



**ВСЕРОССИЙСКАЯ
КОНФЕРЕНЦИЯ
ПО ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ
И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ
«ХИМИЯ-XXI ВЕК»**



Ижевск

2022



ISBN 978-5-4312-1072-3

9785431210723

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет»
Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения
Российской академии наук
Уральское отделение Научного совета по аналитической химии
Российской академии наук
Удмуртское региональное отделение Российского химического
общества им. Д.И.Менделеева
Удмуртское региональное отделение Молодежного отделения
Российского химического общества им. Д.И.Менделеева
Удмуртская республиканская общественная организация «Союз
научных и инженерных общественных отделений»

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ «ХИМИЯ-XXI ВЕК»

29-30 ноября 2022 г.

Сборник тезисов



Ижевск
2022

УДК 54(063)
ББК 24я431
В85

Рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом УдГУ

В85 Всероссийская конференция по фундаментальной и прикладной химии «Химия-XXI век» (29-30 ноября 2022 г.) : сб. тезисов. – Ижевск : Удмуртский университет. – 2022.–243с.

ISBN 978-5-4312-1072-3

На конференции обсуждены достижения и перспективы развития в области современных направлений по актуальным проблемам неорганической, физической, аналитической, экологической и органической химии, химической технологии полимеров и наноматериалов, а также методики преподавания химии в высшей школе.

УДК 54(063)
ББК 24я431

ISBN 978-5-4312-1072-3

© ФГБОУ ВО «Удмуртский
государственный университет», 2022
© Авторы статей, 2022

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНАНТИОМЕРОВ НАПРОКСЕНА С ПОМОЩЬЮ ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОГО СЕНСОРА НА ОСНОВЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР ГУАНИНА И ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДА

Я.Р. Абдуллин

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия,
freepoison258@gmail.com

Напроксен (Нап) – нестероидное противовоспалительное средство, обладающее жаропонижающим и противовоспалительным эффектом. Положительный терапевтический эффект наблюдается только у R-Нап, в то время как у S-Нап терапевтический эффект не наблюдается. Следовательно, важной задачей является определение энантиомерного состава препаратов Нап.

В данной работе для определения энантиомеров напроксена разработан энантиоселективный сенсор на основе стеклоуглеродного электрода (СУЭ), модифицированного полимером, состоящим из полиарилефталата (ПАФ-SO) и гуанина (Gu) [1]. Гуанин был выбран в качестве модификатора из-за его свойств образовывать супрамолекулярные структуры (рис.1) с хиральными участками, образующимися за счет образования водородных связей [2].

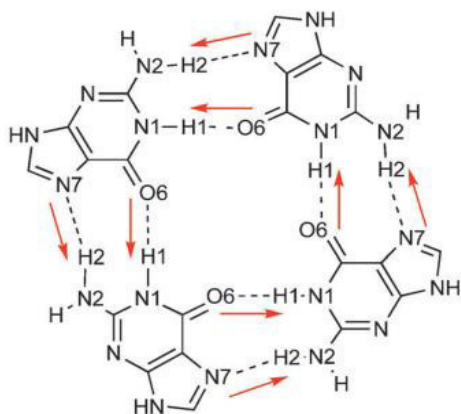


Рисунок 1. Фрагмент супрамолекулярной структуры гуанина

Измерения проводились с использованием дифференциально-импульсной вольтамперометрии (ДИВ). На рис. 2 представлены ДИВ S-Нап и R-Нап на (ПАФ-SO)+Gu/СУЭ. Из графиков видно выраженное разделение энантиомеров по токам и потенциалам окисления. Также предложенный сенсор успешно протестирован для количественного определения энантиомеров Нап в реальных образцах – моче и плазме крови человека. Во всех случаях относительное стандартное отклонение измерений не превышало 6.7% при правильности не менее 92%, что говорит о работоспособности предложенного сенсора.

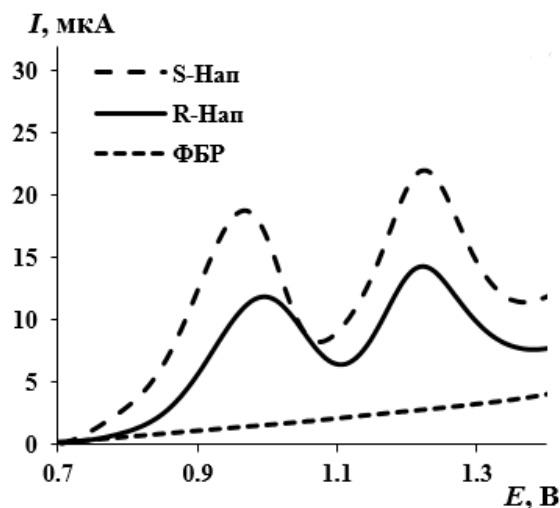


Рисунок 2. ДИВ R- и S-Нап на СУЭ/SO-Gu

Литература

1. Y.A. Yarkaeva, V. N. Maistrenko, L.R. Zagitova [et al.]. Voltammetric sensor system based on Cu(II) and Zn(II) amino acid complexes for recognition and determination of atenolol enantiomers / Y. A. Yarkaeva, // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2021. – Vol. 903. – P. 115839
2. L. R. Zagitova, Y. A. Yarkaeva, V. Zagitov [et al.]. Voltammetric chiral recognition of naproxen enantiomers by N-tosylproline functionalized chitosan and reduced graphene oxide based sensor / // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2022. – Vol. 992. – P. 116774.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД В ИНТЕРПРЕТАЦИИ МОНО- И БИЯДЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Д.Р. Абдуллина, М. Н. Галимов, Р.Р. Гизатов, Т.В. Берестова

Башкирский государственный университет,
Уфа, E-mail: dianaabdullina8@gmail.com

Биядерные карбоксилаты металлов встречаются во многих природных объектах и находят широкое применение в различных областях человеческой деятельности. Являясь составной частью металлопротеинов и других биомолекул, такие соединения обеспечивают выполнение важнейших биохимических функций живых организмов и определяют специфику поведения многих ферментов и антител, а также специфику взаимодействия внутри- и внеклеточных структур [1, 2].

Каркасные гомохиральные полимерные комплексы переходных металлов являются перспективными соединениями в качестве катализаторов и компонентов для разделения энантиомеров.

Известно, что каркасные комплексы обладают высокой стабильностью и подходят для многократного использования в условиях сорбционных экспериментов [3]. Также, полиядерные карбоксилатные комплексы часто используются в качестве модельных систем при исследовании биологических процессов [4-5]. Указанные соединения могут найти применение в качестве катализаторов химических реакций, а также сорбентов для разделения изомеров различного состава. Во многих случаях свойства таких веществ хорошо согласуются с их составом и строением. В связи с этим нахождение оптимальных условий получения и исследование строения новых представителей этого класса химических соединений представляет как научный, так и практический интерес.

В данной работе получены и охарактеризованы моно- и биядерные комплексы с *N*-ацетил-*L*-фенилаланином (*N*-Ac-*L*-phe) (1) и *N*-бензоил-*DL*-фенилаланином (*N*-Benz-*DL*-phe) (2) с переходными металлами состава $[M(N\text{-Benz-}DL\text{-phe})_2](H_2O)_2$ ($M = Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Mn(II)$). Показано, что монодентантная координация осуществляется за счет присоединения лигандов к металлу по карбоксильной группе [6-7] и характерна для ионов $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Mn(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$. Биядерные карбоксилатные комплексы состава $[Cu_2(N\text{-Ac-}L\text{-phe})_4](H_2O)_2$ и $[Cu_2(N\text{-Benz-}DL\text{-phe})_4](H_2O)_2$ получены только с ионами $Cu(II)$. Дополнительно, для подтверждения структуры полученных биядерных карбоксилатных комплексов состава $[Cu(N\text{-Benz-}DL\text{-phe})_2](H_2O)_2$ были синтезированы комплексы $[Cu_2(N\text{-Ac-}L\text{-phe})_4](DMSO)_2$ и $[Cu_2(N\text{-Benz-}DL\text{-phe})_4](DMSO)_2$.

Соединения были получены взаимодействием водно-этанольного раствора аминокислот (1) и (2) с растворами солей переходных металлов (в соотношении 2:1 и 1:1 в случае моно- и биядерных комплексов соответственно) при перемешивании при температуре 20-40°C на магнитной мешалке в течение 24-120 часов.

Твердые образцы продуктов реакций анализировали методом FTIR-спектроскопии (таблетки KBr), которые готовили по стандартной процедуре. ИК-спектры поглощения регистрировали в диапазоне 450-3700 cm^{-1} с использованием Фурье-спектрометра FTIR-8400S (Shimadzu) при комнатной температуре. Разрешение – 4 cm^{-1} , количество сканирований 20.

Расчеты проведены методом квантовохимического моделирования (метод B3LYP, базисный набор 6-31+G(d)) на суперкомпьютере Института химии УНЦ РАН с использованием программы Gaussian 09. Визуализацию строения комплексов и колебательных спектров осуществляли с помощью программы ChemCraft 1.8.

