

European Journal of Technical and Natural Sciences

Nº 4 2016



«East West» Association for Advanced Studies and Higher Education GmbH

**Vienna
2016**

European Journal of Technical and Natural Sciences

Scientific journal

№ 4 2016

ISSN 2414-2352

Editor-in-chief

Hong Han, China, Doctor of Engineering Sciences

International editorial board

Andronov Vladimir Anatolyevitch, Ukraine, Doctor of Engineering Sciences

Baranovsky Denis Nikolaevich, Ukraine, Doctor of Engineering Sciences

Bejanidze Irina, Georgia, Doctor of Chemistry

Frolova Tatiana Vladimirovna, Ukraine, Doctor of Medicine

Inoyatova Flora Ilyasovna, Uzbekistan, Doctor of Medicine

Kestutis Peleckis, Lithuania, Doctor of Engineering Sciences

Khentov Viktor Yakovlevich, Russia, Doctor of Chemistry

Miryuk Olga Alexandrovna, Kazakhstan, Doctor of Engineering Sciences

Nagiyev Polad Yusif, Azerbaijan, Ph.D. of Agricultural Sciences

Nemikin Alexey Andreevich, Russia, Ph.D. of Agricultural Sciences

Ogirko Igor, Ukraine, Doctor of Physical and Mathematical Sciences

Osipov Gennadiy Sergeevich, Russia, Doctor of Engineering Sciences

Ruchin Alexandr Borisovich, Russia, Doctor of Biological Sciences

Sentyabrev Nikolai Nikolaevich, Russia, Doctor of Biological Sciences

Simonyan Gevorg Sarkisovich, Armenia, Ph.D. of Chemistry

Shakhova Irina Aleksandrovna, Uzbekistan, Doctor of Medicine

Skopin Pavel Igorevich, Russia, Doctor of Medicine

Suleymanov Suleyman Fayzullaevich, Uzbekistan, Ph.D. of Medicine

Vijaykumar Muley, India, Doctor of Biological Sciences

Proofreading

Kristin Theissen

Cover design

Andreas Vogel

Additional design

Stephan Friedman

Editorial office

European Science Review

“East West” Association for Advanced Studies
and Higher Education GmbH, Am Gestade 1

1010 Vienna, Austria

Email:

info@ew-a.org

Homepage:

www.ew-a.org

European Journal of Humanities and Social Sciences is an international, German/English/Russian language, peer-reviewed journal. It is published bimonthly with circulation of 1000 copies.

The decisive criterion for accepting a manuscript for publication is scientific quality. All research articles published in this journal have undergone a rigorous peer review. Based on initial screening by the editors, each paper is anonymized and reviewed by at least two anonymous referees. Recommending the articles for publishing, the reviewers confirm that in their opinion the submitted article contains important or new scientific results.

Instructions for authors

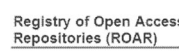
Full instructions for manuscript preparation and submission can be found through the “East West” Association GmbH home page at: <http://www.ew-a.org>.

Material disclaimer

The opinions expressed in the conference proceedings do not necessarily reflect those of the «East West» Association for Advanced Studies and Higher Education GmbH, the editor, the editorial board, or the organization to which the authors are affiliated.

East West Association GmbH is not responsible for the stylistic content of the article. The responsibility for the stylistic content lies on an author of an article.

Included to the open access repositories:



© «East West» Association for Advanced Studies and Higher Education GmbH

All rights reserved; no part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, or otherwise, without prior written permission of the Publisher.

Typeset in Berling by Ziegler Buchdruckerei, Linz, Austria.

Printed by «East West» Association for Advanced Studies and Higher Education GmbH, Vienna, Austria on acid-free paper.

Section 1. Biology

DOI: <http://dx.doi.org/10.20534/EJTNS-16-4-3-8>

Zhernoklov Uliana,

Berezovskyi Vadim,

Litovka Irina,

Bogomolets Institute of Physiology NAS
of Ukraine, Kyiv

E-mail: zhernoklev.ulyana@gmail.com

Influence of exo- and endogenous factors on bone remodelling in wistar rats

Abstract: we investigated the effects of pharmacological doses of melatonin (5 mg/kg) on bone remodeling of 3-month-old male Wistar rats in autumn and spring periods during 28 days. In autumn, the administration of melatonin increased the concentration of free thyroxine (fT4) by 30%, the activity of alkaline phosphatase (ALP) by 43.9% and hyaluronidase activity (HA) by 15.4%. However, the concentrations of pyridinoline (PYD) and glycosaminoglycans (GAG) decreased by 48% and 46.7% respectively. In spring, results of the similar procedure substantially differed. The concentration of free triiodothyronine (fT3) decreased by 18%. Concentrations of fT4 and PYD increased by 31% and 42% respectively. The activity of acid phosphatase (AP) and tartratresistant acid phosphatase (TRAP) increased by 78% and 72% respectively. Our findings give us the reason to suggest that melatonin inhibits the physiological remodeling of bone tissue (BT) in spring. This may lead to violation of the integrity of organic matrix and inorganic component of BT.

Keywords: melatonin; bone tissue, markers of bone remodeling, thyroid hormones.

I. Introduction

Previously, the researchers have shown seasonal changes of the character and intensity of physiological processes in the body and their biochemical markers [1]. It is known that the circadian (daily) rhythms provide urgent adaptation of body's functions to the lighting change and seasonal rhythms — to the changes of energy metabolism and regeneration processes [2]. Synthesis of melatonin in the body has as daily, so seasonal rhythms. In autumn and winter with a decrease of lighting the concentration of hormone increases, and in spring and summer, by contrast, it reduces [3, 4]. Biorhythmic structure of bone tissue (BT) metabolism is sufficiently flexible and easily modified by changes in environmental conditions: temperature, degree of illumination and diet [4]. In the literature, there is a point of view that melatonin affects the circadian rhythms of bone metabolism. However, the mechanism of its action on BT metabolism is still insufficiently studied. Results of studies *in vitro* in-

dicating that melatonin plays a significant role in the regulation of bone growth. It was shown that it stimulates osteoblast differentiation and matrix mineralization in culture [5]. Melatonin also increases the synthesis of collagen protein and collagen bone matrix [6]. The possibility of circadian intensity of physiological regeneration of BT by changing the amplitude and rhythm of daily fluctuations in the concentration of melatonin in the body was also established. Regarding to the seasonal impacts — such data is ambiguous.

It was shown that thyroid hormones (thyroid) play an important role in synchronizing the frequency of bone metabolism in rats [7, 8]. They activate both osteoblasts and osteoclasts [9]. The action of thyroid hormone (TH) in osteoblasts is mediated by receptors which are expressed on them and accompanied by increased formation of osteocalcin, ALP, insulin-like growth factor-1, interleukin-6 and 8. TH promote the remodeling process as they stimulate the osteoclastic and

osteoblastic activity of trabecular and cortical BT, but do not have a noticeable effect on the synthesis of matrix proteins and bone cell replication [10].

We are not aware of data published on the impact assessment of melatonin administration on seasonal bone metabolism in rats. Therefore, the purpose of our study was to investigate the relationship between the influence of exogenous and endogenous factors on BT remodeling in young Wistar rats in different seasons.

II. Methods

The study was conducted on 48 young (3-months-old) male Wistar rats in springtime (March — April), and in autumn (October — November). The animals were obtained from the vivarium nursery of Bogomolets Institute of Physiology, National Academy of Sciences of Ukraine. The animals were kept in standard vivarium conditions in the natural cycle of light/darkness and received a regular diet.

An aqueous suspension of melatonin (“Unipharm Inc”, USA) was introduced orally at pharmacological dose of 5 mg/kg, in the volume of 1 ml during 28 days at 10.00 a.m. An equivalent amount of physiological solution was introduced to the control rats at the same time. After 28 days the rats were decapitated under anesthesia according to the international principles of the European Convention for the protection of vertebrate animals used for experimental and other scientific purposes.

The level of BT destruction and synthesis was determined by measuring the activity of specific enzymes of osteoclasts and osteoblasts or other substances that enter the bloodstream during remodeling.

We measured the levels of ALP (“Lahema”, Czech Republic) as an indicator of the BT formation, AP (“BioSystems”, Spain), TRAP (“BioSystems” Spain), glycosaminoglycans (GAG) [11] and PYD («Quidel Corporation», USA) as indicators of resorption which were determined in rat serum using standard reagents kit. In the bone tissue extract, we examined hyaluronidase activity (HA) [12]. In blood serum we measured concentrations of fT3 and fT4 by solid phase competitive enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) using monoclonal antibodies («Diagnostic systems», Russian Federation).

Statistical analysis of the data was performed by ANOVA. We determined the following statistic parameters: the average value — M , standard deviation — m , significance of difference of two data sets — using the Student t — test. The differences were considered significant when $p < 0.05$.

III. Results

In autumn after oral administration of melatonin, activity of ALP in the rats’ blood serum increased by 43,9% ($P < 0,05$). In spring, on the contrary, we observed only a tendency to decrease of the ALP activity by 8% compared with control values (Fig. 1).

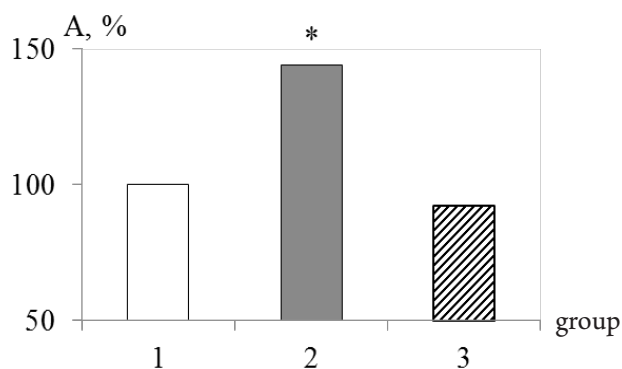


Figure 1. The activity of alkaline phosphatase in the blood serum of young rats of control group (1) and after administration of melatonin in autumn (2), in spring (3)

* $P < 0.05$ — compared with a control group of animals

In autumn the activity of AP and TRAP in serum under the same experimental conditions showed a downward trend. In spring, AP activity significantly increased by 78% and TRKF — decreased by 72% compared to control (Fig. 2).

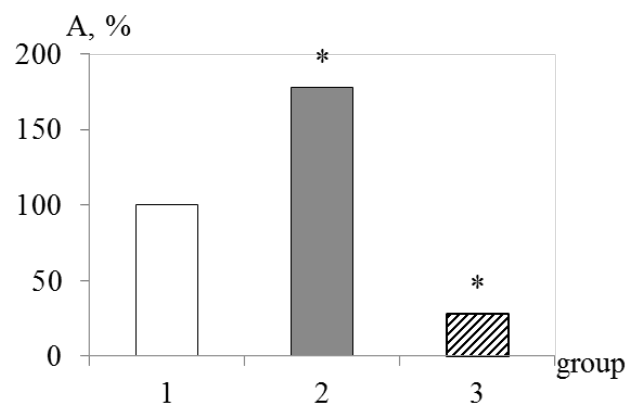


Figure 2. Acid phosphatase (2) and tartrate-resistant acid phosphatase (3) activity in the blood serum of young rats after administration of melatonin in spring (1 – control group)

* $P < 0.05$ — compared with a control group of animals

In autumn we observed upward trend of fT3 concentration by 13% compared to control ($P < 0.05$). In spring this figure significantly decreased by 18% compared to control ($P < 0.05$) (Fig. 3).

Concentration of fT4 after exposure of melatonin was significantly higher by 30% in autumn and in spring by 31% compared with controls ($P < 0.05$) (Fig. 4).

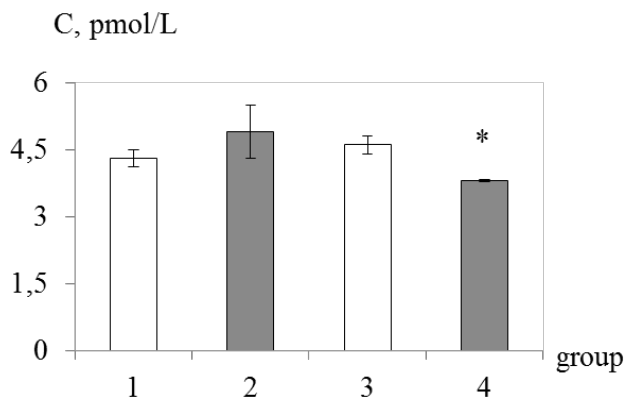


Figure 3. The concentration of free triiodothyronine in serum of young rats: control groups (1, 3) and after administration of melatonin in autumn (2), in spring (4) * P < 0.05 — compared with a control group of animals

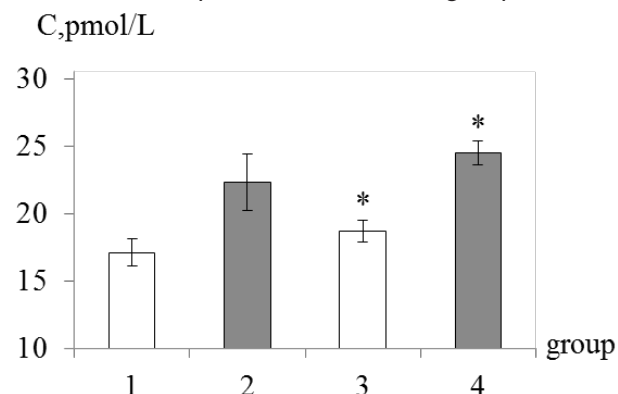


Figure 4. Concentration of thyroxine in the blood serum of young rats in the control groups (1, 3) and after administration of melatonin in autumn (2), in spring (4) * P < 0.05 — compared with a control group of animals

In autumn GAG concentration in serum decreased by 46.7% (P < 0.05) compared with control. In spring, the figure rose by 29% (P < 0.05) compared with control (Fig. 5). In the study period, we found no significant alteration of the concentration of uronic acids, which are composed of GAG.

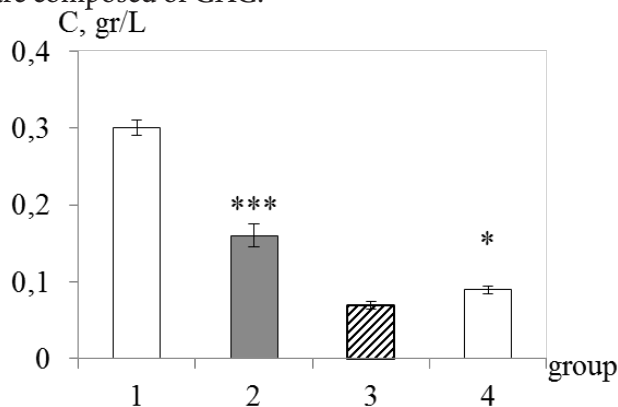


Figure 5. The concentration of glycosaminoglycans in the blood serum of young rats in the control group (1, 3) and after administration of melatonin in autumn (2), in spring (4) * P < 0.05, ***P < 0.001 — compared with a control group of animals

Hyaluronidase activity (HA) — is a combined effect of two lysosomal enzymes that break down GAG in BT. In autumn its activity was likely to increase by 15.4% in the serum. In spring, this figure has not changed (Fig. 6).

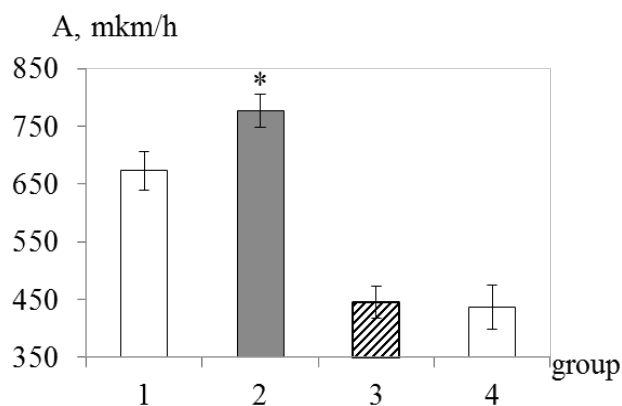


Figure 6. Hyaluronidase activity in the blood serum of young rats in the control group (1, 3) and after administration of melatonin in autumn (2), in spring (4) * P < 0.05 — compared with a control group of animals

PYD concentrations significantly decreased by 48% in autumn (P < 0.01) and increased by 42% in spring (P < 0.05) compared with control (Fig. 7).

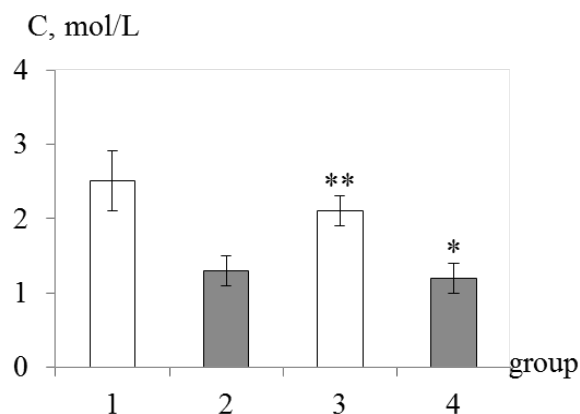


Figure 7. Pyridinoline concentration in the serum of young rats in the control group (1, 3) and after administration of melatonin in autumn (2), in spring (4) P ≤ 0,01 ** * P ≤ 0,05-compared with a control group of animals

Discussion

Our results are consistent with the literature on the impact of melatonin on the formation of BT in young animals [6, 13]. Molecular mechanisms of influence of TH on skeleton are complex and only partially explored, showing a direct or indirect effect on it. fT3 can induce differentiation and inhibit cell proliferation of osteoblasts. It was shown that fT3 increases the expression of several genes related to bone, including osteocalcin and collagen type I. fT3 is involved in the formation and mineralization of bone matrix [14]. TH play a fundamental role during skeletal development and growth, and in maintaining of

bone mass, mainly due to the action of thyroid receptors TR α 1 [14].

Bone metabolism depends also on a number of hormones including thyroxine [15, 16]. We assume that inhibition of physiological remodeling of BT in spring after the administration of exogenous melatonin increases endogenous endocrine effects that thyroid occur.

The functional relationship between melatonin and thyroid hormones is well demonstrated in scientific researches. It is shown the dualism of thyroid hormone effects on bone metabolism. On the one hand, fT3 stimulates bone formation through direct effects on osteoblasts and chondrocytes. On the other hand, fT3 initiates bone resorption through indirect mechanisms of impact on osteoclasts. TH stimulate osteoblastic and osteoclastic activity both in trabecular and cortical BT [17; 18]. It is shown that exogenous melatonin inhibited levels of

fT4 in groups of 2 and 4-month-old male mice. The use of melatonin also reduced the level of fT4 in adult male Sprague-Dawley rats [19]. And for the 8-month-old male mice, melatonin plays a stimulating effect on fT4 [20].

The secretion of thyroid hormones is regulated by the hypothalamic-pituitary system [21]. The level of thyroid hormone in serum is regulated by feedback mechanism on the hypothalamic — pituitary — thyroid axis [26]. Thyrotropin-releasing hormone (TRH — thyrotropin-releasing hormone) is synthesized in the hypothalamus and stimulates the secretion of thyroid stimulating hormone (TSH) from the anterior pituitary. TSH stimulates the synthesis and release of TSH. TH operate in the bone through TR α receptors to regulate growth and development of bone. TH also act through TR β receptors, which are expressed in the hypothalamus and pituitary to inhibit the synthesis and secretion of TRH and TSH [23] (Fig. 9).

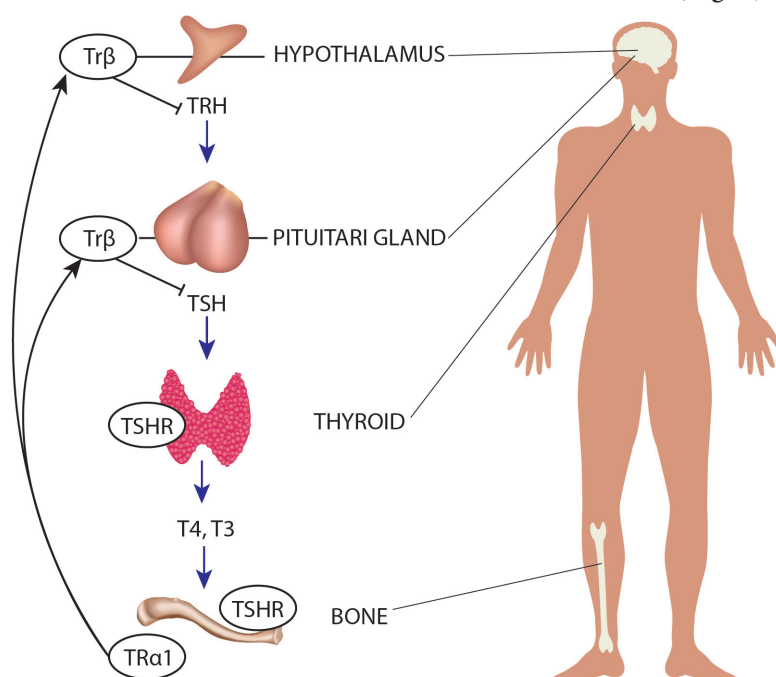


Figure 8. Hypothalamic-pituitary-thyroid –bone axis

We assume that the inhibition of physiological remodeling of the BT exposed to exogenous melatonin is enhanced by endogenous endocrine effects. It is well known that pharmacologic doses of melatonin suppress thyroid activity, and a reduction in thyroid function significantly affects the structural and metabolic state of the bone tissue.

According to the literature, reduced concentrations of thyroid hormones result in decreased activity of both osteoblasts and osteoclasts leading to a 2.3-fold inhibition of the bone remodeling rate [24].

It is known that excess of GAG changes the colloidal structure of BT, increases its hydrophilicity, causing

swelling and loosening of collagen fibers [25]. That is, in spring there is a partial degradation of the BT organic matrix under the influence of excess melatonin, which reduces the consolidation of collagen fibers and their relationship with mineral crystals.

Results of PYD concentrations are consistent with the above in determining the concentrations of GAG. This shows negative seasonal effect of pharmacological doses of melatonin at BT remodeling in spring. Perhaps this is due to a change in ambient temperature, spring beriberi and a decrease of needs of high heat.

Our results indicate the materiality influence of the external environment on the activity of the thyroid and related endocrine status of BT remodeling. We believe that seasonal changes in receptor sensitivity of BT elements to the exogenous influences (including pharmacological) should be planned taking into account the actual level of reactivity of BT.

Conclusions

1. Autumn administration of exogenous melatonin in pharmacological doses (5 mg/kg body weight) affects the physiological processes of bone remodeling in young Wistar rats. It increases the activity of alkaline phosphatase by 43.9%, by 15.4% —

hyaluronidase activity and reduces the concentration of glycosaminoglycans by 46.7%.

2. Melatonin affects the seasonal rhythm of bone remodeling by action on endogenous factors, such as thyroid hormones — triiodothyronine and thyroxine.

3. In spring melatonin introduction to young rats suppressed physiological remodeling of bone tissue, helped to reduce the activity of osteoblasts and osteoclasts activity growth, increased concentration of glycosaminoglycans by 29%. This may indicate a violation of the integrity of the organic matrix and weakening the fixation of inorganic component connective tissue — hydroxyapatite crystals.

References:

1. Ivanter E, Ivanter T, Tumanov IL. Adaptive features of small mammals. – Moscow: Nauka: – 1985. [Russian].
2. Zamorskii I. I., Pishak V. P. Functional organization of photoperiodic system of the brain. *Uspehi Fiziol. Nauk.* – 2003; 34 (4):37–53. [Russian].
3. Anisimov V. N., Vinogradova I. A., Bukalov A. V. Light desynchronization risk of malignancies in humans: the state of the problem. *Problems of oncology.* – 2013; 59 (3):302–13. [Russian].
4. Ostrowska Z., Wolkowska-Pokrywa K., Kos-Kudla B., Swietochowska E., Marek B., Kajdaniuk D. Melatonin and bone status. *Pol. Merkur. Lekarski.* – 2006; 21 (124):389–93.
5. Roth J. O., Kim B. G., Lin W. L., Cho M. I.: Melatonin promotes osteoblast differentiation and bone formation. *J Biol Chem* 274; – 22041–22047, – 1999.
6. Nakade O., Koyama H., Arijji H et al: Melatonin stimulates proliferation and type I collagen synthesis in human bone cells in vitro. *J Pineal Res* 27, – 106 –110, – 1999.
7. Cardoso L. F. The multiple effects of thyroid disorders on bone and mineral metabolism/L. F. Cardoso L. M., Maciel F. J. de Paula//*Arq. Bras. Endocrinol. Metab.* – 2014. – Vol. 58, – No 5. – P. 452–463.
8. Malik I., Sachdeva A., Ghalaut V. S. [et al.]/Effect of hypothyroid state on bone metabolism and renal handling of biochemical parameters//*Sch. Acad. J. Biosci.* – 2015. – Vol. 3, – No 2. – P. 120–123.
9. Abbas M. M. Biochemical changes in serum lipid fractions, calcium, magnesium and phosphorus levels in women with subclinical hypothyroidism/M. M. Abbas, A. H. Mahmoud, W. El-Desouky//*Nature Sci.* – 2013. – Vol. 11, – No 5. – P. 113–118.
10. Study or serum calcium, magnesium and phosphorous levels in patients with thyroid disorders/R. H. Shweta, K. Nagarajappa, B. J. Sushma [et al.]/*Int. Res. J. Phar. Plant Sci.* – 2014. – Vol. 2, No 2. – P. 148–156.
11. Klyatskin SA, Lifshitz RI. Determination of glycosaminoglycans by orsin method in patients' blood. *Laboratory work.* – 1989; – 10:51–53. [Russian].
12. Sharaev P. N., Strelkov N. S., Guncha V. V., Sosulina L. L. Determination of hyaluronidase activity in biological fluids. *Clinical laboratory diagnostics.* – 1996. – 3:21–22. [Russian].
13. Satomura K., Tobiume S., Tokuyama R. Melatonin at pharmacological doses enhances human osteoblastic differentiation in vitro and promotes mouse cortical bone formation in vivo. *J. Pineal Research.* – 2007. – 42 (3): P. 231–39.
14. Ludmilla F., Cardoso Léa, Maciel M. Z., Francisco J. A. de Paula//*The multiple effects of thyroid disorders on bone and mineral metabolism//Arq Bras Endocrinol Metab* – 2014, – Vol. 58 – no. 5
15. Waung J. A., Bassett J. H. D., Williams G. R. Thyroid hormone metabolism in skeletal development and adult bone maintenance. *Trends Endocrinol Metab.* – 2011. – 23 (4):155–62.
16. Bassett J. H., Williams A. J., Murphy E., Boyde A., Howell P. G., Swinhoe R., Archanco M., Flamant F., Samarut J., Costagliola S., Vassart G., Weiss R. E., Refetoff S., Williams G. R.: A lack of thyroid hormones rather than excess thyrotropin causes abnormal skeletal development in hypothyroidism. *Mol. Endocrinol* – 22, – 501–512, – 2008.

17. O'Shea P.J. Contrasting skeletal phenotypes in mice with an identical mutation targeted to thyroid hormone receptor alpha1 or beta/[P.J. O'Shea et al]//Mol Endocrinol. – 2005. – Vol. 19. – P. 3045–3059.
18. Thyroid status during skeletal development determines adult bone structure and mineralization./[J. H. Bassett, K. Nordstrom, A. Boyde et al.]//Mol Endocrinology. – 2007. – Vol. 21. – P. 1893–1904.
19. Baltaci, A. K., Mogulkoc, R., Kul, A., Bediz, C. S., & Ugur, A. – 2004. Opposite effects of zinc and melatonin on thyroid hormones in rats. *Toxicology*, – 195 (1): 69–75.
20. Prashanjit L., Samik A., Shiv Shankar S. Effect of Exogenous Melatonin on Thyroxine (T4), Thyrotropin (TSH) Hormone Levels and Expression patterns of Melatonin Receptor (MT1 and MT2) Proteins on Thyroid gland during Different age groups of Male and Female Swiss albino Mice. *Adv. Biores.*, – Vol 6 [1] January – 2015: 07–14. DOI: 10.15515/abr.0976–4585.6.1.714.
21. A study of serum calcium, magnesium and phosphorous level in hypothyroidism patients/M. G. Gohel, A. M. Shah, A. M. Shah [et al.]//Int. J. Med. Health Sci. – 2014. – Vol. 3, – No 4. – P. 308–312.
22. Thyroid-stimulating hormone, thyroid hormones, and bone loss/[M. Zaidi, T. F. Davies, A. Zallone et. al]//Curr. Osteoporos Rep. – 2–009. – Vol. 7 (2). – P. 47–52.
23. Graham R. Williams/Actions of thyroid hormones in bone//Endokrynologia Polska/Polish Journal of Endocrinology Tom/Volume 60; Numer/Number 5/2009.
24. Greenspan S. L., Greenspan F. S. Effect of thyroid hormone on bone. *Mezhdunarodnyi zhurnal medicynskoy praktiki (International magazine of medical practice)*. – 2001. – 1:47–55. [Russian].
25. Ohanian A. V. Clinical and morphological changes in dental system with hypothyroidism: abstract of research for the degree of candidate of medical sciences: specialty 14.00.21 “Dentistry”, 14.03.02 “Pathological anatomy”. Stavropol: – 2010. [Russian].

Section 2. Mathematics

DOI: <http://dx.doi.org/10.20534/EJTNS-16-4-9-11>

Duka Anila,

E-mail: dukaanila@gmail.com

Sadikaj Ndriçim,

E-mail: ndsadikaj@gmail.com

Loshi Borana,

E-mail: boranaloshi@gmail.com

Seitaj Leonard,

Faculty of Technical and Natural Sciences

University "Ismail Qemali", Vlora, Albania

E-mail: leonardseitaj32@hotmail.com

Some applications of quasiconformal geometry

Abstract: Quasiconformal geometry is a very useful tool in many applications. Computational quasiconformal geometry has been developed, which extends the quasiconformal theory into a discrete setting. It has found various important applications in medical image analysis, computer vision and graphics. We will mention some applications in medical morphometry and graphics.

Keywords: Beltrami Coefficients, quasiconformal mapping, shape registration.

1. Introduction

The deformities on the elastic surface are formulated as nonconformal deformations, whereas normal deformations that preserve local geometry are formulated as conformal deformations. We then detect abnormalities by computing the Beltrami coefficient associated uniquely with the quasi-conformal map. Finally, by defining the shape index as a combination of Beltrami coefficient and curvatures, it can be proven that the index describes all shape changes up to rigid motion. Thus, it can be used to detect subtle changes, in case more detailed information is needed. We have tested the algorithm on synthetic surfaces and real brain surfaces.

2. Quasiconformal mapping and Beltrami Coefficients.

The quasiconformal mapping deforms the circles to ellipses. For more information we refer to [1, 2]. The Beltrami coefficient is a complex-valued function defined on the surface which measures the conformality distortion of the deformation at each point. We define a quasiconformal mapping as a function $f: C \rightarrow C$ satisfying the Beltrami equation:

$$\frac{\partial f}{\partial \bar{z}} = \mu \frac{\partial f}{\partial z}$$

where $\mu: C \rightarrow C$.

If f is conformal at $z \in C$, μ is 0. By considering the norm of the Beltrami coefficient, we can effectively segment the regions of abnormal changes, which are invariant under normal (non-rigid) deformations that preserve local geometry. Furthermore, by considering the argument of the Beltrami coefficient, we can capture the rotational changes of the abnormalities.

3. Some of the applications

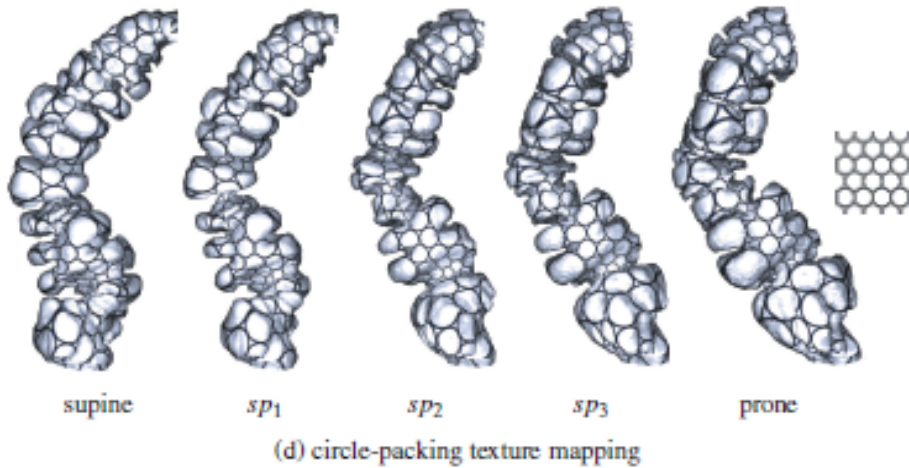
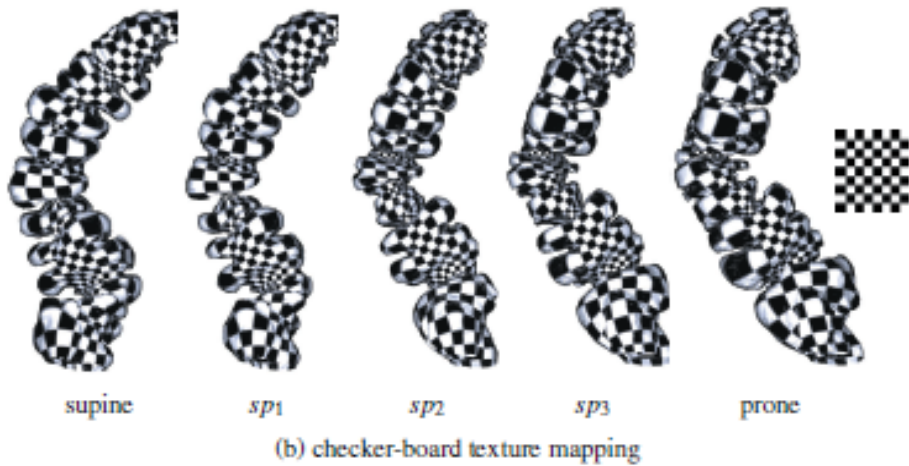
3.1. Colon Registration

Virtual colonoscopy techniques have been developed to Optical Colonoscopy for screening purposes. The elastic deformation between supine and prone is measured by the Beltrami coefficients through the resulting registration. Visualizing the amount of distortion in this way may be useful to a doctor seeking to better understand how the colon deforms in certain regions.

