

М.С.Қасымова<sup>1</sup>, Л.Қ.Әбулхайрова<sup>1</sup>, А.А.Айтбекова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қазақстан;

<sup>2</sup>«Фитохимия» Халықаралық ғылыми-өндірістік холдингі» АҚ, Қарағанды, Қазақстан  
(E-mail: maral.kasymova.77@mail.ru)

## Карбон қышқылдарын термогравиметриялық және кинетикалық әдістер арқылы зерттеу

Карбон қышқылдары тағам, кондитерлік, косметикалық, фармацевтикалық, өндірістік (пластмассалық, пима, шұлық, балауыз, резенке жасау) өнеркәсіптерінде кеңінен қолданылады, сондықтан олардың кинетикалық параметрлерін зерттеу қазіргі кезде қызығушылық тудырды. Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университетінің химия факультеті физикалық және аналитикалық химия кафедрасы мен «Физика-химиялық зерттеулердің әдістері» инженерлік профиль зертханасындағы полимеризациялық және поликонденсациялық процестердің термодинамикасы мен термохимиясы зертханада LABSYS™ EVO синхронды термогравиметриялық, дифференциалды-термиялық талдаулары бар, температурасы 1600 °С-ге дейінгі үш өлшемді сенсорлы және газдар ағындарын автоматты басқару панеліне ие аппаратында (LABSYS™ EVO TG, DTA, DSC 1600 °С), қымыздық, янтар, стеарин, лимон қышқылдарының 30–300 °С температураға дейін қыздыру барысындағы, термогравиметриялық және дифференциалдық термиялық талдаулар жасалды. Органикалық қышқылдардың термиялық деструкциясы динамикалық термогравиметрия әдісімен анықталды. Карбон қышқылдарының термогравиметриялық және дифференциалдық термиялық талдаулар қисықтары 10 К/мин жылдамдықпен азот немесе ауа атмосферасында қыздырылып, зерттелінді. Нәтижесінде карбон қышқылдарының ыдырау, балқу температураларындағы шындыры көрсетіліп, әдеби мәліметтерімен салыстырылып, әр шындыры жылу сыйымдылық мәндері табылды. Зерттелген қышқылдардың кинетикалық параметрлері алынып, массаның кемуіне байланысты қышқылдың реакция жылдамдығына өзгерісі көрсетілді және әрбір қышқылдың термогравиметриялық сызықтарының кескіні бойынша, Ахар, Шарп-Уэнтворт, Фримен-Кэрролл тәсілдері арқылы R-корреляция коэффициенті, σ-эксперименттік нүктедегі салыстырмалы қателігі ескеріліп, белсендіру энергиясы, энтропия және Гиббс энергиясы алғашқы рет есептелінді.

*Кілт сөздер:* термиялық талдау әдістері, карбон қышқылдары, активтену энергиясы, энтропия, Гиббс энергиясы, кинетикалық көрсеткіштер.

### Кіріспе

Карбон қышқылдарының кинетикалық параметрлерін анықтау үшін термиялық талдау әдістерін қолданған абзал. Сондықтан карбон қышқылдарын қазіргі заманға сай, жоғары сезімталдыққа ие дифференциалды сканерлеу калориметрі арқылы кинетикалық параметрлерін анықтау мақсат етіп қойылды [1].

Карбон қышқылдарының қатарына қымыздық, лимон, янтар, стеарин және т.б. жатады. Қымыздық қышқылы табиғатта қымыздықтың, рауғаш, карамбола және кейбір басқа өсімдіктерде бос түрінде және калий мен кальций оксалаттары түрінде кездеседі. Қымыздық қышқылы және оксалаттар мата және былғары өнеркәсібінде улағыш ретінде қолданыс табады. Олар металдық жабындар — алюминий, титан және қалайы тұнуы үшін анодтық ванналардың компоненттері қызметін атқарады. Қымыздық қышқылының туындылары целлюлозаның еріткіштері ретінде қолданылады. Қымыздық қышқылы бұлшықеттер және жүйке жұмысының жақсы ынталандырушысы болып табылады [2].

