

X-RAY DIFFRACTION OF CROMITE $\text{YbM}^{\text{II}}\text{Cr}_2\text{O}_{5,5}$ (M^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba)

**B.K. Kasenoy, E.S. Mustafin, A.Zh. Becturganova, Sh.B. Kasenova, J.I. Sagintaeva,
S.J. Davrenbekov, A. Zh. Abildaeva**

Compounds of composition $\text{YbMeMnFeO}_{5,5}$ (Me – Mg, Ca, Sr, Ba) are synthesized from Yb_2O_3 , Cr_2O_3 and MgCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 by solid phase method. X-ray powder diffraction showed that the compound $\text{YbMgCr}_2\text{O}_{5,5}$, $\text{YbCaCr}_2\text{O}_{5,5}$, $\text{YbSrCr}_2\text{O}_{5,5}$, $\text{YbBaCr}_2\text{O}_{5,5}$ crystallizes in the tetragonal crystal system.

УДК 541.16, 546.344, 541.183

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ БИОМОЛЕКУЛ

**А.Р. Керимкулова¹, М.М. Колдасбекова¹, Амир Кенжехан¹, М.Р. Керимкулова²,
З.А. Мансуров¹, М.К. Гильманов²**

¹КазНУ им. аль-Фараби, факультет химии и химической технологии,

²Институт молекулярной биологии и биохимии им. М.А. Айтхожина,
Алматы, Казахстан

Разработана технология получения наноструктурированного углеродного сорбента. Оптимизированы условия карбонизации растительного материала и изучены основные структурные и физико-химические свойства сорбента. Изучены молекулярно-ситовые и адсорбционные характеристики сорбента.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время основные направления использования углеродных сорбентов связаны с технологическими процессами адсорбционной очистки и разделения. Углеродные сорбенты, полученные из древесного угля широко применяются в пищевой промышленности и в качестве наполнителя противогازа. Кроме древесного угля также применяются хотя и в не таких больших масштабах, костный уголь изготавливаемый при сжигании костей крупного рогатого скота, а также угольный и нефтяной кокс. В Европе и в странах Азии углеродные сорбенты получают из скорлупы плодов кокосовых пальм или из плодов лесного орешника [1]. Для Казахстана наиболее перспективным сырьем являются сельскохозяйственные отходы, скорлупа абрикосовых косточек, рисовая шелуха, пшеничные отруби и т.д. [2, 3].

Постоянно возрастает роль углеродных сорбентов в решении таких экологических проблем как очистка питьевой и сточной воды, отходящих газов предприятий, промышленности и энергетики.[4] Расширяются области использования углеродных сорбентов в медицине и фармацевтике. Так, например, углеродные гемосорбенты применяются для очистки крови у больных, а энтеросорбенты принимают внутрь в целях очистки организма от токсинов и микробов [5].

Новые перспективные активированные угли на основе сельскохозяйственных отходов характеризуются значительным объемом адсорбционного пространства и высокими кинетическими характеристиками. До настоящего времени являются дискуссионными как вопросы целенаправленного синтеза карбонизованных сорбентов, так и их разработка для биотехнологических целей. По этому основной целью настоящей работы явилась оптимизация условий карбонизации растительного материала для получения сорбентов с хорошими сорбционными характеристиками [6,7]. А также разработка оптимальных методов применения полученного сорбента для очистки высокоактивных биостимуляторов для агропромышленного комплекса.

Так же мы впервые поставили цель изучить применимость созданного нами углеродного сорбента для использования в молекулярно ситовой хроматографии [8]. В 1956 году Поратом и Флодиным впервые были разработаны сорбенты для молекулярно-ситовой хроматографии и разработана теория и практика метода. Молекулярно-ситовыми свойствами обладают сорбенты имеющие пористые и ячеистые строения в крупницах сорбента. Поратом и Флодиным впервые для молекулярно-ситовой хроматографии были использованы крахмальные гели. Так как крахмал очень плохо стандартизируется и мало пригоден для работы. Поэтому Порат и Флодин предложили использовать их гидролизаты – крупные густые глюкополимеры называемые декстранами. Эти декстраны сшивали в ячеистую структуру с помощью эпихлоргидрина – поперечно сшивающего агента. Конечный продукт называется сфодексом, которая выпускается фирмой «Фармация» в

Швеции. Они получили свое название от начальных слогов английских слов – Separation Pharmacia dextran, что означает «разделяющий декстран Фармации». Однако сэфодексы легко атакуются грибами и микроорганизмами. Кроме того, такие сорбенты слабо выдерживают гидростатическое давление [9].