The quasiconformal mapping deforms the circles to ellipses. The deformation from supine to prone is quasiconformal. A general fundamental domain is chosen for the supine segment. We use its flat coordinates as the

texture coordinates and compute the circle-packing texture mapping, where the circularity is preserved. After registration to the flattened map of the prone segment, the supine planar image is changed and the circles are accordingly deformed to ellipses. Using the bijective mapping between supine and prone, we can compute the Beltrami coefficients on the triangular mesh surface. The quasiconformality of the mapping is evaluated by the local stretching and angle distortion. The texture coordinates are transferred to each intermediate mesh surface carefully. Through the texture correspondence, we can visually get a better understanding of how the deformation behaves from supine to prone and vice versa. After registration, the supine and prone have the same mesh connectivity, but different geom-

etry. As shown in Figure 1, the morphing views $sp1$, $sp2$, $sp3$ between supine and prone are generated by the linear interpolation of geometry at each vertex. Directly from the stretching views, one can easily comprehend where the main deformation happens. The global surface distortion is mainly affected by the local stretching deformation, valued by the ratio between the long axis and short axis of the ellipse locally. The local angle distortion, however, is intrinsic to the material properties of the organ muscle and tissue. Compared with the stretching, the angle distribution is more uniform through the whole deformation. The consistent texture mapping of checker-board (b) and circle-packing (d) textures demonstrates the quasiconformality of the deformation.



3.2 Brain structures and face recognition

This is of great importance for shape analysis, with applications such as detecting abnormalities in biological shapes (e. g., brain structures). We propose an effective algorithm to detect abnormal deformations by generating quasiconformal maps between the original and deformed surfaces. We firstly flatten the 3D surfaces conformally onto 2D rectangles using the discrete Yamabe flow and use them to compute a quasi-con-

formal map that matches internal features lying within the surfaces. The deformities on the elastic surface are formulated as non-conformal deformations, whereas normal deformations that preserve local geometry are formulated as conformal deformations. We then detect abnormalities by computing the Beltrami coefficient associated uniquely with the quasi-conformal map. The Beltrami coefficient is a complex-valued function defined on the surface. It describes the deviation of the

deformation from conformality at each point. By considering the norm of the Beltrami coefficient, we can effectively segment the regions of abnormal changes, which are invariant under normal (non-rigid) deformations that preserve local geometry. Furthermore, by considering the argument of the Beltrami coefficient, we can capture abnormalities induced by local rotational changes. We tested the algorithm by detecting abnormalities on synthetic surfaces, 3D human face data and MRI-derived brain surfaces. Experimental results show the algorithm can effectively detect abnormalities and capture local rotational alterations. Our method is also more effective than other existing

methods, such as the isometric indicator, for locating abnormalities.

3.3 Graphics

Conformal geometric methods have many applications in computer graphics. For global surface parametrization are used isothermal coordinates. Texture mapping use conformal mapping because it preserves angles. Figure 2 shows the example of the holomorphic 1-form for texture mapping. For designing vector fields on surfaces are used special flat metrics, which is very important for non-photo-realistic rendering and some special art form design. Figure 3 shows the examples for vector fields design on surfaces using the curvature flow method.



4. Conclusions

Quasiconformal geometry is a very useful tool in many applications. Computational quasiconformal geometry has been developed, which extends the quasiconformal theory into a discrete setting. It has found various important applications in medical image analysis, computer vision and graphics, ect.

Shape registration is very fundamental for shape analysis problems, especially for abnormality detection in medical applications. The Beltrami coefficient is employed to analyze the physical deformation of the colon muscle and tissue. Experimental results show that the Beltrami coefficient can effectively detect regions with abnormalities, which are invariant under conformal deformation. More research focuses on quasi-conformal mappings.

References:

1. Ahlfors L. V. Lectures on quasiconformal mappings, University Lecture – Series 38, – 2006, Amer. Math. Soc., Providence, RI.
2. Kalaj D., Mateljević M., Harmonic and Quasiconformal Mappings. (HQM 2010), Proceedings of the ICM2010 Satellite Conference, J. Analysis, – Volume 18, – 2010, – 239–260.
3. Chan H. L., Li H., Lui L. M., Quasi-conformal Statistical Shape Analysis of Hippocampal Surfaces for Alzheimer Disease Analysis. H. L. Chan, H. Li, L. M. Lui
4. Gu X. D., Luo F., Yau S. T., Recent Advances in Computational Conformal, Communications in Information and Systems, – 2009 International Press. – Vol. 9, – No. 2, – P. 163–196, – 2009.
5. Lui L. M., Wong T. W., Zeng W., Gu X., Thompson P. M., Chan T. F. and Yau S. T., Detection of Shape Deformities Using Yamabe Flow and Beltrami Coefficients., Inverse Problems and Imaging doi:10.3934/ipi.2010.4.xx, – Volume 4, – No. 2, – 2010, 1–xx.
6. Supine and Prone Colon Registration Using Quasi-Conformal Mapping, W. Zeng, J. Marino, K. C. Gurijala, X. Gu, and A. Kaufman, Fellow, IEEE.

*Trofimov Eugene,
Lipetsk State technical university
undergraduate, institute of mechanical engineering
E-mail: trofimovep@list.ru*

*Prinkov Alexey,
Lipetsk State technical university,
student, faculty of automation and computer science
E-mail: aprinkov@gmail.com*

Evolutionary modeling of the strategies of behavior of individuals and of the simplest forms of cooperation

Abstract: The article discusses the various evolutionary strategies of individuals in the prisoner's dilemma. It conducts of random interactions between groups with the different behavioral strategies.

Keywords: evolutionary strategy, simulation, game theory.

*Трофимов Евгений Павлович,
Липецкий государственный технический университет,
магистрант, институт машиностроения
E-mail: trofimovep@list.ru*

*Приньков Алексей Сергеевич,
Липецкий государственный технический университет,
студент, факультет автоматизации и информатики
E-mail: aprinkov@gmail.com*

Эволюционное моделирование стратегий поведения индивидуумов и простейших форм кооперации

Аннотация: В статье рассматриваются различные эволюционные стратегии индивидуумов в дилемме заключенного. Приводятся результаты случайного взаимодействия между группами с различными поведенческими стратегиями.

Ключевые слова: эволюционные стратегии, моделирование, теория игр.

Наши представления о существенных аспектах в области моделирования поведения гораздо хуже, чем представления, которые мы имеем относительно многих других областей. Значительным аргументом в пользу исследования стратегий поведения индивидуумов и простейших форм кооперации является возможность получения окончательных результатов для актуальных разделов из экономики, этологии, биосоциологии, кибернетики, конфликтологии, теории эволюции. Решением вышеизложенных задач является поиск стабильной стратегии — в случае биологии эволюционно стабильной стратегии, которые обладают обобщенностью. Под обобщенностью подразумевается возможность порождения данным решением целого класса решений, в большем случае, смежных

задач. Поэтому для поиска обобщенных решений во время математизации описательных наук были разработаны новые подходы, позволяющие переходить на абстракцию более высокого уровня, а при получении решения сводить к частности. В силу вышеизложенного мы будем моделировать классическую задачу «дилемма заключенного», без учета специфики прикладных областей, чтобы не потерять общность решения. Различные вариации моделирования для 2 игроков приводятся в [1].

«Дилемма заключённого» — фундаментальная проблема в теории игр, согласно которой игроки не всегда будут сотрудничать друг с другом, даже если это в их интересах. Если пренебречь прикладной областью в изложении задачи, то ее можно сформу-

лируют следующим образом. Имеются индивиды, которые могут взаимодействовать друг с другом, причем оба независимо выбирают модель (соглашение и отказ) поведения от которой зависит их выигрыш (баллы). При взаимном отказе оба индивида теряют баллы, при взаимном согласии получают. При отказе первого и согласии второго первый получает плату за риск, а второй штраф. Стоит отметить, что среднее между платой за риск и штрафом не должно превышать взаимной награды. Целью игры является максимизации собственного выигрыша. Интересный случай представляет моделирование игры с произвольным количеством игроков.

В эволюционном моделировании вместо отдельных индивидов рассматривается функционирующее в ограниченном пространстве достаточно большое сообщество индивидов (особей). Обозначим данное сообщество через Q . В процессе функционирования Q между индивидами происходят столкновения (игры). В каждой игре особь может выбрать определенную стратегию s_i из множества всевозможных стратегий S . Множество S полностью определяется множеством правил Γ . Каждая стратегия дает определенный результат, который может быть как положительным, так и отрицательным.

Вообще говоря, игры между особями не являются играми с нулевой суммой. Каждая особь может менять свою стратегию по мере накопления опыта участия в играх. Множество стратегий, используемых особями в играх, происходящих в данный момент обозначим \bar{S} . Эволюционируя, особь учится в каждой игре выбирать наиболее оптимальную стратегию. Наиболее оптимальная стратегия выбирается по некоторым правилам. Очевидно, что целью в каждой игре между k особями является достижение максимума функции Φ , описывающей исход игры. Целью эволюции является нахождение таких правил выбора стратегий X , благодаря которым для каждого взаимодействия сумма всех исходов будет максимальной, что позволит системе быть стабильной.

Если Φ определяет исход одной игры между k особями, то функция, описывающая состояние системы (всех исходов):

$$\bar{\Phi} = \sum \Phi(\Psi).$$

Запишем в этих обозначениях цель эволюции:

$$\max_{\bar{s}, \bar{x}} \bar{\Phi} = \max_{\bar{s}, \bar{x}} \sum \Phi(\Psi).$$

Будем считать, что каждая особь из Q может придерживаться определенной поведенческой стратегии:

- кооперация,
- отказ от кооперации.

При этом выигрыш (проигрыш) каждой особи зависит от того, какую стратегию избрала другая особь. Так, при взаимном выборе кооперации, они оба останутся в выигрыше, при обоюдном отказе обе особи проигрывают. Но при этом максимальный выигрыш получит особь, если она пойдет на отказ, а ее соперник на кооперацию. Совсем не очевидно, как нужно выбирать стратегию в каждой конкретной игре, чтобы система достигла цели эволюции. Р. Аксельрод показал [1], что наиболее стабильной является правило выбора «Око за око», при котором в каждой игре индивидум повторяет ход предыдущего. Пробовались различные вариации выбора стратегий, и оказалось, что наиболее устойчивыми являются «добрые» стратегии, которые чаще кооперируются, при этом «злые», наоборот, являются неустойчивыми и получают минимальную цель эволюции. Такой подход оценки стабильности стратегий верен, если проводить испытания для каждой стратегии попарно и независимо от остальных.

Мы рассмотрим систему Q из k особей, которые разделены на несколько групп, дифференцирование по которым определяется стратегией поведения:

- Святые;
- Жадные;
- Случайные;
- Расчетливые;
- Отчаянные;
- Трусливые;
- Око за око.

Рассмотрим каждую группу подробнее.

«Святые» особи постоянно идут на кооперацию, вне зависимости от значения своей цели, и стратегий других особей.

«Жадные» особи стремятся получить максимальную прибыль, поэтому постоянно отказывают в кооперации.

«Случайные» особи не имеют жесткой позиции, поэтому они выбирают свою стратегию псевдослучайным образом.

«Расчетливые». Особи этого вида оценивают вероятность выбора стратегии противника. Так как имеется всего два варианта выбора: A — кооперация, B — отказ, то $P(A) + P(B) = 1$. Отсюда, зная общее количество игр и количество либо отказов, либо коопераций, особь оценивает вероятность выбора стратегии противника и, в соответствии с этой вероятностью, делает выбор своей стратегии.

«Отчаянные» особи рассчитывают свою вероятность на выигрыш (что соперник будет постоянно идти

на кооперацию): если эта вероятность падает меньше 0.3, то они начинают отчаянно отказываться от кооперации, в расчете на получение максимальной прибыли. До падения вероятности они отвечают случайным образом. При этом, если при постоянном отказе их выигрыш начинает расти, то «порог отчаяния» повышается на 0.05, но не поднимается выше 0.6.

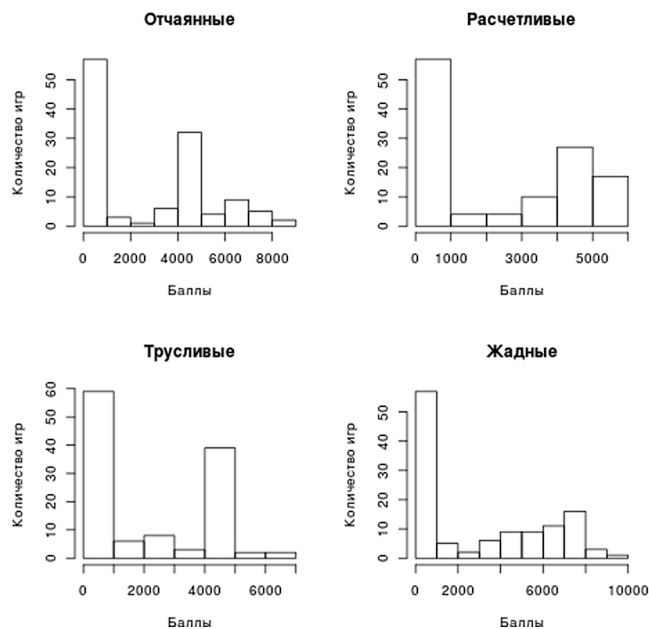


Рисунок 1. Гистограммы баллов

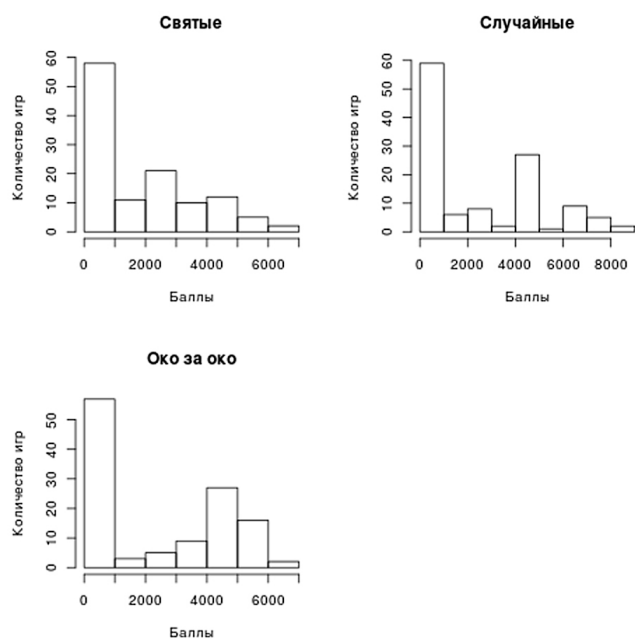


Рисунок 2. Гистограммы баллов

«Трусливые» — прямая противоположность отчаянным. При падении вероятности выигрыша меньше 0.3 они начинают рассчитывать на взаимную кооперацию, и всегда кооперируются.

«Око за око» — всегда начинают игру с кооперации. Далее отвечают так, как им отвечали в прошлый раз.

После верификации и уточнения модели, перейдем непосредственно к практическим вычислениям. Мы смоделируем все вариации, указывая в качестве параметра верхнюю грань наполнения для каждой группы. Возьмем в качестве параметра 2 — он будет порождать $3^7 - 8 = 2179$ вариантов состава популяций.

Рассмотрим гистограммы для всех групп, нулевой столбец везде равной длины и появляется за счет игр, в которых данная группа не участвует.

У групп: дьяволы, трусы, случайные, святые выделяется свойство неспособности адаптироваться под среду, которое можно установить наличием игр с малым количеством очков (столбцы между 0 и 2000). У байесовских, отчаянных и око за око эти столбцы в основном отсутствуют, благодаря возможности подстраиваться под соперников. Средние значения по всем играм: святые — 2107, дьяволы — 3893, случайные — 3023, расчетливые — 2956, отчаянные — 3262, трусливые — 2670, око за око — 2963. Из чего следует, что за счет агрессивной стратегии, всё равно, дьяволы имеют преимущество и компенсируют свои потери из-за взаимодействия с более «отзывчивыми» индивидами.

Если же исключить такого рода, справедливую, имитацию — то, очевидно, что более адаптивными являются отчаянные (гистограмма наиболее плавно идет на спад). Противоположностью по адаптации, как и ожидалось, выступают трусы (гистограммы слишком медленно идет на прирост). Наименее адаптивными являются трусы и случайные, в связи с низкими экстремальными значениями и плавностью гистограмм при росте и убыли.

Далее проанализируем Рисунок 3. Во многих случаях наблюдается тенденция к линейной зависимости, вероятнее всего оно обусловлена честностью системы моделирования. Но даже в таких условиях проявляются некоторые нетривиальные проекции. Например, трусы и отчаянные более расположены к взаимно-выгодным играм, что выражено положением самой длинной линии. Обратную же ситуацию мы наблюдаем между трусами и расчетливыми (байесовскими), из-за присутствия большей стохастичности в поведении расчетливых. Также стоит отметить, что, например, случайные портят кривую кооперации во время взаимодействия с око за око. Из рисунков видно, как расчетливое поведение в большинстве случаев образует нелинейную, близкую к квадратичной зависимость. Наибольшие разбросы отмечаются у дьяволов и трусов. Такие результаты получаются благодаря тому, что столкновения происходят в равномерно распределен-

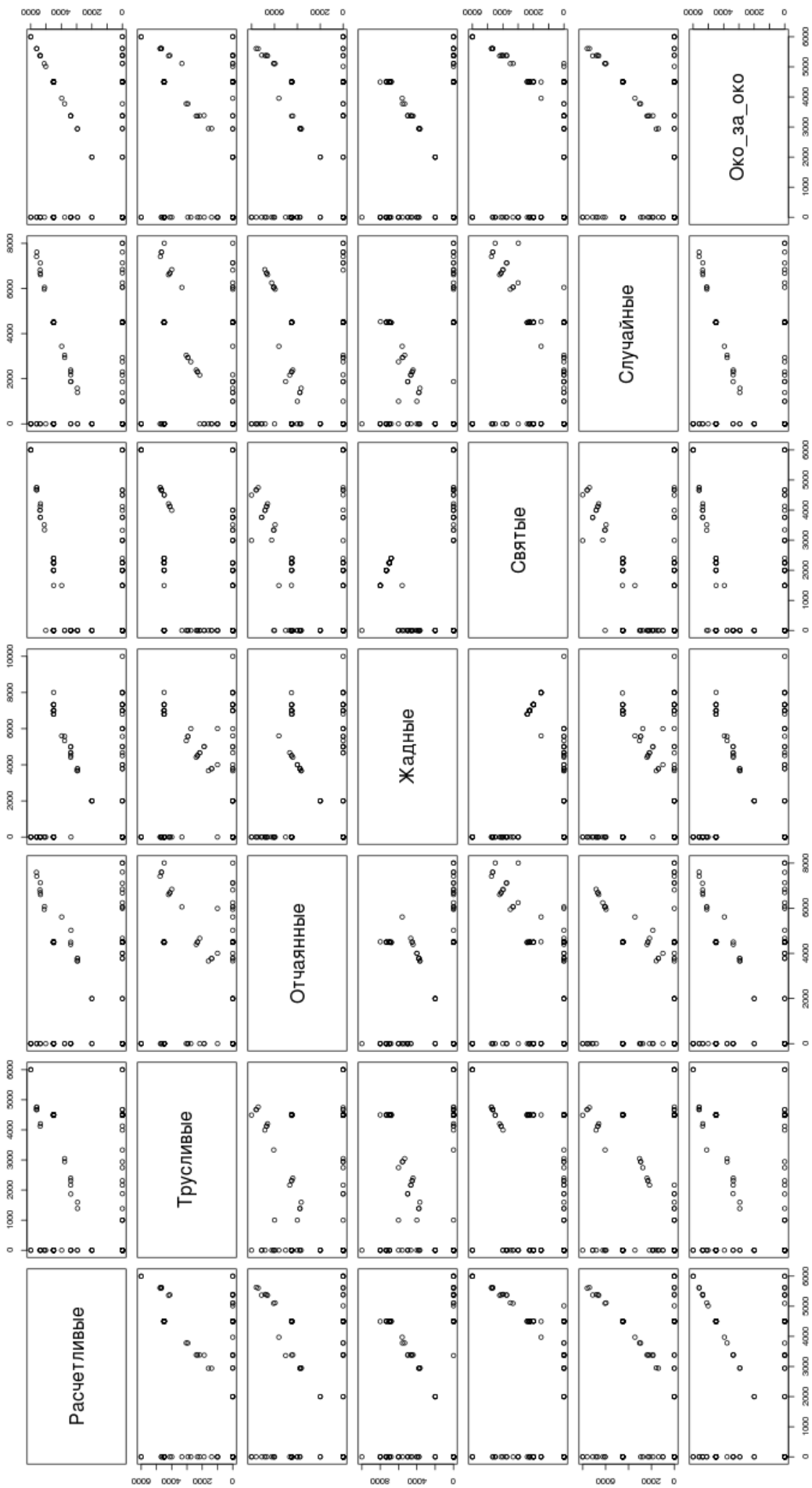


Рисунок 3. Проекция зависимости количества баллов каждой стратегии от другой

ной группе. В таких условиях лучшей стратегией является отказ, так как он обеспечивает максимум очков, при минимальных рисках. «Злые» стратегии являются наилучшими до тех пор, пока вероятность столкновения «злого» со «злым» не станет достаточно высокой. В этом случае постоянно идти на отказ становится невыгодно, и такие стратегии не будут оптимальными. Если вероятность столкновения с особями своего вида не меньше чем с особями другого вида, то в этом случае наиболее оптимальными являются «добрые» стратегии.

Заключение

В результате проведенного моделирования получены точные численные характеристики, выявлены основные зависимости и их форма, в различных состояниях системы. Также, были формализованы: постановка задачи, стратегии поведения, система взаимосвязей. Для разработки более реальной модели и уточнения предметных механизмов в следующих итерациях проведения данного исследования, необходимо учесть предложения по усложнению связей и поощрений в системе моделировании.

Список литературы:

1. Robert Axelrod More Effective Choice in the Prisoner's Dilemma // The Journal of Conflict Resolution, – Vol. 24, – No. 3 (Sep., – 1980), – P. 379–403.
2. Adami Christoph, et al., Evolution of Biological Complexity // PNAS, – P. 4463–4468, – V. 97, – 2000.
3. Maddox John Polite row about models in biology // Nature, – P. 555. – V. 373. – 16 February, – 1995.
4. Richard Dawkins The Selfish Gene: Third edition – Oxford University Press, – P. 224, – 2006.

DOI: <http://dx.doi.org/10.20534/EJTNS-16-4-16-19>

Llambri Sota,

University of Vlora PhD in Mathematics,

Faculty of Technical and Natyral Sciences

E-mail: llambri1.sota@gmail.com

Elda Lamçe,

Borana Loshi,

University of Vlora Master of Science,

Faculty of Technical and Natyral Sciences

E-mail: eldalamce@gmail.com, boranaloshi@gmail.com

Some main architects with their contributions in the early history of general topology

Abstract: In this paper we want to present some of the main theories that have served as the basis in the concepts of the general topology. Presentation of materials is made according to the course of the years since the beginning of the seventeenth century until the early twentieth century. Many of the names mentioned in our paper have a contribution to mathematics much greater than what we have mentioned. Our goal was simply to highlight their relevance and contribution in the field of topology and not in other branches of mathematics.

Keywords: history of topology, general topology, analysis situs, contributors, geometry of distortion.

Introduction

The term «topology», introduced by Listing, in a famous article published in 1847, became attached to this branch of mathematics only at the beginning of our century. Leibniz uses the words *geometria situs*. Riemann used exclusively the term «analysis situs». The Latin phrase *analysis situs* may be translated as “analysis

of position” and is similar to the phrase *geometria situs*, meaning “geometry of position” or “geometry of location” used in 1735 by the Leonhard Euler to describe his solution to the Königsberg bridge problem. Euler’s work on this problem also is cited as the beginning of graph theory, the study of networks of vertices connected by edges, which shares many ideas with topology. Topol-

ogy deals with the properties of an object that survive stretching, twisting, bending or other changes of its size or shape.

The following are some contributors to early general topology. Some of them are architects in the history of topology.

In various papers confirm that **Descartes in 1619** discovers what is now called the Euler-Poincaré formula. Somewhere in the years 1619–1621 René Descartes wrote an *Elementary Treatise on Polyhedra*. Treatise of Descartes was never published and lay hidden like a mathematical time capsule for over two hundred years. Descartes' Theorem is a very lovely result in its own right, and in 3 dimensions it is equivalent to Euler's polyhedral formula. The Euler-Poincaré formula describes the relationship of the number of vertices, the number of edges and the number of faces of a manifold. It has been generalized to include potholes and holes that penetrate the solid. To state the Euler-Poincaré formula, we need the following definitions: **V** is the number of vertices, **E** is the number of edges, **F** is the number of faces, **G** is the number of holes that penetrate the solid, usually referred to as *genus* in topology, **S** is the number of shells and **L** is the number of loops, all outer and inner loops of faces are counted. A shell is an internal void of a solid. A shell is bounded by a 2-manifold surface, which can have its own genus value. Therefore, the value for **S** is at least 1. Then, the Euler-Poincaré formula is the following: $V - E + F - (L - F) - 2(S - G) = 0$.

Gottfried Wilhelm Leibniz uses the words *geometria situs* and foresees the importance of its study. In his book *Characteristica Geometrica* (1676–1679) he tried in modern terms to study the properties of figures associated with their topological rather than their metric parameters.

In **1687** displayed the Newton's *Principia Mathematica* on calculus. The *Principia*, is a work in three books by Isaac Newton. Newton learned mathematics by borrowing the books of Descartes and others from the library and reading them on his own. In his notebooks Newton says that Descartes' Geometry was so difficult it took him many tries to get through it. When he was an undergraduate, he developed a general, symbolic treatment of the differential and integral calculus, known as fluxions. Although he was doing mathematical work that he knew was more advanced than anything currently available, he saw no reason to publish it. When he composed the *Principia*, it was in the classical style, with almost no indication of the more symbolic approach that had lead him to his new ideas. He also included a short

section showing that some of the problems that Descartes was most proud of solving could also be solved using ancient methods.

In 1737 **Leonhard Euler** discusses the problem of the Koenigsberg bridges. The problem is a classic exercise in the branch of mathematics called topology. The Koenigsberg puzzle is a so called network problem in topology. In the town of Koenigsberg there were in the 18th century seven bridges which crossed the river Pregel. They connected two islands in the river with each other and with the opposite banks. He provided a mathematical demonstration, as some of the townsfolk had already proved to their own satisfaction by repeated trials, that the journey is impossible. He also found a rule which answered the question in general, whatever the number of bridges. Euler gives an explanation of the principles involved and furnishes an example of the deceptive simplicity of topology problems.

In 1799 **Carl Friedrich Gauss** publishes his thesis containing the first proof of the main Theorem of Algebra, making a passing remark on topological aspect. Gauss, in his doctoral dissertation completed in 1797 and published in 1799, gave a proof of the Fundamental Theorem of Algebra that was rigorous by the standards of the time. From a modern perspective, Gauss' proof, based on ideas in geometry and analysis, also has gaps. Gauss gave three more proofs. His second and third proofs were essentially algebraic, the last in 1849. There are several equivalent versions of the Fundamental Theorem of Algebra, including the following: (i) Every polynomial with complex coefficients has a complex root. (ii) Every polynomial with real coefficients has a complex root. (iii) Every polynomial with real coefficients can be written as a product of linear polynomials with complex coefficients. (iv) Every polynomial with real coefficients can be written as a product of linear and quadratic polynomials with real coefficients.

In 1865 **August Ferdinand Möbius** published a description of a Möbius strip. He tried to describe the 'one-sided' property of the Möbius band in terms of non-orientable. He thought of the surface being covered by oriented triangles. He found that the Möbius band could not be filled with compatibly oriented triangles. To create the strip yourself, simply join the two ends of a ribbon after giving one end a 180-degree twist with respect to the other end. The result is a one-sided surface. A bug can crawl from any point on such a surface to any other point without ever crossing an edge. It's impossible to color one side red and the other green because the strip has only one side. August Möbius had simultaneously

discovered his famous strip with a contemporary scholar, the German mathematician Johann Benedict Listing (1808–1882). However, Möbius seems to have taken the concept a little further than Listing, as Möbius more closely explored some of the remarkable properties of this strip. The Möbius strip is the first one-sided surface discovered and investigated by humans.

Bernhard Riemann was the first to use topological techniques in analysis. Riemann (17 September 1826–20 July 1866) was an influential German mathematician who made lasting and revolutionary contributions to analysis, number theory and differential geometry. He made some famous contributions to modern analytic number theory. He applied the Dirichlet principle from variational calculus to great effect; this was later seen to be a powerful heuristic rather than a rigorous method. Its justification took at least a generation. His work on monodromy and the hypergeometric function in the complex domain made a great impression, and established a basic way of working with functions by consideration only of their singularities.

In 1877–1878 **Georg Cantor** proves that for all n and m there exists a bijection of \mathbb{R}^n onto \mathbb{R}^m . Cantor showed that the points on a 2-dimensional square had a one-to-one correspondence with the points on different line segments, and this caused others to begin asking questions about the idea of dimension, leading to the development of dimension theory. Before Cantor in 1872 introduced the concept of the first derived set, or set of limit points of a set. He also defined closed subsets of the real line as subsets containing their first derived set. Cantor also introduced the idea of an open set another fundamental concept in point set topology.

Maurice Fréchet deserves credit as the father of compactness. It was Fréchet who gave the concept a name, in his doctoral dissertation published in 1906. Fréchet also defined metric spaces for the first time, though not using that term, and made inroads into functional analysis, thus providing a context for which the importance of compactness became clear. Fréchet preferred definitions that had an intuitive feel rather than analytic power. He defined a notion of compactness, introducing first a definition of what we now call countable compactness, using nested intersections, before introducing a characterization using limit points. In Fréchet's thesis, he considered three kinds of spaces, which he called L-class, V-class, and E-class. L-classes were the most general, in which a notion of sequential compactness was defined. E-classes, which we now call metric spaces, and V-classes, a metric space with a

weak version of the triangle inequality, were less general, but easier to work with. The goal was to define compactness for L-classes, but this turned out unsuccessful because sequential compactness did not have all the properties needed to generalize to abstract topological spaces. Fréchet focused instead on the V- and E-classes, in which notions of modern-day compactness and sequential or limit-point compactness were equivalent. In 1906 Fréchet called a space compact if any infinite bounded subset contains a point of accumulation. However Fréchet was able to extend the concept of convergence from Euclidean space by defining metric spaces. He also showed that Cantor's ideas of open and closed subsets extended naturally to metric spaces.

In 1914 is appeared **Hausdorff**'s book "Mengenlehre. In the midst of the struggle to explain the paradoxes of set theory and somehow to avoid them by means of a formally logical or axiomatic foundation, there appeared the enormously successful book *Grundzüge der Mengenlehre* 1914 (Principles of Set Theory) by Felix Hausdorff. It was the first true textbook on set theory. The book offers a glimpse into a state of set theory in which its subject matter has not yet been clearly defined, in which set theory itself as an actual independent subject had not yet freed itself from descriptive set theory, the theory of ordered sets, measure theory, the theory of metric spaces, and the nascent point-set, or general, topology. All these disciplines are mentioned in Hausdorff's book. In particular, measure theory appeared in there. Hausdorff introduced the notion of an abstract topological space with arbitrary underlying set X , in which to each element of the set there corresponds a system of subsets of X called "neighbourhoods" that contain the given element and can be made to satisfy certain conditions called separation axioms.

In 1920 **Stefan Banach** introduces normed vector spaces. Indeed the concept of the axiomatic infinite-dimensional vector space was not rediscovered until the 1920s, in the Banach school, when linear functional analysis had attained a corresponding level in its development and actually required such general concepts. It was Riesz's work from 1910 that was crucial in the preparation of an axiomatic theory of complete, normed vector spaces and their operators which was undertaken by the young Polish School in the 1920s under the leadership of Stefan Banach. The relatively trivial fixed point theorem for contraction mappings, which was later to be called the Banach fixed-point theorem, had already appeared in Banach's dissertation. Banach's fixed-point theorem of 1920 did not require the linearity of the space

and was valid for any complete metric space. The Hahn-Banach theorem on the extension of linear functional requires a vector space but makes no completeness assumptions. The Hahn-Banach theorem has turned out to be fundamental in linear functional analysis, for examples, in the theory of locally convex spaces starting in 1935 and distribution theory. In 1922, Stefan Banach defended his thesis in which a well structured concept of the norm in abstract vector spaces has been laid out. Maurice Fréchet in 1928 suggested be named Banach spaces the complete normed vector spaces.

While Fréchet was the first to formally define compactness, in Russia, **Alexandroff and Urysohn**, appear to be the first to state it in its most general form in the context of abstract topological spaces. Also, though Alexandroff and Urysohn usually get credit for defining open cover compactness, Fréchet was not unaware of the possibility of using neighborhoods to characterize compactness. In a correspondence in 1905, Hadamard, Fréchet's advisor, suggested that he think in terms of neighborhoods to generalize the properties of to abstract topological spaces. The first definition that Fréchet gave, in terms of nested intersections, is the dual of countable open-cover compactness. Though Fréchet may have been motivated originally to define compactness for abstract topological spaces, he in fact restricted himself to metric spaces. His approach of looking at sequences and limits was not as general as the approach of using open covers, which resulted in what we now take to be the correct definition of compactness.

