’sirida hatto to‘liq parchalanishi mumkin, shu sababli ularni ajratib olishda namunani dastlabki tayyorlash ishlarini imkon darajasida qisqa vaqtda, kuchli qizdirilmagan, yoritilmagan sharoitda hamda antioksidantlar qo‘llagan holda olib borish lozim bo‘ladi;
- vitaminlar turli organik birikmalar sinfiga mansub bo‘lganligidan ular uchun guruh reaksiyalari va umumiy tadqiqot usullari bo‘lishi mumkin emas;
- preparatlar tarkibida aniqlanuvchi vitaminga nisbatan miqdori bir necha marta yuqori bo‘lgan yo‘ldosh moddalar bo‘lishligi analizni qiyinlashtiradi va h.k.

Dorivor preparatlar, biologik faol qo‘shimchalar, shuningdek, biologik materiallarda (qon, hujayralash suyuqligi va h.k.) B_{12} miqdori juda kamligi sababli uni aniqlashda zamonaviy usullar – kapillyar elektroforez, YuSSX, radioimmun, enzimoimmun va immunoflyuoressent usullar keng qo‘llanilmoqda. Biroq turli firmalar tomonidan ishlab chiqarilayotgan barcha asbob-uskunalar yopiq sistemalar bo‘lib, avtomatlashgan hamda narxining qimmatligi bilan ajralib turadi.

Tajribaviy qism. Namunalarni analizga tayyorlashda uning manbasiga ko‘ra turli usullar qo‘llanildi.

Tabletkalar va drajelardan namuna olishda 10 tadan kam bo‘lmagan tabletkalar (drajelar) o‘lchandi va 1 ta tabletkaning og‘irligi aniqlandi. So‘ngra material chinni hovonchada yaxshilab maydalandi. Aniq o‘lchamdagi tekshirilayotgan material (0,2 – 1,5 g) 100 ml li tubi yassi kolbaga solinib, ustiga 50 ml 0,1 M li xlorid kislota eritmasi qo‘shildi, yaxshilab aralashtirildi va suv hammomida 20 minut davomida qaynatildi.

Kukunsimon tarkibga ega kapsulalardan namuna olishda 3-5 dona tarkibida kukunsimon mahsulot saqlagan jelatina kapsulalari kislota eritmasiga solindi va suv hammomida davriy aralashtirib turgan holda 20 minut qaynatildi.

Yog‘ asos saqlagan kapsulalar esa 3-5 dona olindi va 100 ml li tubi yassi kolbaga joylashtirib, 50 ml estraksiyalovchi aralashma (vino kislotasining 2 % li eritmasi) quyildi va suv hammomida har 5 minutda aralashtirgan holda 30 minut qaynatildi. Namuna xona haroratiga qadar sovutildi, ekstraksiyalovchi aralashma hajmi 50 ml ga qadar yetkazildi va qog‘oz filtr orqali filtrlandi.

Namunalar tarkibidagi vitaminlarni miqdoriy aniqlash uchun ularni dastlab ektraksion usulda ajratish lozim. B guruhi vitaminlarini ajratishda adabiyotlar [4-9] da keltirilgan: vitaminlarning suv-tuzli eritmalaridan organik erituvchilar – quyi alifatik spirtlar (n-butanol, n-propanol, izopropanol va h.k.), ko‘p atomli spirtlar (etilenglikol, gliserin), efirlar, ketonlar (aseton) va boshqalar ishtirokida ekstraksiya qilish usullaridan foydalanildi.

B_{12} vitamini strukturasida qutbli guruhlarining mavjudligi sababli alifatik spirtlar bilan ekstrasiya qilishda ular bilan donor-akseptor mexanizmi bo‘yicha assosiatlar hosil qilishi mumkin. Cho‘ktirish uchun quyidagi tuzlarning eritmalaridan foydalanildi: Na_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, K_2SO_4, KCl, NH_4Cl, NaCl, $CaCl_2$.

Cho‘ktiruvchi sifatida ammoniy sulfatdan foydalanilganda n-butanolga nisbatan kichikroq molekulali spirtlardan, masalan propil, izopropil spirtlardan foydalanish imkoniyati mavjud. Shunda

ularning uchuvchanligining yuqoriligi sababli ekstraktdan dorivor matrisalardan vitaminlarni analitik maqsadlar uchun ajratib olishda qo‘llash imkoniyati ortadi.

Ektragent sifatida aseton qo‘llanilganda B_{12} ning ajralishi eng ko‘p (R = 99 %) ekanligi kuzatildi. Bunda B_2 va B_6 vitaminlarining ajralish darajasi 25 % dan ortmasligi kuzatildi. Tiamingidroxlorid amalda ajralmasligi aniqlandi. B_{12} ning eng ko‘p ajralishi izopropil spirt – ammoniy sulfat – suv sistemasida ekanligi tajribada aniqlangan (taqsimlanish koeffisiyenti 1500 ga yetadi) [8]. B_1 va B_6 vitaminlarini spirt yordamida ekstraksiya qilish faqatgina cho‘ktiruvchi sifatida kaliy karbonat ishlatilgandagina yaxshi samara beradi. Etilasetat va 1,4-dioksan ekstragent bo‘lganda aseton va spirtga qaraganda pastroq natijalar qayd etildi. Bu efirlarning qutbliligi kamligi bilan izohlanadi.

Adabiyot [8] da keltirilgan uslubga asosan tekshirilayotgan namunalarning eritmasiga ammoniy sulfatning to‘yingan eritmasi bilan ishlov berildi. Bunda suv-tuz sistemasining gidratlovchi xususiyati o‘zgarganligi sababli B_{12} ning organik qatlamga o‘tishi osonlashadi. Turli organik erituvchilar: propanol, izopropanol, uchlamchi butil spirti, izopentil spirti, gliserin+butil spirti sistemalari yordamida suv-tuz sistemasidan B_{12} ni ekstraksiyalash amalga oshirildi. Olingan natijalardan izopropil spirti, uchlamchi butil spirti hamda gliserin+suv tizimidan foydalanilganda yaxshi natijalar qayd etildi. Ekstraktlar ajratib olindi, organik erituvchi bug‘lantirildi va olingan B_{12} qayta kristallash yo‘li bilan tozalandi.

Yuqoridagi adabiyotlarda preparatlar tarkibidan siankobalaminni ekstraksiya usulida ajratib, so‘ngra YuSSX yoki kapillyar elektroforez usulida miqdoriy aniqlash usullari taklif etilgan. Ushbu usullar o‘zlarining aniqligi, sezgirligi va ishonchliligi yuqoriligi bilan ajralib tursada, qo‘llaniladigan asbob-uskunalar hamda kimyoviy reaktivlarning qimmatbaholigi sababli keng miqyosda qo‘llash imkoniyatlari cheklangan. Shu sababli dorivor preparatlar tarkibidan B_{12} ni aniqlash uchun spektrofotometrik va fotokolorimetrik usullarning imkoniyatlari tekshirildi. Buning uchun siankobalaminning quruq kristallaridan foydalanib, uning tarkibida turli miqdorda (5; 10; 20; 50; 100 mg/l) komponent saqlagan ishchi standart eritmalari tayyorlandi. Ushbu eritmalar konsentrasiyaga mos ravishda och pushti rangdan to‘q qizil-pushti rangli eritmalar bo‘ldi.

Fotokolorimetrik usulda siankobalaminni aniqlash uchun optimal to‘lqin uzunligi tanlash maqsadida tarkibida 20 mg/l analit saqlagan ishchi standart eritmaning turli to‘lqin uzunligidagi optik zichliklari o‘lchandi. Har bir o‘lchashlar 3-5 marta o‘tkazildi. Olingan natijalar matematik statistik qayta ishlandi. Tajribalar natijalaridan 364 nm hamda 540 nm da ikkita yutilish maksimumlari mavjudligi aniqlandi. 364 nm da optik zichlik qiymati yuqoriligi sababli keyingi tajribalarning barchasi ushbu to‘lqin uzunligida olib borildi.

Dorivor preparatlar hamda tabiiy mahsulotlar tarkibidan B_{12} ni fotokolorimetrik usulda miqdoriy aniqlash uchun uning standart eritmalarining optik zichliklarini aniqlash orqali darajalash grafigi qurildi. Ishchi standart eritmalar quruq B_{12} kristallari yordamida tayyorlandi. Graduirovka grafigini olishda tajribalar 3-5 marta olib borildi hamda olingan natijalar matematik statistik qayta ishlandi. Olingan natijalar quyidagi 1-jadvalda keltirilgan.

Jadval 1.

Namuna optik zichliklarining uning tarkibidagi B_{12} ning miqdoriga bog‘liqligi.

S, mg/l	D	$Sr*10^2$	Δx
5	0,071	4,5	0,004
10	0,127	3,3	0,006
20	0,278	2,0	0,007
50	0,708	0,9	0,008
100	1,376	0,8	0,014

Vitamin B_{12} ni fotokolorimetrik aniqlashda uning 5 – 100 mg/l konsentrasiya diapazonida Buger-Lambert-Beyer qonuniga bo‘ysunishi aniqlandi. Konsentrasiyaning undan yuqori bo‘lishi rang intensivligi yuqoriligi sababli aniqlashning imkoni bo‘lmaydi. Korrelyasiya koeffisiyenti va a, b koeffisiyentlar topildi: r=0,99; a=0,00197 va b=0,0137.

Tajribalar natijasida turli firmalar tomonidan ishlab chiqarilayotgan dorivor preparatlar, multivitamin sistemalar va polivitamin aralashmalar tarkibidan B_{12} ni aniqlashning ekstraksion-fotometrik usuli ishlab chiqildi.

Tekshirilayotgan preparat faqatgina tarkibida B_{12} saqlagan ampulalar bo‘lsa, ularning tarkibidagi analit miqdori bevosita yo‘l bilan, eritmalarning optik zichligini standart bilan taqqoslash orqali amalga oshirildi. Agar tekshirilayotgan namunalar multivitamin tabletkalar, draje yoki kapsulalar bo‘lsa ularning tarkibidan B_{12} aniqlash uchun avvalo selektiv ekstraksiya qilib olindi.

Yuqoridagi uslubdan foydalangan holda “Neyromultvit” (Avstriya), “Nevrolon” (Turkiya), “Globeks” (Hindiston), “Pikovit” (Sloveniya), “Vetakap” (Tayland), “B_{12} preparati” (Armaniston) kabi dorivor vositalarning tarkibidan B_{12} vitaminini aniqlash olib borildi. Ushbu preparatlarning aksari tarkibida B guruhi vitaminlari aralashmasidan tashqari suvda erimaydigan, rangli qo‘shimcha komponentlar saqlaganligi ularning analizida o‘ziga xos uslublar kompleksidan foydalanish zaruriyatini tug‘diradi. Tajribalarda olingan natijalar quyidagi 2-jadvalda keltirilgan.

Jadval 2.

Dorivor preparatlardan B_{12} ni aniqlash natijalari (n=5, P=0,95).

№	Preparatning nomi	Ishlab chiqarilgan davlat	B_{12} miqdori, mg/tabl./kaps./ amp.	Topilgan B_{12}, mg/t.k.a.		
				$\bar{x}$	$Sr*10^2$	Δx
1	“Neyromultivit” tabletka	Avstriya	0,2	0,212	6,1	0,016
2	“Nevrolon” tabletka	Turkiya	1,0	0,984	7,0	0,086
3	“Globeks” kapsula	Hindiston	2,0	1,866	3,3	0,076
4	“Pikovit” draje	Sloveniya	0,2	0,207	4,5	0,012
5	“Vetakap” kapsula	Tayland	5,0 (mkg)	4,354	2,9	0,159
6	B_{12} ampula	Armaniston	0,5	0,498	0,9	0,006

Olingan natijalardan dorivor preparatlar tarkibidan vitamin B_{12} ning miqdorini aniqlash uchun ishlab chiqilgan ekstraksion-fotometrik usul yetarli darajada aniqligi, ishonchliligi bilan hozirda keng qo‘llanilayotgan YuSSX hamda kapillyar elektroforez usullaridan qolishmasligi, tezkorligi, analiz narxining arzonligi, qimmatbaho asbob-uskuna hamda reaktivlar sarflanmasligi bilan ushbu usullardan afzalligi aniqlandi. Ushbu ekstraksion-fotometrik usuldan preparatlar tarkibidan V_{12} ni selektiv ajratib olish hamda aniqlash imkoniyati mavjudligi aniqlandi.

Adabiyotlar

1. Витаминные препараты. Новая популярная медицинская энциклопедия / Гл. ред. В.И. Покровский. - М.: Энциклопедия, 2004. - 768 с.
2. Монахова Ю.Б., Муштакова С.П., Колесникова С.С. Определение витаминов в смесях различного состава спектро-фотометрическим методом с автомодельным разделением кривых // Журнал аналитической химии. - 2010. - Т. 65, N 6. - С. 601-608
3. Нуртаева Ж.Т., Губайдуллина Д.Е., Кисметова А.Л., Бибишева И.И. Исследование растительных экстрактов на содержание витаминов и аминокислот методом капиллярного электрофореза // Новости науки Казахстана. № 1 (123). 2015. 88-99 с.
4. Коренман Я.И., Мокшина Н.Я., Зыков А.В. Экстракционно-электрофоретическое определение витаминов группы В в фармацевтических препаратах // Журнал аналитической химии. - 2012. - Т. 67, № 12. - С. 1068-1071
5. Пирогов А.В., Бендрышев А.А., Пашкова Е.Б. Определение водорастворимых витаминов в пищевых продуктах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектро-метрическим детектированием // Agilent Technologies, Inc. 2013. Published in USA, November 1, 2013.
6. Полянских Е.И. Применение экстракции для хроматографического и флуориметрического определения некоторых витаминов группы В в пищевых продуктах // Автореф… канд.хим.наук. Минск, 2012. 24 с.
7. Рахманько Е.М. Особенности экстракции пиридоксина (витамин В6) н-бутанолом в присутствии высаливателей / Е.М. Рахманько, Е.И. Полянских, А.Р. Цыганов // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2010. – № 4. – С. 31–35.
8. Зыков А.В. Экстракция витаминов группы В и их определение в фармацевтических препаратах // Автореф...канд.хим.наук. Воронеж, 2013. 20 с.

9. Ерина О.В. Разделение и определение водорастворимых витаминов в экстракционных системах с органическими растворителями и полимерами поли-N-виниламидного ряда // автореф. канд.хим.наук. Воронеж, 2011. 20 с.

С. Тиллаев., Ю. Кувватова, Ч. Хайдарова, У. Рузикулов

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИТАМИНА B_{12} ИЗ СОСТАВА ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

В работе приведены результаты исследования для определения витамина B_{12} из состава лекарственных препаратов, экстракционно-фотометрическим методом. Предложенный метод характеризуется экспрессностью, доступностью и не требует дорогих реактивов.

Ключевые слова: лекарственный препарат, витамины, цианокобаламин, экстракция, фотометрия, подлинность препаратов.

S. Tillayev S., Yu. Quvvatova , Ch. Xaydarova, U. Ruziqulov

DEFINITION OF VITAMIN B_{12} FROM MEDICINAL PREPARATIONS BY A EXTRACTION-PHOTOMETRICAL METHOD

In this job are given the results of research for definition of vitamin B_{12} from medicinal preparations, by a extraction-photometrical method. The offered method is characterized expressivity, by availability and does not require expensive reactive.

Keywords: a medicinal preparation, vitamins, vitamine B_{12}, extraction, photometrical, authenticity of preparations.

УДК: 621.382(06)

BIOCHEMISTRICAL SYNTHESIS OF COPPER NANOPARTICLES

S.M.Vasina, M.A.Tagirova
Samarkand State University

Abstract. The method of biochemical synthesis of metals nanoparticles in inverse micelles using natural biologically active compounds, from flavonoids groups as reductants has been substantiated. An extraction of rutin from green tea and onion peel was carried out. Quantitative content of rutin in investigated objects was determined by photocolorimetric method. A synthesis of copper nanoparticles in inverse micelles by biochemical method has been carried out.

Keywords: synthesis, flavonoids, rutin, copper nanoparticles, inverse micelles

In the last decade, there is a rapid development of the research field called nanotechnology, which considers dispersed systems consisting of nanometer-sized objects. In the development of modern nanotechnology a research of metal nanoparticles plays a significant role. This is due, primarily, to a wide range of possibilities for their practical application in various fields of technology, as well as in biology and medicine, where the specific properties of both nanoparticles and modified materials are used. The possibility of investigation of the properties of metal nanoparticles, development of variants for their practical application, to a large extent depend on the method of production, which in many cases determines their structure, dimensions, physical and chemical properties, and, most importantly, their stability - lifetime in nano-dimensional state.

Methods of synthesis of metal nanoparticles represent approaches of inorganic, organometallic and organic synthesis with processes of phase formation in colloidal or similar systems. Analysis of published data showed that most prospective method for obtaining metal nanoparticles is the method of biochemical synthesis in inverse micelles. A feature of the production of nanoparticles by biochemical synthesis is the use of non-conventional reducers - plant pigments of the group of flavonoids. These substances possess well-known structures and concentrations, that allows to influence the formation of nanoparticles by varying the relevant parameters, and provides a higher reproducibility of the results. At this the technological simplicity and efficiency are saved, as well as high stability of the nanoparticles. This provides several advantages that are important for practical applications of metal nanoparticles.

Flavonoids represent a largest class of plant pigments of low-molecular polyphenolic compounds, the basis of which is a three ring structure, two aromatic rings connected by the oxygen contained heterocycle, also called the pyran ring. Interest in flavonoids is great due to a broad spectrum of their biological effect and antioxidant activity. Flavonoids are found in citrus peel, onion, green tea, as well as in fruits, flowers, herbs [1-3]. In addition, flavonoids are more effective reducing agents and, at the same time, less toxic and safer agents than traditional chemical reducing agents.

In the method of biochemical synthesis three flavonoids from the subgroup of flavonol are most often used: quercetin, rutin and morin. These substances are known for their ability to chelate metal ions. For metal nanoparticles production, as a reductant we studied the possibility of application of rutin, extracted from local raw materials.

Rutin is contained in the composition of biologically active supplements and medications. Together with other flavonoids it is present in many plants and foods. According to the chemical structure the rutin represents 5,7,3 ', 4'-OH-3-ramnoglyukozid.

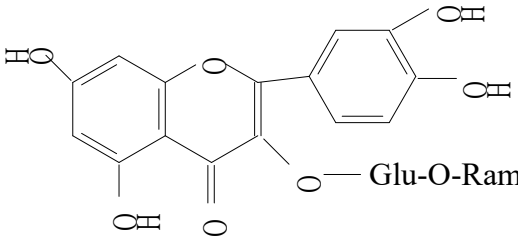


Fig.1. Chemical structure of rutin $C_{27}H_{30}O_{16}$ M=610,52 g/mole

Initially, our aim was to study the possibility of extraction of rutin from natural raw materials. The objects of study were two samples of green tea (broken-leaf and large leaf) and onion peel. For flavonoid there is no universal method of extraction from plant materials, since they are different greatly in their solubility in water or organic solvents. In each case one should use the most appropriate method or combination of methods taking into account the properties of the extracted substances, properties of possible related compounds, and characteristics of plant raw materials.

In order to delete lipophilic admixtures from the materials they were preliminary processed by carbon tetrachloride. In order to determine the content of flavonoids in plant species under study we carried out an extraction in Soxhlet apparatus by 70% solution of ethanol during 120 minutes. For the detection of various types of flavonoids qualitative reactions are used. They are needed to confirm the finding of a particular structure on the stage of identification of flavonoids. For the qualitative determination we used cyanidin reaction based on reduction of carbonyl groups and the formation of antocyanide by zinc dust in the presence of concentrated hydrochloric acid with formation of oxonium compound. To perform the cyanidin reaction the extracts were evaporated 0.05 g of zinc dust was added. After that they were heated in a water bath to a boil. The presence of flavonoids in the samples was confirmed by the appearance of a bright red color of the liquid.

We also carried out a reaction with aluminum chloride. To one ml of the extract we added 2-3 drops of 5% solution of aluminum chloride. The appearance of lemon-yellow color indicates the presence in the analyzed objects of flavonoids having two oxide groups. Furthermore, for the qualitative determination of the content of the studied samples we used the method of downlink chromatography in system of 15% acetic acid. The chromatography was carried out using the chromatography paper of "C" mark. As a developer we used a solution of aluminum chloride. In the chromatogram a yellow-brown spot was obtained. Judging by color of the spots, after processing and determining the value Rf (Rf for rutin = 0,62, Rf for quercetin = 0.90) we can conclude on the presence of flavonoids in the samples.

Quantitative determination of total flavonoids was performed by spectrophotometric method based on the use of the complex-formation reaction of flavonoids with aluminum chloride. An aliquot of the analyzing extract of 1 ml was placed in a preweighed measuring flask of 25 ml, and weighed. After that 4 ml of 5% solution of aluminum chloride was added. As a comparison solution, we used the aliquot of the analyzing extract with 70% ethanol solution, the volume of both flasks was adjusted to the mark. In the case of turbidity of solutions they were filtered through filter paper. Optical density was measured in the range of 400 - 450 nm at the wavelength of absorption maximum in cuvettes with

the absorbing layer thickness of 1 cm, in the working cuvette we placed the solution with added aluminum chloride, in the comparison cuvette - the reference solution. The absorption maximum is located in the region of 400 - 420 nm, so the rutin GSO was used as a standard.

To plot a calibration curve of the optical density of the solution on the amount of rutin accurate weigh of GSO of rutin of about 0.05 g quantitatively was transferred to a volumetric flask of 50 cm^3, 40 ml of 60% aqueous alcohol was added, then heated to 5O - 6O ° C to dissolve the rutin, then cooled to room temperature and diluted to the mark with 60% alcohol. After 30 minutes the absorbance in the 400-450 nm range was measured. Calibration graph of dependence of the optical density on amount of rutin in solution was a straight line passing through the origin.

Mass fraction of total flavonoids in the investigated extracts was calculated in mg / 100g (X) using the formula:

$$X = \frac{c \cdot F_p \cdot 10^5}{M}$$

where,

c - amount of rutin in the tested aliquot of extract corresponding to the measured optical density of the calibration graph, g/25 sm^3;

F_p - dilution factor;

10^5 - conversion factor in mg 100g;

M - mass of extract, g.

Experimental data are presented in Table 1.

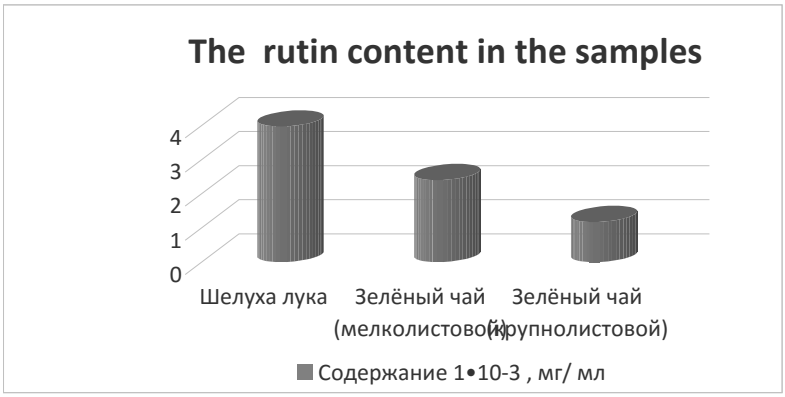
Table 1.

The total flavonoids content in the samples.

№	Extract	Content $1 \cdot 10^{-3}$, mg/ ml
1	Onion peel	104,7
2	Green tea (big leaf)	31,1
3	Green tea (broken-leaf)	63,4

For quantitative analysis of the content of rutin in the investigated plant material, experiments on separate extraction of rutin were carried out according to the known method [3]. For analysis we took 5 g of plant material, triturated it in a porcelain mortar in the presence of alcohol. The tumble weighed was transferred to a Buchner funnel, and extracted by alcohol until complete discoloration of residual and dripping extract. The volume of the filtrate was adjusted to 100 cm^3 by alcohol and from this amount for the determination 25 sm^3 was collected in Wurtz flask. The alcohol was distilled to near dryness and the residue in the flask was treated by small portions of diethyl ether until a colorless extract (to remove quercetin, carotenoids and other ether-soluble substances).

The ether extracts were combined. The alcohol solution of rutin was adjusted by 80^0 alcohol to 25 cm^3. Colorimetric analysis was then performed on the device FEC-56M with a blue filter in a cell with a working length of 10 mm. The content of routine was found from the calibration curve. The results are shown in Figure 2.



For applied problems with using copper nanoparticles we, on the basis of the published data, uses the method of biological synthesis, based on the reduction of copper ions in inverse micelles by natural reducing agents from the group of flavonoids, namely routine.

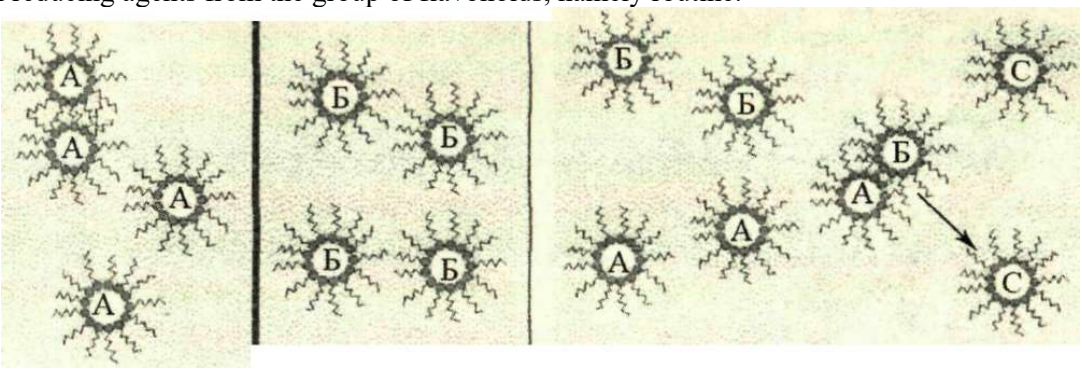


Fig.3. Scheme of nanoparticles synthesis in inverse micelles.

Synthesis was performed by standard procedure (Fig.3): a solution of bis-(2-ethylhexyl) sulfosuccinate, sodium salt (AOT) in isooctane, then based on its two micellar solution were prepared by introducing a metal ion aqueous solutions (A) and reducing agent (B). Then, these solutions were mixed. After introduction of aqueous solution of the metal ions in micellar solution of flavonoids a synthesis of nanoparticles starts; the course of this process and its termination are reflected in corresponding changes in the optical absorption spectra. To prepare a micellar solution of rutin we use solution of AOT in isooctane with concentration 0.135. For nanoparticles production the ammonium salt of copper solution was prepared by introducing aqueous ammonia solution in a copper sulphate solution to dissolve the precipitate of metal hydroxides and ammonia, and the formation of complex-containing cations. Introduction of aqueous solutions of ammonium salts of copper in micellar solution has led to rapid changes in color, indicating the formation, first, complex of rutin with metal ions, and then the nanoparticles. A solution of copper nanoparticles is of cooper-red color; the absorption maximum is at 550 ± 5 nm, i.e. in the region of characteristic absorption of nanoparticles.

Typical is presented in Fig. 4.

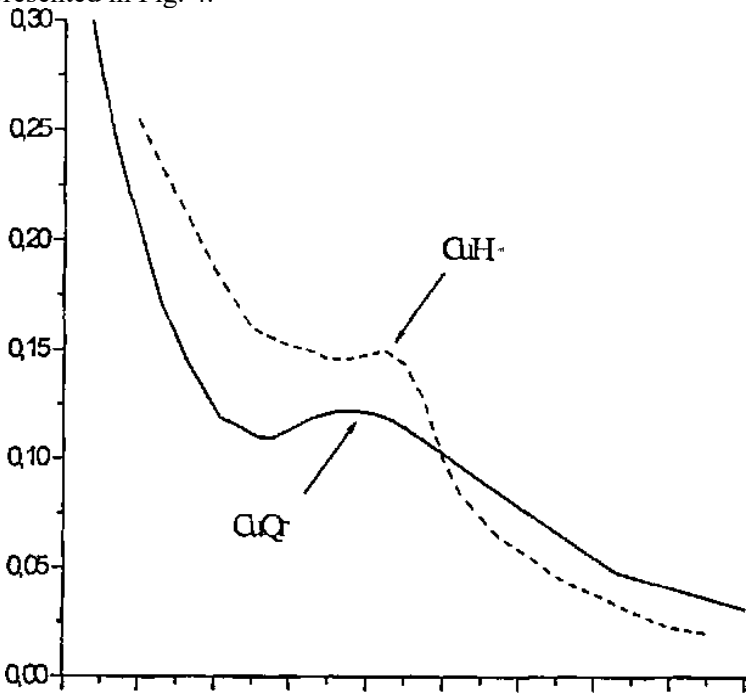


Fig.4. Absorption spectrum of Cu nanoparticles.

For comparison, the band of Cu nanoparticles obtained in inverse micelles using conventional reducing agent (hydrazine) is shown. Comparing with the spectrum of the copper nanoparticles,

obtained by reduction by hydrazine in reverse micelles shows that the peak position is almost identical, but in this case the band of nanoparticles is more pronounced, probably due to the higher degree of conversion of copper ions and, respectively, a lower optical density in the UV region of the spectrum due to reducing the concentration of the reduced metal ions. The absorption at 800 nm in both cases is negligible. This shows that the biochemical synthesis achieves as small oxidation of nanoparticles by atmospheric oxygen as in using the conventional chemical reductant.

Thus, our studies have shown the possibility of rutin extracted from local materials to be a reducing agent in the synthesis of copper nanoparticles in inverse micelles.

References

1. Buchachenko AL Nanochemistry direct route to high technologies of the new century // Russian Chemical. - 2003 T. 72 (5) .- C. 419-433.
2. Sergeev GB Nanohimiya.- M .: MGU, 2003.-288s.
3. Egorova EM Metal nanoparticles in solutions: biochemical synthesis, properties and applications: dis.dok.him.nauk:. 03.01.06
4. Golovkin B.N, Rudenskaya R.N., Trofimov I.A ,. Schroeter A.I. Biologically active substances of plant origin . - M .: Science, 2002.
5. Korulkin D.Y., Abilov Z.A., Tolstikov G.A. Natural flavonoids. - Novosibirsk: Nauka, 2007. - 296s.
6. St George V., Komissarenko N.F., The active ingredients of medicinal plants . - Novosibirsk: Nauka, 1990. - 144s.

S.M. Vasina, M.A.Tagirova

MIS NANOZARRACHALARINING BIOKIMYOVIY SINTEZI

Metall nanozarrachalarini teskari mitsellalarda olishda qaytaruvchi sifatida flavonoidlar guruhiga mansub bo‘lgan tabiiy biologik aktiv moddalarni qo‘llash orqali amalga oshiriladigan biokimyoviy sintez usullari asoslangan. Ko‘k choy va piyoz po‘stlog‘idan olingan rutin ekstraksiyasi keltirilgan. Keltirilgan namunalardagi rutinning miqdoriy qiymati fotokolorimetrik usul yordamida aniqlangan. Teskari mitsellalarda biokimyoviy usul yordamida mis nanozarrachasining sintezi ko‘rsatilgan.

Kalit so‘zlar: biokimyoviy sintez, flavonoidlar, rutin, mis nanozarrachalari

С.М. Васина, М.А.Тагирова

БИОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ

Обоснован выбор метода биохимического синтеза наночастиц металлов в обратных мицеллах с использованием в качестве восстановителей природных биологически активных веществ из группы флавоноидов. Проведена экстракция рутина из зеленого чая и шелухи лука. Фотоколориметрическим методом определено количественное содержание рутина в исследуемых объектах. Проведен синтез наночастиц меди биохимическим методом в обратных мицеллах.

Ключевые слова: биохимический синтез, флавоноиды, рутин, наночастицы меди

УДК: 543.27.272.1.272.6.

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЙ СЕНСОР ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО МОНИТОРИНГА МЕТАНА ИЗ СОСТАВА АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗОВ

И.Э.Абдурахманов, З.Б.Муродова

Самаркандский государственный университет

Аннотация. В работе разработан селективный полупроводниковый сенсор метана ППС-CH_4. Рекомендуемая область применения разработанного полупроводникового сенсора метана - теплоэнергетика, нефтегазовая промышленность, жилищно-коммунальные хозяйства (ЖКХ). Использование сенсора обеспечивают своевременное обнаружение метана; повышение пожарной безопасности в производстве; построение автоматизированной системы газовой безопасности.

Ключевые слова: метан, природной газ, мониторинг окружающей среды, аналитический контроль, атмосферный воздух, взрывоопасные вещества, селективный сенсор, автоматический газоанализатор, полупроводниковый метод.

Введение. Метан является основным компонентом (60—99%) природного газа. Опасность метана для человека исходить сразу с двух сторон. Склонность к детонациям, отравляющий эффект, отсутствие запаха и цвета-все это делает метана невероятно опасным [1-3]. Метан при концентрации в пределах от 5 до 16 % - взрывается; наибольшей силой взрыва обладает рудничный воздух, содержащий 9 - 9.5% CH_4 [4].

Мониторинг окружающей среды предполагает постоянный аналитический контроль чистоты атмосферного воздуха от взрывоопасных газов. Оригинальным решением проблемы мониторинга атмосферного воздуха от взрывоопасных веществ (в частности от метана) является применение селективных сенсоров и автоматических газоанализаторов, основанных на полупроводниковом методе.

Принцип действия разработанных полупроводниковых сенсоров метана (ППС-CH_4) основан на изменении электрофизических свойств чувствительного слоя полупроводникового образца при изменении состава анализируемой газовой среды. Свойством резистивного полупроводникового сенсора метана, зависящим от концентрации газовой примеси, является сопротивление (электропроводность) чувствительного слоя.

Результаты и их обсуждение. В ходе экспериментов были исследованы селективность сенсоров метана с чувствительными элементами, выполненными на основе оксидов цинка и кобальта. Возможность использования газоанализаторов на основе полупроводниковых сенсоров для контроля состава газовоздушной среды определяется их избирательностью. Поэтому селективность газовых сенсоров, является, с одной стороны, одним из главных требований, предъявляемых к этим приборам, а с другой, одной из самых трудных технологических проблем, так как различные восстанавливающие газы вызывают сходные изменения параметров полупроводникового сенсора.

В объектах, где требуется контроль содержания метана помимо CH_4, содержится также водород и оксид углерода. В ходе опытов селективность работы разработанных сенсоров по метану определялась в присутствии H_2 и CO, которые являются наряду с метаном основными компонентами выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, газообразных выбросов отопительных систем, промышленных и производственных предприятий, а также атмосферного воздуха шахт, рудников, газозаправочных станций и др. объектов. Изучение влияния количества неизмеряемых компонентов анализируемой газовой смеси на значение выходного сигнала ППС-CH_4 проводили следующим образом: через сенсор пропускали ГС с известной концентрацией метана и фиксировали аналитический сигнал (сопротивление) сенсора, затем пропускали смесь неизменяемого компонента с метаном и также фиксировали сигнал.

В практике газового анализа применяются следующие способы повышения селективности: контроль рабочей температуры; применение селективных фильтров; использование катализаторов и промоторов. Возможность управления селективностью путем выбора рабочей температуры обусловлена различными соотношениями энергии адсорбции-десорбции. Для смещения рабочей температуры также применяют легирование. При этом изменяются значения потенциальных барьеров адсорбции.

С целью обеспечения селективности определения метана в присутствии водорода и оксида углерода исследовано влияние температуры и легирования газочувствительного слоя на основе SiO_2/ZnO оксидом кобальта на сенсорные свойства и электропроводность полупроводниковых пленок SiO_2/ZnO+CoO В первую очередь для выявления такой возможности необходимы исследования перекрестной чувствительности. Из возможных газовых примесей перекрестную чувствительность изучали для CH_4, H_2 и CO.

Оптимальная температура, обеспечивающая высокую селективность, определяла максимальную газочувствительность сенсора к анализируемому газу.

Зависимость поверхностной проводимости (сопротивления) или чувствительности сенсоров от температуры не имеют монотонный характер. Различие в зависимостях проводимости от температуры вызвано различной адсорбционной способностью газов и разным механизмом их взаимодействия с поверхностью газочувстивительного материала, что может быть использовано для селективного определения, например, CH_4 на фоне H_2 и CO. Испытания сенсора проводились с 5 повторениями для каждой газовой смеси.

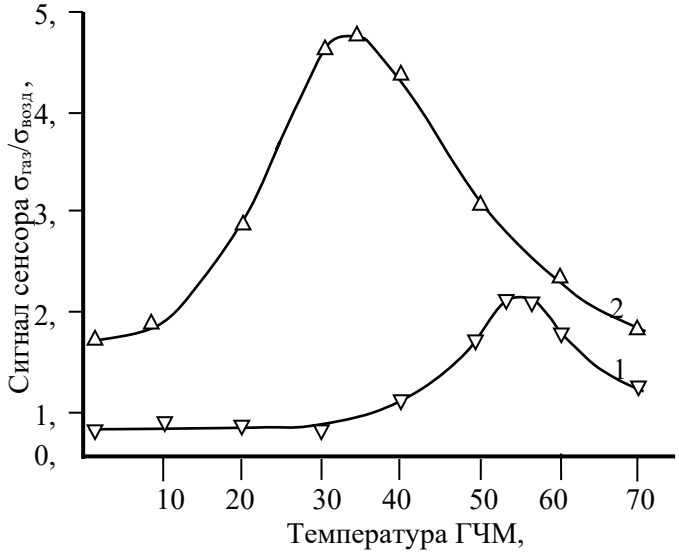


Рис. 1. Температурные зависимости сигнала полупроводникового сенсора от состава газочувствительного материала:1-SiO_2/ZnO+1%CoO; 2- SiO_2/ZnO+10%CoO.

В результате экспериментальных исследований зависимости проводимости SiO_2/ZnO+CoO от температуры в присутствии метана, водорода и оксида углерода было установлено, что оптимальная рабочая температура ППС-CH_4, обеспечивающая его высокую чувствительность по метану, соответствует 350 ^{0}C для SiO_2/ZnO+10%CoO, 550°C для SiO_2/ZnO+1%CoO (рис. 1).

Из них наиболее высокая селективность по метану в присутствии водорода и оксида углерода обнаружена в присутствии SiO_2- ZnO+10 %CoO. Температурная зависимость сенсорного сигнала нанокомпозита SiO_2/ZnO+10 %CoO по отношению CH_4, H_2 и CO приведена на рис. 2

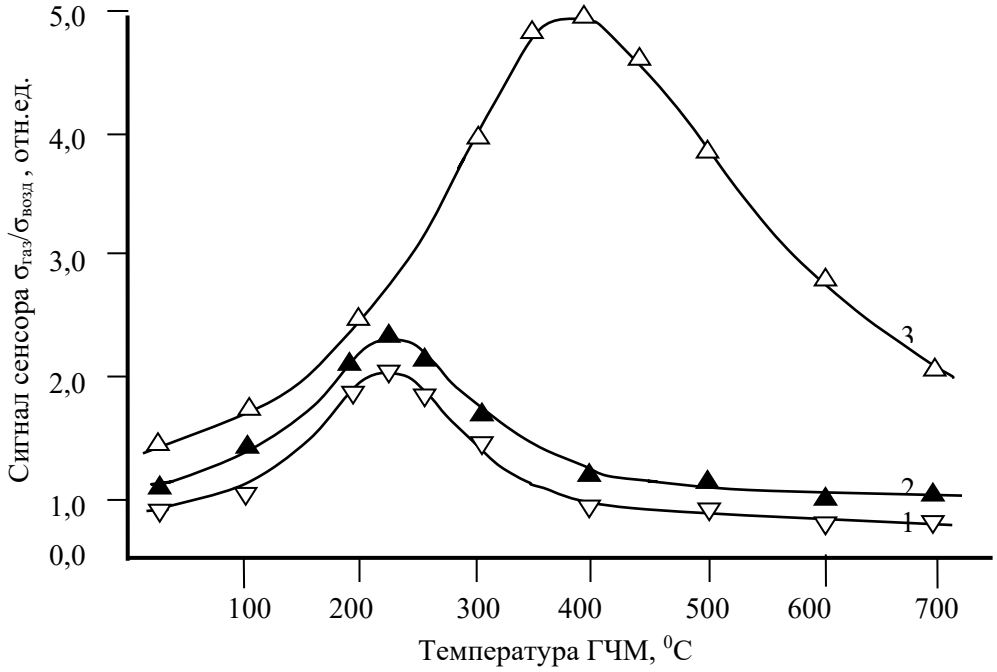


Рис.2. Температурные зависимости сигнала полупроводникового сенсора на основе ZnO +10% CoO в присутствии CO (1), H_2 (2) и CH_4 (3).

На основе проведенного исследования можно заключить, что разработанный сенсор вполне пригоден для непрерывного автоматического контроля содержания оксида углерода в

широком интервале его концентраций в выхлопных газах автотранспорта. Сенсор может работать в непрерывном режиме в комплекте автоматического газоанализатора выхлопных газов.

В отличие от традиционных для газовых сенсоров механизмов, связанных с процессами на поверхности, в рассматриваемом случае изменение проводимости обусловлено химическим взаимодействием каталитически активного оксида кобальта с метаном, что и определяет селективность и повышенную чувствительность SiO_2/ZnO+CoO к CH_4.

Заключение. Оценены основные метрологические характеристики разработанных полупроводниковых сенсоров ППС-CH_4 при определении метана. Данные сенсоры позволяют определять горючие газообразные вещества в широких интервалах их концентраций и обладают лучшими метрологическими и эксплуатационными характеристиками. ППС-CH_4 по экспрессности, воспроизводимости, а также по пределу обнаружения не уступает существующим аналогам, а по некоторым параметрам (массе, габариты, электропитанию, быстродействию, селективности и т.д.) превосходят широко используемые на практике анализаторы углеводородов. Преимуществами полупроводниковых методов и созданных на их основе анализаторов являются также простота их эксплуатации, значительный ресурс работы и экспрессность измерений, что позволяет легкую автоматизацию технологических процессов, быстро собрать и накопить аналитическую информацию с целью последующего создания банка данных.

Сенсор ППС-CH_4 предназначен для преобразования данных по концентрации метана в воздушной среде в электрический (резистивный) сигнал. Рекомендуемая область применения разработанных полупроводниковых сенсоров метана - теплоэнергетика, нефтегазовая промышленность, жилищно-коммунальные хозяйства (ЖКХ). При этом достигается своевременное обнаружение метана; повышение пожарной безопасности в производстве; снижение промышленных рисков; построение автоматизированной системы газовой безопасности; построение систем микроклимата

Литература

1. Бажин Н.М. Метан в атмосфере. Соросовский образовательный журнал, 2000, №3, с. 52-57.
2. 2.Гриценко А.И., Максимов В.М., Самсонов Р.О., Акопова Г.С. Экология: Нефть и газ, Москва, ИКЦ «Академкнига», 2009, с.677.
3. 3.Садчиков А.П. Получение метана из отходов // [Электронный ресурс] http://www.moip.msu.ru/?p=3795 (дата обращения 20.02.2015 г.).
4. Сырьё для биогаза. Сырье для биогазовых установок // [Электронный ресурс] http://biogaz-russia.ru/syrje-dlya-biogaza/ (Дата обращения 24.02.2015 г.).

I.E. Abduraxmanov, Z.B.Murodova

ATMOSFERA HAVOSI VA TEXNOLOGIK GAZLAR TARKIBIDAN METANNI ANIQLOVCHI YARIMO‘TKAZGICHLI SELEKTIV SENSOR

Metan aniqlovchi selektiv yarimo‘tkazgichli sensor PPS-SN_4 ishlab chiqilgan. Sensorning qo‘llanilish sohalari - issiqlik energitikasi, neft va gaz korxonalari, turar joy kommunal xo‘jaliklari. Sensorni qo‘llash metanni o‘z vaqtida aniqlab, ishlab chiqarish korxonalarida yong‘in xavfsizligini kuchaytiradi va gaz xavfsizligini ta’minlashning avtomatlashgan sistemasini yaratishga imkon beradi.

Kalit so‘zlar. Metan, tabiiy gaz, atrof -muhit monitoringi, analitik kontrol, atmosfera havosi, portlovchan moddalar, selektiv sensor, avtomatik gazoanalizator, yarimo‘tkazgichli metod.

I.E.Abdurakhmanov, Z.B.Murodova

SEMICONDUCTOR SENSOR FOR SELECTIVE MONITORING OF METHANE FROM THE COMPOSITION OF AIR AND PROCESS GASES

In this paper, a selective semiconductor sensor PPS methane-CH4. Recommended application field developed semiconductor sen-SOR methane - heat power engineering, oil and gas industry, housing and communal services (HCS). The use of the sensor ensure the timely detection of methane; increase fire safety; building automated system gas safety.

Keywords: Methane, natural gas, environmental monitoring, analytical control, air, hazardous substances, selective sensor, automatic gas detector, solid-state method.

УДК: 54. 543.543.8.

КОНСТРУКЦИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ СБОРКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СЕНСОРОВ NH_3 С ИНЕРТНОЙ ПОДЛОЖКОЙ НА ОСНОВЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛАСТИН

З.Б.Муродова, И.Э.Абдурахманов, М.А.Мамирзаев, Э.Абдурахманов

Самаркандский государственный университет

Аннотация. Разработана конструкция и технология сборки полупроводникового сенсора NH_3 с инертной подложкой на основе диэлектрических пластин. Исследована зависимость сигнала сенсора от концентрации аммиака в воздухе. Установлено, что в изученном диапазоне концентраций зависимость сопротивления полупроводникового слоя ($SiO_2/TiO_2+Fe_2O_3$) от количества аммиака в смеси, имеет нелинейного характера.

Ключевые слова: сенсор, конструкция, технология, инертной подложка, оксида алюминия, платина, аммиак.

Введение. В практике газового анализа широко используются различные конструкции полупроводниковых сенсоров, которые различаются составами и структурой инертной диэлектрической подложки, составом газочувствительного слоя, нагревателями и схемами их подключения [1-4]. К полупроводниковым сенсорам относятся тонкопленочный и толстопленочный сенсоры с одним или двумя чувствительными элементами, тонкопленочные сенсоры, конструкция которых включает в качестве диэлектрической подложки проволочную спираль из благородного металла и др. Каждый из них имеет определенные преимущества и недостатки.

Результаты и их обсуждение. В работе использованы тонкопленочные полупроводниковые сенсоры с подложкой на основе диэлектрической пластины.

Конструкции сенсоров с инертной пластинчатой подложкой во многом определяются типом подложки. В качестве подложек, на которые наносятся газочувствительный материал (ГЧМ), могут использоваться кремниевые пластины, кварцевые, стеклянные подложки толщиной 0,4-2,0 мм. В последнее время востребованными стали также пластинчатые положки на основе окисленного тонколистового алюминия.

Достоинством кремниевых пластин в качестве подложек для газочувствительного материала является их доступность, высокая чистота поверхности и возможность их использования при высоких температурах (до 400°С). К числу достоинств следует отнести отработанные технологические операции по изменению профиля пластин кремния с целью формирования на нерабочей стороне тонких мембран. В дальнейшем, на мембрану, но уже с рабочей стороны, наносится пленка газочувствительного материала. Последнее позволяет резко снизить инерционность сенсоров. Недостатком использования кремниевых подложек является их дороговизна и низкая теплопроводность.

Стеклянные подложки могут использоваться на этапе отработки технологии получения газочувствительного материала, так как являются недорогим, но хрупким материалом.

В последнее время часто используются подложки из алюминия со сформированным на поверхности его оксидом [3].

Технология получения пленок $A1_2O_3$ на A1 хорошо отработана. Алюминий является недорогим материалом и характеризуется хорошим коэффициентом теплопроводности. Тонкая пленка оксида алюминия является хорошим диэлектриком, с другой стороны, она практически не препятствует передаче тепла от нагревателя, расположенного на нерабочей стороне сенсора, к газочувствительной пленке с целью нагрева последней до рабочих температур.

В работе нами использовалась подложка из алюминия со сформированным на его поверхности его оксидом. На одной стороне подложки вакуумно-термическим напылением формировался тонкопленочный платиновый нагреватель. Прекрасная адгезия платины к оксиду алюминия является очень важным преимуществом мембран из оксида алюминия по сравнению с другими мембранами. На другую сторону подложки золь-гель методом наносился газочувствительный слой на основе ZnO, TiO_2 или WO_3. В экспериментах применялись чувствительные слои из оксидов цинка, титана и вольфрама с катализатором и без него.

Конструкция разработанного полупроводникового сенсора схематически представлена на рисунка 1.

Сенсор в качестве обязательных элементов включает диэлектрическую подложку из оксида алюминия (1), газочувствительного слоя из оксидов цинка, титана или вольфрама (2), нагревателя из платины на поверхности подложки (3), контактные площадки чувствительного слоя, выполненные из платины (4) и катализатора (5).

В ходе выполнения работы нами изготовлены сенсоры размером 5х5 мм с использованием мембраны размером 2х2 мм. Такие размеры сенсора и мембраны были оптимальными с точки зрения тепловых свойств мембраны, ее механической прочности и удобства изготовления.

Подложка была изготовлена электролитно-искровым окислением листа алюминия толщиной 0,15 мм размером 60 х 48 мм. Для этого лист алюминия оксидировался до образования слоя мелкокристаллического оксида толщиной 10-40 мкм. Толщина оксида регулировалась режимом обработки. Затем металлический алюминий удалялся с мембраны химическим травлением, и мембрана приклеивалась на керамическую пластину с заранее вырезанными окнами.

Рис. 1. Принципиальная схема полупроводникового сенсора. 1-подложка из оксида алюминия, 2-газочувствительный слой из оксидов металлов, 3- нагреватель из платины, 4- контактные площадки чувствительного слоя, выполненные из платины, 5-катализатор.

Нагреватель и контактные площадки чувствительного слоя наносили на пластины из оксида алюминия термическим напылением металлической платины на аппарате ВУП. Платиновые элементы сенсора, нанесенные вакуумно - термическим напылением, обладали хорошей адгезией к поверхности мембраны из оксида алюминия и выдерживали неоднократный нагрев выше 750 °С. Мембрана и нагреватель имели высокую долговременную стабильность при температуре 450 °С.

Материал на основе платины обеспечивает непрерывную работу нагревателя в течение нескольких лет, при этом дрейф сопротивления нагревателя при 450 ^{0}С не превышает 1% в год. Лучшие результаты были получены при использовании напыления платины через маску. Это позволяет упростить процесс изготовления сенсоров и избежать загрязнения мембраны. Газочувствительный слой из оксида соответствующего металла и катализатор наносили на инертную мембрану Al_2O_3 золь-гель методом.

Зависимость сигнала сенсора от концентрации компонента определялась при пропускании через разработанный сенсор газовой смеси с содержанием аммиака в широком интервале его концентраций. Опыты проводились при обычных условиях (температуре 20 ^{0}С, давлении окружающей среды 745 мм. рт.ст. и относительной влажности воздуха 60 %).

В проведенных экспериментах каждая точка проверки по диапазону измерения характеризовалась шестью значениями: три- при прямом и три - при обратном цикле измерения. Аналитический сигнал сенсоров контролировался цифровым вольтметром В7-35 после установления постоянного значения (не менее 1 мин после подачи в прибор стандартной смеси). В ходе опытов изучались градуировочная характеристика сенсора аммиака на основе оксида титана. Для увеличения чувствительности к аммиака на пленку оксида титана наносили оксид железа, которой является активным и селективным катализатором процесса окисления аммиака кислородом воздуха. Результаты определения зависимости сопротивления ГЧМ от содержание аммиака в газовой смеси приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Зависимость чувствительности (S=Rст/Rx) газочувствительного слоя от концентрации аммиака в смеси.

Состав газочувствительного слоя, масс%	Концентрации аммиака в смеси мг/м3										
	20	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
	Чувствительности S=Rст/Rx										
SiO_2/TiO_2	2750	2660	2590	2530	2480	2435	2395	2365	2340	2320	2305
SiO_2/TiO_2+1Fe_2O_3	2440	2330	2245	2165	2095	2030	1980	1940	1905	1875	1850
SiO_2/TiO_2+5 Fe_2O_3	1860	1620	1420	1240	1090	960	845	750	670	610	560
SiO_2/TiO_2+10 Fe_2O_3	1615	1370	1160	970	795	645	530	430	330	240	170

Как следует из результатов приведенных в таблице 1. в зависимости от содержания легирующего компонента (Fe_2O_3) изменяются свойства ГЧМ в целом. При увеличении концентрации легирующего компонента сопротивление пленок уменьшается. Более чувствительные сенсоры аммиака образуются при использовании смешанных оксидов титана и железа. Нанесенный на поверхность пленки TiO_2 слой оксида железа в количестве 10% при концентрации аммиака в смеси 1000 мг/м^3 приводит к уменьшению сопротивления ГЧМ в 5 раз (от 2328 до 461). В изученном диапазоне концентраций зависимость сопротивления полупроводникового сенсора от количества аммиака в смеси, как правило, нелинейно (табл.1). Наиболее заметное уменьшение сопротивления ГЧМ наблюдается при начальных концентрациях аммиака в смеси. С ростом концентрации сопротивление ГЧМ уменьшается.

Заключение, Разработана конструкция и технология сборки полупроводникового сенсора NH_3 с инертной подложкой на основе диэлектрических пластин. Исследована зависимость сигнала сенсора от концентрации аммиака в воздухе. Установлено, что в изученном диапазоне концентраций зависимость сопротивления полупроводникового слоя (SiO_2/TiO_2+Fe_2O_3) от количества аммиака в смеси, имеет нелинейного характера.

Более чувствительные сенсоры аммиака образуются при использовании смешанных оксидов титана и железа. Нанесенный на поверхность пленки TiO_2 слой оксида железа в количестве 10% при концентрации аммиака в смеси 1000 мг/м^3 приводит к уменьшению сопротивления ГЧМ в 5 раз.

Литература

1. Kotsikau D., Ivanovskaya M., Orlik D., Falasconi M. Gas-sensitive properties of thin and thick film sensors based on Fe_20_3-$Sn0_2$ nanocomposites II Sensors and actuators, 101,2004. -P. 199-206. Gopel W., Schierbaum K.D. $Sn0_2$ sensors: Current status and future prospects. II Sensors and Actuators B, 26,1995. -P. 1-12.
2. Гридчин В.А., Драгунов В.П. Физика микросистем/Учеб. Пособие: 2ч.,ч.1.-Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2004. -416 с.
3. *Конструкция полупроводникового сенсора//*Приборы и средства контроля состава атмосферы. Инновационное ООО *"ИННОВАТСЕНСОР" г.*Минск. www.innovatsensor.com.
4. 4.Гринчук А.П., Таратын И.А., Хатько В.В. Разработка газовых сенсоров для контроля горючих газов.// Приборы и методы измерений, №1,2010. С.51-55.

Z.B. Murodova, I.E. Abduraxmanov, M.A. Mamirzayev, E. Abduraxmanov

DIELEKTRIK PLASTINADAN TAYYORLANGAN INERT TAGLIK ASOSIDAGI AMMIAKNI ANIQLOVCHI YARIMO‘TKAZGICHLI SYENSORLARNING TUZILISHI VA YIG‘ISH JARAYONI

Dielektrik plastinadan tayyorlangan inert taglik asosidagi ammiakni aniqlovchi yarimo‘t-kazgichli sensorning tuzilishi va yig‘ish jarayoni ishlab chiqilgan. Sensorning signal qiymatini ammiakning konsentratsiyasiga bog‘liqligi

Z.B. Murodova , I.E. Abdurakhmanov, M.A. Mamirzaev , E. Abdurakhmanov

DESIGN AND ASSEMBLY TECHNOLOGY, SEMICONDUCTOR GAS SENSORS NH3 WITH AN INERT THE SUBSTRATE ON DIELECTRIC PLATES

Developed design and technology of Assembly of a semiconductor sensor, NH_3 and an inert substrate on the dielectric plates. Investigated the dependence of sensor signal on the concentration of ammonia in the air. Found that in the studied range of concentrations the

tekshirilgan. Konsentratsiyaning o‘rganilgan diapazonida yarimo‘tkazgichli qavat ($SiO_2/TiO_2+Fe_2O_3$) qarshiligi konsentratsiyaga bog‘liqligi nomutanosib tavsifga ega.