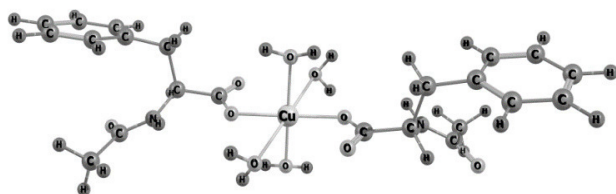


Рис. 1а

Монодентантный комплекс
[Cu(Ac-*L*-Phe)₂(H₂O)₄]

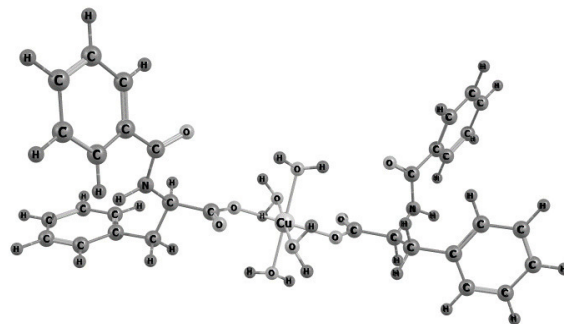


Рис. 1б

Монодентантный комплекс
[Cu(Benz-*L*-Phe)₂(H₂O)₄]

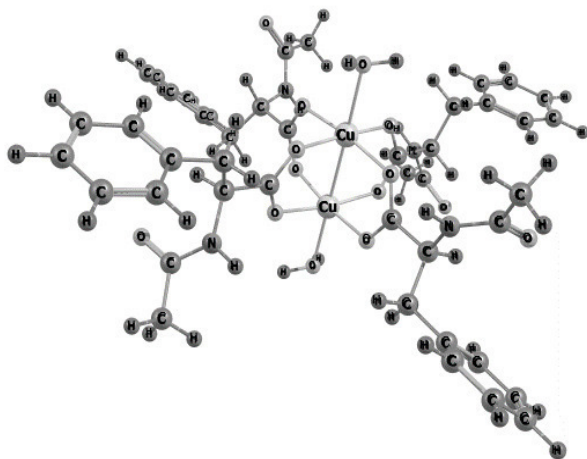


Рис. 2а

Биядерный комплекс
[Cu₂(N-Acetyl-*L*-Phe)₄](H₂O)₂

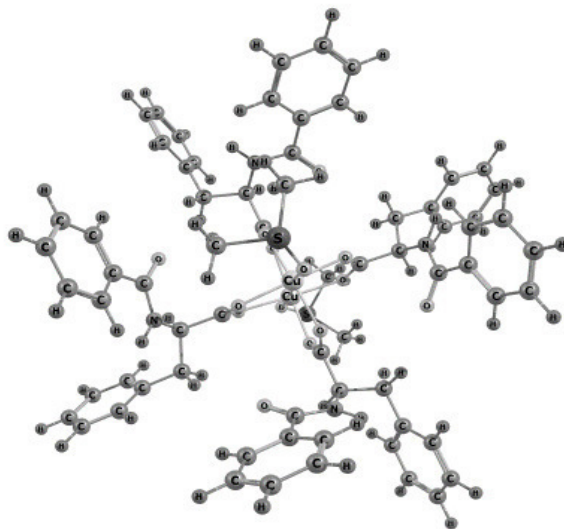


Рис. 2б

Биядерный комплекс
[Cu₂(N-Benzoyl-DL-Phe)₄](DMSO)₂

Таким образом, проведен синтез координационных соединений, при этом получены моно- и биядерные карбоксилатные координационные соединения. Сопоставление экспериментальных и теоретических ИК-спектров комплексов позволило сделать необходимые отнесения всех максимумов полос поглощения в соответствии с характеристическими валентными колебаниями. Это в свою очередь способствовало выявлению области характеристических частот и

интерпретировать все полосы поглощения в ИК спектрах исследуемых соединений.

Литература

1. He C., Lippard S. J. Aminoguanidinium hydrolysis effected by a hydroxo-bridged dicobalt (II) complex as a functional model for arginase and catalyzed by mononuclear cobalt (II) complexes //Journal of the American Chemical Society. – 1998. – Т. 120. – №. 1. – С. 105-113.
2. Ruttinger W., Dismukes G. C. Synthetic water-oxidation catalysts for artificial photosynthetic water oxidation //Chemical Reviews. – 1997. – Т. 97. – №. 1. – С. 1-24.
3. Н. Дыбцев, Д. Г. Самсоненко, В. П. Федин Пористые металлоорганические координационные полимеры на основе карбоксилатных комплексов 3d-металлов // Координационная химия, 2016, том 42, № 9, с. 515–531.
4. Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. Макромолекулярные карбоксилаты металлов // Успехи химии. 2008. Т. 77 №3 С. 270.
5. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов. – М.: Физматли, 2009.
6. Berestova T. V., Khursan S. L., Mustafin A. G. Experimental and theoretical substantiation of differences of geometric isomers of copper (II) α -amino acid chelates in ATR-FTIR spectra //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2020. – Т. 229. – С. 117950.
7. Berestova T. V. et al. Influence of the absolute configuration of the ligand's chiral center on the structure of planar-square phenyl-containing bis-(N, O) copper (II) chelates //Journal of Molecular Structure. – 2021. – Т. 1236. – С. 130303.

ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИБИОТИКОВ

И.А. Абрамов, С.И. Гайнанова, Л.Р. Загитова

Башкирский государственный университет, Россия, г. Уфа
papa.abramov@mail.ru

Чрезмерное потребление антибиотиков в сельском хозяйстве и медицинских целях – актуальная проблема, так как наличие даже следовых количеств приводит к токсическим эффектам, появлению новых штаммов резистентных бактерий. Вследствие этого возникает необходимость в создании чувствительных и селективных методов определения антибиотиков не только для контроля существующих препаратов, но и для разработки новых лекарств. Последнее объясняется тем, что энантиоочищенные антибиотики обладают высокой лекарственной ценностью. Это связано с тем, что мембраны клеток и рецепторов – энантиоселективны, следовательно энантиомеры будут обладать различной фармакодинамикой и фармакологической активностью.

Особое место среди энантиоселективных методов анализа занимают электрохимические. По сравнению с другими методами, такими как спектрофотометрия, хроматография и капиллярный электрофорез, электрохимические методы, в особенности вольтамперометрия, во-первых, позволяют выяснить механизм действия лекарственных средств, во-вторых, не требуют предварительного выделения и разделения компонентов анализируемого вещества (особенно в случае следовых количеств компонента), в-третьих, не подвержены влиянию матрицы эндогенных веществ в биологических жидкостях и фармацевтических препаратах. Кроме того, методы вольтамперометрического определения могут быть легко адаптированы для создания портативных устройств [1-6].

Энантиоселективность сенсоров достигается за счет создания чувствительного слоя, содержащего хиральный селектор, который подобно активному центру белка, селективно связывается с определенным энантиомером антибиотика [7(9)]. Нами предложены сенсоры из стеклоуглерода, угольной пасты и золота, модифицированные функционализированными фуллеренами. Предполагается, что синтезированный фуллерен, содержащий различные функциональные группы, такие как арильные, amino- и карбоксильную группы, будет «запрограммирован» на определенную конформацию молекулы аналита, что обеспечит максимальную селективность и чувствительность при определении энантиомеров антибиотиков.

Литература

1. Trojanowicz, M. Enantioselective electrochemical sensors and biosensors: A mini-review/ Trojanowicz, M. // *Electrochem. Commun.* –2014. –V. 38. –P. 47-52
2. Li, Z. The construction and application of chiral electrochemical sensors/ Li, Z., Mo. Z., Meng, S., Gao H., Niu X., Guo R.// *Anal. Methods.* –2016. –V. 8.– P. 8134-8140

3. Maistrenko V.N. Enantioselective voltammetric sensors on the basis of chiral materials/ Maistrenko V.N., Zil'berg R.A. // *J. Analyt. Chem.* –2020. –V. 75. –№12. –P. 1514-1526.
4. Zor E. Chiral sensors/ Zor E., Bingol H., Ersoz M.// *Trends Anal. Chem.* –2019. –V. 121. – Article ID 115662.
5. Zhu G. Review-recent advances in electrochemical chiral recognition /Zhu G., Kingsford O.J., Yi Y., Wong K.-Y. // *J. Electrochem. Soc.* –2019. –V. 166. –P. H205
6. Evtugyn G. *Biosensors: essentials/ Evtugyn G.* –Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 2014.– 265 p. – ISBN 978-3-642-40240-1

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00073, <https://rscf.ru/project/22-73-00073/>

ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ -S-S-СВЯЗЬ

Ю.О. Албутова, Л.Г. Кузина, Т.В. Берестова

Башкирский государственный университет, г. Уфа, wkolz@mail.ru

Оптимизация синтеза дисульфидов, обладающих биологической активностью, является важной и актуальной задачей современной фармацевтической химии.

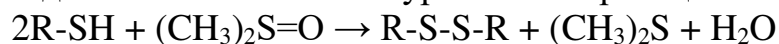
Так, например, N-ацетил-L-цистеин (NAC) обладает высокой фармакологической значимостью и является активным компонентом лекарственных препаратов. Интерес к изучению реакции превращения данного соединения обусловлен его важной ролью в организме. Так, например, NAC выступает донором тиоловых (-SH) групп, способствуя росту внутриклеточной концентрации глутатиона (GSH), активирует антиоксидантную систему и прерывает реакции свободнорадикального окисления, характерные для воспалительных процессов.

Основным продуктом окисления NAC является соответствующий дисульфид. В процессе окисления свободные -SH группы NAC легко отдают атом водорода при контакте с различными окислителями, тиольная S-H связь разрывается, образуется дисульфид N-ацетил-L-цистеина (NAC₂). Это и обуславливает его антиоксидантное действие.