In 1937 **Eduard Cech** proved the Tychonoff Theo-

rem. If Fréchet 1906 proved that a countable product of copies of $(0,1)$ is compact and Tychonoff in 1930 proved only that the product of any number of copies of the closed interval $[0, 1]$ is compact, in 1937 was the Czechoslovakian Eduard Cech who undertook a generalization. He was the first to prove Tychonoff's Theorem. Cech did not restrict himself to Hausdorff spaces but stated his results for arbitrary topological spaces. The papers of Eduard Cech on topology have been collected in the two books "Point Sets" and "Topological Spaces on general topology", both posthumously translated into English.

In 1976 **Appel and Haken** prove the Four-Color Theorem. Mathematicians had failed to prove until 1976. In that year two mathematicians at the University of Illinois, Kenneth Appel and Wolfgang Haken, proved it using a new kind of proof. They used three high-speed computers to test the Four-Color Theorem with every map conceivably possible. Their computers required 1.200 hours to do all the checking. When the job was done, the Four-Color Theorem was confirmed in every case: No map needed more than four colors. If Appel and Haken had tried to do this without a computer, they would have had to spend thousands of years checking every possibility, similar to checking every pair of vertical angles. Until computers were invented, it wasn't humanly possible example. Even today, some traditional mathematicians do not consider this method as a real proof. However, most mathematicians have now come to accept this method, called proof by exhaustions, as a new tool in the search to verify mathematical relationships such as the Four-Color Theorem.

References:

1. Norman R. Howes "Modern Analysis and Topology".
2. Gerard Buskes, Arnoud van Rooij, "Topological Spaces".
3. Carothers N. L. "A Short Course on Banach Space Theory".
4. Kleiner Israel "A History of Abstract Algebra".
5. Kuratowski, C, Topology I, II, Academic Press, New York-London – 1955.
6. Art Johnson "Famous Problems and Their Mathematicians".
7. Clifford A. Pickover "From Pythagores to the 57-th Dimension 250 Milestones in the History of Mathematics".
8. Hans Niels Jahnke "A history of Analysis".
9. Aull C. E., Lowen R. "Hand Book of the history of general Topology" – Volume 3.

Section 3. Materials Science

DOI: <http://dx.doi.org/10.20534/EJTNS-16-4-20-22>

*Komitov Georgi,
Agricultural University Plovdiv
Department of Mechanization
E-mail: gkomitov@abv.bg*

*Rasheva Violeta,
University of Food Technologies Plovdiv
Department of Industrial Heat Engineering*

*Binev Ivan,
Trakia University St. Zagora
Faculty of Technics and Technology Jambol,
Department of energetics*

*Kiryakov Ivan,
University of Food Technologies Plovdiv
Department of Industrial Heat Engineering*

Innovation technology for using of disposals automobile tyres

Abstract: Environmental pollution is a major environmental problem and causes many diseases. The effects of pollution are felt most strongly in two main areas — the urban areas where people experience significant health problems and the ecosystems where the damage of vegetation and eutrophication has led to loss of biodiversity.

One way to reduce pollution is increasing the use of „green“ and more efficient technologies regarding mining and use of alternative fuels in households and transport. The implementation of best available technology by industry can significantly reduce the generated waste and significantly to improve their recycling or utilization.

This article aims to show the pyrolysis as a technological variant for tyres utilization, as in this controlled process alternative fuels from them are generated.

Keywords: tyres, waste, technology, pyrolysis, alternative fuel, green energy.

Globally more than 1, 2 billion cars are running on the roads of the planet [7]. Automobile transport is one of the main pollutants of the environment. The problems with pollution from cars in the big cities are particularly serious because of the intense traffic, concentrated in a relatively small area and limited atmospheric circulation. Observations indicate that in 2014 in republic of Bulgaria around 94% of greenhouse gas emissions from the transport are due to road transport. The car engines are the main pollutant from automobiles. Over 90% of pollutants are emitted by the car's exhaust systems, i.e. these are the exhaust gases emitted by the engines. Working cars

engines in republic of Bulgaria dispose over 4935 Gg CO₂ – emissions of greenhouse gases and the use of gasoline as a car fuel generates 1575 Gg CO₂ per a year [6].

Along with high rates of depletion of natural resources and taking into account the model of „sustainable development“, it is appropriate to be created new modern technologies for proper exploitation on the natural resources by reusing of already obsolete products.

In automobile transport the products that could be re-used after recycling are metals from cars, working liquids (such as oil, antifreeze, brake fluid) and the plastic car parts.

Cars are running on the roads with different covers (asphalt, rocks, soil, etc.) in different climatic conditions with different load and different car technical condition. Under these conditions the cars generate waste from emissions and waste from worn tyres [2, 13–17; 3, 91–98; 4, 113–116].

From the other petroleum products used in automobile transport, the only tires, after regenerating, are subjected to controlled removal and storage by traders in accordance with the Directive 2006/12/EC of the European Parliament and the Council of Europe [6]. Their burning in normal conditions leads to releasing of substances that are harmful to living organisms. Therefore their utilization is prohibited and isn't applicable. However, their accumulation in specialized depots leads to certain discomforts associated with storage and capacity of these depots.

Suitable option for tires recycling is the application of thermo-chemical process of their decomposition. Such a process is known as pyrolysis, in which as a result of heating in oxygen-free environment the chemical bonds are decomposed and low molecular compounds in solid, liquid and gaseous form are received (figure 1).

The technology for re-using of tyres includes on first place the material received from the waste tyres, now called (OT). According to the table 1 the total quantity of this raw material for a period of 3 years is about 80045 tons [1, 344–349]. The data in table 1 show that the tyres put into use during the period 2011–2013 will be out of use in the period 2015–2016 and will be stored in specialized depots.

Table 1. – Tyres in exploitation

Nº	Year	Tyres, tons
1	2011	24 867,61
2	2012	26 359,67
3	2013	28 817,66
	Total	80 044,94

The raw material through properly organized pyrolysis process of thermal decomposition (PP) in specialized furnaces is decomposed and the following products are received:

- M — metal waste (scrap). It is known that in each tyre has a certain amount of wire and metal ropes that are easily separated in pyrolysis process. These waste products are delivered as secondary raw materials for subsequent recycling processing.

- CW — carbon waste. These are organic products, which in the process of pyrolysis are not subject to processing and are released in the form of solid residue. This waste are applied in the industry, such as different fillers for many products, concrete, plastics, etc.

- Fuel — that's the other residual product of the pyrolysis process. The fuel, which is released in the pyrolysis process of the tyres is in gaseous form and through appropriate technology part of it can be separate in the liquid state.

The next stage of the proposed technology is condensation (C). This is the process wherein gaseous fuel condenses into liquid. As a result of condensation, the major part (about 80%) from the gaseous fuel is converted into liquid.

Liquid fuel (LF) is suitable for transport and storage. It is used for heating and glow installations of large public objects such as schools, hospitals, health care facilities, asphalt bases and production furnaces, as well as in single family houses. Liquid fuel has parameters similar to the oil fuel and its characteristics are given in the table 2 [5]. Lately it is noticed a reduction in interest to oil fuel, due to accumulation of soot at its burning. This drawback is removable with selection of suitable installation and with installation of appropriate filters, so this problem is solved and there is energy at a relatively low cost.

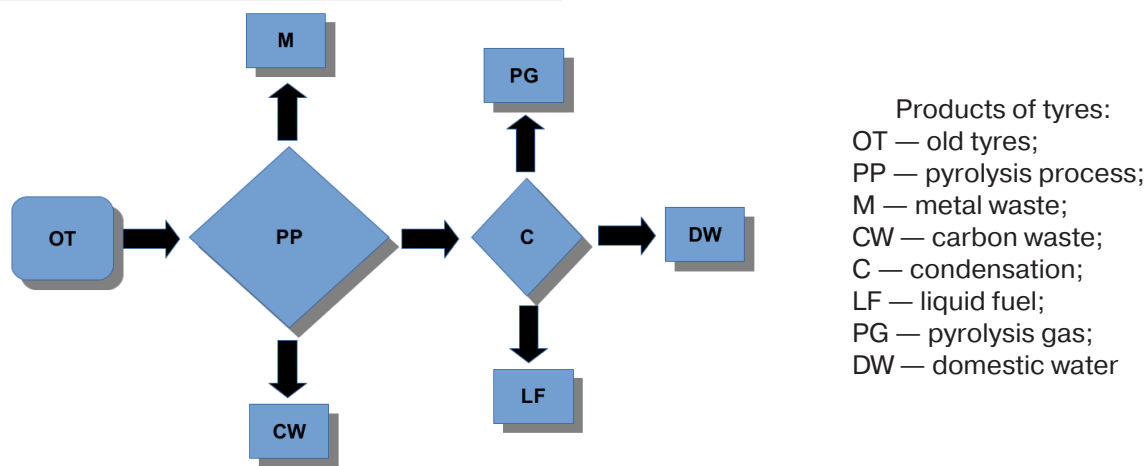


Figure 1. Technological process and pyrolysis

Table 2. – Characteristics of liquid fuel from pyrolysis according to GOST 10585–99

№	Characteristic	Value
1	Density at 20°C	955 kg/m ³
2	Kinematic viscosity at 80°C	16 m ² /s
3	Water (humidity)	max 0,1%
4	Cinder (Ash)	0,05%
5	Freezing temperature	–8 °C
6	Sulphur	max 0,5%
7	Flammable temperature in closed crucible	80 °C
8	Heat in burning	41454 kJ/kg

Gaseous fuel (PG) is used where the application of cleaning technologies for liquid fuel are not appropriate. It is used for direct combustion in boilers of heating and glow installations, as well as in the very process of pyrolysis. As disadvantage of gaseous fuel use it can be noted the need for a special sealed containers for storage.

As a result of processes taking place in the presented above technology domestic hot water (DW) is obtained as the final product. The DW temperature of 70°C is suitable to satisfy the needs of staff for hot water as well as for heating of the working premises and additional auxiliary buildings.

Water for domestic use (DW) is obtained as a output product of condensing installation of the system. This water can be used for sanitary-household needs of staff or for heating of buildings around the installation. The cooling water temperature at the entrance of condensing system is about 30°C. Thus the heat energy received from DW in the condensing installation is 283,6 MWh. Taking into consideration the market price of hot water (in Bulgaria the price is 45 €/MWh) financial effect of 12 762 € will be realized.

As a result of the presented technology the following quantities of decomposition products could be received

from 1 ton waste mass (tyres) after application of the thermal decomposition:

- up to 400 kg liquid fuel in the form of oil fuel, or about 200 €;
- up to 100 kg pyrolysis gas or about 60 €;
- up to 100 kg metal or about 7 €;
- up to 400 kg of carbon residue or about 90 €.

The market value of the products received by thermal decomposition of the tyres is 357 € taking into account the low level of the their prices and the monthly rate of Bulgarian currency. According to priori information, the market value of the products from the thermal decomposition of tyres from raw material with weight of about 80045 tons is 28,57 millions €.

Conclusions:

1. An innovative technology for processing of disposal automobile tyres is proposed.
2. The presented technology gives possibility for full utilization of the products obtained at automobile tires processing and eliminates the need of large storage depots.
3. Economic effect from the thermal decomposition of tyres of 357 €/ton raw material is realized furthermore environmental pollution is avoided.

References:

1. Менсеидов Дж., Филипова М., Желева И. Пиролизата като съвременен метод за третиране на излезли от употреба автомобилни гуми. НТ на РУ, – Т. 54, – С. 1. 2, – Русе, – 2015. – Р. 344–349.
2. Георгиев К., Евтимов И., Иванов Р. Аналитично изследване износването на пневматичните гуми на колесните машини. Варна, Сб. доклади на НТК с международно участие „Транспорт, екология – устойчиво развитие», – 2013, – Р. 13–17.
3. Ivanov R., Georgiev K., Kadikyanov G., Staneva G.. An experimental research on the wear of truck tire. Poland, SJ Transport Problems, – 2015, – Vol. 10, – Issue 4, – Р. 91–98.
4. Георгиев К., Иванов Р., Кадикянов Г., Станева Г. Аналитично изследване влиянието на налягането на въздуха в гумата върху износването ѝ. Созопол, Сб. доклади от МНК BulTrans – 2015, ISSN 1313–955X, – Р. 113–116.
5. URL: <http://gostexpert.ru/>
6. URL: <http://eea.government.bg/bg/soer/2014/transport/transport>
7. URL: <https://greentech.bg/archives/54335>

Section 4. Medical science

DOI: <http://dx.doi.org/10.20534/EJTNS-16-4-23-26>

*Dushimbekova Kaldygul Ahatovna,
PhD, Associated Professor
Kyrgyz State Medical Institute of Advanced Training,
Bishkek c. Kyrgyz Republic
E-mail: kaldygul@rambler.ru*

*Kim Tatiana Mironovna,
Assistant of the Therapy Department
International School of Medicine, Bishkek c.
Kyrgyz Republic
E-mail: tanya-ko06@mail.ru*

Diagnostic significance of genexpert mtb/rif molecular and genetic method for tuberculosis

Abstract: Xpert MTB/RIF Method' analysis is made, which is named and represented as automated molecular test, which allows to diagnose TB and to define resistance towards rifampin less than within a couple of hours. There is comparative characteristics of bacteriological method to mentioned above test. There is shown an effectiveness of GeneXpert MTB/RIF test use by TB diagnosing.

Keywords: GeneXpert MTB/RIF, molecular and genetic method, TB, diagnostics, bacteriological method, bacterioscopy.

*Душимбекова Калдыгуль Ахатовна,
к. м. н., доцент
Кыргызский государственный медицинский институт
переподготовки и повышения квалификации, г. Бишкек
Кыргызская Республика
E-mail: kaldygul@rambler.ru*

*Ким Татьяна Мироновна,
ассистент кафедры терапии
Международная высшая школа медицины,
г. Бишкек Кыргызская Республика
E-mail: tanya-ko06@mail.ru*

Диагностическое значение молекулярно-генетического метода genexpert mtb/rif при туберкулезе

Аннотация: Проведен анализ метода, называемого Xpert MTB/RIF, представляющего собой автоматизированный молекулярный тест, который позволяет поставить диагноз туберкулеза и определить устойчивость к рифампицину (rifampin) менее чем за два часа. Приводится сравнительная характеристика бактериологического метода с выше указанным тестом. В работе показана эффективность применения молекулярно-генетического метода GeneXpert MTB/RIF при диагностике больных туберкулезом.

Ключевые слова: GeneXpert МТВ/RII, молекулярно-генетический метод, туберкулез, диагностика, бактериологический метод, бактериоскопия.

Туберкулез (ТБ), остается одной из самых больших угроз в мире и в 2014 г. он унес жизнь 1,5 миллиона человек [1]. В настоящее время особую тревогу вызывает распространение туберкулеза с множественной лекарственной устойчивостью (МЛУ-ТБ) и широкой лекарственной устойчивостью (ШЛУ-ТБ), которые повышают уровень заболеваемости и смертности. Число таких больных растет с каждым годом и несвоевременно поставленный диагноз способствует этому процессу.

Своевременное выявление больных ТБ и быстрая диагностика, позволяющая определить штаммы микобактерий устойчивых к противотуберкулезным препаратам, необходимы для раннего начала лечения, предотвращения возникновения вторичной лекарственной устойчивости и дальнейшего распространения инфекции [3; 4].

Широко используемый метод диагностики туберкулеза легких, такой как бактериоскопия мокроты недостаточно чувствителен, к тому же он не позволяет определить лекарственную устойчивость. Преимущество бактериоскопии — в скорости получения результата. Этот метод является наиболее экономичным, он рекомендован Всемирной организацией здравоохранения (ВОЗ) в качестве основного для выявления больных ТБ легких и используется большинством программ по борьбе с туберкулезом в развивающихся странах с высокой распространенностью данного заболевания, где зачастую встречаются ложноотрицательные результаты и ошибочно поставленный диагноз туберкулеза. Микроскопия мокроты выявляет микобактерии туберкулеза (МБТ) приблизительно в 56–68% случаев, у пациентов, инфицированных вирусом иммунодефицита человека (ВИЧ), этот показатель уменьшается до 43–51% [5; 8; 10].

Бактериологический метод диагностики значительно эффективнее, чем бактериоскопический, но требует более длительного времени для постановки диагноза. Используемый метод цепной полимеразной реакции дает удовлетворительные результаты, но довольно трудоемок и требует наличия специального оборудования, что ограничивает его применение [11].

Быстрый и эффективный метод диагностики туберкулеза был предложен доктором Катариной Боehm (Dr. Catharina Boehme) и ее коллегами. Метод, называемый Xpert МТВ/RII, представляет собой ав-

томатизированный молекулярный тест, который позволяет поставить диагноз туберкулеза и определить устойчивость к рифампицину, менее чем за два часа. Он обеспечивает более высокую чувствительность и специфичность, чем бактериоскопия. Исследование финансировалось Фондом Новейших Методов Диагностики (Foundation for Innovative New Diagnostics (FIND)) и Университетом Медицины и Стоматологии штата Нью Джерси (the University of Medicine and Dentistry of New Jersey (UMDNJ)).

Тест Xpert МТВ/RII проводится на оборудовании GeneXpert от компании Cepheid (Саннивейл, штат Калифорния). Это двухступенчатый процесс, который включает в себя обработку клинических образцов и полимеразную цепную реакцию (ПЦР) в режиме реального времени.

Детальное описание процесса:

1. Образцы обрабатываются реагентом в соотношении 1:2. Смесь перемешивается, инкубируется в течение 15 минут при комнатной температуре, затем опять перемешивается.

2. Два миллилитра смеси из образца наносится на картридж который затем вставляется в оборудование GeneXpert.

3. Образец фильтруется и промывается автоматически.

4. Ультразвуковая обработка выделяет ДНК из смеси образца с реагентом.

5. ДНК перемешивается с сухими компонентами полимеразной цепной реакции.

6. ДНК гена *groB* амплифицируется, затем проводится детекция молекулярными маяками.

7. Результаты сохраняются на компьютере и доступны для анализа.

На сегодняшний день тест Xpert МТВ/RII является наиболее продвинутой технологией в области диагностики туберкулеза, позволяющая выявлять туберкулез у ВИЧ-инфицированных пациентов. Все стадии теста полностью автоматизированы; экстракция, амплификация и детекция ДНК осуществляются в закрытом картридже, результаты теста готовы менее чем за два часа.

К недостаткам этого теста можно отнести достаточно высокую стоимость оборудования, а применение современных супертехнологий увеличивает его себестоимость, поэтому не все страны мира могут позволить себе его приобрести [2; 7].

ВОЗ одобрила применение теста Xpert MTB/RIF в 2010 году.

По данным исследования, проведенного в Индии в 2011 году, на кафедре микробиологии, Лаала Рам Саруп института туберкулеза и респираторных заболеваний наблюдалась 100% чувствительность теста Xpert MTB/RIF в образцах МБТ (+), чувствительность и специфичность чувствительности к рифампицину были соответственно 98,2% и 97% [9].

Подобное исследование было проведено в 2011 году в Танзании. Все случаи обнаружения МБТ бактериологическим методом были подтверждены тестом Xpert MTB/RIF, чувствительность теста составила 100%, в то время как чувствительность микроскопии мазка мокроты составила 60% [10].

По результатам исследования, проведенного в Южной Корее чувствительность теста Xpert MTB/RIF составила 100%, в 98,4% тест подтвердил лекарственную устойчивость микобактерии, выявленную путем посева культуры. При микроскопии мазка кислотоустойчивые микобактерии (КУМ) были обнаружены в 45,1% образцов, в то время как посев на твердые/жидкие среды обнаружил микобактерии в 60,6% [6].

При сравнении молекулярно-генетического метода GeneXpert MTB/RIF с бактериологическим и микроскопическим методами диагностики туберкулеза в исследовании, проведенном в Белоруссии был сделан вывод: молекулярно-генетический метод

GeneXpert MTB/RIF является эффективным и быстрым методом диагностики туберкулеза. Высокая эффективность метода GeneXpert MTB/RIF составила не менее 97,5%. Являясь полностью автоматизированным методом, он помогает обеспечить должный уровень биологической безопасности персонала, проводящего исследование на туберкулез. Метод позволяет быстро, за 2 часа, выявить ДНК микобактерии туберкулеза в биологическом материале, а также установить наличие лекарственной устойчивости микобактерии к рифампицину. Результаты лекарственной устойчивости к рифампицину, полученные бактериологическим методом и методом GeneXpert MTB/RIF, сопоставимы. Вследствие этого возможно произвести раннюю своевременную коррекцию схемы химиотерапии [2].

С целью повышения чувствительности и специфичности методов выявления ТБ очень важное значение имеет и внедрение новых быстрых и надежных методов диагностики. Метод Xpert MTB/RIF является наиболее продвинутым методом диагностики туберкулеза в настоящее время по ряду параметров.

В идеальном случае, лица, формулирующие политику, отдадут предпочтение экономически эффективным средствам, которые наилучшим образом способствуют улучшению исходов ведения пациентов, и через сокращение ожидаемой продолжительности не выявленного инфекционного заболевания ограничивают распространение инфекции среди населения.

Список литературы:

1. ВОЗ. Доклад о глобальной борьбе с туберкулезом за 2013 год/ВОЗ. – Женева, – 2013. – 213 с.
2. Тарашкевич Н. В. Эффективность молекулярно-генетического метода GeneXpert MTB/RIF для диагностики туберкулеза // Медицина и здравоохранение: материалы III междунар. науч. конф. – Казань, – 2015. – С. 51–54.
3. Boehme C. C., Nabeta P., Hillemann D. et al. Rapid molecular detection of tuberculosis and rifampin resistance // *N Engl J Med.* – 2010. V 363 (11). – P. 1005–1015. doi: 10.1056/NEJMoa0907847
4. Boehme C. C., Nicol M. P., Nabeta P. et al. Feasibility, diagnostic accuracy, and effectiveness of decentralised use of the Xpert MTB/RIF test for diagnosis of tuberculosis and multidrug resistance: multicentre implementation study // *Lancet.* – 2011. – V 377 (9776). – P. 1495–1505. doi: 10.1016/S0140-6736(11)60438-8
5. Handel T., Hampton K. H., Sanne I. et al. The impact of XpertW MTB/RIF in sparsely populated rural settings // *Int J Tuberc Lung Dis.* – 2015. – V 19 (4). – P. 392–398. doi: 10.5588/ijtld.14.0653.
6. Kim S. Y., Kim H., Kim S. Y. et al. The Xpert MTB/RIF assay evaluation in South Korea, a country with an intermediate tuberculosis burden // *Int J Tuberc Lung Dis.* – 2012. – V. 19 (10). – P. 1216–1221. doi: 10.5588/ijtld.11.0602.
7. Lippincott C. K., Miller M. B., Van Rie A. et al. The complexities of Xpert MTB/RIF interpretation // *Int J Tuberc Lung Dis.* – 2015. – V19 (3). – P. 273–275. doi: 10.5588/ijtld.14.0432.
8. Moyenga I., Roggi A., Sulis G. et al. The impact of XpertW MTB/RIF depends on service coordination: experience in Burkina Faso // *Int J Tuberc Lung Dis.* – 2015. – V19 (3). – P. 285–287. doi: 10.5588/ijtld.14.0629.
9. Myneedu V. P., Behera D., Verma A. K. et al. XpertW MTB/RIF assay for tuberculosis diagnosis evaluation in an Indian setting // *Int J Tuberc Lung Dis.* – 2014. – V18 (8). – P. 958–960. doi: 10.5588/ijtld.13.0328.

10. Ntinginya E. N., Squire S. B., Millington K. A. et al. Performance of the Xpert MTB/RIF assay in an active case-finding strategy. Pilot study from Tanzania//Int J Tuberc Lung Dis. – 2012. – V16 (11). – P. 1468–1470. doi: 10.5588/ijtld.12.0127.
11. Theron G., Peter J., van Zyl-Smit R., et al. Evaluation of the Xpertw MTB/RIF assay for the diagnosis of pulmonary tuberculosis in a high HIV prevalence setting//Am J Respir Crit Care Med. – 2011. – V 184 (1). – P. 132–140. doi: 10.1164/rccm.201101–0056OC.

Section 5. Mechanics

DOI: <http://dx.doi.org/10.20534/EJTNS-16-4-27-29>

Kehajov Dimitar,
Agricultural University Plovdiv
Department of Mechanization

Zahariev Ivan,
Agricultural University Plovdiv
Department of Mechanization

Komitov Georgi,
Agricultural University Plovdiv
Department of Mechanization

E-mail: gkomitov@abv.bg

Development of machine for removing rose rods from area between rows

Abstract: In our country production of roses is very important for the vocation of population in the areas where the roses grow. The creation of mechanized technologies, which will reduce the applying of human labor, will increase the productivity of labor.

In this article we considered the particularities of the design of a machine for removal the rodss of the rose plants. This machine will help for easier harvesting (biomass) also it will help for development of effective technology for utilization of this kind of waste mass.

Keywords: rose rods, biomass, machine, mechanized harvesting.

Plantation of roses in Bulgaria occupy 4000dka. Very big part of operations in the growing of these crops are carried out manually. Operation like annual pruning of the rose bushes in arrays, removing the rodss of arrays and harvest of roses itself are very difficult and these operations have to be done in certain annual periods. This requires making additional labor for performing these operations.

Harvested rose rods are convenient waste product and will be used as biomass for utilization of family or small heating installations.

The designing of the machine starts with determination of spacings of the rose plants. The dater collected during the observation of the rose arrays are statistically processed, presented in table 1 and graphically interpreted in figure 1. With C is pointed the middle spacing, d — diameter of the uncut rose bush and b — bright clearance between the uncut plants.

During the process of the data, plantations are noticed that the spacings of the arrays with young plants is smaller than that of the older plantations. In all crops in

200 m across the lines are routed technological paths that will be used for intermediate depots for storage of wasted biomass.

Table 1.

№	Plantation type	c , mm	d , mm	b , mm
1	Young	2575	535	2040
2	Old	2850	1141	1709

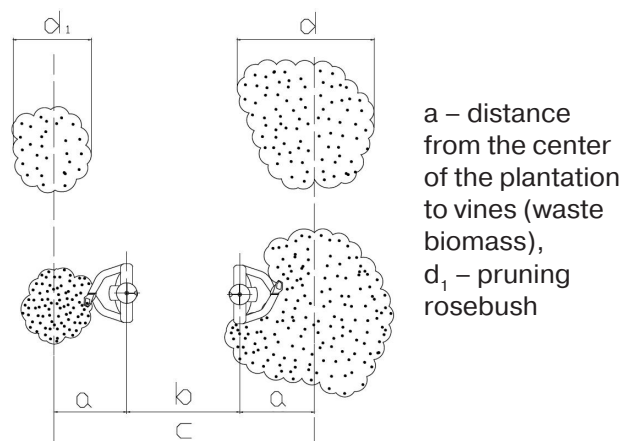


Figure 1. Scheme of spacing in pruning of the rose rods

The distance from the center of the plantation to the waste biomass is marked by a parameter. For our calculations it can be assumed that:

$$a = 0,5 \cdot d_1$$

Determining the clearance is carried out according to the following formula:

$$b = c - 2 \cdot a$$

In this case as energetic machine is an appropriate use of a tractor with a transverse base 1350–2100 mm and front linkage to join the designed machine. The second stage of the design of the machine is connected to the determination of agro-technical parameters of

the rose branches. From the literature [3] it is known that in 1 dka rose plants are grown an average of 450 to 500 bush. In normal fertilization year from bush to receive 24,5 m growth of rods. The average diameter of the cut rods is standard title page of an article s about 0,01 m. Following these considerations, 1 dka rose plantations annually receives from 0,856 to 0,961 m³ biomass.

The volume of the rose rods that remains after pruning the bushes in an area of 200 m is around 0,450–0,500 m³. We need a working cage with an approximate volume of 0,5 m³.

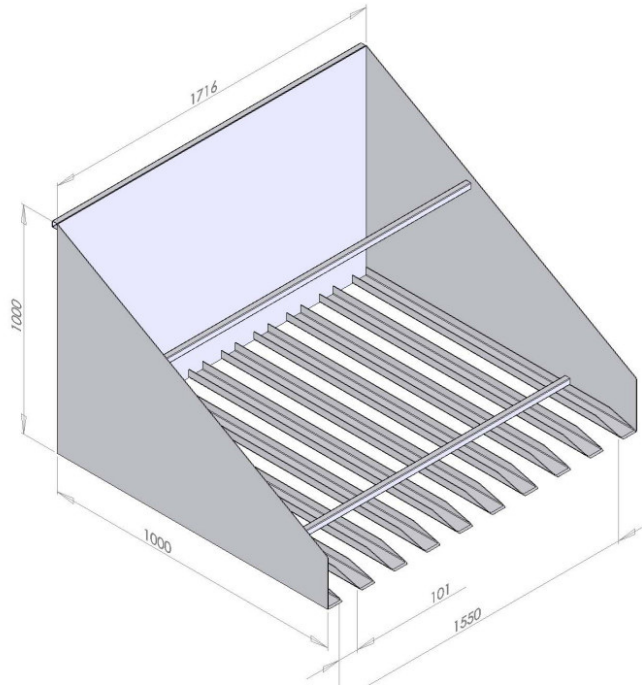


Figure 2. Prototype of the machine for removal of pink rods

The last stage is the very design of the machine, which intervenes on the tractor. Geometric parameters are consistent with agro-technical characteristics of the plantation and the volume of biomass after pruning. In terms of harvesting the entire quantity of cut rods necessary working width of the machine is equal to or greater than the bright clearance for uncut plants $b = 1,7$ m. In this work, with the aim of the unit from the axis marker and small turns, not to damage or destroy a plant of the plantation was accepted length of the machine 1 m. At this height is obtained 0,3 m. In order to increase the working volume, respectively productivity accepted height of the machine in the front end is 0,3 m, and in the back — 0,1 m. In the adopted geometric sizes working volume of the machine is about 1,1 m³. Schematically it is presented in figure 2.

The machine consists of forks from a cold bent U profile 80×40 [1]. Forks are used for harvesting vines

of bright clearance between plants b . They have tapered top end of 150 mm, as shown in the figure, for misleading the rods. Forks are arranged uniformly over the entire width of the machine. The distance between the forks for structural reasons is limited to 101 mm.

To strengthen the forks in the construction are added obstacles of distance of 300 mm from the tops of the profiles. Strengthening is done with square profile 30×1,5 [2].

To prevent unintentional scattering of bars serve both sides and the back plate which, when assembled create an opportunity for gathering rods with volume about 1,41 m³. This restriction is imposed for reasons of reducing the influence of the reactions of the load on the tractor wheels. This will improve the stability of the machine [4, 180–187, 5, 58–63]. Pages are assembled to the last fork and strengthened each other with a square profile 30×1,5.

To the back plate is mounted three-point linkage to join the tractor. The workflow goes like this — the tractor is guided in bright clearance between plants and machine down on the ground. The movement of the tractor forward rose rods are picked up on the forks and after the tractor out in education between the lines pouring rods. The volume of the working chamber of the machine complies with minimum trampling of rows and traction

movement of the tractor [6, 182–186]. The volume of the working chamber significantly exceeds the volume needed for a station with a length of 200 mm.

Conlusions:

1. Design a machine for removal of waste branches in the pruning of rose plantations.
2. Certain design parameters are the designed machine.

References:

1. BDS 8111–75.
2. EN 10219–2–1997.
3. Попов А., К. Павлов, П. Попов, Растениевъдство. Земиздат, София, – 1968.
4. Иванов Р., ЕвтимовИ., АврамовЕ., РусевР. Определяне реакциите върху колелата на двuosен товарен автомобил. Сб. доклади на НТК с международно участие «Транспорт, екология – устойчиво развитие», Варна, – 2012. – P. 180–187.
5. Иванов Р., Аврамов Е., Иванова Д. Моделиране на реакциите и изследване на устойчивостта на двuosен товарен автомобил при неустановено движение. *Vultrans Proceedings*, София, – 2013. – P. 58–63.
6. Иванов Р., Евтимов И., Кадикянов Г., Аврамов Е. Изследване на сцеплението на гума за товарен автомобил с мобилна експериментална уредба. *Vultrans'14*, Созопол, – 2014. – P. 182–186.

Section 6. Agricultural sciences

DOI: <http://dx.doi.org/10.20534/EJTNS-16-4-30-34>

Talai Javanshir Mutallim,

Phd. biology science,

Research Institute of Crop Husbandry

E-mail: talai_akinchi@mail.ru

Huseynov Seyfulla Imamali

Phd. biology science,

Research Institute of Crop Husbandry

E-mail: mailto: hseyfulla.huseynov@rambler.ru

Hasanova Gatiba Musa,

Dr. agrarian science,

Research Institute of Crop Husbandry

E-mail: qqasanova53@mail.ru

Zamanov Atif Arif,

Phd. biology science,

Research Institute of Crop Husbandry

Azerbaijan, Baku

E-mail: zamanov.atif@mail.ru

The formation of productivity and quality of bread wheat seeds depending on water supply

Abstract: The article is about the indicators formation of productivity and quality of bread wheat seeds depending on water supply. It was observed about fundamental changes about quality indicators which was learned in all variants depending on the conditions of irrigation in irrigated and non-irrigated varieties. Especially, this difference was more observed the amount of protein contained in grains and the productivity per hectare.

Keywords: wheat, yield, irrigation, drought, grain, gluten, bread, protein.

Талаи Джаваншир Муталлиб оглы,

Научно-Исследовательский Институт Земледелия,

канд. биол. наук., ведущий научный сотрудник

E-mail: talai_akinchi@mail.ru

Гусейнов Сейфулла Имамали оглы,

Научно-Исследовательский Институт Земледелия,

канд. биол. наук ведущий научный сотрудник

E-mail: hseyfulla.huseynov@rambler.ru

Гасанова Гатиба Муса гызы,

Научно-Исследовательский Институт Земледелия

Доктор аграрных наук, Зав. лабораторией

E-mail: qqasanova53@mail.ru

Заманов Атиф Ариф,
Научно-Исследовательский Институт Земледелия,
канд. биол.наук., ведущий научный сотрудник.
Азербайджан, Баку
E-mail: zamanov.atif@mail.ru

Формирование качества и продуктивности зерна мягкой пшеницы в различных условиях водообеспечения

Аннотация: В статье приведены данные влияния условий водообеспечения на продуктивность и качество зерна сортов мягкой пшеницы. У сортов в зависимости от условий орошения, с поливом и без полива, наблюдаются различия по всем изученным признакам и показателям. Особенно такие различия наблюдаются по массе зерна, с одного гектара, и по содержанию белка в зерне.