Kalit so‘zlar: sensor, konstruksiya, texnologiya, inertnoy podlojka, oksida aluminiya, platina, ammiak.

dependence of the resistance of a semiconductor layer ($SiO_2/TiO_2+Fe_2O_3$) from the amount of ammonia in the mixture, has a nonlinear character.

Keywords: sensor design, technology, inert substrate, aluminum oxide, platinum, ammonia.

УДК: 615.074:543.426

АНТИОКСИДАНТЫ ФЕНОЛЬНОГО ТИПА В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Д.М. Аронбаев, К.В. Пронина, С.Д. Аронбаев
Самаркандский государственный университет,
E-mail: diron51@mail.ru

Аннотация. Настоящая статья подготовлена в рамках проведенных работ по гранту фундаментальных исследований ККРНиТ при КМ РУз Ф6-02 и представляет собой краткий обзор информации о содержании антиоксидантов в растительном сырье и пищевых продуктах, их влиянии на организм человека, и методов определения антиоксидантов фенольного типа. Показано, что для определения антиоксидантов находят применение хроматографические, электрохимические и спектроскопические методы. Приводятся примеры использования люминесцентных методов определения антиоксидантов, сорбированных на твердой фазе с использованием как собственной люминесценции лигандов, так сенсебилизированную органическим лигандом люминесценцию элементов - лантоноидов. Указывается, что при выборе методики определения полифенольных соединений необходимо учитывать состав матрицы, селективность, экспрессность, чувствительность выбранной методики, а также доступность аппаратурного оформления.

Ключевые слова: антиоксиданты фенольного типа, методы определения.

I. Биоантиоксиданты в пищевых продуктах и их влияние на организм

Антиоксиданты (АО) – вещества различной химической природы, способные тормозить или устранять неферментативное свободнорадикальное окисление органических соединений различными формами кислорода. Биоантиоксиданты – это, как правило, полифункциональные соединения, антиокислительная функция которых выражена в разной степени. Подавляя свободнорадикальное автоокисление, они регулируют степень влияния окисления на большинство метаболических процессов. В результате воздействия АО создаются условия для обеспечения нормального роста клеток и тканей [1]. К биоантиоксидантам относят вещества, которые в модельных свободнорадикальных процессах окисления проявляют свойства ингибиторов реакций и сохраняют эти свойства при введении их в живой организм. Биоантиоксиданты являются необходимыми компонентами всех тканей и клеток живых организмов, где они в нормальных физиологических концентрациях поддерживают на низком стационарном уровне свободнорадикальные автоокислительные процессы.

Антиоксиданты относятся также к важнейшими пищевыми добавками. Биологически активные добавки (БАД) – композиции натуральных или идентичных натуральным биологически активных веществ, предназначенных для непосредственного приема с пищей или введения в состав пищевых продуктов, с целью обогащения рациона отдельными пищевыми или биологически активными веществами и их комплексами.

Введение АО в сырье и готовую продукцию обеспечивает предупреждение их порчи, снижение потерь, увеличение сроков годности и выпуск высококачественных изделий, сохраняющих в течение достаточно длительного времени характерные особенности, свойственные свежим, полноценным продуктам. Используемые в качестве АО вещества обладают выраженными бактериостатическими, бактерицидными, фунгистатическими и фунгицидными [2] свойствами, причем по механизму действия они существенно различаются между собой. В качестве АО применяют только малотоксичные вещества, введение которых в

пищевые продукты в строго регламентированных количествах не оказывает на организм человека нежелательное воздействие.

Соединения, вводимые в пищу в качестве добавок, не должны содержать посторонних примесей. Неразрешенные вещества или избыточные количества любых АО могут привести к токсичности пищи, аллергическим реакциям, а также к дисбалансу активных химических веществ в организме. Введение избытка добавок ухудшает качество продуктов вследствие изменения pH, консистенции, вкуса, запаха, цвета и других показателей.

АО поступают в организм человека с пищей весьма длительное время, практически в течение всей жизни, поэтому особенно нежелательны негативные воздействия их избыточных количеств. Недостаточные концентрации АО не обеспечивают сохранения высокого качества сырья и продукции. Эти обстоятельства предопределяют необходимость контроля содержания АО в различных видах пищевого сырья, готовых продуктах и напитках. Только при наличии достаточно простых, чувствительных и надежных методов определения этих добавок и четко организованной системы контроля возможно производство высококачественной пищевой продукции [3].

Одним из наиболее распространенных и многочисленных классов природных соединений, проявляющих биологическую и антиоксидантную активность являются полифенолы. Они содержатся в овощах, фруктах, зерне, приправах, а также в вине, зеленом и черном чае, кофе, какао и других продуктах, и обладают противораковым, антибактериальным и противовоспалительным действием, предупреждающим развитие многих заболеваний [4]. Содержание отдельных полифенолов в растениях определяет их окраску, аромат цветов, вкус овощей и плодов [5].

Особую ценность представляют биофлавоноиды, представляющие широкий класс полифенольных соединений и обладающие антиканцерогенными, антисклеротическими и антиаллергическими свойствами. По антиоксидантной активности они в десятки раз превосходят витамины С, Е и каротиноиды. Особенно активно природное сочетание биофлавоноидов [6,7].

Термин «флавоноиды» произошел от латинского «*flavus*» - желтый, так как первые выделенные из растений флавоноиды имели желтую окраску [8]. Флавоноиды — вещества, присутствующие во всех тканях растений и представленные огромным разнообразием структурных форм. Фенольный каркас молекул флавоноидов содержат 15 атомов углерода, образующих два ароматических кольца (А и В), которые соединены через три углеродных атома (Рисунок 1). Общепринятая классификация флавоноидов предусматривает их деление на основные классы, исходя из степени окисленности трехуглеродного фрагмента [9].

Обычно общую формулу флавоноидов представляют следующим образом: C_6—C_3—C_6 . Флавоноиды довольно широко распространены в растительном мире, известно более 6500 видов флавоноидов [9]. Локализация флавоноидов различна, но чаше их обнаруживают в надземных органах высших растений: листьях, цветках плодах. Причем более богаты ими незрелые плоды и молодые цветки. Накапливаются флаваноиды внутри клеток, растворяясь в клеточном соке.

Флавоноиды встречаются как в свободном состоянии (катехины), так и в виде гликозидов. Большое количество полифенолов содержится в чайном листе, и эта группа составляет наиболее ценную часть зеленого чайного листа и представлена в основном катехинами (флавонол – 3 – олами) и их галловыми эфирами (до 20-25% от сухой массы) [10]. Чайный лист содержит 7 катехинов: 4 простых – (±) катехин (С) и (-) эпикатехин (ЕС), (±) галлокатехин, (-) эпигаллокатехин (EGC); 3 сложых галлированных катехина: (-) эпикатехингаллат (ECG), (-) эпигаллокатехингаллат (EGCG) и (+) галлокатехингаллат. Во всех частях молодого чайного побега по количеству преобладают эпикатехингаллат и эпигаллокатехингаллат [11]. Катехины обладают высокой биологической активностью; в организме человека они регулируют проницаемость капилляров и способствуют повышению упругости их стенок, а также увеличивают биодоступность аскорбиновой кислоты [12]. Поэтому катехины относят к веществам, обладающим Р-витаминной активностью, и их используют при лечении заболеваний, связанных с нарушениями функций капилляров и при отеках.

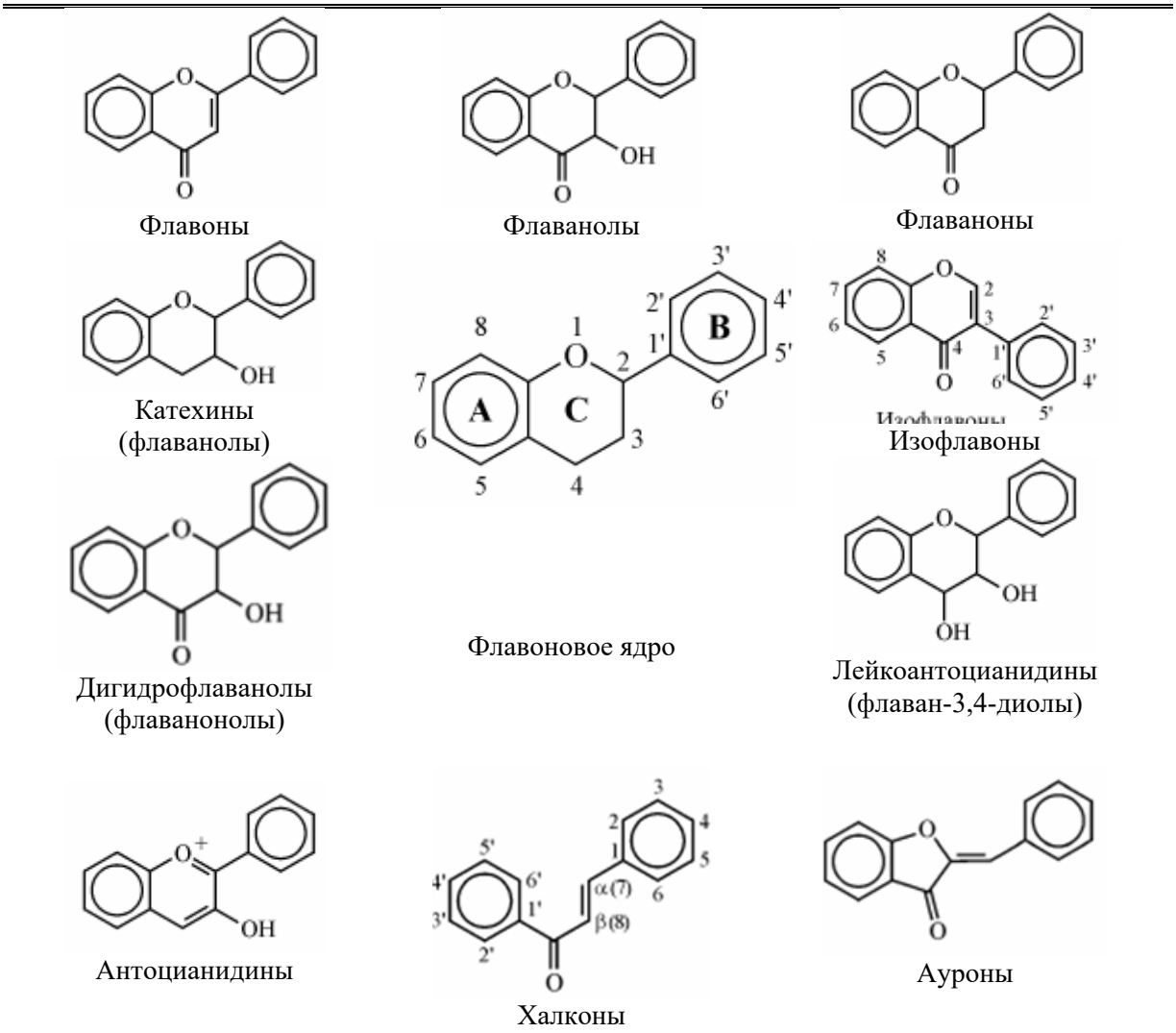


Рис. 1. Структуры флавонового ядра и основных классов флавоноидов.

II. Методы определения антиоксидантов фенольного типа.

Для определения полифенольных антиоксидантов, благодаря наличию в их структуре легко окисляющихся гидроксильных, а также хромофорных групп, применяются спектроскопические, хроматографические, электрохимические и химические методы [13]. Однако, основными методами анализа реальных объектов, содержащих полифенольные соединения, являются хроматографические и химические. Значительно меньшее число работ посвящено определению полифенолов спектроскопическими методами [14].

Хроматографические методы определения.

Тонкослойная и флэш- хроматография были первыми методами разделения и идентификации многих биологически активных соединений растительного происхождения. Эти методы отличаются простотой и дешевизной. Методы высокоэффективной и двумерной тонкослойной хроматографии [15] можно использовать для анализа сложных природных источников фенолов. Наличие легко окисляющихся гидроксильных групп позволяет определять эти соединения хроматографическими и электрофоретическими (ОФ ВЭЖХ с электрохимическим детектором) методами [16,17]. Присутствие хромофорных групп обеспечивает возможность их детектирования спектро-фотометрическими методами после хроматографического разделения, включая гибридные варианты (ВЭЖХ-УФ, КЭ-УФ) [18,19].

К достоинствам хроматографического метода относятся: высокая селективностью сорбентов, чувствительность и селективность диодно-матричного,ультрафиолетового, флуоресцентного, масс-спектрометрического детекторов и мягкие температурные условия анализа, при которых анализируемые вещества не разлагаются. ВЭЖХ на обращенно-фазовых

колонках с бинарными системами растворителей и диодно-матричным детектором используют как для рутинных анализов,так и для исследования сложных по составу экстрактов растений.

В последние годы для идентификации фенолов, присутствующих в растительном сырье и продуктах питания, в основном используют метод ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием или сочетание диодно-матричного и масс-спектрометрического детектирования с различными источниками ионизации.

Последний метод особенно ценен при изучении ацилированных флавоноидных гликозидов, содержащихся в растениях, овощах, фруктах в малых количествах.

При определении полифенолов методом ВЭЖХ с УФ-детектором важен выбор оптимальной длины волны детектирования. Поэтому при анализе сложных объектов в качестве оптимальной длины волны детектирования катехинов используют 275-280 нм [20,21], детектирование при 200 нм часто используют при анализе зеленого чая [22].

Поскольку многие фенолы имеют несколько максимумов поглощения, то для их определения часто применяют одновременное сканирование по нескольким длинам волн – диодно-матричное детектирование [23-25]. Метод ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием нашел применение для определения фенолов, содержащихся в пищевых продуктах и напитках. Его основное преимущество - низкие пределы обнаружения.

Метод ВЭЖХ с флуориметрическим и хемилюминесцентным детектированием используют для определения низких концентраций (1-10 нг/мл) полифенолов в растительных объектах и биологических жидкостях человека [26]. Метод ВЭЖХ с электрохимическим детектированием особенно широко применяют для определения следов полифенольных соединений, например, метилированных производных катехинов, содержащихся в чае в очень низкой концентрации (менее 1 % от сухой массы чайного листа). Хроматография с амперометрическим детектированием применяется для оценки антиоксидантной активности продуктов питания, напитков и лекарств [27]. Кулонометрический детектор использован для качественного и количественного определения фенолов в растительных маслах.

Сравнение чувствительности разных вариантов детектирования при определении флавоноидов в апельсиновом соке методом ВЭЖХ проведено в [28].

Определение фенольных соединений в продуктах питания и напитках часто проводят на модифицированных силикагелях в обращенно-фазовом варианте, поскольку при этом выше селективность разделения, лучше воспроизводимость результатов, такие колонки имеют более длительный срок службы.

Авторами работы [29] с использованием метода ВЭЖХ с массспектрометрическим детектированием с химической ионизацией при атмосферном давлении качественно и количественно охарактеризованы экстракты около 40 разновидностей фруктов и овощей. Выделены и идентифицированы 7 флавоноидов. Обнаружено, например, что, в исследуемых яблоках содержится до 2 мг кверцетина на 100 г массы образца, а в петрушке - до 185 мг апигенина на 100 г массы образца.

Адсорбционную тонкослойную хроматографию (ТСХ) используют для качественного и количественного определения индивидуальных катехинов [30,31]. Как правило, в качестве неподвижной фазы используют силикагель. Описано [32] разделение пяти основных катехинов и кофеина на силикагелевых пластинах с использованием в качестве подвижной фазы системы хлороформ – этилформиат – н-бутанол – муравьиная кислота. Показана возможность разделения на силикагеле смеси тринадцати полифенолов, в том числе галловой кислоты, катехина и эпикатехина. К преимуществам метода ТСХ можно отнести доступность оборудования, экспрессность анализа. Методы высокоэффективной и двумерной тонкослойной хроматографии можно использовать для анализа сложных природных источников фенолов [33].

При исследовании сложных природных объектов с использованием любого хроматографического метода важной стадией является идентификация разделяемых компонентов. Эту задачу решают путем сравнения времен удерживания, спектральных данных и/или индексов удерживания стандартных (реперных) соединений с аналогичными параметрами исследуемых веществ [34].

Трудности, возникающие при определении фенолов хроматографическими методами, в основном связаны (помимо необходимости предварительной очистки экстрактов перед

введением в колонку) с отсутствием необходимых стандартов из-за огромного разнообразия природных форм этих соединений. Поэтому иногда при анализе сложных растительных экстрактов используют, так называемый fingerprint-метод идентификации — «метод отпечатков пальцев» [35]. Эти «отпечатки» являются специфическими для каждого вида растений и могут быть использованы при определении источника происхождения растительного сырья.

Электрохимические методы определения

Все антиоксиданты полифенольного типа принадлежат к высоко электродноактивным веществам, которые могут быть легко окислены из-за присутствия большого числа гидроксильных групп в их молекулах. Благодаря этому свойству они легко окисляются на электродах, в связи с чем электрохимические методы широко применяются для их определения [36].

Предложено определение АО в экстрактах сырья методами катодной [37,38] и импульсной вольтамперометрии [39]. Амперометрический метод, позволяющий определять содержание всех антиоксидантов в пробе, был успешно применен для установления содержания природных АО в пищевых продуктах, БАДах и винах [40]. Метод обладает высокой селективностью определения. Для анализа не требуется никаких химических реактивов (кроме стандартов), поэтому стоимость измерений очень низкая. Меняя величину приложенного потенциала, можно дифференцировать антиоксиданты по классам.

В последнее время широкое распространение получил метод капиллярного электрофореза с ультрафиолетовым детектированием. Предложено [41] определять полифенолы в растительных объектах методом неводного капиллярного электрофореза, что позволяет разделять соединения, плохо растворимые в водных системах. Показано, что в случае неводного буферного электролита селективность разделения полифенолов значительно улучшается. В качестве буферного электролита чаще всего используют боратный с pH 8,0-9,5, так как бораты взаимодействуют с гидроксильными группами флавоноидов и образуют комплексы, облегчая разделение [42].

В качестве модификатора применяют и циклодекстрины. Разделение флавоноидов облепихи проводили в присутствии модификатора - диметил-β-циклодекстрина [43]. Авторы работы [44] методом капиллярного электрофореза разделили антоцианидины в кислой среде.

Метод капиллярного электрофореза получает все большее распространение для определения фенолов в соках, чае [45], растительных маслах, винах, ягодах. Преимуществами этого метода являются возможность введения образца под давлением в капилляр в разбавленном виде, т.е. исключение стадии пробоподготовки, а также проведение экспериментов в более широком диапазоне значений pH, чем в методе высокоэффективной жидкостной хроматографии.

В настоящее время метод капиллярного электрофореза используют как дополнительный к высокоэффективной жидкостной хроматографии при разделении и определении фенолов [46,47]. Одним из распространенных способов обнаружения фенолов является кулонометрическое детектирование. В таком случае, в отличие от амперометрического определения, исследуемые соединения полностью окисляются [48].

Спектроскопические методы определения

В основе спектроскопических методов лежат реакции получения хромофоров . Однако данные методы не дают информации о количестве и структуре индивидуальных соединений. Среди существующих спектрофотометрических методов определения структурно схожих флавонолов на основе реакции окисления-восстановления следует выделить метод Фолина-Дениса [49], основанный на образовании голубых продуктов окисления фенольных соединений вольфрамовой кислотой в щелочной среде. Однако этот метод позволяет определять только сумму флавонолов и при использовании рекомендованных в методике соотношений компонентов реакции часто выпадает осадок, который приводит к получению заниженных результатов.

Полифенолы имеют полосы поглощения в УФ- и видимой области, которые используют для определения их общего содержания. Спектрофотометрическая методика качественного анализа растительного сырья предполагает сравнение спектров поглощения водно-спиртовых

экстрактов из корневищ сабельника болотного со спектрами поглощения стандартных образцов соответствующих полифенолов.

Количественное содержание флавоноидов в этом случае рассчитывают в пересчете на хлорогеновую кислоту. Суммарное содержание флавоноидов определяют спектрофотометрически по реакции комплексообразования флавоноидов с хлоридом алюминия. Общую антиоксидантную активность экстрактов цитрусовых оценивают по степени ингибирования флавоноидамидаскорбат- и фероиндуцированного окисления Твин-80 до малонового альдегида, содержание которого определяют по реакции с тиобарбитуровой кислотой [50,51]. Метод определения полифенолов в чаях основан на ингибировании образования свободных катионрадикалов 2,2'-азино-5 бис (3-этилбензотиазолин-6-сульфокислоты), раствор имеет голубовато-зеленый цвет. В результате взаимодействия радикалов с катехинами (или экстрактом зеленого чая), раствор обесцвечивается [32]. Уменьшение интенсивности окраски контролируют спектрофотометрически.

Удобным и простым методом определения танинов является спектрофотометрический метод Фолина-Чокальтеу [51], основанный на окислительно-восстановительной реакции, в ходе которой восстанавливается фосфорномолибденовая кислота. Определению таннинов этим способом мешают присутствующие в настое восстанавливающие сахара, аскорбиновая кислота, белки и аминокислоты (цистеин и тирозин).

Сравнительная оценка содержания фенольных соединений в чае проведена методами титриметрии, гравиметрии и спектрофотометрии [52,53]. Из рассмотренных трех альтернативных методик определения содержания фенольных соединений в образцах чая: спектрофотометрической (с помощью реактива Фолина-Чокальтеу), перманганатометрического титрования и методом весового определения по Дейсу наиболее чувствительной и специфичной именно к фенольным компонентам настоя считается спектрофотометрия.

Наиболее чувствительным методом определения полифенолов является хемилюминесцентный. Для его реализации также используют способность полифенолов легко окисляться. Люминесцентные свойства окси-замещенных флавоноидов изучены в [54]. Благодаря наличию тонкой структуры спектров, фосфоресцентный анализ дает возможность проводить идентификацию оксизамещенных флавоноидов наряду с методами ИК и ЯМР-спектроскопии [55]. Предложена [56] методика определения кверцетина в присутствии аспирина и салициловой кислоты, основанная на регистрации интенсивности люминесценции его комплекса с алюминием. Возбуждение люминесценции существляют при λ=445 нм, регистрируют $I_{люм.}$ при $\lambda_{изл.}$=490 нм.

Главный недостаток всех спектроскопических методов – невозможность индивидуального определения компонентов в смеси. Они позволяют определять только общее содержание полифенольных соединений в пробе.

В последнее время нашли применение сорбционно-спектроскопические методы определения антиоксидантов. Из них следует отметить метод твердофазной люминесцентной спектроскопии, который предполагает выделение определяемого компонента на твердой фазе сорбента и регистрацию аналитического сигнала (интенсивность люминесценции) непосредственно в фазе сорбента. Такой прием позволяет провести предварительное концентрирование аналита, а также устранить безизлучательные потери энергии возбуждения за счет жесткого закрепления аналита в твердой фазе сорбента. Другим преимуществом этого метода является возможность проводить определение в тестовом варианте, что значительно упрощает и сокращает время проведения анализа.

Твердофазное определение тех или иных компонентов предполагает использование как собственной люминесценции лигандов, так и сенсибилизированную органическим лигандом люминесценцию ионов европия(III) или тербия(III).

С использованием сенсибилизированной люминесценции иона Tb(III) предложено [57] определение ванилина – маркера качества коньяков.

Сенсибилизированная люминесценция Tb(III) в тонком слое сорбента (пластинки Sorbfil) применена также для определения галловой кислоты – маркера подлинности виноградных вин [58]. Интенсивность люминесценции регистрируют при λизл.= 545 нм. Предел обнаружения галловой кислоты – 0,002 мкг/мл.

Методика определения кофеина [59] в различных сортах кофе основана на эффекте тушения люминесценции люминесцентного сенсора Tb(III)-1,10-фенантролин-β-циклодекстрин. Выделение кофеина из аналита проводили методом ТСХ на пластинах марки Merck THC Aluminium Plates, используя в качестве подвижной фазы смеси растворителей бензол: метанол : уксусная кислота (10:5:1). В качестве проявляющего применены растворы хлорида Tb(III),1,10-фенантролина, β-циклодекстрина. Тушение люминесценции иона Tb(III) наблюдают в свете ртутно-кварцевой лампы при $\lambda_{возб.}$= 365 нм и излучения – 545 нм. Предел обнаружения кофеина составляет 0,02 мкг/мл.

Сенсибилизированную люминесценцию иона Tb(III) предложено использовать и при определении суммы полифенольных соединений [60], проявляющих свойства антиоксидантов, содержащихся в растительном сырье, применяющихся при производстве различных биологически активных добавок и определяющих качество пищевых продуктов .В качестве стандарта предложено использовать галловую кислоту. Зависимость $I_{люм}$ сорбата комплекса от концентрации галловой кислоты меняется в диапазоне 0,045 – 1,7 мкг/мл, предел обнаружения составляет 0,025 мкг/мл.

Собственная люминесценция антиоксидантов в твердой фазе сорбента использована для определения хлорогеновой кислоты (ХК) [61] в зернах кофе и катехинов [62] в чаях.

Для определения суммы катехинов в чаях в качестве люминесцентного сенсора использованы комплексы Sc(III) с катехинами в присутствии лаурилсульфата натрия на сорбенте сефадекс G-75, $\lambda_{возб.}$= 365 нм, $\lambda_{изл.}$= 507 нм. Предел обнаружения составляет 0,1 мкг/мл.

Собственная люминесценция лигандов, усиленная при комплексообразовании с ионами иттрия (III) или скандия (III) использована также при определении флавоноидов – кверцетина, рутина и морина в растительном сырье [63-65].

Методика определения кверцетина основана на регистрации $I_{люм.}$ сорбатов его комплекса с Y(III) на фосфате алюминия при $\lambda_{возб.}$= 360 нм, $\lambda_{изл.}$= 540 нм. $I_{люм}$ сорбатов пропорциональна содержанию кверцетина (0,005 – 0,015)·10^{-3} моль/л. Предел обнаружения составляет 0,015 мкг/мл.

При определении рутина используют собственную люминесценцию его комплекса с иттрием (III)и бычьим сывороточным альбумином (БСА) на сорбенте SephadexG-75. В этом случае осуществляется молекулярный перенос энергии. БСА выступает в качестве донора энергии возбуждения, а рутин – в качестве акцептора, в результате чего $I_{люм}$ возрастает. Ілюм.сорбатов комплексов пропорциональна в интервале концентраций рутина (0,005 – 0,01)·10^{-3} моль/л, предел обнаружения 0,06 мкг/мл.

Выводы

На основании обзора литературы можно заключить, что для анализа объектов со сложной матрицей при определении антиоксидантов целесообразно применять хроматографические и электрохимические методы, а также сорбционно-люминесцентные методы, позволяющие проводить выделение определяемого компонента. Методы твердофазной люминесцентной спектроскопии просты и экспрессны, позволяют осуществлять с помощью портативных приборов или визуально контроль качества, безопасности или фальсификации пищевых продуктов.

Литература

1. Будников Г.К., Зиятдинова Г.Л. Антиоксиданты как объекты биоаналитической химии// Журн. аналит. химии. – 2005. – Т. 60, № 7. – С. 678 – 691.
2. Yang S.C. A receptor for green tea polyphenol EGCG // Nature. – 1997. – Vol. 389. –P. 134 – 135.
4. Костюковский Я.Л., Меламед Д.Б. Методы определения химических консервантов и антиоксидантов в пищевых продуктах // Журн. аналит. химии. – 1989. – Т. 44, № 1. – С. 4–44.
5. Lill G., Voit S., Schror K., Weber A.-A. Complex effects of different green tea catechins on human platelets //FEBS Letters. – 2003. – Vol. 546, № 2. – P. 265 – 270.
6. Alonso-Salces R.M., Barranco A., Corta E., Berrueta A. , Gallo B. Validated solid–liquid extraction method for the HPLC determination of polyphenols in apple tissues: comparison with pressurized liquid extraction // Talanta. – 2005. – Vol. 65. – P. 654 – 662.

7. Гудковский В. А. Природные антиоксиданты фруктов и овощей – источник здоровья человека //Сб. науч. тр. ВНИИСим. И.В. Мичурина. – Мичуринск, 1998. – С. 30 – 35.

8. Kalt N., Kushad M.M The role of oxidative stress and antioxidants in plant and human health: introduction in colloquium // Hort Science. – 2000. – Vol. 35. P. 572 – 574.

1. 8. Яковлев. Г.П. Лекарственное сырье растительного и животного происхождения. Фармакогнозия: учеб. пособие/ под ред. Г.П. Яковлева.- С-Пб.: Спецлит.- 2006.- 845с.

9. Уминский А.А., Хавстеен Б.Х., Баканева В.Ф. Биохимия флавоноидов и их значение в медицине. - Пушнно: Фотон-век. 2007. - 264 с.

10. Блажей А., Шутый Л. Фенольные соединения растительного происхождения. -М.:Мир, 1977. – 240 с.

11. Татарченко И.И., Мохначев И.Г., Касьянов Г.И. Химия субтропических и пищевкусовых продуктов. - М.:Академия, 2003. – 256 с.

12. Запрометов М.Н. Биохимия катехинов. М.: Наука, 1964. – 294 с.

13. Antolovich M., Prenzler P.D., Patsalides E., McDonald S., Robards K Methods for testing antioxidant activity .// Analyst. – 2002. – Vol. 127. – P. 183 – 198.

14. Карцова Л.А., Алексеева А.В. Свойства и физико-химические методы определения полифенольных соединений // Журн. аналит. химии. – 2008. – Т. 63, № 11. – P. 1126 – 1136.

15. Dalluge J.J., Nelson B.C. Determination of Tea Catechins // J. Chrom. A. – 2000. – Vol. 881. – P.411 – 424.

16. Di Matteo V., Esposito E. Methods for the determination of nitrite by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection // J. Chromat. – 1997. – Vol. 789. P. 213 – 219.

17. Corradini C., Cristalli A. , Corradini D. Determination of carbohydrates in fruit-based beverages by high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection // Ital. J. Food Sc. – Vol. 6, № 1. – 1994. – P. 103 – 112.

18. Heftmann E., Deyl Z. Applications of Chromatography and Electrophoresis in food science //(J.Chrom. spec. Vol. 624) Elsevier. – 1992. – 512 p.

19. Matter L. Food and environmental analysis by capillary gas chromatography. – Heidelberg: Huthing, 1997. –178 p.

20. Rodríguez-Delgado M. A., Malovaná S., Pérez J. P. Separation of phenolic compounds by high-performance liquid chromatography with absorbance and fluorimetric detection // J. Chromatogr. A. – 2001. – Vol. 912, № 2.– P. 249 – 257.

21. Weiss D.J., Anderton C.R. Determination of catechins in matcha green tea by micellarelectrokinetic chromatography // J. Chromatogr. A. – 2003. – Vol. 1011. – P. 173 – 180.

22. Magoma G.N. , Wachira F.N., Obanda M. The use of catechins as biochemical markers in diversity studies of tea (Camellia sinensis) // Genet.Resour.CropEvol. – 2000. – Vol. 47. – P. 107 – 114.

23. Wang L. – H., Li. W. – H General method for determination flavonoids in medical plants and raw cosmetic using HPLS with a photodiodearraydetector // Химико – фарм. журн. – 2007. –Т. 41, № 4. – С. 46–51.

24. Алексеева М.А.,Эллер К.И , Арзамасцев А.П. Определение полифенольных компонентов хмеля с помощью обращенно – фазовой ВЭЖХ // Химико – фарм. журн. – 2004. – Т. 38, № 12. – С. 39–41.

25. Кочетова М.В. , Семенистая Е.Н., Ларионов О.Г., Ревина А.А. Определение биологически активных фенолов и полифенолов в различных объектах методами хроматографии // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 1. – С. 89 –100.

26. Tsuchiya H. , Sato M., Kato H. , Kureshiro H., Takagi N. Nanoscale analysis of pharmacologically active catechins in body fluids by HPLC using borate complex extraction pretreatment // Talanta. – Vol. 46. –P. 717–726.

27. Яшин А.Я., Яшин Я.И. Аналитические возможности жидкостного хроматографа «ЦветЯуза» с электрохимическими детекторами // Рос.хим. журн. – 2002. – Т. 66, № 4. – С. 109 – 115.

28. Бурлакова Е.Б. Биоантиоксиданты // Рос.хим. журн. — 2007. – Т. LI, № 1. – С. 3 – 12.

29. Рубенчиков Р.А., Гончаров Н.Ф. Изучение состава фенольных соединений фиалки полевой методом ВЭЖХ // Химико – фарм. журн. – 2005. – Т. 39, № 3. – С. 31 – 32.

30. Vovk I., Simonovska B. , Vuorela H. Separation of eight selected flavan-3-ols on cellulose thin-layer chromatographic plates // J. Chromatogr. – 2005. – Vol. 1077. – P. 188 – 194.

31. Vovk I., Simonovska B., Vuorela P., Vuorela H. Optimization of separation of (+)-catechin and (−)-epicatechin on cellulose TLC plates // J. Planar Chromatogr. – 2002. – Vol. 15. – P. 433 – 436.

32. Sharma O. P., Bhat T. K., Singh B. Thin-layer chromatography of gallic acid, methyl gallate, pyrogallol, phloroglucinol, catechol,resorcinol, hydroquinone, catechin, epicatechin, cinnamic acid, p-coumaric acid, ferulic acid and tannic acid // J. Chromatogr. A. – 1998. – Vol. 822. – P. 167 – 171.

33. Wollenweber E., Stevens J.F., Dorr M., Rozefelds A.C.Taxonomic significance of flavonoid variation in temperate species of Nothofagus // Phytochemistry. – 2003. – Vol. 62. – P. 1125 – 1131.

34. Горячева Н.Г., Кочетова М.В., Шаненко Е.Ф., Ревина А.А., Ларионов О.Г. Исследование фенольных соединений экстракта хмеля с помощью спектрофотометрического метода и ВЭЖХ// Пиво и жизнь. –2003. – Т.37, № 2. – С. 27 – 34.

35. Katalinic V. High-performance liquid chromatographic determination of flavan fingerprints in plant extracts //J. Chromatogr. A. – 1997. – Vol. 775. – P. 359 – 367.

36. Long H, Zhu Y., Coury L.A. , Duda C.T., Kissinger C.B., Kissinger P.T. Changes in plasma antioxidant status following consumption of diets high or low in fruit and vegetables or following dietary supplementation with an antioxidant mixture // LC/GC Europe. – 2001. – Vol. 14. – P. 323.

37. Короткова Е.И., Аврамчик О.А., Юсубов М.С., Белоусов М.В. Определение антиоксидантной активности экстрактов растительного сырья методом катодной вольтамперометрии // Химико-фарм. журн. –2003. – Т. 37, № 9. – С. 55 – 58.

38. Короткова Е.И. Новый способ определения активности антиоксидантов // Журн. физ. химии. – 2000. –Т.74, № 9. – С. 1704 – 1706.

39. Korotkova E.I., Karbainov Y.A., Shevchuk A.V. Study of antioxidant properties by voltammetry //J. Electroanalyt. Chem. – 2002. – Vol. 518, № 1. – P. 56 – 60.

40. Яшин А.Я., Черноусова Н.И. Определение содержания природных антиоксидантов в пищевых продуктах и БАДах .// Пищевая пром. – 2007. – № 5. – С. 28 – 30.

41. Yanes E. G., Gratz S. R., Stalcup A. M. Tetraethylammoniumtetrafluoroborate : a novel electrolyte with a unique role in the capillary electrophoretic separation of polyphenols found in grape seed extracts // Analyst. – 2000. – Vol. 125. – P. 1919 – 1923.

42. Vahner M., Koel M. Separation of polyphenolic compounds extracted from plant matrices using capillary electrophoresis // J. Chromatogr. A. – 2005. – Vol. 990. – P. 225 – 230.

43. Yue M.E., Jiang T.F., Shi Y.P. Fast determination of flavonoids in Hippophaerhamnoides and its medicinal preparation by capillary zone electrophoresis using dimethyl- cyclodextrin as modifier // Talanta. –2004. – Vol. 62. – P. 695 – 699.

44. Bicard V., Fougerousse A., Brouillard R. Analysis of natural anthocyanins by capillary zone electrophoresis in acidic media // J. Liq. Chromatogr. Relat.Technol. – 1999. – Vol. 22. – P. 541 – 550.

45. Horie H., Kohata K. Application of capillary electrophoresis to tea qualityestimation // J. Chromatogr.A. 1998. – V. 802. – P. 219 – 223.

46. Cheung H. Y., Lai W. P., Cheung M. S. Rapid and simultaneous analysis of some bioactive components in Eucommiaulmoides by capillary electrophoresis // J. Chromatogr. A. – 2003. –Vol. 989. – P. 303 – 310.

47. Ketai W., Huitao L., Xingguo C., Yunkun Z., Zhide H. Identification and determination of active components in Angelica dahuricaBenth and its medicinal preparation by capillary electrophoresis // Talanta. – 2001. – Vol. 54. – P. 753 – 761.

48. Зиятдинова Г.К., Будников Г.К. Определение флавонолов в фармпрепаратах методом вольтамперометрии // Химико – фарм. журн. – 2005. – Т. 39, № 10. – С. 54 – 56.

49. Мечикова Г.Я., Степанова Т.А., Загузова Э.В. Количественное определение суммы фенольных соединений в листьях земляники // Хіміко-фармацевтичн. журн. – 2007. – Т.41, № 2. –С. 38 – 41.

50. Левицький А. П., Макаренко О. А., Крисюн І. І. Спектрофотометричний аналіз флавоноїдів цитрусових // Медична хімія. – 2009. – Т.11, № 1. – С. 116 – 119.

51. ГОСТ 19885-74. Чай. Методы определения содержания таннина и кофеина. М.: Издательство стандартов, 1974. – 5 с.

52. Туряниця І.М., Бурдова М., Ростока Л.М., Гудец Й., Балінт Л.І. Антиоксидантна активність різних частин ехінацеї пурпурної як показник її профілактичної та лікувальної цінності // Медична хімія.— 2006. – Т. 8, № 3. – С. 70 – 72.

53. Муромец Г.С. Методы определения фитогормонов и фенолов в семенах. -Л.: Наука, 1979.– 78 с.

54. Рыбаченко А.И., Георгиевский В.П. Флуоресцентні властивості оксі-заміщених флавоноїдів // ДАН УРСР, сер.Б. – 1975. – № 11. – С. 1009 – 1011.

55. Георгиевский В.П., Рыбаченко А.И. Фосфоресцентные свойства окси-замещенных флавонолов // Журн. приклад. спектроск.. – 1975. – Т.22, № 4. – С. 763 – 765.

56. Рыбаченко А.И., Гергиевский В.П., Пикалев О.М. Флуоресцентный аналіз препарата «Кверсалин» // Фарм. журн. –1987 –№ 6. –С. 29 –32.

57. Бельтюкова С.В., Теслюк О.В., Ливенцова Е.О. Люминесцентное определение маркера качества коньяка –ванилина // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. – 2006. – т. 11., № 4. – С. 35-40.

58. Бельтюкова С.В., Теслюк О.В., Ливенцова Е.О. Применение метода тонкослойной хроматографии для люмінесцентного определения галловой кислоты в винах и зеленом чае // Вісн. Одеськ.нац. ун-ту. – 2003. – т. 8, № 8. –С. 220-225.

59. Теслюк О.И., Бельтюкова С.В., Ливенцова Е.О. Определение кофеина по тушению сенсибилизированной люминесценции комплексного соединения ионаTb(III). Вісник ОНУ. Сер. Хімія. – 2013, Т. 18, вип.1(45). – С. 57-62.

60. Бельтюкова С.В., Бичкова Г.О. Люмінесцентне визначення суми поліфенольних сполук у лікарських рослинах // Фармацевтичний журнал. – 2001. – №5. – С. 82-86.

61. Бельтюкова С.В., Бычкова А.А. Люминесцентное определение хлорогеновой кислоты в зернах кофе // Вопросы химии и химической технологии.–Днепропетровск. – 2010.– №3.–С. 57-58.

62. Бельтюкова С.В., Бычкова А.А. Определение катехинов методом твердофазной люминесцентной спектроскопии // Методы и объекты хим. анализа. – 2012. – Т. 7, №2. – С. 76-81.

63. Бельтюкова С.В., Бычкова А.А. Сорбционно-люминесцентное определение кверцетина в лекарственных растениях // Труды Одесского національного политехнического университета. – 2008. – Вип. 2, № 30. – С. 242-246.

64. Бельтюкова С.В., Бычкова А.А. Сорбционно-люминесцентно еопределение рутина в фармацевтических препаратах // Науков. Вісн. Ужг. ун-ту. Хімія. – 2008. – Вип. 19-20. – С. 93-98.

65. Бельтюкова С.В., Бычкова А.А. Сорбционно-люминесцентное определение морина в растительном сырье // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2008. – Т. 13, вип. 12. – С. 91-97.

D.M.Aronbaev, K.V. Pronina, S.D. Aronbaev

OZIQ-OVQATLARDAGI FENOL TURIDAGI ANTIOKSIDANTLAR VA ULARNI ANIQLASH USULLARI

Ushbu maqola O‘zbekiston Respublikasi F6-02 fundamental grantlari ko‘magida bajarilgan bo‘lib, unda o‘simlik xomashyosida va oziq-ovqatlar tarkibidagi antioksidantlarni aniqlash usullari, ularning inson organizmiga ta’sirini o‘rganish ma’lumotlari ko‘rsatilgan. Bunda antioksidantlarni aniqlash uchun xromatografik, elektrokimyoviy va spektroskopik aniqlash usullari ko‘rib chiqilgan. Antioksidantlarni lyuminessent aniqlash usuli ko‘rib o‘tilganda ular o‘zining lyuminessent ligandi yordamida qattiq fazaga sorbsiya qilinib, lantanoidlar yordamida lyuminessent aniqlanishi bayon qilingan. Polifenol birikmalarni aniqlash uchun

D.M.Aronbaev, K.V. Pronina, S.D. Aronbaev

ANTIOXIDANTS IN FOOD PRODUCTS AND METHODS OF THEIR DETERMINATION

This article was prepared within the framework of research under the grant F6-02 Committee for Coordination of Science and Technology of the Republic of Uzbekistan and presents an overview of information about the content of antioxidants in vegetable raw materials and food products, their effects on the human body, and methods for determining the phenolic antioxidants. It was shown that antioxidants are used determine chromatographic, spectroscopic, and electrochemical methods. Examples of the use of fluorescent methods for determining antioxidants, adsorbed on a solid phase using a self-luminescence ligands so sensibilization of organic ligand luminescence with lantanoids. It is stated

usul tanlashda matritsa tarkibi, selektivlik, ekspresslik, sezgirlik, tanlangan usul, shuningdek apparat mavjudligiga e'tibor qaratilishi lozimligi aytib o'tilgan.

Kalit so'zlar: antioksidantlar, fenol turi, aniqlash usullari.

that when choosing a methodology for determining the polyphenolic compounds must take into account the composition of the matrix, selectivity, rapidity, sensitivity of the chosen method, as well as access to hardware design.

Keywords: phenolic type antioxidants, method for determination.

УДК: 620.197.3:622.276

ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩИЙ ИНГИБИТОР ОТЛОЖЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ СИСТЕМЫ ОБОРОТНОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ

И.Д.Эшметов, Д.Ж.Жумаева, Р.Ж.Эшметов, М.А.Ибрагимова, В.П.Гуро, С.С.Хамраев

Институт общей и неорганичекой химии АН РУз

Аннотация. Получены сравнительные данные эффективности ряда местных и импортных ингибиторов солеотложения, влияния условий среды на скорость солеотложения из водных систем. Разработан на основе местного сырья ингибитор солеотложения ИОНХ-1 для коррекционной обработки подпиточной воды теплосети промышленного предприятия.

Рассмотрены результаты применения ингибиторов солеотложения, а также зависимость эффективности действия ингибиторов от количественного соотношения компонентов, входящих в их состав. Исследовано влияние концентрации препаратов и температуры воды на эффективность ингибирования солеотложения. Установлено, что эффективность ингибирования солеотложения разработанным ингибитором ИОНХ-1, при концентрации 10 мг/л и температуре 70°С, составляет 92,86%.

Ключевые слова: ингибитор, накипь, эффективность, концентрация, солеотложение, теплообмен, водоподготовка.

Одной из основных задач ТЭЦ современного промышленного предприятия является удовлетворение потребности производства в тепловой энергии. Для поддержания оборудования в надлежащем состоянии необходимо иметь водоподготовку на основе химического обессоливания воды. При существующей водоподготовке, пар от паровых котлов ТЭЦ содержит CO_2, что сдвигает pH конденсата до значений pH менее 7 и приводит к коррозии внутренней поверхности труб и подогревателей сетевой воды. В результате, питательная вода поступает в котлоагрегаты с содержанием продуктов коррозии, что приводит к образованию отложений на поверхности нагрева и в проточной части турбин.

Для минимизации этой угрозы применяют соответствующие реагенты - ингибиторы коррозии [1] и накипобразования [3-5]. К последним относят оксиэтилидендифосфоновую кислоту (ОЭДФ) $CH_3C(OH)(PO_3H_2)_2$, нитрилотриметилфосфоновую кислоту (НТФ) $N(CH_2PO_3H_2)_3$ или их натриевые, калиевые и аммонийные соли [6].

Из научных разработок последних лет известен состав ингибитора солеотложения, из силикополифосфатных соединений, на основе природного и техногенного сырья, для подавления карбонатных, сульфатных, железооксидных отложений в системах оборотного водоснабжения [9] и профилактической промывки теплообменников. При низкой себестоимости, он не уступает известным ингибиторам по эффективности применения. Известны его аналоги [10-12], получаемые по безотходной технологии.

Промышленную силикатизацию воды проводят в мире давно [13,14], хотя в Центрально-азиатских странах СНГ этот метод подавления солеотложения не использовался из-за повышенного солесодержания в воде силикатов, превышающих санитарно-гигиенические нормы на питьевую воду, и низкой степени защиты поверхности этим методом. Гораздо боле распространен способ отмывки и профилактики накипеобразования комплексонами [15]. Этот подход применим к питьевой воде (ингибиторы безвредны для человека), горячей воде котельных, например, в Удмуртии (РФ), а также попутной воде нефтедобычи. К ингибиторам комплексонного типа относят реагентные препараты: ИОМС, ИСО [16-17]. Известен импортный аналог FX-1 [7] для защиты водонагревательных приборов от накипи и коррозии в

условиях потребления воды из различных источников. Его применяют для профилактики и удаления имеющихся солевых отложений [8]. Минеральные соли откладываются и в порах пород призабойной зоны, снижая их проницаемость. Для защиты оборудования от накипи используют химический реагент - ингибитор солеотложения. Регулярное использование ингибитора не только препятствует солеотложению, но и увеличивает продуктивность системы теплоагрегата и ее дебит.

В Узбекистане разработан местный ингибитор солеотложения «SUMONO-DЮ». Он предназначен для предотвращения минеральных отложений в теплообменных аппаратах, градирнях и котельных установках промышленного назначения, а также защиты скважин и нефтегазопромыслового оборудования от отложений сульфата кальция и карбоната кальция из высоко-минерализованной попутно добываемой воды. Его недостаток - применение в своем составе импортных компонентов.

Цель работы - разработка модифицированного местного ингибитора солеотложения, лишенного этого недостатка, на основе состава ИОНХ-1, предназначенный для конкретных условий оборотного водоснабжения АО «Алмалыкский ГМК».

Для ее достижения решены задачи: отбор проб ингибируемой воды (питательной воды и конденсата), полный анализ проб воды АО «Алмалыкский ГМК» (жесткость, pH, анионный и катионный состав, содержание ионов железа, меди и др.), определение коррозионного воздействия воды на металл теплообменного оборудования.

Для сравнения с разработанным импортозамещающим ингибитором ИОНХ-1 использованы зарубежный и местный аналоги: МЛ 2936 (Германия), ИОМС (Россия).

Определение эффективности применения ингибиторов (стабильности водных систем) проводили электрохимическим методом вращающегося электрода [17]. Метод заключался в следующем. В стеклянный стакан емкостью 0,4-0,6 л помещали стальной электрод и заливали 0,2-0,3 л контролируемой воды. Стакан помещали в термостат. В него опустили электрод, изготовленный из свинца, таким образом, чтобы поверхность вращающегося электрода была ниже верхнего уровня жидкости на 5-7 мм. Соединяли с помощью прилагаемых проводов свинцовых электрод в положительной клемме, а вращающейся электрод к отрицательной клемме. Последовательно включали электродвигатель, устанавливали на микроамперметре ток 1,7 мА. Время экспозиции – 60 мин. По окончании экспозиции, вращающийся электрод обмывали дистиллированной водой, опускали в стакан емкостью 50-100 мл и обмывали 10 мл 0,025 н соляной кислоты. Содержащиеся в растворе ионы Ca (Mg) оттитровывали по стандартной методике комплексонометрически. Количество отложений на электроде (в пересчете на $CaCO_3$) рассчитывали по формуле

P_{CaCO3} = V . N 50 мг

где,

V – объем пошедший на титрование комплексона III, мл;

N – нормальность раствора комплексона III;

50 – эквивалент $CaCO_3$.

Эффективность реагентной обработки рассчитывали по формуле:

$Э = P_1 - Px.100/P_1$

где, P_1 – количество отложений в опыте без реагента, мг.

Px - количество отложений в опыте с реагентом, мг.

Условия эксперимента для определения эффективности ингибирования солеотложения: температура 70^0C, время 1 час. Эффективность ингибирования коррозии определяли гравиметрическим методом. Проведен химический анализ питательной воды и конденсата АЦЗ АО «Алмалыкский ГМК» (табл. 1,2).

Таблица 1.

Состав проб воды АЦЗ АО «Алмалыкский ГМК» (верхняя часть скважин).

№	Содержание в литре				Другие определения
	Катионы	мг/л	мг-экв/л	%-экв/л	Жесткость, мг-экв/л
1	Na^+	69	3.00	18	Общая 13.00, Карбонатная – 1.75
2	K^+	22	0.56	3	некарбонатная – 11.25

3	NH_4^+	<0.1	-	-	pH – 7.10, CO_2 своб., мг/л – 11.0
4	Ca^{2+}	240	12.00	72	Окисляемость, мг O_2/л –не опред.
5	Mg^{2+}	15	1.20	7	SiO_2, мг/л – 4.0, H_2S мг/л – нет
6	Fe^{3+}	<0.1	-	-	Сухой остаток, мг/л
7	Fe^{2+}	<0.1	-	-	Эксперим.–1120, Вычислен. –1104
	всего:	346	16.76	100	**Физические свойства:**
	Анионы	мг/л	мг-экв/л	%-экв/л	Прозрачность–прозрачная
1	Cl^-	53	1.50	9	Вкус – слабо-солоноват
2	SO_4^{2-}	638	13.30	79	цвет–бесцветная, Запах – безапаха
3	NO_2^-	<0.01	-	-	Осадок–без осадка
4	NO_3^-	7	0.11	1	Na^+ на пламен.фотометре - мг/л- 69
5	CO^{-3}	нет	-	-	Формула солевого состава воды:
6	HCO_3^-	113	1.85	11	$1{,}12\dfrac{SO_4^{80}\cdot HCO_3^{11}}{Ca^{72}(Na+K)^{21}}$
	всего:	811	16.76	100	

Зависимость эффективности ингибиторов от концентрации

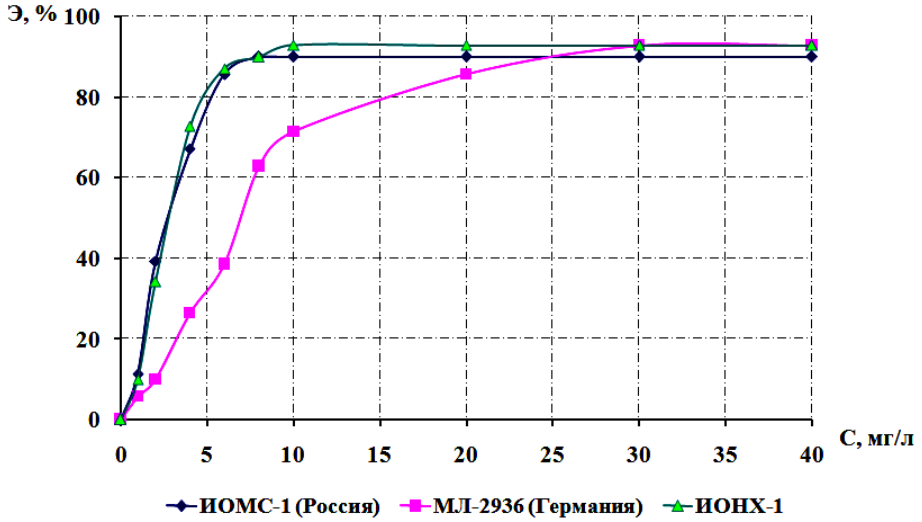


Рис.1. Зависимости эффективности разных ингибиторов от концентрации.

ИОНХ-1 – водорастворимый ингибитор, служащий для защиты систем оборотного водоснабжению от отложения сульфатных (сульфатов бария, кальция) и карбонатных солей (карбонатов магния, кальция), соединений железа. Применяется ингибитор данной марки для защиты оборудования предотвращения образования накипи в теплообменниках установок.

Данные оценки эффективности ингибирования солеотложения приведены на рис.1.

Как видно из графика, эффективность ингибирования ИОНХ-1 не уступает Sumono DЮ и в два раза выше, чем ML - 2936 (Россия).

Изучено также сравнительное влияние концентрации ряда ингибиторов на эффективность ингибирования солеотложения. По этому показателю ингибитор солеотложения ИОНХ-1 не уступает импортному аналогу ИОМС (Россия). С повышением концентрации отечественного продукта, эффективность ингибирования возрастала. С достижением концентрации его 10-12 мг/л, эффективность ингибирования не менялась. Оптимальная концентрация - 10-12 мг/л, при которой эффективность ингибирования достигала 92,96%.

При применении ингибитора ИОМС концентрацией 10 мг/л, при температуре 70°С, эффективность ингибирования достигала 90%. Для ингибитора МЛ 2936 (Германия) достигнут показатель (92,85%), но при концентрации 30 мг/л и температуре 70°С.

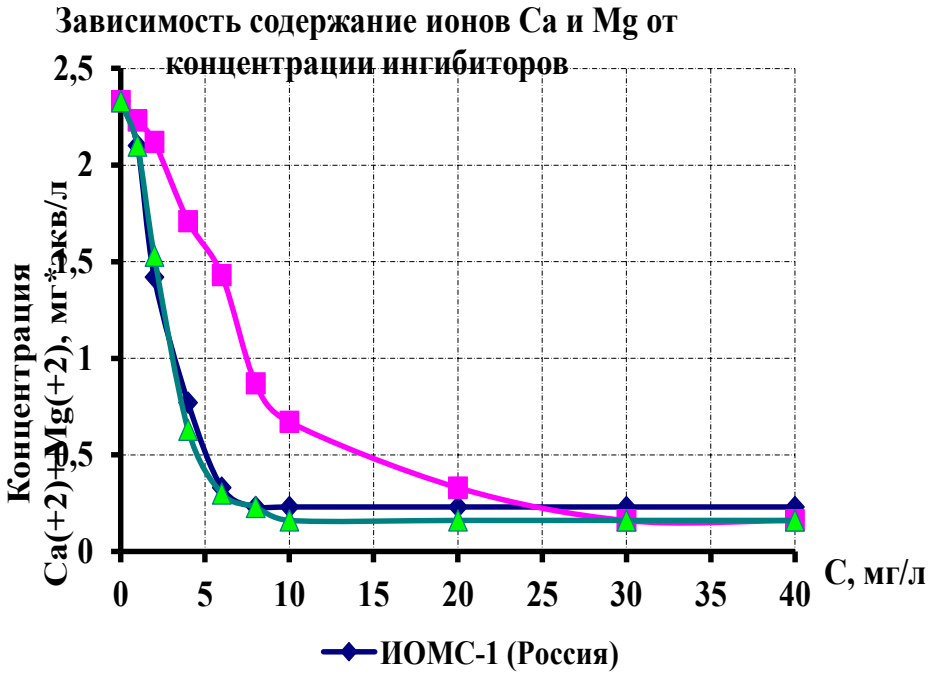


Рис. 2. Зависимость содержания в воде ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} от концентрации ингибиторов.