До нашего исследования никто не пытался изучить применимость углеродных сорбентов в молекулярно-ситовой хроматографии. В основном почти все исследователи изучали адсорбционные характеристики. Поэтому мы впервые поставили цель изучить применимость созданного нами углеродного сорбента для использования в МСХ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате большой разноплановой работы нами был оптимизирован метод получения наноструктурированного углеродного сорбента. Так были подобраны оптимальные условия: время и температура карбонизации.

В результате проведенных исследований показано влияние температуры на потерю массы АК при карбонизации (рисунке 1.), из которого видно, что при карбонизации образцов основная потеря массы происходит в интервале температур 200 - 500°C. При нагреве от 100 до 250°C выделяется наибольшее количество летучих продуктов.

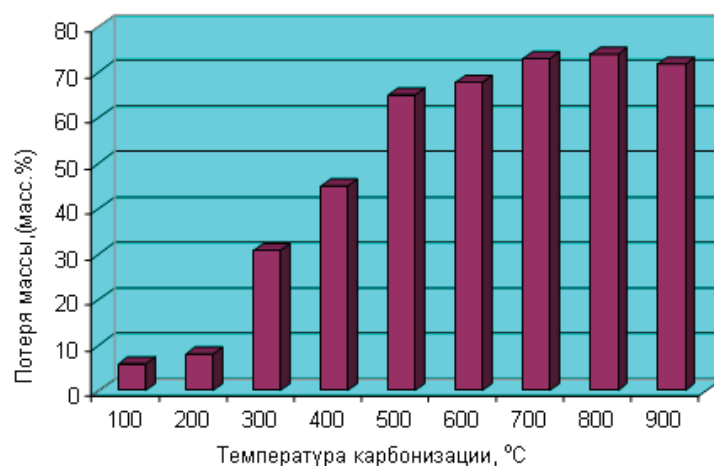


Рисунок 1. Диаграмма потери массы образцов от температуры

Методом тепловой десорбции была найдена удельная поверхность образцов, результаты исследования приведены в таблице 2. Как видно из таблицы 2, удельная поверхность карбонизованных сорбентов увеличивается от 350 до 830 м²/г.

Таблица 1. Удельная поверхность, пористость и плотность карбонизованных образцов углеродного сорбента «Нанокарбосорб».

Температура карбонизации, °C	Плотность, г/см ³	Пористость, см ³ /г	Удельная поверхность, м ² /г
Исходные АК	1,74	0,21	240
500	1,43	0,95	350
550	0,92	0,98	560
600	0,86	1,28	770
650	0,61	1,39	780
700	0,58	1,85	810
800	0,50	2,10	830
850	0,55	1,90	800

Наибольшую удельную поверхность сорбента наблюдали при 800°C, однако выход продукта при этой температуре снижался почти в два раза по сравнению с 700°C. Выше 850°C происходит уменьшение величины удельной поверхности.

Таким образом, оптимальной температурой карбонизации является температура 800°C.

Проведенные нами исследования показали, что нами разработаны оптимальные условия получения карбонизованного углеродного сорбента. Далее нам предстояло изучить тонкую структуру полученного сорбента. С этой целью мы провели серию электронно-микроскопических исследований полученного сорбента. Выполненная серия исследований показала, что в сорбенте имеются такие наноструктурные элементы как углеродные микротрубочки. Это позволяет нам говорить, что нами создан углеродный сорбент, имеющий наноструктурные элементы.

В результате электронно-микроскопических исследований были получены следующие результаты. На рисунке 2а представлен снимок поверхности целой частицы абрикосовых косточек карбонизованных при температуре 800°C . Для анализа были взяты образцы, диспергированные до 1мм. Общий вид частицы представлен на рисунке 2б. Как видно из этого рисунка, частицы имеют пористую структуру. Затем было проведено углубленное электронно-микроскопическое исследование структуры материала, карбонизованного при температуре 800°C , при больших увеличениях. При увеличении до 1100 раз можно увидеть, что на поверхности образца присутствуют крупные поры до 1500 нм и на границах крупных пор видны двойные пористые оболочки 2в. Интересно было изучить внутреннюю поверхность крупной поры 2г. Как видно на микроснимке, при более сильном увеличении на внутренней поверхности крупных пор присутствуют поры размером от 200 нм и менее.