Ключевые слова: пшеница, урожай, орошение, засуха, зерно, клейковина, хлеб, белок.

Среди различных зерновых культур, являющихся источником белка растительного происхождения, обеспечивающие продуктами питания население, исключительно большое значение принадлежит пшенице. Поэтому ее возделывают во многих странах мира, она наиболее ценная сельскохозяйственная культура, обеспечивающая продовольственную безопасность страны. В Азербайджане, ежегодно возделывается более 600 тысяч гектаров пшеницы.

В существующих тенденциях, при направленности производства на высокий уровень самоснабжения регионов продовольственным зерном хорошего качества, важным является оценка условий возделывания в конкретных сельскохозяйственных природно-климатических условиях [4;11].

Многообразие сортов пшеницы в производстве способствует увеличению их уровня адаптивности к условиям выращивания, а так же к климатическим условиям. Это приводит к улучшению объемов семеноводства [8].

Наиболее полная реализация генетического потенциала сорта возможна при сочетании максимальной приспособленности к условиям конкретной зоны с хозяйственными признаками [3].

Известно, что варьирование технологических свойств и урожайности зерна сортов пшеницы во многом зависит от генотипа и условия года выращивания [9, 10].

На формирование урожайности зерна в первую очередь оказывают влияние метеорологические факторы и хозяйственные условия возделывания [6].

Качество зерна формируется в поле в период вегетации растений, где огромную роль играют как наследственные особенности сорта, так и комплекс почвенно-климатических и агротехнических условий [8; 2].

Наибольшая урожайность достигается за счет использования специфической экологической приспособленности сорта [1].

Многообразие и сложность природно-климатических зон республики Азербайджана требует дифференцированного подхода выращиванию сортов пшеницы в различных почвенно-климатических условиях с высоким урожаем и качеством зерна. В условиях Азербайджана, производство зерна пшеницы, требуемого высокого качества, ограничено значительным варьированием и резкими колебаниями климатических условий выращивания. Вместе с тем, нестабильность погодных условий и недостаточные адаптивные возможности используемых сортов создают проблему для получения высококачественного зерна пшеницы. Для решения поставленных задач были заложены полевые опыты на территории Апшеронского опытного участка НИИ Земледелия. Целью исследования являлось, изучение роли полива и без полива, в орошаемой зоне Апшерона, на продуктивность и показатели качества зерна сортов, местной селекции, мягких пшениц.

Почвенно-климатические условия, материал и методы исследования

Апшеронский полуостров относится к засушливой зоне. Годовые атмосферные осадки в среднем составляют от 140 до 200 мм. В зоне наблюдаются сильные северные ветры- Хазри. Амплитуды среднегодовых температур ровняются 22–23 °С. По многолетним показателям на Апшероне в январе месяце средняя температура составляет 3,8 °С, а в июле 22,6 °С. Среднегодовая влажность составляет 79,1%. Зона относится к орошаемому земледелию и в зависимости от атмосферных осадков норма орошения весной 140–170 мм, летом 400–500 мм, а осенью со-

ставляет 160–210 мм. Температура почвы, начиная с марта месяца повышается.

Материалом исследования являлись, сорта мягкой пшеницы интенсивного типа. Изученные сорта пшеницы выращивали в двух вариантах водообеспеченности: при оптимальном режиме полива (контроле) и без полива в течение вегетации (опытный). Для поддержания влажности в почве на уровне 70–75% за вегетацию. В зависимости от года исследования проводили в контрольном варианте 3–4 варианта. Так же изучали влияние полива и засухи на показатели качества зерна и на продуктивность сортов мягкой пшеницы в течение двух лет.

Содержание сырой клейковины определяли по ГОСТ 10839–64, после ручной отмывки и опре-

деляли качество клейковины в аппарате ИДК-1 по методическому указанию, содержание белка и показатель седиментации проводили по существующим методикам. Хлебопекарное качество определяли по лабораторной выпечке на сухих дрожжах, оценка объемного выхода хлеба по балльной шкале при выпечке без прибавки улучшителей и повторно-го замеса, а качества хлеба по шкале основных признаков качества хлеба (5).

Результаты и их обсуждения

На Апшеронском полуострове, в двух вариантах выращивались сорта мягкой пшеницы озимого и полужимого типа развития, различающиеся и по качеству и по урожайности в одинаковом почвенно-климатическом условии орошения с поливом и без.

Таблица 1. – Элементы урожая и содержание белка сортов мягкой пшеницы в зависимости от условий водообеспечения

Сорта	Варианты	Масса зерен, ц/г.		Зерна с одного колоса				Содержание белка, %		Выход белка с гектара, ц/га	
		2014	2015	Число		Масса, г		2014	2015	2014	2015
				2014	2015	2014	2015				
Экинчи-84	1	47,3	36,9	39.6	60.6	1.54	2.44	11.7	14.0	5.53	5.16
	2	39,0	33,4	42.0	47.2	1.54	1.79	14.6	14.8	5.96	4.94
Азаматли-95	1	67,0	54,0	38.6	40.6	2.47	1.29	11.3	13.0	7.57	7.02
	2	50,0	29,6	46.2	35.2	1.68	1.18	11.7	14.6	5.85	4.32
Нурлу-99	1	56,7	51,1	63.0	59.8	2.24	1.14	12.2	13.2	6.91	6.74
	2	36,3	36,6	42.4	50.6	1.65	1.44	13.8	14.0	4.87	5.12
Гобустан	1	58,5	46,0	51.2	68.6	1.93	2.42	13.3	13.3	7.78	6.11
	2	42,0	37,8	42.4	60.6	1.60	2.23	13.8	14.0	5.79	5.29
Рузи-84	1	59,3	50,6	54.0	52.2	2.42	1.89	11.7	13.2	6.93	6.67
	2	42,0	30,1	44.8	48.8	1.88	1.80	12.6	14.2	5.29	4.27
Гырмызы-гюль-1	1	74,5	42,7	44.0	54.8	1.72	2.06	12.3	13.4	9.16	5.72
	2	52,5	33,1	42.0	43.8	1.44	1.51	12.6	13.9	6.61	4.60
Тале-38	1	63,7	52,4	43.0	61.4	2.07	2.28	12.2	13.0	7.77	6.81
	2	40,0	28,3	39.6	45.8	1.59	1.42	13.4	14.6	5.36	4.13
Пиршахин	1	51,0	52,0	45.2	59.4	2.15	2.48	12.6	13.2	6.42	6.86
	2	35,0	34,1	41.0	50.6	1.67	2.00	13.0	14.4	4.55	4.91
Гюнашли	1	58,3	40,6	42.8	53.6	2.30	2.31	12.2	13.2	7.11	5.35
	2	30,3	25,5	42.4	44.0	0.98	1.86	13.0	14.8	4.24	3.77

Примечание: 1 – с поливом 2 – без полива

Сорта Экинчи-84, Гырмызы-гюль-1, Азаматли-95 озимые, а остальные относятся к полу озимому типу. Все эти сорта посеяны в одно и то же время осенью в третьей декаде октября. Опыты закладывались в двух вариантах водообеспеченности, по методике в орошаемой зоне Апшерона.

В таблице 1 приведены данные полученные по элементам урожайности и по содержанию белка в зерне и выходу белка с гектара в зависимости от года и условий

выращивания. Как видно по данным таблицы 1 у всех сортов различия наблюдается по всем показателям в зависимости от условий возделывания. Особенно такие различия наблюдается у сортов по массе зерна с 1 м², по содержанию белка в зерне и выходу белка с гектара. По данным таблицы видно, что урожай с 1 м² зависел не только от условий выращивания, но и от года выращивания. В 2014 году, в условиях орошения и засухи, различия не так резки по сравнению с 2015 годом.

Таблица 2. – Зависимость качества зерна сортов мягкой пшеницы от вариантов условий выращивания

Сорта	Варианты	Масса 1000 зерен, г.		Стекловидность, %		Клейковина, %		ИДК		Седиментация, мл	
		2014	2015	2014	2015	2014	2015	2014	2015	2014	2015
Экинчи-84	1	44.2	36.0	46.0	55.5	28.0	35.6	101.1	90.7	33.0	36.0
	2	39.6	31.0	56.0	62.0	32.0	37.0	104.0	98.5	36.0	39.6
Азаматли-95	1	41.8	36.1	46.0	46.5	25.6	30.0	99.3	79.0	33.0	36.0
	2	38.6	29.4	55.0	53.5	28.0	35.6	104.0	87.5	36.0	36.0
Нурлу-99	1	33.4	28.3	55.0	50.0	21.6	27.2	98.3	78.2	31.5	27.0
	2	33.2	28.2	63.0	54.5	25.6	28.8	103.0	105.0	33.0	33.0
Гобустан	1	35.9	33.7	54.0	46.5	25.6	22.8	106.0	75.1	31.5	31.5
	2	34.4	32.7	62.0	54.0	30.8	25.2	113.0	80.1	45.0	49.5
Рузи-84	1	43.6	38.5	55.0	42.5	22.4	25.2	94.0	77.9	34.5	24.0
	2	39.0	32.4	65.0	51.5	31.6	29.6	111.0	85.2	37.5	25.5
Гырмазы-гюл-1	1	34.3	30.0	45.0	46.0	24.8	28.0	90.0	77.8	45.0	33.0
	2	32.9	28.8	55.0	51.5	26.8	29.6	86.2	77.9	52.5	42.0
Тале-38	1	43.5	34.0	34.0	41.0	25.2	29.2	98.7	95.0	43.5	34.5
	2	41.2	29.4	41.0	47.5	32.4	32.4	111.0	101.0	43.5	39.0
Пиршахин 1	1	46.0	38.3	47.0	47.5	28.0	27.8	97.7	78.6	34.5	33.0
	2	40.4	33.9	59.0	59.0	23.6	34.0	113.0	79.3	34.5	37.5
Гюнашли	1	43.0	40.5	67.0	65.5	26.0	28.0	105.0	71.1	34.5	31.5
	2	40.2	38.0	85.0	79.9	35.6	28.8	92.2	78.0	42.0	37.5

Примечание: 1 – с поливом, 2 – без полива

Кроме климатических условий и условий выращивания заметно и роль генотипа сортов в формировании урожая. Это наблюдается в сортах Экинчи-84 и Гырмазы-гюл-1. Урожай всех сортов, в условиях орошения, превышает по сравнению с условием засухи. Белок зерна и выход белка с гектара наоборот выше, в условиях засухи по сравнению с орошением. Число зерен в колосе и масса зерна с колоса тоже зависит от условий выращивания. В условиях орошения наблюдается больше число зерен и масса зерен с колоса. В таблице 2 показано влияние усло-

вий выращивания на качество зерна у сортов мягкой пшеницы.

Как видно по данным таблицы 2 масса 1000 зерен, как и урожай зерна у сортов в условиях орошения выше по сравнению с засухой. Стекловидность зерна и содержание клейковины, как и ожидалось у сортов в условиях засухи выше по сравнению орошением. При этом качество клейковины, то есть показатель ИДК, в сортах, в условиях орошения по сравнению с засухой выше. Условие засухи положительно повлияло и на уровень седиментации.

Таблица 3. – Зависимость хлебопекарного качества сортов мягкой пшеницы от вариантов

Сорта	Варианты	Объем хлеба, см ³		Качества хлеба, бал		Нагура зерна, г/л	
		2014	2015	2014	2015	2014	2015
1	2	3	4	5	6	7	8
Экинчи-84	1	500	500	4.8	4.6	788	790
	2	550	600	4.9	4.9	775	680
Азаматли-95	1	500	400	4.8	4.0	784	782
	2	550	500	4.6	4.0	798	730
Нурлу-99	1	450	450	4.5	3.9	762	759
	2	500	500	4.6	4.6	749	663
Гобустан	1	600	600	4.3	4.9	762	739
	2	500	600	4.9	4.9	763	785
Рузи-84	1	500	400	4.6	3.8	778	772
	2	500	600	5.0	4.6	746	757
Гырмазы-гюл-1	1	500	500	4.3	4.6	762	759
	2	500	600	4.7	4.9	749	663

1	2	3	4	5	6	7	8
Тале-38	1	600	500	4.8	4.7	762	731
	2	400	520	4.4	4.6	738	691
Пиршахин	1	600	450	5.0	4.3	781	796
	2	400	600	3.5	4.9	787	665
Гюнашли	1	550	520	4.7	4.6	788	78
	2	600	550	4.9	4.8	757	706

Примечание: 1 – с поливом, 2 – без полива

Кроме этих показателей нами были определены хлебопекарные качества этих сортов. В течение двух лет выпекали хлеб на опару в сухих дрожжах по методике (5). По этой методике сорта с объемом хлеба 620–650 см³ относятся к сильным пшеницам.

У исследуемых сортов объем хлеба варьировало от 400 до 600 см³. У некоторых исследуемых сортов объем хлеба не зависел от года выращивания при этом факторы орошения и засухи влияли на них положительно.

Так, у сорта Экинчи-84, в условиях орошения, объем хлеба в течение двух лет, не зависимо от года, был одинаковым. По данным таблицы 3 видно, что объем хлеба и ее качество больше зависит от года выращивания, чем от условий выращивания. Безуслов-

но, в основном наблюдается снижение объема хлеба в условиях орошения, по сравнению засухой. Такая картина наблюдается и в натуре зерна. В условиях засухи натура зерна меньше по сравнению с условием орошения.

Таким образом, в целом необходимо отметить, что условия выращивания имеют непосредственное влияние и на урожайности, и на качество зерна пшеницы. Если добавить к этому многостороннее влияние, метеорологических факторов, на биохимические процессы, происходящие в растениях можно предположить, как сложен весь комплекс условий, от которых зависит качество зерна. Следует отметить что, количество и качество клейковины, влияет на хлебопекарное качество зерна мягкой пшеницы.

Список литературы:

1. Балицкий М. Ю., Кривенко А. А., Войсковой А. И. Агробиологические особенности новых сортов озимой твердой пшеницы, полученных путем сложных скрещиваний с участием химических мутантов, на черноземе обыкновенном, Ставропольского края // Науч. Жур. Куб. ГАУ, – № 62 (08), – 2010, – С. 1–13.
2. Бебякин В. М., Старичкова Н. Н., Дорогобед Д. А. Качество зерна пшеницы в зависимости от сорта и условий произрастания. // Зерновое хозяйство. – 2003. – № 5. – С. 17–19.
3. Джунусова М. К., Эгембердиева Ж. К. Генетические методы в селекции. Киргизский аграрный университет, Fen Bilimlari Dergisi, – № 10, – 2009, – С. 157–159.
4. Марушев А. И. Пути селекции на высокое качество зерна // Повышение качества зерна пшеницы. – Москва, – 1972, – С. 60–66.
5. Методические рекомендации по оценке качества зерна. – Москва. – 1977. – С. 169.
6. Рассыпнов А. В. Почвенно-климатические факторы урожайности и качества зерна яровой пшеницы сортов Алтайской селекции. Автореф. дис. к. б.н., – 2004, – С. 26.
7. Романенко А. А., Курдюшов И. Н. // Повышение конкурентно способности зерна, Вестник Российской академии сельскохозяйственной науки, – 2006, – № 3 с.
8. Скрипка О. В. Селекция мягкой озимой пшеницы на продуктивность и качество зерна в условиях Ростовской области: Автореферат дисс. к. с-х. наук. Зерноград, – 2005. – 165 с.
9. Соболева Е. В. Формирование качества зерна сортов яровой мягкой пшеницы в условиях Центрального района Нечерноземной зоны РФ. Авт. Диссертации к. Сельхоз наук. Немчиновка, – 2005, – С. 124.
10. Сергеева А. И. Качество зерна, смесительная способность и адаптивность сортов и линий озимой пшеницы в связи селекцией. Авт. дисс. канд. с-х. науки. Саратов, – 2007, – 23 с.
11. Finney K. F. an alkaline viscosity test for soft wheat flours \Finney K. F. Yamazaki \ \ Cereal Chemistry / – 1953. – № 30. – P. 153–159.

Section 7. Technical sciences

DOI: <http://dx.doi.org/10.20534/EJTNS-16-4-35-38>

*Petrov Valery Ivanovich,
Novokuznetsk branch Kuzbass state technical
University named after T. F. Gorbachev,
candidate of technical Sciences,
associate Professor, Department of vehicles and road transport
E-mail: valerij.petroff@yandex.ru*

*Petrova Valentina Aleksandrovna,
FGBOU VO «Siberian state industrial University»,
candidate of technical Sciences, associate Professor,
Department of mechanics and engineering
E-mail: valyaa.Petrova@mail.ru*

*Zvarych Evgeny Bogdanovich,
Novokuznetsk branch Kuzbass state technical University
named after T. F. Gorbachev, candidate of technical Sciences,
associate Professor, Department of vehicles and road transport
E-mail: zvarich83@mail.ru*

*Patanin Andrey Vladimirovich,
Technical management of JSC "EVRAZ ZSMK",
chief specialist for development
E-mail: patanin.andrey@yandex.ru*

*Smirnov Alexander Nikolaevich,
OOO Kuzbass RICC, the Examination of industrial safety,
doctor of technical Sciences, Professor, General Director
E-mail: galvas.kem@gmail.com*

The results of Cluster analysis of Acoustic emission signals during the mechanical tests of welded joints of steam pipelines from Low-Carbon steels

Abstract: shows the cluster analysis of acoustic emission (AE) sources located in zones of welded joints of carbon steels in different parts of the steam line.

Keywords: microstructure, mechanical tests, weld, cluster analysis, location graph, the total number of AE signals, the energy accumulation of AE source, the amplitude distribution of events.

*Петров Валерий Иванович,
Новокузнецкий филиал Кузбасского государственного
технического университета имени Т. Ф. Горбачева,
к. т.н., доцент, кафедра автомобилей и автомобильные перевозки
E-mail: valerij.petroff@yandex.ru*

Петрова Валентина Александровна,
ФГБОУ ВО «Сибирский государственный
индустриальный университет»,
к. т.н., доцент, кафедра механики и машиностроения
E-mail: valyaa.Petrova@mail.ru

Зварыч Евгений Богданович,
Новокузнецкий филиал Кузбасского государственного
технического университета имени Т. Ф. Горбачева,
к. т.н., доцент, заведующий, кафедра автомобилей
и автомобильные перевозки

Патанин Андрей Владимирович,
Техническое управление ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК»,
главный специалист по развитию
E-mail: patanin.andrey@yandex.ru

Смирнов Александр Николаевич,
ООО Кузбасс РИКЦ, Экспертиза промышленной безопасности,
д. т.н., профессор, генеральный директор
E-mail: galvas.kem@gmail.com

Результаты Кластерного анализа сигналов акустической эмиссии при механических испытаниях сварных соединений паропроводов из низкоуглеродистых сталей

Аннотация: приведен кластерный анализ источников АЭ, расположенных в зонах сварных соединений из углеродистых сталей на разных участках паропровода.

Ключевые слова: микроструктура, механические испытания, сварной шов, кластерный анализ, локационный график, суммарное количество сигналов АЭ, накопление энергии от источника АЭ, амплитудное распределение событий.

Перед исследованиями металла двух проб (таблица 1) с применением акустической эмиссии проводились механические испытания образцов участков паропровода после механических испытаний на растяжение, холодный изгиб, на твердость и сплющивание, результаты которых представлены в таблице 2.

Таблица 1 – Химический анализ основного металла

№ пробы	Химический состав, %				
	C	Mn	Si	P	S
1	0,19	0,61	0,21	0,024	0,041
2	0,20	0,62	0,21	0,024	0,040

Таблица 2 – Механические свойства основного металла

σ_r , МПа	σ_b , МПа	δ_s , %	НВ	Сплющивание	Угол холодного загиба
0,00031	0,00044	30	133	Удовлетворительно	180°

В работе [1] приведена методика механических испытаний сварных соединений из низкоуглеродистых сталей с использованием акустической эмиссии в качестве метода неразрушающего контроля. В процессе нагружения образцов до разрушения проводился кластерный анализ источников АЭ. Полученные зависимости представлены на рисунках 1–3.

В кластерный анализ входит: а – расположение активного источника сигнала АЭ на испытываемых образцах со сварным соединением при линейной локации и активность сигналов АЭ (N); б – накопление событий от источника сигналов АЭ – суммарное количество импульсов за все время деформирования (ΣN); в – накопление энергии во время проведения испытания (ΣE); г – амплитудное распределение событий (A, dB).

Анализируя зависимости, представленные на рисунке 1, следует отметить, что максимальная амплитуда излучаемых сигналов соответствует стадии разрушения (рисунок 1, г).

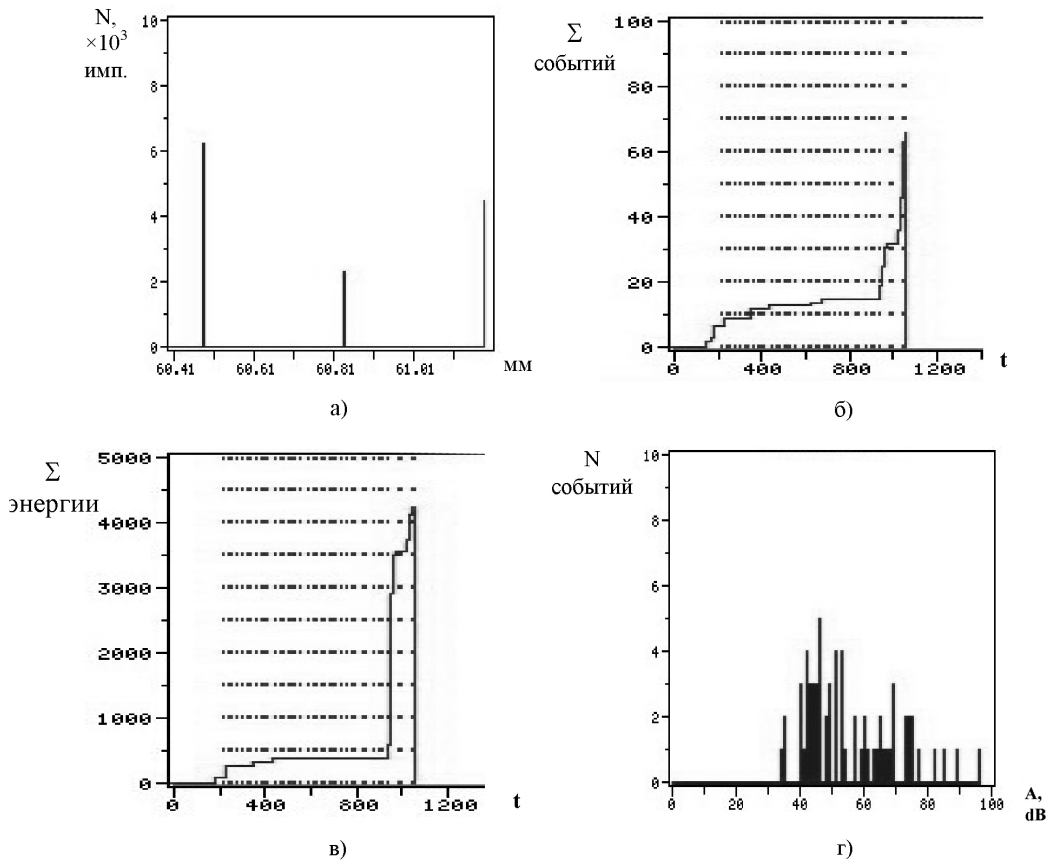


Рисунок. 1. Кластерный анализ источников АЭ при разрушении образца по основному металлу — зоне термического влияния

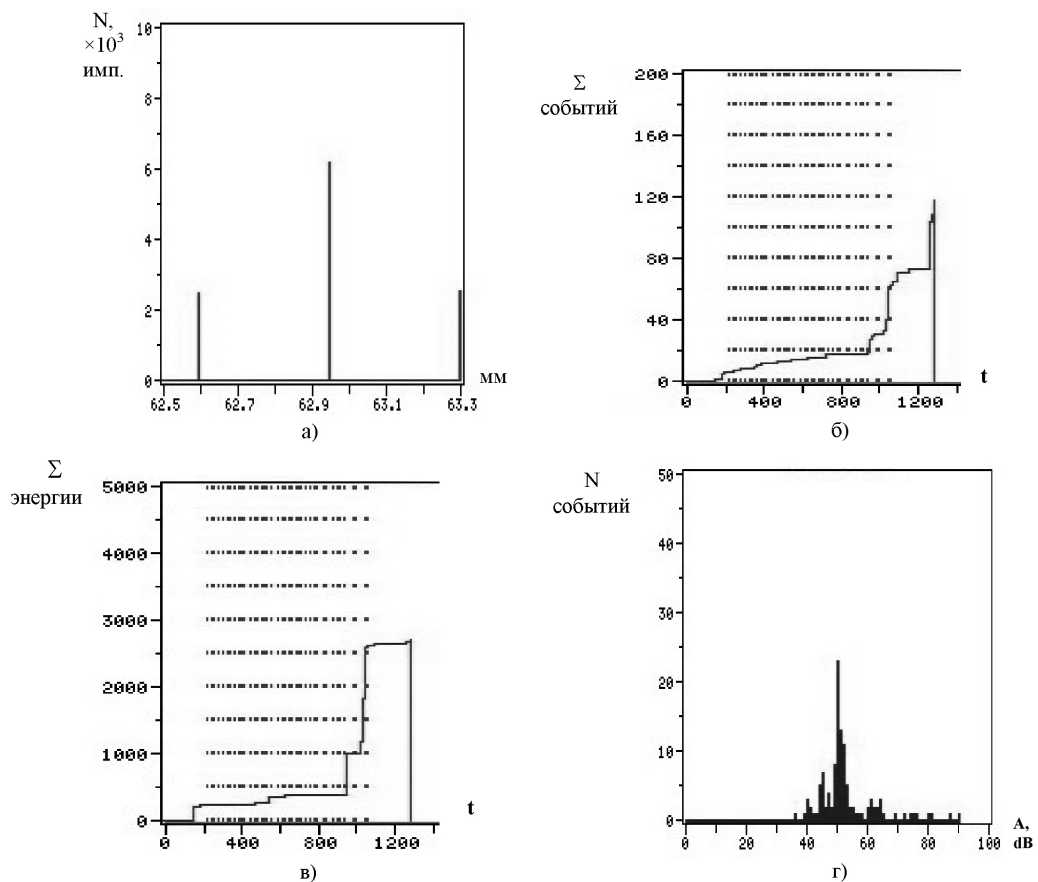


Рисунок. 2. Кластерный анализ источников АЭ при разрушении образца по сварному шву

Определенный интерес представляет разрушение образца по сварному шву. Исходя из графика, представленного на рисунке 2, а, можно достаточно точно определить местонахождение основного источника сигналов акустической эмиссии, что подтверждается данными амплитудного распределения (рисунок 2,).

Однако по количеству регистрируемых сигналов и распределению энергии, которые приходится на этапы нагружения и разрушения, основной вклад вносят механизмы деформации и распространение трещины. Максимальная амплитуда сигналов АЭ также относится к области сварного шва.

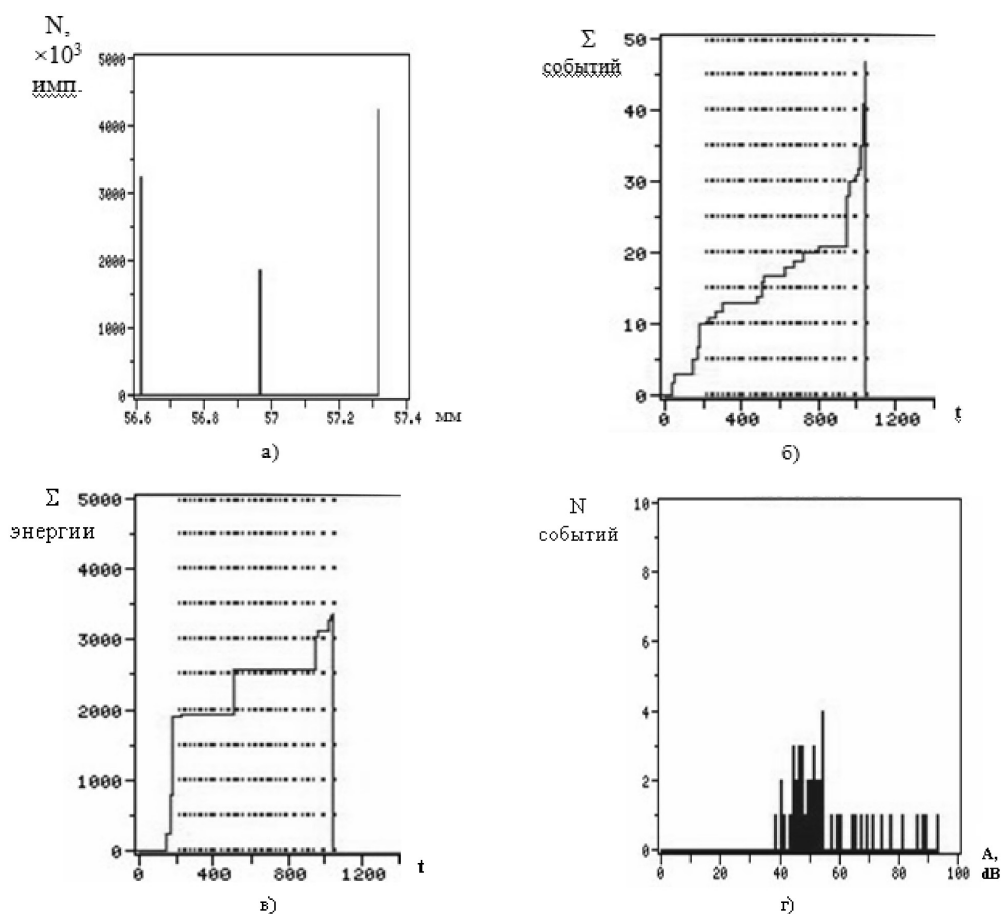


Рисунок 3. Кластерный анализ источников АЭ при разрушении

Из результатов испытаний образца со сварным швом (рисунок 3) образца по зоне термического влияния — сварному шву следует, что разрушение произошло в зоне термического влияния — наплавленный металл.

Проведенный акустико-эмиссионный анализ при испытании образцов со сварным швом показал,

что при достаточно небольшой активности сигналов акустической эмиссии (N) суммарное их количество в стадии предразрушения значительно повышается (рисунки 1–3, б), причем наблюдается выделение значительного количества энергии при излучении волн напряжений (рисунки 1–3, в).

Список литературы:

1. Petrov V. I. Tests on low-cycle fatigue of welded joints of heat-resistant steel in laboratory conditions/V. I. Petrov, P. A. Zykov, S. I. Klimashin, V. A. Petrova, A. V. Patanin//Austrian Journal of Technical and Natural Sciences, September-October, – 2014, – № 9–10. – P. 110–122.

Section 8. Physics

DOI: <http://dx.doi.org/10.20534/EJTNS-16-4-39-41>

Muminov Khikmat Khalimovich,
Dr. Sc. (Phys.-Math.)

Shokirov Farkhod Shamsidinovich,
Cand. Sc. (Phys.-Math.)

Nazirov Shermukhamad Mirmukhamadovich,
Research assistant

S. U. Umarov Physical-Technical Institute,
Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan,
E-mail: farhod0475@gmail.com

Isospin dynamics of topological vortices in two-dimensional nonlinear sigma model

Abstract: By methods of numerical simulation the isospin dynamics of interacting radially-symmetric topological vortices (solitons) of the Belavin-Polyakov type in two-dimensional O (3) nonlinear σ -model is studied. The conditions that lead to the elastic interaction, gradual annihilation and long-range interactions of topological vortices are determined.

Keywords: topological vortex, isospin dynamics, nonlinear σ -model, numerical simulation.

I. Introduction

In the present paper we study the isospin dynamics of interacting radially symmetric topological vortices (topological solitons, TS) of the Bellavin-Polyakov type [1] in the (2+1)-dimensional anisotropic O (3) nonlinear σ -model (NSM).

The Lagrangian of the model in an complex parameterization can be recorded is as follows [2; 3]:

$$L = 2 \frac{\partial_\mu z^* \partial^\mu z - z^* z}{(1 + z^* z)^2}, \quad (1)$$

where

$$z(x, y) = x + iy = \frac{s_1 + is_2}{1 \pm s_3} = \operatorname{tg} \frac{\theta}{2} e^{i\varphi}, \quad \mu = 0, 1, 2.$$

In this case s_a ($s_a s_a = 1$, $a = 1, 2, 3$) — are isospin parameters of the unit vector $S(s_1, s_2, s_3)$; $\theta(x, y, t)$ and $\varphi(x, y, t)$ — are Euler angles, associated with S by the stereographic projection from poles of S^2 -sphere on the plane $z(x, y)$. Lagrange-Euler equation of model (1) is as follows [2; 3]:

$$(1 + z^* z) \partial_\mu \partial^\mu z - 2z^* \partial_\mu z \partial^\mu z + z(1 - z^* z) = 0, \quad (2)$$

$$\mu = 0, 1, 2.$$

We perform a numerical study of the isospin dynamics of interacting TS of model (2) with a nonzero

Hopf index Q_i (topological charge) of the following form:

$$\theta = 2 \operatorname{arctg} \left(\frac{r}{R} \right)^{Q_i}, \quad \varphi = Q_i \chi - \omega \tau, \quad (3)$$

$$r^2 = x^2 + y^2, \quad \cos \chi = \frac{x}{r}, \quad \sin \chi = \frac{y}{r}.$$

The models of frontal two-soliton collisions of vortices (3) moving in the opposite direction at $v(t_0) \in [0.0, 0.3]$ are investigated. Our numerical models are based on the finite difference method [4], using the stereographic projection and taking into account the group-theoretic features of the designs class of the O (N) NSM of field theory [2; 3].