Как видно, на рис. 2. с повышением концентрации ингибитора, концентрация Ca^{2+} и Mg^{2+} в отложениях уменьшается, т.е. с вводом в воду ингибиторов большая часть ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}, взаимодействуя с ингибитором, остается в растворе и не осаждается. Следовательно, применение импортных ингибиторов (на примере МЛ 2936) требует 3-х кратного увеличения концентрации, по сравнении с местным ингибитором ИОНХ-1, для одного и того же эффекта защиты. Поэтому применение отечественного ингибитора нецелесообразно в экономическом плане.

Итак, разработан импортозамещающий ингибитор солеотложения ИОНХ-1, не уступающий по своей эффективности, импортному ингибитору ИОМС (Россия), но лишенный недостатков отечественного ингибитора солеотложения Sumono-DЮ. Определена оптимальная его концентрация: - 10-12 мг/л, при которой эффективность ингибирования достигала 92,99%.

Работа выполнена в рамках инновационного гранта И12-ФА-Т027 «**Разработка и внедрения технологии процесса водоподготовки для систем теплоэнергоагрегатов**»

Литература

1. http://vodopodgotovka-vodi.ru/ochistka-vody/ochistka-vody-ot-nakipi.
2. http://www.bwt.ru/useful-info
3. Чаусов Ф.Ф. Ингибирование роста кристаллов солей щёлочноземельных металлов в водных растворах. Теория и технические приложения. Автореф. дисс. … канд. хим. наук. Нижний Новгород: ННТУ, 2005. -28 с.
4. Журавлёв В.А., Чаусов Ф.Ф., Савинский С.С. Влияние фосфонатов на образование кристаллических и аморфных фаз карбоната кальция в водных растворах // «Сантехника, отопление, кондиционирование», 2006. - № 7. –С.28 - 31.
5. Чаусов Ф.Ф., Плетнёв М.А., Казанцева И.С. Химический контроль комплексонной водоподготовки // «Сантехника, отопление, кондиционирование», 2004. -№ 9. -С.16 - 19.
6. Аяпбергенов Е.О. Сравнительные исследования эффективности ингибиторов солеотложения // Современные научные исследования и инновации. 2014. № 6
7. [Электронный ресурс]. URL: http://web.snauka.ru/issues/2014/06/35115 (дата обращения: 24.05.2016).
8. З.И.Костина, С.А.Крылова, И.В.Понурко Защита водонагревательных элементов бытовых приборов от коррозии и солеотложений // Энергосбережение и водоподготовка. - 2014. - № 4 (90). - С. 28-31.

9. http://go.mail.ru/redir 2016
10. Патент RU 2158714 Состав для ингибирования солеотложения в системах оборотного водоснабжения Авторы: Бондарев Н.В., Перцев С.М., Трушкин М.Ю., Медведев В.Н., Пестряков П.Н., Попов А.П. FindPatent.RU 2012-2015.
11. Костина З.И., Крылова С.А., Понурко И.В. Получение и свойства стекловидной метафосфатной композиции для защиты элементов водонагревательных систем от коррозии // Стекло и керамика. - 2016. - № 2. - С. 39-42.
12. Перейма А.А. Предотвращение солеотложения в добывающих скважинах применением фосфорорганических ингибиторов // Нефтяное хозяйство. - 2015. - № 2. - С. 84-87.
13. Тюсенков А.С., Черепашкин С.Е. Ингибитор солеотложения для котловых систем // Журнал прикладной химии. - 2014. - Т. 87, вып. 9. - С. 1244-1249.
14. Shuldener H.L., Sussman S. The 30-th Conference of the work with silicate as inhibitor of the corrosion in water systems // Corrosion. 1960, V.16. - №7, P.354-358.
15. Сиротенко В.А., Тарадай А.М., Кульбаченко Н.Л. и др. Силикатная обработка воды для защиты от коррозии внутренней поверхности трубопроводов горячего водоснабжения // Водоснабжение и санитарная техника. - 1981. - № 10. - С. 18-20.
16. Щелоков Я.М., Костюкин В.В. О показателях работы бытовых котлов. Екатеринбург: Энергетика региона, 2001. -№ 1. -С.20-21.
17. ИОМС, реагент-антинакипин ТУ 6-05-2021-86; СК-110 ТУ-245830-33912561–97.

V.P.Guro, I.D.Eshmetov, D.J.Jumayeva, R.J.Eshmetov, S.S.Hamrayev

SUV BILAN QAYTA TA'MINLASH SISTEMALARIDA TUZ CHO'KMALARI HOSIL BO'LISHINING OLDINI OLUVCHI IMPORT O'RNINI BOSUVCHI INGIBITORLAR

Mazkur maqolada tuz hosil bo'lishining oldini olish uchun mahalliy va chetdan keltirilgan ingibitorlarining suv quvurlarida tuz hosil bo'lishi tezligini kamaytirish samaradorligi taqqoslash yordamida o'rganilgan va ma'lumotlar keltirilgan.

Ishlab chiqarish korxonalari issiqlik tarmoqlari suv quvurlarini tozalashda to'g'ri ishlov berish uchun mahalliy mahsulot asosida tuz hosil bo'lishining oldini oluvchi IONX -1 ingibitori ishlab chiqildi. Shuningdek, ishlab chiqilgan yangi ingibitor tuz cho'kmalarni ingibitorlashda qo'llab ko'rildi va ta'sir samaradorligi uning tarkibidagi komponentlar miqdoriga bog'liqligi o'rganildi. Shu bilan bir qatorda, tuz cho'kmalarini ingibitorlash samaradorligi preparat konsentratsiyasi va suv temperaturasiga bog'liqligi o'rganilib, bunda IONX-1 ingibitorining ingibirlanish samaradorligi 10 mg/l konsentratsiya, 70^0C da 92,86% ga tengligi aniqlandi.

Kalit so'zlar: UNKI-1 ingibitori, nakip, samaradorlik, kontsentratsiya, tuzni yo'qotish, issiqlik almashinish, suv tayyorlash sistemasi

V.P.Guro, I.D. Eshmetov, D.J. Jumaeva, R.J. Eshmetov, S.S. Khamraev

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY OF SULFO COAL ADSORBENTS

The paper presents comparative data on the replacement of a number of local and imported scale inhibitors, and ways to reduce the speed of deposition of salts, intended for of correctional processing of makeup water heat network of industrial enterprise. Considered the results of a joint application of scale inhibitors, as well as dependence of the action of inhibitors the efficiency of their quantitative relation. It is established that the domestic production of IGIC-1 inhibitor at a concentration of 10 mg/l and a temperature of 70°C inhibiting effectiveness 92.86 % for inhibiting achieved. The influence of the of concentration of local and imported products, and the water temperature on the efficiency deposition of salts inhibition of in the system: water - steel the equipment

Keywords: IGIC-1 inhibitor, scale, efficiency, concentration, salt deposits, heat exchange, water.

УДК: 547.854

РЕАКЦИЯ АЛКИЛИРОВАНИЯ 2-ТИОКСО-6- МЕТИЛПИРИМИДИН-4-ОНА C_4-C_9 АЛКИЛГАЛОГЕНИДАМИ.

Х. И. Нурбоев[1], А.Р.Каржавов[1], Э.А.Рузиев[2]

[1]Самаркандский медицинский институт, Самаркандский государственный университет

Аннотация. Проведено алкилирование 2- тиоксо-6-метилпиримидин-4-она алкилгалогенидами C_4-C_9. Показано, что в зависимости от условий реакции и соотношения реагентов дает продукты N^3- алкилирования. Найдено, что в отличии от метилиодида, метилтозилата, алкилирование 2-тиоксо-6-метил-пиримидин-4-она алкилгалогенидами C_4-C_9 абсполютномспирте идет с образованием смеси изомерных N^3 и O^4 - алкилпродуктов.

Ключевые слова: 2- тиоксо-6-метилпиримидин-4-она алкилирования C_4-C_9, алкилгалогениды.

Реакция алкилирования 2-тиоксопиримидин-4-онов как и в случае 2-оксопиримидин-4-онов идет в разных направлениях[1]. Имеются также различияв направлении реакции между этими двумя системами. Это обусловлено различной электроотрицательностью атомов кислорода и серы, хотя анионы 2-тиоксо-6-метилпиримидин-4-она имеют полидентный характер.

В данной работе мы изучили алкилирование 2-тиоксо-6- метилпиримидин-4-она алкилгалогенидами C_4-C_9 в подобных для 2-оксо-6- метилпиримидин-4-она условиях [3].

Некоторые физико-химические характеристики полученных соединений приведены в таблице 1, из которой видно, что, выходы продуктов реакции как и в случае 2-оксо-6-метилпиримидин-4-она меняются в зависимости от природы алкильного остатка алкилирующего агента и уходящей X-группы.

Строение синтезированных соединений подверждено данными элементного анализа, ИК-, ПМР-,масс-спектров. В ИК-спектре соединений 3- 10 имеются полосы поглощения карбонильной группы в области 1659-1677 см-^{1} , полосы поглощения при 2903-3400 см-^{1} характеризует ν_{NH} .

Алкилирование 2-тиоксо-6-метилпиримидин-4-она н-бутилбромидом в ДМФА, CH_3CN при 20°С, н-гептил-, н-нонилиодидами в спирте при 80°С и 20°С приводит в основном к образованию продукта N^3-алкилирования. 2- Тиоксо-4-нонилокси-6-метилпиримидин образуется только при алкилировании 2-тиоксо-6-метилпиримидин-4-она н- нонилиодидом в абсолютном спирте при 20° С, хотя его доля не превышает 7%.

В спектре ПМР 2-тиоксо-6-метил-3-н-бутилпиримидин-4-она сигналы метиленовых протонов у N^3 дают триплет с центром 3,10 м.д. , а в продукте алкилирования 2-тиоксо-6-метилпиримидин-4-она н-нонилиодидом -при 3,12(триплет N-CH_2), 6,15 (H-5). Спектр ПМР реакционной смеси при алкилировании н-нонилиодидом состоит из двух продуктов. Первый из них (> 93%) соответствует продукту алкилирования атома азота при N^3. Резонансная линия в виде триплета при 3,15 м.д. , отвечает метиленовым протонам N-CH_2.Второй продукт соответствует 0-нонилпроизводному(19). Так, в его спектре ПМР проявляются сигналы протонов O-CH_2- группы при 4,27 (триплет). Этих данные полностью подтверждает, что алкилирование 2- тиоксо-6-метилпиримидин-4-она идет по атомам N^3(основной продукт) и O^4,

В ИК-спектре соединений 20, 21 наблюдаются полосы поглощения в области 1677 (νco) см-^{1} , 1636(νc=n) см-^{1} и отсутствуют полосы поглощения в области 3100-3300(ν_{NH}) см-^{1} исходных соединений.

В масс-спектре их проявляются пики ионов с m/z 338 и 366, отвечающие молекулярным ионам. В дальнейшем фрагментация M^+ идет с отщеплением этильного радикала (m/z 309 и 337), SH-остатка (M^+-305 и 333) и т. д. Фрагмент с отщеплением 33 m/z, по видимому, является результатом перегруппировки и присутствует во всех спектрах алкилтиопиримидин-4- онов.

Сравнение полученных данных по алкилированию 2-тиоко-6- метилпиримидин-4-она алкилгалогенидами C_4-C_9 их метилированием

показывает, что в случае последнего реакция идет по атомам серы,N^3 , N^1 . Однако во всех случаях преобладает продукт S-алкилирования.

Метилирование его иодистим метилом идет по S и N^3 центрам. При метилировании метилтозилатом образуется смесь обоих продуктов, а также

1,6-диметил-2-тиоксопиримидин-4-он. Образование изомера N^3 объясняется сольватацией катиона растворителем. При алкилировании же 2-тиоксо-6- метилпиримидин-4-она н-бутилбромидом в ДМФА, CH_3CN, н-гептил-, н- нонилиодидами в спирте реакция идет по N^3реакционному центру. Такое резкое различие в направлении реакции указывает на существенную роль объема алкильного остатка алкилирующего агента. Это объясняется, по-видимому, тем, что при этом алкильная группа атакует N^3-центр как «жесткий» агент. Образование некоторого количества 2-тиоксо-4-нонилокси- 6-метилпиримидина при алкилировании его н-нонилиодидом также объясняется атакой «жесткого» центра «жестким» алкилирующим агентом.

Алкилирование 2-тиоксо-6-мет'илпиримидин-4-она с избытком алкилгалогенидов приводит к образованию бис-продуктов, т.е. реакция идет с затрагиванием одновременно S- и N^3центров с образованием 2-алкилтио- 3-алкил-6-метилпиримидин-4-онов.

Экспериментальная часть.

ИК-спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в таблетках КВг и на приборе PERKIN ELMER System 2000 FT-IR, масс-спектры - на спектрофотометре MX-13 03, MX-1321, MX-1310 и хроматомасс-спектрометре MS25RS, спектры ПМР- на приборе JNM-4H-100 и Tesla BS-567A(внутренный стандарт - ТМС, ГМДС, шкала 8). Значения R_f определены на пластинках "Silufol" UV-254(4ССР). Проявитель: пары иода. Растворители (ацетонитрил, спирт, ДМФА, ДМСО) очищены и абсолютированы по стандартной методике. 2-Тиоксо-6-метилпиримидин-4-он получен из этилацетата и тиомочевины по методике, [1].

Общая методика реакций алкилирования 2-тиоксо-6-метилпиримидин- 4-она алкилгалогенидами C_4-C_9 в различных растворителях.

В трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой, механической мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой помещают 2,5 ммоля 2-тиоксо-6-метилпиримидин-4-она, растворяют в 10 мл абс. растворителя, добавляют 0,06 г(2,5 ммоль) гидрида натрия или 0,14 г (2,5 ммоль) едкого кали и 2,5 ммоль C_4-C_9 алкилирующего агента в 2 мл того же растворителя. Реакцию проводят в течение 24 часов (при комнатной температуре) или 4 часа на кипящей водяной бане. Реакционную смесь разлагают 50 мл холодной воды, образовавщийся осадок отфильтровывают. В тех случаях когда осадок не выпадает продукт C_4-C_9 алкилирования извлекают хлороформом, сушат над безводным сульфатом натрия. Растворитель отгоняют, остаток промывают эфиром. Соотношение алкил продуктов определяют методом ПМР- спектроскопии.

Таблица 1.

Выходы и некоторые физико-химические характеристики 2-алкилтио-6-метил-, -фенилпиримидин-4-онов.

	Алкилирующий агент	Продукт реакции	R^1	Выход в%	Т. пл °С	R_f1	Найдено в %				Брутто	Вычислено в%			
						*	C	H	N	S	формула	C	h	N	S
	н-C_4H_9Вг	3	h-c4h9	70	318-320	0,76	54,7	7,9	14,2	16,1	$C_9H_{14}N_2OS$	54,8	7,1	14,2	16,2
	вт. c4h9i	4	вт. c4h9	30	262-264	0,80	54,7	7,9	14,2	16,1	$C_9H_{14}N_2OS$	54,8	7Д	14,2	16,2
	изо- c4h9ci	5	изо-c4h9	37	238-240	0,20	54,7	7,9	14,2	16,1	$C_9H_{14}N_2OS$	54,8	7,1	14,2	16,2
	н- C_5H_{11}Вг	6	Н-$C_5H_{,,}$	54	278-281	0,81	56,6	7,52	13,1	15,0	$C_{10}H_{16}N_2OS$	56,6	7,54	13,2	15,0
	н- C_6H_{13}Вг	7	н-C_6H_{13}	44	282-284	0,79	58,3	7,95	12,3	14,1	$C_{11}H_{18}N_2OS$	58,4	7,96	12,3	14,8
	н- C_7H_{15} J	8	н-	79	258-260	0,76	59,0	8,31	11,5	13,2	$C_{12}H_{20}N_2OS$	60,0	8,33	11,6	13,3

* Соединения 3-10 перекристаллизовалы из гексана.

1 значения Rf— определен в системе хлороформ:спирт, в пластинках SilufolUV-254

			C_7H_{15}												
	н- $C_8H_{J7}J$	9	н- C_8H_{17}	72	218-221	0,78	61,3	8,66	11,0	12,4	$C_{13}H_{22}N_2OS$	61,4	8,66	11,0	12,5
	н- C_9H_{19} J	10	н- $c_9н_{19}$	65	220-222	0,59	62,5	8,94	10,4	11,8	$C_{I4}H_{24}N_2OS$	62,6	8,95	10,4	11,9

2-н-Бутилтио-6-метилпиримидин-4-он (3)

Т. пл.— 318-320-°С (гексан). ИК-спектр: 1664 (v=CO), 1567 (v=C=N).

2-Изо-бутилтио-6-метилпиримидин-4-он (5)

Т. пл. =238-240°С (гексан). ИК-спектр: 1702 (v=CO), 1600 (v C=C) , 1608 (vC=N).

2-н-Пентилтио-6-метилпиримидин-4-он (6)

Т. пл. =278-281°С (гексан). ИК-спектр: 1642 (v=CO), 1542 (v C=C).

2- Гексилтио-6-метилпиримидин-4-он (7)

Т. пл. =282-284°С (гексан). ИК-спектр: 1606 (v=CO) , 1508 (v C=C).

2- Гептилтио-6-метилпиримидин-4-он (8)

Т. пл. =258-260°С (гексан). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$ %): 240 (M+; 10), 211 (M^+-29; 12), 207(M^+-33; 21), 197(M^+-43; 21), 193 (M^+-47; 21), 184 (M^+-56; 21), 179 (VT-61; 21), 169(M^+-71; 21), 156 (M^+-84; 21), 142(M^+-98; 29), 137 (M+-103; 31), 110 (M^+-130; 27), 126 (M^+-114; 27).

2-н- Октилтио-6-метилпиримидин-4-он

Т. пл. =218-221° С (гексан). ИК-спектр: 1660, 1680 (v=CO), 1500, 1580 (vC=C). Масс-спектр, m/z (1_0тн,%) : 254 (M^+; 55), 207 (M^+-47; 40), 169 (M^+- 85; 40), 156 (M^+-98; 50), 143 (M^+-111; 80), 142 (M^+-112; 100), 137 (M^+-117; 20), 110 (M^+-144; 20).

2-н-Нонилтио-6-метилпиримидин-4-он (10)

Т. пл. =220-222° С (гексан). ИК-спектр: 1649(v=CO), 1541(vC=C)

Алкилирование 2-тиоксо-6-метилпиримидин-4-она с избытком иодистогогептила

Из 0 0,7 г (5,0ммоль) 2-тиоксо-6-метилпиримидин-4-она 0,28 г (5,0 ммоль) КОН n 4,2 мл (25 ммоль) иодистогогептила в 10 мл абсолютного спирта получили 20 мг (14%) 2-гептилтио 3-н-гептил-6-метилпиримидин-4- она с т. пл. =85-87° С (гексан). Масс-спектр, m/z (1отн,%) •

338 (M^+;

39), 309 (M^+-29; 15), 305 (M^+-33; 27), 295 (M^+-43; 15), 292 (M^+-46;

12), 282 (M^+-56; 15), 277 (M^+-61; 15), 267 (M^+-71; 45), 242 (M^+-96;

39), 240 (M^+-98; 36), 207 (M^+-131; 15), 193 (M^+-145; 90), 169 (M^+-169;

100), 156 (M^+-182; 60), 142 (M^+-196; 42).

Алкилирование 2-тиоксо-6-метилпиримидин-4-она с избытком иодистогооктила

Из 0,71 г (5,0ммоль) 2-тиоксо-6-метилпиримидин-4 -она 0,28г (5,0 ммоль) КОН и 4,5 мл (25 ммоль) иодистогооктила получили 10 мг (5%) 2- октилтио-3-н-октил-6-метилпиримидин-4-она с т. пл. =72-75° С (гексан). ИК- спектр: 1677, 1636 (v=CO), 1560 (vC=C). Масс-спектр, m/z (1_0тн°/о) : 366 (M^+; 21), 337 (M^+-29; 91), 333 (M^+-33; 100), 319 (M^+-47; 30), 281 (M^+-85; 21), 268 (M^+-98; 21), 259 (M^+-107; 10), 254 (M^+-112; 23), 249 (M^+-117; 19), 221 (M^--145; 28), 207 (M^+-159; 28), 193 (M^--173; 23), 184 (M^+-182; 28),

170(M^+-196; 21), 169 (M^+-197; 23). 142 (M^+-224; 32).

Литература

1. Нурбоев Х.И., Орипов Э.О., Абдуллаев Н.Д., Шахидоятов Х.М. Химия природ, соед. , 1997.спецвыпуск.- С.35-36.
2. Захидов К.А. Синтез 2-оксо-, -тиоксо-, -селеноксо-, - аминопиримидинонов-4 и алкилирование их полидентных анионов. Дис. ... канд.хим.наук, Ташкент, 1993.
3. Нурбоев Х.И., Ортиков И.С., Ф.Е.Саиткулов, Б.А.Ураков, Абдуллаев Н.Д., Шахидоятов Х.М. Алкилирование 2-оксо-6-метилпиримидин -4-она алкилгалогенидами С4 - с9.Узб. Хим. Журнал. 2013, в печати.
4. Нурбоев Х.И., Орипов Э.О., Шахидоятов Х.М. тезисы докладов конференции: Научное обеспечение ветеринарного благоколугия животноводства Узбекистана. Самарканд , 1996 . С. 112.

X. I. Nurboyev, A.R.Karjavov, E.A.Ruziyev

2-TIOKSO-6-METILMIRIMIDIN-4-ONNI C_4-C_9 ALKIL- GALOGENIDLAR BILAN ALKILLASH

2-Tiokso-6-metilmirimidin-4-onni C_4-C_9 alkilgalogenidlar bilan alkillash o‘rganilgan. Reaksiya sharoiti, reagentlar nisbatiga qarab 2-C-alkil, N^3- va O^4mahsulotlar hosil bo‘lishi ko‘rsatilgan. 2-Tiokso-6- metilpirimidin-4-onni metilyodid va metiltozilat bilan alkillashdan farqli o‘laroq uni C_4-C_9 alkilgalogenidlar bilan alkillash 2-S- alkil mahsulotdan tashqari izomer N^3- va O^4- alkil mahsulotlar aralashmasiga olib kelishi aniqlangan.

Kalit so‘zlar: 2-Tiokso-6-metilmirimidin-4-onni C_4-C_9 alkillash, alkilgalogenilar.

X. I. Nurboyev, A.R.Karjavov, E.A.Ruziyev

ALKYLATION OF 2-TIOXO-6-METHYLPYRIMIDIN-4-ONE WITH C_4-C_9 ALKYLHALIDES

The alkylation of 2-tioxo-6-methylpyrimidin-4-one with C_4-C_9 alkylhalides is studied. It was shown that independs on reactions condition, reagents relation S- N^3-0^4alkhylproducts were obtained. Alkylation of 2-tioxo-6-methylpyrimidin-4-one with C_4-C_9 alkylhalides give mixture isomeric N^3- and O^4-alkhylproducts.

Keywords: 2-tioxo-6-methylpyrimidin-4-one with C_4-C_9 alkylhalides

UDK: 543:395:544.723:544.478.32-039.662

XROMATOGRAFIYA UCHUN MAHALLIY XOMASHYO - BENTONITDAN “ZOL-GEL” TEXNOLOGIYA YORDAMIDA ALYUMINIY OKSIDINI OLISH

Sh.M.Sayitqulov, N.Q.Muhamadiyev
Samarqand davlat universiteti
E-mail: s_shuhrat@samdu.uz

Annotatsiya. Ishda Samarqand viloyati Kattaqo‘rg‘on tumani hududida uchraydigan tabiiy xomashyo – bentonitdan “zol-gel” texnologiyasi yordamida Al_2O_3 asosidagi sorbentlarning namunalari olindi. Uning strukturasi rentgen difraksiyasi usulida o‘rnatildi, geometrik va xromatografik parametrlari aniqlandi hamda uning sorbent va inert tutuvchi sifatida ishlatilish imkoniyatlari asoslandi.

Kalit so‘zlar: bentonit, alyuminiy oksid, sorbent, “Zol-gel” texnologiya, difraktometriya, g‘ovaklik.

Ma’lumki, zol-gel texnologiya aniq kimyoviy va fizik-mexanik xossalarga ega bo‘lgan anorganik sorbentlar, katalizatorlar, sintetik seolitlar, anorganik qovushqoq moddalar, maxsus teplofizik, optik, magnitli va elektrik xossalarga ega bo‘lgan keramika, shisha, shishakeramika, tolalar va boshqalarni olishda almashinmaydigan va kelajagi porloq usuldir [1-4].

Ba’zi metallar va metallmaslarning oksidlari xromatografiyada sorbent sifatida keng qo‘llaniladi [2-7]. Keyingi paytlarda bu boradagi ishlar oksidlarning monolitlari va ularning qoplamalaridan foydalanish tomonga siljigan [2]. Bu boradagi ishlarning jadal rivojlanishiga zol-gel usulida monolitlar va ularning turli tutuvchilar sirtida qoplamalar olish sabab bo‘lmoqda.

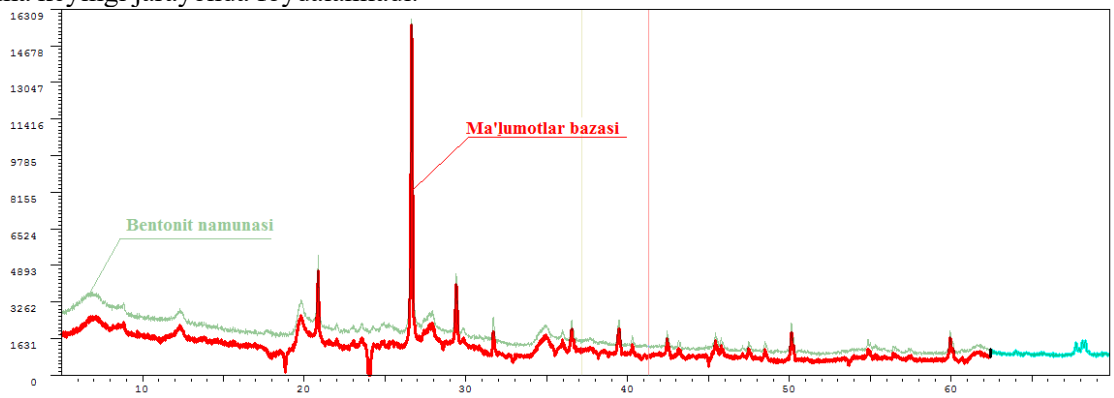
Shuning uchun ham O‘zbekistondagi tabiiy xom-ashyolardan foydalanib sorbentlar, jumladan, xromatografiya uchun zol-gel texnologiyani qo‘llab sorbentlar olishning yo‘llarini ishlab chiqish nazariy va amaliy ahamiyatga ega bo‘lishi bilan bir vaqtda dolzarb muammolardan biridir.

Ishning maqsadi – mahalliy xom-ashyolardan foydalanib, zol-gel texnologiya yordamida xromatografiya uchun alyuminiy oksidi asosidagi sorbentlarni olish va ularning xromatografik xossalarini tadqiq etish.

Xromatografiya uchun alyuminiy oksidi asosidagi sorbentlarni olish uchun O‘zbekistonning Samarqand viloyati Kattaqo‘rg‘on tumani hududida uchraydigan bentonitdan foydalanildi [7,8]. Uning difraktogrammasi 1-rasmda keltirilgan. Unga ko‘ra bentonitning kimyoviy tarkibi: SiO_2-50,0-53,0 %, Al_2O_3-16-19 %, Fe_2O_3 – 1-5 %, CaO – 0,5-2,0 %, MgO – 3,5-4,5 %, Na_2O – 1,3-2,0 %, K_2O – 0,5-2,5 %, boshqa qo‘shimchalar - 15-18 % bo‘lib, adabiyotlarda keltirilgan ma’lumotlar bilan mos keladi [9]. Bentonitdan zol-gel texnologiya bo‘yicha alyuminiy oksidi olishning asosiy bosqichlari:

1-bosqich. Xom-ashyo tarkibidan alyuminiyni (Al) alyuminatlar holida ajratib olish. Buning uchun xom-ashyo xlorid kislotada (HCl) keyin esa NaOH da eritiladi. Bunda mos ravishda Al^{3+}ning suvda yaxshi eriydigan xloridli tuzi hosil bo‘ladi. Boshqa kationlardan tozalash uchun eritmaga

ortiqcha miqdorda ishqor eritmasi qo‘shilganda Al^{3+} ionlari $Al(OH)_3$ holida cho‘kmaga tushadi va uning ustiga yana NaOH eritmasining qo‘shilishi cho‘kmaning $Na[Al(OH)_4]$ (yoki $Na_3[Al(OH)_6]$) holida eritmaga o‘tishiga olib keladi. Turli iflosliklardan va cho‘kmadan filtrlash yordamida ajratilgan eritma keyingi jarayonda foydalaniladi.



1-rasm. Bentonit difraktogrammasi

2-bosqich. Alyuminatlar eritmasidan $Al(OH)_3$ ni cho‘ktirish va cho‘kmani tozalash. Buning uchun filtratga tomchilatib 2 N li xlorid kislota eritmasi qo‘shiladi. Natijada alyuminatlar $Al(OH)_3$ holida cho‘kmaga tushadi, ya’ni:

$$Na_3[Al(OH)_6] + 3HCl = \downarrow Al(OH)_3 + 3NaCl + 3H_2O$$

Cho‘kma eritmadan ajratiladi va u 0,1 N li NH_4OH eritmasi bilan bir necha marta yuviladi.

3-bosqich. $Al(OH)_3$ ni zolga aylantirish. Bunda $Al(OH)_3$ cho‘kmasi ustiga ionitli usulda tozalangan (aperogen) suvdan 100 ml qo‘shiladi va kolba doimiy chayqatilgan holda cho‘kma eritmaga to‘lig‘icha o‘tganicha tomchilatib 2 N li HCl eritmasidan qo‘shiladi. Bunda quyidagi reaksiyalar amalga oshadi va $Al(OH)_3$ ning gidrozollari hosil bo‘ladi:

$$Al(OH)_3 + HCl \leftrightarrow Al(OH)_2Cl + H_2O$$

$$Al(OH)_2Cl \rightarrow AlOCl + H_2O$$

Hosil bo‘lgan AlOCl kuchli elektrolit bo‘lganligi uchun quyidagicha ionlarga ajraladi:

$$AlOCl \leftrightarrow AlO^{+} + Cl^{-}$$

va zol hosil bo‘lishida stabilizator vazifasini o‘taydi. Hosil bo‘lgan mitsellaning formulasi:

$$\{m[Al(OH)_3]nAlO^{+}(n-x)Cl^{-}\}xCl^{-}$$

Hosil bo‘lgan gidrozol zarrachalarining o‘lchami jarayonni olib borish tezligi, temperatura va stabilizator miqdoriga bog‘liq holda o‘zgaradi.

4-bosqich. Zolni gelga aylantirish. Buning uchun olingan $Al(OH)_3$ gidrozollari maxsus shakllardagi idish (tubi yumaloq, tubi konussimon, tubi yassi kolba) larga solinadi va suvning miqdorini kamaytirish, ya’ni sistemadan chiqarib yuborish uchun vakuum hosil qilindi. Yetarli miqdorda suv haydalgandan keyin gel hosil bo‘lishi boshlanadi. Bu jarayon sistema qovushqoqligining oshishi bilan boradi. Qolgan suv va juda kam miqdordagi turli qo‘shimchalar gelning uch o‘lchamli fazasida qoladi. Va nihoyat gel strukturasi zichlashadi. Bu jarayon gelning mustahkamligini oshiradi.

5-bosqich. Quritish bosqichi – gelning fazoviy strukturasidan suyuqliklarni chiqarish. Geldan erkin suvni chiqarishda ho‘llanadigan kapillyar minikslari shakllanadi. Bu esa qo‘shimcha (Laplas) bosimni keltirib chiqaradi. Laplas bosimi g‘ovaklardagi suyuqlik sirtining egriligiga bog‘liq bo‘lib, u quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r_m},$$

bunda Δp – egilgan va tekis sirtlarga ega bo‘lgan suyuqlik ichki bosimidagi farq; r_m –suyuqlik miniksi egriligining radiusi; σ – dispers muhitning sirt tarangligi.

Gelni quritishning kapillyar bosimini kamaytirish uchun jarayon vakuum ostida olib boriladi yoki turli kimyoviy reagentlar (sirt-faol moddalar, organik kislotalar, spirtlar, formamid va boshqa moddalar) bilan ishlanadi. Quritish jarayoni gelning xossasiga juda katta ta’sir etadi. Shuning uchun ham quritish jarayoni giperkritik sharoitlarda olib boriladi.

6-bosqich. Sorbent olish jarayoni. Bu bosqichda geldan sorbent olinadi. Buning uchun quritilgan gel 600-900^{0}C atrofida kuydiriladi va natijada g‘ovak Al_2O_3 sorbenti olinadi. Sorbentning g‘ovaklik darajasi va uning xromatografik hamda mexanik xarakteristikalari jarayonni o‘tkazish temperaturasi, gelni hosil qilish sharoitlari, sirt faol moddalar va boshqa qo‘shimchalarning tabiati va boshqa omillarga bog‘liq.

Yuqorida qayd etilgan bosqichlar bo‘yicha Al_2O_3 ning turli namunalari olindi. Al_2O_3 ning strukturasi rentgen difraksiyasi usulida tekshirildi (difraktogramma 2-rasmda keltirilgan).

Olingan natijalar asosida shuni qayd etish mumkinki, Al_2O_3 ning strukturasi uning gamma shakliga mos keladi. Shu bilan bir qatorda Al_2O_3 namunalarining geometrik va sorbsion xossalari standart usullarda tekshirildi va adabiyotlardagi natijalar bilan solishtirildi. Ularning qiymatlari 1-jadvalda berilgan.

Jadval 1.

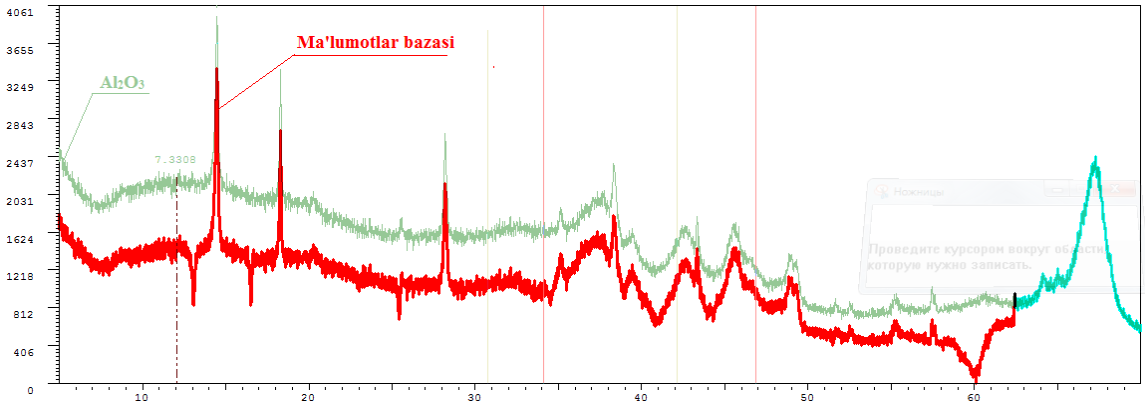
“Zol-gel” texnologiyasi yordamida Al_2O_3 asosida olingan sorbentlarning geometrik va xromatografik parametrlari.

Namuna	S_c, m^2/g	d_c, nm	V_c, sm^3/g	Suvli suspenziya pH	Zarracha shakli	A_s	H	R_s
1	342±24	6,5±0,5	0,91	6,6	Bir xil emas	1,05	0,02	1,76
2	376±27	6,6±0,5	0,90	6,7	Bir xil emas	1,04	0,02	1,56
3	400±30	6,4±0,5	0,85	6,6	Bir xil emas	1,0	0,02	1,84
4	380±28	6,6±0,5	0,88	6,7	Bir xil emas	1,02	0,02	1,65
5	374±23	6,8±0,5	0,89	6,6	Bir xil emas	1,03	0,02	1,62

Izoh: S_c – g‘ovak sirt yuzasi, m^2/g; d_c – g‘ovaklik diametri, nm; V_c – g‘ovak sirt hajmi, sm^3/g; A_s– asimmetriya koeffitsiyenti; H – kolonka samaradorligi; R_s – propan-butan aralashmasining ajralish darajasi.

Jadvalda keltirilgan ma’lumotlar ilmiy adabiyotlarda keltirilgan ma’lumotlar bilan mos keladi. Bu esa Al_2O_3 dan sorbent va inert tutuvchi sifatida quyidagi maqsadlarda foydalanishga ko‘rsatmadir:

- Gazlarni quritish uchun (shudiring nuqtasi 60°C va undan past haroratgacha chuqur quritish);
- Havodagi uglevodorodlar iflosliklarini ushlash uchun;



2-rasm. Alyuminiy oksid difraktogrammasi

- Ftorni turli muhitlardan ajratib olish uchun (alyuminiy oksidining ftor ionlarini xemosorbsiyalash xossasi tarkibida ftor ko‘p bo‘lgan suvni tozalash uchun ishlatiladi; superfosfat va elektroliz ishlab chiqarishlarida ajraladigan HF bug‘larini tutish uchun).
- Shakar ishlab chiqarishida eritmalarni oqartirish uchun.
- Erituvchilarni tutish uchun.
- Moylarni (birinchi navbatda, transformator) adsorbsion tozalash uchun. Al_2O_3 ning amfoter xossasi uni moylarning oksidlanish mahsuloti bo‘lgan kislotalarning samarali adsorbentiga aylantiradi, bunda imkoni boricha g‘ovakligi katta (radiusi bir necha o‘n va yuzlab nanometr) bo‘lgan Al_2O_3 ni tanlash maqsadga muvofiq.

- Asbob-uskunalar konservatsiyasida, shuningdek sisternalar, transformatorlar va h.z.larning nafas qopqoqlarida qurituvchi sifatida.
- Namlik ta'sirida buziladigan farmatsevtik va oziq-ovqat mahsulotlarini buzilishdan uzoq muddat saqlashda himoya atmosferasini yaratish uchun.
- Katalizator va katalizatorlar (Ni, Pt) uchun tutuvchi sifatida.
- Gaz va suyuqlik adsorbsion xromatografiyasi uchun (molekulyar adsorbsiya).
- Suvli eritmalarda ion almashinish va cho'kma-sorbsion xromatografiya uchun (ion almashinish va cho'ktirish).
- Suyuqlik taqsimlanish xromatografiyasida inert tutuvchi sifatida.

Gazlar va organik moddalar (suvsiz eritmalardan) molekulyar sorbenti sifatida ishlatilishidan oldin alyuminiy oksidi faollashtiriladi, ya'ni 180-350°C (GAX uchun) yoki taxminan 130°C da (suyuqlik xromatografiyasi uchun) suvsizlantiriladi.

Xulosalar

1. Samarqand viloyati Kattaqo'rg'on tumani hududida uchraydigan tabiiy xom-ashyo –bentonitdan "zol-gel" texnologiyasi yordamida Al_2O_3 asosidagi sorbentlarning namunalari olindi. Uning strukturasi rentgen difraksiyasi usulida o'rnatildi.
2. "Zol-gel" texnologiyasi yordamida olingan Al_2O_3 asosidagi sorbentlarning geometrik va xromatografik parametrlari aniqlandi hamda uning sorbent va inert tutuvchi sifatida ishlatilish imkoniyatlari asoslandi.

Adabiyotlar

1. Даванков В.А., Яшин Я.И. Сто лет хроматографии. //Вестник Российской Академии Наук. -2003. –Т.73. -N 7. –С. 637-646.
2. Джавадав С.П., Киселев А.В., Никитин Ю.С. Синтез макропористых алюмосиликагелей и исследование их геометрической структуры. //Коллоидный журнал.- 1967.- т.29.- N 6.- С.803-809.
3. Киселев А.В., Яшин Я.И. Химия поверхности и адсорбция. Газадсорбционная хроматография. –М.: Наука, 1967.
4. Подвязников М.Л., Самонин В.В., Спиридонова Е.А., Никонова В.Ю. Получение и свойства фуллерен-силикагелей. // Химическая промышленность сегодня. – 2008. - №10 - с. 24-30.
5. Шамшурин Д.В., Шаповалова Е.Н., Шпигун О.А. Хроматографические свойства силикагелей, модифицированных хитозаном и его производными. //Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. - 2004.- Т.45.- № 3. – С.180-185.
6. Шаров А.В., Филистеев О.В. Строение и взаимодействие с растворами металлоиндикаторов силикагелей, модифицированных моноэтаноламином. //Сорбционные и хроматографические процессы. - 2010.- № 3.- С.450–458.
7. Сайиткулов Ш.М., Мухамадиев Н.К., Саидов Х.М. Хроматография учун маҳаллий хом-ашёлардан золь-гель технология бўйича сорбентлар олиш. //"XXI аср – интеллектуал авлод асри" шиори остидаги ҳудудий илмий-амалий анжумани. –Навоий. -13-14 июнь, 2014 й. - 218-220 бетлар.
8. Sayitkulov Sh.M., Muhamadiev N.Q., Saidov Kh.M. Preparation of sorbents from local raw materials on "sol-gel" technology for chromatography. // Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «ЗОЛЬ-ГЕЛЬ-2014». Материалы третьего международного конференции стран СНГ (8-12 сентябрь 2014) - Суздаль, Россия, 2014. – С. 162-163.
9. Арипов Э.А. Природные минеральные сорбенты, их активирование и модифицирование. – Ташкент: Фан, 1970.

Ш.М.Сайиткулов, Н.К.Мухамадиев

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИИ ИЗ МЕСТНОГО СЫРЬЯ – БЕНТОНИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ “ЗОЛЬ-ГЕЛЬ” ТЕХНОЛОГИИ

В работы получены образцы сорбентов Al_2O_3 с помощью “Золь-Гель” технологии из местного сырья - бентонита месторождения Каттакурганского района Самаркандской области. Структура его установлена рентгенодифракционным способом, определены геометрические и хроматографические параме-тры, а также обоснованы возможности ис-пользования в качестве сорбента и инертного носителя.

Ключевые слова: бентонит, окись алюминия, сорбент, “Золь-Гель” технология, дифрактометрия, пористость.

Sh.M.Sayitkulov,N.Q.Muhamadiev

OBTAINING ALUMINUM OXIDE FOR CHROMATOGRAPHY FROM LOCAL RAW MATERIALS - BENTONITE USING "SOL-GEL" TECHNOLOGY

In the work the samples of Al_2O_3 sorbents were obtained by "sol-gel" technology from local raw materials - bentonite in Kattakurgan district of Samarkand region. Its structure was established by X-ray diffraction method, defined geometric and chromatographic parameters, as well as substantiated the possibility of use as a sorbent and an inert carrier.

Keywords: bentonite, alumina, sorbent, "Sol-Gel" technology, diffraction, porosity.

UDK: 543.421

GAZLI MUHITDA KARBONAT ANGIDRID KONSENTRATSIYASINI ANIQLOVCHI OPTIK SENSORNING XOSSALARINI O‘RGANISH

A.M.Nasimov, X.Sh.Tashpulatov
Samarqand davlat universiteti

Annotatsiya. Ushbu maqolada gazli muhitda karbonat angidrid konsentratsiyasini optik usulda aniqlovchi sensorning xossalari o‘rganilgan. Buning uchun zol-gel usulida turli tarkibli sensor qatlamlari hosil qilingan. Shuningdek, optik sensorning metrologik xususiyatlari ham o‘rganilib, keng muhokama qilingan. Olingan natijalar asosida kelgusida sensor ishlab chiqishning nazariy asoslari bayon qilingan.

Kalit so‘zlar: fluoressensiya, zol-gel, optik sensor, indikator.

Kimyoviy sensorlarning rivojlanishini tadqiqotchilar yangi materiallar va ular asosida yangi texnoligiyalar ishlab chiqish bilan bog‘lamoqda. Dastlab elektrokimyoviy sensorlarda ionli suyuqliklardan[1]foydalanish haqida tadqiqotlar amalga oshirildi. Ionli suyuqliklarning yutug‘i shundaki ular bir vaqtning o‘zida ham yurituvchi, ham kimyoviy reaktiv vazifasini bajaradi. Turli xildagi funksional analitik gruppalardan tashkil topgan ionli suyuqliklar sensorlarning turli funksiyalarini baharishini ta’minlaydi. Bu yangi yo‘nalish bo‘lishiga qaramasdan ko‘pgina yangiliklar ochishga bashoratlar qilinmoqda. Sensorlarda istiqbolli yo‘nalish nanomateriallar va nanotexnoligiyalardan foydalanish hisoblanadi. Bu haqida qator ilmiy maqolalar chop etilgan[2-4].

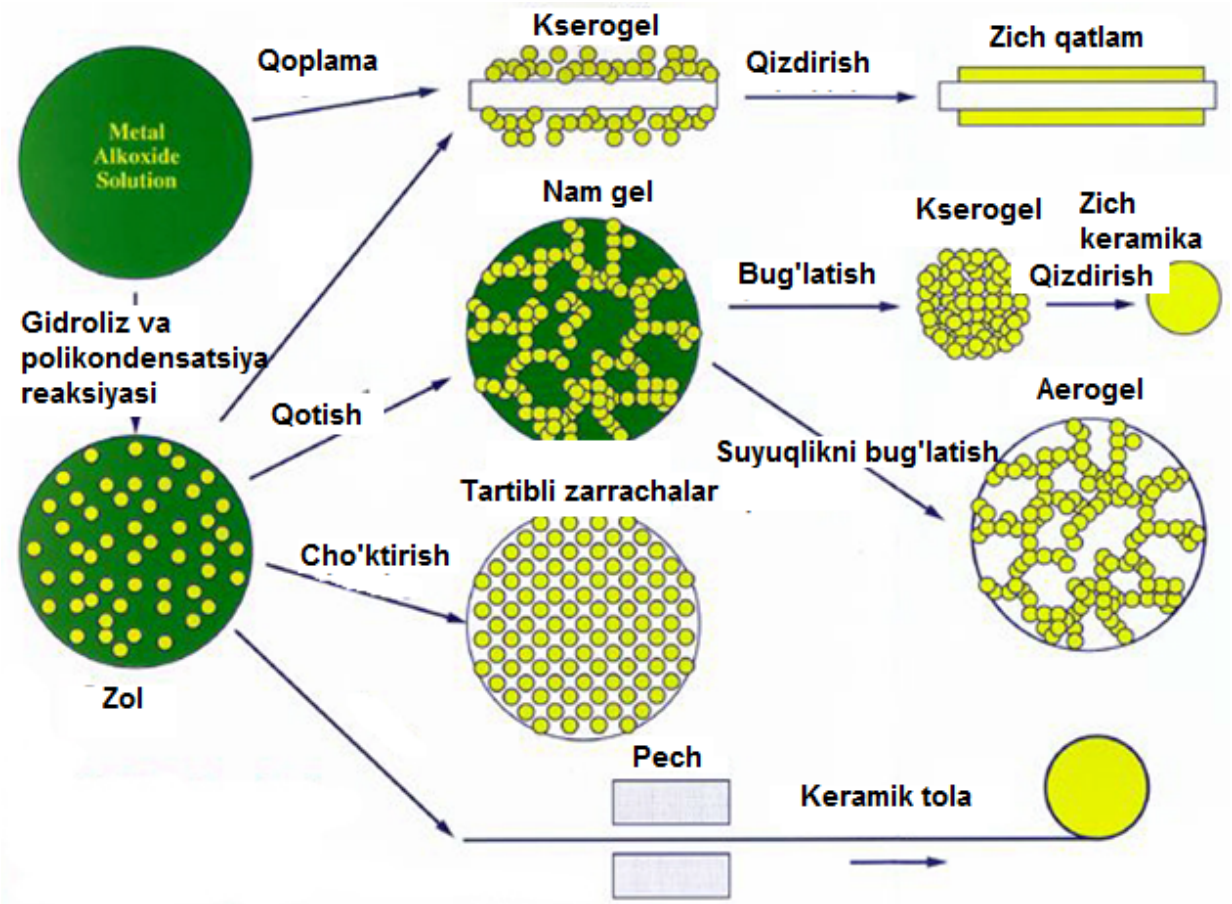
Keyingi vaqtlarda zol-gel texnologiyasi ham ko‘pchilik tadqiqotchilarni o‘ziga jalb qilmoqda va bashoratlarga ko‘ra bu yo‘nalish eng istiqbolli yo‘nalish hisoblanadi. 1-rasmda ushbu jarayonning umumlashtirilgan sxemasi keltirilgan.

Zol-gel jarayoni anorganik alkoksidlarni suyuq fazadan qattiq fazaga o‘tishini anglatadi. Bu anorganik boshlang‘ich moddalardan yuqori temperaturada olinadigan odatdagi shishaga qaraganda yaxshi va toza shisha hamda keramikani past temperaturada hosil qilishni bildiradi[5]. Zol-gel jarayonning eng e’tiborli jihati odatdagi usullar bilan molekulyar masshtabdagi kompozitsion materiallarni olib bo‘lmasligidir. Zol-gel usuli shishalar, optik tolalar, maxsus qoplamalar, ultra-toza kukunlar va multifunksional materiallar kabi mahsulotlarni tayyorlashda keng qo‘llanilib kelmoqda[6-8]. Bu jarayon shaffof va g‘ovak matritsaga organik va anorganik molekulalarni biriktirish imkonini beradi[9-11].

Zol-gel materiallarning qo‘llanilishi atrof-muhit monitoringi, sog‘liqni saqlash biosensorlari, klinik muhim bo‘lgan analitlarni aniqlashga imkoniyat yaratdi.

So‘nggi yillarda juda ko‘p moddalar uchun optik usulda ishlaydigan sensorlar ishlab chiqishga qiziqish kuchaymoqda[12]. Bunday sensorlar odatda sezgir, qulay, tez javob beruvchi, arzon, oson

miniaturalashtirb bo‘ladigan va almashtirsa bo‘ladigan datchiklarga ega. Shuningdek, optik tolalar va sensorlar masofadan boshqarilish, davomiy, ko‘p moddani bir vaqtda aniqlay olish kabi xususiyatlarga ega. Optik sensorlar kolorimetrik – ya’ni rang o‘zgarishi bilan ishlaydigan, lumoforik – ya’ni luminessent intensivligini o‘lchashga asoslangan, yoki yashash vaqtini o‘lchashga asoslangan sensorlarga bo‘linadi.



1– rasm. Zol-gel jarayoni va hosil bo‘ladigan mahsulotlar.

Deyarli barcha karbonat angidridni aniqlovchi optik sensorlar (kolorimetrik va lyumofor) asosiy ikkita sinfga bo‘linadi: nam va quruq sensorlar.

Har qanday karbonat angidridni optik aniqlovchi nam sensorlar quyidagicha asosiy xususiyatga ega: (1) pH – sezuvchi boўyoq (anion shakli – D^-, protonlashgan shakli – DH), (2) lyuminessent bo‘yoq (bo‘yoqlar(1) va (2)odatda bir xil), (3) suv saqlagan muhit, odatda natriy gidrokarbonat tutadi, (1) va (2) eritilib yoki disperslanib gaz o‘tkazuvchi lekin ion o‘tkazmaydigan membrana (4) bilan qoplanadi [14-18].

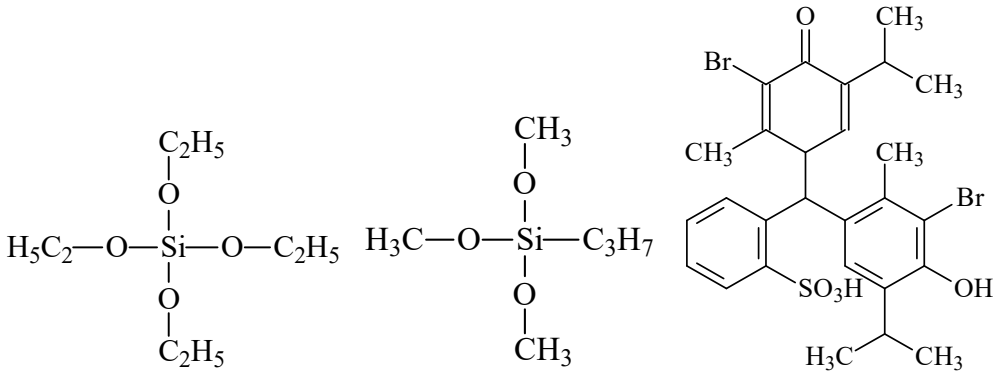
Ushbu tadqiqotda gazli muhitda karbonat angidridni aniqlovchi optik sensorning xossalari o‘rganilgan. Unda indikator sifatida bromtimol ko‘ki qo‘llanilgan va qatlam tayyorashda zol-gel usulidan foydalanilgan.

Tajribaviy qism.

Ishda quyidagi reaktivlardan foydalanildi: bromtimol ko‘ki (BTK), tetraoktilammoniy bromid - $(C_8H_{17})_4NBr$ (TOABr), Ag_2O, n-propiltrimetoksisilan – $C_3H_7(CH_3O)_3Si$ (n-propylTriMOS), xlorid kislota – HCl, distillangan suv – H_2O, metanol – CH_3OH, etanol- C_2H_5OH, hitrat kislota - HNO_3, natriy gidroksid – NaOH, dixlormetan – CH_2Cl_2. Barcha reaktivlar kimyoviy jihatdan toza bo‘lib, qo‘shimcha tozalashlarsiz ishlatildi.

Tayyorlangan ORMOSIL membranalarning optik xossalarini o‘rganish uchun unga organik indikator bo‘yoq – bromtimol ko‘ki biriktirildi va bu jarayon quyidagicha amalga oshirildi.

Sof TEOS va n-propilTriMOS – TEOS gibrid zol-gelga dastlab 10^{-4} mol bromtimol ko‘ki indikatori etanolda eritilib zol-gel eritmaga tomchilatib qo‘shildi. Organik aralashma indikator bilan birgalikda 1 soat davomida 600 aylanish/daqiqa tezlikda aralashtirildi.



Indikator zol-gelga mustahkamligini aniqlash uchun tayyor bo‘lgan oynalar distillangan **suv** solindi. Petri idishida 1 kun davomida qoldirildi. So‘ngra shisha yaxshilab tekshirildi. Petri idishidagi suyuqlikning yutilish spektri o‘rganildi. Tayyorlangan “kokteyllar” tarkibi 1-jadvalda keltirilgan.

1 – jadval.

Zol-gel usulida tayyorlangan indikatorli «kokteyl»larning tarkibi.

Alkoksid 1	Alkoksid 2	Alk1:Alk2	Indikator
n-propilTriMOS	TEOS	0:1	BTK
n-propilTriMOS	TEOS	1:0	BTK
n-propilTriMOS	TEOS	1:10	BTK
n-propilTriMOS	TEOS	10:1	BTK

Hosil bo‘lgan zol-gel avval tekshirish uchun o‘lchamlari 2x10 sm bo‘lgan oddiy mikroskop shishalariga yotqizish kerak. Buning uchun mikroskop shishalari avval NaOH ning 0.1N eritmasida 1 kun davomida qoldirildi. Keyin shishalar avval etanolda bir necha marta yuvilib, keyin distillangan suvda yuvildi. Shishalar bir soat davomida quritildi.

Yuqoridagi reaksiyalardan hosil bo‘lgan zol-gel indikator aralashmalaridan avtomatik pipetkalarda kerakli miqdorda olinib, mikroskop shishasi ustiga yotqizildi. Qatlamlar yotqizilgandan so‘ng 1 soat davomida usti yopiq holda saqlandi. So‘ngra 12 soat davomida 70°C da quritildi. Shishalar tekshirish uchun 1 haftaga salqinroq joyda qoldirildi.

Tajribalar natijlariga ko‘ra kerakli xulosa chiqarilgandan so‘ng o‘lchami 1x5 sm bo‘lgan non-lyuminessent mikroskop oynalariga yotqizish yuqoridagidek ketma-ketlikda takrorlandi. Olingan zol-gel shishalarning xossalari gazli muhitda karbonat angidridning konsentratsiyasini aniqlash uchun ishlatildi.

Natijalar va ularning tahlili.