Лимон қышқылы кондитерлік өнеркәсіпте қышқылдағыш және дәмді күшейткіш ретінде пайданылады [3].

Стеарин қышқылы косметика өнеркәсібінде, балауыз шамдар мен резина өндірісінде жұмсартқыш ретінде қолданылады [4].

Янтар қышқылы өсімдіктердің өсуіне жағдай жасайды және өсімдіктердің өнімдерін арттырады, жүгерінің дамуын жылдамдатады. Тағам өнеркәсібінде Е363 тағам қоспасы ретінде танымал.

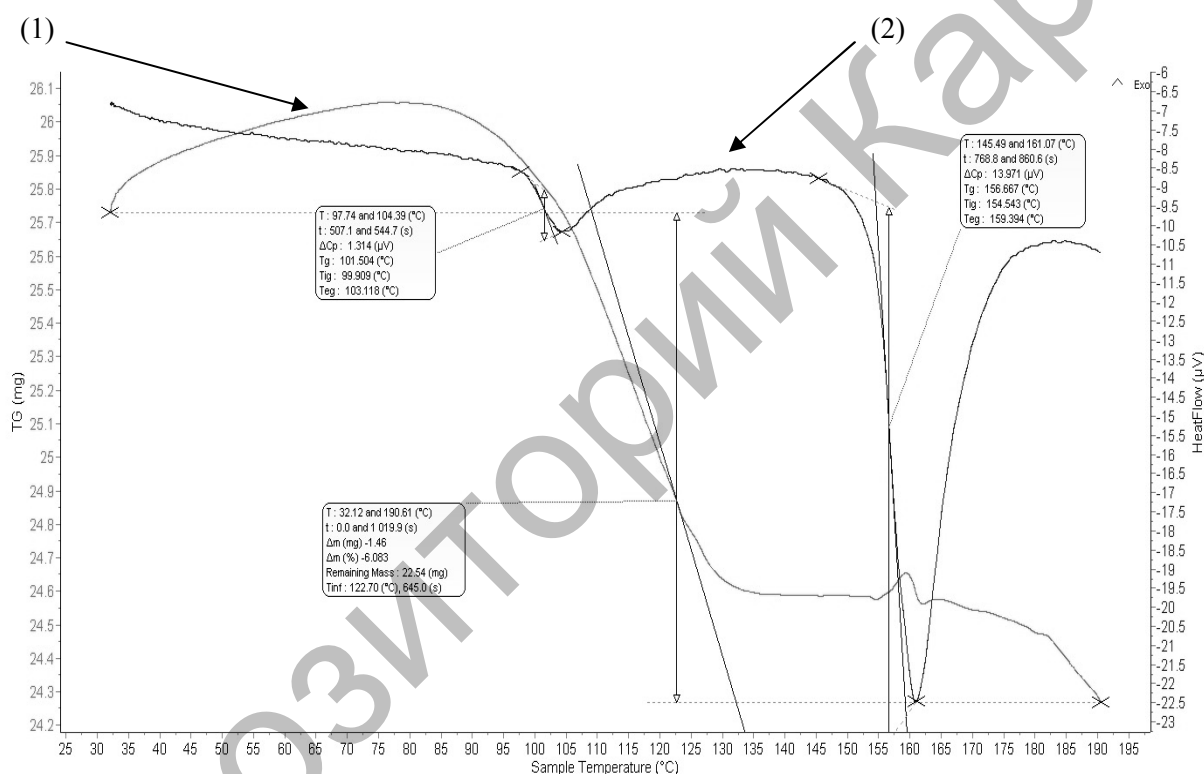
### Тәжірибелік бөлім

Карбон қышқылдарының жоғарыдағыдай қасиеттері болғандықтан, олардың термиялық қасиеттерін зерттеу мақсатында қымыздық, янтар, стеарин, лимон қышқылдарының 30–300 °С-ға

дейін қыздыру барысында LABSYS™ EVO TG, DTA, DSC 1600 °C аппаратында термогравиметриялық (ТГ) және дифференциалдық термиялық талдау (ДТТ) жасалынды.