Известно, что -SH группы непосредственно реагируют с диметилсульфоксидом (ДМСО) с образованием дисульфидов, включающих -S-S-связь [1-2]. Дисульфидная -S-S-связь участвует в таких важных процессах, как образование и стабилизация белка, а также передача импульсного сигнала в клетки.

С целью получения биологически активных соединений с -S-S-связью на основе биологически активных тиолов, в настоящей работе была проведена оптимизация методики их синтеза. Димеры по -S-S-связи с количественным выходом были охарактеризованы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Реакцию проводили путем взаимодействия NAC с ДМСО в мягких условиях [3] (таблица 1).

Синтез проводили в соответствии с уравнением реакции:



Установлено, что в данной реакции в качестве основного продукта реакции образуется димер по -S-S-связи NAC₂ с выходом, достигающим 99% (таблица 1).

Реакция NAC с ДМСО изучена в зависимости от условий проведения реакции (таблица 1). Показано, что соотношение реагентов 2:1 является наиболее оптимальным для проведения синтеза димера по -S-S-связи. Реакция проходит в течение 3-х часов.

Таблица 1. Условия проведения реакций и выход NAC₂

Реагенты	Соотношение реагентов	Температура, °С	Время реакции, ч	Выход, %
NAC:DMCO	2:1	25	24	99
	2:1	25	3	96
	2:1,1	25	3	93
	2:0,9	25	3	99
	2,1:1	25	3	99
	1,9:1	25	3	87
	2:1	30	3	92

Также нами были синтезированы димеры различной структуры по общему уравнению реакции:



где R₁-SH и R₂-SH – L-cysH, NAC, GSH, L-PA

Реакцию проводили путем взаимодействия тиолов при участии ДМСО (таблица 2).

Таблица 2. Условия проведения реакций и выход димеров различного состава по S-S-связи

Реагенты		Соотношение R ₁ -SH:R ₂ -SH:DMCO	Время реакции, ч	Выход, %
R ₁ -SH	R ₂ -SH			
NAC	L-cysH	1:1:11	72	99 ^a
NAC	GSH	1:1:11	72	89
NAC	GSH	1:1:1	48	98
GSH	GSH	1:1:11	48	97
L-PA	L-PA	1:1:11	72	96
NAC	L-PA	1:1:11	72	94
L-PA	L-cysH	1:1:10	48	99 ^a
GSH	L-cysH	1:1:21	24	99 ^b
GSH	L-PA	1:1:11	48	99

^aв качестве основного продукта реакции образуется L-цистин, ^bполучена смесь L-цистина и других димеров по S-S-связи

Установлено, что в данной реакции в качестве основных продуктов реакции образуются димеры по -S-S-связи с высоким выходом (до 99%), а именно: L-цистин (L-cys₂), N-ацетил-L-цистин (NAC₂), S-S-димерпеницилламин (L-PA₂), S-S-димер глутатиона (GSSG). Реакция NAC с GSH и ДМСО была проведена при различных соотношениях ДМСО 1:1:11 и 1:1:1 с выходами 89% и 98% соответственно (таблица 2). Таким образом, было установлено, что соотношение реагентов 1:1:1 является наиболее оптимальным для проведения синтеза димеров по -S-S-связи.

Литература

1. Berestova, T.V., Nizametdinova, L.A., Lusina, O.V., Lobov, A.N., Mustafin, A.G. Analysis of the products from the Reaction of *L*-cysteine with Fe(III) Compounds in Acidic Medium // Journal of Appl. Spectrosc. – 2022. – Т. 89(1). - С. 18–23.
2. Berestova, T.V., Khamitova, L.A., Lusina, O.V., Kuzina, L.G., Lobov, A.N., Mustafin, A.G. NMR study of thiosulfate-assisted oxidation of *L*-cysteine // Mendeleev Commun. – 2023. – Т. 33. – С. 1-4.
3. Papanyan, Z., Markarian, S. Detection of Oxidation of L-Cysteine by Dimethyl Sulfoxide in Aqueous Solutions by IR Spectroscopy // Journal of Appl. Spectrosc. – 2013. – Т. 80(5). - С. 775–778.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И ИОННЫЙ ОБМЕН НА ХЕЛАТНЫХ ИОНООБМЕННИКАХ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

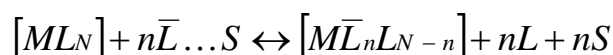
А.В. Астапов, Н.А. Попов

ВУНЦ ВВС "Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина", Воронеж, solar_al@mail.ru

Понимание физико-химических основ взаимодействия аминокислотных комплексов металлов и синтетических сорбентов позволяет рационально управлять процессами селективного выделения аминокислот и их комплексов из сложных систем. В присутствии низкомолекулярного лиганда катион металла может распределяться между ионообменником и раствором, образуя комплексные соединения в обеих фазах. При определенных условиях возможно образование смешаннолигандных соединений в сорбенте. Поэтому представляет интерес изучение взаимодействий в условиях конкуренции в системе аминокислота – ион металла – ионит.

В данной работе была исследована сорбция ионов меди (II) из комплексов с глицином (Gly) и глутаминовой кислотой (Glu). В качестве сорбентов были выбраны зернистый ионит АНКБ-35 и ионообменное волокно ФИБАН Х-1. Оба эти ионита содержат иминодиуксусные функциональные группы, но различаются полимерной основой. АНКБ-35 производится на основе сополимера стирола и дивинилбензола, а ФИБАН Х-1 на основе полиакрилонитрила. Сорбционные исследования проводили в статических условиях при температуре 298 К. Растворы, из которых происходила сорбция имели рН=11; соотношение Cu^{2+} : анион аминокислоты составляло 1:5.

Реакцию взаимодействия ионообменника с внешним комплексом $[\text{ML}_N]$ (заряды ионов и лигандов не указываются) в общем виде можно представить следующим образом:



где $[\text{M}\bar{L}_n\text{L}_{N-n}]$ – комплекс, образующийся в фазе ионита, L – лиганды из раствора, \bar{L} – функциональные группы ионита, S – молекулы растворителя.

По результатам эксперимента были построены изотермы сорбции ионов меди из растворов комплексов. Сравнение данных зависимостей с изотермами сорбции Cu^{2+} из растворов их нитратов показывает, что в результате конкуренции функциональных групп ионообменников и анионов аминокислот за ионы металла происходит снижение сорбционной емкости, как для зернистого ионита, так и волокна. Представление изотерм в координатах $\bar{C}_R = f(P^{|Z_A|/|Z_B|})$ (где \bar{C}_R – концентрация сорбированного иона в фазе ионита, P – коэффициент распределения, Z_A и Z_B – заряды входящего в ионит и выходящего из него ионов) с их последующей компьютерной обработкой позволило установить, что из растворов происходит сорбция комплексных ионов $[\text{CuGly}]^+$ и $[\text{CuGlu}]^{\pm}$.

Достижение максимальной емкости по комплексным ионам волокна ФИБАН Х-1 происходит при значительно меньших, чем для АНКБ-35,

равновесных концентрациях этих ионов в растворе. Это, очевидно, объясняется тем, что функциональные группы волокна, имеющие поверхностное расположение, более доступны для взаимодействия, чем группы зернистого ионита. Необходимо также отметить, что время достижения сорбционного равновесия для волокна ФИБАН X-1 в несколько раз меньше, чем для зернистого ионита, что особенно важно при практическом применении сорбентов.

Из полученных изотерм были вычислены исправленные коэффициенты равновесия сорбции ионов $[\text{CuGly}]^+$ и $[\text{CuGlu}]^{\pm}$, и построены их зависимости от ионного состава ионита. Эти коэффициенты монотонно возрастают до степени заполнения ионита примерно 0,7 – 0,9, затем происходит снижение их величины. Данный спад можно объяснить тем, что увеличение концентрации в ионите достаточно больших по размерам комплексных ионов приводит к экранированию его функциональных групп, что и затрудняет протекание ионного обмена.

Таким образом, в работе было изучено взаимодействие хелатообразующих ионитов различной структуры с растворами аминокислотных комплексов меди (II). Установлен состав комплексных ионов, сорбируемых ионитами, показано влияние структуры ионита на сорбцию.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МАТРИЧНОЙ ИЗОЛЯЦИИ ПРИ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОМ ИЗУЧЕНИИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ УГЛЕВОДНЫХ АМИНОКОНЬЮГАТОВ

А.А. Белков, И.С. Черепанов

Удмуртский государственный университет

г. Ижевск, cherchem@mail.ru

Проблемы термостабильности аминопроизводных углеводов остаются актуальными в настоящее время и изучение механизмов их термопревращений позволяет прогнозировать динамику биохимически важных процессов с участием аминоконъюгатов, а также учитывать термостабильность при разработке технологии получения функциональных продуктов на их основе.

В данной работе представлены результаты по исследованию термодеструкции аминоконъюгата активного углевода (*D*-маннозы) с низкоосновным амином (*n*-аминобензойной кислотой) с применением модифицированного метода матричной изоляции. Последний позволяет фиксировать в инертной к термическим воздействиям матрице продукты реакций разложения исходного субстрата, которые при последующей экстракции растворителями различной полярности могут быть изучены спектральными методами.