Tadqiqotlarimizda ORMOSIL qatlamning optik xossalarini o‘rganish ham rejalashtirilganligi uchun, ushbu ishda bromtimol ko‘kini turli qatlamlarga biriktirib ko‘rildi. Qo‘llanilgan indikator bromtimol ko‘ki (BTK), o‘ziga xos yutilish va lyuminessent spektriga ega. BTK uchun suvli eritmalarda pKa=7,3. Bunday qiymat optik pH va gaz sensorlar uchun juda mos keladi. BTK ning yutilish spektri xuddi luminessent chiqarish spektri kabi miqdoriy tahlil uchun qo‘llash imkonini beradi. Uning yutilish va luminessent chiqarish spektri 1-rasmda keltirilgan. Kislotali eritmada BTK to‘q qizil rangga ega bo‘lib, u TEOS tutgan zol-gel membranada ham rangini saqlab qoladi. BTK asosli muhitda ko‘k rangda bo‘lib, kuchsiz kislotali muhitda sariq rangga kiradi. Uning bunday katta sohada rang o‘zgarishi pH, NH_3, CO_2 va SO_2 uchun optik sensorlar tayyorlash imkonini berishi mumkin va bu sohadagi ishlar davom ettirilmoqda.

Ma’lumki, turli lyuminessent indikatorlar kabi BTK ning ham fotokimyoviy xossalari suvli eritmalarga qaraganda farq qiladi. Chunki hosil bo‘ladigan membranadagi bo‘shliqlarning tabiatiga qarab, indikator turli muhitga tushib qoladi. Bundan tashqari erituvchi sifatida olinayotgan metanol va

etanol turli haroratda qizdirilganda ham bo‘shliqlarda qoladi. Bu esa indikatorning ham yutilish, ham lyuminessent spektriga ta’sir ko‘rsatadi.

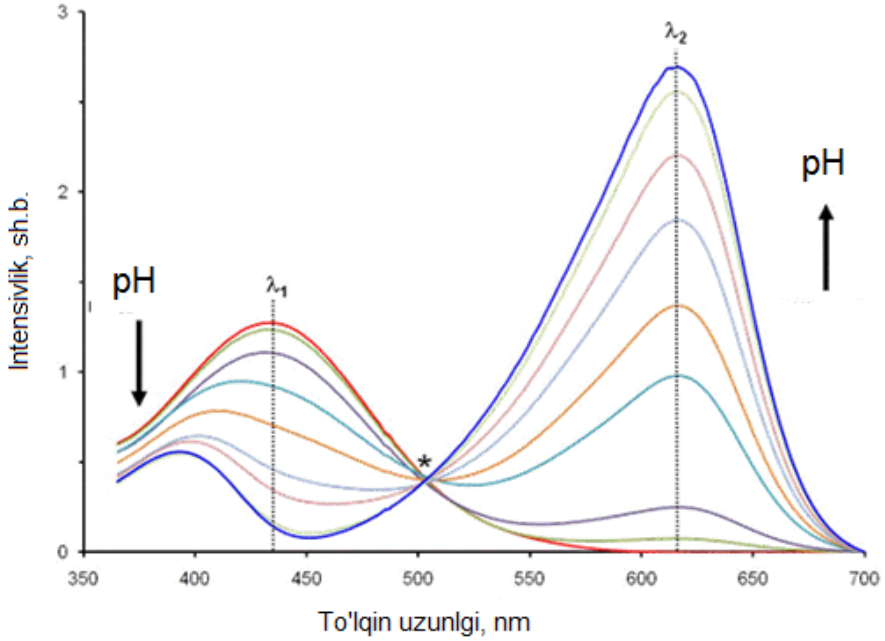
Biz tadqiqotlarimizning bu qismida faqatgina indikatorning qay darajada zol-gel qatlamga birikishini o‘rgandik. Zol-gel qatlamga biriktirilgan indikatorli shishalar 1 sutka davomida suv to‘ldirilgan petri idishiga solib qo‘yildi va uning deyyarli oqmasligi kuzatildi. Kuzatishlar indikator zol-gel membranaga yaxshi birikishini tasdiqladi.

TEOS prekursori zol-gel reaksiyasi davomida gidroliz va kondensatsiyaga uchraydi. Zol-gel jarayonini quyidagicha bosqichlarga bo‘lish mumkin: erish, gellanish, tayyor bo‘lish, qurish va nihoyat zichlashish. TEOS suvda etanol ishtirokida eritilganda va katalizator qo‘shilganda quyidagicha reaksiya amalga oshadi:

$$Si(OC_2H_5)_4 + 4H_2O = Si(OH)_4 + 4C_2H_5OH$$

$$nSi(OH)_4 = nSiO_2 + 2nH_2O$$

Reaksiya davomida gidroliz reaksiyasi natijasida silanol guruh Si-OH hosil bo‘ladi va u oxirida siloksan SiO_2 ga aylanadi. Turli parametrlar, masalan, temperatura, nisbiy namlik, pH, katalizator, erituvchi, prekusror molekulalari, va h.k.lar hosil bo‘layotgan material xossasiga ta’sir qiladi. Shuningdek uni saqlash sharoiti gel hosil bo‘lishini ta’minlaydi.



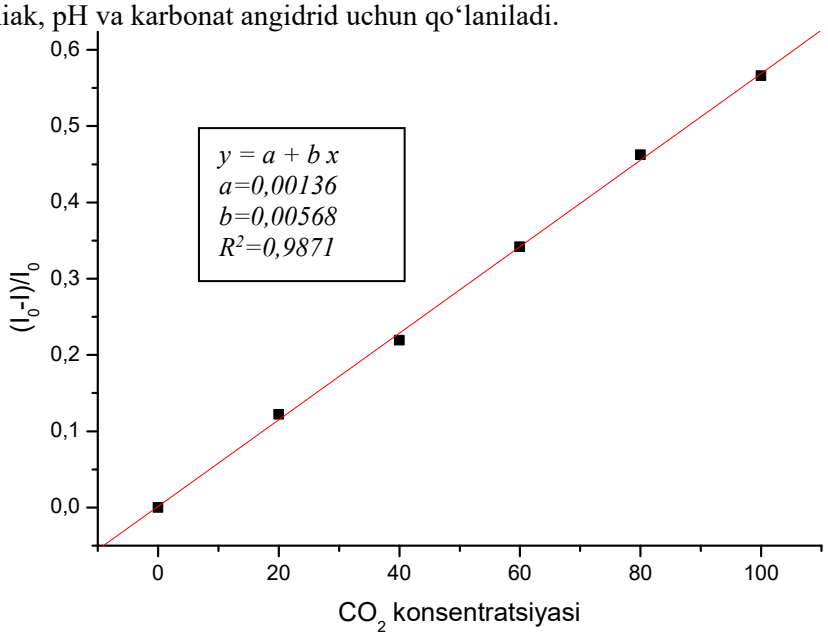
2-rasm. Bromtimol ko‘kining rN ga bog‘liq yutilish spektri.

Erituvchi tarkibi, pH, qutbliligi va qovushqoqlik zol-gel barqarorligi va dopant (biriktirilayotgan molekula)-matritsa ta’siri kabi xossalarga kuchli ta’sir qiladi. G‘ovakliklar o‘zaro erituvchi bilan to‘lgan kanalchalar orqali bog‘langan. G‘ovaklik va kanalchalar zol-gel jarayoning keyingi bosqichlarida ham o‘zgarishga uchrashi mumkin. Bu o‘zgarishlar ferment kabi dopant biomolekulalarning reaksion qobiliyatiga kuchli ta’sir qiladi. Zol-gel kimyoviy va biokimyoviy sensorlar ishlab chiqish uchun uzoq vaqtda chidamlilikni ta’minlash juda muhim hisoblanadi.

Zol-gel jarayoning so‘nggi bosqichida zol-gel hosil bo‘lishida erituvchi bug‘latib yuboriladi. Bu jarayon 3 ta davrga bo‘linishi mumkin. Birinchisi doimiy tezlik davri (constant rate period- CRP) deyiladi va va bunda bug‘lanish tezligi og‘zi ochiq idishdagi bilan bir xil bo‘ladi. Suyuqlik yuza sirtiga yaqin g‘ovakliklardan bug‘lanadi va kapillyar bosim ostida suyuqlikning qattiq faza ostiga oqishi oldi ilinadi. Natijada zanjir quyuqlikka tomon chekinadi. Bu davrda qisilish undan uchib ketgan suyuqlik hajmoga teng bo‘ladi. Yoriqlar paydo bo‘lishi mumkin bo‘lgan zanjir juda qotadi va kapillyar bosimga ergashadi. Natijada suyuqlik shishaning ichki qismiga oqishni boshlaydi. Kritik nuqtadan so‘ng bug‘lanish tezligi pasayadi va bu davr birinchi tezlik pasayish davri (first falling period – FRP1) deb ataladi. Yuzadagi g‘ovakliklar havo bilan to‘lgani bilan uning devorlari yupqa erituvhi bilan qoplangan bo‘ladi.

Bunda gelning siqilishi undan suyuqlik yo‘qolgandagiga qaraganda kamroq bo‘ladi va bu ular havo bilan to‘lganligidan kelib chiqadi. Oxirgi qurish davri ikkinchi tezlik pasayishi davri (FRP2) deb ataladi. Bu bosqichda g‘ovakliklardan suyuqlikning bug‘lanishi to‘xtaydi va bug‘lanish faqatgina gelm ichkarisida yuz beradi. Bu jarayon shisha ichiga suyuqlik diffuziyasi va undan bug‘lanish muvozanatga kelganda nihoyasiga yetadi. Bu bosqichda shishaning ichki qatlamlarida haliyam suv molekulalari bo‘ladi va u kolotimetrik o‘lchashlar uchun qo‘llaniladi.

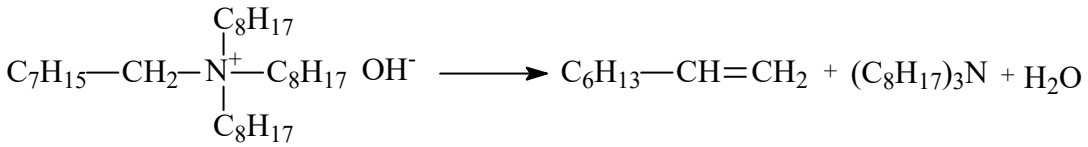
TEOS yoki TMOS kabi silikat alkoksidlarining qisman gidrolizi g‘ovaklilar yuzasida Si–OH bog‘larining saqlanib qolishiga sabab bo‘ladi. Bunday mavjud zol-gel ionlarni sezish uchun juda qo‘l keladi. Lekin silanol guruhlari pH indikatorlari xossasiga kuchli ta’sir ko‘rsatishi mumkin. Bu esa karbonat angidrid kabi analitga sezuvchanlikni yo‘qolishiga sabab bo‘lishi mumkin. MTEOS va ETEOS kabi ORMOSIL shishalarda reaktiv bo‘lmagan alkil guruhlari sirtni va g‘ovaklilar yuzasini qoplab olgan bo‘ladi va natijada matritsa ko‘proq gidrofob bo‘ladi. Bunday zol-gel membranalar kislorod, ammiak, pH va karbonat angidrid uchun qo‘laniladi.



3-rasm. BTK-TOAO$^+$@C3-TMOS-TEOS (3 qatlamli) sensorning karbonat angidrid konsentratsiyasi bilan $(I_0-I)/I_0$ bog‘liqlik grafigi.

Tayyorlangan sensorlarda qatlamlar soni ortishi (bizning tadqiqotlarimiz davomida 1, 2 va 3 qatlamli, chunki undan ko‘p qatlam qilinganda gomogenlik buziladi) bilan ularning sezgirligi oshadi, lekin shu bilan birgalikda ularning javob reaksiyasi vaqti ham ortadi. Buni gaz molekulasi bilan ta’sirlashayotgan indikator-ion jufti molekulalari ta’siri bilan izohlash mumkin.

BTK-ion jufti gibrid zol-gelga biriktirilganda uning xossalarini saqlab qolish bilan birgalikda boshqa polimer yoki silikatli gidrofil membranaga biriktirilganda yuzaga keladigan turli muammolar hal etiladi. Chunki ORMOSIL shisha tabiatan gomogen va keying qurish jarayonida ham ancha barqarorlikni namoyon qiladi. shunining uchun bunday material boshqa issiqlik ta’iri va boshqa ta’sirlarga chidamli. Bu sensorlar 6 oygacha karbonat angidrid gaziga nisbatan sezgirligini saqlab turdi. Sensorning shundan keyingi o‘z aktivligini yo‘qotishi ion-jufti bilan bog‘liq parchalanish reaksiyalari orqali tushuntiriladi. Bu reaksiya natijasida vaqt o‘tishi bilan temperatura va atrof-muhitdagi boshqa moddalar ta’sirida to‘rtlamchi ammoniy asosi parchalanadi. Bu parchalanishni quyidagicha tasvirlash mumkin:



Ushbu reaksiyaga Goffman yemirilishi (*Hoffmann degradation*) deyiladi va reaksiya natijasida sensor o‘z xususiyatini yo‘qotib boradi.

Xulosalar.

Tayyorlanadigan ORMOSIL qatlam amalda optik va katalitik maqsadlar uchun rejalashtiralayotganligi uchun ba'zi zol-gel reaksiyalari indikator ishtirokida amalga oshirildi. Bunday kompozitsion qatlamlarda indikator o'z fotokimyoviy xossalarini yaxshi saqlab qolishi aniqlandi. Tadqiqotlar biriktirilayotgan doantning fotokimyoviy xossalari nafaqat reaksiya sharoitiga, balki ORMOSILning tabiatiga va miqdoriga ham bog'likligini ko'rsatdi. Olib borilgan tadqiqotlar tayyorlangan ORMOSIL kompozitsion material kimyoviy sensorlar uchun yaroqliligini tasdiqladi. Tayyorlangan ORMOSIL kompozitsion qatlamga trli indikatorlar biriktirilib, gazli muhitda karbonat angidrid konsentratsyaisiini aniqlash uchun mos kelishi aniqlandi va sensorning xossalari o'rganildi.

Adabiyotlar

1. Intelligence Sensor Markets, Market Intelligence Research Company (MIRC), Mountain View, CA, 1988.
2. Нанотехнология в ближайшее десятилетие. Прогноз направления исследований. Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильса, П. Аливасатова. Пер. с англ. - М.: Мир, 2002.
3. Prasada Rao T., Kala R., Danirl S.// Anal. chim. acta, 2006, pp. 578 105-108.
4. Zhang Z., Seitz W.R., A carbon dioxide sensor based on fluorescence.// Anal. Chim. Acta; 1984,160, pp. 205-208.
5. Hench, L.L. & West, J.K. The sol-gel process.// Chemical Reviews, 1990, 90, pp. 33-72.
6. Kirkbir, F.; Murata H.; Mayers, D.; Chaudhari, S.R. & Sarkar, A. Drying and sintering of sol-gel derived large SiO_2 monoliths.// J. Sol-gel Sci. Technol., 1996, 6, pp. 203-217.
7. Susa, K.; Matsuyama, S.I.; Satoh, S. & Suganuma, T. New optical fibre fabrication method.// Electronic Letters, 1982, 18, pp. 499-500.
8. Keefer, K.D. In Silicon-based polymer science: A comprehensive resource, edited by J.M. Zeigler & F.W.G. Fearon. Advances in Chemistry Series No. 224, American Chemical Society, Washington DC, 1990, pp. 227-40.
9. Nogues, JL R., Moreshead, M.V. Porous gel silica, a matrix for optically active components // J. Non-Cryst. Solids.- 1990.- 121.- P. 136-142.
10. Avnir, D.; Levy, D. & Reisfeld, R. The nature of the silica cage as reflected by spectral changes and enhanced photostability of trapped rhodamine 6G. // J. Phys. Chem., 1984, 88, pp. 5956-5959.
11. Avnir, D.; Kaufman, V.R. & Reisfeld, R. Organic fluorescent dyes trapped in silica and silicatitania thin films by the sol-gel method. Photophysical, film and cage properties. // J. Non-Cryst. Solids, 1985, 74, pp. 395-406.
12. Kaufman, V.R. & Avnir, D. Structural changes along the sol/gel/xerogel/ transition in silica as probed by pyrene-excited state emission. // Langmuir, 1986, 2, pp. 717-722.
13. W.R.Seitz, Chemical sensors based on fibre-optics.// *Anal. Chem.* 1984, 56, pp. 16-34.
14. N.Opitz and D.W.Lübbers, Compact CO_2 gas analyser with favourable signal-to-noise ratio and resolution using special fluorescent sensors (optodes) illuminated by blue LED's.// *Adv. Exp. Med. Biol.*, 1983, 180 pp. 757-762.
15. Z.Zhujun and W.R.Seitz, A carbon dioxide sensor based on fluorescence.// *Anal. Chim. Acta*, 1984, 160, pp. 305-309.
16. J.A.Ferguson, B.G.Healey, K.S.Bronk, S.N.Barnard and D.R.Walt, Simultaneous monitoring of pH, CO_2 and O_2 using an optical imaging fibre.// *Anal. Chim. Acta*, 1997, 340, pp. 123-131.
17. O.S.Wolfbeis, L.J.Weis, M.J.P.Leiner and W.E.Ziegler, Fibre-optic fluorosensor for oxygen and carbon dioxide.// *Anal. Chem.* 1988, 60, pp. 2028-2030.
18. C.Munkholm, D.R.Walt and F.P.Milanovich, A fibre-optic sensor for CO_2 measurement. *Talanta*, 1988, 35, pp. 109-112.

А.М.Насимов, Х.Ш.Ташпулатов

ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОПТИЧЕСКОГО СЕНСОРА ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

В работе изучены аналитические характеристики оптического сенсора диоксида углерода в газовых средах. С этой целью с помощью зол-гель технологии получены различные сенсорные слои. Также изучены и обсуждены метрологические свойства основы создания сенсоров.

Ключевые слова: флуоресценция, золь-гель, оптические сенсоры, индикатор.

A.M.Nasimov, X.Sh.Tashpulatov

STUDY OF CHARACTERISTICS OF OPTICAL CARBON DIOXIDE SENSOR

In this work characteristics of carbon dioxide sensor were studied. For this sol-gel method was utilized to prepare sensor layers. Additionally charatcreistics of prepared sensor was discussed and metrology also studied. Based on obtained results future perspectives of sensor tehcnology is given.

Keywords: fluoressence, sol-gel, optical sensor, indicator.

УДК 631.875

ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ НАВОЗА КРУПНОГО РОГАТОГО СКОТА И ШЛАМОВЫХ ФОСФОРИТОВ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ

У.Ш.Темиров, А.М.Реймов, Ш.С.Намазов, Н.Х.Усанбаев

Институт общей и неорганической химии АН РУз,

Аннотация. Приготовлены компосты на основе отходов животноводческих ферм и фосфоритного шлама, являющегося отходом процесса обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов при широких диапазонах массовых соотношений Навоз: Фосфорит (от 100 : 3 до 100 : 67). Изучена кинетика превращения неусвояемых форм фосфора и кальция в усвояемую для растений форму в шламовом фосфорите. Было показано, что увеличение массовой доли фосфатного сырья по отношению к навозу приводит к увеличению в компостах содержания общей формы пятиокиси фосфора, но к снижению относительного содержания усвояемой формы P_2O_5 и CaO. Чем больше времени выдержки навознофосфоритных компостов, тем больше в них усвояемой для растений форм фосфора и кальция.

Ключевые слова: навоз крупного рогатого скота, шламовый фосфорит, компостирование, фосфор, кальций, органоминеральное удобрение.

В условиях интенсивного земледелия важнейшей задачей является воспроизводство плодородия почв и создание положительного, бездефицитного баланса питательных веществ, а также гумуса в почве. Успешное решение этой задачи зависит от систематического научно-обоснованного применения органических и минеральных удобрений в севообороте, хотя это в некоторых случаях ограничивается внесением только минеральных удобрений. Применение одних минеральных удобрений негативно действует на свойства почвы: снижается содержание гумуса, изменяется численность агрономически важных микроорганизмов, меняется направленность химических и биологических превращений, которые приводят к снижению плодородие почв.

В работе [1] показано, что при высоком содержании гумуса в почве, благодаря более благоприятным агрофизическим свойствам и улучшению условий развития растений отдача от минеральных удобрений возрастает в 1,5-2 раза. Поэтому при внесении минеральных удобрений необходимо учитывать запасы гумусовых веществ в почвах. Поддержание уровня гумусовых запасов в пахотной почве может быть осуществлено путем регулярного внесения органических и органоминеральных удобрений. В системе органических и органоминеральных удобрений важное место занимают вопросы компостирования отходов животноводческих ферм. Наукой и практикой давно доказаны высокие удобрительные свойства навоза крупного рогатого скота после его компостирования.

Наиболее ценный гумус в компостах из отходов животноводческих ферм образуется в условиях нейтральной среды, умеренного увлажнения и при создании оптимальных условий для активной жизнедеятельности микроорганизмов. Для создания оптимальных условий при

компостировании отходов животноводства добавляют минеральные удобрения, фосфоритную муку, известь и другие вещества, т.к. они необходимы для поддержания как pH среды, так и питательного элемента для жизнедеятельности микроорганизмов [2]. Эти добавки в готовых удобрениях находятся в усвояемой для растений форме.

Компостирование навоза совместно с фосфоритовой мукой является самым эффективным способом. Навознофосфоритные компосты позволяют наиболее эффективно использовать фосфоритовую муку, являющуюся более дешевым удобрением по сравнению с суперфосфатом. Следует отметить, что при компостировании навоза с фосфоритным сырьём повышается скорость гумификации органического вещества навоза, сокращаются потери из него азота, к тому же фосфор фосфатного сырья переходит из неусвояемой в усвояемую форму за счет его взаимодействия гуминовыми кислотами навоза [3].

В Узбекистане действуют три акционерных общества: «Аммофос-Максам», «Самаркандкимё» и «Кокандский суперфосфатный завод», производящие фосфорсодержащие удобрения, ассортимент которых состоит из аммофоса, супрефоса, PS-Агро, нитрокальцийфосфата, простого и обогащенного суперфосфата. Эти предприятия фосфатным сырьем – мытым обожженым фосфоконцентратом (26% P_2O_5) обеспечивает Кызылкумский фосфоритовый комбинат. Для этого комбинат с участием немецкой фирмы «Engineering Dobersek GmbH» осуществил многостадийное обогащение зернистых фосфоритов Кызылкумского месторождения: дробление, сухое обогащение с получением рядовой фосфоритовой муки, отмывку фосфоритовой муки от хлора, сушку и обжиг для удаления CO_2. Комбинат ежегодно выпускает 716 тыс. т (или 186,16 тыс. т P_2O_5) мытого обожженного фосфоконцентрата. При этом объём добываемой сырой фосфоритной руды составляет 1 млн. 650 тыс. т (или 287,1 тыс. т P_2O_5) со средним содержанием 17,4% P_2O_5.

Все эти цифры говорят о том, что при термическом обогащении происходят большие потери фосфора. Так как валовый выход P_2O_5 в фосфоконцентрат составляет всего ~65% от исходного сырья. Дело в том, что на стадиях обогащения: дробление, грохочение, отмывка фосфоритовой муки от хлора и обжиг образуются хвосты (отходы) обогащения. Так при сухой сортировке руды выводятся из процесса обогащения забалансовая руда, так называемая минерализованная масса (12-14% P_2O_5). А при промывке фосфоритовой муки от хлора образуется шламовый фосфорит (8-12% P_2O_5), что также выбрасывается в отвал. А на стадии обжига отмытой фосфоритовой муки выделяется пылевидная фракция (18-20% P_2O_5). В общем случае с ними теряется 100,94 тыс. т P_2O_5.

В условиях острейшего дефицита фосфатного сырья их желательно вовлечь в производство удобрений, причем дешевых фосфатно-гумусовых удобрений – навознофосфоритных компостов. Возникает необходимость разработать методы приготовления компоста на основе навоза крупного рогатого скота с некондиционными фосфоритами. При внедрении такой технологии будут разрешены в определенной степени дефицит как фосфорных, так и органических удобрений.

Исходя из этого, нами проведены лабораторные опыты по компостированию навоза с шламовым фосфоритом состава (вес. %): 7,75 P_2O_5; 41,03 CaO; 2,59 Al_2O_3; 1,58 Fe_2O_3; 0,15 MgO; 21,63 CO_2; CaO : P_2O_5 = 5,29. Его дисперсность характеризуется следующим образом: класс (+1 мм) – 0,7%; (-1+0,63 мм) – 3,2%; (-0,63+0,4 мм) – 11,5%; (+0,4+0,315 мм) – 12,7%; (-0,315+0,2 мм) – 47,7%; (-0,2+0,16 мм) – 10,7%; (-0,16+0,1 мм) – 10,3%; (-0,1+0,05 мм) – 2,3%; (-0,05 мм) – 0,9%. Состав навоза крупного рогатого скота (вес. %): влага - 73,21; зола - 4,32; органические вещества - 22,56; гуминовые кислоты - 2,58; фульвокислоты - 2,67; водорастворимые органические вещества - 2,52; шелоченерастворимая органика - 14,79; P_2O_5 – 0,18; N – 0,43; K_2O – 0,58; CaO - 0,4. Навознофосфоритные компосты приготовили при массовых соотношениях навоз : фосфорит = 100 : 3; 100 : 4; 100 : 8; 100 : 14; 100 : 19; 100 : 27; 100 : 36; 100 : 50 и 100 : 67. В приготовленную смесь добавляли определенное количество воды до содержания влаги 70%. Мы исходили из того, что смесь находилась во влажном состоянии, но не жидкотекучем. Затем смесь тщательно перемешивали и помещали в полиэтиленую банку емкостью 0,5 л. В приготовленных навознофосфоритных компостах, чтобы условие было близко к естественному условию поверхность компоста насыпали тонким слоем почвой. Затем банки помещали в термостат и выдерживали при 25°С. Для химического анализа, пробы

отбирали через 15; 30; 45; 60; 75 и 90 суток. Из отобранных проб определяли содержание $P_2O_{5общ.}$, $P_2O_{5усв.}$, $CaO_{общ.}$ и $CaO_{усв.}$ по методикам [4]. Усвояемую форму P_2O_5 определяли по растворимости как в 2 %-ной лимонной кислоте, так и в 0,2 М растворе трилона Б. Усвояемую форму CaO – только по лимонной кислоте. Зольность определяли по ГОСТ 26714-85, влажность по ГОСТ 26712-85, а органику по ГОСТ 27980-80. Водорастворимую фракцию извлекли из продуктов выдержки водой путем их нагревания на водяной бане в течение часа. Гуминовые кислоты выделяли обработкой продуктов 0,1 н раствором щелочи с последующим подкислением раствора минеральной кислотой [5]. Твердая фаза после отделения из него щелочерастворимых органических веществ содержит остаточную органику. Его тщательно промывали дистиллированной водой, затем высушивали до постоянного веса и определяли содержание органических веществ. Разница между количествами щелочерастворимых органических веществ и гуминовых кислот дает нам содержание фульвокислот в компосте. Результаты экспериментов приведены на рисунках 1, 2 и в таблицах 1-4.

Из них видно, что увеличение массовой доли фосфатного сырья (ФС) по отношению к навозу приводит в навознофосфоритных компостах к увеличению содержания общей формы пятиокиси фосфора, но к снижению относительной усвояемой формы P_2O_5. Так, при массовом соотношении навоз : ФС = 100 : 3 и трёх месячной выдержке в навознофосфоритном компосте мы имеем: относительное содержание $P_2O_{5усв.}$ по трилону Б и лимонной кислоте составляет соответственно 81,58 и 71,05%, при 100 : 19 – 66,96 и 54,46%, при 100 : 36 – 58,57 и 47,50%, а при 100 : 67 – 53,62 и 42,03% (рис. 1 и 2). Основным показателем, влияющим на усвояемые формы P_2O_5 в навознофосфоритных компостах является продолжительность выдержки компостирования.

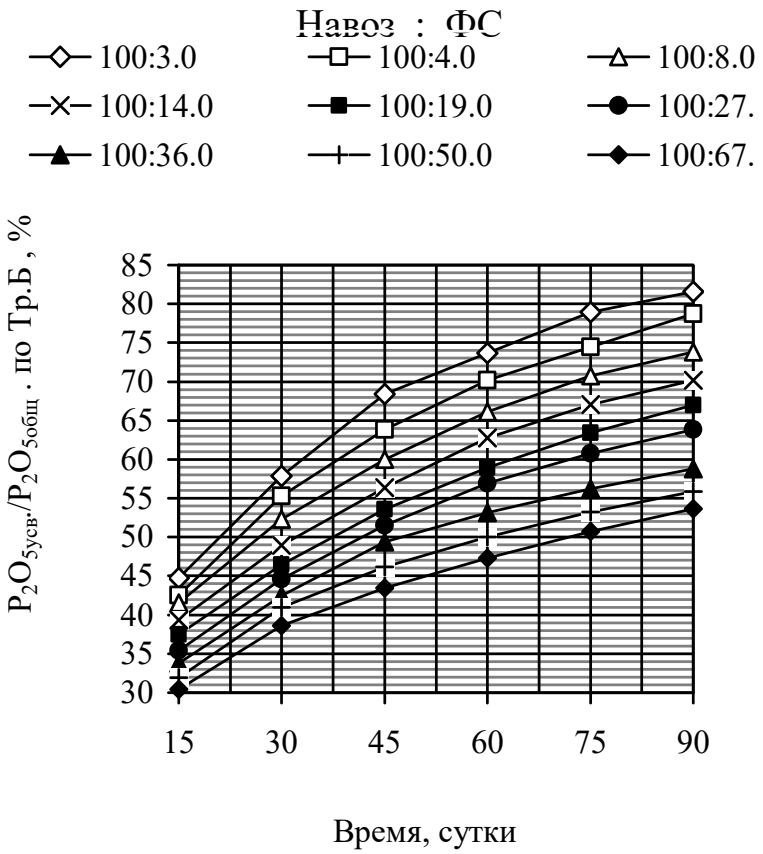


Рис. 1. Зависимость изменения усвояемой формы P_2O_5 по трилону Б от времени выдержки компостирования.

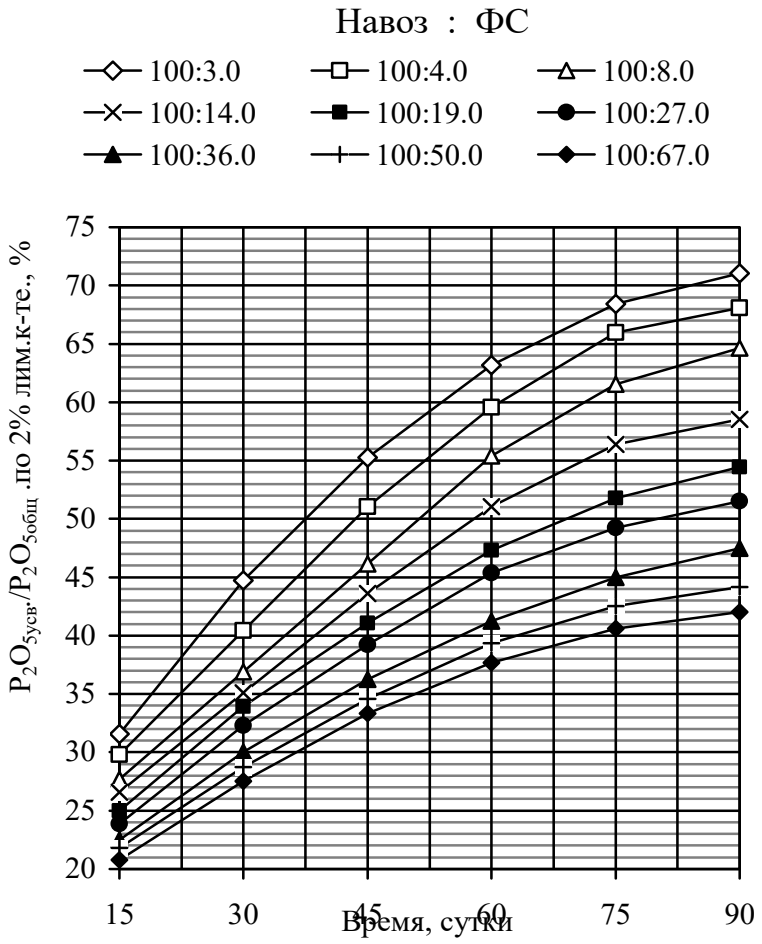


Рис. 2. Зависимость изменения усвояемой формы P_2O_5 по лимонной кислоте от времени выдержки компостирования.

Таблица 1.

Изменение усвояемой формы фосфора в компостах в зависимости от времени выдержки.

Массовое соотношение навоза к фосфориту	$P_2O_{5общ.}$, %	$P_2O_{5усв.}$ (%) в образцах компостов, выдержанных в течение, сутки											
		15		30		45		60		75		90	
		по тр.Б	по 2% лим. к-те.	по тр.Б	по 2% лим. к-те.	по тр.Б	по 2% лим. к-те.	по тр.Б	по 2% лим. к-те.	по тр.Б	по 2% лим. к-те.	по тр.Б	по 2% лим. к-те.
100 : 3	0,38	0,17	0,12	0,22	0,17	0,26	0,21	0,28	0,24	0,30	0,26	0,31	0,27
100 : 4	0,47	0,2	0,14	0,26	0,19	0,30	0,24	0,33	0,28	0,35	0,31	0,37	0,32
100 : 8	0,65	0,27	0,18	0,34	0,24	0,39	0,30	0,43	0,36	0,46	0,40	0,48	0,42
100 : 14	0,94	0,37	0,25	0,46	0,33	0,53	0,41	0,59	0,48	0,63	0,53	0,66	0,55
100 : 19	1,12	0,42	0,28	0,52	0,38	0,60	0,46	0,66	0,53	0,71	0,58	0,75	0,61
100 : 27	1,30	0,46	0,31	0,58	0,42	0,67	0,51	0,74	0,59	0,79	0,64	0,83	0,67
100 : 36	1,60	0,54	0,36	0,69	0,48	0,79	0,58	0,85	0,66	0,90	0,72	0,94	0,76
100 : 50	1,88	0,6	0,41	0,77	0,54	0,87	0,65	0,94	0,74	1,00	0,80	1,05	0,83
100 : 67	2,07	0,63	0,43	0,80	0,57	0,90	0,69	0,98	0,78	1,05	0,84	1,11	0,87

Таблица 2.

Изменение усвояемой формы фосфора в компостах в зависимости от времени выдержки (в пересчете на сухую массу).

Массовое соотношение навоза к фосфориту	$P_2O_{5общ}$ %	$P_2O_{5усв.}$ (%) в образцах компостов, выдержанных в течение, сутки											
		15		**30**		**45**		**60**		**75**		**90**	
		по тр.Б	по 2% лим. к-те.	по тр.Б	по 2% лим. к-те.	по тр.Б	по 2% лим. к-те.	по тр.Б	по 2% лим. к-те.	по тр.Б	по 2% лим. к-те.	По тр.Б	по 2% лим. к-те.
100 : 3	1,32	0,59	0,42	0,77	0,59	0,90	0,73	0,97	0,84	1,04	0,90	1,08	0,94
100 : 4	1,63	0,69	0,49	0,90	0,66	1,04	0,83	1,14	0,97	1,21	1,07	1,28	1,11
100 : 8	2,22	0,92	0,61	1,16	0,82	1,33	1,02	1,47	1,23	1,57	1,37	1,64	1,43
100 : 14	3,09	1,21	0,82	1,51	1,08	1,74	1,35	1,94	1,58	2,07	1,74	2,17	1,81
100 : 19	3,65	1,37	0,91	1,70	1,24	1,96	1,50	2,15	1,73	2,31	1,89	2,45	1,99
100 : 27	4,18	1,48	1,00	1,87	1,35	2,16	1,64	2,38	1,90	2,54	2,06	2,67	2,16
100 : 36	4,74	1,60	1,07	2,05	1,42	2,34	1,72	2,52	1,96	2,67	2,13	2,79	2,25
100 : 50	5,28	1,69	1,15	2,16	1,52	2,45	1,83	2,64	2,08	2,81	2,25	2,95	2,33
100 : 67	5,72	1,74	1,19	2,21	1,58	2,49	1,91	2,71	2,16	2,90	2,32	3,07	2,41

Таблица 3.

Изменение усвояемой формы кальция в компостах в зависимости от времени выдержки.

Массовое соотношение навоза к фосфориту	$CaO_{общ}$ %	$CaO_{усв.}$ по 2% лим. к-те (%) в образцах компостов, выдержанных в течение, сутки						$CaO_{усв.}$ / $CaO_{общ.}$ по лимонной кислоте, %					
		15	**30**	**45**	**60**	**75**	**90**	**15**	**30**	**45**	**60**	**75**	**90**
100 : 3	1,45	1,06	1,13	1,2	1,25	1,29	1,32	73,10	77,93	82,76	86,21	88,97	91,03
100 : 4	1,96	1,41	1,5	1,59	1,66	1,71	1,75	71,94	76,53	81,12	84,69	87,24	89,29
100 : 8	2,99	2,09	2,24	2,37	2,48	2,57	2,62	69,90	74,92	79,26	82,94	85,95	87,63
100 : 14	4,54	3,11	3,35	3,54	3,69	3,82	3,89	68,50	73,79	77,97	81,28	84,14	85,68
100 : 19	5,56	3,75	4	4,19	4,37	4,52	4,64	67,45	71,94	75,36	78,60	81,29	83,45
100 : 27	6,59	4,37	4,67	4,87	5,05	5,2	5,32	66,31	70,86	73,90	76,63	78,91	80,73
100 : 36	8,16	5,31	5,69	5,94	6,15	6,32	6,47	65,07	69,73	72,79	75,37	77,45	79,29
100 : 50	9,71	6,18	6,61	6,94	7,22	7,45	7,57	63,65	68,07	71,47	74,36	76,73	77,96
100 : 67	10,74	6,64	7,17	7,59	7,89	8,14	8,29	61,82	66,76	70,67	73,46	75,79	77,19

Таблица 4.

Изменение усвояемой формы кальция в компостах в зависимости от времени выдержки (в пересчете на сухую массу)

Массовое соотношение навоза к фосфориту	$CaO_{общ.}$, %	$CaO_{усв.}$ по 2% лим. к-те. (%) в образцах компостов, выдержанных в течение, сутки						$CaO_{усв.}$ / $CaO_{общ.}$ по лимонной кислоте, %					
		15	30	45	60	75	90	15	30	45	60	75	90
100 : 3	5,05	3,69	3,94	4,18	4,35	4,49	4,60	72,35	77,29	81,72	85,85	88,59	90,62
100 : 4	6,79	4,88	5,20	5,51	5,75	5,92	6,06	71,64	76,76	80,98	84,16	87,31	89,24
100 : 8	10,20	7,13	7,64	8,08	8,46	8,77	8,94	70,46	75,46	79,85	83,88	86,93	87,86
100 : 14	14,90	10,21	10,99	11,62	12,11	12,54	12,77	69,37	74,76	78,75	81,46	84,23	85,65
100 : 19	18,13	12,23	13,04	13,66	14,25	14,74	15,13	67,86	71,96	75,02	78,34	81,13	83,46
100 : 27	21,20	14,06	15,02	15,67	16,25	16,73	17,11	66,24	70,87	73,34	76,68	78,97	80,79
100 : 36	24,19	15,74	16,87	17,61	18,23	18,74	19,18	65,12	69,74	72,76	75,12	77,27	79,29
100 : 50	27,29	17,37	18,58	19,50	20,29	20,94	21,28	63,64	68,84	71,46	74,43	76,72	78,02
100 : 67	29,70	18,36	19,83	20,99	21,82	22,51	22,93	61,86	66,79	70,67	73,49	75,73	77,16

Например, если при массовом соотношении навоз : ФС = 100 : 14 через пятнадцать дней компостирования относительное содержание усвояемых форм P_2O_5 по трилону Б и лимонной кислоте составляет 39,36 и 26,60%, то после 30-дневной выдержки эти показатели равны 48,94 и 35,11%, после 60-дневной выдержки 62,77 и 51,06%, а после 90-дневной выдержки уже 70,21 и 58,51%. То есть чем больше выдерживаются навознофосфоритные компосты, тем больше в них степени перехода фосфора из неусвояемой для растений формы в усвояемую. Аналогичная картина наблюдается по содержанию усвояемой формы CaO при изменении массовой доли фосфорита к навозу и времени выдержки навознофосфоритных компостов (табл. 3 и 4).

При изучаемых соотношениях навоз : ФС после 3-х месячной выдержки получены фосфоритные компосты, характеризующимися следующими показателями (вес. %): влага – 63,84-71,26; зола – 9,62-30,39; органические вещества – 5,77-19,12; гуминовые кислоты – 1,45-3,48; фульвокислоты – 1,64-3,93; водорастворимые органические вещества – 1,32-3,13; шелоченерастворимая органика – 1,36-8,58; $P_2O_{5общ.}$ – 0,38-2,07; $P_2O_{5усв.}$ по трилону Б – 0,31-1,11; $P_2O_{5усв.}$ по лимонной кислоте – 0,27-0,87; $CaO_{усв.}$ – 1,37-8,27. Если, взять эти показатели в пересчете на сухую массу, то содержание питательных компонентов повышаются в 2,5-4,0 раза (табл. 2 и 4). Значит сушка влажных навознофосфоритных компостов позволяет получить более концентрированные органоминеральные удобрения.

Таким образом, полученные результаты показывают, что путем совместного компостирования навоза крупного рогатого скота и шламового фосфорита – отхода обогащения карбонатных фосфоритов Центральных Кызылкумов можно получить высокоэффективные органоминеральные удобрения с высоким содержанием комплекс питательных элементов. При этом, как правило, фосфор шламого фосфорита переходит в подвижные и усвояемые для растений соединения, в результате взаимодействия фосфоритного шлама с гуминовыми веществами навоза, которые образуются благодаря деятельности микроорганизмов. При применении данного удобрения в сельском хозяйстве намного снижается применение традиционных дефицитных фосфорных удобрений.

Литературы

1. Жуков А.И. Состояние баланса гумуса в почвах СССР и потребность в органических удобрениях // Труды Всес. НИИ сельскохозяйственной микробиологии. – Л., Том 58, 1988, с. 12-20.
2. MC Manna, A. Subra Rao, Asha Sahu and UB Singh. Compost Handbook: research-production-application. 2012. P.132.
3. Мамченко И.П. Компосты, их приготовление и применение – Л.: Сельхозиздат, 1962.
4. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М.М.Винник, Л.М.Ербанова, П.М.Зайцев и др.-М.: Химия.-1975.-218с.
5. Драгунов С.С. Методы анализа гуминовых удобрений // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. – Харьков: Изд-во Харьк.гос.ун-та, 1957. - 55с.

U.Sh.Temirov, A.M.Reymov, Sh.S.Namazov, N.H.Usanbaev

QORAMOL GO'NGI VA MARKAZIY QIZILQUM SHLAMLI FOSFORITLARI ASOSIDA ORGANOMINERAL O'G'ITLAR

Chorvachilik fermalari va Markaziy Qizilqum fosforitlari chiqindilari asosida Go'ng : Fosforit keng og'irlik nisbatlarida (100 : 3 dan 100 : 67) kompostlar tayyorlangan. Shlamli fosforitda o'simlik o'zlashtira olmaydigan fosfor va kalsiy shakllarining o'zlashuvchan shakllarga o'tish tezligi o'rganilgan. Fosfat xomashyosi ulushining go'ngga nisbatan ortishi kompostlarda umumiy shakldagi fosfor besh oksidi miqdorining ortishiga, ammo R_2O_5 va SaO

U.Sh.Temirov, A.M.Reymov, Sh.S.Namazov, N.X.Usanbaev

ORGANIC-MINERAL FERTILIZER BASED ON MANURE AND SLIME PHOSPHORITE FROM CENTRAL KYZYL KUM

The compost based on waste of livestock farm and slime phosphorite have been prepared which are waste of enrichment process from Central Kyzyl kum combine at wide weight ratio Manure:Phosphorite (100 : 3 to 100 : 67). The kinetic transformation of unacceptable of phosphorus and calcium form into acceptable for plant form in the slime phosphorite has studied. It has been

o'zlashuvchan shakllarining nisbiy miqdorini kamayishiga olib kelishi ko'rsatilgan. Go'ng fosforitli kompostlarning saqlash vaqti ortishi bilan, ulardagi R_2O_5 va SaO o'zlashuvchan shakllari ko'payishi aniqlangan.

Kalit so'zlar: yirik qoramol go'ngi, shlamli fosforit, kompostlash, fosfor, kalsiy, organomineral o'g'it.

shown that the increase of fraction mass of the phosphate raw to manure leads to increase of total phosphorus of pentooxide, but reduce relative content of acceptable form of P_2O_5 и CaO.

Keywords: manure, slime phosphorite, slime phosphorite, compost process, phosphorus, calcium, organic-mineral fertilizer.

UDK: 547. 25. 057:665.652.72:541.124

METANDAN ETILEN SINTEZI REAKTORINI MODELLASHTIRISH VA MAQBULLASHTIRISH

N.I.Fayzullayev
Samarqand davlat universiteti
E-mail: fayzullayev72@inbox.ru

Annotatsiya. Ishda metanni katalitik oksikondensatlab etilen olish jarayoni ko'rsatkichlariga massa ko'chirish (tashish) koeffisiyentining va boshqa omillarning ta'sirini o'rganish natijasida metanni oksikondensatlab etilen olish reaktori ishlashining asosiy ko'rsatkichlari aniqlandi. Metanni oksikondensatlash jarayoni asosiy ko'rsatkichlarining haroratga, katalizator zarrachalari o'lchamiga va gaz oqimi tezligiga bog'liqligi o'rganildi. Reaktorning konstruksion xarakteristikalari aniqlandi.

Kalit so'zlar: metan, etelen, katalizator, adiabatik qizdirish, reaktor.

Kirish

Mamlakatimizda tabiiy gazning aniqlangan zahiralari deyarli 2 trillion m^3, neft 350 million tonnani tashkil etadi. Ayni vaqtda O'zbekistondagi neft zahiralarining qazib olinganlik darajasi 31-32% ni tashkil etadi. Jahon miqyosida 1,5-2,0% gina metan kimyoviy qayta ishlanmoqda. Bu esa tabiiy gaz tarkibidagi metan asosida qimmatli mahsulotlar ishlab chiqarish salmog'ini oshirish va xalq xo'jaligi uchun zarur bo'lgan moddalar sintezi bo'yicha tadqiqotlarni kengaytirish vazifasini qo'ymoqda. Tabiiy gazni qayta ishlashning yagona va istiqbolli yo'li uni oksikondensatlash reaksiyasi bo'lib, jarayon bir bosqichda va normal atmosfera bosimida boradi.

Metanni oksikondensatlash reaksiyasi ochilganiga 30 yildan oshdi, ammo hanuzgacha yuqori faollik va unumdorlikka ega bo'lgan barqaror katalizator yaratilmaganligi sababli bu reaksiya sanoatga joriy etilgan emas. Shuning uchun maqsadli mahsulotlarni maksimal unum bilan olish maqsadida yuqori unumdorlikka ega bo'lgan katalizatorlar yaratish va qurilmalarning ishchi parametrlarini maqbullashtirish dolzarbdir [1-5]. Material va issiqlik-energetik resurslarni tejash hozirgi zamon texnikasining muhim vazifalaridan biridir. Energiyatejamkor texnologiyalarning rivojlanishi kimyoviy texnologiya va ilmiy-texnik progressning asosiy (bosh) yo'nalishlaridan biridir. Ko'pgina kimyoviy ishlab chiqarishlarda energiya sarfi yo'qotishlar (isrofgarchiliklar)ning asosiy qismini tashkil etadi. Bundan tashqari bir vaqtning o'zida issiqlik resurslari (neft, toshko'mir, tabiiy gazlar) - qator kimyoviy sintez mahsulotlarini olishda ham xom-ashyo, ham energiya manbai sifatida kompleks ishlatishni ta'minlovchi texnologiyalar yaratish zarur.

Natijalar va ularning muhokamasi

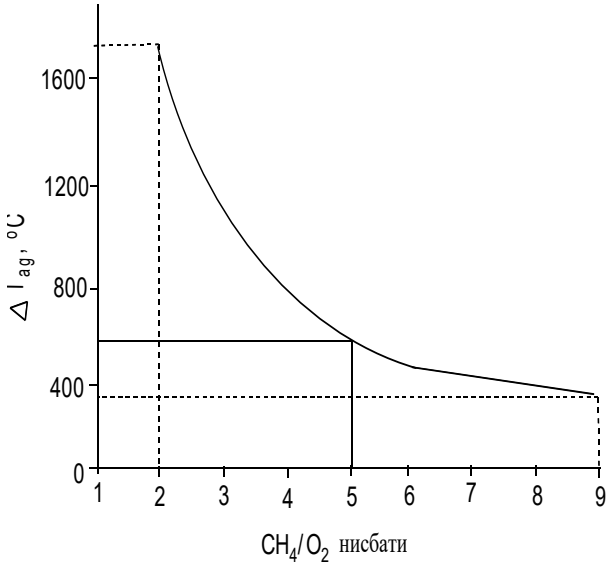
Har qanday geterogen jarayonlarda gazlar aralashmasini adiabatik qizdirish kattaligi reaktorning muhim xarakteristikasidir. Katalizator qatlami issiqlik balansi asosida metan:kislorod nisbatlarining turli qiymatlari uchun gazlar aralashmasini adiabatik qizdirish quyidagi tenglama asosida hisoblandi:

$$W_{kirish}\Sigma\left(C_{\mathrm{i}\,kirish}\cdot \mathrm{H}_{\mathrm{i}}^{\mathrm{T_{катлам}}}\right)-\mathrm{W}_{\mathrm{chiqish}}\Sigma\left(C_{\mathrm{i}\ chiqish}\cdot \mathrm{H}_{\mathrm{i}}^{\mathrm{T_{катлам}}}\right)=\mathrm{W}_{\mathrm{kirish}}\cdot\int_{T_g^0}^{T_{катлам}}\Sigma\left(C_{\mathrm{i\,kirish}}\cdot C_{p,\mathrm{i}}^{T}\right)dT$$

bunda T_g^0 -reaktorga kirishda gazning harorati; T_{qatlam} -katalizator qatlamida gazning harorati; $\mathrm{H}_{\mathrm{i}}^{\mathrm{T_{qatlam}}}$ - katalizator qatlami haroratida i-komponentning entalpiyasi; $C_{\mathrm{p,i}}^{\mathrm{T}}$ -reaktorga kirishdagi gaz haroratida i-komponentning issiqlik sig'imi; $\mathrm{W}_{\mathrm{kirish}}$-reaktorga kirishda gazning sarfi; $\mathrm{W}_{\mathrm{chiqish}}$-reaktordan chiqishda

gazning sarfi; $C_{i\ kirish}$-reaktorga kirishda gazning konsentrasiyasi; $C_{i\ chiqish}$-reaktordan chiqishda gazning konsentrasiyasi. Natijalar quyidagi 1-rasmda ko‘rsatilgan.

1-rasmdan ko‘rinib turibdiki, metanning miqdori ortishi bilan adiabatik qizdirish pasayadi. Masalan, etilenga nisbatan selektivlik metan:kislorod=2:1 bo‘lgan maqbul sharoitda adiabatik qizdirish 1690^0C ni tashkil etadi. Metan:kislorod nisbati 5 ga teng bo‘lgan sharoitda adiabatik qizdirish 575^0C ni tashkil etadi. Dastlabki gazlar aralashmasida metanning miqdori 90% bo‘lganda adiabatik qizdirish 325^0C gacha kamayadi.



1-rasm. P=0,1 MPa da dastlabki gazda CH_4:O_2 nisbatlari bilan adiabatik qizdirish orasidagi bog‘liqlik.

Issiqlik portlash nazariyasiga muvofiq naysimon reaktorning issiqlikli rejimini statsionar saqlash uchun Semenov kriteriysi bilan aniqlanadigan qatlam va issiqlik tashuvchi haroratlari orasidagi farq kritik haroratdan oshmasligi kerak. Shunga muvofiq mos hisoblashlar o‘tkazildi. Semenov kriteriysini aniqlash tenglamasi quyidagi ko‘rinishga ega:

$$a = \frac{2h_{ef}}{R_i \cdot \alpha \cdot k(T_x) \cdot C_{p,g}}$$

bunda α -o‘lchamsiz adiabatik qizdirish; $k(T_x)$ -xladoagent haroratida reak-siya tezlik konstantasi, R_i -nayning ichki radiusi; $C_{p,g}$ -gazlar aralashmasining issiqlik sig‘imi; h_{ef} -qatlamdan nayning devorigacha issiqlik uzatish effektiv koeffisiyenti.

Qatlamdan nay devorigacha issiqlik uzatish effektiv koeffisiyenti h_{ef} -empirik nisbat asosida hisoblandi:

$$h_{ef} = \frac{h}{1 + B_i / 3{,}07}$$

bunda B_i -Bio soni, $Bi = hR_i / \lambda_r$; $\lambda_r = \lambda_S + \lambda_c$ -qatlamning radial issiqlik o‘tkazuvchanligi; λ_S -qattiq fazaning issiqlik o‘tkazuvchanligi (odatda $\lambda_S \approx 10\lambda_g$); λ_g -gazning issiqlik o‘tkazuvchanligi; λ_c -gaz fazaning konvektiv issiqlik o‘tkazuvchanligi,

$$\lambda_C = \frac{0{,}09 \operatorname{Re} \Pr \lambda_g}{1 + 10(d_p / d_t)};$$

d_t -nayning ichki diametri; d_p -katalizator zarrachasining diametri; h -qatlamdan nay devorigacha issiqlik uzatish koeffisiyenti; $h = \frac{\lambda_k \cdot Nu}{d_p}$; Nu -Nusselt soni,

$Nu = 0{,}67\lambda_s / \lambda_g + 0{,}09\,\mathrm{Re}^{0,8} \cdot P_r^{0,33}$; Re-Reynolds soni, $\mathrm{Re} = U\rho_g \cdot d_p / \mu_g$; U-erkin kesimda gazning tezligi, $U = u_{pm/\vartheta} /(1-\varepsilon)$; $u_{p.m\upsilon}$-real sharoitda qatlamda gazning tezligi; $\varepsilon = 0{,}4 - 0{,}5$; ρ_g, μ_g-gazning zichligi va dinamik qovushqoqligi; P_r-Prandtl soni, $P_r = C_{p,g}\mu_g / \lambda_g$. O‘lchamsiz adiabatik qizdirish quyidagi tenglama bo‘yicha aniqlandi:

$$\alpha = \frac{Q \cdot C_H}{C_{p,g} \cdot bT_x}$$

bunda Q-reaksiyaning issiqlik effekti, C_H-kislorodning dastlabki konsentrasiyasi; b-o‘lchamsiz kattalik, $b = RT_x / E$; T_x-xladoagent harorati.

Semenov kriteriysining kritik qiymatini metanni oksikondensatlash reaksiyasi uchun quyidagi formula bilan baholash mumkin: $\alpha_{kp} = e \cdot (1-p)$

bunda $p = \left(\dfrac{4n + 27b - \Theta_0}{\alpha}\right)^{2/3}$; n-reaksiya tartibi $(n = 1)$; Θ_0-chiqishda gazning o‘lchamsiz harorati; $\Theta_0 = -\Delta T_H /(b \cdot T_x)$; $\Delta T_H = T_H - T_x$; T_H-reaktorga kirishda gazning harorati.

Shundan kelib chiqqan holda, gazlar aralashmasini qizdirishda asosiy ulush metanning chuqur oksidlanish reaksiyasiga to‘g‘ri keladi. Semenov kriteriysining qiymatini topish uchun $CH_4 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ reaksiyasining kinetik va termodinamik parametrlari qabul qilindi: $E/R = 30000K$, $k^* = 9{,}67 \cdot 10^{12}$, $Q = 34{,}8 \cdot 10^3$ kj/nm^3. Bosim $P = 0{,}1 - 0{,}15$ MPa va reaktorga kirishda gazning harorati 800^{0}C, CH_4:O_2 nisbati 5 ga teng bo‘lganda dastlabki gazlar aralashmasining xossalari quyidagi 1-jadvalda keltirilgan.

Jadval 1

Gaz aralashmasining xossalari.

Parametr	Qiymati
C_{pg}, kJ/nm^3·K	1,63
μ_g, Pa·s	3,38·10^{-5}
ρ_g, kg/m^3	0,292
λ_g ,J/s·m·K	0,159

Naysimon reaktorlarni hisoblash uchun gaz oqimining tezligini bitta nay uchun 0,5m/s va katalizator zarrachasining diametrini $d_\rho = 3{,}0$ mm deb qabul qilamiz.