The interaction dynamics of TS (3) of model (2), that we studied previously (see, for example, [2; 3]) has a number of properties, including:

- collision and reflection of TS (a manifestation of the particle-like properties);
- gradual annihilation of TS onto the units of Q_i (by energy radiation in the form of linear perturbation waves propagating at speed $c = 1$);
- long-range TS;
- decay of TS onto the localized perturbation (retaining amount of Q_i);

–mutual attraction and repulsion of the TS, etc.

In present paper the configuration of isospin dynamical fields that determining the interaction properties of topological vortices are revealed.

II. Particle-like properties of topological vortices

In Fig.1a shows the evolution of the energy density (DH) of frontal collision of TS (3) at $t \in [0.0, 60.0]$ and $v_{RL}(t_0) \approx 0.0995$. In this case, occurs a collision and reflection of the vortices. A TS (3) of the model (2) that inves-

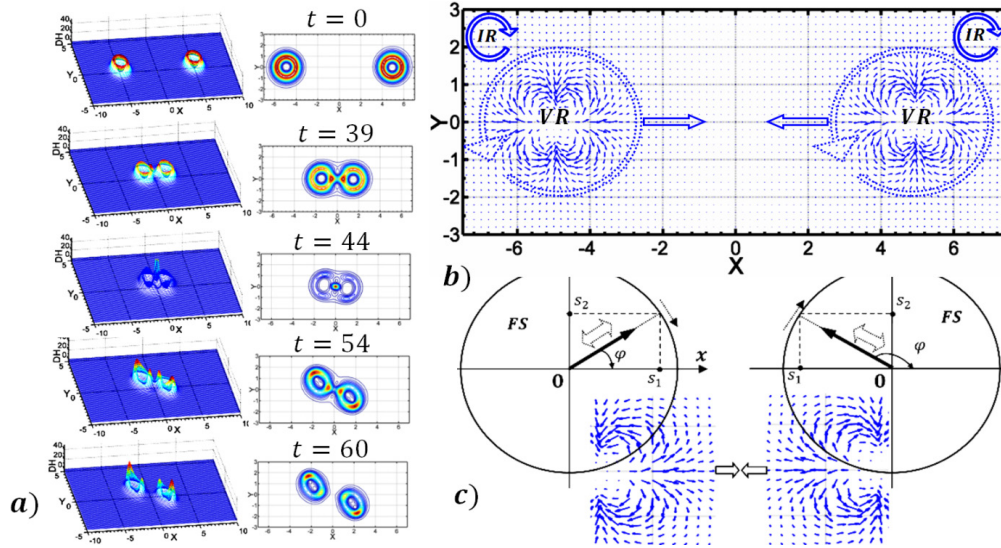


Figure 1. Head-on collision of topological vortices (3); a) evolution of DH and its contour view; b) dynamics of S_z^p at $t=0.0$; c) dynamics of S_z^p in the resonance zone

III. Phased annihilation

Our research, conducted in [2; 3] have shown that at the collision of the TS (3) with the TS of the following form:

$$\theta(r, R) = 2\text{arctg}\left(\frac{r}{R}\right)^Q, \quad \varphi = Q\chi - \omega\tau, \quad (4)$$

$$r^2 = x^2 + y^2, \quad \cos \chi = -\frac{x}{r}, \quad \sin \chi = \frac{y}{r},$$

occurs the process of gradual annihilation of the TS. Fig.2 shows the process of a frontal collision of TS (3) and (4) at $v_{RL}(t_0) \approx 0.0995$.

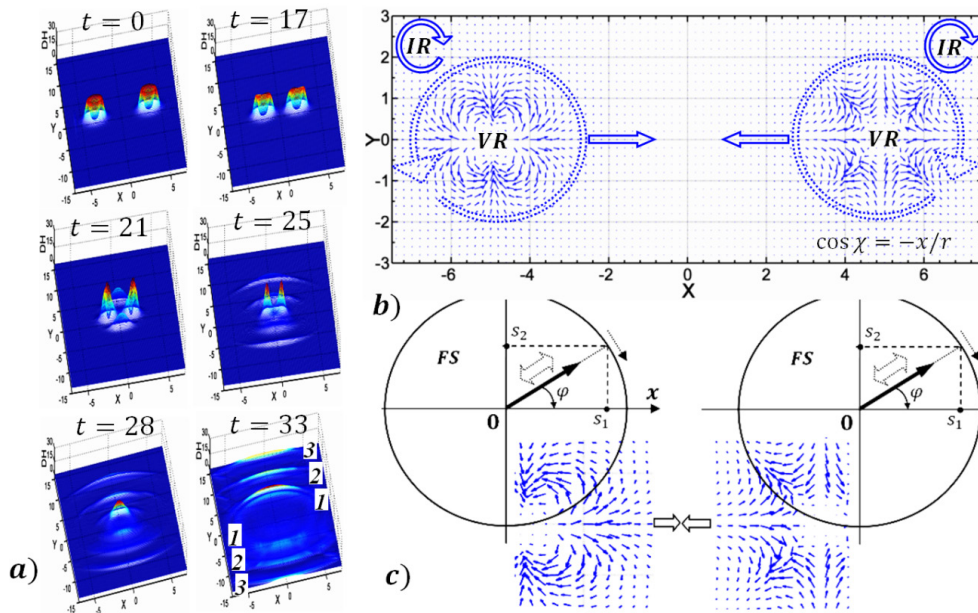


Figure 2. Head-on collision of topological vortices (3) and (4): a) evolution of DH and its contour view; b) dynamics of S_z^p at $t=0.0$; c) dynamics of S_z^p in the resonance zone

Note to the collinearity of $S_z^p(\uparrow\uparrow)$ of interacting vortices (Fig.2c), also we note that in the resonance zone the S_z^p of interacting vortices (3) and (4) revolve in the same direction: $S_{rot}^p(\uparrow\uparrow)$.

IV. Phased annihilation of long-range topological vortices

As we noted in our previous studies [2; 3] at the numerical simulation of collision of TS (3) and the TS of following type

$$\begin{aligned} \theta_{LR}(r, R) &= 2\text{arctg}\left(\frac{r}{R}\right)^Q, \\ \varphi_{LR} &= -Q_i\chi - \omega\tau, \end{aligned} \quad (5)$$

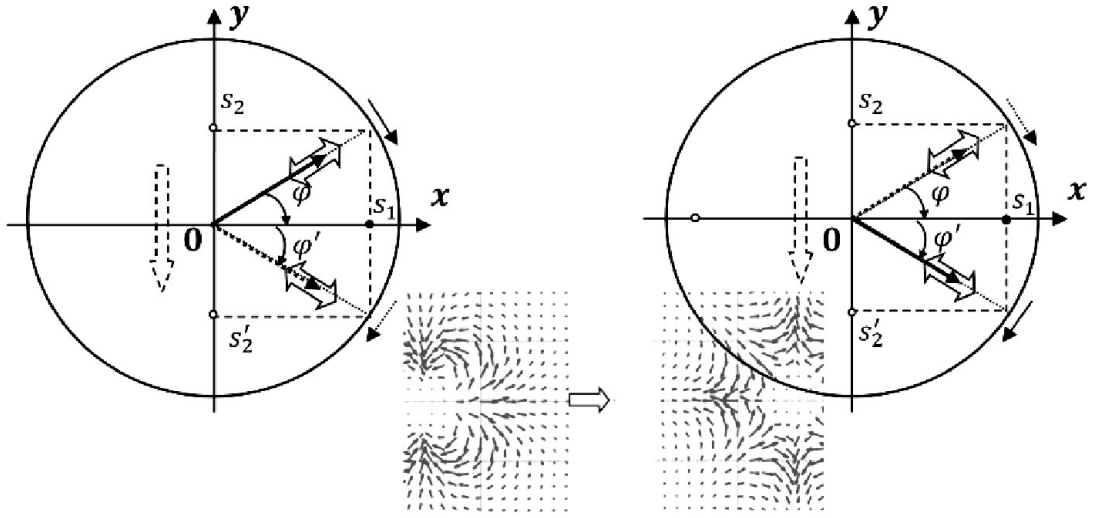


Figure 3. Numerical model of dynamics S_z^p in incident collision of long-range topological vortices (3) and (5) at $t = 0.0$

Numerical analysis of the results of experiments showed that the condition of the phase radiation of energy and annihilation of interacting long-range TS in two-dimensional $O(3)$ NSM is a transition of S_z^p of both TS from state $S_z^p(\uparrow\downarrow) \cap S_{rot}^p(\uparrow\uparrow)$ to the state $S_z^p(\uparrow\uparrow) \cap S_{rot}^p(\uparrow\uparrow)$.

V. Conclusion

Thus, in the present study revealed the exact conditions which determine the nature of the interaction

fields of topological vortices in two-dimensional $O(3)$ NSM:

- isospin configuration of non collinear S_z^p and $S_{rot}^p(\uparrow\downarrow)$ causes to the process of collisions and reflection of TS (Fig.1);
- configuration $S_z^p(\uparrow\uparrow) \cap S_{rot}^p(\uparrow\uparrow)$ causes to the process of phased annihilation of the TS (Fig.2);
- $S_z^p(\uparrow\downarrow) \cap S_{rot}^p(\uparrow\uparrow)$ configuration causes to the process of long-range TS (Fig. 3).

References:

1. Belavin A. A., Polyakov A. M. Metastable states of two-dimensional isotropic ferromagnets. – JETP, – 1975, – 22 (10), – 503–506.
2. Muminov Kh.Kh., Shokirov F.Sh. Dynamic and topological solitons in the nonlinear sigma model [in Russian]. – Dushanbe, Donish, – 2014, – 386 p.
3. Muminov Kh.Kh., Shokirov F.Sh. Dynamics of localized structures in nonlinear field theory models [in Russian]. – Moscow: Nobel Press, – 2015, – 388 p.
4. Samarsky A. A. The theory of difference schemes [in Russian]. – Moscow: Nauka, – 1977, – 657 p.

*Fomin Denis,
Scientific worker, laboratory of Modeling,
information processing and control,
Scientific educational center,
Amur State University, Blagoveshchensk
E-mail: gefest-uni@yandex.ru*

*Umrikhin Iakov,
student, faculty of Physics and Engineering,
Amur State University, Blagoveshchensk
E-mail: yashaprice54@gmail.com*

*German Anna,
student, faculty of Physics and Engineering,
Amur State University,
Blagoveshchensk
E-mail: dream-of-rains@mail.ru*

*Strukov Dmitry,
student, faculty of Physics and Engineering,
Amur State University, Blagoveshchensk
E-mail: tokloo@yandex.ru*

*Kovtun Julia,
Scientific worker, Scientific educational center,
Amur State University, Blagoveshchensk
E-mail: jkoftun@mail.ru*

The development of the methodology and functional structure of the equipment for research of photovoltaic cells on the spacecraft

Abstract: Space technologies become increasingly available and widespread. Most of the spacecraft at the moment, are near-earth spacecraft, among them the rapidly growing number of small and micro satellites. The main source of energy are photovoltaic cells and solar panels built on them. Technologies of development of photovoltaic converters dynamically progresses. So, studying of new photovoltaic converters is an actual topic.

The aim of this work is to develop a methodology and functional structure of the equipment, which allows the study of photovoltaic converters on board nanosatellites.

This work contains requirements to the methodology and hardware-software complex, a draft methodology, functional structure of the equipment and a number of conceptual decisions concerning hardware-software complex. Further ways of development of the project are also determined.

Keywords: nanosatellite, CubeSat, solar cell, photoelectric converter, photocurrent, solar panels, hardware-software complex, payload.

Space technologies become increasingly available and widespread. Most of the spacecraft at the moment, are near-earth spacecraft, among them the rapidly growing number of small and micro satellites [3]. The main source of energy are photovoltaic cells and solar panels built on them.

Technologies of development of photovoltaic converters dynamically progresses: new materials and new structural solutions are being found [8]. To predict the characteristics of solar panels constructed on the basis of one or another photoelectric converter, it is necessary to produce a comprehensive research of the photovol-

taic devices created with the use of new technologies. The main tasks of these researches is to determine the dependence between characteristics of photovoltaic devices and the environment in which devices will operate. However, comprehensive experimental researches of the photoelectric converters in the laboratory faces a number of problems: 1) studies that simulate the simultaneous impact of the key factors of space on the test sample, is extremely difficult to implement in laboratory because of nature and variety of this factors; 2) laboratory equipment, allowing to simulate the simultaneous impact of several factors on the study sample is complex and expensive; 3) ordering studies in specialized testing centers or using the centers of collective access to scientific equipment may require significant expenditures and time; 4) access to the necessary equipment may be limited due to its complexity or specificity; 5) the conditions laboratory reproduced, are differ from the real environment, so the data obtained during laboratory experiments, is differ from the data obtained during the observation in real conditions and this can significantly affect the results of the research.

As a solution of these problems, we propose to perform a study of the photoelectric converters in the natural environment. The main idea of the proposed solution is the placement on a CubeSat satellite hardware-software module that performs the investigation of photoconverter characteristics and registration of environmental conditions.

This approach resolves the problems associated with providing studies of simultaneous impact space factors to a sample in real conditions, since the study is made directly on the Earth's orbit.

Thus, the aim of this work is to resolve some of the problems related to the complex studies of photovoltaic converters. Objectives of the work are: 1) development of methodology for studying of photovoltaic converters on a board of nanosatellites; 2) development of hardware-software system that implements this methodology.

Orbits of CubeSat type satellites are at altitude of 300–800 kilometers, which corresponds to the low Earth orbit. At the same altitude locates the thermosphere layer where the temperature quickly changes from 200 K to 2000 K depending on solar activity. It is also possible to thermospheric storms, which arise due to the interaction of the thermosphere and large magnetospheric storms [4]. Photovoltaic cells consist of semiconductors, which characteristics directly depends on temperature. Therefore, it is important to see how it will change character-

istics of the sample according to the sharp temperature jump [10].

Another reason for the changing characteristics of photoelectric converters is integral impact of the space factors: the flow of charged particles of the solar cosmic rays and the Earth radiation belt [7]. The influence of this streams is the reason of different point defects [6]. The damage from the impact ionizing radiation depends on types and energies of it's particles. The greatest damage brings the impact of electrons and photons [1, 11].

One of the advantages of using nanosatellites as a platform for experiments and observations is comparative low research cost. Price of one CubeSat launch is currently in the range of 10–20 thousand dollars [9].

Thus, studies of characteristics of photoelectric converters on low earth orbit on board of CubeSat type satellites are justified both from a physical and from an economic point of view. In addition, this approach to researches resolves a number of issues associated with the use of terrestrial laboratories and satellites of larger types.

It follows that the development of the methodology of studying photovoltaic converters on the nanosatellites and the hardware-software system that implements this technique, is relevant.

The main goal of this work is decreasing costs of the time and money needed for researching photoconverters and increasing the accuracy of the research given data. To achieve the goal we suggest to conduct the researches on CubeSat's board. To do so, we need to develop a special researching methodology and hardware-software equipment.

During the solution of the objectives, requirements to a technique of research and a hardware-software system have been formulated.

The technique of researches has to allow to obtain information on key indicators of the photovoltaic cells studied with her help, the most important parameters of the environment in which researches are conducted and to allow monitoring changes of the measured indicators eventually. At the same time the error of measurements and the subsequent calculations has to be less or is equal to 0,5%. Besides, the technique has to be applicable for carrying out researches on low Earth orbits onboard the nanosatellite. The technique has to be applicable to photovoltaic cells of various type.

The key indicators of photovoltaic cells:

1. current in a solar cells chain;
2. voltage in a photovoltaic cells chain;
3. power;
4. energy conversion efficiency;

5. current–voltage characteristic.

The key indicators of the environment of research:

1. tension on the source included in photovoltaic cells chain;
2. temperature;
3. power of the light stream falling on the studied solar cells.

We suggest satisfy these requirements as follows. Measurement of current and voltage in a chain of the solar cell, tension on a current source in a chain of the studied photovoltaic cell, temperatures and capacities of a light stream it is possible to make by means of the corresponding sensors and measuring devices.

Based on data on current and tension in a chain of photovoltaic cell it is possible to calculate the power of the studied photovoltaic cells. Based on data on the power of the light stream falling on photovoltaic cell, and the calculated power of the studied photocell, solar cell efficiency can be calculated.

For tracking of changes of the studied characteristics of photovoltaic cell eventually, all measurements have to include the tag of time defining when these measurements have been made.

Thus, research can be conducted on the following algorithm:

1. in a chain zero level of tension moves;
2. the pause during which in a chain the fluctuations caused by change of level of tension of a source stop becomes;
3. measurement of values of temperature, energy of a light stream, current and tension in a chain is at the same time carried out;
4. on one step the level of tension given to a chain increases;

5. points 2–5 are repeated until the given level of tension doesn't reach the set upper bound;

6. return to the point 1.

The maximum level of tension of the source included in a chain of the studied photovoltaic cell is defined proceeding from the purposes and problems of concrete research, with characteristics of the concrete studied solar cell, mainly, proceeding from his tension of idling. Level of tension of a source changes in steps at some discrete size ΔU , depending on the required accuracy of measurements. It is recommended $\Delta U=0,1$ V.

Energy of the light stream falling on a solar cell depends on the angular speed of rotation of the satellite ω and on the angular speed of rotation of the satellite around Earth Ω round its pivot-center. According to Nyquist–Shannon–Kotelnikov sampling theorem, for receiving the fullest picture, it is necessary to make removal of key indicators with a frequency not less 2ν . However, for carrying out research it is necessary to choose higher frequency of fixing of measurements as temperature in a thermosphere can change in steps.

In addition, it means that performance of a series of measurements in which tension of a source of current changes in the range from 0 to U_{\max} established for this research with a step ΔU (points 2–5 of the algorithm given above) has to keep within on time an interval of relative stability of external factors. That is the actual frequency of measurements N has to be following:

$$N \geq \frac{2\nu \cdot U_{\max}}{\Delta U} \quad (1)$$

Requirements to hardware-software module:

1. it must to approach in all respects as payload on the nanosatellite;
2. it must to have the minimum requirements to a communication system and a power component.

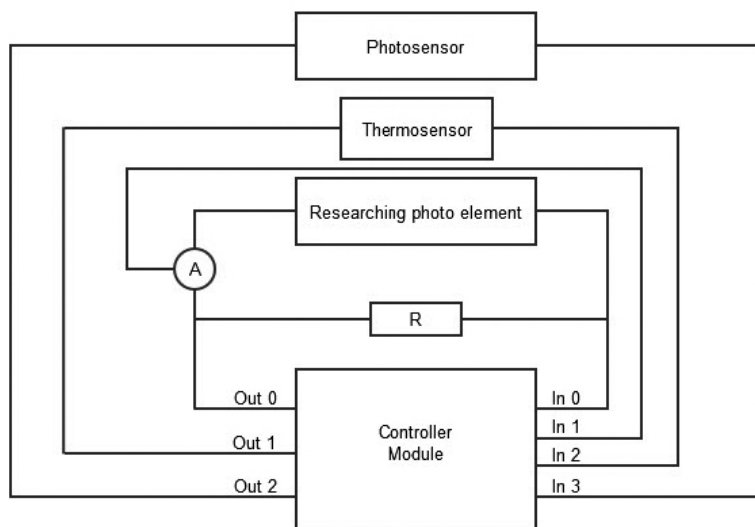


Figure 1. Schematic diagram of the device for research of characteristics of the photovoltaic cell

For measurement of temperature of the studied device the thermal sensor is used. For measurement of power of a light stream — a photo cell with already famous, tested characteristics. Current is measured in a chain of the photovoltaic cell by the electronic milliamperemeter. Tension in a chain — Analog-to-digital converter. Digital-to-analog converter is the power supply in an electric chain. Thus, the schematic diagram of the device for research of characteristics of the photovoltaic cell has an appearance represented in figure 1.

The hardware-software system intended for placement onboard spacecraft includes two components: the set 1 placed on an external surface of spacecraft and the set 2 placed in spacecraft. Package one includes: a studied photovoltaic cell, a photosensor, a thermal sensor. This set has the appearance presented on a slide. Package two includes: Digital-to-analog converter, Analog-to-digital converter, the electronic microamperemeter and the controller that is carrying out algorithm of research.

The function chart of the hardware and software system intended for placement onboard spacecraft has the appearance represented in figures 2 and 3.

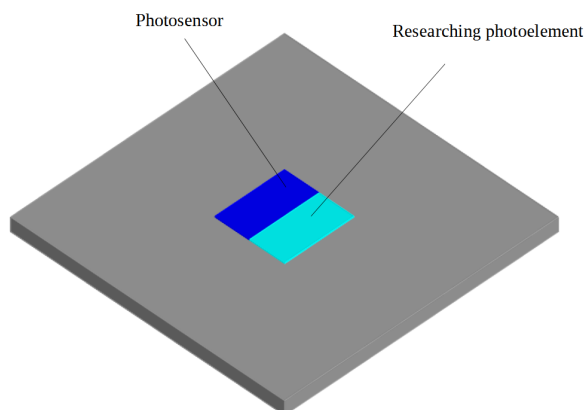


Figure 2. The set 1 of the hardware-software complex

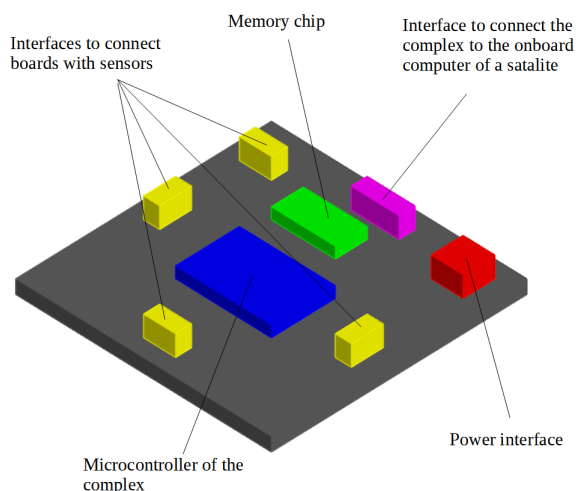


Figure 3. The set 2 of the hardware-software complex

It is supposed that when collecting indications from sensors the controller will save the obtained information in additional non-volatile memory and on command to transfer her contents to the spacecraft on-board computer for sending data to Earth. Values, received from sensors, unite in packages. Each package contains the indicators removed at a time from one set of sensors. These packages are temporarily stored in the built-in memory of a complex and transferred to Earth during a communication session.

More then one set of the first type could be used at the same time. It can be placed on different parts of the satellite surface. Using of some amount of the set increases reliability of the complex, increases volume of gathering data and lets to research more then one photoconverter by the same time.

The set 2 will take about 1/5 of 1 unit volume. The set 1 will take about 1/9 of the square surface of the verge of 1 unit. This allows to place another equipment on unit's surface and inside it.

To manage the complex it is proposed to use Atmega328 microcontroller. It has operating voltage of 5 V, a clock frequency of 16 MHz and a built-in ADC. It is assumed that complex controller will collect values from the sensors, store the received information in the additional nonvolatile memory and by getting special command transfer stored information to the spacecraft on-board computer of the satellite to send data to the Earth.

The values obtained from the sensors are combined into packages. Each package contains indications got simultaneously from one set of sensors: current and voltage at the photoconverter, energy of luminous flux, temperature of the photoconverter, identifier of sensors set and timestamp. After packages is received, it is stored in database and further processed: absolute and relative errors are determined, power and efficiency of sample are calculated, dependence between photoelectric converter characteristics and environmental factors such as temperature, energy of the light flux, time and ionizing radiation are determined.

In development of a technique and complex particular results are achieved:

1. the technique and the functional structure of hardware-software module is developed;
2. the common algorithm of work of hardware-software module is developed;
3. the choice of some electronic components for the hardware-software module is made.

In the course of further work will be solved following subtasks: fabrication, programming and testing complex.

The proposed research methodology and hardware-software system are implement new and effective approach to solving the problem of studying characteristics of photovoltaic converters in space, avoiding a number of problems associated with alternative approaches: laboratory tests and researches on satellites of heavier class.

In the development of the methodology and hardware-software complex the results have been achieved, as well the steps to be followed. In the future we plan to apply the developed method and the complex for the study of photoelectric converter on Earth orbit on board

of satellite SamSat series (contemporary is developed in Samara national research university named after academician S. P. Korolev [5, 2]), or on board of satellite designed in the framework of the Association of technical universities of Russia and China.

The researches offered a technique and hardware-software system for its realization realize the new and efficient approach to the solution of a problem of studying of characteristics of photo-electric converters in the conditions of space allowing to avoid a number of problems, the bound to the alternate approaches: bench tests and researches onboard spacecraft of heavier class.

References:

1. Johnston, A. H. Radiation damage of electronic and optoelectronic devices in space [Электронный ресурс]/A. H. Johnston//Radiation Effects on Semiconductor Devices for Space Application: материалы конф. – Tsukaba, Japan, 2000. – Режим доступа: URL: http://www.nepp.nasa.gov/docuploads/D41D389D-04D4-4710-BBCFF24F4529B3B3/Dmg_Space-00.pdf. – 10.04.2016.
2. Kirillin A. N. SSAU nanosatellite project for the navigation and control technologies demonstration/A. N. Kirillin, I. V. Belokonov, I. A. Timbai and others//The third international conference “Scientific and Technological Experiments on Automatic Space Vehicles and Small Satellites”, 09.09.2014–11.09. – 2014 г., Самара, – СНЦ РАН, – 2014 г., – P. 88–90.
3. Nanosatellite database [Электронный ресурс]//European Union Nanosat and 7FP roject, – Режим доступа: URL: <http://nanosats.eu/> (Дата обновления: 22.01.2016).
4. Prölss G. W. Density perturbations in the upper atmosphere caused by the dissipation of solar wind energy/Surveys in Geophysics//G. W. Prölss. – 2011. – Vol. 32 (2). – P 101–195.
5. Shakhmatov E. V. SSAU Project of the nanosatellite SamSat-QB50 for monitoring the earth’s thermosphere parameters/E. V. Shakhmatov, I. V. Belokonov, I. A. Timbai and others// -Altitude Spacecraft: Scientific Technological Equipment “Kontakt-MKA” On Small Spacecraft “AIST-2”, Elsevier, – 2015, – P. 139–146.
6. Vasić-Milovanović, A. Increased temperature and radiation damage influence on solar cells characteristics/A. Vasić-Milovanović//FME Transactions. – 2013. – Vol – 41, – № 1. – P. 77–81.
7. Акишин, А. И. Космическое материаловедение/А. И. Акишин. – М.: НИИЯФ МГУ, – 2007. – 209 с.
8. Ефимов, В. П. Фотопреобразователи энергии солнечного излучения нового поколения/В. П. Ефимов//Журнал физики и инженерии поверхности. – 2010. – Т. 8. – № 4.
9. Левкевич, М. На смену спутникам-гигантам придут микро- и наноаппараты [Электронный ресурс], – Режим доступа: URL: http://www.cnews.ru/articles/na_smenu_sputnikamgigantam_pridut (Дата публикации: 03.07.2014).
10. Лунин А. С. Моделирование и исследование характеристики фотоэлектрических преобразователей на основе GaAs и GaSb/А. С. Лунин, А. С. Пащенко//Журнал технической физики. – 2011. – Т. 81 – № 9. – С. 71–76.
11. Тулина, Т. А. Космические лучи/Т. А. Тулина. – СПб., – 2008. – 18 с.

Section 9. Chemistry

DOI: <http://dx.doi.org/10.20534/EJTNS-16-4-47-51>

*Avezov Kuvondik Giyosovich,
The senior scientific employee-researcher
of Bukhara state university, Bukhara, Uzbekistan
E-mail: avezovkg@mail.ru*

*Umarov Bako Bafoevich,
Doctor of Chemical sciences, professor
of Bukhara state university,
Bukhara, Uzbekistan
E-mail: umarovbako@mail.ru*

IR and ESR spectra of vanadyl (II) complexes based on acylhydrazones of aroyltrifluoroacethylmethanes

Abstract: Interaction spirit solutions acylhydrazones of aroyltrifluoroacethylmethanes, vanadyl (II) sulfate, pyridine and acetate of sodium in ratio 1:1:1:2 receives complexes VOL·Py. The structure of the synthesized complexes is established by methods of the element analysis, IR and ESR spectroscopy.

Keywords: Intramolecular complex compounds, intermolecular bond, benzoylhydrazones, aroyltrifluoroacethylmethanes, spin-hamiltonian, hyperfine structure.

*Авезов Кувондик Гиёсовиш,
старший научный сотрудник-исследователь
Бухарского государственного университета,
E-mail: avezovkg@mail.ru*

*Умаров Бако Бафоевич,
доктор химических наук, профессор
Бухарского государственного университета,
E-mail: umarovbako@mail.ru*

ИК и ЭПР спектры комплексов ванадила (II) на основе ацилгидразонов ароилтрифторацетилметанов

Аннотация: Взаимодействием спиртовых растворов ацилгидразоны ароилтри-фторацетилметанов, ванадила (II)-сульфат, пиридин и ацетат натрия в молярном соотношении 1:1:1:2 получены комплексы VOL·Py. Состав и строение синтезированных комплексов установлены методами элементного анализа, ИК и ЭПР спектроскопии.

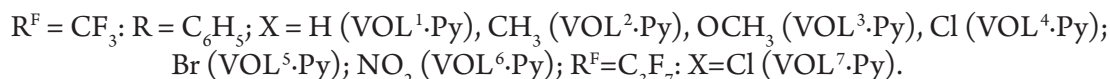
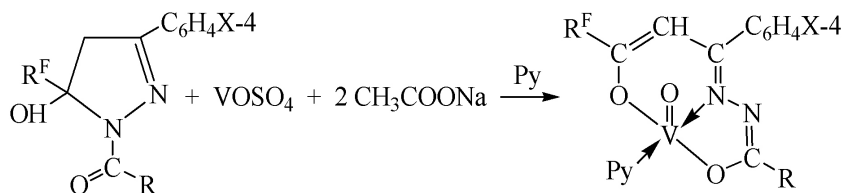
Ключевые слова: внутрикмоплексные соединения, межмолекулярная связь, бензоилгидразоны, ароилтрифторацетилметаны, спин-гамильтониан, сверхтонкая структура.

Соединения ионов с d^1 -конфигурацией электронов не являются устойчивыми. Единственным важным соединением с d^1 -конфигурацией является катион ванадила VO^{2+} — наиболее устойчивая форма

ванадия в водном растворе. В этом разделе приводятся результаты ИК- и ЭПР спектральных исследований внутрикмоплексных соединений ванадила (II) с ацилгидразонами ароилтрифторацетилметанов в растворе

различных раство-рителей при комнатной темпера-туре и замороженном состоянии при 77 К. Рассма-тривается влияние природы фторалкильного и аро-ильного радикалов на характер связи металл-лиганд в синтезированных комплексах.

Для изучения комплексов ванадила (II) взаимо-действием спиртовых растворов лигандов, пири-



Необходимо отметить, что комплексы ванадила (II) с координированной донорной молекулой аммиака в четвертом положении квадрата экваториальной плоскости отличается, плохой растворимостью и поэтому нами было решено получить и исследовать комплексные соединения с координированной молекулой пиридина, так как это облегчает исследование полученных образцов методом ЭПР спектроскопии.

В ИК спектрах комплексов ванадила (II) (табл. 1.) отсутствуют характерные для свободных лигандов полосы поглощения. Как и следовало ожидать, появляются новые интенсивные полосы, обусловленные валентными и валентно-деформационными колебаниями фрагментов и групп C=N, N=C-O-, C=N-N=C, C-O и N-N системой связи пяти- и шестичленных

дина, смеси солей сульфата ванадила (II) и ацетата натрия в молярном соотношении 1:1:1:2 получены комплексы состава VOL·Py [1]. ИК спектров комплексных соединений ванадила (II) и анализ спектров ЭПР позволило приписать этим комплексам строение:

металлоциклов [1; 2]. Следует отметить одиночную характерную полосу поглощения около $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$, обусловленную колебаниями $\nu_{(V=O)}$ иона ванадила(II), что свидетельствует об отсутствии межмолекулярных связей типа $V=O \dots V=O \dots V=O \dots$ в твердом состоянии комплексов [2–4]. В случае дополнительной координации донорных оснований или полярных растворителей в транс-положение к “иловому” кислороду эта частота должна смещаться на $20\text{--}40 \text{ см}^{-1}$ в область низких частот [2], а при образовании полимерных комплексов – на $70\text{--}90 \text{ см}^{-1}$ [2; 4]. Характерные полосы поглощения при $570\text{--}590 \text{ см}^{-1}$ $\nu_{(V-N)}$ и $445\text{--}455 \text{ см}^{-1}$ $\nu_{(V-O)}$ свидетельствуют о координации к центральному иону дважды депротонированного остатка триден-татного лиганда.

Таблица 1. – Основные колебательные частоты (см^{-1}) в ИК спектрах комплексов ванадила(II) на основе бензоилгидразонов ароилтрифторацетилметанов

Соединение	C=N	N=C-O ⁻	C=N-N=C	C-O	N-N	V=O	V-N	V-O
VOL ¹ ·Py	1580	1510	1460	1320	1040	1005	570	445
VOL ² ·Py	1585	1520	1470	1325	1060	1010	590	455
VOL ³ ·Py	1590	1510	1465	1330	1055	1000	580	455
VOL ⁴ ·Py	1570	1500	1450	1320	1050	997	585	445
VOL ⁵ ·Py	1575	1505	1460	1330	1055	998	590	450
VOL ⁶ ·Py	1580	1495	1450	1315	1050	996	575	440
VOL ⁷ ·Py	1570	1503	1445	1315	1045	994	580	445

Лучшим экспериментальным доказательством распределения электронов между ионом металла и донорными атомами лигандов являются результа-ты метода ЭПР спектроскопии, потому что неспаренный электрон ванадила (II) ведет себя как магнит относительно приложенного магнитного поля и может выстриваться параллельно или антипараллельно внешнего поля. В спектре ЭПР изолированного иона-комплексобразователя каждому одному переходу

электрона соответствует единственный пик поглоще-ния. Однако комплексы имеют более сложный спектр ЭПР.