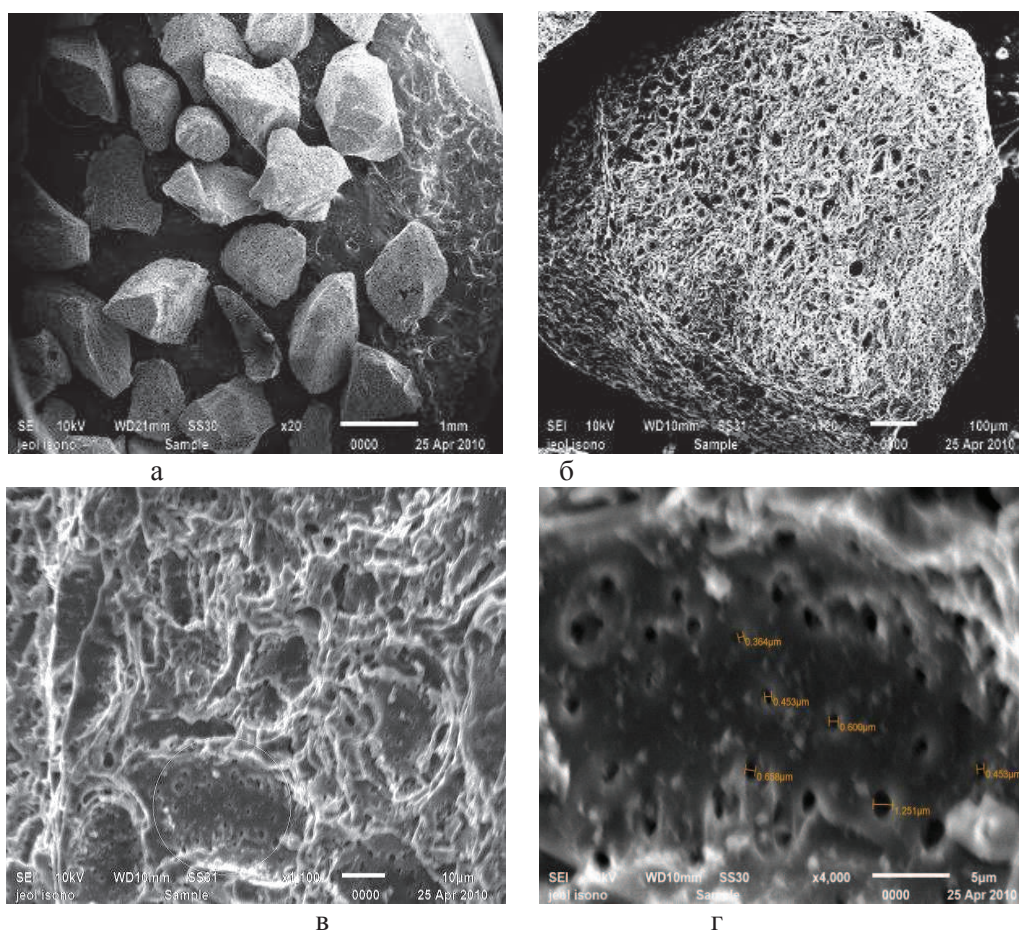


Рисунок 2 – Электронный микроснимок карбонизованного образца при температуре 800°C (масштаб а) 1:20, б) 1:120, в) 1:1100 г) 1:4000)

Примененный в данном исследовании прибор позволил провести интересную работу по изучению элементного состава абрикосовых косточек до и после карбонизации. Исследования проводилось на современном энерго -дисперсионном спектрометре типа JED-2300 EDS фирмы «JEOL», Япония, который является дополнительным устройством к сканирующему электронному микроскопу типа JSM-6510 LA, этой же фирмы. Данные исследования представлены на рисунке 3.

Как видно из рисунков в результате карбонизации происходит существенное уменьшения количества кислорода и серы, которые улетучиваются в процессе карбонизации, что благотворно влияет на качество карбонизованного материала. При этом одновременно идет увеличение

процентного содержания металлов. Анализ позволил показать, что происходит увеличение содержания углерода в карбонизованных образцах по сравнению с исходными абрикосовыми косточками.