600-800^{0}C oraliqda xladoagent haroratlari uchun turli diametrli naylar hisoblashlari natijalari quyidagi 2-jadvalda keltirilgan.

Jadval 2

Semenov kriteriysi (real va kritik) bilan xladoagent harorati o‘rtasidagi bog‘liqlik.

Parametrlar	Qiymati		
T_x, ^{0}C	600	700	800
b	0,0293	0,0325	0,0361
α	143,2	115,4	94,8
$k(T_x), c^{-1}$	0,014	0,42	7,1
Θ_0	-11,2	-6,1	-2,5
R	0,23	0,21	0,18
α_{kp}	0,74ye=2,07	0,77ye=2,10	0,81ye=2,15
$\alpha(d_t = 10\,\mathrm{mm})$	36,9	1,05	0,08
$\alpha(d_t = 30\,\mathrm{mm})$	8,1	0,28	0,015

Jadvaldan ko‘rinib turibdiki, hozirgi vaqtda naysimon reaktorlar sanoatda metanni oksikondensatlash reaksiyalarida istiqbolli emas. Chunki naysimon reaktorlarda issiqlik tashuvchi sifatida metallar qotishmalari va suyuqlanmalarini ishlatish talab etiladi. Bu qotishmalar neft-kimyoviy jarayonlarda qimmatga tushganligi va reaktorlarni ishlatishni murakkablashtirgani uchun noqulaydir. Shunday qilib, aytish mumkinki, metanni okskondensasiyalash reaksiyalarida naysimon reaktorlarni ishlatishni cheklovchi birinchi muammo issiqlik tashuvchilar muammosi bo‘lsa, ikkinchisi naysimon reaktor yasaladigan materiallarning katta solishtirma sirt yuzasiga ega bo‘lishidir.

Ma’lumki, adiabatik tipidagi reaktorlar katalitik jarayonlarni amalga oshirish uchun juda ko‘p ishlatiladi, jarayonlarning selektivligi haroratning keng o‘zgarishi oralig‘ida kam o‘zgaradi. Bunday reaktorlarning afzalligi ularning metallsig‘imlari kichik qiymat 2-3 t/m^3 (kat) ga egaligi hamda reaktor yasashning osonligi hamda arzonligidir. Kamchiligi esa reaksiyalarning katta issiqlik effekti bilan amalga oshishi va selektivlik katalizator qatlami bo‘yicha bir jinsli bo‘lmasligidir.

Yuqorida ta’kidlab o‘tganimizdek metan:kislorod nisbati 5 ga teng bo‘lganda gazlar aralashmasini adiabatik qizdirish issiqligi 575^{0}C ni tashkil etadi. Qabul qilingan yuqori yaqinlashishini hisobga olsak, metanni oksikondensatlash reaksiyasini 4-5 pog‘onali qurilmada amalga oshirish mumkin. Ushbu sharoitda jarayonni amalga oshirish istiqbolli usuldir. 5 pog‘onali adabatik reaktorda boradigan jarayonning hisoblangan asosiy ko‘rsatkichlari 3-jadvalda keltirilgan.

Jadval 3

5 pog‘onali adabatik reaktorda jarayonning ko‘rsatkichlari.

P,MPa	CH_4/O_2 mol	T_{kirish},^{0}C	$T_{chiqish}$,^{0}C	$\sum\tau, sek$	K_{O_2},%	K_{CH_4},%	Unum	
							C_2	C_2H_4
0,1	5	800	1000	0,127	95,1	44,8	46,2	40,3

Ishlatilayotgan katalizatorlarning yuqori faolligi avtotermik rejimda jarayonning tashqi diffuzion sohada o‘tishini ta’minlaydi.

Jarayon tashqi diffuzion sohada kechishida katalizator zarrachalarining ichki qismi amalda reaksiyada ishtirok etmaydi, reaksiya yupqa qavatda lokallashgan bo‘ladi deb taxmin qilinadi. Bunday jarayonlarning xarakterli xususiyati reagentlardan birining ortiqcha olinishidir. Shunga bog‘liq holda hisoblashlar odatda kam miqdorda olingan A komponentning katalizator sirtiga diffuziyasini qarash bilan chegaralanadi. Bunda ortiqcha olingan komponent diffuziyasi hisobga olinmaydi.

Massa tashish koeffisiyenti β gaz oqimining chiziqli tezligi va katalizator zarrachalarining o‘lchami bilan bog‘liq bo‘lib, Shervud kriteriysi bilan aniqlandi:

$$Sh = \frac{\beta^* \cdot d_p}{D_m^T}$$

bunda D_m^T -jarayon haroratida gazlar aralashmasining molekulyar diffuziya koeffisiyenti.

Binar aralashmaning molekulyar diffuziya koeffisiyentini nazariy hisoblash uchun quyidagi tenglamadan foydalanildi:

$$D_{AB} = 1{,}858 \cdot 10^{-3} \cdot T^{1,5} \frac{\left[(M_A + M_B)/M_A \cdot M_B\right]^{0,5}}{P \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_D}$$

bunda D_{AV} –diffuziya koeffisiyenti; σ-xarakteristik masofa; Ω_D-diffuziya uchun integral to‘qnashish; T,R-real sharoitda harorat va bosim.

Shervud soni laminar rejim uchun

$$Sh = 0{,}42 \cdot S_C^{0,2} + 0{,}57 \cdot \mathrm{Re}^{0,5} \cdot Sc^{0,33}$$

bunda Sc-Shmidt soni; $Sc = \frac{\nu_{aral}}{D_m^T}$; ν_{aral}-gazlar aralashmasining kinematik qovushqoqligi. Berilgan tarkibdagi aralashma uchun kinematik qovushqoqlik quyidagi tenglama bilan aniqlandi:

$$\nu_{aral} = \Sigma C_i \nu_i^T$$

bunda C_i-aralashmada i komponentning mol ulushi; $\nu_i^T - T$ haroratda i-komponentning qovush-qoqligi.

Ideal siqib chiqaruvchi reaktorlar issiqlik bo‘yicha to‘liq aralashuvchi va gaz bo‘yicha ideal siqib chiqaruvchi qurilmadir. Shuning uchun metanni oksikondensatlashning reaktorini modellashtirishda ideal siqib chiqaruvchi izotermik reaktorning modelini ishlatish mumkin:

$$\frac{dy_i}{d\tau} = r_i \text{ va } y_i(0) = y_i^0$$

Bunda τ -shartli kontakt vaqti; r_i - i -komponentning hosil bo‘lish tezligi. Bizda i: CH_4, O_2, C_2H_4, C_2H_6, CO_2, CO, H_2, H_2O

Shu o‘rinda metan ortiqcha olingan jarayonni o‘tkazishda limitlovchi bosqich tashqi sirt yuzaga kislorodning diffuziyasi hisoblanadi. Shuning uchun zarrachaning yuzasida kislorodning konsentrasiyasi va parsial bosimi quyidagi tenglamadan topildi: $\beta(C_{O_2}^b - C_{O_2}^S) = R_{O_2}^S$

Bunda b –gaz oqimining yadrosiga, S-indeks zarrachaning yuzasiga mansub.

Kinetik ifodaga kiruvchi reaksiyalar tezligini hisoblashda modda (kisloroddan tashqari) bo‘yicha reaksiya tezligini topish uchun gaz oqimi yadrosida parsial bosimlar, kislorodning parsial bosimi esa quyidagi tenglama bo‘yicha topildi:

$$P_{O_2}^S = \frac{\beta P_{O_2}^b}{\beta + ((k_1 + 2k_4)P_{CH_4} + k_2 P_{C_2H_6} + (2k_3 + 3k_6)P_{C_2H_4})RT}$$

qatlam bo‘yicha umumiy bosimning o‘zgarishi Ergan tenglamasi bilan ifodalanadi: $\frac{\Delta P}{L} = f\frac{\alpha}{\varepsilon^2}\frac{\rho \cdot U^2}{2}$; bunda ΔP -katalizator qatlamida bosimning farqi; L-katalizator qatlamining balandligi; U – real sharoitda qatlamda gaz tezligi; f – gidravlik qarshilik koeffisiyenti; α - zarrachaning solishtirma yuzasi. Sferik bo‘lmagan zarrachalar uchun gidravlik qarshilik koeffisiyenti quyidagi formula bo‘yicha aniqlandi:

$$f = \frac{38{,}4}{\mathrm{Re}} + 0{,}586$$; bunda Re-Reynolds ekvivalent kriteriysi,

$$\mathrm{Re}_э = \frac{4u}{\nu_{арал} \cdot \alpha}$$

Jarayon ko‘rsatkichlariga massa ko‘chirish (tashish) koeffisiyentining va boshqa omillarning ta’sirini o‘rganish natijasida metanni oksikondensatlab etilen olish reaktori ishlashining asosiy ko‘rsatkichlari aniqlandi. Natijalar quyidagi 4-jadvalda keltirilgan.

4-jadval

Metanni oksikondensatlash (MOK) reaktori ishlashining asosiy ko‘rsatkichlari.

Ko‘rsatkich	MOK
Zarrachaning xarakterli o‘lchami, d_ρ, mm	5,0
Qatlam qalinligi, h, m/sek	2,0
Gazning tezligi, u, m/sek	0,36
Shartli kontakt vaqti, τ, sek	0,127
Konversiya, X, %	95,1
Tezlikning makrokinetik konstantasi, ω, c^{-1}	36,7
Massa almashish koeffisiyenti, β, c^{-1}	44,0
Tezlikning kinetik konstantasi, k, c^{-1}	220,0
Konstantalar nisbati, k/β	5,0
C_2 bo‘yicha solishtirma unumdorlik, $g_{сол}$, $t/m^3 \cdot$soat	1,9

Jadvaldan ko‘rinib turibdiki, metanni oksikondensatlash jarayonini bir pog‘onali adiabatik reaktorda avtotermik rejimda tashqi diffuziya sharoitida katalizator zarrachalarining effektiv diametri 6,0 mm va gazning chiziqli tezligi 0,36 m/sek bo‘lganda amalga oshirish mumkin.

C_2 uglevodorodlarning yig‘indisi bo‘yicha katalizatorning solishtirma unumdorligi tanlangan rejimda 1,9 t(C_2) /m^3·soat (etilen bo‘yicha-1,8 t/m^3·soat) ni tashkil etadi. Bunda katalizator qatlamining qalinligi -2,0 sm bo‘ladi.

Reaktorning asosiy konstruksion xarakteristikalari quyidagi 5-jadvalda keltirilgan.

5-jadval

Reaktorning asosiy konstruksion xarakteristikalari.

Reaktorning asosiy xarakteristikalari	Qiymatlari
C_2(etilen)bo‘yicha quvvati, ming.t/yil	17,0(16,0)
Qurilmaning diametri, mm	6500
Metanning solishtirma sarfi, nm^3/m^2·soat	360
Kislorodning konsentrasiyasi, hajmiy % larda	17,0

Jadvaldan ko‘rinib turibdik, qurilmaning quvvat birligi etilen bo‘yicha 16 ming. t/yil bo‘lganda metanning solishtirma sarfi 360nm^3/m^2·soat ni tashkil etadi. Shuni ta’kidlash kerakki, MOK reaktorining quvvat birligini sistemada bosimni oshirish hisobiga oshirish mumkin. Masalan, bosim 0,5 MPa gacha oshirilsa, MOK reaktorining birlik quvvati taqriban 31,3 ming/yilni tashkil etadi.

Xulosa

Tadqiqot natijalari shuni ko‘rsatdiki, metanni oksikondensatlash reaksiyasini amalga oshirish uchun konstruksiyalarning soddaligi (oddiyligi) va jarayonni maqbul boshqarish nuqtai nazardan yupqa qatlamli katalizatorli avtotermik rejimda ishlaydigan bir pog‘onali adiabatik qurilma ideal siqib chiqaruvchi reaktor maqbuldir.

Ideal siqib chiqaruvchi reaktorda amalga oshadigan sanoat jarayonlarini tahlil qilish asosida avtotermik rejimda va tashqi diffuziya sharoitida jarayonni o‘tkazishni ta’minlovchi katalizator faolligi nisbati va massa tashish effektivligi aniqlandi. Olingan nisbatlarni hisobga olib metanni okskondensatlash jarayonini amalga oshirishning gidrodinamik sharoiti aniqlandi. Metanni oksikondensatlash jarayoni asosiy ko‘rsatkichlarining haroratga, katalizator zarrachalari o‘lchamiga va gaz oqimi tezligiga bog‘liqligi o‘rganildi. Reaktorning konstruksion xarakteristikalari aniqlandi.

Adabiyotlar

1. Махлин В.А., Магомедова М.В., Зыскин А.Г., Локтев А.С., Дедов А.Г., Моисеев И.И.. Математическое моделирование кинетики окислительной конденсации метана// Кинетика и катализ.-2011.-Т,52,-N.6.-С.1-9.
2. Махлин В.А., Дедов А.Г., Локтев А.С., Пархоменко К.В., Тельпуховская Н.О., Эвенчик А.С., Моисеев И.И. Влияние факторов тепло-массообмена на эффективность работы лантан-цериевого катализатора окислительной димеризации метана // Химическая технология. -2006. -№7. - 29-34.
3. Дедов А.Г., Локтев А.С., Меньщиков В.А., Пархоменко К.В., Тельпуховская Н.О., Моисеев И.И., Лантан-цериевые катализаторы окислительной димеризации метана в автотермическом режиме // Химическая технология. -2006. -№4. -С.5-11.
4. Дедов А.Г., Локтев А.С., Тельпуховская Н.О., Пархоменко К.В., Геращенко М.В., Моисеев И.И. Окислительная конденсация метана в присуствии лантан-цериевых катализаторов: фундаментлаьный характер эффекта неаддитивности // Химия и технология топлив и масел. -2010. -Т.46.-№2. -С.43-46.
5. Махлин В.А., Подлесная М.В., Дедов А.Г., Локтев А.С., Тельпуховская Н.О., Моисеев И.И. Окислительная димеризация метана: кинетика, математическое моделирование и оптимизация процесса на La/Ce катализаторах // Российский химический журнал. -2008. -Т.52. -№5. -С.73-79.

Н.И.Файзуллаев

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ РЕАКТОРА СИНТЕЗА ЭТИЛЕНА ИЗ МЕТАНА

В работе изучены основные показатели работы реактора получения этилена путем оксиконденсирования метана исходя из изучения коэффициентда переноса массы и других факторов. Изучена зависимость основных показателей процесса оксиконденсирования метана от температуры, поток размера катализатора и скорости потока газа. Определены конструкционные характеристики реактора.

Ключевые слова: метан, этилен, катализатор, адиабатическое нагревание, реактор.

N.I.Fayzullaev

MODELING AND OPTIMIZATION OF REACTOR PRODUCING ETHYLENE FROM METHANE

In this work parameters producing ethylene be methane oxicondensation was determined and influencing factors as mass transfer, and others were studied. Influencing factors are temperature, catalyst, size of particles and rate of the gas flow. Constructive characteristics of the reactor also studied.

Keywords: methane, ethylene, catalyst, adiabatic heating.

УДК: 631.875

ПРОЧНОСТЬ ГРАНУЛ МАГНИЕВО-ИЗВЕСТКОВОЙ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ

[1] А.М.Реймов, [2] А.А.Набиев, [1] Ш.С.Намазов, [1]Б.Д.Маденов

[1]Институт общей и неорганической химии АН РУз,

[2]Ташкентский химико-технологический институт

Аннотация. В работе приведены результаты определения прочности гранул образцов известково-аммиачной селитры, полученных после введения доломитной муки Шурсуйского и Навбахорского месторождений в расплав аммиачной селитры при температуре 175°С и массовой доли доломита от 3 до 35 на 100 массовых частей селитры. Получение гранул продуктов осуществляли путем имитации процесса гранулирования в башнях.

Ключевые слова: аммиачная селитра, доломит, известково-аммиачная селитра, прочность гранул.

В Узбекистане выпускается несколько видов азотных удобрений: таких как аммиачная селитра (34,4% N), сульфат аммония (21% N), карбамид (46,2% N), фосфомочевина (34% N и 8% P_2O_5), жидкий КАС (карбамидо-аммиачная селитра, 28-32% N), жидкая кальциевая селитра (10% N), АФУ (азотнофосфорное удобрение, 22-28% N и 2-6% P_2O_5). Последнее получается путем введения в плав нитрата аммония перед приллированием в грануляционной башне рядовой фосфоритовой муки Центральных Кызылкумов (17-18% P_2O_5) [1-3].

Аммиачная селитра - является одним из самых распространённых и агрохимически ценных азотных удобрений, используемых в сельском хозяйстве. В Узбекистане её производят три акционерных общества: «Навоиазот», «Максам-Чирчик» и «Ферганаазот». Совокупная годовая их мощность составляет 1 млн. 750 тыс. тонн. Серьезный недостаток аммиачной селитры – повышенная гигроскопичность и взрывоопасность. Взрывы с нитратом аммония привели к тому, что в ряде стран к нему стали добавлять карбонаты кальция и магния, в результате которых была устранена всякая его опасность. Этот продукт поступает в продажу под названием CAN – «Известково-аммиачная селитра» или аммиачная селитра с доломитом. Доля мощностей производства CAN в мире оцениваются примерно 7% [4]. В мире CAN с содержанием азот 20-33,5% производят и поставляют 42 фирм, из них в Европе – 31 фирма [5, 6].

Использование для нужд сельского хозяйства стабилизированной формы аммиачной селитры имеет большое значение с точки зрения безопасности, что заметно упрощает процедуру приобретения данного вида удобрения и открывает широкие возможности для его экспорта. То есть за счет снижения содержания азота в аммиачной селитре (не более 28% N) введением в неё ~26% более дешевой Ca, Mg – содержащей составляющей (доломита, мела, известняка и др.) удается сделать селитру экономически привлекательным. К тому же по цене аммиачная селитра с магнезиальной добавкой значительно превышают стоимость CAN, ещё

исключается ряд пошлин при её экспорте. Пошлина на CAN не распространена благодаря её взрыво-пожаробезопасности.

В Узбекистане имеются несколько крупных месторождений доломита, что нам тоже открывает возможность организовать производство известково-аммиачной селитры. Учитывая химический состав, разработанность, доступность и большие запасы мы для своих исследований в качестве объекта выбрали доломит двух месторождений: «Шурсу» (Ферганский обл.) и «Навбахор» (Навоийский обл.).

Разумеется, CAN целесообразнее всего производить на существующих для выпуска аммиачной селитры агрегатах с грануляционными башнями при их минимальной реконструкции. Сохраняется при этом в полном объеме мощность по выпуску аммиачной селитры, а перенастройка с производства аммиачной селитры на выпуск CAN и обратно занимает минимальное количество времени.

Лабораторные опыты проводили следующим образом. Для приготовления образцов CAN заведомое количество аммиачной селитры (34,5% N, 0,28% MgO) – продукта АО «Максам-Чирчик» помещали в металический стакан, который нагревали при 175°С на электрической плитке до полного расплавления, затем в полученный расплав вводили навеску доломитного порошка и выдерживали в течение 15 мин, после чего смесь расплава выливали в лабораторный гранулятор, представляющий собой металлический стакан, изготовленный из нержавеющей стали, с перфорированным дном, диаметр отверстий, в котором равнялся 1,2 мм. Насосом в верхней части стакана создавалось давление и плав распылялся с высоты 35 метров. То есть гранулы продукта получали путем имитации процесса гранулирования в башнях. При этом получались светлые гранулы CAN, по форме которых сходны с гранулами обычной аммиачной селитры (АС). Гранулы гладкие. Массовое соотношение вводимой добавки образцов доломита (ДМ) изменяли в пределах АС : ДМ от 100 : 3 до 100 : 35. В продуктах суммарную массовую долю азота определяли методом Деварда [7], а прочность их гранул с размерами гранул 2-3 мм на приборе МИП-10-1 [8]. Результаты приведены в таблице и на рисунке.

Данные таблицы показывают, что в изучаемых диапазонах соотношений АС : ДМ продукты с добавкой доломита Шурсуйского месторождения содержат 25,49-32,77% N, а Навбахорского месторождения 25,54-32,52% N. Введение доломитного порошка в плав нитрата аммония позволяет значительно повысить прочность гранул последнего. Чем больше количество доломита в плаве нитрата аммония, тем выше значения прочности продукта. Так с увеличением массовой доли Шурсуйского доломита от 3 до 35 на 100 массовых частей селитры прочность гранул увеличивается от 2,81 до 10,18 МПа. В случае использования Навбахорского месторождения показатель прочности гранул меняется от 3,44 до 10,44 МПа. Значить наибольшая прочность гранул имеет CAN с массовым соотношением АС : ДМ = 100 : 35. Для сравнения – прочность гранулы чистой АС, без всяких добавок составляет 1,3 МПа, а селитры с магнезиальной добавкой 0,28% MgO – 1,6 МПа. Изменение прочности гранул CAN в зависимости от вида доломита и массового соотношения АС : ДМ хорошо просматривается на рисунке.

Таким образом, увеличение прочности гранул селитры свидетельствует об уменьшении её пористости и внутренней удельной поверхности, а значит к снижению проникновения внутрь гранулы дизельного топлива, а, следовательно, к уменьшению детонационной способности селитры. Известково-аммиачную селитру следует производить и применять в сельском хозяйстве в широком масштабе.

Таблица

Прочность гранул образцов известково-аммиачной селитры, полученных введением в расплав нитрата аммония доломитного минерала различных месторождений

Массовое соотношение АС : ДМ	N, %	Прочность гранул		
		кг/гранулу	кгс/см^2	МПа
месторождение «Шурсу»				
100 : 3	32,77	1,42	28,63	2,81
100 : 5	32,44	1,67	33,67	3,30

100 : 10	30,93	2,24	45,08	4,42
100 : 15	29,58	2,80	56,45	5,53
100 : 18	29,04	2,97	59,88	5,87
100 : 20	28,52	3,25	65,52	6,42
100 : 22	28,09	3,45	69,55	6,82
100 : 25	27,61	3,92	79,03	7,75
100 : 30	26,45	4,41	88,90	8,72
100 : 35	25,49	5,15	103,82	10,18
месторождение «Навбахор»				
100 : 3	32,52	1,74	35,08	3,44
100 : 5	32,84	2,09	42,13	4,13
100 : 10	31,33	2,46	49,59	4,86
100 : 15	29,95	2,67	53,83	5,28
100 : 18	29,22	2,94	59,27	5,81
100 : 20	28,72	3,34	67,33	6,60
100 : 22	28,19	3,61	72,78	7,14
100 : 25	27,61	4,04	81,44	7,98
100 : 30	26,48	4,50	90,72	8,89
100 : 35	25,54	5,28	106,44	10,44

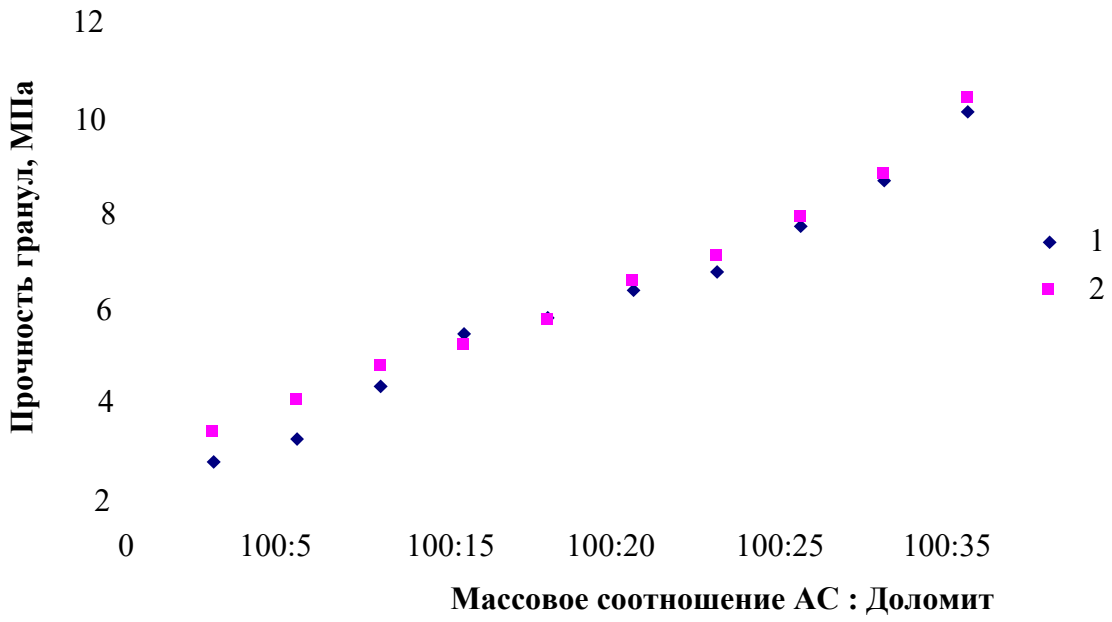


Рисунок. Прочность гранул образцов известково-аммиачной селитры, полученных введением в расплав нитрата аммония доломитного минерала Шурсуйского (1) и Навбахорского (2) месторождений.

Литературы

1. Курбаниязов Р.К., Реймов А.М., Дадаходжаев А.Т., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Азотнофосфорные удобрения, получаемые введением в плав аммиачной селитры фосфатного сырья Центральных Кызылкумов // Химическая промышленность. – Санкт-Петербург, 2007. - т.84. - №5. - С. 242–248.
2. Патент № IAP 04527 РУз. Кл. C 05 G 1/00, C 05 B 7/00, C 05 C 1/00. Способ получения азотнофосфорного удобрения / Ш.С.Намазов, Б.Б.Ботиров, В.В.Пак, Ш.И.Салихов,

А.М.Реймов, Р.Якубов, Б.М.Беглов, Р.К.Курбаниязов, Н.Н.Пирманов, Б.С.Закиров. – Б.И. 2012, № 7.
3. Курбаниязов Р.К. Технология сложного азотнофосфорного удобрения на основе плава аммиачной селитры и фосфоритов Центральных Кызылкумов // Автореф. дис. … канд. техн. наук., г. Ташкент, 2011. – 28 с.
4. Жмай Л., Христианова Е. Аммиачная селитра в России и в мире. Современная ситуация и перспективы // Мир серы, N, P и K. – 2004, № 2, с. 8-12.
5. Поляков Н.Н., Жмай Л.А., Афанасьев А.Н. Производство известково-аммиачной селитры // Химизация сельского хозяйства. – 1988, № 4, с. 21-24.
6. Постников А.В. Производство и применение известково-аммиачной селитры // Химизация сельского хозяйства. – 1990, № 9, с. 68-73.
7. ГОСТ 30181.4-94. Минеральные удобрения. Метод определения суммарной массовой доли азота, содержащегося в сложных удобрениях и селитрах в аммонийной и нитратной формах (метод Деварда).
8. ГОСТ 21560.2-82. Удобрения минеральные. Методы испытаний. – М.: Госстандарт, 1982, 30 с.

Реймов А.М., Набиев А.А., Намазов Ш.С., Маденов Б.Д.

МАГНИЙЛИ-ОҲАКЛИ АММИАКЛИ СЕЛИТРА ДОНАЛАРИ МУСТАҲКАМЛИГИ

Ишда аммиакли селитра суюқланмасига 175ºС ҳарорат ва 100 оғирлиқ қисм селитрага нисбатан 3 дан 35 гача оғирлик улушда Шўрсув ва Навбаҳор конлари доломит унини қўшишдан кейин олинган оҳакли-аммиакли селитра намуналарининг доналар мустаҳкамлигини аниқлаш натижалари келтирилган. Маҳсулотлар доналарини олиш миноралардаги донадорлаш жараёнига мос равишда амалга оширилган.

Калит сўзлар: аммиакли селитра, доломит, оҳакли-аммиакли селитра, доналар мустаҳкамлиги.

Reymov A.M., Nabiev A.A., Namazov Sh.S., Madenov B.D.

STRENGTH OF MAGNESIUM-LIMESTONE AMMONIUM NITRATE GRANULES

The results on the determination of the granules' strength from lime-ammonium nitrate samples derived after entering dolomite flour from Shursk and Navbahorsk deposits into the ammonium nitrate melt at 175ºC and mass fraction of dolomite from 3 to 35 on 100 mass parts of the saltpeter have been given. The obtain process of the granules was performed by way for imitations of the granulation process in tower.

Keywords: ammonium nitrate, dolomite, lime-ammonium nitrate, strength toughness of the granules.

УДК: 544.723: 546.56

СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕДИ ПОЛИКОМПЛЕКСОНАМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Шахидова Д.Н., Орзикулов Б.Т., Нуриллаева Н.Б., Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г.

Аннотация. Исследовано кинетика и термодинамика процесса сорбции ионов меди (II) полученными поликомплексонами и показано, что процесс сорбции ионов меди(II) поликомплексонами протекает не только за счет ионного обмена, но и за счет хелатообразования.

Ключевые слова: полиакрилонитрил, сорбент, поликомплексон, сорбция, кинетика, термодинамика, ионы меди.

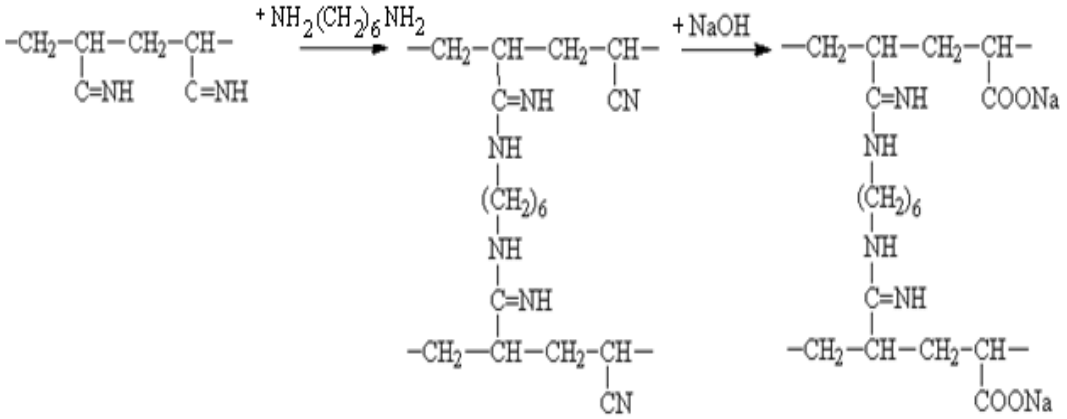
В настоящее время в химии и технологии высокомолекулярных соединений весьма перспективным является химическое модифицирование полимеров, направленное на получение материалов с комплексом улучшенных и специальных свойств. Среди различных способов модифицирования широкое распространение получили реакции полимераналогичных превращений [1-3]. Принципиально важное значение имеют исследования в области химии макромолекул твердого полимера с участием низкомолекулярных реагентов. В последнее время наибольшие успехи достигнуты в модифицировании поверхности полимерных

материалов, так как в этом случае можно проводить модифицирование полимерных изделий любой формы (волокна, пленки и др.) и обеспечить концентрирование химически активных групп, ответственных за изменение свойств, в наиболее доступных слоях полимера и этим сохранить их механические свойства на более высоком уровне.

Актуальность экологической обстановки стимулирует работы по получению эффективных хемосорбционных волокнистых поликомплексонов с использованием полимераналогичных превращений в цепях полимера. Основным свойством комплексонов является способность образовывать с большинством ионов металлов в водных растворах комплексонаты, устойчивость которых столь высока, что соответствующий катион не обнаруживается при помощи классических аналитических методик [4, 5].

Как известно, природные воды районов, имеющих производства цветных металлов загрязнены токсичными ионами тяжелых металлов, в частности ионами меди. Использование этих вод в сельском хозяйстве приводит к ухудшению экологической обстановки региона. Эти воды практически нельзя использовать для получения питьевой воды.

С целью получения ионообменных волокон с комплексообразующими функциональными группами способных образовывать комплексы с ионами меди проведена химическая превращения волокна СМА-1 (продукт модификации нитрона гексаметилендиамином) [6] с последующей обработкой их раствором щелочи [7]. Реакцию проводили по следующий схемы:



Процесс сорбции проводили в статических условиях при pH=10, в качестве сорбируемого иона был выбран ион аммиаката меди $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, так как, этот катион в водном растворе имеет интенсивную, синюю окраску и дает поглощение при длине волы 618 нм. Навеску 0,2 г сорбента помещали в 100 мл раствор $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ с различной концентрацией. Содержание ионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$до и после сорбции определяли спектрофотометрическим методом. Концентрацию ионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ находили по калибровочному графику оптической плотности от концентрации ионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ при длине волны 618 нм. Значение удельной сорбции $\Delta X/m$ рассчитывали по формуле:

$$\frac{\Delta X}{m} = \frac{(C_0 - C_\tau) \cdot V}{M \cdot m}, \text{ где}$$

ΔX - количество сорбированных ионов, моль.

m - масса сорбента, г.

C_0 и C_τ - концентрация ионов в растворе до и после сорбции, г/л.

V - объем раствора, л. M - молекулярная масса ионов, г/моль.

Сорбцию ионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ гидролизованным сорбентом СМА-1 изучали в зависимости от времени, температуры и концентрации ионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ в исходном растворе. С повышением температуры процесса наблюдается небольшое уменьшение удельной сорбции, что, по-видимому, объясняется увеличением подвижности сорбируемых ионов (рис. 1).

На рис. 1 представлены кинетические кривые сорбции $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ гидролизованным сорбентом СМА-1. Из кривых видно, что насыщение сорбента на начальных стадиях протекает быстро, затем процесс замедляется. Кинетика сорбции изучалась при температурах 297, 303, 313К.

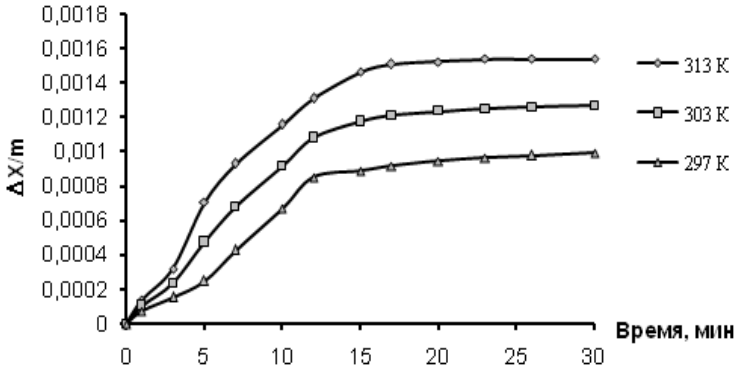


Рис. 1. Кинетика сорбции ионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ гидролизованным ионообменным волокном СМА-1 от продолжительности сорбции при различных температурах. С=18,3·10^{-3}моль/л.

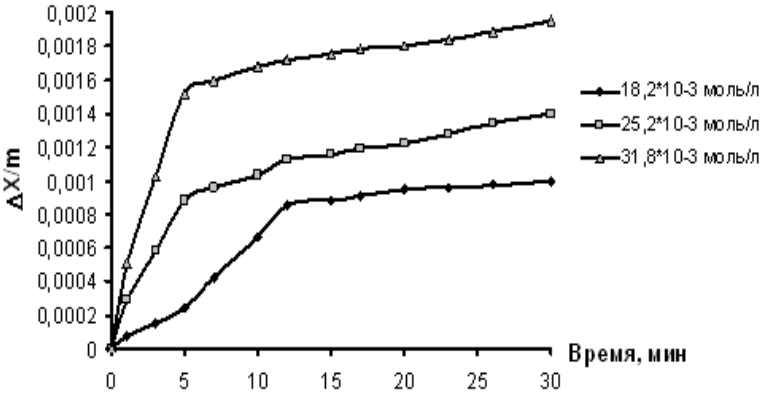


Рис. 2. Кинетика сорбции ионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ гидролизованным ионообменным волокном СМА-1 при температуре 297К.

Далее было изучено сорбция $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ гидролизованным сорбентом СМА-1 в статических условиях в зависимости от исходной концентрации раствора сорбируемого иона ($[Cu(NH_3)_4]^{2+}$). Для этого навеску волокна массой 0,2 г помещали в аммиачный раствор сульфата меди с различными концентрациями. В течении 30 минут проводили измерения содержания ионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ в имеющемся растворе.

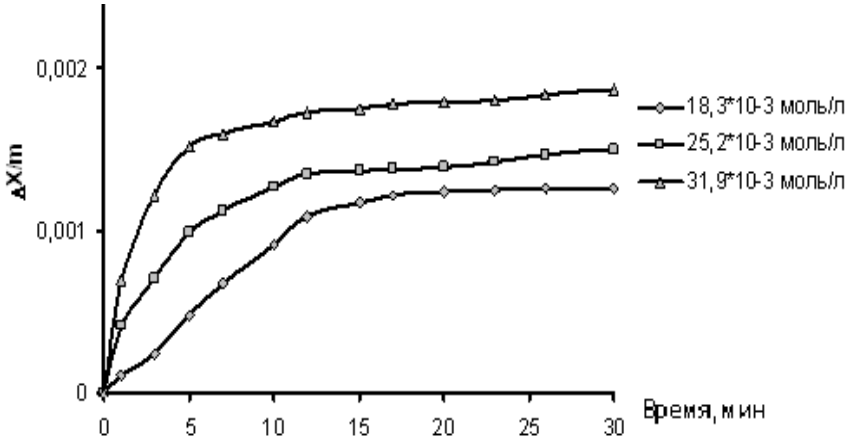


Рис.3. Кинетика сорбции ионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ гидролизованным ионообменным волокном СМА-1 при температуре 303К.

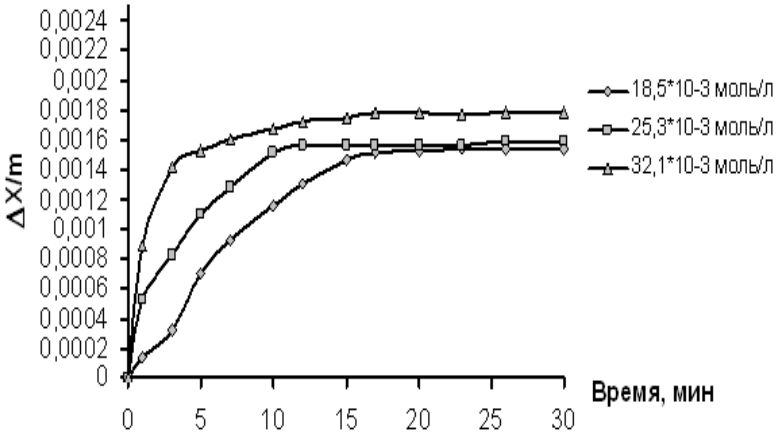


Рис. 4. Кинетика сорбции ионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ гидролизованным ионообменным волокном СМА-1 при температуре 313К.

На основании полученных данных построили изотермы сорбции. На рис. 5 приведены изотермы сорбции ионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ гидролизованным сорбентом СМА-1 при различных температурах. Видно, что увеличение концентрации ионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ и повышение температуры в исходном растворе приводит к возрастанию их сорбции.

Известно, что гетерогенные химические процессы присоединения и замещения протекающие с участием постоянного числа функциональных групп, при их рассмотрении на базе закона действующих масс характеризуются уравнениями имеющими «ленгмюровские» свойства. Обычно для нахождения величин К и Γ_∞ уравнение Ленгмюра приводят к следующему виду:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{B}{\Gamma_\infty} \cdot \frac{1}{C} \qquad \text{где, } B=1/K.$$

К- является константой равновесия адсорбции, а Γ_∞- максимальная величина адсорбции для данной температуры.

Строят график зависимости 1/Г от 1/С, тангенс угла наклона данной прямой даёт значение B/Γ_∞, а отрезок отсекаемый от оси ординат величину$1/\Gamma_\infty$.

Нами была осуществлена попытка расчета констант связывания ионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ($K_{св}$) с гидролизованным сорбентом СМА-1 при различных температурах в координатах уравнения Ленгмюра.

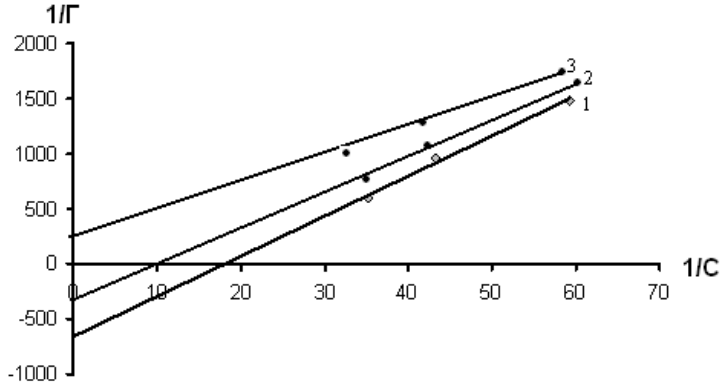


Рис. 5. Изотерма связывания $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ гидролизованным сорбентом СМА-1 в координатах Ленгмюра при температурах 1 - 297, 2- 303, 4- 313К.

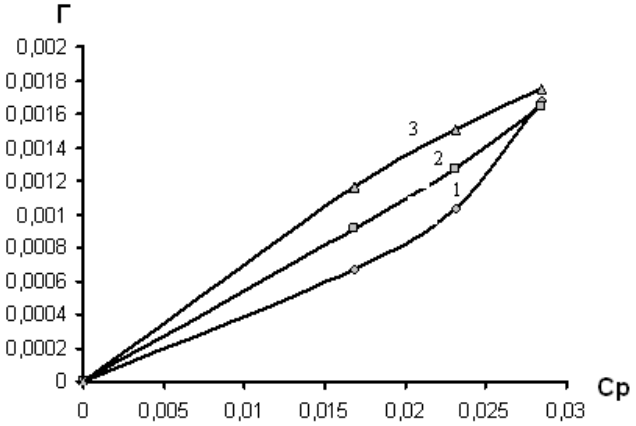


Рис. 6. Изотермы сорбции ионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ гидролизованным ионообменным волокном СМА-1 при различных температурах (1 - 297, 2- 303, 4- 313К).

Из представленных зависимостей видно, что процесс сорбции ионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ гидролизованным ионообменным волокном СМА-1 при различных температурах не подчиняется мономолекулярной сорбции по Ленгмюру. Исходя из этих соображений нами, также была предпринята попытка расчета констант связывания ионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ с гидролизованным сорбентом СМА-1 при различных температурах в координатах уравнения Никольского, которое имеет следующий вид:

$$\frac{m_1^{1/z_1}}{m_2^{1/z_1}} = K\frac{C_1^{1/z_1}}{C_1^{1/z_{21}}}$$

- где m_1 и m_2- равновесные концентрации обменивающихся ионов, связанных с ионитом; C_1 и C_2- концентрация этих же ионов в объеме раствора; z_1 и z_2- их валентности (заряды).

Была построена зависимость $\frac{m_1}{m_2^{1/2}}$ от $\frac{C_1}{C_2^{1/2}}$ для нахождения константы равновесия сорбционного процесса ионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ на гидролизованный сорбирующий материал.

Как видно из рисунков процесс сорбции $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ гидролизованным сорбентом СМА-1, не подчиняется и механизму ионного обмена. Аномальный ход кривых, свидетельствует о том, что процесс сорбции $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ гидролизованным сорбентом СМА-1 осложнён комплексообразованием с амидными, аминными группами полимера.

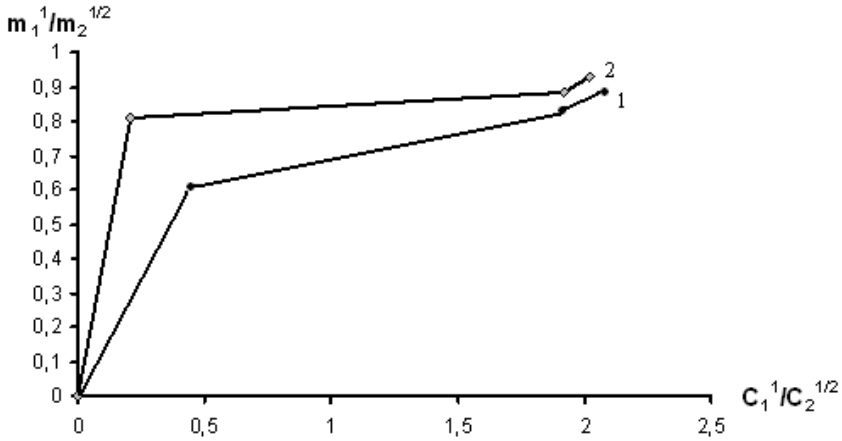


Рис. 7. Изотерма связывания $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ гидролизованным сорбентом СМА-1 в координатах Никольского при температурах 1-297, 2- 313К.

Из начальных участков кривых изотерм связывания $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ гидролизованным сорбентом СМА-1 в координатах Никольского рассчитана K_p.

Термодинамические функции были определены нами из зависимости констант равновесия от температуры: $\Delta G = -RT \ln K$.

Рассчитанные таким образом термодинамические параметры процесса сорбции $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ гидролизованным сорбентом СМА-1 представлены в таблице.

Как видно из таблицы величина константы равновесия адсорбции намного выше единицы, что свидетельствует о селективности процесса сорбции $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ гидролизованным сорбентом СМА-1

Таблица 1.

Изменение термодинамических функций при сорбции ионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ гидролизованным сорбентом СМА-1

Т, К	К	-ΔG, Дж/моль	-ΔH, Дж/моль	ΔS, Дж/моль•К
297	3,74	3257,9	2941,2	1,06
303	1,63	1233,8		-5,6
313	1,40	884,4		-6,6

Показано, что значения равновесной сорбции уменьшается с повышением температуры и увеличивается с возрастанием концентрации раствора. Это свидетельствует о превалировании процессов физической сорбции над химическими (ионного обмена). Изучена кинетика и термодинамика процесса сорбции ионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ полученными поликомплексонами, установлено, что процесс сорбции происходит с уменьшением свободной энергии, энтальпии системы. Следует отметить, что процесс сорбции ионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ гидролизованным сорбентом СМА-1 при температуре 297К протекает с увеличением энтропии системы. Это можно объяснить тем, что превалирует процесс ионного обмена один ион $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ на два иона натрия. При температурах 303 и 313К энтропия системы уменьшается за счет комплексообразования ионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ с первичными и вторичными аминогруппами сорбента.

Установлено, что статическая обменная емкость поликомплексона по ионам меди превосходит статическую обменную емкость сорбента по ионам натрия. Следовательно, сорбции ионов меди поликомплексоном происходит не только за счёт ионного обмена, но и за счёт комплексообразования.

Таким образом, полученные ионообменные поликомплексоны перспективны для применения в гидрометаллургии, при очистке промышленных сточных вод от ионов меди,

Список литературы

1. Зверев М. П. Хемосорбционные волокна материалы для защиты среды обитания от вредных выбросов // Экология и промышленность России. - 1997. - № 4. - С. 35 - 38.

2. Захаров С. В., Зверев М. П. Очистка питьевой воды хемосорбционными волокнистыми материалами // Экология и промышленность. - 1997. -№ 11. - С. 42-44.

3. Зверев М. П. Волокнистые хемосорбенты материал для защ

4. Дружинина Т. В., Абалдуева Е. В., Струганова М. А. Влияние химической природы и структуры полимерной матрицы аминосодержащих хемосорбционных волокон и комплексообразование с ионами меди// Журн. прикл. химии. - 2006. - Т.79. - № 11. - С. 1883 - 1890.

5. Абалдуева Е. В., Дружинина Т. В. Извлечение ионов хрома и меди из водных растворов волокнистыми комплекситами // Хим. технология. -2005. -№12. - С. 41 - 46.

6. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Хакимжанов Б.Ш. Химическая модификация полиакрилонитрила гексаметилендиамином // Пластмассы со специальными свойствами. Сборник научных трудов. - Санкт-Петербург, 2011. -С. 175-177.

7. Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г. Синтез и физико-химические свойства новых полимерных комплексонов на основе волокна нитрон // «Физико-химия полимеров» (синтез, свойства и применение). Сборник научных трудов. - Тверь. 2013. выпуск 19. -С. 318-320.

Шахидова Д.Н., Орзикулов Б.Т., Нуриллаева Н.Б., Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г.

ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ АСОСИДАГИ ПОЛИКОПЛЕКСОНЛАРГА МИС ИОНЛАРИНИНГ СОРБЦИЯСИ

Синтез қилинган поликомплексонларга мис (II) ионларининг ютилиш жараёнининг кинетикаси ва термодинамикасини тадқиқ қилинди ҳамда мис (II) ионларининг поликомплексонларга ютилиши нафақат ионалмашиш, балки хелатланиш ҳисобига ҳам бориши кўрсатилди.

Калит сўзлар: полиакрилонитрил, сорбент, поликомплексон, сорбция, кинетика, термодинамика, мис ионлари.

Shahidova D.N Orzikulov B.T, Nurillaeva N.B., Gafurov D.A., Mukhamediev M.G.

SORPTION OF COPPER IONS POLIKOMPLEXONES BASED ON POLYACRYLONITRILE

Investigated the kinetics and thermodynamics of the process of the sorption of copper (II) ions obtained of polikomplexones and shown that the process of sorption of ions copper (II) by polikomplexones occurs not only due to the ion sharing, but also due to chelation.

Keywords: polyacrylonitrile, sorbent, polikomplexon, sorption, kinetics, thermodynamics, copper ions.

UDK: 633.2+581.5

ASSESSMENT OF VEGETATION RESTORATION IN DEGRADED RANGELANDS OF UZBEKISTAN

T.F.Rajabov, D.U.Rasulov
Samarkand State University

Abstract. Significant part of the desert rangelands in Uzbekistan is affected by different level of degradation caused by overgrazing of livestock. At present the restoration of degraded rangelands has become one of the acute tasks in agricultural sector of the country. In this paper we present the results of the work on restoration of degraded rangelands in case of sandy deserts. In addition, the paper discusses qualitative and quantitative features of restored rangeland vegetation.

Keywords: rangeland vegetation, psammophyte plants, sandy desert, overgrazing, degradation, rangeland restoration.

Introduction

Psammophyte type of vegetation has wide distribution in rangeland ecosystems of Uzbekistan. Plant communities with the domination of psammophyte species occupy more than 9,0 mln hectare or 27% of all plain rangelands in sandy territories of the country. With the distinctive adaptation strategy, vegetation of sandy rangelands is rich and diverse in plant species and life forms providing important ecological and economical services (Gintzburger et al., 2003). However, rangeland ecosystems in sandy deserts are subject to severe alterations in their vegetation composition due to the high anthropogenic load already for decades. Overgrazing and uprooting of shrubs is one of the most common types of anthropogenic disturbance in sandy rangelands (Shomurodov, 2004; Rajabov et al., 2016). Intense vegetation degradation of sandy deserts is widespread in south part of Uzbekistan. Restoration of degraded rangelands is of high importance in the region since it will induce re-establishment of ecological equilibrium of rangeland ecosystems and at the same time it will improve the livelihood condition of rangeland dependant rural population. In this paper we present the results of rangeland restoration practices in degraded sandy rangelands in South of Uzbekistan. The paper illustrates the impact of restoration measures on self regeneration of native plants after 5 year period of vegetation re-establishment.

Material and methods

Study area is located in Kattakum sandy massif in South of Uzbekistan (administratively in the territory of Djarkurgan district of Surkhandarya province). Geographical coordinates of the study site - latitude 37,536 longitude 67,358 (Fig. 1). Climate is highly variable with extreme continental character. According to the data of Termez meteostation, the mean annual temperature is 17,3 °C and mean annual precipitation is 146 mm. Soil cover of the study area is mostly represented by sandy soils with various level of dune fixation. Vegetation is composed of psammophyte plants, but with clear domination of Agriophyllum latifolium and Prosopis stephanniana plant species.

Fig.1. Location of study area in the territory of Uzbekistan.

Green polygon represents the territory of Surkhandarya province. Triangle in black color shows the spatial location of the Djarkurgan site where research work was conducted.

Restoration measures were taken during winter season of 2009 and 2010. Direct seeding of native plant species as Haloxylon aphyllum, Salsola richteri and Calligonum microcarpum were used as a main restoration method. After reseeding the area were prevented from grazing and protected

during five years. The rate of vegetation recovery was assessed during spring seasons of 2015 and 2016. The vegetation measurements (plant density, projective cover and biomass) were performed using widely accepted geobotanical methods (Guidelines…, 1980).

Results and discussion

Ex-ante assessment of vegetation cover of study site showed that the area before taking restoration measures was represented by totally degraded rangelands with active sand encroachment. The aboriginal native plant species as Calligonum microcarpum, Astragalus villosissimus, Convolvulus divaricatus, Aristida karelinii are significantly reduced in number and doesn't exceed 100-150 plant individuals in total per hectare. One of the best sand fixing plant Carex physodes were almost removed from the understory vegetation due to the continues grazing. The area is mainly occupied by two types of degraded plant communities: Agriophyllum latifolium dominated plant community in elevated sandy areas and Prosopis stephanniana dominated plant community in inter-dune lowered spaces. Particularly, these plant species are unpalatable, and have very low or no economical importance. Wide distribution of these native invader species in the vegetation composition are clear indicators of severe rangeland degradation of sandy deserts the cause of which is basically related to unsustainable use of natural resources. These factors include high load and continuous livestock grazing and uprooting of best shrubs as a fuelwood.As known, in the condition of increased livestock grazing sandy rangelands are more prone to rapid changes in properties of its native vegetation. Current vegetation of the study area is classical example of grazing-induced vegetation alteration (Fig. 2).

Fig. 2. General view of rangeland vegetation before (on the left side) and after (on the right side) the adoption of restoration measures.

Currently, vegetation at the study site is showing important signs of rangelands in the process of restoration. After the adoption of phytomelioration measures, which were running for five years, invader plant associations naturally gave way to other characteristic plant species. Restoration measures and prevention of anthropogenic impact in rangelands resulted in significant reduction of pastoral weeds as Agriophyllum latifolium, Prosopis Stephanniana, Heliotropium dasycarpum, Ceratocarpus arenarius. Typical and native psammophyte plants formed a healthy rangeland with more characteristic sandy dryland vegetation communities with high economic value. Restoration and development of typical psammophyte plant species contributed to consolidation of sand and thus formed the necessary conditions for development of other annual and perennial plant species.

After five year of adoption of restoration measures, three different plant communities were formed on previously degraded rangelands. They are: 1) Calligonum microcarpum dominated plant community; 2) Salsola richteri dominated plant community; and 3) Haloxylon aphyllum dominated plant community. All three plant communities have represented high trend of vegetation restoration; their biomass production, density and projective cover were significantly increased at fifth years. Calligonum microcarpum dominated plant community had a total of 18.0 centner/ha productivity of perennial and annual plants. Total productivity of Salsola richteri dominated plant community is 25.3 centner/ha (Fig. 3). The highest increase in productivity was found in Haloxylon aphyllum dominated plant community where the annual growth of vegetation was 57.5 centner/ha. In parallel to the

productivity, the increase of projective cover in all sites were observed and represented as following - 30,6%, 39,4% and43,0%, respectively (Fig. 3).

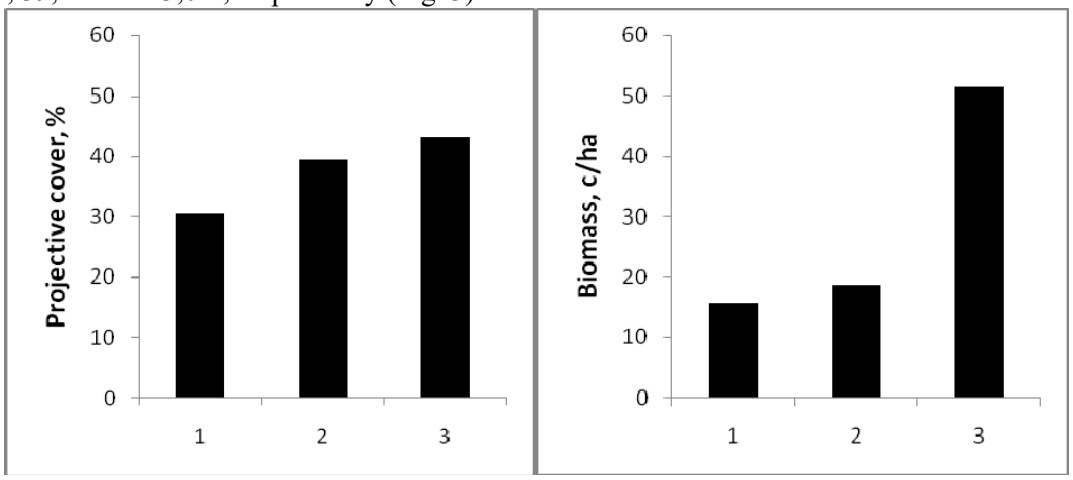


Fig. 3. Projective cover (on left side) and biomass (on right side) values of vegetation cover in restored rangelands in Djarkurgan district. The numbers in x-axis represents:
1 - Calligonum microcarpum dominated plant community;
2 - Salsola richteri dominated plant community;
3 - Haloxylon aphyllum dominated plant community.