Мысал ретінде лимон қышқылы алынды. Лимон қышқылының термиялық деструкциясы динамикалық термогравиметрия әдісімен анықталды. 1-суретте лимон қышқылының 30–190 °C температурада, 10 К/мин жылдамдықпен азот немесе ауа атмосферасында қыздырылған ТГ және ДТТ қисықтары берілген. Бұл қисықтар бойынша 97,7–104,4 °C температура аралығында лимон қышқылының массасы төмендеп, ДТТ қисығында кішігірім эндотермиялық шың пайда болды. Оған лимон қышқылының ыдырауы сәйкес келеді. Бұл теориялық мәліметтермен дәлелденеді [4]. Осы температура аралығында бұл қиылыс ыдырай бастайды. Бұл температурадағы жылу сыйымдылық мәні белгілі ол  $C_p = 1,314$  Дж/моль · К тең.

Әрі қарай қиылыстың массасы төмендеп, тұрақтала бастайды, 145–161 °C аралығында қайтадан төмендеп, ДТТ қисығында эндотермиялық шың пайда болады. Бұл лимон қышқылының балку температурасын береді. Бұл температура аралығында жылу сыйымдылықтың мәні  $C_p = 13,97$  Дж/моль · К-ка тең болады. Деструкция үрдісі 300 °C-да аяқталады. ТГ мен ДТТ мәліметтері бір-бірімен сәйкес келеді.



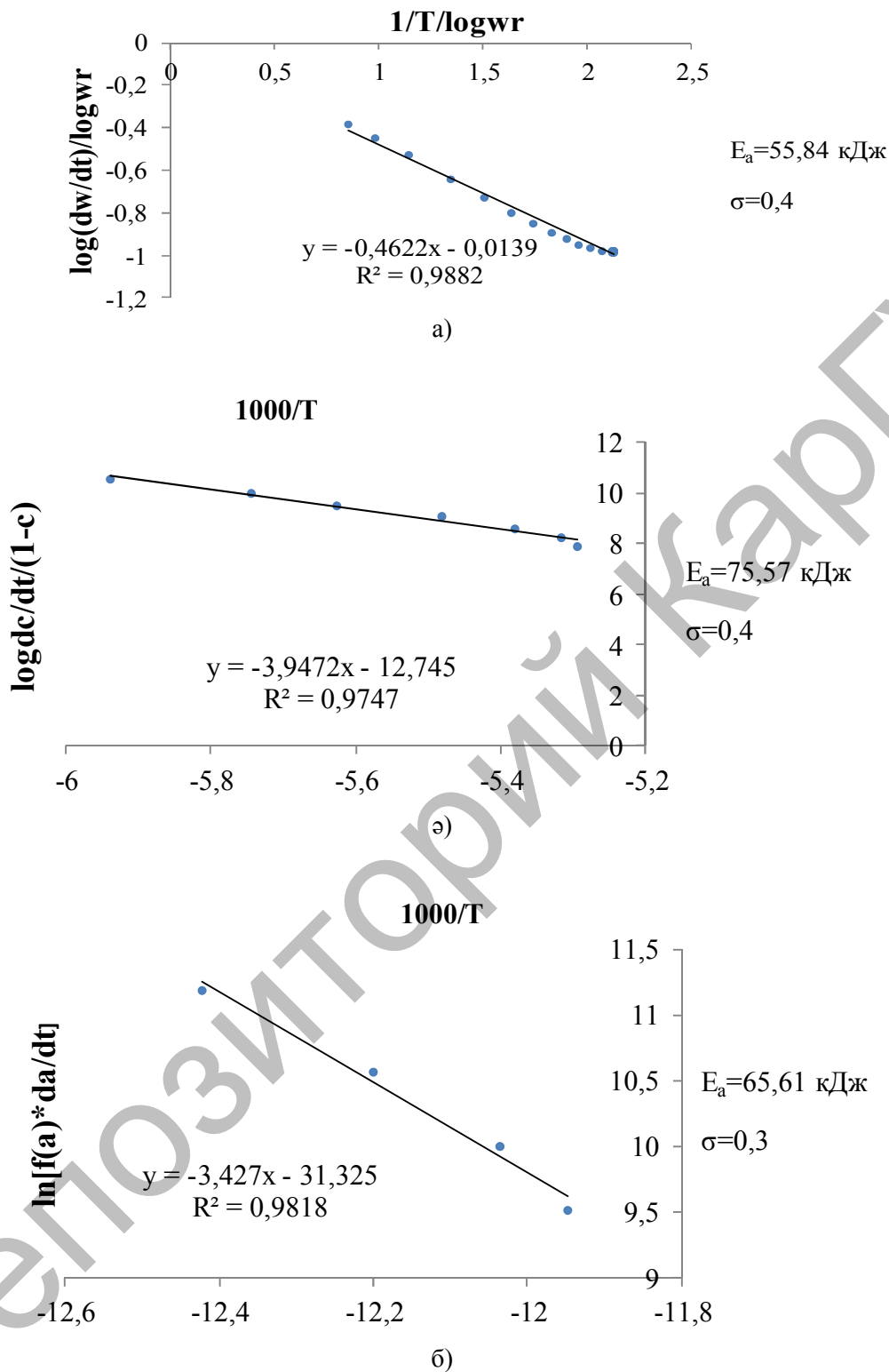
1 — ТГ — массаны жоғалту қисығы;