Известны работы, авторы которых в качестве матриц при изучении термостабильности аминоконъюгатов применяли различные жидкие (глицерин) и твёрдые (парафин, соли) инертные иммерсионные системы [1,2], при этом структурно-групповой состав конденсированных продуктов глубокой деструкции не детализируется.

В настоящем исследовании KBr-диск (1 мг вещества в 250 мг матрицы) служил одновременно матрицей для проведения реакций и образцом для последующей получения колебательных спектров. Малые количества пробы исследуемого вещества в матрице позволяют избежать побочных реакций, затрудняющих идентификацию первичных продуктов термораспада, в частности, за счет конденсации последних.

Продолжительность термодеструкции в свободно-аэрируемых условиях составляла 1 час (150⁰C), последующую регистрацию ИК-Фурье-спектров проводили на ИК-Фурье спектрометре ФСМ-2201 в интервале волновых чисел 4000-400 см⁻¹ (разрешение по волновому числу 2 см⁻¹ при 60 сканах). Затем образец растворяли в 10 мл 96% этанола и выдерживали в течение суток, после чего отфильтровывали от нерастворившегося остатка и регистрировали электронные спектры экстрактов (Спектрофотометр СФ-2000, диапазон длин волн 200-800 нм, разрешение - 5 нм). Последующее удаление растворителя приводило к выделению твердой фазы этанол-экстрагируемых продуктов термодеструкции, функционально-групповой состав которых также изучался методом колебательной спектроскопии.

Конденсированная фаза, нерастворимая в этаноле, высушивалась и анализировалась методом спектроскопии диффузионного отражения (DRIFT) с

использованием приставки ДО, образцы изучались в форме порошков в смеси с KBr (5 мг образца в 100 мг KBr).

Анализ профилей колебательных спектров продуктов термодеструкции в сопоставлении со спектрами исходного аминоконъюгата [2] показывает наличие продуктов достаточно глубокой деструкции углеводного фрагмента. В частности, фиксируется исчезновение интенсивных полос в области 1100–1000 см^{-1} (δ_{ring}), относимых к колебаниям гликозидных циклов, а также отсутствие сигналов в интервале 950–880 см^{-1} (δ_{COC} , δ_{CH}). Несколько интенсивных полос в области валентных колебаний C=O-функций 1710–1650 см^{-1} указывает на формирование карбонильных групп продуктов в различном структурном окружении, в том числе образующихся в ходе рециклизации O-гетероциклов [3,4].

Электронные спектры этанольного экстракта показывают наличие интенсивной полосы 285 нм (карбонильные производные), широкого сигнала с максимумом 400 нм (сопряженные C=C-системы) и область непрерывного поглощения до 700 нм, что указывает на интенсивное меланоидинообразование в ходе термодеструкции. Соотношение A_{465}/A_{665} составляет 5.2, что свидетельствует об отсутствии высоко конденсированных ароматических продуктов в составе экстракта.

Известно, что достаточно основные ариламиноконъюгаты в ходе термодеструкции претерпевают перегруппировку Амадори [5], впоследствии образуя продукты дальнейшего распада. По мере понижения основности амина данное направление становится все менее вероятным и в итоге приводит к смене механизма реакции, включающего элиминирование ариламина с последующей гетероциклизацией за счет трансформации углеводного остатка [1,5]. В ИК-Фурье спектре твердой фазы этанол-растворимой вытяжки широкая полоса с максимумом 1682 см^{-1} отвечает в основном поглощению карбоксильной группы *n*-аминобензойной кислоты, элиминирующейся в ходе термодеструкции в свободном виде, о чем свидетельствуют и другие характерные сигналы: 1606, 1524 (C=C), 1316 (Ar-N), 1170 (C-O), 840 (=C-H) см^{-1} . Нерастворимая в этаноле конденсированная фаза в DRIFT-спектрах показывает наличие ароматических =C-H-полос в области 3150–3000 см^{-1} , относимых как к фрагментам производных фурана, так и к бензольной ароматике [4].

Дальнейшие исследования планируются в направлении изучения природы низкомолекулярных летучих продуктов деструкции аминоконъюгатов методом пиролитической масс-спектрометрии (PY-MS), что позволит детализировать механизмы термораспада низкоосновных ариламиногликозидов.

Литература

1. Birch, E. Influence of the amine moiety on the thermal degradation of N-substituted 1-amino-1-deoxyfructoses / E. Birch, J. Lelievre, E. Richards // Carbohydr. Res. 1984. Vol. 128. P. 351–355.
2. Черепанов, И.С. Синтез и изучение гидролитической и термоокислительной стабильности (N- β -D-маннопиранозил)аминобензойной кислоты / И.С. Черепанов, А.А. Белков // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2022. Т. 12. №.2. С. 291-298.

3. Huang, R. Curing mechanism of furan resin modified with different agents and their thermal strength / R. Huang, H. Gao, Y. Tang, Q. Liu // Research & Development. 2011. Vol. 8. P. 161–165.
4. Burket, C. Genesis of porosity in polyfurfuryl alcohol derived nanoporous carbon / C. Burket, R. Rajagopalan, A. Marencic, K. Dronvajjala, H. Foley // Carbon. 2006. Vol. 44. P. 2957–2963.
5. Черепанов, И.С. Термодеструкция продукта конденсации *D*-маннозы с *n*-аминоацетанилидом в системах без растворителя / И.С. Черепанов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т.10. №4. С. 581–589.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЭС-ИСП МЕТОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУРЬМЫ В СТОЧНЫХ ВОДАХ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ НА КОМПОЗИТЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫЙ ГРАФИТ/MnO₂

А.А. Белозерова^{1,2}, Н.В. Печищева^{1,2}, К.Ю. Шуняев^{1,2}, И.А. Холманских^{1,2}

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Института металлургии Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург,
aa_belozerova@mail.ru

² Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н.
Ельцина, г. Екатеринбург

Сурьма и ее соединения обладают токсичностью. Токсичными эффектами при воздействии сурьмы и ее соединений на организм человека является изменение электрокардиограммы, рвота, диарея, боли в суставах и мышцах [1].

Сурьма и ее соединения попадают в сточные воды в результате антропогенной деятельности: сплавы широко применяются в свинцовых аккумуляторных батареях, листовом и трубном металле, подшипниках, соединения сурьмы добавляют в текстильные изделия и пластмассы. Второй путь попадания сурьмы в сточные воды – это естественный, из горных пород, содержащих минералы сурьмы. В дальнейшем из водной среды сурьма может попасть в пищевую цепочку и представлять опасность для человека и других живых организмов [1].

На сегодняшний день актуальной задачей является разработка методик определения сурьмы в сточных водах с использованием современных аналитических методов, в частности, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП).

Целью данной работы было рассмотреть возможность АЭС-ИСП определения сурьмы в сточных водах с предварительным концентрированием на композите механоактивированный графит/MnO₂ (MnO₂/C).

Синтез сорбента. Синтез композита MnO₂/C проводили в две стадии [2]: первая стадия - механоактивация графита - проводилась с помощью высокоэнергетической планетарной мельницы (Pulverisette 7, Fritsch) до получения нанокристаллического порошка со средним размером кристаллитов ~ 10 нм и длилась 120 минут. Вторая стадия – ультразвуковая обработка смеси 2 г механоактивированного графита/ 2 г KMnO₄ в 100 мл воды – проводилась в ультразвуковой ванне в течение 100 минут.

Полученный нанокompозит фильтровали, высушивали при 105°C в течение 3 часов. Процентный состав фаз MnO₂/C, по данным рентгенофазового анализа, составил: 35:65 масс. %.

Приготовление растворов.

Для изучения сорбции сурьмы в присутствии ионов, которые могут содержаться в сточных водах, приготовили ряд растворов, содержащих ионы сурьмы (III) (1.0 мг/дм³) и ионы железа (III), никеля (II), меди (II), вольфрама (VI), кобальта (II), хрома (III) (100 дм³) при pH = 2.

Растворы ионов сурьмы (III) получали соответствующим разбавлением исходного раствора с концентрацией 1000 мг/дм³, приготовленного из Sb₂O₃ (х.ч.). Значение рН устанавливали с помощью иономера И160–МИ (ООО «Измерительная техника») путем добавления растворов 0.1 и 1 М HCl. Для приготовления всех растворов использовали воду особой чистоты, очищенную на установке УПВА–5 (ПФ «ЛИВАМ»).

Сорбция на MnO₂/C. Навеску сорбента массой 0.3 г помещали в модельный раствор или образец сточной воды, объёмом 50 см³. Сорбцию проводили в течение 20 мин при температуре 25°C в статическом режиме при рН = 2. Оптимальные условия сорбции сурьмы на композите MnO₂/C были определены ранее в работе [3].

Отделяли сорбент от анализируемого раствора центрифугированием в течение 15 мин при 8000 об·мин⁻¹.

Содержание сурьмы в растворе до и после сорбции, десорбции определяли на спектрометре SpectroBlue (SPECTRO Analytical Instruments). Спектральная линия: Sb I 206.836 нм. Растворы для калибровки спектрометра готовили разбавлением аттестованных стандартных образцов растворов Sb (III) с концентрацией 1.0 мг/см³.

Было изучено влияние природы и концентрации десорбирующих реагентов на десорбцию сурьмы с композита MnO₂/C. В качестве десорбента был выбран NaOH (2 М).