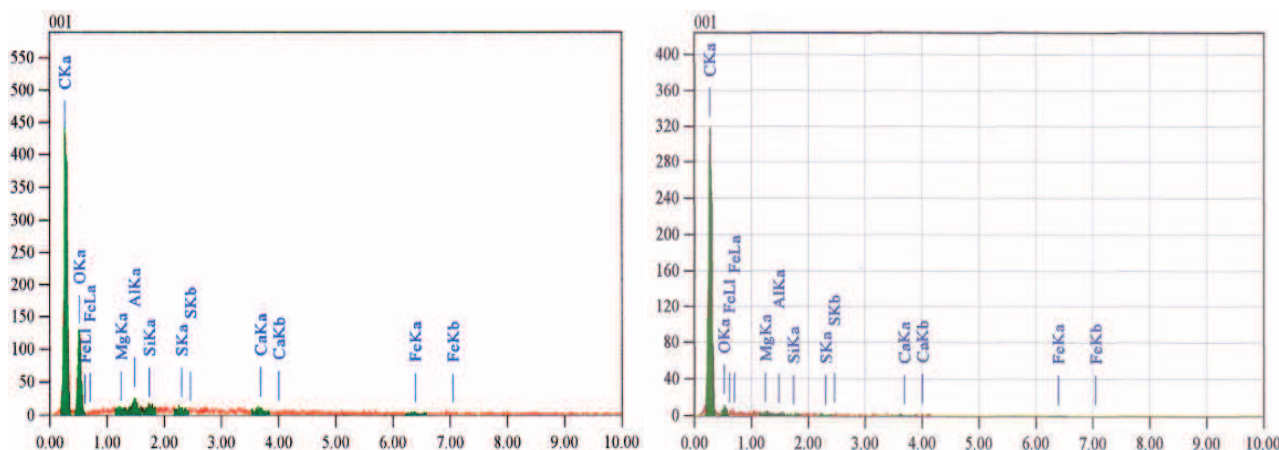


Рисунок 3 – Энерго-дисперсионные спектры абрикосовых косточек до и после карбонизации

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-СИТОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Молекулярно-ситовыми свойствами обладают сорбенты имеющие пористые и ячеистые строения в крупцах сорбента. Такими свойствами обладают декстранные и агарозные гели. Проведенные нами физико-химические исследования разработанного сорбента показало, что он имеет высокопористую структуру и множество ячеек и пустот, т.е. наш сорбент по этим характеристикам соответствует сорбенту используемому в МСХ. До нашего исследования никто не пытался изучить применимость углеродных сорбентов в молекулярно-ситовой хроматографии. В основном почти все исследователи изучали адсорбционные характеристики. Поэтому мы впервые поставили цель изучить применимость созданного нами углеродного сорбента для использования в МСХ. В качестве цветного метчика для контроля для МСХ мы взяли общепризнанные стандартные метчики:

- 1- голубой декстран фирмы «Фармация» с молекулярной массой 2млн. Да ;
- 2- Sunsetyellow (закатно желтый) с молекулярной массой 300 Да.

На рисунке 4 приведен график разделения этих двух молекулярно-ситовых метчиков. Как видно из графика применение нашего сорбента показывает высокое качество разделения метчиков.

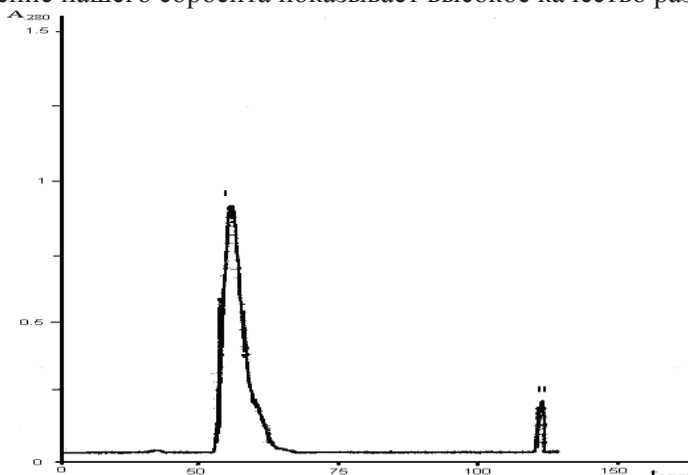


Рисунок 4. График разделения молекулярно-ситовых метчиков (1-голубой декстран, 2-пищевой краситель «Sunsetyellow»).