2 — ДТТ — дифференциалды термогравиметриялық қисықтың туындысы

1-сурет. Лимон қышқылының 30–190 °C қыздырған кездегі ТГ және ДТТ қисықтары

### Нәтижелерді талдау

Лимон қышқылының кинетикалық параметрлері алынып, массаның кемуіне байланысты қышқылдың реакция жылдамдығының өзгерісі көрсетілген. Сол бойынша зерттелген лимон қышқылының термогравиметриялық сызықтарының кескіні берілген (2-сур.). Ол Ахар, Шарп-Уэнтворт, Фримен-Кэррол тәсілдері бойынша есептелген.



*a* — Фримен–Кэррол; *б* — Шарп–Уэнтворт; *в* — Ахар әдістерімен салыстырмалы түрі берілген. Мұндағы  $R^2$  — корреляция коэффициенті;  $\sigma$  — эксперименттік нүктедегі салыстырмалы қателік

2-сурет. Лимон қышқылының термогравиметриялық сызықтарының кескіні

Термогравиметрия сызықтарының кескіні арқылы табылған активтену энергия мәндері арқылы карбон қышқылдарының термодинамикалық көрсеткіштері — Гиббс энергиясының өзгерісі ( $\Delta G$ ) және активтену энтропиясы ( $\Delta S$ ) төменде көрсетілген (1)–(3) формулалар бойынша есептелді.

Қиылысу нүктесі  $= \left[ \log \frac{kRT}{h\Theta E_a} + \frac{\Delta S}{2.303R^2} \right]$  белгілі болса, онда энтропия өзгерісі (1) формула

арқылы есептелінеді:

$$\Delta S = 2,303R^2 \left( \text{к.н.} - \log \frac{kRT}{h\Theta E_a} \right), \quad (1)$$

мұндағы  $k = 1,3806 \times 10^{-23} \text{ К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$ ;  $R = 1,987 \text{ ккал К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$ ;  $\Theta = 0,166$ ;  $\Delta S$  — энтропия өзгерісі;  $E_a$  — графиктегі активтену энергиясы; к.н. — қиылысу нүктесі.