В таблице 1 представлены результаты сорбции сурьмы (III) из модельных растворов в присутствии ионов других металлов можно видеть, что в присутствии ионов вольфрама (VI) и хрома (III) сорбция сурьмы на сорбенте MnO₂/C уменьшилась до 75% и 79 % соответственно. Остальные ионы металлов значительно не повлияли на степень сорбции сурьмы (III). Также стоит отметить, что вместе с сурьмой из раствора было полностью удалено железо (III), а также более чем на 80% сорбировались медь (II) и вольфрам (VI).

Эффективность концентрирования и отделения от матрицы сурьмы с помощью композита MnO₂/C была опробована на четырех пробах сточной воды. Для начала был проведен многоэлементный анализ сточных вод для установления состава. После проведения сорбции из растворов объемом 50 см³ провели десорбцию с использованием 20 см³ 2 М NaOH и определили содержание сурьмы в растворах.

Таблица 1 Влияние ионов металлов на сорбцию Sb (III) на композите MnO₂/C

Ион	Степень сорбции Sb (III), %	Степень сорбции иона, %
Контрольный образец	95.4	–
Fe (III) 100 мг/дм ³	94.4	100.0
Ni (II) 100 мг/дм ³	95.9	54.2
Cu (II) 100 мг/дм ³	94.0	84.0
W (VI) 100 мг/дм ³	74.8	86.8
Co (III) 100 мг/дм ³	96.3	54.5
Cr (III) 100 мг/дм ³	79.1	34.1

Полученные результаты представлены в таблице 2. Можно видеть, что с использованием предварительного концентрирования на композите MnO_2/C содержание сурьмы, определенное с помощью АЭС-ИСП метода, выше, чем без предварительного концентрирования.

Таблица 2 Результаты АЭС-ИСП определения Sb

№ пробы	без концентрирования, мг/дм ³	с предварительным концентрированием на MnO_2/C , мг/дм ³
1	12.8	13.9
2	0.14	0.33
3	12.5	13.75
4	0.10	0.26

Литература

[1] Nishad, P. A. Antimony, a pollutant of emerging concern: A review on industrial sources and remediation technologies / P. A. Nishad, A. Bhaskarapillai // Chemosphere. – 2021. – №277. – Id. 130252.

[2] Печищева, Н.В. Сонохимический синтез нанокompозитов MnO_2/C / Н.В. Печищева, С.Х. Эстемирова, Г.А. Кожина, К.Ю. Шуняев, М.Ю. Скрыльник // Бутлеровские сообщения. – 2015. – Т. 44. – № 11. – С. 49-54.

[3] Belozerova, A.A. Sorption recovery of arsenic (III) and antimony (III) from solutions using MnO_2/C nanocomposite / A.A. Belozerova, N.V. Pechishcheva, S.K. Estemirova, K.Y. Shunyaev // AIP Conference Proceedings. – 2022. V. 2466. № 1.– P. 050005

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН (№122013100200–2) с использованием оборудования ЦКП «Урал–М».

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦВЕТУЩЕГО РАСТЕНИЯ ПЕТУНЬЯ ОБЫКНОВЕННАЯ (*PETUNIA AXILLARIS*) ДЛЯ БИОИНДИКАЦИИ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ПОЧВЕННОГО ПОКРОВА КРУПНОЙ ПРОМЫШЛЕННОЙ АГЛОМЕРАЦИИ

Л.Г. Бондарева

Федеральное бюджетное учреждение науки «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, Мытищи,
bondarevalg@fferisman.ru

Использование тестовых организмов для оценки токсичных эффектов имеет длительную историю. Разнообразны виды тестовых организмов – от высших животных до растений и микроорганизмов.

Растения ведут прикрепленный образ жизни и неспособны избегать воздействия неблагоприятных факторов, в связи этим различные показатели растений широко используются в биоиндикации для оценки качества окружающей среды. Во многих случаях биоиндикация базируется на представлениях токсикологии о том, что зависимости доза – эффект для параметров состояния организма в подавляющем большинстве случаев являются монотонными [1], то есть при увеличении уровня антропогенной нагрузки с высокой вероятностью будет наблюдаться только ухудшение биоиндикационных показателей растений, поэтому их значение отражает качество окружающей среды.

Целью настоящих исследований явилось – оценка использования цветущего растения *Petunia Axillaris* для биоиндикации почвенного покрова городской агломерации на примере г. Красноярск.

Объекты и методы.

Образцы почвы были взяты на двух разных сельскохозяйственных полях в пригороде г. Красноярск. Выбор данного субстрата обусловлен тем, что сельское хозяйство является одной из важных деятельностей региона, а качество почвы является решающим фактором. Метод отбора почв заключается в отборе почвы с поверхностного слоя на участке площадью 1 м². Пробы почвы отбирали методом «конверта».

В качестве объекта исследования выбрано цветущее наземное растение – петунья обыкновенная (*Petunia axillaris*).

Для каждого образца почвы использовали четыре пластиковых ящика: контрольный и три других с растворами металлов. Содержание ящиков количество добавленного металла составило: Cu²⁺ – 5 (1), 15 (2), 30 (3) мг/кг, Pb²⁺ – 2 (1), 5 (2), 10 (3) мг/кг и Zn²⁺ – 115 (1), 150 (2), 200 (3) мг/кг. Затем образцы почвы гомогенизировали перемешиванием и добавляли дистиллированную воду до достижения определенной влажности. Через 24 часа два образца цветущей петунии были высажены в отдельную емкость, при этом один образец был оставлен в качестве контроля для анализа. Эксперименты длились 30 дней. По окончании экспериментов корни, стебли и листья всех растений отделяли и взвешивали. Затем их сушили при 45°С в течение 24 часов, а затем озоляли 4 часа

в муфельной печи при 450°C. Полученную золу растений анализировали методом атомно-абсорбционного анализа (ААА) для определения их элементного состава.

В работе использовался метод атомно-абсорбционный спектроскопии для детектирования металлов в частях растений. Для детектирования изменения физиологических функций использовался метод замедленной флуоресценции.

Результаты и обсуждения

Для определения активности фотосинтетического аппарата растений под влиянием факторов внешней среды можно воспользоваться изменением параметров замедленной флуоресценции. Во многих случаях стабильность фотосинтетического аппарата, регистрируемая методом замедленной флуоресценции, коррелирует с общей устойчивостью растительного организма к тому или иному фактору. Интенсивность замедленной флуоресценции зависит от скорости фотосинтеза, поэтому чем больше поражено растение, тем ниже интенсивность замедленной флуоресценции.

При использовании замедленной флуоресценции хлорофилла в листьях петунии было обнаружено следующее. Несмотря на то, что все растения внешне не отличались друг от друга, наибольшее токсическое действие мы обнаружили в системе с солями меди и свинца (Рисунок 1).

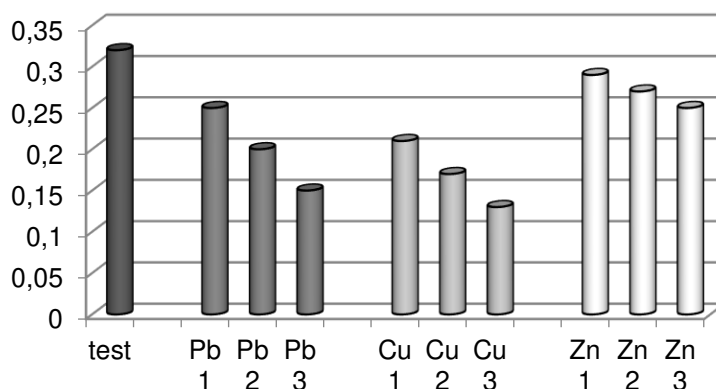


Рисунок 1 - Зависимость флуоресценции от типа металла (Pb, Cu, Zn). 1, 2, 3 - опытные образцы с разным содержанием металлов (мг/кг): Cu^{2+} – 5 (1), 15 (2), 30 (3); Pb^{2+} – 2 (1), 5 (2), 10 (3); Zn^{2+} - 115 (1), 150 (2), 200 (3).

Наши результаты показывают способность аккумулировать Pb и, в меньшей степени Zn. Концентрация Pb в тканях *Petuniaaxillaris* снижалась от корня к стеблю. При изучении поглощения меди растениями самое высокое значение было получено для корней *Petuniaaxillaris* $42,58 \pm 7,99$ мг/кг (среднее значение \pm стандартное отклонение). *Petuniaaxillaris* аккумулировала Zn своими корнями из образцов почвы в интервале – от $32,58 \pm 8,23$ мг/кг до $68,33 \pm 7,60$ мг/кг.

Наши исследований выявили, что в тканях корней накапливаются значительно большие концентрации металлов, чем в побегах, что указывает на высокую доступность для растений металлов субстрата, а также на их ограниченную подвижность внутри растения.

Следовательно, было установлено, что наземное растение *Petuniaaxillaris* имеет высокую адаптивную устойчивость к потенциальным антропогенным

загрязнителям – тяжелым металлам, относящихся к разным группам токсичности. При этом содержание рассмотренных металлов никаким образом не повлияло на интенсивность цветения и развития самого растения, даже в сверхлетальных концентрациях. То есть в данном конкретном случае наблюдается явный тип зависимости доза-эффект, относящийся к гормезису [2].