It should be noted that most of the forage in all plant communities is consisted of a single plant species. Thus, in the H. aphyllum and S. richteri dominated plant communities main fodder component (90%) accounted for dominant species. Extremely high accumulation of annual growth in the restoration area was primarily associated with high plant density, which does not always have positive consequences. The number of H. aphyllum plant individuals in the plant community was characterized by high numbers of dominant species occurrence which reached up to 2,235 individuals per hectare. However, the optimal plant density of H. aphyllum should be within the range of 800-1,000 individuals per hectare (Yusupov&Mukimov, 2009). In fact, the natural rate was doubled in this case. This indicator in the restoration area is much higher than the recommended standard rate. An identical situation with high feed stocks was observed in S. richteri vegetation community where 94% of the annual increase was accounted for by Salsola richteri species. Dominance of one plant species in this case (despite success in species productivity) does not provide enough diversity in animal forage. From this perspective, emergence and spread of other shrub and semi-shrub fodder plant species in vegetation composition can be a criteria for increasing the economic value of arid land in the restoration area.

Field observations showed that lack of grazing on rangelands of the restoration area during five years started to affect the occurrence of some important plant species in the vegetation composition as Astragalus villosissimus, Aristida karelinii, Carex physodes and some others. It is another piece of evidence for the self regeneration of vegetation when appropriate condition is provided. However, long term absence of grazing has negative effect on the qualitative condition of rangelands. As observed, lack of grazing in study site contributed to accumulation of dead plant matter. In the long term it worsens the condition of vegetation that eventually leads to rangeland degradation. Balanced rangeland use is essential for keeping the desert in its healthiest state. Thus, forage from three different types of rangeland in the restoration area has high fodder quality values. Under natural conditions, plant species that are typical for sandy rangelands, would not have such a high productivity. Once sown in the rangeland area, however, their productivity increased compared to performance in other conditions.

Conclusion

The obtained results and their analysis gave way to conclude that selected plant species for restoration measures have performed successful growth and development in the condition of degraded sandy rangelands. Green biomass and projective cover of selected plants have presented higher values compare to their growth characteristics in natural condition. Restoration of degraded sandy deserts using these plant species will result in enhancement of ecosystem health and at the same time

improvement of livelihood condition of rural population. Thus current restoration model of degraded sandy drylands, as in Dzharkurgan area, has a high ecological and economical potential for widespread application in other sandy deserts in Uzbekistan.

References

1. Gintzburger, G., Toderich, K.N., Mardonov, B.K., Mahmudov, M.M. 2003. Rangelands of the arid and semi-arid zones in Uzbekistan. – Montpellier: CIRAD/ICARDA. 426 p.
2. Guidelines for geobotanical survey of natural grasslands of Uzbekistan. – Tashkent: Fan, 1980. – 170 p.
3. Rajabov T., Nasirov M., Mukimov T., Bobokulov N., Farmonov T., Nazarkulov U. 2016. Grazing-driven soil erosion in sandy rangelands of Kyzylkum desert in Uzbekistan.Proceedings of X International Rangeland Congress. 16-22 July 2016. Saskatchewan, Canada. pp. 237-239.
4. Shomurodov H.F. 2004. About the problems of unsustainable use of rangelands // In the Proceedings of international scientific conference: Development of botanical sciences in Central Asia and its integration into production. – Tashkent. – P.233-234.
5. Yusupov, S.U., Mukimov, T.Kh. 2009. Rangelands of Uzbekistan and its sustainable management. Tashkent. 126 p.

Rajabov T.F., Rasulov D.U.

O‘ZBEKISTONNING INQIROZGA UCHRAGAN YAYLOV O‘SIMLIKLAR QOPLAMINI TIKLASHNI BAHOLASH

O‘zbekiston cho‘l yaylovlarining kattagina qismi chorva mollarining haddan ziyod boqilishi oqibatida turli darajada inqirozga uchragan. Bugungi kunda inqirozga uchragan yaylovlarni qayta tiklash mamlakat qishloq xo‘jaligi sektori oldidagi dolzarb masalalardan biri sanaladi. Ushbu maqolada qumli cho‘l sharoitida inqirozga uchragan yaylovlarni qayta tiklash bo‘yicha olib borilgan ishlarning natijalari keltirilgan. Shuningdek, qayta tiklangan yaylovlarning sifat va miqdor ko‘rsatkichlari ham muhokama qilingan.

Kalit so‘zlar: yaylov o‘simliklar qoplami, psammofit o‘simliklar, qumli cho‘l, chorva mollarining haddan ziyod boqilishi, inqiroz, yaylovlarni qayta tiklash

Ражабов Т.Ф., Расулов Д.У.

ОЦЕНКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНОСТИ ДЕГРАДИРОВАННЫХ ПАСТБИЩ УЗБЕКИСТАНА

Значительная часть пустынных пастбищ Узбекистана подвержена различными степенями деградации вызванными перевыпасом животных. В настоящее время восстановление деградированных пастбищ стало одним из актуальных задач сельскохозяйственного сектора страны. В данной статье представлены результаты работ по восстановлению деградированных пастбищ в условиях песчаных пустынь. Также обсуждается качественные и количественные показатели восстановленной пастбищной растительности.

Ключевые слова: пастбищная растительность, псаммофитные растения, песчаная пустыня, перевыпас, деградация, восстановление пастбищ

UDK: 581.4:582.98

SAMARQAND VILOYATI SHAROITIDA TOPINAMBUR (HELIANTHUS TUBEROSUS L.) NAVLARINING QURG‘OQCHILIKKA CHIDAMLILIGI

Z.I.Umurzakova[1], Z.A.Rasulova[1], Yu.E.Ikramova[2]

Samarqand davlat universiteti,[1]o‘qituvchi, [2] magistrant

Annotatsiya. Topinambur navlarining Samarqand viloyati sharoitida chidamliligi o‘rganildi. Tekshirilgan topinambur navlarini quyidagi fiziologik ko‘rsatkichlar: hujayra shirasini konsentratsiyasi, osmotik bosim va hujayralar so‘rish kuchini ko‘payishi harakat o‘zgarishi va havoning quruqligiga bog‘liq ekan. Bu holat yashil massa va tuganak hosildorligiga ta’sir ko‘rsatmaydi va yashil massasining hosildorligi 35 – 40 t/ga, tuganak esa 15 18 t/ga etadi.

Kalit so‘zlar: yem-xashak, topinambur, yashil, massa, inulin, vitamin, mineral, tarkibi, oziq-ovqat, hujayra, shirasi, konsentratsiya, so‘rish kuchini aniqlash, suv tanqisligi, barg, suv, miqdor.

Kirish. Yem-xashak yetishtirishdagi keyingi tezlashtirilgan real imkoniyatlardan biri O‘zbekiston Respublikasi uchun noan’anaviy, qimmatbaho yem-xashak o‘simliklarini introduksiyalash hisobidan ekiladigan o‘simlik turlarini kengaytiradi. Bu borada Asteraceae oilasiga mansub topinambur (Helianthus tuberosus L.) ni ilmiy jihatdan o‘rganish dolzarb biologik muammo bo‘lib hisoblanadi. Topinambur bo‘yicha adabiyotlar tahlili shuni ko‘rsatadiki, uy hayvonlari uchun

yuqori sifatli yem -xashak mahsulotlari (yashil massa va tugunaklari) rekord hosildorligi (30 – 40 t/ga) bilan xarakterlanadi (Amirxanov, 1985).

Topinamburning yashil massasida inulin moddasi bo‘lib, u hayvonlarning oshqozon shirasi yordamida oson hazm bo‘ladigan fruktozaga aylanadi, bu esa uning oziqa bahosini oshiradi. Masalan, 100 kg yashil massasida 20 – 25 gr oziqa birligi mavjud. Shu bilan birga oziqa birligida 80 – 90 gr hazm qiluvchi protein to‘g‘ri keladi. O‘z navbatida topinamburning tuganagidagi 25 – 30% gacha quruq modda (10 – 25% inulin, 2% protein)dan iborat hamda hayvonlarning o‘sishi va rivojlanishi uchun zarur bo‘lgan vitaminlar va mineral moddalarga boyiydi.

Bundan tashqari topinambur o‘zining noyob biokimyoviy tarkibi bilan biotexnologik ishlovdan so‘ng texnik, oziq-ovqat, davolash maqsadida keng foydalaniladi.

Ko‘pchilik yem-xashak o‘simliklar sug‘oriladigan yerlarda yetishtirilib, tirik mezofit o‘simlik bo‘lib, tuproqda ozgina namlik miqdori pasaysa yer ustki va yer ostki hosildorligi pasayib ketadi yoki umuman vegetatsiyasini to‘xtatadi.

Lekin shunday yem - xashak o‘simliklari borki, ular o‘ziga xos biofizik xususiyatlari yordamida tuproqning namligi past bo‘lsa ham o‘sib rivojlanaveradi.

Shularni inobatga olgan holda ishimizning asosiy maqsadi topinamburning ba’zi navlarining qurg‘oqchilikka chidamliligini va suv rejimini aniqlash edi.

Tadqiqot metodlari. Tajribaning asosiy obyekti topinamburning Vostorg, Beliy ranniy, Vadim navidir. Hujayra shirasining konsentratsiyasi va osmotik bosimini aniqlash. Refraktometr usulidan foydalanildi. Refraktometr ko‘rsatkichlarini maxsus jadvaldan foydalanib, hujayra shirasining konsentratsiyasi va osmotik bosimni aniqlandi (Beydeman, 1956). Hujayraning so‘rish kuchini (Xo‘jayev, 2005) usuli bo‘yicha aniqlandi. Transpiratsiya jadalligi tarozida o‘lchash usuli bilan aniqlandi (Третьyakov, 1990) Bunda har ikki soatda barglar kesib olinib, 10 minut intervalda o‘lchab olinadi. Kunduzgi suv tanqisligi va barglarda suv miqdori usuli bo‘yicha aniqlandi. Fenologik fazalarni (vegetatsiya boshi, g‘unchalash, gullash, meva hosil qilish) Beydeman I.N. (1960) usuli bo‘yicha aniqlandi.

Olingan natijalar va ularning muhokamasi. O‘simliklarni introduksiya qilishda boshqa biologik xususiyatlari bilan birga ularning suv rejimini ham o‘rganish zarur. O‘simliklarni quruqlikka chidamliligini aniqlash yo‘llaridan biri ularning osmotik bosimini, transpiratsiya jadalligini bilish edi.

Topinambur o‘zini tabiati bo‘yicha mezofitlarga kiradi, uning yaxshi rivojlanishi optimal sug‘orilgan tuproqlarda kuzatiladi (CHDNS 80 – 85%).

Ammo, mezofitlarning ichida shunday o‘simliklar borki, ular qurg‘oqchilikka chiday oladi va tuproqda suv tanqisligida ham o‘rtacha yer ustki massasi hosildorligini beradi. Bu turlar mezokserofitlar guruhiga kiradi.

Uchta navning suv rejimini suv tanqisligi o‘rganiladi (CHDNS – 65 – 70%).

Qurg‘oqchilikda o‘sayotgan o‘simliklarning suv rejimini o‘rganganda ularning bargida qanday suv zahirasi borligi, asosiy hayotiy faoliyat jarayonlari bo‘lib o‘tishini bilish muhimdir. Kunduzgi suv tanqisligi, osmotik bosim, transpiratsiya jadalligi – bu asosiy ko‘rsatkichlar bo‘yicha o‘simliklarni qurg‘oqchilikka chidamliligini aniqlash mumkin. O‘simliklar suv rejimi bo‘yicha barglarda suv miqdorini aniqlashga katta ahamiyat berilgan (Beydeman, 1956).

Olingan ma’lumotlarga ko‘ra o‘rganilayotgan uchta navning barglarida suvning miqdori may oyida quyidagilardan iborat: Vostorg, Vadim, Belыy ranniy – 0,751 – 1,090% kunduzgi suv tanqisligi esa 18,08 – 31,17% (1 -jadval).

Jadval 1

Topinambur ba’zi navlarining suv rejimini fiziologik ko‘rsatkichlari

Kuzatish soatlari	Barglarda suv miqdori (%)			Kunduzgi suv tanqisligi (%)		
	Beliy ranniy navi	Vostorg navi	Vadim navi	Beliy ranniy navi	Vostorg navi	Vadim navi
8^{00}	0,295	0,279	0, 269	3,35	5,26	16,77
10^{00}	0,698	1,135	0,293	5,31	24,30	60,3
12^{00}	0,579	1,109	1,069	10,66	48,6	47,3
14^{00}	0,512	0,512	0,640	77,5	12,9	17,1
16^{00}	1,671	1,971	2,339	12,9	7,8	14,2
O‘rtacha	0,751	0,832	1,090	18,08	19,77	31,17

Qurg‘oqchilikka chidamli o‘simliklarda mavjud qonuniyat tasdiqlandi: vegetatsiya mobaynida barglarning umumiy suv miqdori pasayadi Iyul oyida barglarda suv miqdori 1,796 – 2,191% ni tashkil etdi, kunduzgi suv tanqisligi esa 107,4 – 139,6% ni tashkil etdi (2 - jadval).

2 – jadval

Topinambur ba’zi navlarining suv rejimini fiziologik ko‘rsatkichlari.

Kuzatish soatlari	Barglarda suv miqdori (%)			Kunduzgi suv tanqisligi (%)		
	Beliy ranniy navi	Vostorg navi	Vadim navi	Beliy ranniy navi	Vostorg navi	Vadim navi
8^{00}	2,800	2,541	2,535	79,33	65,9	143
10^{00}	1,205	1,870	1,040	128	134	159
12^{00}	1,833	1,731	1,710	106	101	113
14^{00}	1,479	1,808	3,800	120	126	146
16^{00}	1,663	2,573	1,873	104	112	137
O‘rtacha	1,796	2,104	2,191	107,4	107,7	139,6

Suv miqdori topinamburning uchta navida, g‘unchalash fazasida havoning harorati birmuncha pasayganida ko‘payadi (2,173 – 2,784%), kunduzgi suv tanqisligi esa, 52,45 – 74,74% ni tashkil etdi (3 - jadval). Gullash fazasida (sentyabr) tuproqda suv kamayganida, sug‘orish yo‘qligida barglarda suv miqdori 0,864 – 0,9605% gacha tushadi va kunduzgi suv tanqisligi 45,16 – 75,75% gacha ko‘tariladi (4 - jadval).

Transpiratsiya jadalligini aniqlash tajribalarni o‘simliklar rivojlanish fazalari bo‘yicha olib borildi (vegetatsiya, g‘unchalash, gullash, mevalash).

3 - jadval

Topinambur ba’zi navlarining suv rejimini fiziologik ko‘rsatkichlari.

Kuzatish soatlari	Barglarda suv miqdori (%)			Kunduzgi suv tanqisligi (%)		
	Beliy ranniy navi	Vostorg navi	Vadim navi	Beliy ranniy navi	Vostorg navi	Vadim navi
8^{00}	2,586	2,607	3,186	64,36	98,11	55,13
10^{00}	2,131	2,698	2,067	54,5	65,16	65,30
12^{00}	1,349	2,894	2,325	24,50	63,33	78,73
14^{00}	2,416	2,002	2,134	46,60	79,76	95,86
16^{00}	2,385	3,723	2,831	72,33	67,36	45,06
O‘rtacha	2,173	2,884	2,508	52,45	74,74	68,01

4 – jadval

Topinambur ba’zi navlarining suv rejimini fiziologik ko‘rsatkichlari.

Kuzatish soatlari	Barglarda suv miqdori (%)			Kunduzgi suv tanqisligi (%)		
	Beliy ranniy navi	Vostorg navi	Vadim navi	Beliy ranniy navi	Vostorg navi	Vadim navi
8^{00}	2,830	1,695	1,695	1,562	127,9	140,1
10^{00}	0,833	0,420	0,420	61,74	31,40	42,95
12^{00}	0,856	0,495	0,495	45,43	38,22	152,3
14^{00}	0,804	0,448	0,448	42,18	18,66	23,70
16^{00}	0,816	1,743	1,743	20,90	9,65	9,31
O‘rtacha	0,901	0,960	0,864	73,75	45,16	73,67

Shunday qilib, may oyida vegetatsiya boshida transpiratsiya ikki uchlik bo‘ladi. Transpiratsiya maksimumi Beliy ranniy navida soat 10^{00} da 3500 mg/g soat bo‘ladi. Vadim navida esa eng ko‘p suv sarflanadi. Soat 14^{20} – 4000 kg/g soat; shu vaqtda havo harorati doimiy ko‘tarilib, soat 16^{00} – 32^{0}S tashkil etdi. Keyinchalik asta – sekin pasayib 18^{00} – 24^{0}S gacha tushdi.

Funchalash davrida transpiratsiya ikki uchlik xususiyatga ega. Eng ko‘p suv Vadim navida sarflanadi. Soat 14^{00} – 1500 mg/g soat. Belыy ranniy navida soat 16^{00} – 1320 mg/g soat va Vostorg

navida soat 10^{00} – 1265 mg/g soat. SHu vaqtda havo harorati soat 8^{00} – 18^{0}S bo‘yicha edi, keyinchalik asta – sekin ko‘tarilib, 16^{00} - 30^{0}S ga etib, 18^{00}da – 26^{0} gacha pasayadi.

Gullash davrida transpiratsiya jadalligi ikki uchlik xususiyatiga ega. Transpiratsiyaning eng yuqori ko‘rsatkich soat 10^{00}da Vostorg navida 9800 mg/g soatda kuzatiladi.

Bu doimiylik shundan iboratki, tuproqda suv miqdori kamayishi oz bo‘ladi. (1,08%) CHDNS 65 – 70%. Havo harorati ko‘tarilganligiga qaramasdan shu davrda o‘simliklar suv bilan yaxshi ta’minlangan bo‘ladi va suv sarfi transpiratsiyada ko‘payadi (Beydeman, 1960) (5 - rasm).

5 – jadval

Tuproq umumiy namligining dinamikasi (2002).

Tuproq gorizontlari	Aniqlash muddati	
	25. V. 2002	29.VI. 2002
0 – 20	8,01 ± 1,41	10,73 ± 0,20
20 - 40	8,10 ± 0,68	11,3 ± 0,37
40 – 60	14,37 ± 0,12	11,6 ± 0,26
60 – 80	14,94 ± 0,10	13,3 ± 0,34
80 – 100	17,75 ± 0,01	14,00 ± 1,25
100 – 120	17,98 ± 0,95	14,00 ± 1,70
O‘rtacha	13,52 ± 1,83	12,44 ± 0,16

Bu ko‘rsatkichlar bo‘yicha aniqlash o‘simliklar fazalari bo‘yicha o‘tkazildi (6 – jadval).

6 – jadval

Topinambur navlarining suv rejimini fiziologik ko‘rsatkichlari.

Nav	Hujayra shirasi konsentratsiyasi			Osmotik bosim			Barg hujayralarining so‘rish kuchi		
	15.VI	15.VIII	15.IX	15.VI	15.VIII	15.IX	15.VI	15.VIII	15.IX
Beliy ranniy	7,2	12,04	12,8	3,98	4,55	4,94	22,1	27,26	29,5
Vostorg	7,2	11,1	15,5	3,16	4,22	4,34	22,1	23,79	25,04
Vadim	7,3	11,8	16,4	3,46	4,30	4,59	14,7	20,09	21,08

Jadvaldan ko‘ringanidan, hujayra shirasining konsentratsiyasi, bargning osmotik bosimi va so‘rish kuchi vegetatsiya boshi, g‘unchalash, gullash davrlarda asta- sekin ko‘payib ketaveradi. Belыy ranniy navida 7,2 dan to 12,8% gacha, Vostorg navida 7,2 navida 7,2 dan to 15,5% gacha va Vadimnavida 7,3% dan to 16,4 gacha ko‘payadi. Osmotik bosim fazalar bo‘yicha asta – sekin ko‘tariladi. Belыy ranniy navining bargida osmotik bosim vegetatsiya boshida 3,98 atm, keyin asta – sekin ko‘payib, gullash fazasida 4,34 atm gaetadi. Vostorg navida osmotik bosim vegetatsiyasi boshida 3,16 atm, gullash fazasida esa 4,34 atm ga teng. Vadim navida atmosfera bosimi o‘simliklar o‘sish davrida 3,46 dan to 4,59 atm gacha o‘zgaradi.

Hujayraning so‘rish kuchini aniqlanganda, havo harorati ko‘tarilib, suv miqdori pasayganda bu ko‘rsatkich asta – sekin ko‘tarilar ekan. Vadim navida vegetatsiya boshida hujayralarini so‘rish kuchi 14,7 atm ga teng edi, gullash davrida esa 21,08 atm gacha ko‘tarildi. Vostorg va Belыy ranniy navlarida vegetatsiyaning boshida shu ko‘rsatkich 22,01 atm ga teng edi, keyin gullash davrida Belыy ranniy navida 29,5 atm, Vostorg navida esa kamroq 25,04 atm ga teng bo‘ladi.

Kuzatishlar shuni ko‘rsatdiki, hujayra shirasining konsentratsiyasi, osmotik bosimi va hujayralar so‘rish kuchini ko‘payishi haroratning o‘zgarishi va havoning quruqligiga bog‘liq ekan.

Tekshirilgan topinambur navlarini bu kabi fiziologik xususiyatlari qurg‘oqchilikka va vegetatsiya davrida noqulay sharoitga moslanishlar hosil qilgan. Bu holat yer ustki va tuganaklarning hosildorligi pasayishiga sezilarli ta’sir ko‘rsatmaydi.

Topinamburning yashil massasining hosildorligi 35 - 40 t gacha, tuganaklari esa 15 – 18 tonnagacha etdi.

Xulosalar. Shunday qilib, kam sug‘orilganda ham (2 – 3 sug‘orish) CHDNS tuproqning miqdori 65 – 70% bo‘lganda topinambur juda ham boshqa yem-xashak o‘simliklariga qaraganda (makkajo‘xori, oqjo‘xori) bo‘ladi. Bu o‘simliklar suv tanqisligida butunlay vegetatsiyasini yakun qiladi.

Topinamburning qurg‘oqchilikka chidamliligidan bizning sharoitimizda uni o‘stirish samaradorligi natija beradi.

Adabiyotlar

1. Амирханов Н.А., Мукумов Х.Р. Топинамбур – перспективная кормовая культура. Сельской хозяйства Узбекистана. 1985. № 12. С. 28 – 29.
2. Бейдеман И.Н. К методике изучения водного режима. “Бот. журнал” том 41, 1956; №3. с. 5 – 45.
3. Бейдеман И.Н. Изучение фенологии растений// Полевая геоботаника. Т.2. – М. – Л: Изд. 1960, С. 333 – 366.
4. Третьяков Н.Н. Практикум по физиологии растений – Москва: ВО “Агропромиздат”, 1990. С. 135.
5. Xo‘jaev J.X., Keldiyarov X.A., Jo‘raeva Z.J., Ataeva SH.S “O‘simliklar fiziologiyasi” fanidan laboratoriya mashg‘ulotlari – Samarqand: 2005. S. 126.

Умурзакова З.И., Расулова З.А., Икрамова Ю.Э.

ЗАСУХОУСТОЙЧИВОСТЬ СОРТОВ ТОПИНАМБУРА (HELIANTHUSTUBEROSUSL.)В УСЛОВИЯХ САМАРКАНСКОЙ ОБЛАСТИ

Нами была изучена засухоустойчивость сортов топинамбура. Результаты опытов показали, что сорта топинамбура по следующим физиологическим показателям: концентрации клеточного сока, осмотическому давлению и водному режиму зависит от изменения температуры и влажности воздуха. Это явление не влияет на урожайность зеленой массы и клубней, которая достигает соответственно 35 – 40 т. и 15 – 18т.

Ключевые слова: кормовые, топинамбур, зелёная, масса, инулин, витамин, минерал, состав, пищевые, клетка, сок, концентрация, сосущая, сила, дефицит, листья, вода, количество.

Umurzakova.Z.I., Rasulova.Z.A., Ikromova.Y.E.

THE RESISTANCE OF THE TOPINAMBUR (HELIANTHUS TUBEROSUS L.) IS VARIETIES TO DROUGHT IN THE SAMARKAND REGION

We have studied resistance at the artichoke plant varieties in the conditions at the Samarkand region. Physiologically indicators at verified. Artichoke is varieties are following concentration at cell juice, osmotic pressure and increase in suck power at the cell and change in activity are related to dryness of the air. This situation does not impact on green mass and tubers productivity and the yield of green mass reach to 30-40 ton and tubers to 15-18 ton.

Keywords: feeding hay, topinambur, green mass, inulin, vitamin, mineral, structure, food, juice, concentration, cell, suction power, determination, water, scarcity, leaf, water, quantity.

УДК: 612.176.4

ДИНАМИКА ЧАСТОТЫ СЕРДЕЧНЫХ СОКРАЩЕНИЙ (ЧСС) И АРТЕРИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ У ЮНЫХ ГИМНАСТОВ, ТРЕНИРУЮЩИХСЯ В УСЛОВИЯХ ГОРОДА САМАРКАНДА

Э.Н.Нуритдинов, Ф.Закиров, О.К.Раупов, А.А.Курбанов

Самаркандский государственный университет

Аннотация.В статье показано, что у юных гимнастов во время высокой температуры и в период интенсивной физической тренировки обнаруживаются глубокие адаптационные изменения в динамиках сердечно-сосудистой системы и артериального давления.

Ключевые слова: частота сердечных сокращений (ЧСС), артериальное давление (АД), гимнастика, тренировка, спортсмен, физическая нагрузка, работоспособность.

Введение

Приспособление спортсменов к воздействию физической нагрузки происходит за счет напряженной работы сердечно-сосудистой системы, которая является лимитирующим у спортсменов, тренирующихся на выносливость [1,2,3]. Однако, несмотря на важность данной проблемы в литературе мало освещены вопросы адаптации организма юных гимнастов к физическим нагрузкам. В связи с этим возникает необходимость изучения адаптационной

возможности организма юных спортсменов к физической работе, тренирующихся в условиях г.Самарканда. Полученные нами результаты дадут возможность внести коррективы при решении вопросов управления учебно-тренировочным процессом (время тренировки, интенсивность, длительность и др.) в зависимости от разработки средств повышения спортивной работоспособности [3,4].

Методика

С целью изучения адаптационной возможности кардио-респираторной системы у юных гимнастов к физической нагрузке в условиях действия высокой температуры внешней среды, на протяжении ряда месяцев, регулярно проводились медицинские обследования и физиологические наблюдения.

Всего под наблюдением было 37 спортсменов разного возраста и разной квалификации в следующем возрастном порядке: школьники (I-я группа, 16-18 лет), спортсмены разрядники (II-я группа, 19-20 лет) и гимнасты (III-я группа, 19-22 года). У них были изучены следующие физиологические показатели: артериальное давление (АД) (максимальное, минимальное, пульсовое), частота сердечных сокращений (ЧСС), минутный объем крови (МОК), сердечный индекс (СИ), электрокардиограмма (ЭКГ) и максимальное потребление кислорода (МПК).

Работа проводилась в 2014-2015 годов над спортсменами, обучающихся в специализированной детско-юношеской школы гимнастики Олимпийского резерва г.Самарканда.

При проведении исследований в условиях высокой температуры соблюдались вопросы гигиены и безопасности. При появлении признаков переутомления, перегревания, усиленного потоотделения, а также при температуре воздуха выше 40°С исследования прекращались.

Результаты

Под влиянием длительной систематической спортивной тренировки происходит постепенная адаптация сердечно-сосудистой системы к физическим нагрузкам. Долговременная адаптация организма к различной по характеру интенсивности мышечной деятельности проявляется в снижении ЧСС (брадикардия). Исходя из этого, можно полагать, что брадикардия у спортсменов является характерным признаком тренированности. Для правильности данного суждения в отношении спортсменов, тренирующихся на выносливость в условиях высокой температуры окружающей среды мы более детально изучали ЧСС и АД у гимнастов, тренирующихся от 2-х до 5-ти лет. Было обнаружено, что частота сердечных сокращений обследуемых нами гимнастов зависела, как от возраста, так и от специализации и квалификации.

В первой группе у юных гимнастов (10-12 лет) ЧСС равнялась в среднем 66.2±2.7 уд/мин, а у второй группы (14-16 лет) спортсменов ЧСС составили 67.2±3.1 уд/мин. У спортсменов первой и второй группы в возрасте 18-20 лет ЧСС составляла, соответственно 58.7±3.1 и 55.2±3.4 ударов в минуту.

Таким образом, у гимнастов старших возрастов отмечается тенденция к урежению ритма сердечных сокращений. Однако у них, несмотря на большой стаж работы и высокую квалификацию, мы не наблюдали ЧСС ниже динамики 54-55 ударов в минуту. Кроме того, можно отметить, что у спортсменов старших возрастов ЧСС на 1-3 удара оказалось больше, чем у подростков.

Существенное значение для характеристики функционального состояния системы кровообращения и адаптационные возможности организма спортсменов имеет уровень артериального давления, являющийся реакцией сложного комплекса регуляторных гемодинамических влияний: состояние сердца, сосудов, тканей, различных звеньев регуляции-центральных, вегетативных, гуморальных. Артериальное давление как интегральный показатель функционального состояния сердечно-сосудистой системы у спортсменов играли важную роль в диагностике состояния тренированности. По данным научной литературы [5] и наших наблюдений у квалифицированных спортсменов АД в покое находится в границах нормы или имеется склонность к снижению.

У гимнастов АД в среднем составило: систолическое 112,5±9.5 (минимальное – 67,5±5,3 и пульсовое - 45±3.1мм рт.ст.). У наблюдаемых нами юных гимнастов снижение АД, т.е. гипотония, была выявлена у около 1,5% юных и2% у взрослых. Повышение АД у спортсменов,

тренирующихся в специфических условиях г.Самарканда составляет не более 1% против 12-15% - в литературе[7].Максимальное артериальное давление на уровне 100 мм рт.ст. выявлено у 9.7%, минимальное – 60мм рт.ст. у 23,5% спортсменов. Систолическое АД выше 120 мм рт.ст. наблюдалось у 6.7% спортсменов, в том числе выше 129 мм рт.ст. всего у 2,3%, диастолическое АД более 80 мм рт.ст. у 1,3% исследованных спортсменов.

Таким образом, анализ полученных данных свидетельствует о том, что существенные изменения гемодинамических показателей у спортсменов в условиях выполнения интенсивной специфической физической нагрузки обусловлены высокой температурой окружающей среды.

Как видно из таблицы 1 уровень изученных показателей отличается в зависимости от температуры внешней среды даже в покое. Так, частота пульса в покое при температуре 18-20°С и 35-36°С составляла, соответственно 67.4±5.1 и 72.0±6.4 уд/мин. Артериальное давление, соответственно 118.5±7.0 и 123.0±8.0 мм рт.ст., а пульсовое давление – 49.5±3.9 и 52.0±1.8 мм рт.ст.

Таблица 1

В покое

Показатели ЧСС и АД	Температура окружающей среды °С.	
	18-20	35-36
Частота пульса (в 1 мин) АД:	67,4±5,1	72,0±6,4
а) максимальное (мм.рт.ст.)	118,5±7,0	123,0±8,0
б) минимальное (мм.рт.ст.)	69,0±5,2	71,0±6,2
в) пульсовое (мм.рт.ст.)	49,5±3,9	52,0±1,8

После нагрузки

Показатели ЧСС и АД	Температура окружающей среды °С.	
	18-20	35-36
Частота пульса (в 1 мин) АД:	160,0±10,0	150,0±8,0
а) максимальное (мм.рт.ст.)	175,0±11,2	142,0±9,3
б) минимальное (мм.рт.ст.)	77,0±5,5	61,0±1,2
в) пульсовое (мм.рт.ст.)	98,0±1,3	81,0±6,3

После выполнения физической нагрузки, но в разных температурных режимах ЧСС и АД изменялись в разных направлениях. Например, увеличение ЧСС и повышение АД после выполнения физической нагрузки при температуре 35-36°С, были значительно в меньшей степени по сравнению с данными, полученными при температуре 18-20°С. При этом необходимо отметить, что уровень минимального артериального давления был на 10 мм рт.ст. меньше, чем в покое при температуре 35-36°С. Пульсовое давление после выполнения физической нагрузки увеличилось значительно, доходя до 81.0±6.3 (в покое – 52.0±1.8 мм рт.ст.) в условиях температуры внешней среды.

Существенные изменения после физической нагрузки в условиях высокой температуры были выявлены и со стороны гемодинамических показателей крови (таблицы 2,3).

Таблица 2

В покое

Показатели гемодинамики	Температура окружающей среды °С.	
	18-20	35-36
СО (мл.)	65,5±5,2	72,6±6,1
МОК (л/мин)	4,1±0,3	5,2±0,25
СДД (мм.рт.ст.)	86,0±7,1	90,0±6,4

После нагрузки

Показатели гемодинамики	Температура окружающей среды °С.	
	18-20	35-36
СО (мл.)	92,0±5,0	93,1±4,2
МОК (л/мин)	14,7±1,4	14,0±1,3
СДД (мм.рт.ст.)	109,7±9,0	88,0±6,5

Таблица 3

Сердечный индекс в покое

Методы определения	Температура окружающей среды °С.	
	18-20	35-36
СИ=$\frac{\text{МОк}}{\text{Поверхность тела, в м}^2}$	2,28л/мин/м^2	2,88 л/мин/м^2

После нагрузки

Методы определения	Температура окружающей среды °С.	
	18-20	35-36
СИ=$\frac{\text{МОк}}{\text{Поверхность тела, в м}^2}$	2,28л/мин/м^2	2,88 л/мин/м^2

Так, в покое СДД при температуре 18-20°С и 35-36°С составляло, соответственно 86.0±7.1 и 90.0±6.4 мм рт.ст. После выполнения физической нагрузки эти показатели составили соответственно 109.7±9.0 и 88.0±6.5 мм рт.ст. В покое общее периферическое сопротивление сосудов при температуре 18-20°С составляло 1628±15.1 дин.сек/см^5.После выполнения физической работы при этой же температуре данный показатель снижается до 595±15.9 дин.сек/см^5.

Аналогичные изменения со стороны периферического сопротивления сосудов (ПСС) были обнаружены гимнастов и в условиях высокой температуры. Однако в последнем случае снижение ПСС было значительнее по сравнению с данными полученными при температуре 18-20°С. При высокой же (35-35°С) температуре выполнение физической нагрузки вызывало еще более уменьшение ПСС, чем это было после выполнения физической нагрузки при температуре 18-20°С, что свидетельствует о напряженности функции сердечно-сосудистой системы в связи с выполнением одной и той же физической нагрузки в условиях высокой температуры внешней среды.

Заключение

Анализ собственных исследований и данных литературы свидетельствует о том, что в настоящее время существуют разногласия по поводу динамики повышения АД у спортсменов. Это, по-видимому, связано с тем, что граница «нормы» АД у спортсменов, кроме тренированности зависит еще и от факторов окружающей среды (равнина, высокогорье, высокая температура, солнечная инсоляция и другие). На наш взгляд, в условиях г.Самарканда брадикардия не является характерным признаком тренированности спортсменов. Функционирование организма, тем более выполнении физической нагрузки в условиях высокой температуры воздуха происходит со значительными напряжениями по сравнению с выполнением этих же физических нагрузок при нормальных температурах окружающей среды. В условиях жаркого климата тренировочные процессы сопровождаются более резкими изменениями ЧСС и замедлением процессов их восстановления. В этих условиях состояние регуляторных механизмов кровообращения постепенно адаптируется к различным физическим нагрузкам и температурным факторам внешней среды [6,7].

Интенсивная тренировка в условиях сложных физических нагрузках и высокой температуры среды приводит к ортостатической неустойчивости сердечно-сосудистой системы, замедлению восстановительных процессов, быстрому нарастанию температуры тела, усилению потоотделения, началу дегидратации организма, что дополнительно увеличивает нагрузку на сердечно-сосудистую систему, тем самым улучшению адаптационной возможности конкретного организма. Полученные данные свидетельствуют о необходимости учета факторов окружающей среды при решении вопросов управления тренировочными процессами в условиях жаркого климата.

Литература

1. Ахундов А.М., Рипс М.К. Влияние высокой внешней температуры на адаптацию организма спортсменов к мышечной деятельности. «Теория и практика физической культуры», 1981, №4, с.25.
2. Головин Л.Л. Влияние факторов внешней среды на работоспособность спортсмена. Лекции. Москва, 1980, с.27.
3. Слоним А.Д. Терморегуляция при мышечной деятельности труда и спорта, «Наука», 1986, с.225.
4. Смоленский В.М. Гимнастика и методика преподавания. Москва, 1987, с.126.
5. Султанов Ф.Ф., Ткаченко Б.И., Султанов Г.Ф. Кровообращение при гипертермии. Ашхабад, «Ылым», 1988, с.344.
6. Nuritdinov E.N. Odam fiziologiyasi. – Toshkent, "Aloqachi", 2005, 505 bet (Darslik).
7. Nuritdinov E.N., Haydarov B.T. Jismoniy madaniyat va sport fiziologiyasi. – Samarqand, SamDU, 2015, 18 bet (Uslubiy qo'llanma).

E.N.Nuritdinov,F.Zakirov, O.K.Raupov, A.A.Kurbonov

SAMARQAND SHAHRI SHAROITIDA VA MURAKKAB MASHG'ULOTLAR DAVOMIDA YOSH GIMNASTCHILAR YURAK QISQARISH CHASTOTASI VA ARTERIAL QON BOSIMI DINAMIKASI

Maqolada Samarqand shahrining yuqori haroratli sharoitlarida va intensiv murakkab mashg'ulotlar jarayonida yosh gimnastchilar yurak qisqarish chastotasi va arterial qon bosimining chuqur o'zgarishlari dinamikasi haqida so'z yuritiladi.

Kalit so'zlar: Yurakning qisqarish chastotasi (YuQCh), arterial bosim (AB), gimnastika, mashg'ulot, sportchi, jismoniy yuklama, ish qobiliyati.

Nuritdinova E.N., Zakirofa F., Raupov O.K., Kurbanova A.A.

DYNAMICS OF CARDIAC RHYTHM AND ARTERIAL PRESSURE OF YOUNG GYMNASTS TRAINING IN THE CONDITIONS OF SAMARKAND CITY

It is improved that in the organisms of young gymnasts in the conditions ofhard physical training same considerable changes in the functions of cardio-vascular system take place. Arterial blood pressure as integral index plays an important role in the diagnosis of training condition and in the condition of rest there is a tendency to decrease.

Keywords: cardiac rhythm, arterial pressure, gymnastics, training, sportsman, physical activity, capacity for work.

UDK: 581.5

ZIRABULOQ TOG'LARI O'SIMLIKLAR QOPLAMINING FITOSENOTIK TUZILISHI VA UNING AYRIM XUSUSIYATLARI

T.F.Rajabov, D.U.Rasulov, M.B.Muxammadiy, Sh.A.Valiyev, A.X.Norqulov

Samarqand davlat universiteti

Annotatsiya. Mazkur maqolada Zarafshon tog' tizmasining g'arbiy qismida joylashgan Zirabuloq tog'lari o'simliklar qoplamida birmuncha keng tarqalgan fitosenozlar, ularning tarqalish xususiyatlari va botanik tarkibini o'rganish bo'yicha ilmiy-tadqiqot natijalari keltirilgan.

Kalit so'zlar: o'simliklar qoplami, fitozenoz, turlar tarkibi, dominant, subdominant, Zirabuloq tog'lari.

Kirish

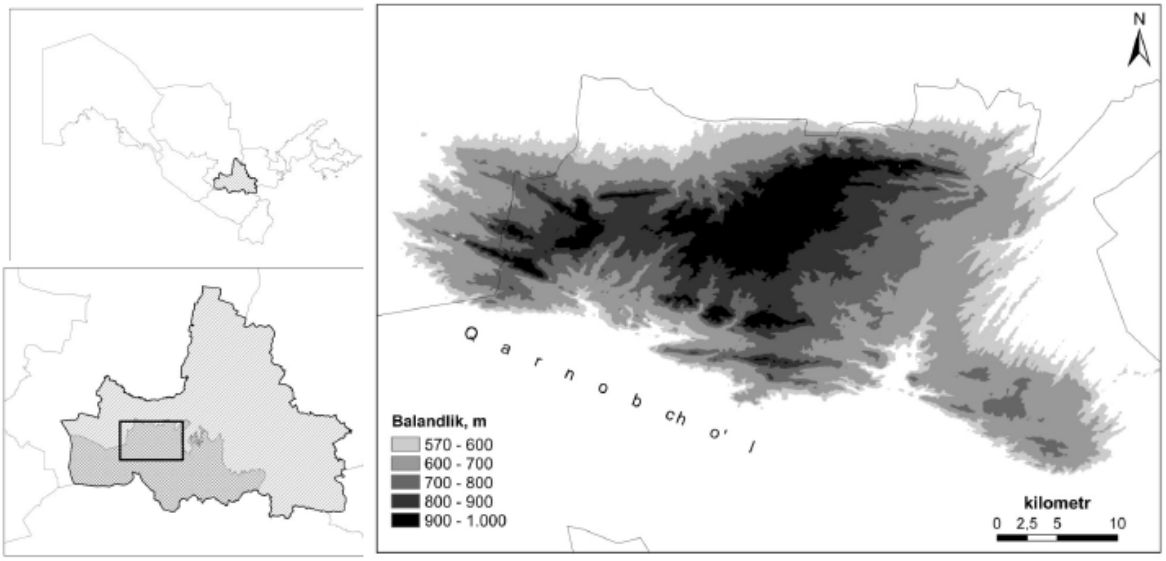
Zirabuloq tog'lari Zarafshon tog' tizmasining eng chekka g'arbiy tarmoqlaridan biri bo'lib, ma'muriy jihatdan Samarqand viloyati Nurobod tumani hududining shimoliy qismida joylashgan. Bugungi kunda mazkur tog' tizmasining o'simliklar qoplami va uning xilma-xilligi, ayniqsa ekologik-fitosenotik xususiyatlari to'g'risidagi ilmiy ma'lumotlar adabiyotlarda kam sonni tashkil qiladi. Ilgari o'tkazilgan fundamental izlanishlar o'tgan asrning o'rtalariga to'g'ri kelib, bu ma'lumotlar hududning hozirgi kundagi ekologik-fitosenotik holatini o'zida to'liq aks ettirmaydi [Zakirov, 1955]. Zirabuloq tog'lari mamlakatimizda floristik va fitosenotik jihatdan kam o'rganilgan hududlardan biri sifatida e'tirof etilishi [Tojibaev et al., 2014] yuqoridagi fikrimizning tasdig'i sanaladi. Shu nuqtai nazardan,

Zirabuloq tog‘lari o‘simliklar qoplamining muhim botanik xususiyatlari, undagi fitosenotip va fitosenozlar, ularning geografik tarqalishi, tuzilishi va asosiy fitosenotik xususiyatlarini o‘rganish muhim ilmiy va amaliy ahamiyat kasb etadi. Ushbu maqolada mazkur hududda keng tarqalgan fitosenozlarni ajratishga va ularning asosiy botanik xususiyatlarini o‘rganishga qaratilgan izlanishlarning ilk natijalari keltirilgan.

Tadqiqot materiallari va uslublari. Zirabuloq tog‘larining o‘simliklar qoplami va uning tarkibidagi birmuncha keng tarqalgan fitosenozlar tadqiqotlarimizning asosiy obyekti bo‘lib xizmat qildi. Tadqiqot hududi o‘simliklar qoplamini fitosenotik jihatdan o‘rganish ishlari 2016 yilning bahor va yoz oylari mobaynida olib borildi. Geobotanik kuzatuv ishlari asosan Piyozli, Oymaxol, Shumg‘or, Ilonsoy, Daraitut tog‘ massivlarida o‘tkazildi. Tadqiqotlarni amalga oshirishda an’anaviy marshrutli, fitosenologik va floristik usullardan foydalanildi. O‘simliklar qoplamidagi fitosenozlarni ajratishda ekologik-fitosenotik (dominant va fizionomik) klassifikasiyadan [Aleksandrova, 1969; Mirkin va boshq., 2000] foydalanildi. Fitosenozdagi o‘simlik turlarining ilmiy nomlari S.K.Cherepanov [1995] bo‘yicha tuzildi.

Olingan natijalar va ularning muhokamasi. Zirabuloq tog‘lari o‘simliklar qoplamining fitosenotik xususiyatlarini o‘rganishda birinchi navbatda mavjud tabiiy-geografik sharoit va uning xilma-xilligiga e’tibor qaratildi. O‘rganilayotgan mazkur tog‘ Zarafshon tog‘ tizmasining dengiz sathidan balandligi jihatidan past qismlaridan biri sanaladi. Zirabuloq tog‘i janub va janubi-g‘arbdan arid mintaqasiga tutashgan. Uning quyi qismi dengiz sathidan o‘rtacha 600 m va yuqori qismi 1115 m balandlikda joylashgan (Rasm-1). O‘simliklar qoplamidagi fitosenozlar asosan balandlik gradiyentining ortishi va bunga mos ravishda tuproq sharoitining o‘zgarishi bilan shakllanish xususiyatiga ega. Tadqiqotlarimizda ushbu vertikal profil bo‘ylab o‘simliklar qoplamida fitosenozlarning makonda tarqalishi, fitosenotik tuzilishi va xususiyatlari o‘rganildi.

Rasm 1. Zirabuloq tog‘ining geografik joylashuvi va dengiz sathidan balandlik ko‘rsatkichlari.



Tadqiqot hududining o‘simliklar qoplamida fizionomik jihatdan bir-biridan keskin farq qiladigan fitosenozlar kam sonni tashkil qiladi. Bu yerda asosan 2 tur yog‘ochlashgan o‘simlik (Artemisia diffusa Krasch. va Amygdalus spinosissima) va 2 tur ko‘p yillik o‘tlar (Poa bulbosaL. va Carex pachystylis J. Gay.) yuqori fitosenotik faollikka ega. Aynan shu 4 tur boshqa o‘simlik turlarining ishtiroki bilan turli fitosenotiplar va ular tarkibidagi fitosenozlarni hosil qilgan. Ushbu turlarning fitosenozdagi roli balandlik ko‘rsatkichi va tuproq sharoitining o‘zgarishi bilan mos ravishda quyidagicha xarakterlanadi. Tog‘ning pastki qismlarida A. diffusa, ya’ni shuvoq to‘la dominantlik xususiyatiga ega. Ammo, tog‘ning yuqori qismiga ko‘tarilgan sari shuvoq son jihatdan kamayib boradi va fitosenoz tarkibida boshqa turlarning paydo bo‘lishi kuzatiladi. Shuningdek, tog‘ning quyi qismlarida geofit turlar, ya’ni qorabosh va qo‘ng‘irbosh o‘simlik assosiasiyalarining quyi yarusida dominantlik qiladi va xuddi shuvoq kabi dengiz sathining ortishi va tosh-shag‘alli tuproqlarning hosil bo‘lishi bilan o‘simliklar assosiasiyasida ularning roli kamayib boradi. Tog‘ning yuqori qismlarida, ayniqsa tosh-shag‘alli qiyaliklarda bodomcha turining yaqqol ustunlikka ega

ekanligi kuzatiladi. Eng ahamiyatlisi, tog‘ning o‘rta qismida o‘simliklar jamoasida yaqqol ustunlikka ega bo‘lgan yagona turni ajratish qiyin. Ushbu maydonlarda tuproq sharoiti va tog‘ yonbag‘rining ekspozisiyasiga bog‘liq ravishda dominant va subdominant turlarning fitosenozdagi mo‘llik darajasi o‘zgarib turadi.

Fitosenozlarni ajratishda subdominant turlardan shirach (Eremurus sogdianus), qo‘ziquloq (Phlomis thapsoides), pastak na’matak (Rosa nanothamnus Bouleng.), yovvoyi nok (Pyrus Regeli), kamxastak (Padellus mahaleb) kabi ikkinchi va uchinchi yarusda nisbatan keng tarqalgan o‘simlik turlariga asosiy e’tibor qaratildi. Ushbu turlar tadqiqot hududida turli xil tuproq sharoiti va balandlik ko‘rsatkichlariga bog‘liq ravishda bir nechta fitosenotik birliklarni hosil qilgan. Olib borilgan izlanishlar natijalari shuni ko‘rsatdiki, tadqiqot hududi o‘simliklar qoplamida asosan 2 xil fitosenotiplar shakllangan. Bular (1) shuvoqzor va (2) bodomchazor fitosenotiplari sanaladi.

Fitosenotiplar tarkibida uchraydigan subdominant turlar va ularning mo‘llik darajasidan kelib chiqib bir nechta fitosenozlar ajratildi. Quyida 2 ta fitosenotip uchun alohida ravishda fitosenozlar va ularning yetakchi turlari hamda tarqalish xususiyatlari to‘g‘risida ma’lumotlar keltiriladi.

Shuvoqzor fitosenotipi tadqiqot hududida keng maydonni egallaganligi bilan ajralib turadi. Mazkur fitosenotip fitosenotik faolligiga ko‘ra turli subdominant turlardan tashkil topgan 7 ta fitosenozlarni o‘z ichiga oladi. Turli biomorflarga mansub o‘simlik turlari sonining ko‘pligi jihatidan bodomchazor fitosenotipidan ajralib turadi. Fitosenozdagi yetakchi o‘simlik turlari asosan ikki vertikal fitosenotik yarusni hosil qilgan. Uch yarusli fitosenozlar juda kam uchraydi va kichkina maydonlarni egallaydi. Birinchi quyi yarusning asosini efemer-efemeroidlar, ikkinchi yarusni esa shuvoq tashkil qiladi. Fitosenozda uchinchi yarusni hosil qilishda asosan pastak na’matak, kamxastak va yovvoyi nok ishtirok etgan.

Shuvoqzor fitosenotipiga mansub fitosenozlarni asosan tog‘ning quyi va o‘rta qismlarida (dengiz sathidan 600-900 m balandlikda), tuproq qatlami nisbatan qalinroq bo‘lgan maydonlarda, ayniqsa tog‘ning shimoliy ekspozisiyalarida ko‘plab uchratish mumkin. Fitosenotipning proyektiv qoplanganlik darajasi tuproq sharoiti va ekspozisiyasiga qarab 15-20% dan 30-35% gacha o‘zgarib turadi.Quyida 1-jadvalda ushbu fitosenozlar va ularning asosiy turlar tarkibi keltirilgan.

Jadval 1

Shuvoqli fitosenozlar va ularning yetakchi turlari

Fitosenoz	**Turlar tarkibining yetakchi vakillari**
Efemerli-efemeroidli shuvoqzor	Artemisia diffusa Krasch., Carex pachystylis J. Gay., Poa bulbosaL., Anisantha tectorum (L.) Nevski, Psilurus incurvus (Gouan) Schinz & Thell, Clypeola jonthlaspi L., Erophila verna(L.) Bess.
Efemerli-qo‘ziquloqli-efemeroidli-shuvoqzor	Artemisia diffusa Krasch.,Carex pachystylis J. Gay., Poa bulbosaL., Phlomis thapsoides, Anisantha tectorum (L.) Nevski, Psilurus incurvus (Gouan) Schinz & Thell, Parentucella flaviflora(Boiss.) Nevski
Efemerli-shirachli-efemeroidli-shuvoqzor	Artemisia diffusa Krasch., Carex pachystylis J. Gay., Poa bulbosaL., Eremurus sogdianus (Regel). Franch., Anisantha tectorum (L.) Nevski, Psilurus incurvus (Gouan) Schinz & Thell, Ziziphora tenuior L., Erophila verna (L.) Bess.
Efemerli-aralash o‘tli-butali-efemeroidli shuvoqzor	Artemisia diffusa Krasch., Carex pachystylis J. Gay., Poa bulbosa L., Crambe kotschyana Boiss., Rosa nanothamnus Bouleng., Cerasus erythrocarpa Nevski, Eremurus sogdianus (Regel). Franch., Anisantha tectorum (L.) Nevski, Psilurus incurvus (Gouan) Schinz & Thell, Ziziphora tenuiorL.
Efemerli shuvoqzor	Artemisia diffusa Krasch., Anisantha tectorum (L.) Nevski, Clypeola jonthlaspi L., Holosteum umbellatumL.
Efemerli-aralash o‘tli-kamxastakli-efemeroidli shuvoqzor	Artemisia diffusa Krasch., Carex pachystylis J. Gay., Poa bulbosaL., Padellus mahaleb (L.) Vass., Eremurus sogdianus (Regel). Franch., Anisantha tectorum (L.) Nevski, Slypeola jonthlaspi L., Campyloptera carnea(Banks & Sol.) Botsch. & Vved.
Efemerli-aralash o‘tli-yovvoyi nokli-efemeroidli shuvoqzor	Artemisia diffusa Krasch., Carex pachystylis J. Gay., Poa bulbosaL., Pyrus Regeli Rehd., Eremurus sogdianus (Regel). Franch., Eremurus olgaeRegel., Allium griffithianum Boiss., Anisantha tectorum (L.) Nevski, Arenaria serpyllifolia L.

Bodomchazor fitosenotipi efemeroidli-shuvoqzor fitosenotipiganisbatan kichkina maydonni egallagan (taxminan umumiy maydonning 35-40%). Asosan tog‘ning yuqorigi (dengiz sathidan 900 m va undan yuqori) janubiy va janubi-sharqiy qismlarida, toshli, tosh-shag‘alli va tosh qoyali ekspozisiyalarida keng tarqalgan. Shuningdek, fitosenotipdagi o‘simlik turlarining xilma-xilligi past va umumiy soni 35-40 tadan ortmaydi. Bunga mos ravishda ushbu fitosenotip tarkibida fitosenozlarning soni ham kamligi bilan o‘ziga xos xarakterga ega. Olingan natijalar asosida fitosenotip tarkibida 2 ta fitosenoz tarqalganligi aniqlandi. Mazkur fitosenotip tarkibidagi fitosenozlarning proyektiv qoplami shuvoqzor fitosenotipiga nisbatan pastroq ko‘rsatkichga ega bo‘lib, 10-15% dan oshmaydi. O‘simliklar qoplamining siyrakligi sababli vertikal fitosenotik yarus aniq ifodalanmagan. Efemer va efemeroidlar juda siyrak, yarim butalardan shuvoqning kam sonli tuplarini uchratish mumkin. Yuqorigi buta yarusi bodomcha tuplaridan hosil bo‘lgan va ushbu sharoitda barqaror fitosenotik faollikka ega. Quyida ajratilgan fitosenozlar va ularni hosil qilgan yetakchiturlarni keltirib o‘tamiz.

1. Efemerli-aralash o‘tli-shuvoqli bodomzor (Amygdalus spinosissima Artemisia diffusa Krasch., Eremurus sogdianus, Stipa hohenackeriana, Anisantha tectorum (L.) Nevski, Alyssum turkestanicum var. desertorum).
2. Efemerli bodomzor (Amygdalus spinosissima, Anisantha tectorum (L.) Nevski, Minuartia meyeri, Alyssum turkestanicum var. desertorum).