Как видно из этого рисунка, два цветных молекулярно-ситовых метчика хорошо разошлись на хроматограмме. Голубой декстран вышел с $V_0=100$ мл, а Sunsetyellow вышел с $V_i=350$ мл. Соотношение $V_0 / V_i = 3,5$. Тогда как для декстрановых гелей это цифра не превышает двух единиц. Все это говорит о превосходных молекулярно-ситовых характеристиках нашего сорбента.

Также к очевидным преимуществам нашего сорбента можно отнести следующее:

- «Нанокарбосорб» не атакуется никакими микроорганизмами и его можно использовать годами.

- В виду наличия в сорбенте прочных наноуглеродных структур сорбент прекрасно выдерживает гидростатическое давление. Поэтому он пригоден для препаративных, крупномасштабных разделений, что открывает перспективы применения в промышленной биотехнологии.

Литература

1. Mikhlovsky S.V. Emerging technologies in extracorporeal treatment: Focus on adsorption. Perfusion-UK 2003;16(2):47-54.
2. З.А. Мансуров, Наноуглеродные материалы, Вестник КазНУ, серия химическая, 2003; 2 (30): C29-31.
3. З.А. Мансуров. Синтез углеродных наноматериалов и их прикладные аспекты // Вестник КазНУ, серия химическая, 2008; 2 (50): C16-31.
4. Gleb Yashin, Yury Gogotsi, S.V. Mikhlovsky / Mesoporous carbide-derived carbon with porosity tuned for efficient adsorption of cytokines/ Biomaterials 27 (2006) 5755-5762.
5. K.E. Makhorin, I.Ya. Pishchay, Chemistry and technology of water, 18, 1 (1996) 74.
6. Р.М. Мансурова. Физико-химические основы синтеза углеродсодержащих композиции // Монография. Алматы, XXI век, 2001. 180 с.
7. Z.A. Mansurov, N.K. Zhylybaeva, P.S. Ualieva, R.M. Mansurova. Obtaining Procedure and Properties of the sorbents from Plant Raw Material // Chemistry for Sustainable Development, 10 (2002) 321-328 с.
8. Z.A. Mansurov, A.R. Kerimkylova, M.A. Biisenbaev, S.A. Ibragimova, Zh.M. Basygaraev, M.K. Gilmanov New Nanostructural Carbon-silica Sorbent for Bioregulators Purification // International Conference on Carbon, Nagano, Japan 13th – 18th July 2008, p 195
9. Gilmanov M.K., Kerimkylova A.R., Sabitov A.N., Ibragimova S.A. The phosphatidylinositol-protein nanocomplex as a new biosensor for ecological monitoring and clinical diagnostic // Journal Biosensor and Bioelectronics, 24(2009) 1490-1492.

БИОМОЛЕКУЛАЛАР ТАЗАЛАУҒА АРНАЛҒАН НАНОҚҰРЫЛЫМДЫ КӨМІРТЕКТІ СОРБЕНТТЕРДІҢ ФИЗИКО-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ.

**А.Р. Керимкулова¹, М.М. Колдасбекова¹, Әмір Кенжехан¹, М.Р. Керимкулова²,
З.А. Мансуров¹, М.К. Гильманов².**

Жаңа көміртектелген сорбент алудың технологиясы жасалынды. Табиғи материалды карбонизациялау жағдайлары оптимизацияланып, сорбенттің негізгі құрылымы және физико-химиялық қасиеттері зерттелінді. Нанокарбосорбтың молекулалық-торлық және адсорбциялық сипаттамалары анықталды.

STUDY OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED CARBON SORBENT CLEANING BIOMOLECULES

**A.R. Kerimkulova¹, M.M. Koldasbekova¹, Amir Kenzhehan¹, M.R. Kerimkulova²,
Z.A. Mansurov¹, M.K. Gilmanov².**

The technology of nanostructured carbon sorbent. Optimized the conditions of carbonization of plant material and studied the basic structural and physicochemical properties of the sorbent. Studied the molecular-sieve and adsorption characteristics of the sorbent.