Благодарность. Работа выполнена за счет финансирования отраслевой программы Роспотребнадзора. Особая благодарность коллективу Сибирского Федерального университета (Центр коллективного пользования), г. Красноярск

Литература

1. Шитиков В.К. Экотоксикология и статистическое моделирование эффекта с использованием R / В.К. Шитиков. - Тольятти: ИЭВБ РАН, 2016. - 149 с.
2. Calabrese E.J. Hormesis and plant biology / E.J. Calabrese, R.V. Blain // Environmental Pollution. - 2009. - Vol. 157 (1). - P. 42-48. - 10.1016/j.envpol.2008.07.028.

ИЗУЧЕНИЕ НИЗКОДОЗОВОГО ХИМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ЖИВЫЕ ОРГАНИЗМЫ НА ПРИМЕРЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Л.Г. Бондарева, Н.Е. Федорова

Федеральное бюджетное учреждение науки «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, Мытищи,
bondarevalg@fferisman.ru

В связи с увеличением техногенного влияния на окружающую среду важной задачей является оценка состояния наземных экосистем в настоящий момент и прогнозирование последствий антропогенного воздействия на биоту, как наземную, так и водную. Химическое загрязнение водоёмов индуцирует широкий спектр биологических эффектов у организмов на разных уровнях структурно-функциональной организации. Причём при малых дозах облучения и концентрациях веществ реакции на стресс можно зафиксировать на молекулярно-клеточном уровне [1], а при гораздо бóльших воздействиях – на организменном и популяционно-видовом уровнях [2].

Механизмы устойчивости растений к воздействию ионов металлов можно представить как процессы, обеспечивающие толерантность за счет связывания элемента внутри растительной клетки и препятствующие проникновению элемента через плазматическую мембрану. Разнообразие механизмов, не позволяющих иону металла проникнуть через клеточную мембрану, подробно описано в монографии [3].

Целью настоящих исследований явилось – установление путей распределения мышьяка в структурных частях водного растения (водяная лилия *Nymphaeaceae candida*) с предварительной оценкой дозовой нагрузки на клеточном уровне.

Объекты и методы. Эксперименты проводились в пластиковых емкостях объемом 150 литров. В емкости наливалась фильтрованная речная вода, вводили растворы солей, содержащих 1,0 мг/л As^{+5} (в виде AsO_4^{3-}). Системы тщательно перемешивались и через сутки в каждую из емкостей помещали по 10 штук предварительно взвешенных цельных растений (средняя масса каждого растения ~ 63 г).

В ходе проведения эксперимента проводился отбор растений (через 24 часа, 7 суток и 24 суток). После того, когда остаточное содержание металлов выходило на плато, эксперимент продолжился еще 3 суток. Продолжительность эксперимента составила 27 суток. По завершению эксперимента растения взвешивали. Часть растений разделяли на части и сушили при комнатной температуре до постоянной массы, после чего части растений измельчали и подвергали микроволновому разложению для последующего определения мышьяка.

В работе использовались следующие методы: Гистохимический метод – выявление зон локализации мышьяка в растениях: Оптический микроскоп «AxioScope 40», оборудованный камерой «AxioCam MRc5» («Carl Zeiss»,

Германия). Атомно-абсорбционный метод детектирования содержания мышьяка в частях растений.

Результаты и обсуждение. Известно, что в процессе биоаккумуляции происходит перераспределение поллютанта между органами *Nymphaeaceae candida*. Концентрация мышьяка в корне быстро возрастает, достигая насыщения в течение 24 часов. По мере накопления в корне растения происходит интенсификация его транспорта в ткани стебля. В течение суток концентрация мышьяка в листьях меняется слабо, однако при более длительных временах наблюдается ее возрастание.

Накопление поллютанта во многом зависит от его перераспределения между корнями, стеблями и листьями ввиду ограниченной сорбционной емкости корней, находящихся в непосредственном контакте с мышьяком. По прошествии 7 суток одно растение аккумулирует 7,4-7,8 мг мышьяка, при этом в корне растения накапливается около 83%, в стеблях и листьях – 13% и 4% соответственно (рис. 1). Концентрация элемента в растворе в ходе эксперимента уменьшается от 1,0 мг/л до 290-370 мкг/л.

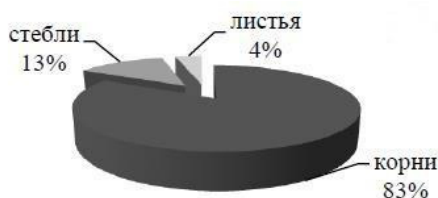


Рисунок 1 - Распределение мышьяка между частями *Nymphaeaceae candida*

Для количественной оценки перераспределения мышьяка между органами растений использовали транслокационный фактор (TF – translocation factor).

$TF = C_s/C_r$, где C_s – концентрация элемента в побегах растения (мг/кг), C_r – концентрация элемента в корне растения (мг/кг). Чем больше TF, тем интенсивнее элемент мигрирует из корней растения к стеблям и листьям. Рассчитанная нами величина транслокационного фактора для мышьяка: TF(As) оказалась равной $0,15 \pm 0,02$.

Для выявления зон преимущественной локализации мышьяка в корне *Nymphaeaceae candida*, характеризующихся его максимальным содержанием, применяли методику гистохимического исследования, в основе которого лежит образование красно-шоколадного соединения мышьяка с нитратом серебра.

Необходимо отметить, что корни *Nymphaeaceae candida* имеют первичную структуру. В строении корня можно различить ризодерму, первичную кору и центральный цилиндр (стелу) (рис. 2).

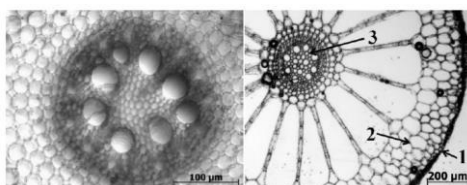
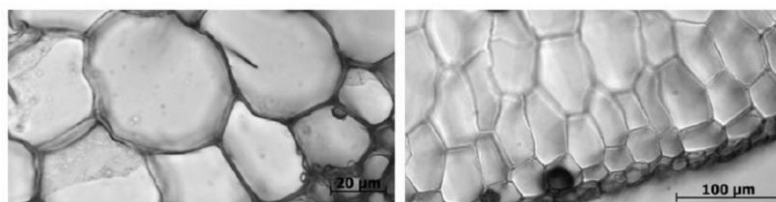


Рисунок 2 – Стела корня (слева) и срез корня *Nymphaeaceae candida* (справа),
1 – ризодерма, 2 – первичная кора, 3-центральный цилиндр

Присутствие мышьяка в тканях растений устанавливали путем сравнения окраски образца с контрольным (красное-шоколадное окрашивание обусловлено образованием соединения мышьяка с серебром). На рис. 4 представлены фотографии срезов корня *Nymphaeaceaeacandida*, подвергнувшегося воздействию мышьяка (слева) и контрольного растения (справа). Установлено, что в корне лилии мышьяк локализуется преимущественно в ризодерме и первичной коре.



As 1,0 мг/л контроль

Рисунок 3 – Локализация мышьяка в первичной коре *Nymphaeaceaeacandida*

Заключение. В результате проведенных исследований показано, что мышьяк накапливается преимущественно корневой системой водных растений *Nymphaeaceaeacandida*. При этом, доминирующей локализацией металла является ризодерма и первичная кора. При оценке дозовой нагрузки на клетки водной лилии видимых негативных эффектов выявлено не было – опытные растения практически не отличались от контроля по физиологическим функциям.

Благодарность. Работа выполнена за счет финансирования отраслевой программы Роспотребнадзора. Особая благодарность коллективу Сибирского Федерального университета (Центр коллективного пользования), г. Красноярск

Литература

1. Hertel-Aas T. Induction and repair of DNA strand breaks and oxidised bases in somatic and spermatogenic cells from the earthworm *Eisenia fetida* after exposure to ionising radiation/ T. Hertel-Aas, D.H. Oughton, A. Jaworska, G. Brunborg.// *Mutagenesis*. – 2011. – 26. - 783-793
2. Sowmithra K. Evaluation of genotoxicity of the acute gamma radiation on earthworm *Eisenia fetida* using single cell gel electrophoresis technique (Comet assay)/ K. Sowmithra// *Mutat. Res.* – 2015. – 794. – 52-56
3. Davis T.A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae/ Davis T.A., Volesky B, Mucci A.// *Water Res.* – 2003. – 37. – 4311–4330.

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДА МОДИФИЦИРОВАННОГО ОУНТ И ОГ

Е. О. Булышева, Р. А. Зильберг

*Федеральное Государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования "Башкирский Государственный университет", г. Уфа
E-mail: elenabulysheva@mail.ru*

В последние десятилетия нанокompозитные структуры на основе проводящих полимеров привлекают внимание исследователей во всем мире. Одними из успешно зарекомендованных себя проводящих полимеров являются полиарилефталиды (ПАФ)[1-7]. В качестве допантов активно используются углеродные наноматериалы, особенно одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) и оксид графена (ОГ), благодаря их превосходным электрохимическим характеристикам [6].