Xulosa

Zirabuloq tog‘larida yog‘ochlashgan turlardan shuvoq va bodomcha, ko‘p yillik o‘t o‘simliklardan qorabosh va qo‘ng‘irbosh senoz hosil qiluvchi asosiy turlar sifatida namoyon bo‘lgan. Tog‘ning shimoliy va unga yondosh ekspozisiyalarining quyi qismida hamda pastki tog‘ etaklarida asosan shuvoqli fitosenozlar keng tarqalgan. Tog‘ning yuqori qismida, ya’ni qoya toshli, shag‘alli tog‘ yon bag‘irlarida asosan bodomchali fitosenozlar shakllangan. Tadqiqot hududida kserofit guruhiga mansub asosan 2 ta fitosenotip va ular hosil qilgan 9 ta fitosenozlar keng tarqalgan. Ushbu fitosenozlar va ularni hosil qilgan yetakchi turlar joyning tabiiy-tarixiy, xususan iqlim va tuproq sharoitining mahsuli hisoblanadi.

Adabiyotlar

1. Александрова В.Д. Классификация растительности. – Л., 1969. – 275 с.
2. Закиров К.З. Флора и растительность бассейна реки Зеравшан. Часть I. Растительность. – Ташкент: Изд-во Акад. Наук. УзССР, – 1955. – 208 с.
3. Миркин Б.М., Наумова Л.Г., Соломец А.И. Современная наука о растительности. – М., 2000. – 264 с.
4. Черепанов С.К. Сосудистые растения России и сопредельных государств. – Санкт-Петербург: Мир и семья, 1995. – 992 с.
5. Tojibaev K., Beshko N., Karimov F., Batoshov A., Turginov O., Azimova D. The Data Base of Flora of Uzbekistan // Journal of Arid Land Studies. –Japan, 2014.- Vol. 24. № 1. – pp. 157-160.

Ражабов Т.Ф., Расулов Д.У., Валиев Ш.А., Мухаммадий М.Б., Норқулов А.Х.

ФИТОЦЕНОТИЧЕКАЯ СТРУКТУРА РАСТИТЕЛЬНОГО ПОКРОВА ЗИРАБУЛАКСКИХ ГОРИ НЕКОТОРЫЕ ЕЕ ОСОБЕННОСТИ

В данной статье приводятся результаты научных исследований по изучению наиболее широко распространённых фитоценозов, особенности их распространения и ботанический состав в растительном покрове Зирабулакских гор, расположенных в западной части Зеравшанского горного хребта.

Ключевые слова: растительный покров, фитоценоз, видовой состав, доминант, субдоминант, Зирабулакские горы.

Rajabov T.F., Rasulov D.U., Valiev Sh.A., Mukhammadiy M.B., Norqulov A.Kh.

PHYTOCOENOTIC STRUCTURE OF VEGETATION COVER OF ZIRABULAK MOUNTAINS AND ITS SOME PECULIARITIES

In current article the results of the research on relatively wide distributed phytocoenosis, their spatial distribution and botanical composition of vegetation cover of Zirabulak mountains located in west part of Zarafshan mountain ranges are presented.

Keywords: vegetation cover, phytocoenosis, species composition, dominant, subdominant, Zirabulak mountains.

UDK: 37.026.1

RESPUBLIKAMIZ TA'LIM MUASSASALARIDA EKOLOGIK TARBIYA VA MADANIYATNI TAKOMILLASHTIRISH

X.Sh.Urunova
Navoiy davlat konchilik instituti assistenti
E-mail: xurshida78@mail.ru

Annotatsiya. Ekologik muammolar globallashib, insoniyat hayotiga xavf solib borayotgan hozirgi kunda ekologiya fanini respublikaning turli bosqichdagi tarbiya va o'quv muassasalarida tizimli o'qitish muhim ahamiyat kasb etadi. Maqolada yosh avlodga maktabgacha ta'lim jarayonida beriladigan ekologik tarbiya rejasini qayta ko'rib chiqish, ekologiyani maktab ta'limida boshqa fanlar tarkibidan chiqarib, alohida fan sifatida o'qitish, fanning kasb-hunar kollejlari va akademik litseylarda o'qitilish tartibini takomillashtirish, o'qitishning sifatini yaxshilash maqsadida malakali pedagogik kadrlar tayyorlash ishini rivojlantirish, oliy o'quv yurtlarida fanni o'qitishda mavjud bo'lgan muammolar haqida fikr yurgiziladi va ekologiya bo'yicha o'tkaziladigan olimpiadalarning o'tkazilish tartibini qayta ko'rib chiqish tavsiya etiladi.

Kalit so'zlar: globallashish, maktabgacha ta'lim muasssasalari, ekologik tarbiya, kasb-hunar kollejlari, akademik litseylar, oliy ta'lim, tizimli o'qitish, takomillashtirish, muammo, olimpiadalar.

Prezidentimiz Islom Karimov «O'zbekiston XXI asr bo'sag'asida xavfsizlikka tahdid, barqarorlik shartlari va taraqqiyot kafolatlari» asarlarida ta'kidlaganlaridek, «Hozir, XXI asr bo'sag'asida, fan-texnika taraqqiyoti jadal sur'atlar bilan rivojlanib bormoqda. Dunyoning jo'g'rofiy-siyosiy tuzilishi o'zgarmoqda. Bunday sharoitda inson tomonidan biosferaga ko'rsatilayotgan ta'sirni tartibga solish, ijtimoiy taraqqiyot bilan qulay tabiiy muhitni saqlab qolishning o'zaro ta'sirini uyg'unlashtirish, inson va tabiatning o'zaro munosabatlarida muvozanatga erishish muammolari borgan sari dolzarb bo'lib bormoqda».

Hozirgi kunda jamiyat bilan tabiat, inson bilan atrof-muhit o'rtasidagi keng qamrovli munosabatlar masalasi asrimizning umumbashariy ekologik muammosiga aylanib borayotganligi hech kimga sir emas. Tabiatni muhofaza qilish, biologik xilma-xillikni asrash, kelajak avlodlar uchun barqaror rivojlanishni ta'minlash ishlari yechimini kechiktirib bo'lmaydigan muammolardan hisoblanadi. Shularni inobatga olib, Respublikamizda ekologiya masalasini tubdan qayta ko'rib chiqish zarurligi haqida davlatimiz tomonidan bir necha qonun va qarorlar («Tabiatni muhofaza qilish to'g'risida», «Ekologik ekspertiza to'g'risida», «Muhofaza etiladigan tabiiy hududlar to'g'risida», «O'simliklar dunyosini muhofaza qilish va undan foydalanish to'g'risida», «Hayvonot dunyosini muhofaza qilish va undan foydalanish to'g'risida») qabul qilindi. Bu hujjatlarda yoshlarni hamda keng aholi qatlamlarini ekologiya va atrof-muhit muhofazasi haqidagi bilimlarni chuqurlashtirish hamda ularni tabiatga nisbatan ongli munosabatda bo'lish ruhida tarbiyalash, ulardagi ekologik madaniyatni yanada mustahkamlash borasidagi ishlarni yaxshilash masalalariga alohida e'tibor berish zarurligi ta'kidlab o'tilgan. Respublikamizda "Kadrlar tayyorlash Milliy Dasturi"ning mukammal tizimini shakllantirish vatanimiz taraqqiyotining muhim shartlaridan biri hisoblanadi. Shunday ekan, O'zbekistonda uzluksiz ta'limni tashkil qilishning yangi texnologiyalarini yaratish ham respublikamiz rivojiga o'z hissasini qo'shib, barqaror rivojlanish konsepsiyasini amalga tatbiq etishga yordam beradi.

Uzluksiz ekologik ta'limni Respublikamizda tashkil qilishning asosiy maqsadi jamiyatda amalga oshiriladigan yangilanish jarayonlariga mos keladigan, yoshlar o'rtasida, keng jamoatchilik qatlamlarida ekologiya va atrof-muhitni asrab-avaylash borasidagi xalqaro ta'lim standartlariga javob beradigan, samarali amaliy natijalariga erishadigan ta'lim tizimini yaratish hamda ularni amalga oshirishda davlat va nodavlat ta'lim muassasalarini keng jalb qilish, muhimi, atrof-muhitni nafaqat bugungi kun uchun, balki kelajak avlod uchun ham asrashni talab qilmoqda.

Insoniyat sivilizatsiyasini halokatga yetaklayotgan ekologik muammolar ko'lamining tobora kengayib, umumbashariy tus olayotgan hozirgi kunda har bir fuqaroda, ayniqsa yosh avlodda, ekologik madaniyatni tarbiyalash muhim ahamiyat kasb etadi. Yashash muhitimizda sodir bo'layotgan salbiy tabiiy o'zgarishlar: ozon qatlamining siyraklashishi, global issiqlanish (yoki «muzlash davri»)ning jadallashuvi, atrof-muhit ifloslanishining tobora kuchayib borayotganligi – bularning barchasida tabiatga o'tkazilayotgan antropogen ta'sirning salmog'i katta. Bugungi kunda inson

o‘zining iqtisodiy quvvatini yuqori darajalarga ko‘tarish, bugun kechagidan, ertaga esa bugungidan «yaxshiroq» yashash ilinjida qudratli texnik vositalarni yaratib, ular yordamida tabiiy boyliklarni tobora ko‘p o‘zlashtirish ruhiyati bilan yashamoqda. Bu, albatta, sivilizatsiya rivojining zaruriy omillaridan biri. Ammo bu siyosatni to‘g‘ri yurgizish uchun u hayotda hukm suradigan ekologik qonuniyatlarni bilishi va ularga amal qilishi lozim. Aks holda ekologik tanglik yuz berib, sivilizatsiya inqirozini keltirib chiqarishi muqarrar. Shuning uchun ham yosh avlod uchun ekologik madaniyat, ta’lim va tarbiya erta yoshdan boshlanib, oliy ma’lumotli mutaxassis bo‘lib etishguncha tizimli davom etadi.

Ekologiya va madaniyat juda keng tushunchalar bo’lib, madaniyat ekologiyaga va ekologiya madaniyatga turli sohalarda ta’sir ko‘rsatadi. Faqat madaniyatli kishigina tabiat va jamiyatning o‘zaro ta’sirini oqilona yo‘lga qo‘yishga intiladi. Texnikani ekologiyalashtirishning mohiyati zaharli gazlar va zaharli aralashmalarni havoga juda kam chiqaradigan dvigatellarni yaratish; daryo va dengiz kemalari tirqishlaridan suvga neft, moy va yonilg‘i oqishi ehtimolining oldini olish yoki bartaraf etish; tuproq qatlamlariga zarar keltirmaydigan traktor, ekskovator va boshqa texnikalar yaratishdan iborat. Bunday texnikani loyihachi va yaratuvchilari (xolbuki, ularning bir qismi bugungi kunda aynan kasb-hunar kollejlari va oliy o‘quv yurtlarida ta’lim olishmoqdalar) uning asoslarini ishlab chiqishda tabiatning o‘z-o‘zini qayta tiklash qobiliyatini hisobga olishlari kerak. Buning uchun esa yaratilajak loyihalarga tegishli muhandislik-texnik yechimlarni kiritish lozim bo‘ladi.

Ekologik madaniyat quyidagilarni qamrab oladi: tabiatni muhofaza etish madaniyati, tabiat boyliklaridan foydalanish madaniyati, ekologik tizimni o‘zgartirish madaniyati kabilar.

Sanoat va qishloq xo‘jaligidagi ishlab chiqarish jarayonlarini jadallashtirish tabiatdan to‘g‘ri foydalanish talablari bilan uzviy bog‘lanishi lozim. Ishlab chiqarish ta’limi sohasidagi mutaxassis yoki muhandis-pedagog tabiatdan oqilona foydalanish tartiblariga javob beruvchi texnikalar yaratishda va texnologik jarayonlarni ishlab chiqishda yoshlarning alohida o‘rni borligiga talabalar e’tiborini jalb etishi zarur. Chunki mamlakatimizning ijtimoiy-iqtisodiy taraqqiyotini jadallashtirish bo‘yicha ishlab chiqilgan rejalarni amalga oshirish borasida g‘amxo‘rlik qilish ularning zimmasidadir.

Hozirgi kunda respublikamizdagi uzluksiz ekologik ta’limni tashkil qilishni qoniqarli, deb hisoblab bo‘lmaydi. Bu dolzarb masalaning keyingi bosqichlari ekologik ta’lim maktablari, kasb-hunar ta’limi muassasalari va oliy o‘quv yurtlarida hamda bevosita korxonalarda davom ettirilishi, kasb-hunar ta’limi muassasalari o‘quvchilarini nazariy jihatdan tayyorlash ishini ularning tabiatni muhofaza qilish borasidagi amaliy faoliyati bilan uzviy bog‘lash va to‘ldirish maqsadga muvofiq. O‘quvchilarning maktabda tabiatshunoslik, biologiya, geografiya, fizika, kimyo va boshqa fanlardan olgan bilimlaridan kasb-hunar ta’limi muassasalaridagi ekologik ta’lim va tarbiya jarayonida keng foydalanish, atrof-muhitni muhofaza etish uchun kurashish, so‘zsiz mustaqil respublikamizdagi har bir o‘quvchining fuqarolik burchiga aylanmog‘i lozim. Ekologik ta’lim-tarbiyaning muhim shakli o‘quvchilarning ishlab chiqarish ta’limi ustasida (sinf rahbari, o‘qituvchi, muhandis-pedagog, yotoqxona tarbiyachisi) rahbarligidagi tabiatni muhofaza etish, kasb-hunar kolleji hududlarini obodonlashtirish; ko‘chat-daraxtlar ekish va ularni nazorat qilish; qushlar va hayvonlar uchun uya va in qurish; buloq, ko‘l va ariqlarni axlat va chiqindilardan tozalash, qishloq va shahar atrofidagi oromgohlarga otaliq qilish va boshqalar bo‘yicha tashkil etilgan amaliy ishlaridir. O‘quvchilarning tabiatga bo‘lgan munosabati ularning axloqiy yetukligi va qay darajada tarbiyalanganlik darajasini ko‘rsatadi. Ekologik ong va ekologik bilimlar yoshlar dunyoqarashining tarkibiy qismi bo‘lmog‘i zarur. Zero, ekologik bilimlarsiz ekologik madaniyat ham shakllanmaydi. [3]

Kasb-hunar kolleji o‘quvchilarida ekologik madaniyatni shakllantirish jarayonida quyidagi tartiblarga amal qilish maqsadga muvofiqdir.

Birinchidan, o‘quvchilarning hissiyotiga ta’sir etish, ular qalbida yoshlik chog‘laridanoq tabiatga muhabbat uyg‘otish lozim. Bu tarbiya qanchalik erta boshlanib, izchil rivojlantirilsa, u shunchalik ijobiy samara beradi.

Ikkinchidan, o‘quvchilar ongida tabiatni muhofaza etish va u bilan oqilona o‘zaro ta’sir masalalarida faol hayotiy nuqtai nazarni shakllantirishdan iborat bo‘lib, uni insonning axloqiy yetik saviyasi darajasi tarzida tavsiflash mumkin. Jamiyatning har bir a’zosi bizning hozirgi kunlarimizda ham, uning tabiiy muhit holatiga bog‘liqligi kamayish o‘rniga tobora ortib borayotganini anglashi zarur. Fan-texnika taraqqiyoti uchun, ayniqsa, uning yutuqlaridan amaliy maqsadlarda foydalanish uchun mas’ul bo‘lgan shaxslar oldida ob’ektiv talablar turibdi. Ular o‘ziga xos murakkab va o‘zaro

bog‘liq hodisalar mohiyatini teranroq anglashi, qaytmas jarayonlarni keltirib chiqarmaslik uchun tabiiy qonunlarga zid ishlar qilmasligi kerak.

Uchinchidan, ekologik madaniyatni yuksaltirish ekologik ta’lim olishni uzluksiz davom ettirishni taqozo etadi. Kasb-hunar ta’limi muassalari bitiruvchilari mustaqil kasbiy faoliyati jarayonida ijtimoiy, tabiiy va texnikaviy fanlarni ham o‘rganib borishlari lozim bo‘ladi. Olingan bilimlarni kelgusida boyitish va rivojlantirish esa, mustaqil ishlashni talab etadi. Shuningdek, bunda korxona va tashkilotlarda ekologik yo‘nalishda olib boriladigan tarbiyaviy ishlar ham katta yordam beradi. Yoshlarning dunyoqarashi va ekologik madaniyati bir-biri bilan uzviy bog‘liqdir. O‘quvchi va talabalarning tabiatga bo‘lgan munosabati ularning axloqiy yetukligi va qay darajada tarbiyalanganlik darajasini ko‘rsatadi. Ekologik ong va ekologik bilimlar yoshlar dunyoqarashining tarkibiy qismi bo‘lmog‘i zarur. Zero, ekologik bilimlarsiz ekologik madaniyat ham shakllanmaydi.

Ekologik tarbiya-bu tabiatga mavhum muhabbat uyg‘otish vositasi emas, balki insonning tabiatga bo‘lgan oqilona munosabatini shakllantirish, mehr-muhabbatni barqarorlashtirish usuli. Shuning uchun ham u kishilarga bo‘lgan hurmat va e’tibor, ishonch, ular mehnati va hayotini e’zozlash orqali uzoq murakkab yo‘lni bosib o‘tadi. Biroq, ekologik tarbiyani sira ham ishontirish va ko‘ndirish, tabiatni sevishga chaqiruvchi quruq da’vatnoma tarzida tushunmaslik kerak, u ayni vaqtda, ma’lum darajada taqiq va qattiq jazo hamdir. Har qalay, tabiatni sevish, e’zozlash va uni chin yurakdan muhofazalash omili-bizning vatanparvarlik va fuqarolik burchimiz deb bilmog‘imiz shart. Bu esa ekologik tarbiya orqali yuzaga chiqadi. Ekologik ta’lim-tarbiyaga e’tibor bermaslik-kelajak avlodlarimiz hayotiga befarqlikdan boshqa narsa emas. Kamol topgan axloqiy, ezgulik, o‘z ehtiyojlarini cheklay bilish, boshqalarning mehnatiga hurmat bilan munosabatda bo‘lish va nihoyat, ekologik savodxonlik biz uchun bugungi kunda zarur bo‘lgan narsalar ana shulardir. [2]

Shunga qaramay, mamlakatimizda umumiy uzluksiz ekologik ta’limni tashkil qilish uchun yana bir qator ishlarni amalga oshirish zarur, deb hisoblaymiz:

● respublikamizning oddiy fuqarosidan tortib, to qaror qabul qiluvchi rahbargacha tegishli bo‘lgan umumiy ekologik ta’lim dasturini yaratish;

● umumiy ta’lim maktablari uchun ekologiya ta’limi konsepsiyasi va standartlari yaratish, Ekologiya fanini umumta’lim va o‘rta maxsus kasb-hunar ta’limi tizimining o‘quv rejasiga kiritish;

● “Ekologiya va atrof-muhit muhofazasi” fanlarining oldiga qo‘ygan maqsad hamda vazifalariga oydinlik kiritish;

● uzluksiz ekologik ta’limda oila, maktab, mahalla va keng jamoatchilik birligini shakllantirish va biologik xilma-xillikni saqlash dasturini ishlab chiqishda milliy qadriyatlarga tayanish. Yuqoridagi fikrlarimizni amalga oshirish yurtimizda barqaror ekologik ta’lim tizimini yaratish va uni rivojlantirishga imkoniyat yaratishi shubhasizdir.

Shuningdek, Oliy ta’lim muassasalarida ham ekologiya fanini o‘qitishda o‘z yechimini topishi zarur bo‘lgan ba’zi muammolar mavjud bo‘lib, fan o‘quv rejasiga «Ekologiya» nomi bilan kiritilgan. Ekologiya, aytilganidek, tirik organizmlar va ular bilan atrof-muhit o‘rtasidagi munosabatlar to‘g‘risidagi fan. Ammo shuni aytish lozimki, texnik yo‘nalishdagi Oliy ta’lim muassasalari talabalariga ekologiyani o‘qitishda, ba’zan, atrof-muhit muhofazasi bo‘yicha ma’lum darajada bilimlar berilishi bilan cheklaniladi. Buni ekologiya fanidan ishlab chiqilib, o‘quv jarayoniga tatbiq etilgan ba’zi o‘quv dasturlarida ham ko‘rish mumkin. Dasturni tuzishda ekologiya biologiya fanlari tarkibida yetishib chiqqan fundamental fan ekanligi, uning asosiy ob’ekti tirik organizmlar, shu jumladan inson, ekanligini unutmaslik kerak. [1]

Amaliy ekologiyaga taalluqli mavzulardan iborat bo‘lgan o‘quv dasturini «Sanoat ekologiyasi» fanini o‘qitishda qo‘llash mumkin.

Ekologiya fanini faqatgina o‘rta maxsus va oliy ta’lim tizimida o‘qitish bilimning poydevorini mustahkamlay olmaydi. Bizningcha, umumta’lim maktablari uchun ekologiya ta’limi konsepsiyasi va standartlarini yaratish vaqti keldi. Shuningdek, maktabgacha ta’lim muassasalarida bajariladigan mashg‘ulotlarga ham ekologik ta’limning yoshga mos bo‘lgan elementlarini ko‘proq singdirish foydadan xoli emas. Buning uchun mashg‘ulotlar dasturini takomillashtirish, maxsus dasturlar ishlab chiqish lozim. Yuqorida aytilganlardan tashqari ta’lim tizimining barcha bo‘g‘inlari ekologiya o‘qituvchilari uchun joylarda malaka oshirish kurslari ishini yanada kuchaytirish zarur.

Adabiyotlar

1. Shamsiddinova G.D., Karimova D.A. Kimyoviy ekologiya. 2010.
2. Salimov X.V.- Ekologiya, Navoiy-2015
3. Sultonov R.- Ekologiya va atrof-muhitni muhofaza qilish asoslari.Toshkent, «Musiqa»-2007
4. Ergashev T. - Ekologiya, biosfera va tabiatni muhofaza qilish.Toshkent, "Yangi asr avlodi"- 2005

Х.Ш.Урунова

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ВОСПИТАНИЯ И КУЛЬТУРЫ В ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ УЧРЕЖДЕНИЯХ РЕСПУБЛИКИ

В настоящей эпохе, когда глобализации экологических проблем идет стремительными темпами, системное обучение экологии в образовательной системе разных уровней имеет особое значение. В статье затрагиваются вопросы необходимости на пересмотр плана экологического воспитания подрастающего поколения в процессе дошкольного образования, отделение экологии как самостоятельный предмет от других учебных предметов в школьном учебном плане, совершенствование принципы обучения экологии в профессиональных колледжах и академических лицеях, в целях улучшения качества обучения предмета развивать систему профессиональной подготовки педагогических кадров, о существующих проблемах в обучении экологии в высших учебных заведениях и в проведении республиканской олимпиады.

Ключевые слова: глобализация, дошкольные образовательные учреждения, экологическое воспитание, профессиональные колледжи, академические лицеи, высшее образование, системное обучение, совершенствование, проблемы, олимпиады.

X.Sh.Urunova

DEVELOPING Of TEACHING A ECOLOGY AND CULTURE IN EDUCATION SYSTEM OF OUR REPUBLIC

At present era, when globalization of ecological problems is growing rapidly, the education system of ecology on different levels has a significant importance. The article discusses the problems of the necessity of reconsideration on ecological education of growing youth at the process of pre-school education. The branch of ecology as a separate discipline from other educational disciplines at school program covers such matters as improvement of teaching principles on ecology at colleges and lyceums, the quality of teaching of this discipline, developing the system of personnel retraining in pedagogy, the problem of existing teaching of ecology in higher educational institutions, and participation at republican Olympiads.

Keywords: globalization, pre-school educational institutions, ecological education, professional colleges, academic lyceums, higher education, system education, qualification, problems, Olympiads.

ПОДГОТОВКА ВЫСОКОКВАЛИФИЦИРОВАННЫХ, КОНКУРЕНТОСПОСОБНЫХ КАДРОВ: ПРОБЛЕМЫ, ДОСТИЖЕНИЯ, РЕШЕНИЯ

Б.Ш.Усманов[1], М.Тажиев[2], М.К.Кодиров[3], М.Бобохонов[3]

[1]Доцент Ташкентского филиала МГУ им.М.В.Ломоносова,

[2]Профессор, Центр развития высшего и среднего специального, профессионального образования при МВССО Республики Узбекистан

[3]Старший научный сотрудник, Самаркандский государственный университет

Аннотация. В данной статье анализируются успехи, проблемы и недостатки в подготовке высококвалифицированных кадров в Республике Узбекистан, стимулирования талантливой молодежи и расширения рядов молодых ученых в современных условиях.

Ключевые слова: конкурентоспособные кадры, талантливая молодежь, молодые ученые, институт старших научных сотрудников-соискателей и независимых соискателей, научно-исследовательская работа, докторская диссертация, научная творческая среда, малые академии, образование-исследование-инновация, «треугольник» знаний.

Одной из актуальных проблем высших образовательных учреждений (ВОУ) и научно-исследовательских институтов (НИИ) Республики Узбекистан является степень старения научно-педагогических кадров с высокой квалификацией (докторов наук) и снижение количества докторов наук по приоритетным направлениям науки. Данная проблема возникла не сегодня и не вчера, данный процесс начался 30-35 лет назад. В связи с низким финансированием науки в 80-е годы XX века данная проблема стала очевидной. В сложившейся в тот период ситуации часть молодёжи, способная к научному исследованию, сменила направление своей деятельности или уехала на работу за границу (в связи с низкой заработной платой, жилищными проблемами и т.д.). Также стало заметно, что не произошло равноценной замены ученых, профессоров - наставников новым поколением молодых ученых и преподавателей. Кроме того, не все сотрудники ВОУ и НИИ адаптировались к работе в новых, т.е. рыночных условиях.

Лица, ответственные за образовательно-воспитательный процесс и науку в ВОУ, в основном тратили свое время на второстепенную организаторскую «деятельность», встречи и мероприятия «одноразового значения», работу с неуспевающими студентами, и, следовательно, не уделяли должного внимания долгосрочным и широкомасштабным исследованиям, обеспечивающим в перспективе развитие образования и науки. Только с обретением Независимости был положен конец такой порочной практике, и ситуация в данной сфере стала меняться в положительную сторону.

Принятие в 1997 году Закона «Об образовании» [1] и «Национальной программы подготовки кадров» [2] ускорило реформы в сфере образования Узбекистана. В краткие сроки на основании опыта самых передовых стран и собственных национальных, культурных, исторических традиций была создана система непрерывного образования нового типа, как по форме, так и по содержанию. Система среднего специального образования была разделена на академические лицеи и профессиональные колледжи, в системе высшего образования была принята двухступенчатая система: бакалавриат и магистратура. Если ранее система послевузовского образования состояла из аспирантуры и докторантуры, то в связи с Указом Президента Республики Узбекистан за № ПУ -4456 от 24 июля 2012 года «О дальнейшем совершенствовании системы подготовки и аттестации научных и научно-педагогических кадров высшей квалификации» [3] была принята одноступенчатая структура послевузовского образования и отменена защита кандидатских диссертаций. В настоящее время институт старших научных сотрудников-соискателей (СНСС) и независимых соискателей (НС) полностью соответствует европейским стандартам, и у одаренной молодежи появилась возможность получения степени доктора наук в возрасте 30-32 лет.

Если проанализировать 1997-2016 годы в системе непрерывного образования, станет видно, что в сравнении с прежней системой образования сформировалось новое поколение молодежи (национальные элитные кадры), которое полностью отличается своими знаниями, мировоззрением и склонностью к профессии. Наблюдаемые в последние 3-4 года положительные изменения привели к тому, что материальное положение лиц, занимающихся

научно-творческой деятельностью, значительно улучшилось по сравнению с прежним уровнем. Например, стипендия СНСС приравнена к заработной плате преподавателя – кандидата наук; в зависимости от степени усвоения студентами знаний, стипендия увеличена до 1,7 – 3,4 размеров минимальной заработной платы. Для стимулирования научно-творческой деятельности одаренной молодежи учреждена Президентская государственная стипендия и именные государственные стипендии, а также государственная премия имени Зульфии.

Поэтапное исполнение Постановления Президента Республики Узбекистан №ПП-2124 от 6 февраля 2014 года «О дополнительных мерах по осуществлению государственной политики о молодежи в Республике Узбекистан» [4] и разработка на его основе Программы привело к повышению интереса у молодежи к научно-исследовательской деятельности. В частности, в 4-ом разделе_Программы «О систематизации работ по поддержке одаренной молодежи, повышению творческих и интеллектуальных способностей» обращено особое внимание на то, что, несомненно, приведет к повышению интереса молодежи к научно-творческой деятельности.

Так какие же незамедлительные меры необходимо принять для повышения научного потенциала ВОУ и снижения среднего возраста докторов наук?

Для этого, в первую очередь, необходимо полностью выполнить задачи, определенные Указом Президента Республики Узбекистан №ПУ-4456 от 24 июля 2012 года «О дальнейшем совершенствовании системы подготовки и аттестации научных и научно-педагогических кадров высшей квалификации» [3] и Постановлением Кабинета Министров Республики Узбекистан №365 от 28 декабря 2012 года «О мерах по совершенствованию образования после высшего образования и системы аттестации научных и научно-педагогических кадров высшей квалификации» [5], предлагать актуальные темы диссертации талантливым студентам уже на 2-м курсе ВОУ, и в течение 3 лет в бакалавриате и 2 лет в магистратуре, до поступления в институты старших научных сотрудников – соискателей и независимых соискателей, в ходе 2-х годичной педагогической деятельности организовать научно-творческую деятельность под контролем опытных научных руководителей (консультантов).

Наши многолетние наблюдения и опыт показывают, что выполнение молодым соискателем докторской диссертации на 10% на 2-4 курсах бакалавриата, 30% - в течение 2-х лет в магистратуре, 20% - при накоплении 2-х летнего педагогического стажа и 40% - в течение 3-х летнего периода СНСС, даёт положительный результат. Отсюда, можно сделать вывод, что при наличии выполнения объёма докторской диссертации на 60 и более процентов, они могут быть рекомендованы к поступлению в институты СНСС и НС.

Необходимо еще раз напомнить, что приказами Министерства Высшего и среднего специального образования №92 от 2 апреля 2008 года и №237 от 8 августа 2008 года рекомендовано определять темы диссертации и назначать научного руководителя одарённым студентам уже на втором курсе ВОУ.

Исходя из вышесказанного, предлагаем следующую схему показателя времени, необходимого для осуществления научно-творческой деятельности и выполнения докторской диссертации в системе высшего образования (схема №1)

Схема 1.

Показатель времени для занятия исследовательской работой в системе высшего образования (по схеме 3+2+2+3).

1 этап	Бакалавриат 2, 3 4- курсы. Работает над темой. Выполняет итоговую квалификационную работу	3 года
2 этап	Магистратура, 1 и 2- курсы. Выполняет магистерскую диссертацию	2 года
3 этап	В течение двухлетнего рабочего стажа самостоятельная работа с научным консультантом	2 года
4этап	В течение 3-х лет в институте старших научных сотрудников – соискателей подготовка и написание докторской диссертации по теме исследования	3 года

ИТОГО: 10 лет

Как видно из схемы, если организовать научно-творческую работу ВОУ в строгом соблюдении Закона «Об образовании», «Национальной программы подготовки кадров», Указов и постановлений Президента Республики Узбекистан, приказов и указаний МВССО, одаренная

молодежь в течение 10 лет может получить степень доктора наук. Естественно, что для того чтобы данная схема дала «гарантированный» результат, общеобразовательные школы, академические лицеи и профессиональные колледжи также должны организовать систематическую и эффективную работу с одаренной молодежью.

Если учитывать все периоды непрерывного получения знаний в системе образования, то на приобретение фундаментальных знаний и занятие научно-исследовательской работой необходимо около 23 лет (схема №2).

Схема 2.

Время, необходимое для получения фундаментальных знаний

Общеобразовательная школа (9 лет) 15-16 лет	АЛ и ПК (3 года) 18-19 лет	Бакалавриат (4 года) 22-23 года	Магистратура (2 года) 24-25 лет	Педагогический стаж (2 года) 26-27 лет	СНСС, НС (3 года) 29-30 лет
Приобретение фундаментальных знаний и выполнение научно-исследовательской работы занимает около 23 лет					

Необходимо отметить, что результаты будут положительными только при условии наличия темы докторской диссертации в рамках определенного научного направления (научной школы) и наличия научного руководителя (консультанта) одного ученого или представителя данной научной школы.

Данная схема является идеалом, ее выполнение требует от руководителей ВОУ, заведующих кафедрами и авторитетных ученых самоотверженности и инициативности. Для этого, прежде всего, необходимо еще более повысить имеющуюся в ВОУ научно-творческую среду и создать такую среду по новым направлениям науки.

Создание научно-творческой среды, служащей для подготовки в ВОУ (на его факультетах и кафедрах) высококвалифицированных кадров (магистров и докторов наук) связано с рядом факторов (схема №3).

Схема 3.

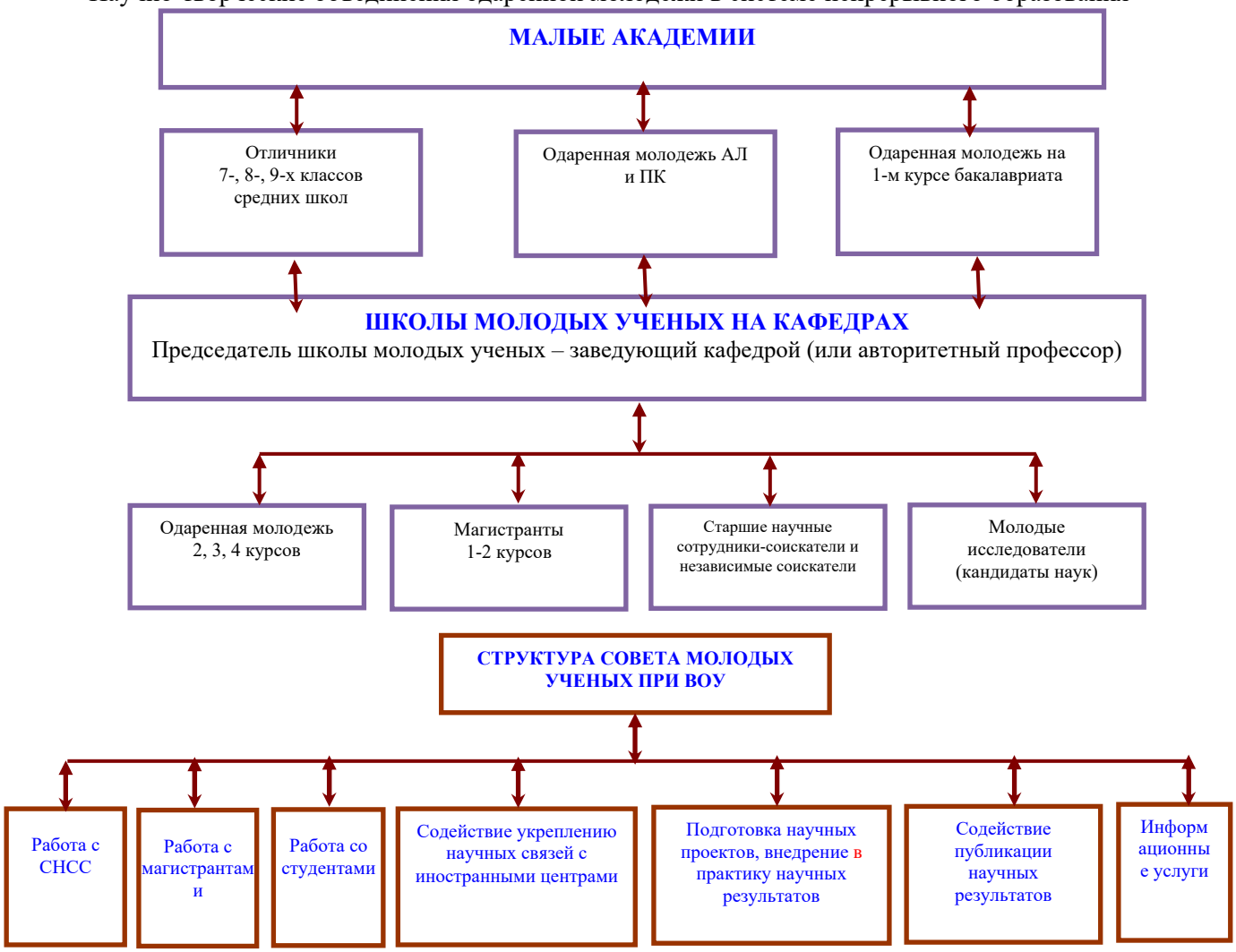
Факторы, формирующие научно-творческую среду

Конечно, легко отобразить план и организационную форму данной системы «на бумаге». Однако обеспечение ее деятельности на практике требует долгого и упорного труда. В первую

очередь, необходимо найти одаренную молодежь, распределить и объединить их в соответствии с выбором ими в перспективе определенной профессии, провести системную работу в общеобразовательных школах, академических лицеях и профессиональных колледжах для дополнительного обучения, и ориентации их на определенные цели. В период обучения одарённых студентов в ВОУ, привлечь их в студенческие научные сообщества и кружки, начиная с 1-го курса закрепить за конкретным научным руководителем, проводить с ними непрерывную и целенаправленную работу, и только в этом случае можно добиться положительных результатов.

Схема 4.

Научно-творческие объединения одаренной молодежи в системе непрерывного образования



Исходя из органичности и непрерывности системы образования, со второго курса бакалавриата и в период обучения в магистратуре чрезвычайно важной задачей является привлечение одаренной молодежи в «Советы молодых ученых» (СМУ) для дальнейшего укрепления их научно-творческих устремлений, выступления молодых талантов на семинарах при научных школах, исходя из требований и нужд реального сектора производства, а также с учетом приоритетных направлений научно-технического прогресса Республики, выделять им темы для написания выпускной квалификационной работы (ВКР), магистерской (МД) и докторской диссертаций (ДД). Стимулирование научно-творческих достижений и деятельности бакалавров, магистров, СНС, НС, а также их научных руководителей и консультантов еще более повысит эффективность и авторитет данной системы. При обеспечении эффективности данной деятельности каждый фактор, приведенный в схеме 3, играет важную роль. Во-вторых, данные факторы призывают к активизации инициативы «снизу-вверх», требуют от

ответственных лиц ВОУ (ректора, проректора, декана, заведующего кафедрой, научных руководителей-консультантов) создания материально-технической базы, необходимой для усвоения молодежью секретов науки, проведения занятий преподавателями-профессорами.

При создании научно-творческой среды и повышении ее эффективности необходимо отдельно отметить значение протокола №47 заседания Кабинета Министров Республики Узбекистан от 2 ноября 2015 года «Об организационных вопросах осуществления инновационного партнерства высшего образования, науки и производства», а также приказы Министерства Высшего и среднего специального образования №448 и 461 от ноября 2015 года, направленные на исполнение данного протокола. Сущность и содержание интеграции образования, науки и производства достаточно широки и глубоки.

В ВОУ и НИИ, обеспечивающих эффективную работу данной системы, подготовка бакалавров и магистров, докторов наук, отвечающих требованиям рыночной экономики, будет целенаправленной. К преимуществам и достоинствам данного «треугольного» сотрудничества можно отнести следующее:

1. Разумное и совместное использование научно-технических возможностей кадров, их опыт и квалификацию, а также материально-техническая база и инфраструктура, которая позволяет резко повысить качество и эффективность образования.

2.Специалисты и высококвалифицированные кадры (докторов наук), подготавливаются исходя из требований и потребностей реального сектора экономики страны, что позволяет формировать квоты приема в ВОУ.

3. Места работы студентов ВОУ будут известны уже в период получения образования.

4. Формируется новый рынок спроса и предложения на инновационные «продукты» ВОУ (кадры и интеллектуальное имущество).

Для эффективного осуществления интеграции образования, науки и производства большое значение имеют Попечительские советы и спонсоры, организованные в ВОУ. В члены Попечительского совета, как правило, избираются ученые и предприниматели, окончившие данное ВОУ, занимающие руководящие должности в различных отраслях экономики, и имеющие возможность привлечь личные и материально-моральные силы возглавляемых ими подразделений к повышению качества образования.

В привлечении одаренной молодежи в научно-творческую среду и усвоении исследовательских навыков большую роль играют «Малые академии», «Школы молодых ученых» и «Советы молодых ученых» (схема 4).

Большинство вышеприведенных механизмов внедрено во множестве ВОУ, необходимо только, правильно используя имеющиеся возможности и ресурсы, довести пути привлечения молодежи к научной деятельности до требуемого современностью уровня. Имеется ряд преимуществ у данной системы подготовки высококвалифицированных кадров, организованной на основании национальной системы подготовки кадров. Во-первых, отмена защиты кандидатской диссертации привела к переходу образования, последующего после высшего, к одноступенчатой системе, в соответствии с европейскими стандартами, во-вторых, она дала возможность талантливой молодежи к 30-32 годам стать доктором наук и избавила от «психологической нагрузки» в виде кандидатской диссертации, в третьих, появилась возможность сэкономить государственные средства, связанные с подготовкой и защитой кандидатской диссертации, возможность использования потенциала молодых кадров и подготовки из них руководящих кадров.

Указанные выше предложения, мероприятия и механизмы дадут свои плоды через несколько лет. Что же мы должны делать сейчас? В первую очередь, разумно использовать имеющийся научный потенциал и материально-техническую базу в рамках инновационного корпоративного партнерства, пользуясь возможностями НИИ АН РУз, АЛ и ПК, производственных предприятий, повышать качество и эффективность образования, совместно готовить высококвалифицированные кадры, выполнять гранты, проводить адресную работу по приобретению современного оборудования за счет прибыльных тем и иностранных инвестиций.

Для повышения научного потенциала ВОУ и «омоложения» докторов наук необходимо, во-первых, повысить эффективность работы институтов СНСС и НС (своевременная защита),

во-вторых, направлять одаренную молодежь, знающую иностранные языки, на обучение в европейские научно-исследовательские центры для получения степени PhD, в третьих, привлекать к работе по совместительству сотрудников НИИ АН Уз и ВОУ с ученой степенью, в четвертых, привлечь лиц с ученой степенью к конкурсам на замещение вакантных должностей (схема 5).

Схема 5.

Механизмы повышения научного потенциала ВОУ

Обучение молодежи в иностранных научных и образовательных центрах для получения степени PhD имеет ряд важных особенностей. С одной стороны, студенты в совершенстве овладевают иностранным языком (в частности, английским), усвоят навыки общения и лекторское мастерство, с другой стороны, открывается возможность развития новых научных направлений для наших ВОУ. Второе считается более важным, так как существующие в ряде ВОУ и НИИ направления научных исследований были сформированы в бывшем Союзе и продолжаются по инерции, то есть они устарели, и не отвечают требованиям государственной концепции социально-экономического развития Независимого Узбекистана.

Есть еще один серьезный вопрос, требующий обсуждения. Проблема удержания одаренной молодежи в ВОУ и НИИ. Обычно большинство студентов ВОУ – эта сельская молодежь из различных районов. После окончания ВОУ, у них основной проблемой становиться жилье в городе и трудоустройство. Необходимо отметить, что закончивший магистратуру специалист в соответствии с требованиями постановления №365 Кабинета Министров Республики Узбекистан должен иметь 2-х летний педагогический стаж, однако из-за отсутствия на кафедрах ВОУ вакантных мест, специалист вынужден перейти работать в другую сферу народного хозяйства и большинство из них остается на новом месте работы. Вторую проблему можно решить в рамках инновационного корпоративного партнерства или путем приема на работу в проектах, выполняемых на основании имеющихся грантов или хозяйственных договоров, однако обеспечение их жильем - более серьезная проблема. Конечно, в данном направлении нашим государством уже ведется большая работа. В частности, по рекомендациям ОДМ «Камолот» организовано строительство льготного жилья и выдача кредитов для талантливых студенческой молодёжи.

Возникает вопрос: что нужно сделать, чтобы научно-исследовательская деятельность стала более привлекательной для молодежи? Стимул к научной деятельности может быть усилен не только за счет материального достатка, но и за счет возможности достижения авторитета в обществе, активного участия в жизни государства. Что может заставить студента сделать такие важные шаги? Ответ прост – создание прозрачной и здоровой конкурентной среды. Многие студенты только на стадии завершения учебы чувствуют стимул к отличной учебе, стремление проявить инициативу, позволяющую вырасти в будущем до научного сотрудника. Студент только теперь понимает, что обучение заканчивается, и он должен будет выйти на рынок труда с жесткими условиями. Если на начальных этапах обучения ему внушить необходимость понятия данной конкуренции, насколько важно ее понятие, то у студента на более раннем этапе можно повысить стремление и склонность к научной деятельности.

Какими путями можно внедрить такую конкуренцию, как разбудить стремление к самостоятельным научным изысканиям? Для этого нужно внести ясность в проблему привлечения молодежи к научной деятельности и ответить на ряд вопросов: кого из студентов нужно привлекать к научной работе и на каких условиях, сколько времени они будут заниматься научной деятельностью и.т.п.

Известно, что невозможно привлечь к научной работе всех студентов. Разумеется, при рассмотрении вопроса, кого из них необходимо привлечь к научной работе, возникает потребность в разработке критериев оценки научно-творческих возможностей студентов. Какими критериями можно определить творческий потенциал студента? Достаточно ли того, что он отличник или усвоение знаний - это первый, но не единственный критерий творческого потенциала? Многолетние наблюдения показали, что если человек может принимать чужие мысли и излагать их, это не означает, что он обладает научным мышлением, предполагающим постановку проблемы и нахождение путей ее решения.

По нашему мнению, основными критериями оценки способности студента к научной и творческой деятельности являются следующие:

- участие в научных исследованиях, желание и стремление к организации научных мероприятий;
- эрудиция, общий уровень культуры;
- умение работать в коллективе (ответственность, умение вести взаимно равную и открытую беседу);
- личные положительные качества (бескорыстие, способность дать больше, чем взять);
- сильное желание участия в работе внутренних и внешних научных конференций, в семинарах-школах и других научных форумах;
- количество научных публикаций;
- активность в общественной жизни ВОУ;
- отличная учеба, успехи в научных исследованиях и т.п.

Необходимо поддерживать и стимулировать участие студентов в научных разработках. Не секрет, что, хотя у студента ограничено время, он всегда готов посвятить большую часть своего свободного времени научной работе.

Для повышения склонности к научным исследованиям, во-первых, необходимо дать право рекомендации в магистратуру, в старшие научные сотрудники-соискатели «Студенческому научному сообществу» и «Совету молодых ученых», путем усиления полномочий школ молодых ученых при кафедрах, сформировать механизм «научное общество – магистратура, кафедра - старший научный сотрудник-соискатель - кафедра – диссертационный совет»; во-вторых, необходимо материально стимулировать путем надбавки к стипендии за участие в научных исследованиях, победу студента на научной конференции, статьи в научных изданиях.

Действительно, правильная организация системы привлечения к научной деятельности студентов повысит качество образования и конкурентоспособность выпускников на рынке труда, повысит квалификацию и навыки студентов. Научное исследование, с одной стороны, способствует формированию студента как творческой личности, поиску материала для участия в конференциях, написанию научных статей, с другой стороны, дает возможность заработать средства для учебы и отдыха. Кроме того, активные поиски дают возможность повысить практические навыки и стать в будущем знающим специалистом в своей области. В итоге, студент, закончивший учебу, станет обладателем собственного бизнеса или не будет испытывать затруднений при решении вопроса с трудоустройством.

В заключении отметим, что развитие системы высшего образования Республики Узбекистан в соответствии с потребностями глобальной экономики в науке является приоритетной задачей модернизации отрасли. И это непосредственно связано с потребностями общества. Теперь только инновационный университет, организующий треугольник знаний по принципу «образование – исследование – инновация», является ВОУ отвечающий современным требованиям. В настоящее время возможность получить научную степень появилась не только у СНСС, но и у выпускников магистратуры, и даже бакалавриата, а это от нас требует сочетания высшего образования и передовых технологий.

Мы работники сферы непрерывного образования, принимая во внимание отмеченное в Постановлении Президента Республики Узбекистан «О подготовке и проведении празднования 25-летия государственной независимости Республики Узбекистан» от 2 июня 2016 года [6]: «…в результате реализации кардинально изменивших жизнь нашего общества Национальной программы по подготовке кадров, Общенациональной государственной Программы развития

школьного образования и других общенациональных программ в стране внедрена система двенадцатилетнего обязательного бесплатного общего и среднего специального образования, двухэтапная система высшего образования, создана прочная основа для воспитания отвечающих требованиям времени кадров новой формации, что служит важным фактором обеспечения конкурентоспособности Узбекистана на международной арене», должны разъяснить молодежи сущность и содержание таких невиданных ранее реформ и преобразований в Республики Узбекистан, приводящих к формированию человеческого капитала, и следовательно, в целом процветанию общества.

Литература

1. «Национальная программа подготовки кадров» Республики Узбекистан / Совершенное поколение – основа прогресса Узбекистана – Т.: «Узбекистан», 1997.
2. Закон Республики Узбекистан «Об образовании» (принят 29 августа 1997 года) / Совершенное поколение – основа прогресса Узбекистана – Т.: «Узбекистан», 1997.
3. Указ Президента Республики Узбекистан №ПУ-4456 от 24 июля 2012 года «О дальнейшем совершенствовании системы подготовки и аттестации научных и научно-педагогических кадров высшей квалификации».
4. Постановление Президента Республики Узбекистан №ПП-2124 от 6 февраля 2014 года «О дополнительных мерах по осуществлению государственной политики о молодежи в Республике Узбекистан».
5. Постановление Кабинета Министров Республики Узбекистан №365 от 28 декабря 2012 года «О мерах по совершенствованию образования после высшего образования и системы аттестации научных и научно-педагогических кадров высшей квалификации».
6. Постановление Президента Республики Узбекистан от 2 июня 2016 года «О подготовке и проведении празднования 25-летия государственной независимости Республики Узбекистан».

B.Sh.Usmanov, M.Tajiev
M.K.Kodirov, M.Boboxonov

YUQORI MALAKALI, RAQOBATBARDOSH KADRLAR TAYYORLASH: MUAMMOLAR, YUTUQLAR, YECHIMLAR

Maqolada O‘zbekiston Respublikasida yuqori malakali kadrlar tayyorlash, iqtidorli yoshlatni ilhomlantirish va hozirgi sharoitda yosh olimlarning safini kengaytirish yutuqlari, muammolari va kamchiliklari muhokama qilingan.

Kalit so‘zlar: raqobatbardosh kadrlar, iqtidorli yoshlar, kata ilmiy izlanuvchilar va mustaqil izlanuvchilar instituti, doktorlik dissertatsiyasi, kichik akademiya, ta’lim-tadqiqot-innovatsiya, bilimlar “uchburchagi”.

B.Sh.Usmanov, M.Tajiev
M.K.Kodirov, M.Bobokhonov

PREPARATION OF HIGH QUALIFIED, COMPETITIVE PERSONNEL: PROBLEMS. ACHIEVEMENTS, SOLUTIONS

In the article success, problems and flaws in preparation of highly qualified personnel in the Republic of Uzbekistan are analyzed, as well as stimulation of the talented Youth and extending the ranks of young scientists in modern conditions.

Keywords: competition-capable personnel, the talented Youth, young scientists, institute of senior scientific researchers-claimers and independent claimers, scientific research work, doctoral dissertation, scientific creative medium, small academies, education-research-innovation, “triangle” of knowledge.

UDK: 519.633.2

KOSHI-BUNYAKOVSKIY TYENGSIZLIGINING BA’ZI MASALALARGA TATBIQI

G.V. Zlotskiy
Samarqand davlat universiteti
E-mail: ostonovk@mail.ru

Annotatsiya. Bu maqolada Koshi-Bunyakovsiy tengsizligining ba’zi tatbiqlari bayon etiladi va ularni turli matematik masalalarni yechishda qo‘llanilishiga misollar keltirilgan.

Kalit so‘zlar: tengsizlik, matematik masala, isbot, funksiya, uchburchak, shar, silindr, tenglik, musbat sonlar.

Ko‘pgina matematik masalalarni yechishda Koshi-Bunyakovskiy tengsizligi:

$$\sum_{i=1}^{n} a_i b_i \le \sqrt{\sum_{i=1}^{n} a_i^2}\sqrt{\sum_{i=1}^{n} b_i^2} \quad (a_i > 0, b_i > 0) \qquad (1)$$

qo‘llaniladi.

Dastlab bu tengsizlikning unchalik ma’lum bo‘lmagan oddiy isbotini keltiramiz.

$$\sqrt{\sum_{i=1}^{n} a_i^2} = A, \sqrt{\sum_{i=1}^{n} b_i^2} = B \qquad (2)$$

deb belgilashlar kiritamiz. U holda :

$$\frac{\sum_{i=1}^{n} a_i b_i}{AB} \le 1 \qquad (3)$$

tengsizlikni isbotlashimiz lozim. $XY \le \frac{1}{2}\left(X^2 + Y^2\right)$ tengsizlikdan foydalanib, quyidagi tengsizliklar zanjirini yozamiz:

$$\frac{\sum_{i=1}^{n} a_i b_i}{AB} = \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{a_i}{A}\frac{b_i}{B}\right) \le \sum_{i=1}^{n}\frac{1}{2}\left[\left(\frac{a_i}{A}\right)^2 + \left(\frac{b_i}{B}\right)^2\right] = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{A^2}\sum_{i=1}^{n} a_i^2 + \frac{1}{B^2}\sum_{i=1}^{n} b_i^2\right) = 1 \qquad (4)$$

Bundan (1) tengsizlik kelib chiqadi. Ma’lumki, unda tenglik:

$$\frac{a_1}{A} = \frac{b_1}{B}, \frac{a_2}{A} = \frac{b_2}{B}, \frac{a_3}{A} = \frac{b_3}{B}, \ldots, \frac{a_n}{A} = \frac{b_n}{B} \qquad (5)$$

da, ya’ni

$$\frac{a_1}{b_1} = \frac{a_2}{b_2} = \frac{a_3}{b_3} = \ldots = \frac{a_n}{b_n} \qquad (6)$$

da erishiladi.

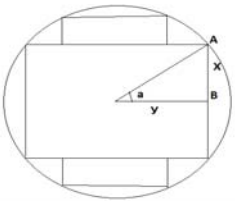
Endi Koshi-Bunyakovskiy tengsizligi qanday qo‘llanilishini misollarda ko‘rsatamiz

1-masala. $y = a\sin x + b\cos x \quad \left(a > 0, b > 0, 0 < x < \frac{\pi}{2}\right)$ funksiyaning eng katta qiymatini toping.

Yechish. Koshi-Bunyakovskiy tengsizligi ga ko‘ra:

$$y = a\sin x + b\cos x \le \sqrt{a^2 + b^2}\sqrt{\sin^2 x + \cos^2 x} = \sqrt{a^2 + b^2}.$$

ga ega bo‘lamiz. Bu funksiya eng katta qiymatga $\frac{a}{b} = \frac{\sin x}{\cos x}$ shartda, ya’ni $tgx = \frac{a}{b}$ da erishadi.



2-masala. O‘zgaruvchan tok transformatorini shunday yasash lozimki, uning krest shaklidagi temir serdechnigi doiraviy sohaning ichki qismining mumkin bo‘lgan ko‘proq qismini to‘ldirsin. Agar katushka radiusi R ga teng bo‘lsa, serdechnik kesimi o‘lchamlari qanday bo‘lishi lozim?

Yechish. $AOB = \alpha$ bo‘lsin. U holda :

$$\frac{1}{4}S = Y^2 - (Y - X)^2 = 2XY - X^2 = R^2(2\sin\alpha\cos\alpha - \sin^2\alpha) \quad (1)$$

Bundan:

$$S = 2R^2(2\sin 2\alpha + \cos 2\alpha - 1) \quad (2)$$

Koshi-Bunyakovskiy tengsizligidan foydalanamiz:

$$S \le 2R^2(\sqrt{2^2+1^2}\sqrt{\sin^2 2\alpha + \cos^2 2\alpha} - 1) = 2R^2\left(\sqrt{5}-1\right) \quad (3)$$

Demak, $S_{\text{энг катта}} = 2R^2(\sqrt{5}-1)$ va u $\frac{\sin 2\alpha}{\cos 2\alpha} = \frac{2}{1}$ da erishiladi, bundan $\alpha = \frac{1}{2}arctg2$.

3-masala. Uchta haqiqiy sonlar juftini qaraymiz: $(a_1, b_1), (a_2, b_2), (a_3, b_3)$. Tomonlari $a = \sqrt{(a_1-a_3)^2 + (b_2-b_3)^2}, b = \sqrt{(a_3-a_1)^2 + (b_3-b_1)^2}, c = \sqrt{(a_1-a_2)^2 + (b_1+b_2)^2}$ larga teng bo‘lgan uchburchak mavjud bo‘lishini isbotlang.