Сверхтонкое расщепление происходит в ре-зультате взаимодействия магнитных моментов ядра центрального иона, ядер донорных атомов лиганда с неспаренным электроном иона-комплексобразова-теля. В соответствии с этим спектры ЭПР комплексов ванадила (II) в растворах толуола и хлороформа при

комнатной температуре, описывается симметричным СГ (спин-гамильтониан) и соответствует обычным изотропным спектрам в растворе. В этих спектрах разрешается восемь линий СТС (сверхтонкая структура) в результате взаимодействия неспаренного электрона с ядром ^{51}V , имеющее значение спина ядра $I_V=7/2$ (рис. 1, табл. 2.), так как количество линий СТС “n” зависит от спина ядра центрального иона согласно уравнению:

$$n = 2I + 1 = 2 \cdot 7/2 + 1 = 8$$

Значения параметров ЭПР комплексов VO (II) в растворе толуола близки между собой (табл. 2.), что свидетельствует об одинаковом строении координационной сферы металлхелата ванадила (II) с *транс*- $[\text{N}_2\text{O}_2]$ окружением. Параметры СГ хорошо согласуются с литературными данными [6–8] для комплексов ванадила (II).

Ширина линий спектров ЭПР достаточно большая, это указывает на то, что комплексы не образуют димеры и отсутствует антиферромагнитное обменное взаимодействие. В низкотемпературных стеклах при 77 К спектры ЭПР описываются аксиально-симметричным СГ вида (1):

$$H = g_{\parallel} \cdot \beta \cdot H_z \cdot S_z + g_{\perp} \cdot \beta (H_x \cdot S_x + H_y \cdot S_y) + A \cdot S_z \cdot I_z + A(S_x \cdot I_x + S_y \cdot I_y) \quad (1)$$

где g_{\parallel} и g_{\perp} – главные значения g-тензора в параллельной и перпендикулярной ориентациях, A и B – значения констант СТС от ядра атома ванадия в параллельной и перпендикулярной ориентациях. Вид спектров (рис. 2.) и значения параметров (табл. 2.) спектров ЭПР ($g_{\parallel} < g_{\perp}$ и $A > B$) характеризует состояние d^1 -иона с одним неспаренным электроном на орбитали d_{xy} [8].

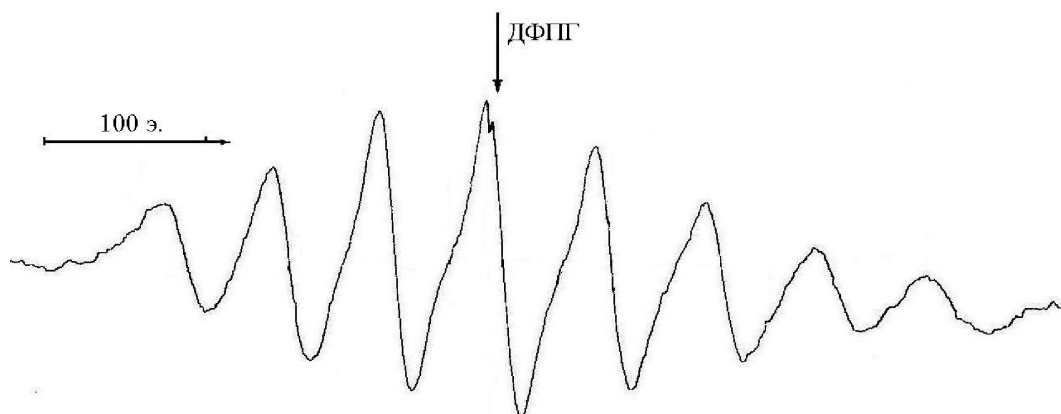


Рисунок 1. Спектр ЭПР комплекса VOL1·Ru в растворе толуола при 298 К.

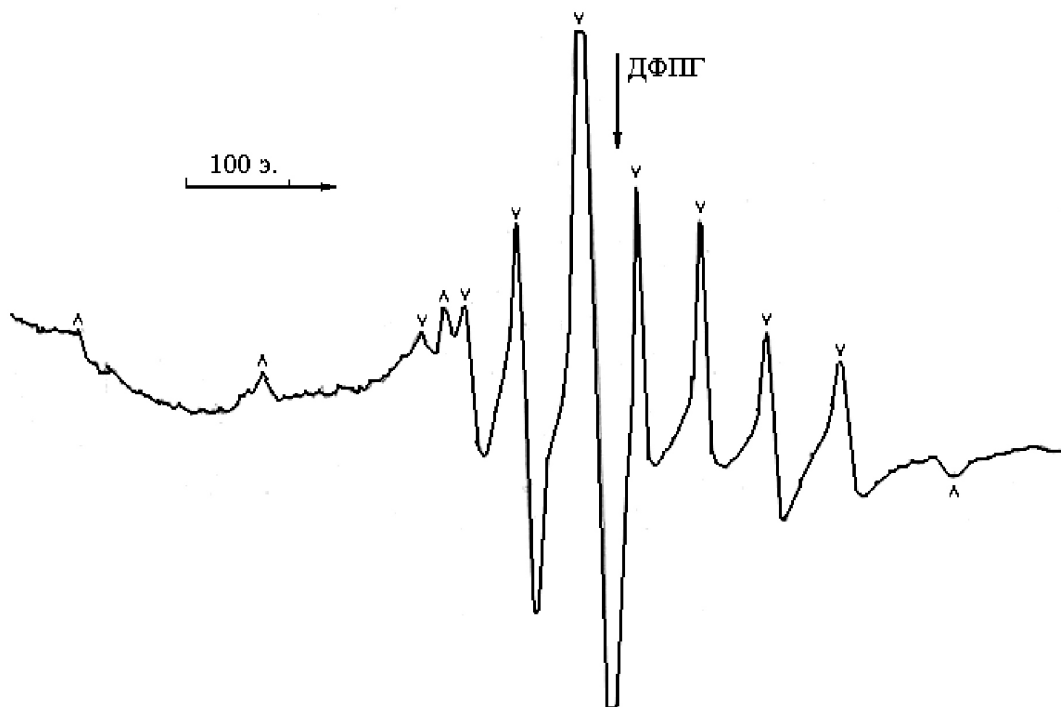


Рисунок 2. Спектр ЭПР комплекса VOL1·Ru в стекле толуола при 77 К: \wedge – линии A_{\parallel} , \vee – линии B_{\perp}

Таблица 2. – Параметры спектров ЭПР комплексов ванадила(II) на основе бензоилгидразонов ароилтрифторацетилметанов в растворе толуола при 293 К и замороженных стеклах при 77 К

Соединение	$g, \pm 0,001$	$\langle O \rangle, \pm 0,01$ э.	$g_{\parallel}, \pm 0,003$	$A, \pm 2$ э.	$g, \pm 0,003$	$B, \pm 1$ э.
VOL ¹ .Py	1,969	89,53	1,952	139	1,986	61
VOL ² .Py	1,971	87,48	1,953	137	1,985	62
VOL ³ .Py	1,972	86,84	1,951	138	1,986	62
VOL ⁴ .Py	1,974	87,82	1,948	139	1,987	63
VOL ⁵ .Py	1,974	89,90	1,948	138	1,987	62
VOL ⁶ .Py	1,975	89,68	1,949	138	1,988	63
VOL ⁷ .Py	1,980	88,86	1,944	136	1,988	61

Параметры ЭПР в стеклах, как и для растворов при комнатной температуре соответствуют комплексам ванадила (II) с *транс*-N₂O₂ набором атомов в экваториальной плоскости [4; 6; 8; 9]. Как видно из значений спектров ЭПР (табл. 2.), изменение длины перфторалкила R^F и заместителя в *пара*-положении бензольного кольца β-дикетонного фрагмента незначительно влияет на вид и параметры ЭПР спектров, в отличие от аналогичных комплексов меди(II) [7; 9; 10] с аналогичными лигандами, где резко отличается вид спектра при замене различных заместителей в молекуле лиганда [9; 10]. Такое различие в спектрах ЭПР комплексов меди(II) и ванадила(II) объясняется различным электронными конфигурациями и основных состояний двух парамагнитных ионов с одним неспаренным электроном. Неспаренный электрон иона меди(II) с электронной конфигурацией d⁹ в основном

состоянии находится на орбитали $d_{x^2-y^2}$, а ион ванадила(II) с d¹-электронной конфигурацией имеет основное состояние d_{xy}. В следствии этого атом вандия смещается из экваториальной плоскости в сторону “ильного” атома кислорода к вершине тетрагональной пирамиды, перекрывание вольновых функций неспаренного электрона в пространстве нарушается и ион ванадила(II) так тонко не чувствует изменение электронной и стерической природы, ближайших концевых заместителей лигандного остатка как ион меди(II).

Изучение ЭПР спектров комплексов ванадила(II) в растворе и в стекле при 77 К показало, что центральный ион находится в окружении *транс*-[N₂O₂] донорных атомов, образуя квадратно-пирамидальную геометрическую конфигурацию координационной сферы.

Список литературы:

1. Парпиев Н.А., Юсупов В.Г., Умаров Б.Б., Минин В.В. Биядерные комплексы ванадила (II) на основе бис-5-оксипиразолинов // Тез. докл. XVI Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений – Красноярск. – 1987. – С. 477.
2. Ходжаев О.Ф. Координационные соединения ванадила(II) и ряда d-элементов с азотсодержащими производными карбоновых кислот. Дис. ... докт. хим. наук. Ташкент. – ИХ РУз. – Ташкент. – 1988.
3. Sakamoto M., Itose S., Ishimori T., Matsumoto N., Okawa H., Kida S. Syntesis and magnetic property of binuclear oxovanadium (IV) complex of 2,6-diformil-4-methylphenol-bis-(benzoylhydrazone) // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1990. – V. 63. – № 6. – P. 1830–1831.
4. Mc-Gorbick B.J., Boris R.A. Vanadyl(II) monothiodiketone complexes. II. Bridged compounds // Inorg. Chem. – 1971. – V. 10. – № 12. – P. 2806-2811.
5. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, – 1991. – 505 с.
6. Куска Х., Роджерс М. ЭПР комплексов переходных металлов. – М.: Мир. – 1970. – С. 31.
7. Севинчов Н.Г. Комплексные соединения никеля, цинка, ванадила и меди с производными бис-β-дикетонов: Дис ... канд.хим.наук. – Т.: НУУз. – 2011. – 133 с.
8. Jorierski A., Raynor J.B. Electron spin resonance spectra of dibromo- and dichlorocomplexes of vanadium (IV) // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1981. – № 1. – P. 1–7.
9. Тошев М.Т., Юсупов В.Г., Каримов З.Т., Дустов Х.Б., Умаров Б.Б., Парпиев Н.А., Александров Г.Г. Синтез и структура биядерных комплексов никеля (II) и меди (II) на основе оксоилгидразона 2-гидроксиацетофенона // Коорд. химия. – 1990. – Т. 16. – № 8. – С. 1092–1095.

10. Ларин Г.М., Умаров Б.Б., Минин В.В., Юсупов В.Г., Ракитин Ю.В., Парпиев Н.А., Буслаев Ю.А. Антиферромагнитный обмен по цепочке σ -связей в биядерных комплексах меди(II) // Доклады АН СССР. – Москва. – 1988. – № 1. – С. 139–144.

DOI: <http://dx.doi.org/10.20534/EJTNS-16-4-51-56>

*Avezov Kuvondik Giyosovich,
The senior scientific employee-researcher
of Bukhara state university, Bukhara, Uzbekistan
E-mail: avezovkg@mail.ru*

*Umarov Bako Bafoevich,
Doctor of Chemical sciences, professor
of Bukhara state university, Bukhara, Uzbekistan
E-mail: umarovbako@mail.ru*

Synthesis and structure of copper (II) complexes based on benzoylhydrazones of 2-trifluoroacetyl-cycloalkanones

Abstract: The reaction of ethanol solutions of benzoylhydrazones of 2-trifluoroacetylcycloalkanones (H_2L) with a solution of copper (II) acetate in aqueous ammonia in 1: 1 ratio gave complexes $CuL \cdot NH_3$ with square structure. The composition and structure of the complexes were determined by elemental analysis, IR and ESR spectroscopy.

Keywords: benzoylhydrazone, trifluoroacetylcycloalkanone, spin-hamiltonian, hyperfine structure, additional hyperfine structure, square structure.

*Авезов Кувондик Гиясович,
Старший научный сотрудник-исследователь
Бухарского государственного университета,
г. Бухара, Узбекистан
E-mail: avezovkg@mail.ru*

*Умаров Бако Бафоевич,
Доктора химических наук, профессор
Бухарского государственного университета,
г. Бухара, Узбекистан
E-mail: umarovbako@mail.ru*

Синтез и структура комплексов меди (II) на основе бензоилгидразонов 2-трифторацетилциклоалканонов

Аннотация: Взаимодействием спиртовых растворов бензоилгидразона 2-трифтор-ацетилциклоалканонов (H_2L) и водно-аммиачного раствора ацетата меди (II) в соотношении 1: 1 получены комплексы $CuL \cdot NH_3$ квадратного строения. Методами элементного анализа, ИК-, ЭПР-спектроскопии установлены состав и строение полученных комплексов.

Ключевые слова: бензоилгидразон, трифторацетилциклоалканон, спин-гамильтониан, сверхтонкая структура, дополнительная сверхтонкая структура, квадратная строения.

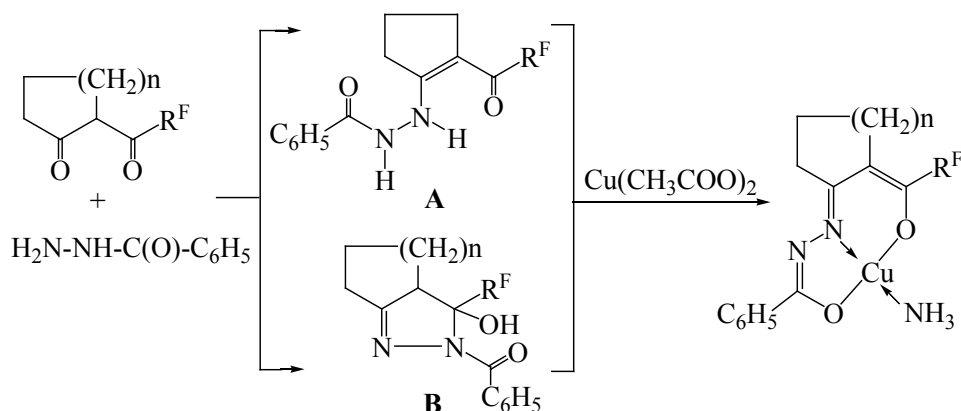
Работы по изучению геометрического и электронного строения комплексов меди (II) с производными 1,3-кетональдегидов и 1,3-дикетонов, ароматических орто-оксикарбонильных соединений были весьма тщательно исследованы различными современными физико-химическими методами [5; 6; 7]. Однако

комплексам меди (II) с лигандами типа ацилгидразонов фторированных β -дикетонов до настоящего времени уделялись мало внимания. Между тем, изучение геометрической особенности и магнитных свойств медьсодержащих комплексов позволяет сделать обоснованные выводы и предсказать наилучшие оптимальные варианты синтеза соединений с заданными свойствами.

Комплексные соединения меди (II) с бензоилгидразонами 2-перфтор-ацилциклоалканонов были синтезированы смешиванием этанольных растворов лигандов и водно-аммиачных растворов ацетатов меди (II) в эквимольных соотношениях. Результаты эле-

ментного анализа и спектральных исследований позволило написать этим соединениям $\text{CuL}\cdot\text{NH}_3$ строение.

В ИК спектрах комплексов, в отличие от спектров свободных лигандов (H_2L^n), отсутствуют характерные полосы поглощения валентных колебаний в областях 1660–1680 и 3500 cm^{-1} отнесенные нами соответственно, $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ карбонилу амидного фрагмента гидразидной части молекулы и $\nu_{(\text{O}-\text{H})}$ OH-группы, связанной с пятым атомом углерода гетероциклического пиразолинового кольца (табл. 1). Это свидетельствует о депротонизации и кольчато-цепной перегруппировке лигандов $\text{H}_2\text{L}^1\text{--H}_2\text{L}^{10}$ при комплексообразовании.



$\text{RF}=\text{CF}_3$: $n=1$ ($\text{CuL}^1\cdot\text{NH}_3$), 2 ($\text{CuL}^2\cdot\text{NH}_3$), 3 ($\text{CuL}^3\cdot\text{NH}_3$), 4 ($\text{CuL}^4\cdot\text{NH}_3$);

$\text{RF}=\text{C}_2\text{F}_5$: $n=1$ ($\text{CuL}^5\cdot\text{NH}_3$), 2 ($\text{CuL}^6\cdot\text{NH}_3$), 3 ($\text{CuL}^7\cdot\text{NH}_3$);

$\text{RF}=\text{C}_3\text{F}_7$: $n=1$ ($\text{CuL}^9\cdot\text{NH}_3$), 2 ($\text{CuL}^{10}\cdot\text{NH}_3$).

В ИК спектре комплексного соединения $\text{CuL}^5\cdot\text{NH}_3$ (рис. 1.) валентное колебание $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ зафиксировано в области 1605 cm^{-1} , по сравнению с ИК спектром свободного лиганда полоса поглощения азометиновой связи $\nu_{(\text{C}=\text{N})} = 1630 \text{ cm}^{-1}$,

смещена в область низких частот на 25 cm^{-1} , что утверждает о координации лиганда к иону металла двух атомов кислорода амидной и β -дикетонной части молекулы, а также азометинового атома азота [1; 2].

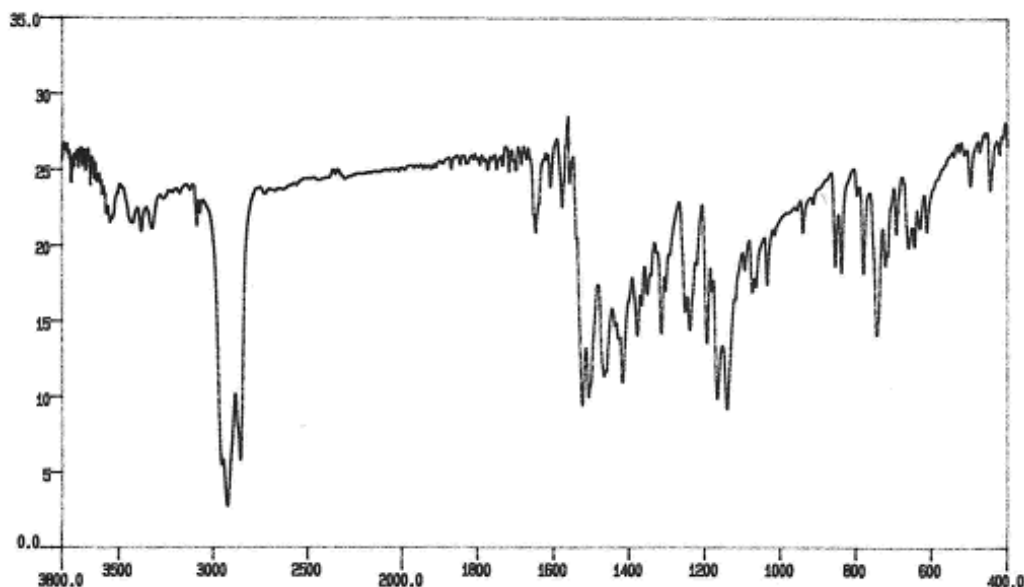


Рисунок. 1. ИК спектр комплексного соединения меди (II) $\text{CuL}^5\cdot\text{NH}_3$

Таблица 1. – Параметры ИК спектров комплексных соединений меди (II) на основе бензоилгидразонов 2-полифторциклоалканонов

Соединение	NH ₃	C–H	C=N	N=C–C=N	N=C–O ⁻	N–N	Cu–O
CuL ¹ ·NH ₃	3354	2975	1600	1525	1494	1068	483
CuL ² ·NH ₃	3360	2972	1608	1532	1507	1071	490
CuL ³ ·NH ₃	3345	2973	1595	1523	1464	1075	475
CuL ⁴ ·NH ₃	3355	2984	1600	1527	1488	1073	490
CuL ⁵ ·NH ₃	3358	2976	1605	1531	1489	1075	487
CuL ⁶ ·NH ₃	3357	2977	1599	1528	1484	1070	488
CuL ⁷ ·NH ₃	3359	2976	1595	1530	1486	1070	485
CuL ⁹ ·NH ₃	3350	2975	1597	1526	1485	1073	483
CuL ¹⁰ ·NH ₃	3350	2986	1596	1528	1488	1072	483

Комплексные соединения меди (II) были изучены также методом ЭПР спектроскопии в твердом состоянии и растворе толуола и хлороформа при комнатной температуре. По параметрам ЭПР комплексных соединений в твердом состоянии, что-либо сказать трудно об их строении.

Установлено, что полученные комплексы имеют эффективный магнитный момент равный 1,73–1,74 М. Б., рассчитанный по формуле $\mu_{\text{эфф}} = \sqrt{8\chi^1 \cdot m^T}$ который практически не зависит от температуры. В твердых поликристаллических образцах этих комплексов отсутствуют линии “запрещенных” переходов в низких полях при $H \cong 1700$ э. Эти показатели магнитных моментов свидетельствуют о том, что все молекулы комплексов являются мономерными и нет антиферромагнитного обменного взаимодействия между ними [4; 5; 7; 8].

Исследованные нами комплексы в растворах имеют изотропные спектры ЭПР, аналогичные ранее изученным соединениям [5; 7; 10] и характерны для моноядерных комплексов меди (II). Эти спектры имеют четыре линии СТС (сверхтонкой структуры) с различной шириной и интенсивностью (рис. 2.), представляя собой суперпозицию спектров от ядер ⁶³Cu и ⁶⁵Cu ($I_{\text{Cu}} = 3/2$). Все это однозначно свидетельствует о плоско-квадратном строении координационного узла меди (II) с *транс*-расположенными атомами [N₂O₂] [4; 5; 7; 89]. Различная ширина линий СТС для проекций ядерного спина объясняется механизмом релаксации Мак-Коннелля, параметры которых приведены в табл. 2. Спектры всех комплексных соединений меди (II) описываются изотропным спин-гамильтонианом (СГ) вида (1):

$$H = g\beta \cdot H_0 \cdot S + \langle a_{\text{Cu}} \rangle I_{\text{Cu}} \cdot S + a_{\text{Nj}} \cdot I_{\text{Nj}} \cdot S \quad (1)$$

здесь g – мера эффективного магнитного момента электрона, безразмерный g -фактор, то есть отношение магнитного момента электрона к его полному угловому моменту иначе называют его фактором Лан-

де (для свободного электрона $g=2,002322$), β – магнетон Бора, $S = 1/2$, $I = 3/2$ – спин ядра атома меди, I_{N} – спин ядра атома азота.

Ширина линий спектров ЭПР для комплексных соединений меди (II) описывается следующим уравнением (2) [3, 7]:

$$H = a + \beta \cdot m_i + \gamma \cdot m_i^2 \quad (2)$$

где m_i — проекция ядерного спина атома меди по направлению внешнего магнитного поля, a , β , γ — коэффициенты, обусловленные различными вкладками в релаксационные механизмы.

В изученных соединениях меди (II) неспаренный электрон находится на молекулярной орбитали типа B_{1g} .

$$\phi_{B_{1g}} = \alpha \cdot d_{x^2-y^2} - \frac{\alpha' \cdot (\delta_1 - \delta_2 + \delta_3 - \delta_4)}{2} \quad (3)$$

где α^2 и $(\alpha')^2$ — коэффициенты при атомных орбиталях меди ($d_{x^2-y^2}$) и атомов лигандов (σ_i), соответственно. Семантическое значение коэффициента α в уравнении (3) можно выразить через его квадрат как плотность вероятности нахождения неспаренного электрона на орбитали $|d_{x^2-y^2}\rangle$. Тогда величина $(\alpha')^2$, естественно, определяет степень делокализации неспаренного электрона на орбитали атомов лигандов. Если α^2 и $(\alpha')^2$ равны 0,5, то связь металл-лиганд в комплексах является ковалентной. В случае же, если $\alpha^2=1$ и $(\alpha')^2=0$, характер связи будет чисто ионной. Эти коэффициенты α и α' связаны друг с другом уравнением нормировки (4):

$$\alpha^2 + (\alpha')^2 - 2\alpha \cdot \alpha' \cdot S = 1 \quad (4)$$

где S — интеграл перекрывания. Энергия изотропного сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядрами лиганда выражена уравнением (5) [7]:

$$\langle a_{\text{N}} \rangle = \frac{4}{9} \pi \cdot \gamma_{\text{N}} \cdot \beta_0 \cdot \beta_{\text{N}} (\alpha^1)^2 |\rho_{\text{N}}(0)|^2 |S_z \cdot I_z| \quad (5)$$

здесь γ_{N} — гиромагнитное отношение атома азота, β_0 — магнетон Бора, β_{N} — ядерный магнетон, ρ_{N}

(0) — плотность $2S$ -орбитали на ядре атома азота. Необходимо отметить, что при $(\alpha')^2=0$ неспаренный электрон не находится хотя бы частично на атомах лигандов и ДСТС (дополнительная сверхтонкая структура) исчезает.

Если для комплексного соединения $\text{CuL}^1 \cdot \text{NH}_3$, имеющего в качестве заместителя β -дикетонного фрагмента циклопентановое кольцо, величина параметров ЭПР имеет величину: $g=2,099$, $a_{\text{Cu}}=89,53$ э, $a_{\text{N}}=12,81$ э, $\alpha^2=0,82$; то для $\text{CuL}^2 \cdot \text{NH}_3$ с заместителем циклогексановое кольцо эти значения находятся в пределах: $g=2,101$, $a_{\text{Cu}}=87,48$ э, $a_{\text{N}}=13,02$ э, $\alpha^2=0,82$ (рис. 2., табл. 2.). Такое незначительное изменение в параметрах спектров ЭПР свидетельствует о том, что увеличение количества атомов углерода в циклоалканах не имеет существенного влияния на параметры ЭПР спектров по сравнению с перфторалкильным заместителем β -дикетонном фрагменте молекулы лигандов. Подтверждением выводов о плоско-квадратном строении комплексов меди (II) в растворах хлороформа и толуола при комнатной температуре величина значений степени ковалентности связи медь-лиганд, рассчитанная из изотропных параметров ЭПР по формуле (6):

$$\alpha^2 = \frac{1}{0,43} \left(\frac{a_{\text{Cu}}}{0,036} + g - 2 \right) + 0,02 \quad (6)$$

В наиболее интенсивной четвертой компоненте СТС спектра ЭПР комплексов должна разрешаться ДСТС из девяти линий от ядер двух неэквивалентных

атомов азота хелатирующего лиганда и молекулы аммиака. Согласно теории, константа расщепления от атома азота хелатирующего лиганда должна быть в два раза больше константы расщепления от атома азота аммиака. Плохое разрешение ДСТС от двух неэквивалентных атомов азота (рис. 2., табл. 2.), по-видимому, объясняется сильным уширением линий ДСТС под влиянием электроотрицательных атомов фтора радикала R^{F} , соседствующего с металлоциклом иона меди (II) [4; 7; 8; 9].

При переходе от неполярных растворителей к сильнополярным, такие как пиридин, ДМСО, ДМФА приводит к изменениям в спектре ЭПР растворов при комнатной температуре. Наблюдается увеличение g -фактора и уменьшение константы СТС от атомов меди, со смещением спектра в области слабых полей разрешение ДСТС от двух атомов азота на высокополевой компоненте сначала ухудшается, а затем исчезает. Такие изменения вида и параметров спектра ЭПР ($g = 2,115$, $a_{\text{Cu}} = 69,78$, $a_{\text{N}} = 9,8$), вызвано, на наш взгляд, изменением координационной сферы за счет дополнительной координации молекулы растворителя (рис. 3.). Сначала происходит присоединение молекулы растворителя в пятое положение иона меди (II), а затем в шестое аксиальное положение и координационная сфера центрального иона меняется из плоско-квадратной в тетрагонально-пирамидальную, а затем в октаэдрическую, что выражается в увеличении g -фактора и уменьшении константы СТС [3; 5; 7].

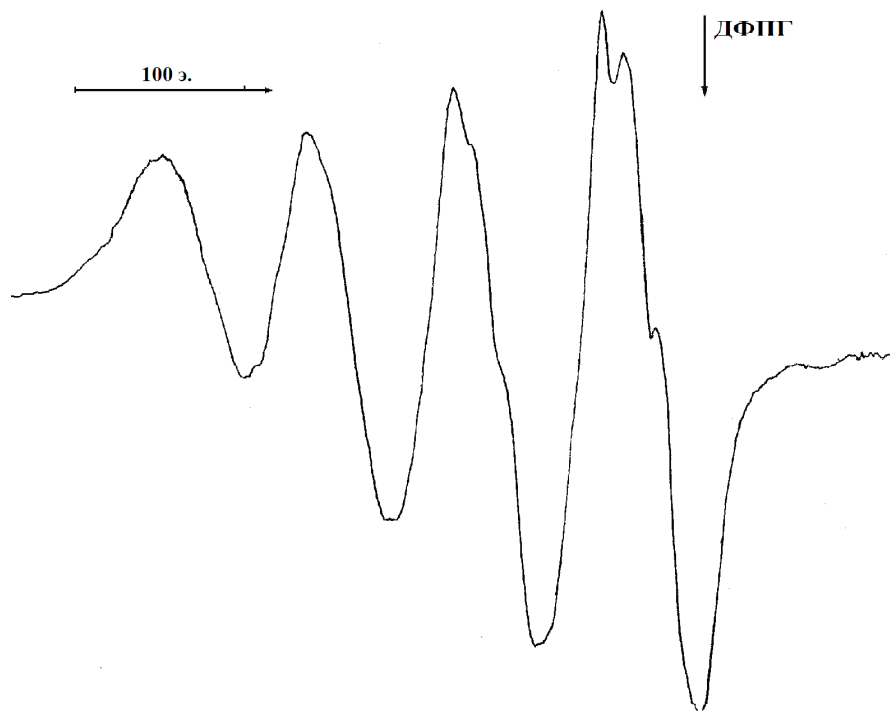


Рис. 2. Спектр ЭПР комплексного соединения $\text{CuL}^1 \cdot \text{NH}_3$ в растворе хлороформа при комнатной температуре

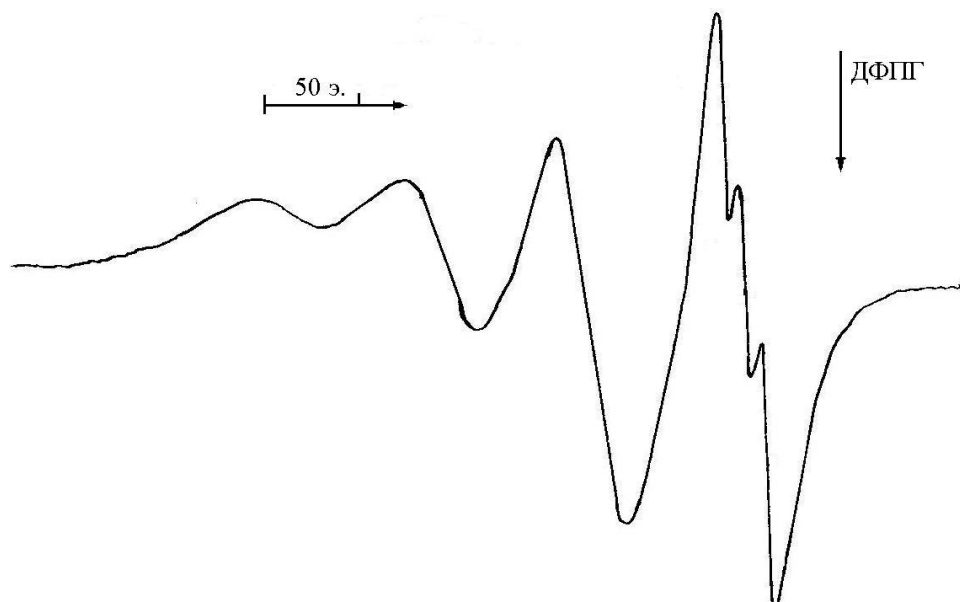


Рис. 3. Спектр ЭПР комплексного соединения $\text{CuL}^4\cdot\text{NH}_3$ в растворе пиридина при комнатной температуре

Таблица 2. – Параметры спектров ЭПР комплексов меди (II) в растворе толуола при комнатной температуре

Соединение	$g, \pm 0,001$	$a_{\text{Cu}}, \pm 0,01\text{э}$	$a_{\text{N}}^1, \pm 0,01\text{э}$	α^2
$\text{CuL}^1\cdot\text{NH}_3$	2,100	89,53	12,81	0,82
$\text{CuL}^2\cdot\text{NH}_3$	2,101	87,48	13,17	0,82
$\text{CuL}^3\cdot\text{NH}_3$	2,104	86,84	13,75	0,82
$\text{CuL}^4\cdot\text{NH}_3$	2,104	87,82	13,86	0,82
$\text{CuL}^5\cdot\text{NH}_3$	2,105	89,90	12,65	0,83
$\text{CuL}^6\cdot\text{NH}_3$	2,105	89,68	12,42	0,83
$\text{CuL}^7\cdot\text{NH}_3$	2,106	88,86	12,78	0,83
$\text{CuL}^9\cdot\text{NH}_3$	2,106	89,94	12,33	0,84
$\text{CuL}^{10}\cdot\text{NH}_3$	2,106	89,82	12,42	0,84

При переходе от неполярных растворителей к сильнополярным, такие как пиридин, ДМСО, ДМФА приводит к изменениям в спектре ЭПР растворов при комнатной температуре. Наблюдается увеличение g -фактора и уменьшение константы СТС от атомов меди, со смещением спектра в области слабых полей разрешение $\Delta\text{СТСот}$ двух атомов азота на высокополевой компоненте сначала ухудшается, а затем исчезает. Такие изменения вида и параметров спектра ЭПР ($g = 2,115$, $a_{\text{Cu}} = 69,78$, $a_{\text{N}} = 9,8$), вызвано, на наш взгляд, изменением координационной сферы за счет дополнительной координации молекулы растворителя (рис. 3). Сначала происходит присоединение молекулы растворителя в пятое положение иона

меди (II), а затем в шестое аксиальное положение и координационная сфера центрального иона меняется из плоско-квадратной в тетрагонально-пирамидальную, а затем в октаэдрическую, что выражается в увеличении g -фактора и уменьшении константы СТС [3; 5; 7].