Данная работа посвящена исследованию по разработке нанокompозитных структур на основе ПАФ, модифицированного углеродными материалами: ОУНТ и ОГ. Для электрохимического исследования приготовили растворы путем растворения 0,02 г ПАФ в 200 мкл хлороформа и последующего добавления по 0,005 г ОУНТ или ОГ. Методами спектроскопии электрохимического импеданса и циклической вольтамперометрии проводили измерения в стандартном окислительно-восстановительном зонде $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Чистый ПАФ обладает низкой проводимостью, но после добавления ОУНТ и ОГ, токи пиков на вольтамперограммах увеличились. Эффективная площадь поверхности рассматриваемых электродов, рассчитанная по уравнению Рэндлса – Шевчика заметно возросла на 1,2% для СУЭ/ПАФ/ОГ, для СУЭ/ПАФ/ОУНТ на 1,5 %, по сравнению с СУЭ/ПАФ. Для подтверждения закономерностей параметры электронного переноса были оценены методом импеданса, по которым можно сделать вывод, что полученные данные коррелируют между собой. Морфологию поверхности нанокompозитных тонкопленочных структур исследовали с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ). Добавление ОУНТ и ОГ формируют неоднородную шероховатую структуру на поверхности электрода. Среднеквадратичные шероховатости поверхности пленок по снимкам АСМ по площади 20 на 20 мкм составляют $Sq = 3$ нм для ПАФ, $Sq = 42$ нм для ПАФ/ОГ, $Sq = 221$ нм для ПАФ/ОУНТ. Предложенные нанокompозиты ПАФ/ОУНТ и ПАФ/ОГ были использованы в дальнейшем в качестве важного компонента в полевых транзисторах – полупроводникового канала [8].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 21-13-00169

Литература

1. Яркаева, Ю.А. Вольтамперометрические сенсоры и сенсорная система на основе модифицированных полиарилефталидами золотых электродов для распознавания цистеина / Ю.А. Яркаева, Д.И. Дубровский, Р.А. Зильберг[и др.] –

- DOI: 10.31857/S0424857020070075 – Текст : электронный // Электрохимия. –2020. – Т. 56, № 7. – С. 591-603. – URL: https://elibrary.ru/download/elibrary_42929899_70675790.pdf
2. Зильберг, Р.А. Вольтамперометрическая мультисенсорная система на основе модифицированных полиарилефталатами и стеклоглеродных электродов для распознавания и определения варфарина / Р.А. Зильберг, Ю.А. Яркаяева, Д.И. Дубровский [и др.] – DOI: 10.15826/analitika.2019.23.4.003 – Текст : электронный // Аналитика и контроль. – 2019. – Т. 23, № 4. – С. 546–556. URL: https://elibrary.ru/download/elibrary_41667841_32360970.pdf
 3. Зильберг, Р.А. Энантиоселективная вольтамперометрическая сенсорная система для D- и L-триптофана на основе стеклоглеродных электродов, модифицированных композитами полиарилефталата с α -, β - и γ -циклодекстринами / Р.А. Зильберг, В.Н. Майстренко, Ю.А. Яркаяева [и др.]– DOI: 10.1134/S0044450219110136 – Текст : электронный // Журнал Аналитической Химии. – 2019. – Т. 74, № 12.– С. 941–952. URL: https://elibrary.ru/download/elibrary_41044786_65784127.pdf
 4. Zilberg, R.A. Voltammetric identification of insulin and its analogues using glassy carbon electrodes modified with polyarylenephthalides / R.A.Zilberg, Y.A. Yarkaeva, E.I. Maksyutova [et al.] – DOI:10.1134/S1061934817040177 –Текст : электронный// *Journal of Analytical Chemistry*. 2017. – Vol. 72, № 4.–P. 402 – 4091. URL: https://www.researchgate.net/publication/316266232_Voltammetric_identification_of_insulin_and_its_analogues_using_glassy_carbon_electrodes_modified_with_polyarylenephthalides(дата обращения 20.10.2022).
 5. Zilberg, R.A. Rational design of highly enantioselective composite voltammetric sensors using a computationally predicted chiral modifier / R.A. Zilberg, I.V. Vakulin, J.B. Teres[et al.]– DOI:10.1002/chir.23502– Текст : электронный// *Chirality*. 2022. –Vol. 34. – P. 1472–1488. URL:<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/chir.23502> (датаобращения20.10.2022).
 6. Майстренко, В.Н. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры на основе хиральных материалов / В.Н. Майстренко, Р.А. Зильберг– DOI: 10.31857/S0044450220120105 – Текст : электронный // Журнал Аналитической Химии. – 2020. – Т. 75. – № 12. – С. 1080–1096.URL: https://elibrary.ru/download/elibrary_44038510_94712502.pdf
 7. Зильберг, Р.А. Вольтамперометрический сенсор на основе аминокислотного комплекса меди (II) для определения энантиомеров триптофана / Р. А. Зильберг, Ю. Б. Терес, Л. Р. Загитова [и др.] – DOI: 10.15826/analitika.2021.25.3.006 – Текст : электронный // Аналитика и контроль. – 2021. – Т. 25, № 3. – С. 193-204. URL: https://elibrary.ru/download/elibrary_46631061_62584359.pdf
 8. Salikhov, R.B. Nanocomposite thin film structures based on polyarylenephthalide with SWCNT and graphene oxide fillers / R.B. Salikhov, R.A. Zilberg, I.N. Mullagaliev[et al.] – DOI:10.1016/j.mencom.2022.07.029– Текст : электронный// *Mendeleev Communications*. – 2022. – Vol. 32, № 4. – P. 520–522. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S095994362200205X> (дата обращения 20.10.2022).

ПРИМЕНЕНИЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ОЦЕНКИ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ БИОЖИДКОСТЕЙ

М.А. Бухаринова

ФГБОУ ВО «Уральский государственный экономический университет»,
г. Екатеринбург, mbuharinova@mail.ru

Первоначальный вариант потенциометрического метода с использованием медиаторной системы $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ был предложен для оценки антиоксидантной активности (АОА) жидких образцов в 2002 году [1]. В настоящее время этот метод получил развитие как в пищевой промышленности для квалитетической оценки продуктов питания [2], так и в клинико-диагностической практике для анализа биологических жидкостей [3–6]. Оценка АОА биожидкостей имеет большое значение для диагностики окислительного стресса [7], повышенный уровень которого связан с более 200 заболеваниями человека [8]. Неинвазивный отбор биологических образцов имеет преимущества перед инвазивным отбором в экономичности, снижении трудоемкости и уменьшении риска инфицирования. Как следствие, неинвазивно отбираемые биологические образцы все чаще рассматриваются в качестве альтернативы инвазивно отбираемым биологическим образцам. Основные результаты применения потенциометрического метода в оценке АОА биожидкостей резюмированы в таблице 1.

Таблица 1. Результаты потенциометрической оценки АОА биожидкостей, имеющие клиническую значимость.

Био-жидкость	Выборка	Полученные результаты	Источник
Сыворотка крови	Здоровые добровольцы 39.6±12.8 лет ($n = 66$) и пациенты с большим депрессивным расстройством 36.0±13.1 лет ($n = 94$)	Уровень АОА сыворотки крови в контрольной группе достоверно больше уровня АОА сыворотки крови в депрессивной группе: 1.2 ± 0.4 мМ-экв против 1.0 ± 0.3 мМ-экв ($p < 0.01$). Установлена умеренная отрицательная корреляция между уровнем АОА сыворотки крови и индексом депрессии Бека: $r = -0.318$, $p < 0.01$	[3]
Сыворотка крови	Здоровые добровольцы 38.0±13.2 лет ($n = 110$), пациенты с сердечно-сосудистыми заболеваниями 56.5±16.7 лет ($n = 170$) и онкологическими заболеваниями 57.4±13.7 лет ($n = 25$)	Значения АОА сыворотки крови имеют нормальное распределение, не зависят от пола человека и в среднем на 65% обеспечиваются вкладом мочевой кислоты. Уровень АОА сыворотки крови в контрольной группе достоверно больше уровней АОА сыворотки крови в группах пациентов с сердечно-сосудистыми и онкологическими заболеваниями: 1.42 ± 0.29 мМ-экв против 1.09 ± 0.29 мМ-экв и 0.7 ± 0.21 мМ-экв, соответственно (p -значение не	[4]

Био-жидкость	Выборка	Полученные результаты	Источник
		указано). Предложена диаграмма для оценки состояния здоровья человека: АОА <0.95 мМ-экв (болезнь), 0.95 мМ-экв ≤ АОА ≤ 1.45 мМ-экв (зона риска) и АОА > 1.45 мМ-экв(норма)	
Семенная плазма	Мужчины с нормоспермией ($n = 27$) и различными формами патоспермии ($n = 72$)	Уровни АОА семенной плазмы в контрольной группе с нормоспермией и группе с различными формами патоспермии достоверно не отличаются: 2.15 ± 0.29 мМ-экв против 2.32 ± 0.33 мМ-экв ($p > 0.05$)	[5]
Слюна	Некурящие добровольцы 25–28 лет ($n = 7$)	Установлена весьма высокая положительная корреляция между уровнем АОА и концентрацией мочевой кислоты в слюне: $r = 0.97$, $p < 0.001$. Мочевая кислота вносит значительный (около 60%) вклад в АОА слюны	[6]