Бос энергияның өзгерісі (Гиббс энергиясы) келесі (2, 3)-теңдеулермен есептелінді:

$$\Delta G = (E_a - \Delta S * 2,98) / 1000; \quad (2)$$

$$\Delta F = \Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (3)$$

мұндағы  $\Delta H$  — энтальпия;  $T$  — температура;  $\Delta S$  — энтропия өзгерісі.

Есептеу нәтижелері төмендегі кестеде көрсетілген.

К е с т е

**Бір атомды карбон қышқылдарының термодинамикалық және кинетикалық параметрлерінің термиялық көрсеткіштері**

Қышқылдар	Фримен-Кэррол			Шарп-Уэнтворт			Ахар		
	$E$ , кДж/ моль	$\Delta S$ , Дж/ (моль К)	$\Delta G$ , кДж/ моль	$E$ , кДж/ моль	$\Delta S$ , Дж/ (моль К)	$\Delta G$ , кДж/ моль	$E$ , кДж/ моль	$\Delta S$ , Дж/ (моль К)	$\Delta G$ , кДж/ моль
Қымыздық	20,42	198,3	0,600	57,23	315,8	0,998	30,40	407,1	1,243
Лимон	55,83	199,8	0,604	75,57	426,2	13,45	65,61	783,2	2,399
Стеарин	9,431	192,1	0,581	12,69	267,1	0,828	10,67	273,9	0,826
Янтар	6,306	185,2	0,558	12,52	223,3	0,688	11,11	246,1	0,744

*Қорытынды*

Сайып келгенде, зерттелген қышқылдардың термогравиметриялық сызықтарының кескіні бойынша, Ахар, Шарп-Уэнтворт, Фримен-Кэррол тәсілдері арқылы  $R$ -корреляция коэффициенті,  $\sigma$ -эксперименттік нүктедегі салыстырмалы қателігі ескеріліп, активтену энергиясы және энтропия, Гиббс энергиясы осы әдіспен алғашқы рет есептелді. Сонымен қатар қымыздық, лимон, стеарин қышқылдарының активтену энергиясы және энтропия, Гиббс энергиясын Шарп-Уэнтворт тәсіліне қарағанда, Фримен-Кэррол немесе Ахар тәсілдерімен есептеген тиімді, себебі мәндері бір-біріне сәйкес келеді. Ал, янтар қышқылында, керісінше, Фримен-Кэррол тәсіліне қарағанда, Шарп-Уэнтворт, Ахар тәсілдерімен есептеген тиімді деп ойлаймыз.

*Авторлар Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университетінің химия факультетіндегі «Физика-химиялық зерттеулердің әдістері» инженерлік бейіндегі зертхана ұжымына тәжірибелік зерттеулерді өткізуге көмектескені үшін алғыстарын білдіреді.*

**Әдебиеттер тізімі**

- 1 Колесов В.П. Основы термодинамики / В.П. Колесов. — М.: Изд-во МГУ, 1996. — 205 с.
- 2 Хеммингер, Хене Г. Калориметрия. Теория и практика / Хене Г. Хеммингер. — Пер. изд.; ФРГ, 1984. — 128 с.
- 3 Opfermann J. Kinetic analysis using multivariate nonlinear regression / J. Opfermann // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2000. — Vol. 60. — 658 p.
- 4 CRC Handbook of Chemistry and Physics (1st student edition). — CRC Press, 1988. — 201 p.