Таким образом, методами ИК- и ЭПР спектроскопии, изучением магнетохимических свойств комплексов меди (II) установлено, что эти соединения в твердом состоянии и в растворе неполярных растворителей имеют плоско-квадратное строение с *транс*- N_2O_2 координационной сферой, которая переходит до октаэдрического через квадратно-пирамидальное при выборе сильно полярных растворителей.

Список литературы:

1. Гайбуллаев Х. С., Пумпор К. Б., Якимович С. И., Зерова И. В., Умаров Б. Б., Парпиев Н. А. Синтез и кристаллическая структура комплекса никеля (II) с бензоилгидразоном 2-трифторацетилциклогексанона // III Национальная конф. по применению рентгеновского, синхротронного излучений нейтронов и электронов "РСНЭ-2001" ИК РАН. – 21–25 мая – 2001. – Москва, – С. 58.

2. Кучкорова Р. Р. Комплексные соединения никеля, меди и цинка с производными фторированных β -дикетонов: Дис ... канд.хим.наук. – Т.: НУУз. – 2007. – 140 с.
3. Ларин Г. М., Шульгин В. Ф., Сарнит Е. А., Ракитин Ю. В. Слабые обменные взаимодействия в комплексах меди (II) на основе дигидраза ацетил-ацетона и глутаровой кислоты//Коорд. химия. – 1999. – Т. 25. – № 5. – С. 356–358.
4. Мардонов У. М., Умаров Б. Б., Авезов К. Г., Минин В. В., Якимович С. И., Зерова И. В., Парпиев Н. А. Синтез и ЭПР спектроскопия комплексов меди (II) и ванадила (II) с бензоилгидразами 2-трифторацетилциклоалканонов./Тез. Докл. XXII Межд. Чугаевской конф. по координационной химии. – Кишинёв. – 20–24 июня – 2005. – С. 426–427.
5. Парпиев Н. А., Юсупов В. Г., Якимович С. И., Шарипов Х. Т. Ацилгидразоны и их комплексы с переходными металлами. – Ташкент, Фан. – 1988. – 161 с.
6. Тошев М. Т., Юсупов В. Г., Дустов Х. Б., Парпиев Н. А. Кристаллохимия комплексов металлов с гидразидами и гидразонами. – Ташкент, Фан. – 1994. – 266 с.
7. Умаров Б. Б. Комплексные соединения некоторых переходных металлов с бис-5-оксипиразолинами: Дис. ... докт. хим. наук.- Ташкент: ИУ АН РУз, 1996. – 350 с.
8. Умаров Б. Б., Авезов К. Г., Абдурахмонов С. Ф., Кучкарова Р. Р., Нарзиева С. О., Адизов Н. Н., Курбонова Ф., Кузиева М. Э. Комплексные соединения Ni (II) и Cu (II) на основе бензоилгидразонов ароилтрифторацетилметанов//Тез. докл. III Межд. конф. по молекулярной спектроскопии Самарканд. – СамГУ 29–31 мая – 2006. – С. 105–106.
9. Умаров Б. Б., Севинчов Н. Г., Парпиев Н. А., Мардонов У. М., Авезов К. Г., Кузиева З. Э., Кучкорова Р. Р. Синтез комплексных соединений никеля (II) и меди (II) с бензоилгидразами тетракарбонильных соединений./Узб.хим.журнал. – 2004. – № 3. – С. 32–37.
10. Юсупов В. Г. Комплексные соединения переходных металлов на основе ацил-, тиаоацилгидразонов и их циклических таутомеров: Дис ... докт.хим.наук. – Т.: ИХ АН РУз. – 1991. – 407 с.

DOI: <http://dx.doi.org/10.20534/EJTNS-16-4-56-60>

Denaj Astrit,
University of Vlora «Ismail Qemali»
Msc. in Physics, Faculty of Technical Sciences
E-mail: astrit.denaj@yahoo.it

Dritan Spahiu,
University of Tirana
Prof. Dr. in Physics, Faculty of Natural Sciences
E-mail: dspahiu12@yahoo.com

Enviromental conditions of former Soda PVC plant in Vlore (Albania) after the remeditation

Abstract: In this paper, we treat the evaluation of mercury concetration, in the soil samples taken in the study. These sampels are taken in the area of the ex-Plant of PVC Vlora. (Albania) after the rehabilitation of this area. The results of the samples analysis, done by CVAAS methodology, are in a higher concetration than 0.07–0.3 mg/kg (“the preliminary critical limits to prevent ecological effects” according UNEP Chemicals.).

Keywords: Pollution, concentrations of Hg, Soda-PVC, CVAAS.

Introduction

Vlora city, with a population of about 200,000 inhabitants, is the largest city of the South-West area of Albania, which stretches along the bay that holds the same name. Five kilometers north of the city of Vlora,

with an area of about 1km², is located the territory of the former industrial complex of Soda PVC.

During the 1976–1992, this industrial complex produced chlorine-alkali products, by using the mercury and its compounds as key elements in technological

processes [1, 7–8]. The remains of this complex, which contain mercury, are deposited close to the sea and its surrounding buildings, thus enabling environment pollution.

The process of remediation of the polluted area is realized through the combination of several technologies, which consist of the encapsulation, excavation of contaminated soils and deposit of waste in the ground [2, 2–3].



Figure 1. The map of Vlore city (Albania)

During 2007–2008, was conducted a rehabilitation project in this area. The project anticipated in several stages of work that will be finalized through cleaning of the area.

Previously would be opened a huge pit, which will be laid with a layer of clay in its bottom and slats, thereafter will be raised a thick plastic layer in order to prevent filtering of hazardous waste in the ground or in the sea. In the area would be demolished some of the buildings already left as skeletons, while inert would go into the isolated opened pit, also a thickness of soils and waste to a depth of two meters will flee the area, and then would be thrown into the open pit and will be carried out their isolation by covering the entire pit by planting greenery on it. In the cleaned area would be thrown pure and friable soil, and the whole surface will be planted with grass and trees [4, 1–2].

After the remediation is conducted a monitoring in order to analyze the evolution of pollution in the

area. This monitoring conducted during the month of December 2015 and consists in the analysis of several samples at different depths in the former soda plant PVC.

Materials and Methods

Sampling Procedure

Area included in this study is the surrounds of the former Soda PVC plant, located 5 km North of the city of Vlore.

The sampling has been done at 13 points within the study area. Each point are formed by three samples at different depths, respectively at 30 cm and 150 cm. The geographical coordinates of the points have been measured using GPS. Soil samples were collected up to 150 cm deep from the surface, were air dried, sieved through a 2.0 mm screen, and then grounded and sieved through a 0.063 mm screen. The homogenized samples were stored in airtight pure plastic bags.

Analytical Procedure of soil samples:

A procedure based on UNEP/IAEA Reference Method for Pollution Studies was used [8, 12–13]. A 0.3–0.5 g sub samples was treated with a mixture of $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (9:1) in a hot plate at 70–80 °C for 3 hours in closed PTFE vessels. After cooling, 1ml of 5% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ was added and water up to 50ml. Depending on mercury content on the sample, an aliquot of clear solution was used for mercury determination by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry (CV-AAS) [5, 81–82]. All measurements were carried out using a Varian SPECTRAA 10 Plus instrument equipped with a home-made schema having a sensitivity about 0.2ppb Hg. All reagents used for mercury analyses are “low in Hg” quality (from Merck).

The determination of Mercury

The system used for volatilization and atomization of mercury is shown schematically in Fig.2 [1, 16]. The optimum of the operation of cold vapor system were sample volume injected: 20 ml and air carrier gas flow rate: 2.0 L/min.

Reagents

All reagents were of analytical grade and met the requirements for determination of mercury. Tin (II) chloride was used as a 10% solution in HCl for reduction of Hg^{2+} to Hg^0 . The solution was purified in the gas wash bottle for 10min with airflow of 2.0 L/min.

Operation of cold vapor system

Samples ready for determination of total, inorganic, or organic mercury were transferred to the gas wash bottle and SnCl_2 solution (10 mL) was added. Gas flowing from the bottom of the bottle transferred mercury (Hg^0) vapor through the measuring quartz

cell, mounted in the optical path of the apparatus. After signal recording the stream of gas was changed to cleaning mode and the system was ready for next measurement. The signal from standards was measured

by the addition method, after removal of mercury vapor from sample. Blank samples were prepared from distilled water and treated in the same way with natural samples [3, 12–13].

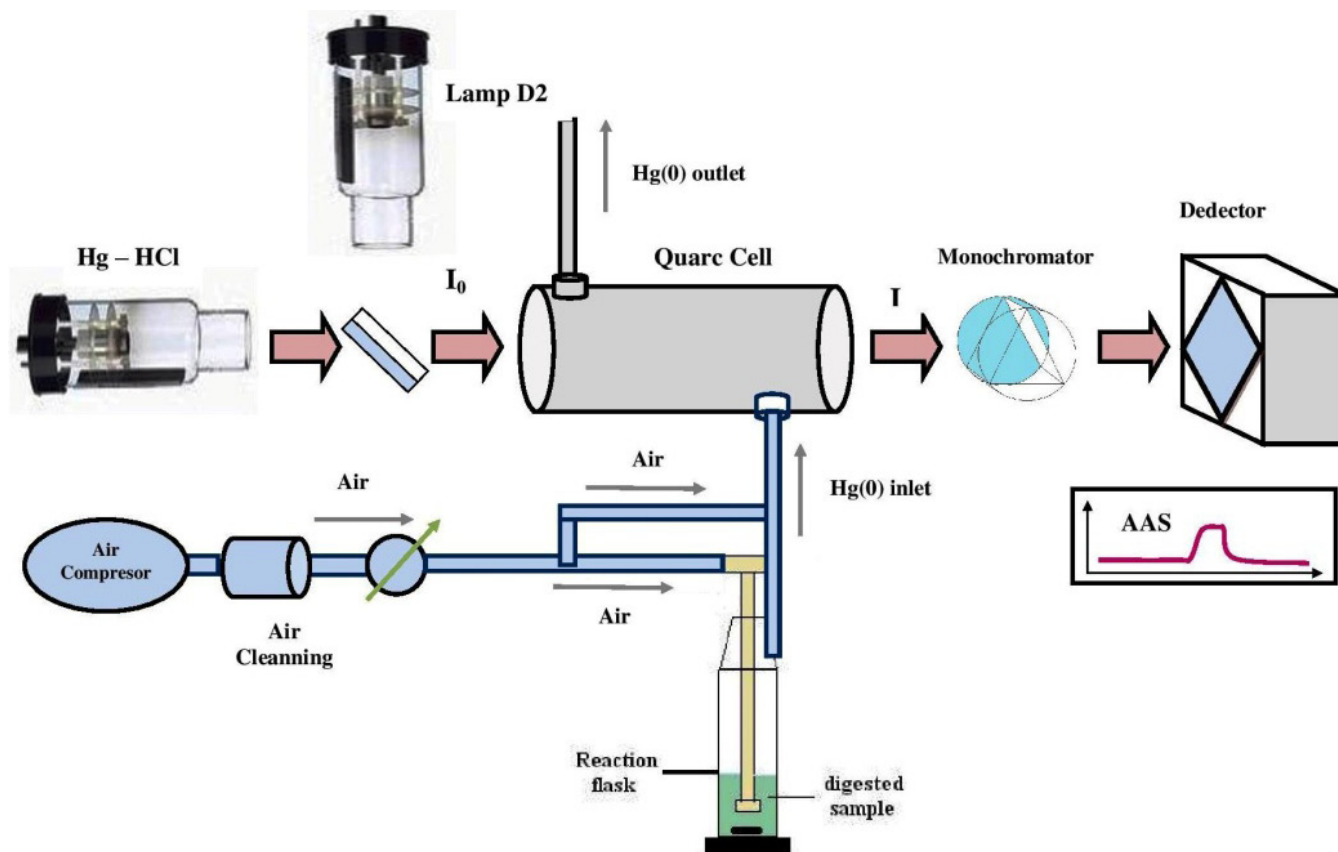


Figure 2. Schematic diagram of the system used for volatilization and atomization of mercury

Quality assurance of the data

Two reference certified materials (CRM) were analyzed at the same time with sediment samples of studied area, SDM/2-TM and IAEA 405 purchased from IAEA Monaco. It could be noticed that data obtained were in good agreement with certified values.

A reference certified materials (CRM), IAEA 086 and an inner standard prepared in our laboratory,

Table 1. – Hg content (mg/kg DW) in soil, ex-Plant of Soda-PVC Vlora

No. sample	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇	S ₈	S ₉	S ₁₀	S ₁₁	S ₁₂	S ₁₃
Hg [mg/kg] DW	0.029	18	0.023	0.148	7.667	55.6	7.286	16.7	450.7	1.279	2.543	0.464	0.170

S_i, i = 1, ..., 13 it shows the center of a circle which has radius of one meter, where some samples have been taken.

As clearly seen from Table 1, the concentration of mercury found in this area ranges from minimum value 0.023 mg/kg (DW) in maximum value 450.7 mg/kg (DW); with an average of about 43.12 mg/kg.

In S₉ point, we have a very high concentration of mercury (This point represents the maximum value), but in S₃ point, we have a lower concentration of mercury.

were analyzed at the same time with our samples of the studied area. It could be noticed that the data obtained were in good agreement with certified values.

Results and discussions

In Table 1. are presented concentrations of Hg (mg/kg DW), which were obtained by laboratory tests. Every S_i point represent the average of the soil samples, collected on a circle with a radius of one meter [6, 56–57].

Meanwhile is also noted that in the points S₂, S₆, S₈, the concentration of mercury is high, by exceeding the amount of about 10 mg/kg. Thus, about 30% of the samples have a mercury concentration higher than 10 mg/kg.

The results of the description of statistical analysis of mercury concentration, determined in soil samples are shown in Table 2.



Figure 3. The map of ex-Plant Soda-PVC, made by Google Earth

Table 2. – The results of statistically treated data

Statistical Parameters	Mean	Median	Standard Deviation	Sample Variance	CV%	Kurtosis	Skewness	Minimum	Maximum	Count
Values	43.12	2.54	123.41	15230.78	2.86	12.49	3.51	0.02	450.70	13.00

High variation exists in the concentrations of Hg data in soil samples under investigation. Coefficient of variation (CV%) is very high (286% > 75%). The coefficients of skewness and kurtosis are respectively higher than 0 and 3, indicating that the frequency distribution of Hg in the area under investigation are strongly positively skewed. The great variation, positively skewed distribution, and high kurtosis suggest that the Hg concentrations were still under the pollution level.

The highest concentration level as found in point S_9 , when Hg concentration goes more than 10mg/kg.

Actual Hg concentration in soil samples are lower than the concentration level before the remediation. If we compare the range of concentration before and after remediation, it is as is show in Table 3.

Table 3. – The concentration of Hg (mg/kg, DW) in different periods

	Hg (Mean)	Rang of Hg concentration
Before remediation	205.6	0.08–2472
Actual study	43.12	0.023–450.7

Beside the Hg concentration in actual study is low compare to the values before the remediation it is

still high in the area of the electrolysis building ($C=43.12$ mg/kg, DW), that is higher than 0.07–0.3 mg/kg, the “preliminary critical limits to prevent ecological effects” according UNEP Chemicals [7; 7].

Conclusions

The area of the former industrial complex of PVC Caustic represents the highest mercury pollution area. This pollution comes as a result of technological waste thrown in an uncontrolled manner.

During the years 2007–2008 was carried out the remediation of this area. Soils contaminated with mercury (>10mg/kg DW) are replaced with clean soil (unpolluted with mercury) and the whole surface will be planted with grass and trees. The measurements of the area, at a depth of 150cm include precisely these soils.

Although the area has been rehabilitated, by the results of the measurements performed, results an average concentration of 43.12 mg/kg DW.

Around 30% of the analyzed samples result in a concentration higher than 10 mg/kg, showing that the concentration of mercury in the area of former Soda PVC plant is still high, compared to the rates allowed by UNEP.

References:

1. Lazo P, Bushati S., Environmental situation of Vlora Bay after mercury pollution. – Tirana – 2008. Albania.
2. Kotorri P., Çomo A, Covering of the soils with mercury content is a choice or a solution of the problem of pollution in the former Soda PVC, Vlora.
3. Tsuguyoshi Suzuki, Mercury analysis manual, Ministry of the Environment, Japan. – March 2004.
4. Beqiraj A., Çullaj A., Kotorri P., High-contaminated soil with mercury in the bay of Vlora (Albania) and its possible remediation.
5. Çullaj A., Çelo V. and Babi D., Analytical investigation of heavy metals content in sediments of Albanian coast. Journal of Environmental and Ecology. – 2000.
6. Pruša J., Distribution of mercury in saturated and unsaturated zones at PVC-Soda site in Vlora and its vicinity. Exploration Geophysics, Remote Sensing and Environment, XIII. – 2006.
7. UNEP Chemicals: Global Mercury Assessment IOMC, Geneva, Switzerland, – December 2002.
8. UNEP/IAEA Determination of total mercury in marine sediments and suspended solids by cold vapor atomic absorption spectrophotometry. Reference Methods for Marine Pollution Studies – No. 26, UNEP – 1985.

DOI: <http://dx.doi.org/10.20534/EJTNS-16-4-60-62>

*Mandrov German Aleksandrovich,
Candidate of Chemistry, Federal Research Center
for Coal and Chemistry Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences, Russia
E-mail: mandrov.g@yandex.ru*

The electrochemical destructive oxidation of organic substances Demetrius kerogen shale

Abstract: The electrochemical destructive oxidation of organic substances Demetrius kerogen shale studied. It is shown that complex organic substance capable of stochastic nature under the influence of high-energy protons become physically and chemically independent individual compounds with low molecular weight and simple structure.

Keywords: combustible slate, kerogen, disruptive oxidation, electrosynthesis, gas chromatography-mass spectrometry analysis.

*Мандров Герман Александрович,
кандидат химических наук,
Федеральный Исследовательский Центр Угля и Углекислоты
Сибирского Отделения Российской Академии Наук, Россия
E-mail: mandrov.g@yandex.ru*

Электрохимическое деструктивное окисление органических субстанций керогена Дмитриевского горючего сланца

Аннотация: Изучено электрохимическое деструктивное окисление органических субстанций керогена Дмитриевского горючего сланца. Показано, что сложные органические субстанции стохастического характера способны под действием высокой энергии протонов превращаться в физически индивидуальные и химически независимые соединения с невысокой молекулярной массой и простым строением.

Ключевые слова: горючий сланец, кероген, деструктивное окисление, электросинтез, хромато-масс-спектрометрический анализ.

Разработка новых и усовершенствование известных технологий, способных обеспечивать при атмосферном давлении и невысоких температурах разложение любых органических веществ, привлекает внимание многих исследователей. С этой целью, в настоящем сообщении с помощью одного из методов химии высоких энергий [1], приведены результаты исследований по деструкции высокомолекулярных органических субстанций керогена Дмитриевского горючего сланца. Для деструктивного окисления органических субстанций керогена использовали в электродном процессе воздействие высокой энергии протонов, позволяющей проводить электрохимическую реакцию при невысокой температуре и атмосферном давлении.

Для проведения исследований использовали Дмитриевский горючий сланец (Кузбасс), имеющий следующие основные характеристики. Технический анализ, %: $W^a=1.5$; $A^d=72.1$; $V^{daf}=74.2$; Элементный состав, % на daf: $C=67.2$; $H=8.3$.

В настоящее время основное количество горючих сланцев перерабатывается методом пиролиза [2]. Как показано в обзоре, основная цель всех термических процессов заключается в получении товарной продукции в виде жидких сланцевых масел, газов полукоксования и твердых продуктов. Помимо термических превращений керогена горючих сланцев при повышенных температурах известны сообщения о низкотемпературной химической переработке керогена. В рамках этого направления кероген-70 подвергают щелочной обработке при умеренной температуре с продувкой воздуха в стандартных заводских автоклавах [3]. При этом получают щелочной экстракт, содержащий смесь одно- и двухосновных карбоновых кислот, а также важные биологически активные элементы. Хотя наибольшее число исследований проведено в области термических превращений керогена, также известны исследования по поиску низкотемпературных способов экстракции керогена из горючих сланцев с помощью органических растворителей. Так, в работе [4] изучали возможность экстрагирования органических субстанций керогена из карпатских менилитовых сланцев различными типами органических растворителей. Для этого проводили экстракцию при комнатной температуре путем настаивания в течение 24 часов образца горючего сланца с избытком растворителя при периодическом перемешивании раствора. Авторы установили, что выход экстракта связан с физико-химическими характеристиками органических растворителей, при

условии представления данных в виде количества экстракта, извлекаемого одним молем экстрагента. При этом экстрагирующую способность растворителей в первую очередь определяет их основность и полярность. В соответствии с известными литературными данными и для повышения эффективности растворения керогена Дмитриевского горючего сланца, в настоящем сообщении растворение керогена проводили в мельнице со стальными шарами при механическом истирании горючего сланца в растворе прекурсора при комнатной температуре до размера зерен менее 20 мкм. При подборе прекурсора было установлено, что растворимость керогена в значительной степени зависит от размеров зерен горючего сланца, количества прекурсора и времени его воздействия на горючий сланец. Чем тоньше был помол, тем больше керогена переходило в раствор. Полученный раствор субстанции керогена в прекурсор отделили фильтрацией. После того, как от материнской матрицы керогена отделили определенное количество субстанции керогена с переводом его в раствор, оставшаяся в составе горючего сланца частично деполимеризованная и, тем самым, химически активированная масса органической составляющей горючего сланца была подвергнута выщелачиванию с помощью 10%-го раствора гидроксида натрия нагреванием в течение 2-х часов при температуре 90 °С. По истечении времени нагрева щелочной раствор отделили фильтрацией от твердого негидролизующего остатка. Объединенные растворы органических субстанций керогена после экстракции прекурсором и выщелачивания были подвергнуты электрохимическому деструктивному окислению в электродном процессе с быстрым протонированием, что обеспечивало протекание реакции по неравновесному механизму без образования смолистых веществ.

Процесс электросинтеза вели в стеклянной кювете с водяной рубашкой и крышкой, в водно-этанольной слабощелочной среде в едином пространстве между катодом и анодом из платины. В крышку электролизера встроены обратный водяной холодильник, подводящие контакты к электродам, карман для термопары, электродвигатель с мешалкой — для периодического перемешивания раствора электролита. При увеличении рН среды более 7,5 раствор подкисляли уксусной кислотой. Электросинтез проводили при постоянной силе тока до тех пор, пока окраска раствора не начинала осветляться (по колориметрической шкале). По окончании электросинтеза растворы электролитов анали-

зировали с помощью хроматографа. Хроматограммы снимали на хроматографе «Agilent 6890N/5973 Inert» с капиллярной колонкой DB-5MS. Размеры колонки 30 м x 0,25 мм. Газ-носитель — гелий. Анализ проводили в температурно-программированном режиме: начальная температура колонки — 120 °С (1 мин); скорость нагрева 10 °С/мин; конечная температура — 280 °С (30 мин). Хроматограф оснащен масс-спектрометрическим детектором той же фирмы. Состав и время выхода основных хроматографических пиков (мин), полученных продуктов деструктивного окисления высокомолекулярных органических субстанций керогена был следующий:

- 4-Хлор-1-Бутанол (3.182);
- 2,4-Диоксипиридин (3.248);
- Этиловый эфир-2-Метилпропановой кислоты (3.473);
- Метилловый эфир-3-Гидроксипропановой кислоты (3.568);
- Метилловый эфир-3-Гидроксипентановой кислоты (3.639);
- Метилловый эфир-2-Метил-3-Оксобутановой кислоты (3.722);
- 1-(Гидроксиметил)-пропилацетат (4.562);
- Этиловый эфир-5-Оксогексановой кислоты (4.630);

Изопропиловый эфир гептановой кислоты (4.874);

- 1,4-Бутандиолдиацетат (5.069);
- 3-Амино-4-Метилпиколиновая кислота (5.129);
- 1-Бутоксид-1-Изобутоксидбутан (5.265);
- n*-Гексадекановая кислота (12.239);
- Этиловый эфир гексадекановой кислоты (12.607);
- Дибутиловый эфир себадиновой кислоты (14.554).

Таким образом, в процессе электросинтеза установлено, что высокомолекулярные субстанции керогена Дмитриевского горючего сланца под действием высокой энергии протонов в электрохимическом процессе с быстрым протонированием способны подвергаться при невысокой температуре и атмосферном давлении деструктивному окислению с образованием физически индивидуальных и химически независимых соединений с невысокой молекулярной массой и простым строением. Полученные кислородсодержащие продукты наряду с возобновляемым растительным сырьем [5] могут также найти своё применение в области биотоплива и биоэнергетики как самостоятельно, так и в сочетании с другими добавками, при промышленном распространении способов замены нефтяного топливного сырья.

Список литературы:

1. Мандров Г. А. Низкотемпературное деструктивное окисление высокомолекулярных буроугольных субстанций в электродном процессе с быстрым протонированием. // Химия высоких энергий. – 2015. – Т. 49. – № 5. – С. 423–424.
2. Зюба О. А., Глуценко О. Н. Обзор современных термических методов переработки горючих сланцев и экологические аспекты их применения. // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2012. – Т. 7. – № 4. – С. 1–10.
3. Юдович Я. Э. Горючие сланцы Республики КОМИ. Проблемы освоения. // Сыктывкар. Издательство Геопринт. – 2013. 90 с.
4. Брык Д. В., Макитра Р. Г., Пальчикова Е. Я. Экстракция карпатских менилитовых сланцев органическими растворителями. // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79. – № 7. – С. 1106–1109.
5. Мандров Г. А. Низкотемпературное деструктивное окисление высокомолекулярных субстанций древесины сосны в электродном процессе с быстрым протонированием. // European Journal of Analytical and Applied Chemistry. – 2016. – № 1. – С. 32–34.

DOI: <http://dx.doi.org/10.20534/EJTNS-16-4-63-65>

*Korneeva Lyubov Alexandrovna,
National Research University "MPEI",
Senior Lecturer, Chemistry
and Electric-Chemical Energetic Division,
E-mail: korneevala@bk.ru*

*Myasnikova Nadezhda Victorovna,
National Research University "MPEI",
PhD in Chemistry, associate professor,
Chemistry and Electric-Chemical Energetic Division,
E-mail: nadezhdavm@rambler.ru*

Competence-based assessment tool of "Environmental Chemistry" discipline

Abstract: The formation of professional competence in the study of «Environmental Chemistry» discipline were investigated. The competence-oriented funds to assess practice-oriented focus of knowledge and trained technicians for research activities were developed.

Keywords: assessment tools, competence, Environmental Chemistry, energetic.

*Корнеева Любовь Александровна,
Национальный исследовательский университет «МЭИ»,
старший преподаватель кафедры Химии
и электрохимической энергетики
E-mail: korneevala@bk.ru*

*Мясникова Надежда Викторовна,
Национальный исследовательский университет «МЭИ»,
канд. химических наук, доцент кафедры Химии
и электрохимической энергетики
E-mail: nadezhdavm@rambler.ru*

Компетентностно-ориентированные оценочные средства дисциплины «Химия окружающей среды»

Аннотация: Исследовано формирование профессиональной компетенций при изучении дисциплины «Химия окружающей среды». Разработаны компетентностно-ориентированные средства, позволяющие оценить практико-ориентированную направленность знаний и подготовленность технического специалиста к научно-исследовательской деятельности.

Ключевые слова: оценочные средства, компетенция, Химия окружающей среды, энергетика.

Значение энергетики для современной цивилизации велико. Она определяет как развитие промышленного потенциала страны, ее экономики, так и повышение качества жизни, и является одной из самых наукоемких и технически оснащенных отраслей. Однако энергетика относится к основным антропогенным источникам загрязнения биосферы. И для обеспечения устойчивого развития особое внимание должно уделяться подготовке квалифицированных

кадров, востребованных на рынке труда, и способных решать не только технические задачи, но и проблемы окружающей среды.

Ориентация учреждения высшего образования на рынок труда формализуется в виде критериев практической пригодности специалиста — компетенций, которые определяются совокупностью знаний, умений, навыков и опыта, необходимых для эффективной деятельности в профессиональной области. Изучение

«Химии окружающей среды» при подготовке бакалавров по профилю «Автономные энергетические системы» дает студентам представление о вредном антропогенном воздействии на эволюционно сложившиеся равновесия в окружающей природной среде, о взаимосвязи изученных химических реакций с процессами в биосфере, раскрывает возможности химии в решении экологических проблем общества. У них формируется естественно-научное мышление, определяющее приоритет сохранения окружающей среды, и профессиональные компетенции, которые характеризуют конкурентоспособность выпускника. [1, С. 422–442; 2, С. 5]. Овладение компетенциями в процессе обучения оценивается компетентностно-ориентированными средствами текущего контроля успеваемости и промежуточной аттестации.

Ранее [3; 4] нами были обсуждены оценочные средства по дисциплине «Химия» для студентов направлений подготовки Приборостроение и Управление в технических системах (уровень бакалавриата).

Целью настоящей работы является разработка оценочных средств, позволяющих контролировать успеваемость, диагностировать результаты освоения дисциплины «Химия окружающей среды» и оценивать формирование профессиональных компетенций у бакалавров, получающих образование по направлению подготовки Теплоэнергетика и теплотехника.

При реализации программы бакалавриата и подготовке выпускников к научно-исследовательской деятельности изучение курса «Химии окружающей среды» (5 семестр обучения) проводится с применением дистанционных образовательных технологий. Использование информационных, компьютерных и сетевых технологий позволяет проводить поиск информации из различных источников и баз данных, вырабатывать навыки ее обработки и в соответствии с требованиями Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования (ФГОС ВО) по направлению подготовки 13.03.01 Теплоэнергетика и теплотехника (бакалавриат) быть готовым к сбору материала для научных публикаций, обзоров и составлению отчетов по теме проводимых исследований [5, С. 5].

В процессе освоения программы бакалавриата у студента формируются общекультурные (ОК), общепрофессиональные (ОПК) и профессиональные компетенции (ПК) [5, С. 6–8]. Освоение дисциплины «Химия окружающей среды» способствует формированию способности обеспечивать соблюдение экологической безопасности на производстве и пла-

нировать экозащитные мероприятия и мероприятия по энерго- и ресурсосбережению на производстве (ПК-9).

Формирование компетенции ПК-9 происходит на всех этапах изучения дисциплины и контролируется тестированием (оценка знаний) и контрольными работами (оценка умений) по основным разделам курса. Оценка владения навыками и опытом, используя справочную литературу, осуществляется при защите расчетного задания и при промежуточной аттестации в форме зачета с оценкой.

Текущий контроль успеваемости, проводимый в течение семестра, позволяет диагностировать уровень освоения дисциплины, степень сформированности профессиональной компетенции и дает информацию об эффективности обучения. Тестирование, как количественный метод формирования компетенции, позволяет проверить знание фактов. Каждый тест составлен из 7 вопросов различной формы: закрытой (один из многих, многие из многих, да/нет), на установление соответствия, последовательности и открытой формы, в которых не предусмотрены варианты ответов (на дополнение, развернутый ответ).

Разработано 6 тестов:

1. «Термины и определения химии окружающей среды» — контролируется знание основных понятий химии окружающей среды и фундаментальных законов эволюции Вселенной.

2. «Химический состав и строение атмосферы» — знание факторов, определяющих устойчивость атмосферы, ее состава, строения и температурный профиль.

3. «Фотохимические процессы в атмосфере» — знание характеристик солнечного излучения и особенностей фотохимических реакций в верхних и нижних слоях атмосферы.

4. «Озоновый слой стратосферы» — знание механизмов образования и гибели атмосферного озона, его значения.

5. «Трансформация соединений серы и азота в гидросфере» — знание процессов превращения веществ в природных водах.

6. «Пределы стабильности воды» — знание условий самоочищения в гидросфере — основе жизнедеятельности населения и существования флоры и фауны.

Нельзя отрицать вероятностный характер тестирования, но, по нашему мнению, оно обладает достоверностью, объективностью и позволяет контролировать освоение студентом знаний, ориентируясь

на сложность тестового задания и уровень подготовленности тестируемого.

На каждое умение по разделам дисциплины предлагается контрольная работа, содержащая задачи, которые выполняются по типовым методикам (базовый уровень), и нестандартные индивидуальные задачи (продвинутый уровень). По разделу дисциплины «Атмосфера» предлагается контрольная работа № 1 «Накопление и трансформация примесей в тропосфере», по разделу «Гидросфера» — № 2 «Процессы и равновесия в природных водах». Оценка первой контрольной работы определяет умение составлять уравнения химических реакций и рассчитывать вредные примеси в тропосфере, осуществлять выбор методов очистки выбросов, второй контрольной работы — умение рассчитывать и анализировать ионнообменные и окислительно-восстановительные процессы в природных водоемах.

Владение опытом или навыками оценивается на завершающем этапе освоения дисциплины. Зачет проводится в письменном виде. Зачетные билеты содержат теоретические вопросы и расчетные задачи. Приводим пример зачетного билета:

1. Причины деградации природной среды, особенности проявления производственно-хозяйственной деятельности.

2. Определите среднее время пребывания паров воды в атмосфере, если в атмосфере находится $12\,900\text{ км}^3$ воды, а на поверхность суши и океана выпадает в виде атмосферных осадков в среднем 577.10^{12} м^3 воды в год.