Yechish. a, b va s sonlar uchburchak tomonlari uzunliklari bo‘lishi uchun a+b>c, b+c>a, a+c>b tengsizliklar bajarilishi lozim, ularning har biri esa Koshi-Bunyakovskiy tengsizligiga teng kuchli. Haqiqatdan, $a+b \ge c$ munosabat $2ab \ge c^2 - a^2 - b^2$ yoki

$$2\sqrt{(a_2-a_3)^2 + (b_2-b_3)^2}\sqrt{(a_3-a_1)^2 + (b_3-b_1)^2} \ge$$
$$(a_1-a_2)^2 + (b_1-b_2)^2 - (a_2-a_3)^2 - (b_2-b_3)^2 - (a_3-a_1)^2 - (b_3-b_1)^2 =$$
$$= 2[(a_3-a_1)(a_2-a_3) + (b_3-b_1)(b_2-b_3)]$$

tengsizlikka teng kuchli, uni 2 ga qisqartirib Koshi-Bunyakovskiy tengsizligini olamiz. Tenglik faqat agar (a_3-a_1), (b_3-b_1) sonlar (a_2-a_3), (b_2-b_3) sonlarga proporsional bo‘lsa erishiladi. Bu holda uchburchak uchlari bir to‘g‘ri chiziqda yotishi lozim.

Shunga o‘xshash a+c>b, b+c>a lar ham isbotlanadi. Demak, tomonlari a, b, s larga teng uchburchak mavjud, vaholonki u kesmaga ham aylanib qolishi mumkin. Bu uchburchakni geometrik yasash mumkin- dekart koordinatalar sistemasida uning uchlarini (a_1, b_1), (a_2, b_2), (a_3, b_3) koordinatalarga ega nuqtalarga joylashtirish lozim.

Mashqlar

1. Funksiyaning eng katta qiymatini toping:

a) $y = a\sin x + b\sin(\frac{\pi}{3} + x) + c\sin(\frac{\pi}{3} - x)(a > 0, b > 0, c > 0, 0 < x < \frac{\pi}{3})$;

b) $z = a\sin(x+y) + b\sin(x-y) + c\sqrt{\cos 2x\cos 2y}(a > 0, b > 0, c > 0, 0 < x < \frac{\pi}{4}, 0 < y < \frac{\pi}{4})$;

s) $u = a\cos x + b\cos y + c\cos z + d\sqrt{2\cos x\cos y\cos z}$,

bu yerda a, b, c, d-musbat sonlar, x,y,z –uchburchak o‘tkir burchaklari;

d)

$u = a\sin x + b\sin y + c\sin z + d\sin t + e\sqrt{2\cos(x+y)\cos(y+z)\cos(z+x)}$,

bu yerda a, b, c, d, e-musbat sonlar, $x + y + z + t = 2\pi$;

e) $y = \frac{(a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + ... + a_nx_n)^2}{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + ... + x_n^2}$ $a_i > 0, x_i > 0$;

2. $U = \sum_{i=1}^{n} x_i y_i$ funksiyaning eng katta qiymatini toping, agar $\sum_{i=1}^{n} x_i^2 \le a^2, \sum_{i=1}^{n} y_i^2 \le b^2$, a va b-musbat sonlar ekanligi ma’lum bo‘lsa.

3. Tengsizlikni isbotlang: $\sum_{i=1}^{n}\sqrt{x_i y_i} \le \sqrt{\sum_{i=1}^{n} x_i}\sqrt{\sum_{i=1}^{n} y_i}$, bu yerda barcha x_i va y_i -musbat sonlar.

4. R radiusli sharga eng katta to‘la sirtga ega silindr ichki chizilgan. Uning radius va balandligini toping?

5. Uchburchak ichida birorta nuqta shunday joylashganki, undan uchburchak tomonlarigacha bo‘lgan masofalar kvadratlari yig‘indisi eng kichik. Bu masofalarni uchburchak tomonlari uzunliklari orqali ifodalang va bu nuqtani toping**.**

6. Tetraedr yoqlarining yuzalari S_1, S_2, S_3, S_4 larga teng. Tetraedr ichidagi M nuqta yoqlardan mos ravishda h_1, h_2, h_3, h_4 masofalarda joylashgan. .

a) M nuqtaning qanday holatida $\frac{S_1}{h_1}+\frac{S_2}{h_2}+\frac{S_3}{h_3}+\frac{S_4}{h_4}$ (*) yig‘indi eng kichik qiymatni qabul qiladi?

b) Ixtiyoriy tetraedr uning uchun (*) yig‘indi minimal bo‘ladigan hech bo‘lmaganda bitta M nuqtaga ega bo‘lishini isbotlang. Bunday nuqtalar nechta bo‘lishi mumkinligini aniqlang.

Г.В.Злоцкий

ПРИМЕНЕНИЕ НЕРАВЕНСТВА КОШИ-БУНЯКОВСКОГО К РЕШЕНИЮ НЕКОТОРЫХ ЗАДАЧ

В этой статье излагается некоторые применения неравенства Коши-Буняковского и даётся примеры его использования при решении разных математических задач.

Ключевые слова: неравенство, математическая задача, доказательство, исбот, функция, треугольник, шар, цилиндр, равенство, положительные числа.

G.V. Zlotskiy

APPLICATION OF CAUCHY-SCHWARZ INEQUALITY FOR SOLVING SOME PROBLEMS

This article describes some applications of Cauchy-Schwarz inequality and provides examples of its use in solving various mathematical problems.

Keywords: describes, some, applications, Cauchy-Schwarz inequality, provides, examples, solving, various, mathematical problems.

UDK: 37.026.1

TALABA YOSHLAR ONGIDA EKOLOGIK BILIM VA MADANIYATNI SHAKLLANTIRISH

X.Sh.Urunova
Navoiy davlat konchilik instituti
E-mail: xurshida78@mail.ru

Annotatsiya. Ekologik muammolar globallashib, insoniyat hayotiga xavf solib borayotgan hozirgi kunda ekologiya fanini respublika o‘quv muassasalarida tizimli o‘qitish muhim ahamiyat kasb etadi. Maqolada yoshlarning turli ijtimoiy qatlamlari o‘rtasida ekologik bilim va madaniyatni shakllantirish masalalari ko’rib chiqilgan.

Kalit so’zlar: globallashish, strategik konsepsiya, ta’lim muasssasalari, ekologik tarbiya, Nodavlat Notijorat Tashkilotlar, oliy ta’lim, tizimli o‘qitish, takomillashtirish, muammo, Ekologik harakat.

Hozirgi kunda jamiyat bilan tabiat, inson bilan atrof-muhit o‘rtasidagi keng qamrovli munosabatlar masalasi asrimizning umumbashariy ekologik muammosiga aylanib borayotganligi hech kimga sir emas. Tabiatni muhofaza qilish, biologik xilma-xillikni asrash, kelajak avlodlar uchun barqaror rivojlanishni ta’minlash ishlari echimini kechiktirib bo‘lmaydigan muammolardan hisoblanadi. Insoniyat sivilizatsiyasini halokatga etaklayotgan ekologik muammolar ko‘lamining tobora kengayib, umumbashariy tus olayotgan hozirgi kunda har bir fuqaroda, ayniqsa yosh avlodda, ekologik madaniyatni tarbiyalash muhim ahamiyat kasb etadi.

Yoshlarda ekologik bilim va madaniyatni shakllantirish muammosi - yuksak ma’naviyatli shaxs kamolotining muhim tarkibiy qismi hisoblanadi. Uzluksiz ekologik ta’limni Respublikamizda tashkil

qilishning asosiy maqsadi ham jamiyatda amalga oshiriladigan yangilanish jarayonlariga mos keladigan, yoshlar o‘rtasida, keng jamoatchilik qatlamlarida ekologiya va atrof-muhitni asrab-avaylash borasidagi xalqaro ta’lim standartlariga javob beradigan, samarali amaliy natijalariga erishadigan ta’lim tizimini yaratish hamda ularni amalga oshirishda davlat va nodavlat ta’lim muassasalarini keng jalb qilish, muhimi, atrof-muhitni nafaqat bugungi kun uchun, balki kelajak avlod uchun ham asrashni talab qilmoqda. Hozirgi davrda Markaziy Osiyo mintaqasida, xususan, O‘zbekiston hududida ekologik muvozanatni ta’minlash masalasi o‘ta murakkab, nafaqat ekologik, balki iqtisodiy, siyosiy, huquqiy ahamiyat kasb etayotgan, Markaziy Osiyoda joylashgan mustaqil davlatlar o‘rtasidagi munosabatlarga jiddiy ta’sir ko‘rsatayotgan omilga aylandi. Ayniqsa qo‘shni davlatlar: Tojikistonda qurilayotgan Rog‘un GESi, Qirg‘izistondagi Qambarota-1, Qambarota-2 GESlari qurilishi bilan bog‘liq ishlar kelgusida mintaqamizdagi ijtimoiy-iqtisodiy, siyosiy-huquqiy va ekologik muammolarni yanada keskinlashtirishni ko‘rsatmoqda. Har bir mamlakat transchegaraviy daryo suv zahiralaridan foydalanish, jumladan gidrotexnika inshootlari barpo etish bilan bog'liq bo'lgan loyihalarni amalga oshirishga haqlidir. Biroq, mazkur holatda ular oshkoralik tamoyillari va manfaatdor tomonlarning to'la xabardor etilganiga asoslangan puxta mustaqil texnikaviy-iqtisodiy va ekologik ekspertizadan o'tkazilishi kerak.

Bu kabi yuzaga kelgan o‘nlab ekologik muammolar, yoshlarga ekologik bilim berish va ularda ekologik madaniyatni shakllantirishning ilmiy-nazariy asoslarini ishlab chiqish zarurligini taqozo etmoqda. Yoshlar o‘rtasida ekologik bilim va madaniyatni shakllantirishda davlat muassasalarining roli beqiyos darajada kattadir. Ayniqsa, ta’lim-tarbiya tizimining barcha bosqichlaridagi o‘quv muassasalarida bevosita ekologiyaga oid bilim va ko‘nikmalarni o‘quvchi va talabalar magistr, aspirant va doktorantlar hamda tinglovchilar o‘zlashtirib boradilar. Shuningdek, yoshlarning turli ijtimoiy qatlamlari o‘rtasida ekologik bilim va madaniyatni shakllantirishda nodavlat tashkilotlari, jamoat birlashmalarining roli tobora oshib bormoqda. Chunki ular keng aholi ommasini turli maqsad va manfaatlar asosida birlashtirib, ularning amaliy faoliyati bilan bevosita bog‘liq holda ish olib boradilar. Rivojlangan davlatlarda ularning jamiyat hayotiga ta’sir ko‘lami juda katta bo‘lib, masalan, AQSHda 1 milliondan ortiq nodavlat tashkilotlari faoliyat ko‘rsatayotgan bo‘lib, ularning davlat, jamiyat hayotidagi ta’sir darajasi juda yuqoridir. O‘zbekistonda ham hozirda 5 mingdan ziyod nodavlat tashkilotlari o‘z faoliyatlarini davlat bilan o‘zaro manfaatdorlik negizida olib bormoqdalar. Bugungi kunda, yurtimizda faoliyat ko‘rsatayotgan nodavlat va jamoat tashkilotlari aholining turli qatlamlari, ijtimoiy guruhlari, turli kasb egalarini, ijtimoiy sohalar va qiziqishlar siyosiy, huquqiy, ma’naviy-ma’rifiy, shuningdek, inson salomatligi, ekologik muammolar bo‘yicha manfaatli kishilarni o‘zida birlashtirgan. Shuning uchun, ularning faoliyatida inson salomatligi bilan bog‘liq hamda ekologik muammolarni hal etish vazifalari ham asosiy o‘rin tutadi. Fikrimizga misol sifatida, nodavlat tashkiloti va jamoatchilik birlashmasi sifatida faoliyat ko‘rsatadigan, respublikamiz aholisining barcha qatlamlarini o‘zida birlashtirgan mahalla boshqaruvini olishimiz mumkin. Mahalla fuqarolar yig‘ini davlatning har qanday boshqa organlaridan ko‘ra ko‘proq darajada aholi manfaatlari va huquqlarini himoyalash muammolarini samarali tartiblashtirish va hal etishga qodirdir.

Yoshlar ongida ekologik bilim, tafakkur, madaniyat va qadriyatlarni shakllantirib va rivojlantirib borishda Mahalla Fuqarolar Yig‘inlari alohida ahamiyat kasb etadi. Hozirda, respublikamizda faoliyat ko‘rsatayotgan 9627 MFYlari o‘z hududlarida atrof-muhitni obodonlashtirish bo‘yicha ulkan ishlarni amalga oshirmoqdalar. MFYlari o‘z hududlarida atrof-muhitni obodonlashtirish bo‘yicha ulkan ishlarni amalga oshirmoqdalar. Obodonlashtirish bo‘yicha ko‘rik tanlovlar o‘tkazilmoqda. Atrof-muhit musaffoligi uchun hasharlar-shanbaliklar – qadriyat sifatida olib borilmoqda. Yoshlarning turli ijtimoiy qatlamlari o‘rtasida ekologik bilim va madaniyatni shakllantirishda O‘zbekiston Nodavlat Notijorat Milliy Assotsiatsiyasi ham muhim rol o‘ynamoqda. 2005 yil may oyidan boshlab faoliyat ko‘rsatayotgan ushbu birlashma respublikamizdagi NNTlarga har jihatdan ko‘mak berib kelmoqda. Ushbu birlashmada ekologiya, OITS muammolari bilan bog‘liq yo‘nalishlarda har yili yillik rejalar va strategik konsepsiyalar ishlab chiqilmoqda hamda ularning hayotga joriy qilinishi amalga oshirib borilmoqda.

Respublikamizda, kelgusida, atrof-muhitni muhofaza qilish bo‘yicha quyidagi ishlar strategik vazifa sifatida ko‘zda tutilgan:

- tabiiy resurslardan oqilona foydalanish, ularni samarali boshqarib borish barobarida aholi turmush darajasini oshirib borish;

- aholi salomatligini saqlash natijasi sifatida atrof-muhitni muhofaza qilishning umumiy holatini yaxshilab borish;

- ishlab chiqarish va maishiy turmush chiqindilarini qayta ishlash bo‘yicha faoliyat rejasi va strategiyasini ishlab chiqish;

- tanlab olingan ekologik indikatorlar (91 ta ekologik indikatorlar mavjud) bo‘yicha ekologik holat monitoringini izchil olib borish;

- mamlakat taraqqiyot rejasi tarkibiga atrof-muhit muhofazasi muammolariga tegishli rejalarni kiritish kabilar shular jumlasidandir.

Xulosa sifatida quyidagi fikr-mulohazalarni va takliflarni bayon qilishni lozim deb topdik:

1) 2008 yildan buyon faoliyat ko‘rsatayotgan “O‘zbekiston ekologik harakati” mamlakatimizning barcha hududlarining ekologik holati monitoringini olib borishi va uning natijalarini matbuotda keng yoritib borishi, aholini, mavjud, ekologik vaziyatdan xabardor qilib borishi lozim;

2) sanoat va maishiy turmush chiqindilarini qayta ishlash, chiqindisiz texnologiyani keng va zudlik bilan yo‘lga qo‘yishi zarur. Buning uchun, dunyoning rivojlangan davlatlaridan “chiqindisiz” texnologiya korxonalari hamkorligida qo‘shma korxonalarni ishga tushirish maqsadga muvofiq;

3) respublikamizda faoliyat ko‘rsatayotgan barcha NNTlar faoliyatining ekologiya, inson salomatligi bilan bog‘liq masalalarga bag‘ishlangan faoliyat dasturi, strategik rejasi bo‘lishligini ta’minlash zarur;

4) O‘zbekiston qonunchilik palatasiga saylangan 15 nafar ekologik harakat deputatlar fraksiyasining respublikamizdagi NNTlar bilan aloqasini izchil ta’minlash muhim hisoblanadi;

5) O‘zbekiston ekologik harakati, mamlakatimizdagi har bir korxona va tashkilotlarida, o‘quv muassasalarida, mahallalarda o‘zining jonkuyar a’zolariga ega bo‘lishi kerak. Ekologik harakat o‘zining nizomi, dasturiga ega bo‘lishi bilan birga, har bir a’zosi uchun ko‘krak nishoniga ham ega bo‘lishi lozim. Uning a’zolari, joylarda, aholi o‘rtasida ekologik bilim va madaniyatni shakllantirishda alohida o‘rnak ko‘rsatishlari, targ‘ibot ishlarini olib borishlari zarur.

6) ta’limga jalb qilinmagan yoshlarni turli nodavlat tashkilotlariga jalb qilish orqali ularning ijtimoiy-siyosiy, ekologik faolligini oshirish lozim. Bu sohada yoshlarning “Kamolot” ijtimoiy harakatining dasturiga kiritilgan, ekologik tarbiya bilan bog‘liq faoliyatini aniq tadbirlar bilan olib borish maqsadga muvofiq.

Adabiyotlar

1. G.D. Shamsiddinova, D.A.Karimova –Kimyoviy ekologiya-2010.
2. Salimov X.V.- Ekologiya, Navoiy-2015.
3. Sultonov R.- Ekologiya va atrof-muhitni muhofaza qilish asoslari.Toshkent, «Musiqa»-2007.
4. Ergashev T. - Ekologiya, biosfera va tabiatni muhofaza qilish.Toshkent, "Yangi asr avlodi"-2005.

Х.Ш.Урунова

ФОРМИРОВАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ЗНАНИЯ И КУЛЬТУРЫ У СТУДЕНТОВ

В настоящей эпохе, когда глобализации экологических проблем идет стремительными темпами, системное обучение экологии в образовательной системе разных уровней имеет особое значение. В статье рассмотрены вопросы формирования у студентов различных социальных слоев экологических знаний и культуры.

Ключевые слова: глобализация, стратегическая концепция, экологическое воспитание, негосударственные и некоммерческие организации, высшее образование, системное обучение, совершенствование, проблемы, экологическое движение.

X.Sh.Urunova

UPGRADING ECOLOGICAL AND CULTURAL KNOWLEDGE OF STUDENTS

In persisting epoch, when globalization of the ecological problems goes the rash rate, system education to ecologies in educational system of the miscellaneous level is of special importance. Questions of the shaping are considered in this article beside student of the different social layers of the ecological knowledge and cultures.

Keywords: globalization, strategic concept, ecological education, nonegovernmental and nonprofit organizations, higher education, system education, improvement, problems, ecological motion.

УДК: 372.851

NOSTANDART VA TADQIQOTGA DOIR MASALALAR YECHISH JARAYONIDA O‘QUVCHILAR IJODIY QOBILIYATLARINI RIVOJLANTIRISH

E.M.Mardonov[1], Q.Ostonov[1], Sh.Hayitmuradov[2], O‘.Achilov[3]

[1]Samarqand davlat universiteti, [2]Samarqand pedagogik kadrlarni qayta tayyorlash va malaka oshirish instituti, [3]Samarqand san’at kolleji

E-mail: eshimm@mail.ru

Annotatsiya. Maqolada nostandart va tadqiqotga doir masalalar yechish jarayonida o’quvchilar ijodiy qobiliyatlarini rivojlantirishning ba’zi uslubiy xususiyatlari bayon etilgan va ularni o’quv jarayonida amalga oshirish misollari keltirilgan.

Kalit so’zlar: invariant, juftlik, eng chetki hol prinsipi, nostandart, tadqiqot, tushuncha, masala, umumlashtirish, isbotlash, kombinatorika, konstruktiv.

I.**Invariantlarga** doir masalalarini ikkita sinfga ajratish mumkin: birorta ochiq aniqlanmagan invariantni isbotlash talab etadigan masalalar, echishda foydalaniladigan va birdaniga ko‘rinmaydigan invariantli masalalar. Bundan tashqari, yechilishida yariminvariant-lardan foydalaniladigan masalalar sinfi – biror miqdorning aniq yuqori va aniq quyi qiymatlaridan foydalaniladigan masalalar ham mavjud. Ko‘proq ular biror miqdorning ekstremumini isbotlashga doir masalalarda qo‘llaniladi.

Matematika bo‘yicha ba’zi masalalarda berilgan obyektni almashtirishlar jamlanmasi beriladi va bu almashtirishlarni ishlatib obyektning bir holatidan ikkinchisini olish mumkinligi so‘raladi. Variantlarni qarash bilan ko‘pincha “mumkin emas” javobiga ishonch hosil qilish mumkin, lekin bu javobni asoslash qiyin kechadi. Bunday masalalarning isbotlash qismini bajarishga imkon beruvchi usul **invariant usuli** deb ataladi. **Invariant** deb almashtirishlarda o‘zgarmaydigan qandaydir narsaga aytiladi, masalan, son, sonlar jamlanmasi, birorta soning juftligi va h.k.lar. Agar ob’ektning ikkita holatida invariant qiymati turlicha bo‘lsa, u holda ulardan biridan ikkinchisini olish mumkin emas. Invariatni masalani mustaqil echuvchi o‘quvchining o‘zi o‘ylab topishi lozim; odatda bunda qiyinchiliklar tug‘diradi. Invariant sifatida ko‘proq sonlarning juftligi(toqligi) va bo‘linishdagi qoldiqlar bo‘lishi olinishi mumkin. Juftlikni qo‘llash - olimpiada masalalarini echishdagi eng ko‘p uchraydigan g‘oyalardan biri hisoblanadi.

Juft va toq son ta’riflari qraladi. Ayniqsa juftlikning abstrakt tushunchasiga e’tibor berish, “turli juftlik “ so‘zining ma’nosini tushuntirish lozim.

1-lemma. Bir nechta butun sonlar yig‘indisi juftligi toq qo‘shiluvchilar sonining juftligi bilan mos tushadi.

1-misol: 1 +2 + 3 + … + 10 soni – toq, chunki yig‘indi 5 ta toq qo‘shiluvchilardan iborat.

2-misol . 5 + 7 + 9 + 11 +13 + 15 soni – juft, chunki yig‘indida 6 ta toq qo‘shiluvchilar bor.

2-lemma. Bir nechta (noldan farqli) sonlar ko‘paytmasi manfiy ko‘paytuvchilar sonining juftligi bilan aniqlanadi.

O‘quvchilar bilan mana bu misol va masalalar qaralishi mumkin.

3-misol. (-1) *(-2) *(-3) *(-4) soni musbat, chunki ko‘paytmada juft sondagi manfiy ko‘paytuvchilar mavjud.

1-masala. Qog‘ozda 11 soni yozilgan. 16 o‘quvchi varaqni biri-biriga uzatadi va har biri songa birni qo‘shadi yoki ayiradi- qanday hohlasa. Natijada 0 soni hosil bo‘lishi mumkinmi?

Yechish. Bu amalni o‘quvchilarga bajarib ko‘rish taklif qilinadi (har bir yurish natijasi doskaga yoziladi), qonuniyat aniqlanadi: har bir yurishdan so‘ng juftlik xarakteri o‘zgaradi: birinchi o‘quvchidan keyin son juftga, ikkinchisidan so‘ng toqqa, uchinsidan keyin juftga, to‘rtinchisidan so‘ng toqqa va h.k.ga aylanadi. O‘n oltinchisidan keyin son toq bo‘ladi. Shuning uchun oxirida nol bo‘lishi mumkin emas.

2-masala. Garderobda 20 ta ro‘molcha osilgan. 17 ta qiz navbatma-navbat kelib yo ro‘molchani oladi yoki ro‘molchani ilib qo‘yadi. Qizlar ketgandan so‘ng 10 ta ro‘molcha qolishi mumkinmi?

Yechish. Birinchi qiz kelgandan so‘ng qolgan ro‘molchalar soni yo 19 ta yoki 21 ta(toq sonda); ikkinchi qiz kelganda so‘ng yo 18 ta yoki 20 yoki 22(juft sonda), uchinchi qiz kelgandan so‘ng yo

17,yo 21, yoki 23, yoki 19 ta (toq sonda) bo‘ladi va h.k. 17 -chi qiz kelgandan so‘ng toq sondagi ro‘molcha qoladi. Qarama-qarshilik olinadi. Demak, 10 ta ro‘mol qolishi mumkin emas.

Birinchi va ikkinchi masalalarda invariant sonlar yig‘indisining juftligi hisoblanadi..

3-masala. 15 ta (-1) soni bo‘lgan jadvalda quyidagi amalni bajarish mumkinmi: bir vaqtda jadvaldagi ikkita (kam emas, ko‘p emas) son ishorasini o‘zgartirish . Bu amalni chekli son marta qo‘llab (+ 1)dan iborat jadvalni olish mumkinmi?

Yechish. Javob: mumkin emas. Jadvaldagi sonlar soni toq bo‘lgani uchun har bir amaldan so‘ng jadvaldagi (+ 1) sonlar soni juft bo‘ladi. Invariant tilida bu kiritilgan amalga nisbatan jadvalning invarianti bo‘lib jadvaldagi barcha sonlar ko‘paytmasi hisoblanadi. Boshlang‘ich bosqichda bu ko‘paytma (- 1) ga teng, bizga esa invarianti (+ 1) ga teng bo‘lgan jadvalni hosil qilish kerak.

4-masala. a, b,c sonlari berilgan. Bu sonlar jamlanmasi: a +b – c, b + c – a, a + c –bv sonlar uchligiga o‘zgaradi. 2014, 2016, 2017 sonlari berilgan. Undan 2015, 2016, 2017 sonlar uchligi hosil qilish mumkinmi?

Yechish. Javob: mumkin emas. (a +b +c) va (a + b -c) +(b +c – a) +(a + c – b) lar teng bo‘lgani uchun 2014+2016 +2017 va 2015 + 2016 +2017 yig‘indilar turlicha.

5-masala. Stol ustida 6 ta stakan turibdi. Ulardan 5 tasi to‘g‘ri, bittasi to‘nkarilib qo‘yilgan. Bir vaqtda ixtiyoriy 4 ta stakan holatini o‘zgartirishga ruxsat beriladi. Barcha stakanlarni to‘g‘ri holatga keltirish mumkinmi?

Yechish. Yo‘q, chunki har qanday holda ham to‘nkarib qo‘yilgan stakanlar soni toq bo‘ladi.

6-masala. 2, 3, 4,…, 9 raqamlaridan ikkita natural son tuzildi. Har bir raqam bir martadan foydalanildi. Bu sonlardan biri ikkinchisidan katta bo‘lib qolishi mumkinmi?

Yechish. Yo‘q. a va b = 2a – hosil qilingan sonlar bo‘lsin. S(a) va i S(b) –ularning raqamlar yig‘indilari bo‘lsin. Bo‘linish alomatiga ko‘ra N va S(N) sonlari 3 ga bo‘linganda bir xil qoldiqqa ega bo‘ladi. a + b = 3a soni 3 ga bo‘lingani uchun S = S(a) + S(b) yig‘indi ham 3 ga bo‘linishi lozim, bu esa noto‘g‘ri, chunki S = 2 + 3 + 4 + … + 9 = 44.

II. Ba’zi nostandart masalalarini Yechishda **juftlik mulohazalari** muhim ahamiyatga ega. Masalan, toq sondagi qirralar tutashadigan grafning uchlari soni hammavaqt juft. Bunday mulohazalar boshqa masalalarni Yechishda ham qo‘l keladi. Masalan, qarama-qarshi burchaklarida ikkita xonasi bo‘lmagan shaxmat taxtasini 1x2 o‘lchamdagi domino soqqalari bilan qoplash mumkinmi degan klassik masalani Yechish uchun har bir domino soqqasi turli rangdag ikkita xonani qoplashini (oddiy shaxmat taxtasida), burchak xonalar esa bir xil rangda bo‘lishini ta’kidlash etarli. Qolgan 62 ta xona 32 ta birinchi xil va 30 tasi esa boshqa rangda bo‘ladi. Bunday qoplash mumkin emas.

Ko‘pgina masalalarda o‘z juftligini saqlovchi miqdorni tuzish zarur. Bunday masalalarni Yechishda teskarisidan faraz qilish usulini qo‘llash foydali hisoblanadi.

Bundan tashqari ko‘proq ranglar bilan bo‘yashga to‘g‘ri keeladi. Juftlik yoki bo‘yashdan tashqari katakli xonada va boshqa tekis va fazoviy panjaralardagi masalalarda ko‘pincha turli geometrik va kombinatorik mulohazalar, koordinatalar usuli ishlatiladi. Agar tekislikda x = m va y = n, bu yerda m va n – butun sonlar tenglamalar bilan berilgan to‘g‘ri chiziqlar sistemasini qarasak, u holda bu to‘g‘ri chiziqlar kvadratlar panjarasini yoki butun sonli panjarani tashkil etadi. Bu kvadratlar uchlari, ya’ni butun sonli koordinatalarga ega nuqtalar butun sonli panjaraning tugunlari deb ataladi.. Katakli qog‘ozni panjara tugunlari- butun sonli koordinatalarga ega nuqtalardan iborat sonli tekislik yoki koordinatalari r ga bo‘lingandagi

(x; y) qoldiqlar juftlaridan iborat r^2 ta tugunli kvadrat deb qarash mumkin.

1-masala. Jadvalni to‘ldiring:

J. +J =	J ×J =	J × ... × × J × T × ... × T =
J +T =	J × T =	T × ... ×T × ... × T =
T +T =	T × T =	T + ... +T + ... + T =

Oxirgi yig‘indi nimaga bog‘liq?

Yechish. Avvalo jadvalning birinchi ikki ustunini to‘ldiramiz. 0 dan 9 gacha sonlar uchun bu qoidalar oson tekshiriladi. Keyin 2 ga bo‘linish qoidasidan foydalaniladi:son 2 ga faqat va faqat uning oxirgi raqami 2 ga bo‘linsa bo‘linadi. Ikkita son yig‘indisining oxirgi raqami ularning oxirgi raqamlari

yig‘indisiga teng. Shunga o‘xshash mulohazalar ko‘paytmaga ham taaluqli. Shuning uchun 9 dan oshmaydigan sonlar uchun qo‘shish va ko‘paytirish qoidalarini tekshirish etarli.

Ikkinchi ustundagi qoidalardan quyidagilar kelib chiqadi: agar ikki yoki undan ortiq sonlar ko‘paytmasida hech bo‘lmaganda bitta son juft bo‘lsa, u holda ko‘paytma juft; aks holda ko‘paytma toq(ko‘paytmada barcha ko‘paytuvchilar toq bo‘lsa). Nihoyat oxirgi xonani to‘ldiramiz. U yerdagi yig‘indi hadlar soniing juftligiga bog‘liq. Agar bu son juft bo‘lsa, barcha hadlarni juftlarga ajratish mumkin: (T + T) + (T + T) + ... + (T + T). Jadvalning birinchi ustuni qoidasiga ko‘ra , T +T = J. Shuning uchun (T + T) + (T + T) + ... + (T + T)= J + J+ ... + J. Ixtiyoriy sondagi juft sonlar yig‘indisi juft. Shuning uchun (T + T) + (T + T) + ... + (T + T)= J + J+ ... + J.= J. Agar yig‘indida hadlar soni toq bo‘lsa, u holda juftlarga ajratishda bittasi ortib qoladi.: (T + T) + (T + T) + ... + (T + T)+ T. Yuqoridagi mulohazarlardan bu yig‘indi J + J + ... + J + T = J + T = T (bu yerda biz birinchi ustundagi qoidadan foydalandik).

2-masala. Ikkita son ko‘paytmasini ularning yig‘indisiga ko‘paytirildi. Natijada 3171 soni hosil bo‘lishi mumkinmi?

Yechish. Bizning sonlar a va b bo‘lsin U holda bizni qiziqtirayotgan kattalik $a\cdot b\cdot(a+b)$ ga teng.

Ikki holni qaraymiz: a va b lar bitta juftlikda bo‘lsin. U holda ularning yig‘indisi juft, bizning ifoda esa juft bo‘ladi, chunki $(a+b)$ juft ; a va b la turlicha juftlikda.U holda ularni ko‘paytmasi juft, chunki (yo a,yoki b juft). Demak, bizning miqdor ham juft bo‘ladi. Chunki $a\cdot b$ juft.

Demak, ikkala holda ham bizni qiziqtirayotgan miqdor juft bo‘ladi, lekin 3171 soni esa toq.

3-masala. 11-ta bo‘g‘inli siniq chiziq uchlarini o‘z ichiga olmagan to‘g‘ri chiziq uning barcha bo‘g‘inlarini kesib o‘ta oladimi?

Yechish. Siniq chiziq uchlarini tartib bilan 1 dan 11 gacha nomerlab chiqamiz. To‘g‘ri chiziq tekislikni ikkita (1) i (2) yarim tekisliklarga ajratadi. 1- uch (1) yarim tekislikda bo‘lsin. Siniq chiziqning qo‘shni uchlari turli yarim tekisliklarda bo‘ladi. Demak, 2- uchi (2) yarim tekislikda, 3- uchi (1) yarim tekislikda va h.k. , 11- uchi - (1) yarim tekislikda bo‘ladi. U holda 1- va 11- uchlarni tutashtiruvchi bo‘g‘in to‘g‘ri chiziqni kesib o‘tmaydi. Demak, to‘g‘ri chiziq siniq chiziqning barcha bo‘g‘inlarini kesib o‘ta olmaydi

4-masala. 5 × 5 o‘lchamli taxtani 1 × 2 o‘lchamli domino soqqalari bilan qoplash mumkinmi?

Yechish. Mumkin emas, chunki barcha kataklar soni 25 ta ikkiga bo‘linmaydi, domino soqqasi esa ikkita xonani qoplaydi.

5-masala. Ikkita shunday tub sonni topingki, ularning yig‘indisi va ayirmasi tub sonlar bo‘lsin.

Yechish. Agar ikkala son toq bo‘lsa, u holda ularning yig‘indisi, ayirmasi juft bo‘ladi,juft tub son bitta. Bu demak, izlanayotgan tub sonlar orasida bitta juft son bor, ya’ni bitta 2 sonidir. Ikkinchi sonni topish uchun ayirma, ikkinchi son va yig‘indi ketma-ket toq sonlarekanligidan foydalanamiz. Bunday sonlar orasida bittasi albatta 3 ga bo‘linadi. Demak, uchtasi ham tub bo‘lishi uchun ulardan biri 3 ga teng bo‘lishi kerak. Demak, bittasi 2, ayirma(yoki yig‘indi) 3 ga teng. Yagona imkoniyat- izlangan sonlar 2 va 5 ekan.

6-masala. 22 ta butun son ko‘paytmasi 1 ga teng. Ularning yig‘indisi nolga teng bo‘lmasligini isbotlang.

Yechish. Ko‘paytuvchilar - +1 va -1 sonlari, -1 sonlar soni juft. Yig‘indi nolga teng bo‘lishi uchun +1 va -1 sonlar soni teng bo‘lishi lozim ya’ni 11 tadan.Lekin 11 ta -1 soni bo‘lishi mumkin emas.

7-masala. Doskada 0, 1, 0, 0. sonlari yozilgan. Bir qadamda birni ixtiyoriy ikkitasiga qo‘shishga ruxsat beriladi. Bu amalni takrorlab barcha sonlar teng bo‘lishiga erishish mumkinmi?

Yechish. Har bir qadamda biz qanday sonlarni orttirishimizdan qat’iy nazar barcha yozilgan sonlar yig‘indisi 2 ga oshadi. Dastlab yig‘indi birga teng bo‘lgani uchun u hammavaqt toq bo‘lib qoladi. To‘rtta bir xil son yig‘indisi ravshanki juft. Shuning uchun barcha sonlar teng bo‘lishi mumkin emas.

8-masala. "+" yoki "-" ishoralarini 123456789 sonnining qo‘shni raqamlari orasiga qo‘yib nolga teng ifodani hosil qilish mumkinmi?

Yechish. "+" va "–" ishoralarni dastlab qandaydir ixtiyoriy tarzda qo‘yib chiqamiz, masalan, 1 – 2 + 3 – 4 + 5 – 6 + 7 – 8 + 9 = 5 ifodani qaraymiz. Agar birorta k raqam oldida "+" tursa u holda , uni"–" ga almashtirganda ifoda qiymati–2k, ga o‘zgaradi, demak, ifoda juftligi o‘zgarmaydi. Shunga

o‘xshash ifoda juftligi o‘zgarmaydi, agar biror joyda "–" ni "+" ga o‘zgartirsak. Shunday qilib olingan ifoda juftligi ishoralar qo‘yilishiga bog‘liq emas, ixtiyoriy ishoralar joylashuvida ifoda qiymati toq son bo‘ladi.

9-masala. Po‘lat 96 varaqli daftarni sotib olib, ularning betlarini 1 dan 192 gacha sonlar bilan nomerladi. Odil bu daftardan 25 ta varaqni yirtib oldi va ulardagi 50 ta raqamni qo‘shib chiqdi. Unda 2016 hosil bo‘lishi mumkinmi?

Yechish.Har bir varaqdagi nomerlar yig‘indisi toq, 25 ta toq son yig‘indisi toq.

III. Ko‘pgina tadqiqotga doir masalalarni Yechishda matematik masala bilan bog‘liq biror chetki yoki ekstremal miqdorni (element, xarakteristika)ni qarash asosiy g‘oya hisoblanadi. Bu usul **eng chetki hol prinsipi** deb ataladi. Bir nechta misollar keltiramiz

1-masala. $4m + 3$ ko‘rinishdagi tub sonlar to‘plami cheksiz ekanligini isbotlang..

Yechish. Teskarisini faraz qilaylik, ya’ni $4m + 3$ ko‘rinishdagi tub sonlar to‘plami chekli, $p_1,\square,p_n$ – uning elementlari bo‘lsin.

Agar n – juft son bo‘lsin, u holda

$$p_1\cdot p_2\cdot\square\cdot p_n + 2 \square (-1)^n + 2 \square 3 \pmod 4,$$

ya’ni biror $m \square \mathbf{N}$ da $p_1\cdot p_2\cdot\square\cdot p_n + 2 = 4m + 3$. Demak, bu son $p = 4k + 3$ ko‘rinishdagi p tub bo‘luvchiga ega (haqiqatdan, agar $4m + 3$ sonlarning barcha tub bo‘luvchilari $4k + 1$ ko‘rinishga ega bo‘lsa, u holda ularning ko‘paytmasi $4k + 1$ ko‘rinishda bo‘ladi). Ikkinchi tomondan, $p_1,p_2,\square,p_n$ sonlardan hech bittasi $p_1\cdot p_2\cdot\square\cdot p_n + 2$ sonning bo‘luvchisi bo‘lolmaydi. Bundan $p\square\{p_1,p_2,\square, p_n\}$ ekanligini olamiz. Bu $4m+3$ ko‘rinishdagi barcha tub sonlar $\{p_1,p_2,\square,p_n\}$ to‘plamga tegishli bo‘lishiga ziddir..

Agar n – toq son bo‘lsa, u holda

$$p_1\cdot p_2\cdot\square\cdot p_n + 4 \square (-1)^n + 4 \square 3 \pmod 4.$$

Shunga o‘xshash mulohazalar yuritib $p = 4k + 3$ ko‘rinishdagi shunday p tub sonnning mavjudligi isbotlanadiki, u $p \square\{p_1,p_2,\square,p_n\}$ tegishli bo‘lmaydi va yana berilgan farazga zidlikni olamiz.

2-masala. Ixtiyoriy musbat butun n soni uchun

$$1+\frac{1}{3}+\frac{1}{5}+\ldots+\frac{1}{2n+1} \qquad (1)$$

soni butun emasligini tsbotlang.

Yechish. 3^{r_j}- $2j + 1$ ($j = 0,1,\square,n$) sonini bo‘luvchi uchning maksimal darajasi bo‘lsin. $3^r = \max\{3^{r_j} \mid j = 0,1,\square,n\}$ deb olamiz. Faqat bitta $j \square\{0,1,\square,n\}$ uchun $r = r_j$ tenglik o‘rinli bo‘lishini ko‘rsatamiz. Teskarisini faraz qilamiz. U holda ba’zi $j \neq k$, $j,k, \square \{0,1,\square,n\}$ lar uchun

$$2j + 1 = 3^r\cdot s_j, \qquad 2k + 1 = 3^r\cdot s_k.$$

munosabatlar o‘rinli. 3^r soninng tuzilishiga ko‘ra $3^{r+1} > 2n+1$. Demak,

$$1 \le 3^r\cdot s_j < 3^{r+1},\ 1 \le 3^r\cdot s_k < 3^{r+1}.$$

Bundan $1 \le s_j \le 2$, $1 \le s_k \le 2$ ekanligi kelib chiqadi. $s_j \neq s_k$ bo‘lganiuchun s_j lardan biri s_k – juft son. Olingan qarama-qarshilik tasdiqning to‘g‘riligini isbotlaydi.

(1) ni umumiy maxrajga keltirib

$$\frac{\frac{(2n+1)!!}{1}+\frac{(2n+1)!!}{3}+\ldots+\frac{(2n+1)!!}{2n+1}}{(2n+1)!!}, \qquad (2)$$

ni olamiz, bu yerda $(2n + 1)!! = 1\cdot 3\cdot\square\cdot(2n + 1)$. $r = r_j$ va 3^m - $(2n+1)!!$ sonini bo‘luvchi uchning maksimal darajasi bo‘lsin. U holda har bir $k \neq j$ uchun

$$3^{m-r_k} \left| \frac{(2n+1)!!}{2k+1} \right.$$

munosabatdan

$$3^{m-r+1} \left| \frac{(2n+1)!!}{2k+1} \right.$$

kelib chiqadi. Ikkinchi tomondan

$$3^{m-r+1} \nmid \frac{(2n+1)!!}{2j+1}.$$

Demak,

$$3^{m-r+1}\left(\frac{(2n+1)!!}{1}+\frac{(2n+1)!!}{3}+\ldots+\frac{(2n+1)!!}{2n+1}\right),$$

Demak, (2) soni butun emas..

3-masala. Tekislikda har bir nuqtasi M dagi boshqa biror ikkita nuqtani tutashtiruvchi kesma o‘rtasi bo‘lgan M nuqtalar to‘plami berilgan berilgan bo‘lsin. M to‘plam cheksiz ekanligini isbotlang.

Yechish. Teskarisini faraz qilamiz. Tekislikda to‘g‘riburchakli koordinatalar sistemasini kiritamiz. *M* dagi C maksimal abssissali nuqtani qaraymiz. Agar bunday nuqtalar bir nechta bo‘lsa, ulardan ordinatasi maksimalini qaraymiz. Bu chetki nuqtani $A(x,y)$ deb belgilaymiz. U M ga tegishli $B(x_1,y_1)$, $C(x_2,y_2)$ ikkita nuqtani tutashtiruvchi kesmaning o‘rtasi bo‘ladi.

$$x=\frac{x_1+x_2}{2}$$

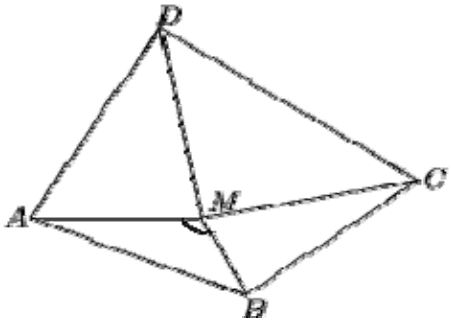
$x_1 \le x$, $x_2 \le x$ munosabatlardan $x_1 = x_2 = x$ kelib chiqadi, ya’ni *A*, *B*, *C* nuqtalar bir xil absissaga ega. Shuning uchun $y_1 \le y$, $y_2 \le y$. Bu mumkin emas, chunki

$$y=\frac{y_1+y_2}{2}$$

hamda *A*, *B*, *C* nuqtalar turlicha. Olingan qarama-qarshilik berilgan tasdiqning to‘g‘riligini isbotlaydi.

4-masala. Ixtiyoriy to‘rtburchak ning har bir tomoniga diametr sifatida aylanalar yasalgan. Yasalgan to‘rtta doira to‘rtburchakni to‘la qoplashini isbotlang.

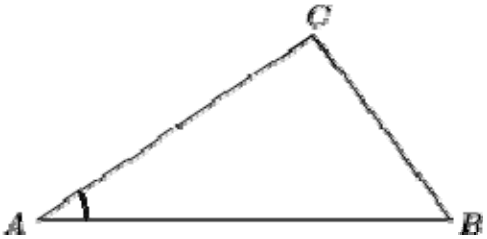
Yechish.



M - *ABCD* to‘rtburchakning ichidagi ixtiyoriy nuqta bo‘lsin. □*AMB*, □*BMC*, □*CMD*, □*DMA* burchaklar orasidan maksimalini qaraymiz. Masalan □*AMB*- shunday burchak bo‘lsin. U holda □*AMB* ≥ 90□ (aks holda □*AMB* + □*BMC* + □*CMD* + □*DMA* < 4·90□ = 360□). Demak, *M* nuqta *AB* kesmaga diametr sifatida yasalgan doira bilan qoplanadi.

5-masala. Uchburchakning barcha tomonlari uzunliklari 1 dan kichik bo‘lsa, uning yuzi $\frac{\sqrt{3}}{4}$ dan kichik bo‘lishini isbotlang

Yechish.

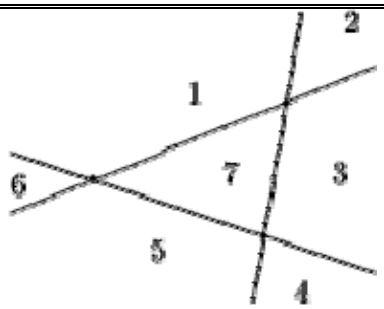


Berilgan uchburchakni *ABC* deb belgilaymiz. □*A* – uning minimal burchagi bo‘lsin. U holda □*A* ≤ 60□ va uchburchak yuzi quyidagicha baholanadi

$$S=\frac{1}{2}AC\cdot AB\cdot\sin A<\frac{1}{2}\cdot 1\cdot 1\cdot\sin 60^\circ=\frac{\sqrt{3}}{4}.$$

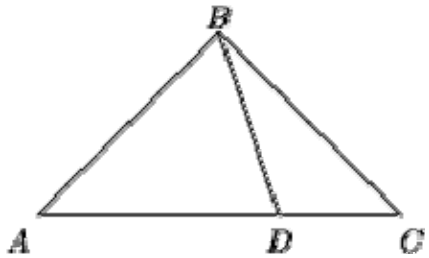
7-masala. Tekislikda bir to‘g‘ri chiziqda yotmaydigan to‘rtta nuqta berilgan. Uchlari bu nuqtalarda bo‘lgan uchburchaklardan hech bo‘lmaganda bittasi o‘tkir burchakli bo‘lishini isbotlang**.**

Yechish.



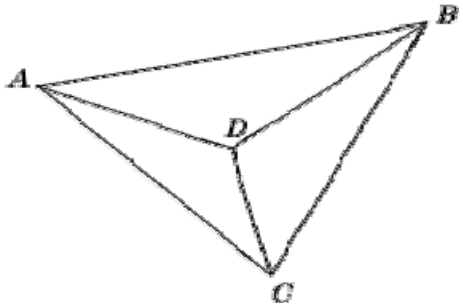
Uchlari berilgan nuqtalarda bo‘lgan ixtiyoriy uchburchakni qaraymiz. Bu uchburchak tomonlarida yasalgan to‘g‘ri chiziqlar tekislikni 7 ta qismga ajratadi. Bunda bir nechta hol mavjud.

I -hol.



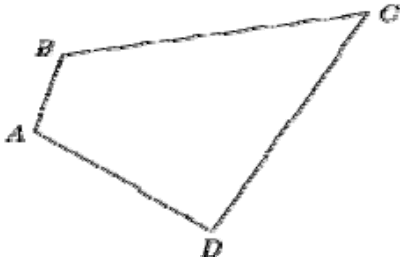
To‘rtinchi nuqta to‘g‘ri chiziqlardan birida joylashgan. Bu holda *A*, *B*, *C* nuqtalar uchburchak hosil qiladi, to‘rtinchisi *D* uning tomonlaridan birida yotadi. Ravshanki □*ADB*, □*CDB* lar orasida maksimal burchak o‘tkir emas. Shuning uchun *ADB*, *CDB* uchburchaklardan hech bo‘lmaganda bittasi o‘tkir burchakli emas.

II hol.



To‘rtinchi nuqta 2, 4, 6, 7- qismlardan birida joylashgan bo’lsin. Bu holda uchlari berilgan nuqtlarda bo‘lgan berilgan D nuqtani o‘z ichiga oluvchi. *ABC* uchburchak mavjud. □*ADC*, □*CDB*, □*BDA* burchaklar orasida maksimali 120□dan kichik emas. Demak, *ADC*, *CDB*, *BDA*, uchburchaklardan hech bo‘lmaganda bittasi o‘tkir burchakli emas.

III hol.



To‘rtinchi nuqta 1, 3, 5-qismlardan birida yotadi. Bu holda berilgan to‘rtta nuqta *ABCD* qavariq to‘rtburchakning uchlarida yotadi. □*ABC*, □*BCD*, □*CDA*, □*DAB* burchaklar orasida maksimali 90□ dan kichik bo‘lmaydi. Demak, *ABC*, *BCD*, *CDA*, *DAB* uchburchaklardan hech bo‘lmaganda bittasi o‘tkir burchakli bo‘ladi.

Mustaqil yechish uchun mashqlar

1. $6m + 5$ ko‘rinishdagi tub sonlar to‘plami cheksiz ekanligini isbotlang.

2. Uchburchak bissektrisalar uzunliklari 1 dan oshmaydi. Uning yuzi $\frac{1}{\sqrt{3}}$ dan oshmasligini isbotlang

3. Ixtiyoriy beshburchakda uchburchak yasash mumkin bo‘lgan uchta diagonal topilishini isbotlang.

Adabiyotlar

1. Нестеренко Ю. В., Олехник С. Н., Потапов М. К. Лучшие задачи на смекалку. - М., АСТ Пресс, 1999., с.23-28
2. Савин А. П. Математические миниатюры. | М., 1991.с. 37-48.
3. Уфнаровский В. А. Математический аквариум. | М., Регулярная и хаотическая динамика, 2000. С.123-128.
4. Peter Sullivan.Teaching Mathematics- Using research-informed strategies. 2011. Australian Council *for* Educational Research.p.57-63.
5. http://intellect-invest.org.ua/rus/educ_resources_e-magazines/
6. http://image.websib.ru/07/

Э.М. Мардонов, Қ.Остонов, Ш.Ҳайитмурадов, Ў.Ачилов

РАЗВИТИЕ ТВОРЧЕСКИХ СПОСОБНОСТЕЙ УЧАЩИХСЯ В ПРОЦЕССЕ ОБУЧЕНИЯ ИХ РАЗЛИЧНЫМ МЕТОДАМ РЕШЕНИЯ НЕСТАНДАРТНЫХ И ЗАДАЧ НА ИССЛЕДОВАНИЕ

В этой статье излагается некоторые методические особенности развития творческих способностей учащихся в процессе обучения их различным методам решения нестандартных и задач на исследование и даны примеры их реализации в учебном процессеультуры.

Ключевые слова: инвариант, четность, принцип крайнего, нестандартный, исследование, понятие, задача, обобщение, доказательство, комбинаторный, конструктивный.

E.M. Mardonov, Q.Ostonov, S.Xayitmuradov, U.Achilov

DEVELOPMENT OF CREATIVE ABILITIES OF PUPILS IN THE EDUCATION OF THEIR VARIOUS METHODS OF SOLVING NON-STANDARD AND RESEARCH TASKS

This article presents some methodological features of the development of creative abilities of students in the learning process of their different methods of solving non-standard tasks and to study and give examples of their implementation in the educational process.

Keywords: invariant, parity, the principle of extreme, custom, research, concept, task, compilation, proof combinatorial and constructive.

MUALLIFLAR DIQQATIGA!

Hurmatli mualliflar, maqola muallif tomonidan qog‘ozda chop etilgan va elektron shaklida taqdim qilinishi shart. **Maqolada quyidagi bandlar**:UDK, ishning nomi (o‘zbek, rus va ingliz tillarida), maqola hammualliflarining ro‘yxati (to‘liq familiya, ismi, otasining ismi –o‘zbek, rus va ingliz tillarida), muallif haqida ma'lumotlar: ish joyi, lavozimi, pochta va elektron pochta manzili; maqola annotatsiyasi (300 belgigacha, o‘zbek, rus va ingliz tillarida), kalit so‘zlar (5-7, o‘zbek, rus va ingliz tillarida) bo‘lishi lozim.

MAQOLALARGA QO‘YILADIGAN TALABLAR!

Maqolalarning nashr etilishi uchun shartlar nashr etilishi mo‘ljallangan maqolalar dolzarb mavzuga bag‘ishlangan, ilmiy yangilikka ega, muammoning qo‘yilishi, muallif tomonidan olingan asosiy ilmiy natijalar, xulosalar kabi bandlardan iborat bo‘lishi lozim; ilmiy maqolaning mavzusi informativ bo‘lib, mumkin qadar qisqa so‘zlar bilan ifodalangan bo‘lishi kerak va unda umumiy qabul qilingan qisqartirishlardan foydalanish mumkin; “Ilmiy axborotnoma” jurnali mustaqil (ichki) taqrizlashni amalga oshiradi.

MAQOLALARNI YOZISH VA RASMIYLASHTIRISHDA QUYIDAGI QOIDALARGA RIOYA QILISH LOZIM:

Maqolalarning tarkibiy qismlariga: kirish (qisqacha), tadqiqot maqsadi, tadqiqotning usuli va obyekti, tadqiqot natijalari va ularning muhokamasi, xulosalar yoki xotima, bibliografik ro‘yxat. Maqola kompyuterda Microsoft Office Word dasturida yagona fayl ko‘rinishida terilgan bo‘lishi zarur. Maqolaning hajmi jadvallar, sxemalar, rasmlar va adabiyotlar ro‘yxati bilan birgalikda doktorantlar uchun 0,25 b.t. dan kam bo‘lmasligi kerak. Sahifaning yuqori va pastki tomonidan, chap va o‘ng tomonlaridan - 2,5 sm; oriyentatsiyasi - kitob shaklida. Shrift - Times New Roman, o‘lchami - 12 kegl, qatorlar orasi intervali - 1,0; bo‘g‘in ko‘chirish - avtomatik. Grafiklar va diagrammalar qurishda Microsoft Office Excel dasturidan foydalanish lozim. Matndagi bibliografik havolalar (ssilka) kvadrat qavsda ro‘yxatda keltirilgan tartibda qayd qilish lozim. Maqolada foydalanilgan adabiyotlar ro‘yxati keltirilishi lozim. Bibliografik ro‘yxat alfavit tartibida - GOST R 7.0.5 2008 talablariga mos tuziladi.

- Ikki oyda bir marta chiqadi.
- “Samarqand davlat universiteti ilmiy axborotnomasi”dan ko‘chiribbosish faqat tahririyatning yozma roziligi bilan amalga oshiriladi.
- Mualliflar maqolalardagifakt va raqamlarning haqqoniyligiga shaxsan mas’ul.

MAQOLAGA QUYIDAGILAR ILOVA QILINADI:

- Yo‘llanma xat;
- Ekspert xulosasi.

E- mail:axborotnoma@samdu.uz

SAMARQAND DAVLAT UNIVERSITETI ILMIY AXBOROTNOMASI

НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК **SCIENTIFIC REPORTS**

Mas'ul kotib:	**D.M. Aronbayev**– k.f.n.,dotsent
Musahhih:	**M.M. Ro'ziboyev**
Texnik muharrir:	**S. D. Aronbayev**
Dizayner sahifalovchilar:	**X.Sh. Tashpulatov**
	A.I. Inatov

Muassis: Samarqand davlat universiteti
Manzil: 140104, Samarqand shahri, Universitet xiyoboni, 15.
Telefon: (0 366) 239-14-07, Faks: (0 366) 239-13-87
e-mail: axborotnoma@samdu.uz

SamDU «Ilmiy axborotnoma» jurnali tahririyati kompyuterida terildi.
Bosishga 2.11.2016 yilda ruxsat etildi. Qog'oz o'lchami A-4. Nashriyot hisobtabog'i 10,00.
Buyurtma raqami 75. Adadi 500 nusxa.

Manzil: 140104, Samarqand shahri, Universitet xiyoboni, 15.
SamDU bosmaxonasida chop etildi.