М.С. Касымова, Л.К. Абуляисова, А.А. Айтбекова

## Исследование карбоновых кислот термогравиметрическим и кинетическим методами

Карбоновые кислоты широко используются в кондитерской, косметической, фармацевтической, производственной (пластмасса, обувь, чулочно-носочные изделия, воск, резина) промышленности, поэтому исследования их кинетических параметров вызывают интерес. В Карагандинском государственном университете им. Е.А. Букетова на кафедре физической и аналитической химии химического факультета и в лаборатории инженерного профиля «Физико-химические методы исследования», в лаборатории термодинамики и термохимии полимеризационных и поликонденсационных процессов на LABSYS™ EVO проводятся синхронные термогравиметрические, дифференциальные термические анализы. В аппарате с панелью автоматического управления потоками газов, сенсорами трех измерений и нагревом до температуры 1600 °C (LABSYS™ EVO TG, DTA, DSC 1600 °C) были проведены термогравиметрический и дифференциальный термический анализы щавелевой, янтарной, стеариновой и лимонной кислот при нагревании до 30–300 °C. Термическая деструкция органических кислот была определена методом динамической термогравиметрии. Кривые термогравиметрического и дифференциального термического анализа карбоновых кислот были изучены в атмосфере воздуха или азота при скорости потока 10 К/мин, при нагревании. В результате анализов были получены пики температур плавления и разложения карбоновых кислот, при сравнении со справочными материалами были найдены значения теплоемкости. Были показаны изменения в скорости реакции кислот в связи с убыванием массы с помощью кинетических параметров исследуемых кислот. Согласно термогравиметрическому графику исследуемых кислот впервые этим методом были рассчитаны энергия активации, энтропия и энергия Гиббса. При этом были учтены методами Ахара, Шарп-Уэнтворта, Фримен-Кэрролла коэффициент R-корреляции и сравнительная погрешность  $\sigma$ -экспериментальных точек.

*Ключевые слова:* методы термического анализа, карбоновые кислоты, энергия активации, энтропия, энергия Гиббса, кинетические параметры.

M.S. Kasymova, L.K. Abulyaissova, A.A. Aitbekova

## Research on carboxylic acids by thermogravimetric and kinetic methods

The carboxylic acids are widely used in confectionery, cosmetic, pharmaceutical, manufacturing (plastics, shoes, socks, wax, tire) industry, so their kinetic parameters illustrates great interest now. In Ye.A. Buketov Karaganda State University, Chemistry Department, at the Chair of Physical and Analytical Chemistry and the Laboratory of Engineering Profile «Physical and chemical methods of investigation» in the Laboratory of thermodynamics and thermochemistry polymerization and polycondensation processes the simultaneous thermogravimetric, differential thermal analysis in LABSYS™ EVO is carried out. In the apparatus with the panel of gas flows automatic control, the sensors of three dimensions and heating to a temperature of 1600 °C (LABSYS™ EVO TG, DTA, DSC 1600 °C) thermogravimetric and differential thermal analyses of oxalic, succinic, stearic, glowing and citric acid at 30–300 °C were carried out. Thermal decomposition of organic acids was determined by dynamic thermogravimetry. Curves of thermogravimetry and differential thermal analysis of carboxylic acids have been studied in an atmosphere of air or nitrogen at a flow rate of 10 K/min, with heating. As a result of analysis melting peaks and decomposition temperatures of carboxylic acids were obtained by comparing to the heat capacity, which were found in reference materials. They showed changes in the acid reaction rate due to the decrease of weight through using kinetic parameters of studied acids. According thermogravimetric graph of studied acids, activation energy, the entropy and Gibbs energy are calculated for the first time. A R-correlation coefficient and the relative error of  $\sigma$ -experimental points were taken into account by Ahara, Sharp-Wentworth and Freeman-Carroll methods.

*Keywords:* techniques of thermogravimetric analysis, carboxylic acids, activation energy, entropy, Gibbs energy, kinetic parameters.

### References

- 1 Kolesov, V.P. (1996). *Osnovy termokhimii [Basics of thermochemistry]*. Moscow: Izdatelstvo MGU [in Russian].
- 2 Hemminger, Hen G. (1984). *Kalorimetriia. Teoriia i praktika [Calorimetry. Theory and practice]*, Translation, FRG [in Russian].
- 3 Opfermann, J. (2000). Kinetic analysis using multivariate nonlinear regression. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 60, 658.
- 4 (1988). CRC Handbook of Chemistry and Physics (1 st student edition), CRC Press.