3. Один из вредных компонентов двигателя внутреннего сгорания — оксид углерода. Его можно окислить по реакции: $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$. Если в си-

стеме установится равновесие, какие внешние воздействия будут способствовать протеканию этой реакции? В какой области температур возможен этот процесс?

4. Рассчитайте количество электричества, которое необходимо для электроосаждения свинца из 100 м^3 сточных вод, содержащих $0,03\text{ г/л Pb}^{2+}$ при выходе по току 80%.

Заключение

Формирование профессиональной компетенции ПК-9 при изучении дисциплины «Химия окружающей среды» характеризуются способностью к анализу состояния окружающей среды, умением пропагандировать рациональное природопользование, обеспечивающее возможность саморегуляции в экосистеме, сохранение, воспроизводство и разумное развитие биосферы и готовностью к принятию решений по обеспечению экологической безопасности с минимальным расходом веществ и энергии. Выпускник, освоивший программу академического бакалавриата, и овладевший профессиональными компетенциями будет готов выполнять экспериментальные научно-исследовательские работы и решать другие практические задачи в рамках своей производственной деятельности, обеспечивая при этом устойчивое развитие биосферы «в интересах нынешних и будущих поколений». Обладая солидным теоретическим фундаментом знаний, он в то же время будет владеть практическими навыками, станет востребованным на рынке труда и сможет построить профессиональную карьеру. На наш взгляд, в этом заключается смысл переориентирования учебной программы дисциплины «Химия окружающей среды» на соответствие требованиям работодателей.

Список литературы:

1. Коровин Н. В. Общая химия. – М.: Изд. центр «Академия», – 2014. – 496 с.
2. Общая химия. Теория и задачи: учебное пособие под ред. Н. В. Коровина и Н. В. Кулешова. СПб.: Лань, – 2014. – 496 с.
3. Корнеева Л. А., Мясникова Н. В. Формирование профессиональных компетенций студентов при изучении дисциплины «Химия» // Международный научный журнал "Novation". Варна: – 2016. – № 4–2. – С. 38–42.
4. Корнеева Л. А., Мясникова Н. В. Компетентностный подход к изучению дисциплины Химия в учреждении высшего образования // Сборник «Современные научные исследования: актуальные теории и концепции». – М.: Издательство «Олимп», – 2016. – С. 362–367.
5. Федеральный государственный образовательный стандарт высшего образования. Уровень высшего образования бакалавриат. Направление подготовки 13.03.01 Теплоэнергетика и теплотехника. Утв. 01.10.2015. № 1081.

Hobosyan Nina Garnikovna,
Armenian State Pedagogical University,
PhD, Associate Professor,
the Faculty of Biology, Chemistry and Geography
E-mail: ninahobosyan@mail.ru

Mercuration of propargyl ethers with OH-acids

Abstract: The interaction of propargyl ethers with OH-acids with sodium salts of methanol and 2-aminoethanol in the presence of mercury (II) acetate in dioxane has been investigated. It has been established the possibility of obtaining of products of direct O-alkylation and hydration.

Keywords: OH-acids, mercuration, demercuration, propargyl ethers, sodium borohydride.

Обосян Нина Гарниковна,
Армянский государственный педагогический университет
им Х. Абовяна, к. х. н., доцент,
факультет биологии, химии и географии
E-mail: ninahobosyan@mail.ru

Меркурирование пропаргиловых эфиров OH-кислотами

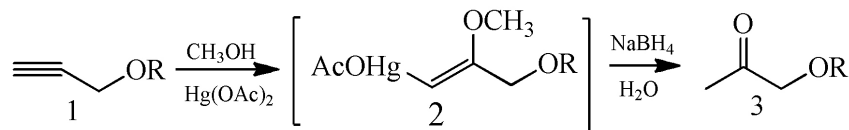
Аннотация: Исследовано взаимодействие пропаргиловых эфиров с натриевыми солями метанола и коламина при электрофильном содействии ацетата (II) ртути в диоксане. Показана возможность получения продуктов прямого O-алкилирования и гидратации.

Ключевые слова: OH-кислоты, меркурирование, демеркурирование, пропаргиловые эфиры, боргидрида натрия.

Ранее была исследована функционализация терминальных ацетиленовых производных различными C, N, O-нуклеофилами в присутствии ацетата (II) ртути и обоснована возможность образования аддуктов гидратации, алкилирования по замещенному углеродному атому тройной связи, последующих прототропий и внутримолекулярной циклизации [1, 904]. Было показано, что ацетилацетон и ацетоуксусный эфир легко алкилируются диэтилпропиниламином и пропинилморфолином в присутствии ацетата ртути, приводя к 1,3- и 1,5-дикето-кетое-

нольным производным, получающимся как в результате непосредственного винилирования, так и последующей прототропной изомеризацией [2, 746-749; 3, 1800-1804].

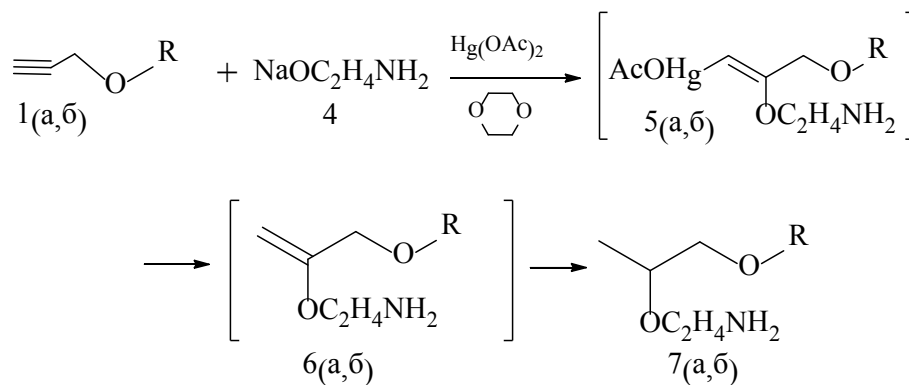
В данной работе нами исследовано поведение метанола и натриевой соли коламина во взаимодействии с замещенными пропаргиловыми эфирами в присутствии ацетата (II) ртути. Так, при взаимодействии алкил-пропаргиловых эфиров **1 (а, б)** и 2-(проп-2-инилокси)этилацетата (**1 в**) с метанолом в диоксане были выделены оксоэфиры **3 (а, б, в)**:



Где а) R=C₂H₅, б) R=C₄H₉, в) R=C₂H₄OAc

По всей вероятности, восстановлением промежуточных соединений **2 (а, б)** получают продукты гидратации тройной связи – 1-этокси- и 1-бутокси пропан-2-оны (**3а, б**). Следует отметить отсутствие продукта гидратации при проведении реакции без метанола. Аналогичные результаты получаются и при введении в реакцию метоксимеркурирования

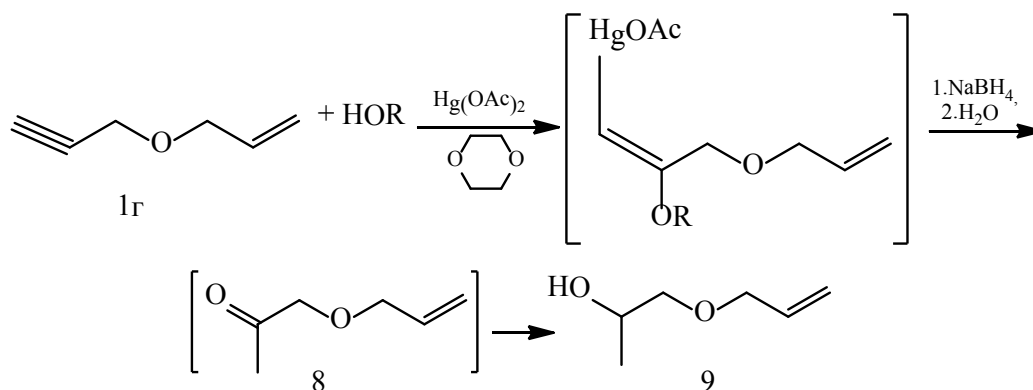
2-(проп-2-инилокси)этилацетата (**3в**). Все попытки вовлечения в вышеприведенную реакцию 2-аминоэтанола-коламина были безрезультатными. Однако при применении в качестве нуклеофила натриевой соли коламина (**4**) получают продукты O-алкилирования алкилпропаргиловых эфиров с последующим восстановлением – 2-(1-алкоксипропан-2-илокси) этанамины (**7**).



Где а) $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, б) $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$

При взаимодействии метанола и натриевой соли коламина с аллилпропаргильовым эфиром **1г** образуется полифункциональный спирт **9**. Это объясняет

ся легкостью восстановления активированной карбонильной группы промежуточных несопряженных карбонильных соединений **8** в соответствующий полифункциональный спирт **9**.



Где $\text{R}=\text{CH}_3$ или $\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР¹ Н регистрировали на спектрометре Varian Mercury-300 VX с резонансной частотой 300.077 и 75.462 МГц соответственно. Химические сдвиги приведены для раствора $\text{DMSO-d}_6/\text{CCl}_4$:1/3 относительно внутреннего ТМС при 303 К. Отнесение сигналов сделано на основании данных 2 Д спектров DEPT и HMQC. Значения J приведены в Гц. За ходом реакции следили по ТСХ на пластинках "Silufol UV-254", проявители — KMnO_4 и пары йода. ГЖХ анализ проведен на приборе "ЛХМ-80 МД" (модель 3), на колонке длиной 1.5 м, заполненной инертном AW-NMDC, пропитанным 10% carboxax-20M, скорость газа-носителя — 40 мл/мин, температура детектора — 200 °С, испарителя — 250 °С.

Общая методика взаимодействия пропаргильовых эфиров с метанолом. 8 г (0.025 моля) ацетата ртути растворяли в метаноле и по каплям прибавляли 0.025 моль соответствующего пропаргильового соединения и 3 дня выдерживали в темноте при 25 °С. К полученной реакционной смеси прибавляли 1.0 г боргидрида натрия, перемешивали 2ч, прибав-

ляли 50 мл воды и трижды экстрагировали эфиром по 25 мл, эфирные вытяжки сушили сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме. Выделили:

а) 1 г (48%) 1-этоксипропан-2-она **3 а** с т.кип. 40 °С (100 мм.рт.ст). Спектр ЯМР¹ Н, δ , м. д., Гц: 1,11 тр (3Н, CH_2CH_3 , $J=6.8$), 2,02 с (3 Н, CH_3CO) 3.52–3.55 кв (2Н, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.8$), 4.59 с (2Н, OCCCH_2O).

б) 1.82 г (56%) 1-бутоксипропан-2-она **3 б** с т. кип. 64 °С (100 мм.рт.ст). Спектр ЯМР¹ Н, δ , м. д., Гц: 1,11 тр (3Н, CH_2CH_3 , $J=6.8$), 1.32–1.37 м (2Н, CH_2CH_3), 1.4–1.46 м (2Н, CH_2CH_2), 2,02 с (3 Н, CH_3CO) 3.52–3.55 кв (2Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.8$), 4.59 с (2Н, OCCCH_2O).

в) 1.76 г (44%) 2- (2-оксопропокси)этил ацетата **3 в** с т.кип. 68 °С (70 мм.рт.ст). Спектр ЯМР¹ Н, δ , м. д., Гц: 2,13 с (3 Н, CH_3CO), 2,25 с (3 Н, COOCH_3), 3.65 тр (2Н, CH_2O , $J=6.8$), 4.35 т (2Н, CH_2O , $J=6.8$), 4.59 с (2Н, $\text{CH}_3\text{OCCCH}_2\text{O}$).

Общая методика взаимодействия пропаргильовых эфиров с коламинаом. 8 г (0.025 моля) ацетата ртути растворяли в ДМСО поочередно прибавляли 0.05 моль соответствующего пропаргильового

соединения (1 а, б) и 0.05 моль натриевой соли коламина в абсолютном этаноле. Реакционную смесь перемешивали 8 ч при 25 °С, прибавляли 1.0 г боргидрида натрия, перемешивали 2ч, прибавляли 50 мл воды и трижды экстрагировали эфиром по 25 мл, эфирные вытяжки сушили сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме. Выделили:

а) 3.97 г (54%) 2- (1-этоксипропан-2-илокси) 7 а с т.кип. 87 °С (6 мм рт ст). **Спектр ЯМР¹ Н, δ, м. д., Гц:** 1,11 тр (3Н, CH₂CH₃, J=6.4), 1.25 м (3Н, CHCH₃), 2.01 уш. (2 Н, CH₂NH₂), 2.85 м (2Н, CH₂NH₂), 3.35–3.45 м (3Н, СН, ОСН₂), 3.6–3.66 м (4Н, CH₂O).

б) 3.15 г (45%) 2- (1-бутоксипропан-2-илокси) этанамин 7 б с т.кип. 112 °С (3 мм рт ст). **Спектр ЯМР¹ Н, δ, м. д., Гц:** 0.96 тр (3Н, CH₂CH₃, J=6.4), 1.25 м (3Н, CHCH₃), 1.32–1.37 м (2Н, CH₂CH₃), 1.4–1.46 м (2Н, CH₂CH₂), 2.01 уш. с. (2 Н, CH₂NH₂), 2.85 м (2Н, CH₂NH₂), 3.35–3.45 м (3Н, СН, ОСН₂), 3.6–3.66 м (4Н, CH₂O):

Общая методика взаимодействия аллилпропаргилового эфира с натриевыми солями ОН-кислот. 8 г (0.025 моля) ацетата ртути растворяли

в ДМСО поочередно прибавляли 0.05 моль соответствующего аллилпропаргилового эфира (1 г) и 0.05 моль соответствующей натриевой соли ОН-кислоты в ДМСО. Реакционную смесь перемешивали 12 ч при 25 °С, прибавляли 1.0 г боргидрида натрия, перемешивали 2ч, прибавляли 50 мл воды и трижды экстрагировали эфиром по 25 мл, эфирные вытяжки сушили сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме. Выделили:

а) в случае натриевой соли коламина – 3.0 г (52%) 1-аллилоксипропан-2-ола 9.

б) в случае натриевой соли метанола – 2.7 г (46%) 1-аллилоксипропан-2-ола 9.

в) 0.68 г (51%) 1-аллилоксипропан-2-ола 9 с т. кип 65 °С (25 мм. рт. ст.), n²⁰_D 1,4842, R_f 0,62. **Спектр ЯМР¹ Н, δ, м. д., Гц** (по показаниям "Varian Mercury-300 VX"): 1.14 (д, 3 Н, CH₃, J=6.4), 2.02 (с, 1 Н, ОН), 3.22 (дд, 1 Н, CH₂CH₂, ²J=9.3, ³J=8.0), 3.41 (дд, 1 Н, CH₂CH₂, ²J=9.3, ³J=3.1), 3.94 (м, 1 Н, СН), 4.01 (ддд, 2 Н, CH₂AlI, ²J=5.6, ⁴J=1.6, ⁴J=1.3), 5.18 (ддт, 1 Н, CH₂, ³J=10.4, ²J=1.6, ⁴J=1.3), 5.26 (дк, 1 Н, CH₂, ³J=17.2, ²J=⁴J=1.6, CH₂), 5.89 (ддт, 1 Н, CH, ³J=17.2, ³J=10.4, ³J=5.6).

Список литературы:

1. Баданян Ш. О., Чобанян Ж. А., Тиракян М. Р., Даниелян А. О. // ХГС. 1998. Т. 34. N7. DOI:10.1007/BF02251682.
2. Обосян Н. Г., Балян К. В., Нерсисян Р. С., Саргсян А. Б., Чобанян Ж. А. // ЖОХ, 2016. Т. 86, вып. 5. DOI:10.1134/S1070363216050042.
3. Балян К. В., Генджоян Л. М., Акопян В. В., Обосян Н. Г., Чобанян Ж. А. // ЖОХ, 2014. Т. 84, вып. 11. DOI:10.1134/S1070363214110097.

DOI: <http://dx.doi.org/10.20534/EJTNS-16-4-68-71>

*Tarchigina Nellie Fedorovna,
Moscow polytechnic university,
candidate of technical sciences, docent,
E-mail: nailya5050@mail.ru*

*Karabaev Grigory Vladimirovich
Institute of Mineralogy, Geochemistry and
Crystal Chemistry of Rare Elements*

*Shaymurzina Camilla Igorevna,
National Research University Higher School of Economics, student*

The development of methods of analysis for the evaluation of chemical soil contamination

Abstract: The soil as part of the surrounding ecosystem can be contaminated by chemical elements (Hg, Pb, Cd, Zn, As, Sb, Cr, Ni, Mn, Cu, V) because of human and industry activity. It can cause serious

complications for human health. In order to maintain safe environmental conditions it is necessary to identify the contaminated soil and apply different methods of recultivation and land readjustment based on methods of analysis of contaminants information.

Keywords: soil, chemical contamination, methods of analysis, X-ray fluorescence method.

*Тарчигина Нелли Федоровна,
Московский политехнический университет,
кандидат технических наук, доцент,
E-почта: nailya5050@mail.ru
Карабаев Григорий Владимирович,
Институт минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов
Шаймурзина Камилла Игоревна,
Национальный исследовательский университет
«Высшая школа экономики», студент*

Разработка методики анализа для оценки химического загрязнения почв

Аннотация: Почва как часть окружающей нас экосистемы может быть заражена химическими элементами (Hg, Pb, Cd, Zn, As, Sb, Cr, Ni, Mn, Cu, V) в результате деятельности человека, промышленных предприятий. Это может вызвать серьезные осложнения для здоровья человека. В целях сохранения благополучной экологической обстановки, необходимо выявлять зараженные почвы и на основе методики анализа данных загрязнителей применять различные методы ее рекультивации или санации земель.

Ключевые слова: почва, химические загрязнения, методика анализа, рентгенофлуоресцентный метод.

Охрана почв от загрязнений является важной задачей человека, так как любые вредные соединения, находящиеся в почве, рано или поздно попадают в организм человека. Почва, как и всякое пористое тело, способна механически задерживать мелкие твердые частицы, взвешенные в фильтрующейся через неё воде. Химическое загрязнение городских почв подразделяется на загрязнение токсичными химическими элементами и нефтепродуктами и на загрязнение легкорастворимыми солями — засоление почв. Для оценки химического загрязнения почв наиболее распространенным комплексным геохимическим показателем является суммарный показатель загрязнения — Z_c . Очаги техногенного загрязнения, как правило, представляют собой избыточную концентрацию в почвах не одного, а всего комплекса определяемых химических элементов.

Для определения загрязнений почвы химическими элементами возникла необходимость разработки методики анализа для проведения экологического мониторинга почв рентгенофлуоресцентным методом с применением прибора Axios фирмы Panalytical. Регулируя параметры прибора можно анализировать

от малых концентраций до ста процентов вещества в пробе. Такие возможности позволяют анализировать широкий круг образцов: почвы, металлы и сплавы, руды, минералы, строительные материалы, растительность и др. Axios Advanced — последовательный спектрометр с одним гониометрическим измерительным каналом, работающим в полном диапазоне измерений.

Разработка количественной методики анализа поэтапный процесс, и включает в себя несколько стадий: постановка аналитической задачи, сбор информации об анализируемых образцах, калибрование, анализ стандартов и статистическая обработка полученных результатов. Для каждого метода анализа есть свой круг таких факторов, выявление их и учет при разработке важная и неотъемлемая работа. Применительно к рентгенофлуоресцентному методу на данном приборе для разработки методики анализа почв, необходимо установить какой состав имеют (основа и примесные элементы) данные пробы. Для такой оценки неизвестных проб приборный комплекс позволяет проводить качественный анализ. Из партии отбирают несколько проб и проводят качественный анализ.

В результате получают спектры флуоресцентного излучения этих проб. Такие спектры сравнивают между собой и выявляют общие закономерности — примерное количественное содержание элементов в этих пробах, возможное влияние элементов (на анализируемые). После завершения настройки аппликации производят измерение стандартов (проб с аттестованными содержаниями элементов). Следующий этап это редактирование градуировочных графиков — выбор учета фона, исключение измерений, изменение корректировок.

Для того чтобы судить о возможности использования того или иного метода для анализа определенного вида исследуемого материала, необходимо знать его характеристики, в общем случае зависящие от природы анализируемого материала и от содержания в нем определяемого компонента. Таким образом, применимость метода можно рассматривать только по отношению к некоторой области содержания компонента и определенному виду материала.

Характеристики метода анализа получают путем измерения эталонов и статистической обработкой полученных результатов. Для оценки пригодности использования методики в лаборатории проводят статистическую оценку результатов анализа эталонов. Оценка погрешности результатов анализа с помощью одного стандартного образца допустима, если состав соответствует валовому составу анализируемых объ-

ектов, а содержание в нем аттестованных компонентов отличается от определяемых в объекте не более чем в 2,5 раза. Для оценки методики может быть использован стандартный образец предприятия и несколько эталонов по всему диапазону определяемых содержаний. Для выполнения оценки — рассчитываем величину СКО (среднеквадратичного отклонения) для каждого интервала содержаний и определяемого компонента, которая характеризует погрешности результатов анализа. Расчет СКО относительной погрешности проводим следующим образом. По формуле рассчитываем СКО (погрешность определения)

$$\tilde{\sigma}_{\Sigma} = \sqrt{\frac{\sum_{j=0}^n (c_j - c_0)^2}{(n-1)}},$$

где n — количество измерений участвующих в расчете, C_0 — аттестованное содержание элемента в эталоне, C_j — измеренное содержание элемента в эталоне.

Полученное, значение погрешности определения подставляем в формулу для определения СКО относительной погрешности

$$\tilde{\sigma}_{\varepsilon,r} = \frac{\tilde{\sigma}_{\Sigma} \cdot 100\%}{c_{cp}}$$

Производим такие расчеты для каждого элемента и каждого диапазона концентраций и сопоставляем полученные значения СКО% с допустимыми значениями (табл. 1).

Таблица 1. – Сводная таблица результатов расчета СКО и сравнения с допустимыми значениями СКО для анализа по 3 категории точности

Элемент	Диапазон концентраций, %	СКО, %	
		рассчитанное	допустимое
1	2	3	4
As	0,00050–0,00099	21	30
	0,0010–0,0019	16	30
	0,0020–0,0049	12	30
V	0,0050–0,0099	20	30
	0,010–0,019	10	25
	0,020–0,049	7	21
Cr	0,0050–0,0099	16	18
	0,010–0,019	5	14
	0,020–0,049	8	11
Mn	0,020–0,049	13	21
	0,050–0,099	10	17
	0,10–0,19	4,5	11
	0,20–0,49	5	8,0
Ni	0,50–0,99	8	5,4
	0,0020–0,0049	21,5	30
	0,0050–0,0099	10	25
	0,010–0,019	11	23

1	2	3	4
	0,020–0,049	15	20
Cu	0,0020–0,0049	17	30
	0,0050–0,0099	18	30
	0,010–0,019	12	30
	0,020–0,049	13	25
Zn	0,0050–0,0099	16,5	27
	0,010–0,019	18	25
	0,020–0,049	7	21
Pb	0,0020–0,0049	20	30
	0,0050–0,0099	20	30
	0,010–0,019	12	25
	0,020–0,049	13	21

Расчет СКО проводим для диапазонов концентраций, в которые входят крайние значения концентраций элементов в почвах: фоновое содержание, ПДК и содержания соответствующие уровням загрязнения.

В результате исследований проведены расчеты, на основании которых можно сделать выводы о применимости, разработанной методики. Из приведенных данных видно, что большая часть элементов, для которых проводили разработку методики, имеет достаточную точность определения по 3 категории количественного анализа. Для этих элементов можно проводить количественный анализ в указанных пределах концентраций. Данные диапазоны концентраций позволяют проводить экологические исследования на загрязняющие элементы, в них укладываются концентрации фоновых содержаний, предельно допу-

стимых концентраций и уровней загрязнения. Для некоторых концентрационных пределов, в результате исследования, были получены не удовлетворительные данные СКО — для Мп в интервале концентраций 0,50–0,99 рассчитанное значение СКО значительно превысило допустимое. Такая ситуация не позволяет проводить анализ Мп в указанном диапазоне концентраций по 3 категории точности количественный анализ. Но данное значение СКО 8% укладывается в допустимое значение СКО 10,8% и позволяет проводить анализ по 4 категории точности количественный анализ. Такое условие удовлетворяет заказчика и дает ему возможность проводить оценку уровня загрязнения ориентировочно, тем более, что такие содержания марганца практически не встречаются даже в загрязненных почвах.

Список литературы:

1. Большаков В. И., Борисочкина Т. И., Прокофьева Т. В., Самаев С. Б. и др. Методические рекомендации по определению степени загрязнения городских почв и проведению инвентаризации территорий, требующих рекультивации. – М.: ИМГРЭ, – 2004, – 48 с.
2. Ширкин Л. А. Рентгенофлуоресцентный анализ объектов окружающей среды: учебное пособие. Владимир: Изд-во Владим. гос. ун-та, – 2009, – 65 с.

DOI: <http://dx.doi.org/10.20534/EJTNS-16-4-72-71>

*Hovakimyan Svetlana Ashotovna,
Armenian State Pedagogical University,
PhD, Associate Professor,
The Head Of The Educational Process
Of The Department Of Management,
E-mail: svetachem@gmail.com*

*Hobosyan Nina Garnikovna,
Armenian State Pedagogical University,
PhD, Associate Professor,
the Faculty of Biology, Chemistry and Geography
E-mail: ninahobosyan@mail.ru*

*Hovsepyan Varduhi Surenowna,
Armenian State Pedagogical University,
PhD, Associate Professor,
the Faculty of Biology, Chemistry and Geography
E-mail: varduhi.hovsepyan.sargsyan@gmail.com*

*Babakhanyan Ashot Vardgesovich,
Armenian State Pedagogical University,
PhD, professor,
the Faculty of Biology, Chemistry and Geography
E-mail: B.ashot@mail.ru*

About interaction of amines with propargyl ethers in the presence of mercury acetate (II)

Abstract: Synthesis of amino ethers under the interaction of propargyl ethers with N- nucleophiles in the presence of mercury acetate has been realized. Optimum conditions of the reaction have been revealed.

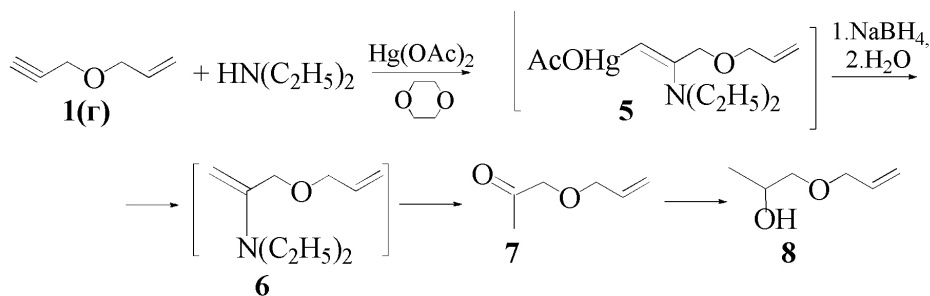
Keywords: N-nucleophiles, mercuriointermediates, mercuration, demercuration, propargyl ethers.

*Овакимян Светлана Ашотовна,
Армянский государственный педагогический
университет им Х. Абовяна, к. х. н., доцент,
руководитель департамента по управлению
образовательного процесса
E-mail: svetachem@gmail.com*

*Обосян Нина Гарниковна,
Армянский государственный педагогический
университет им Х. Абовяна, к. х. н., доцент,
факультет биологии, химии и географии
E-mail: ninahobosyan@mail.ru*

*Овсепян Вардуи Суреновна,
Армянский государственный педагогический
университет им Х. Абовяна, к. х. н., доцент,
факультет биологии, химии и географии,
E-mail: varduhi.hovsepyan.sargsyan@gmail.com*

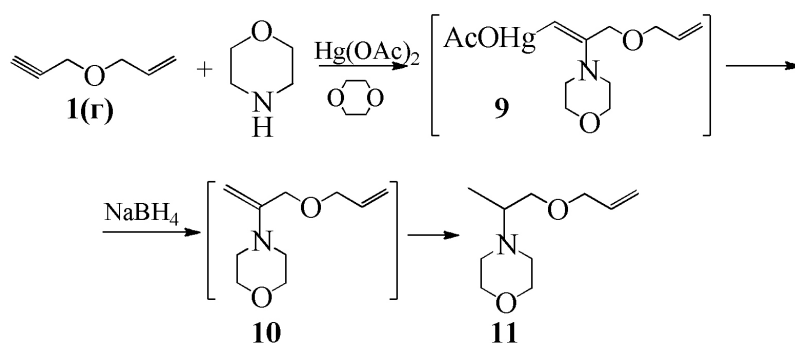
нейшей трансформацией енаминного промежуточного соединения получается 1-аллилпропан-2-он



При проведении реакции меркурирования-демеркурирования аллилпропаргильового эфира (**1 r**) морфолином в диоксане наблюдается изменение хода реакции вследствие большей нуклеофильности морфолина по сравнению с диэтиламино. По всей вероятности, реакция протекает по пути образова-

(**7**), восстанавливаемый в условиях демеркурирования в 1-аллилпропан-2-ол (**8**):

ния енаминного меркуропроизводного **9**, восстанавливаемого боргидридом натрия в интермедиат **10**, восстановлением которого получается продукт N-алкилирования тройной связи — 4-(1-аллил-окси)пропан-2-ил) морфолин (**11**).



Таким образом, при взаимодействии некоторых N-нуклеофилов с алкил- и аллилпропаргильовыми эфирами в зависимости от нуклеофильности исполь-

зуемых аминов и условий демеркурирования получают как продукты прямого N-алкилирования, так и N-алкилирования с последующим замещением.

Список литературы:

1. Чобанян Ж, А., Баян К. В., Петросян А. Л., Обосян Н. Г. //Хим. ж. Армении, – 2008, – Т. 61, – № 3–4.
2. Pal M, Parasuraman K., Yelaswarapu K. R.//Organic Lett., – 2003, – V. 5.
3. Barluenga J, Trincado H, Rubio E., Gonzalez J. M.//Angew. Chem. Int. Ed., – 2003, – V. 42.

Contents

Section 1. Biology	3
<i>Zhernoklov Uliana, Berezovskyi Vadim, Litovka Irina</i>	
Influence of exo- and endogenous factors on bone remodelling in wistar rats	3
Section 2. Mathematics	9
<i>Duka Anila, Sadikaj Ndriçim, Loshi Borana, Seitaj Leonard</i>	
Some applications of quasiconformal geometry	9
<i>Trofimov Eugene, Prinkov Alexey</i>	
Evolutionary modeling of the strategies of behavior of individuals and of the simplest forms of cooperation	12
<i>Llambriini Sota, Elda Lamçe, Borana Loshi</i>	
Some main architects with their contributions in the early history of general topology.....	16
Section 3. Materials Science	20
<i>Komitov Georgi, Rasheva Violeta, Binev Ivan, Kiryakov Ivan</i>	
Innovation technology for using of disposals automobile tyres.....	20
Section 4. Medical science	23
<i>Dushimbekova Kaldyguł Ahatovna, Kim Tatiana Mironovna</i>	
Diagnostic significance of genexpert mtb/rif molecular and genetic method for tuberculosis.....	23
Section 5. Mechanics	27
<i>Kehajov Dimitar, Zahariev Ivan, Komitov Georgi</i>	
Development of machine for removing rose rods from area between rows	27
Section 6. Agricultural sciences	30
<i>Talai Javanshir Mutallim, Huseynov Seyfulla Imamali, Hasanova Gatiba Musa, Zamanov Atif Arif</i>	
The formation of productivity and quality of bread wheat seeds depending on water supply.....	30
Section 7. Technical sciences	35
<i>Petrov Valery Ivanovich, Petrova Valentina Aleksandrovna, Zvarych Evgeny Bogdanovich, Patanin Andrey Vladimirovich, Smirnov Alexander Nikolaevich</i>	
The results of Cluster analysis of Acoustic emission signals during the mechanical tests of welded joints of steam pipelines from Low-Carbon steels	35
Section 8. Physics	39
<i>Muminov Khikmat Khalimovich, Shokirov Farkhod Shamsidinovich, Nazirov Shermukhamad Mirmukhamadovich</i>	
Isospin dynamics of topological vortices in two-dimensional nonlinear sigma model.....	39
<i>Fomin Denis, Umrikhin Iakov, German Anna, Strukov Dmitry, Kovtun Julia</i>	
The development of the methodology and functional structure of the equipment for research of photovoltaic cells on the spacecraft	42
Section 9. Chemistry	47
<i>Avezov Kuvondik Giyosovich, Umarov Bako Bafoevich</i>	
IR and ESR spectra of vanadyl (II) complexes based on acylhydrazones of aroyltrifluoroacethylmethanes	47
<i>Avezov Kuvondik Giyosovich, Umarov Bako Bafoevich</i>	
Synthesis and structure of copper (II) complexes based on benzoylhydrazones of 2-trifluoroacetyl-cycloalkanones	51
<i>Denaj Astrit, Dritan Spahiu</i>	
Enviromental conditions of former Soda PVC plant in Vlore (Albania) after the remeditation	56

<i>Mandrov German Aleksandrovich</i>	
The electrochemical destructive oxidation of organic substances Demetrius kerogen shale	60
<i>Korneeva Lyubov Alexandrovna, Myasnikova Nadezhda Victorovna</i>	
Competence-based assessment tool of “Environmental Chemistry” discipline	63
<i>Hobosyan Nina Garnikovna</i>	
Mercuration of propargyl ethers with OH-acids	66
<i>Tarchigina Nellie Fedorovna, Karabaev Grigory Vladimirovich, Shaymurzina Camilla Igorevna</i>	
The development of methods of analysis for the evaluation of chemical soil contamination	68
<i>Hovakimyan Svetlana Ashotovna, Hobosyan Nina Garnikovna,</i>	
<i>Hovsepyan Varduhi Surenowna, Babakhanyan Ashot Vardgesovich</i>	
About interaction of amines with propargyl ethers in the presence of mercury acetate (II)	72