Литература

1. Патент № 2235998 С2 Российская Федерация, МПК G01N 27/60, G01N 27/416. Способ определения оксидантной/антиоксидантной активности растворов : № 2002130523/28 : заявл. 14.11.2002 : опубл. 10.09.2004 / Х. З. Брайнина, А. В. Иванова ; заявитель УрГЭУ, ООО НПВП "ИВА".
2. Заворохина, Н. В. Применение обобщенной функции желательности Харрингтона для моделирования состава напитков геропротекторной направленности / Н. В. Заворохина, Ю. И. Богомазова, А. В. Тарасов // Пищевая промышленность. – 2018. – № 8. – С. 70-74.
3. Application feasibility of antioxidant activity evaluation using potentiometry in major depressive disorder / G. J. Lee, C. K. Rhee, S. K. Lee [et al.] // Electrochemistry. – 2014. – Vol. 82. – No 4. – P. 264-266. – DOI [10.5796/electrochemistry.82.264](https://doi.org/10.5796/electrochemistry.82.264).
4. Interplay between antioxidant activity, health and disease / Ya. Kazakov, A. Tarasov, L. Alyoshina, Kh. Brainina // Biointerface Research in Applied Chemistry. – 2020. – Vol. 10. – No. 1. – P. 4893-4901. – DOI [10.33263/BRIAC101.893901](https://doi.org/10.33263/BRIAC101.893901).
5. Potentiometric method for evaluating the oxidant/antioxidant activity of seminal and follicular fluids and clinical significance of this parameter for human reproductive function / Kh. Z. Brainina, D. P. Varzakova, E. L. Gerasimova [et al.] // Open Chemical and Biomedical Methods Journal. – 2012. – Vol. 5. – P. 1-7. – DOI [10.2174/1875038901205010001](https://doi.org/10.2174/1875038901205010001).
6. Developing activated carbon veil electrode for sensing salivary uric acid / M. A. Bukharinova, N. Yu. Stozhko, E. A. Novakovskaya [et al.] // Biosensors. – 2021. – Vol. 11. – No 8. – DOI [10.3390/bios11080287](https://doi.org/10.3390/bios11080287).
7. Marrocco, I. Measurement and clinical significance of biomarkers of oxidative stress in humans / I. Marrocco, F. Altieri, I. Peluso // Oxidative Medicine and Cellular Longevity. – 2017. – Vol. 2017. – 6501046. – DOI [10.1155/2017/6501046](https://doi.org/10.1155/2017/6501046).
8. Oxidative stress in health and disease: The therapeutic potential of Nrf2 activation / B. M. Hybertson, B. Gao, S. K. Bose, J. M. McCord // Molecular Aspects of Medicine. – 2011. – Vol. 32. – No 4-6. – P. 234-246. – DOI [10.1016/j.mam.2011.10.006](https://doi.org/10.1016/j.mam.2011.10.006).

СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МЕХАНИКИ И PM3-D3 ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ ЭНЕРГИЙ АДсорбЦИИ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

И.В. Вакулин, Д.А. Рахманов, Р.Ф. Талипов, Г.Р. Талипова
ФГБОУ ВО Башкирский государственный университет, г. Уфа,
rakhmanov.denis1@gmail.com

На примере реакции Принса нами было показано, что изучение адсорбции переходного состояния (TS) методом молекулярной механики (ММ) с использованием силового поля Universal может успешно использоваться для прогнозирования каталитической активности пористых материалов [1,2]. Недостаток данного подхода, связанный с отсутствием точного учёта электронного строения, может быть преодолен при замене молекулярной механики на полуэмпирические или неэмпирические методы расчёта.

На примере адсорбции на одностенных углеродных нанотрубках (CNTs) TS взаимодействия этилена и димера формальдегида по реакции Принса с образованием 1,3-диоксана [3] нами были сравнены результаты вычислений зависимостей энергии адсорбции TS от диаметра полости, полученные в методах ММ и PM3-D3. Структуры TS и нанотрубок были заморожены, оптимизировалось только расположение TS внутри нанотрубок, во всех случаях TS расположено внутри нанотрубки.

Вычисления в методе ММ были проведены в модуле Adsorption Locator программы Accelrys Materials Studio 8.0. Вычисления в методе PM3-D3 проводились в ORCA v4.2.0. Нанотрубки были оптимизированы в ORCA с использованием приближения PM3.

В рамках предложенной модели под энергией стабилизации TS в полости подразумевается энергия адсорбции, которая может быть вычислена по следующему уравнению:

$E_{\text{ads}} = E_0(\text{TS} \cdot \text{CNT}_{n,m}) - E_0(\text{CNT}_{n,m}) - E_0(\text{TS})$, где E_0 – электронная энергия без термодинамических поправок.

В Таблицах 1 и 2 представлены найденные значения энергий адсорбции TS при их размещении в полостях CNT различного диаметра, найденные в вышеуказанных приближениях. $E_0(\text{TS})$, вычисленная в методе PM3-D3, составила 43.771235 Ha. Тип нанотрубок указан с использованием (n,m)-номенклатуры.

Таблица 1. Энергии стабилизации TS* в полостях CNT различного диаметра, найденные в методе ММ

CNT	d CNT, Å	E_{ads} , кДж/моль
(6,6)	8.14	-15.9
(7,7)	9.49	-37.9
(8,8)	10.85	-32.6
(9,9)	12.20	-28.2
(10,10)	13.56	-24.5

CNT	d CNT, Å	E _{ads.} , кДж/моль
(11,11)	14.92	-23.5
(12,12)	16.27	-20.6
(13,13)	17.63	-19.5
(14,14)	18.98	-19.1

* Структура TS найдена в методе PM3

Таблица 2. Энергии стабилизации TS* в полостях CNT различного диаметра, найденные в методе PM3-D3

CNT	d CNT, Å	E ₀ (CNT), Ha	E ₀ (TS•CNT), Ha	E _{ads.} , кДж/моль
(6,6)	8.14	-431.404559	-475.224196	-127.1
(7,7)	9.49	-503.416582	-547.245597	-151.7
(8,8)	10.85	-575.416919	-619.237816	-130.4
(9,9)	12.20	-647.408677	-691.227327	-124.5
(10,10)	13.56	-719.394318	-763.211268	-120.0
(11,11)	14.92	-791.375421	-835.190263	-114.5
(12,12)	16.27	-863.353126	-907.167848	-114.2
(13,13)	17.63	-935.328207	-979.143322	-115.2
(14,14)	18.98	-1007.301203	-1051.116944	-116.9

* Структура TS найдена в методе PM3-D3

Сравнение полученных зависимостей энергии адсорбции от диаметра нанотрубок показывает, что существенной разницы между использованными методами нет. Основное отличие в том, что абсолютные значения в случае метода PM3-D3 расположены ниже на примерно 100 кДж/моль относительно значений для метода молекулярной механики. Так, оба метода предсказывают одинаковую оптимальную (т.е. обладающую минимальной энергией стабилизации) нанотрубку, и минимумы представлены ясно на обоих зависимостях. Таким образом, оба метода могут быть использованы для поиска оптимальных нанотрубок, что позволит повысить выход продуктов данной реакции. При этом метод PM3-D3 предоставляет больше возможностей для анализа, т.к. позволяет рассмотреть электронное строение комплексов TS с нанотрубками.

Литература

1. Vakulin, I. V. Influence of the pore diameter in zeolites on the activation energy of formation of 4-alkyl-1,3-dioxanes in the Prins reaction / I. V. Vakulin, P. A. Pas'ko, R. F. Talipov, G. R. Talipova, O. Y. Kupova // *Kinetics and catalysis*. – 2019. – V. 60. – № 3. – P. 320-324.
2. Vakulin, I. V. Features of formation transition states of 1,3-dioxanes by Prins reaction in the pores of synthetic zeolites A and carbon nanotubes / I. V. Vakulin, R. F. Talipov, P. A. Pasko, G. R. Talipova, O. Y. Kupova // *Microporous and mesoporous materials*. – 2018. – V. 270. – P. 30-33.
3. Kupova, O. Y. Ab initio study of 1,3-dioxanes formation from formaldehyde dimer and alkenes / O. Y. Kupova, I. V. Vakulin, R. F. Talipov // *Computational and Theoretical Chemistry*. – 2013. – V. 1013. – P. 57-61.

ПРИМЕНЕНИЕ КРС-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ И РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ В СРЕДЕ АГРЕССИВНЫХ СЖИЖЕННЫХ ГАЗОВ

Э.Г. Вовкотруб, А.Б. Салюлев

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
г. Екатеринбург; salyulev@ihte.uran.ru*

В современных условиях широко исследуются и применяются разнообразные процессы, протекающие в среде высокореакционных жидкостей и газов часто при повышенных давлениях. Поэтому контроль *in situ* хода таких процессов становится всё более необходимым. Большую помощь в этом случае может оказать спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), особенно в современном её аппаратном оформлении, которая является мощным аналитическим инструментом с широким набором возможностей, применяющимся для идентификации разнообразного спектра веществ, изучения их состава и контроля производства различных материалов [1]. Методом спектроскопии КРС можно изучать химические равновесия и кинетику химических реакций при исследовании образцов, находящихся в запаянных стеклянных (кварцевых) трубках и капиллярах, которые обладают высокими коррозионностойкими и прочностными качествами (могут выдерживать, при определенных условиях, внутренние давления до 100 – 200 атм).

Рассмотрен опыт применения спектроскопии КРС при организации неdestructивного вещественного анализа реакционных образцов в среде агрессивных сжиженных газов, в частности хлоре и хлороводороде. Жидкие Cl_2 (сильнейший окислитель) и HCl (ещё мало изученный растворитель) имеют при комнатной температуре высокие давления паров (соответственно до 8 и до 50 атм), что необходимо учитывать при постановке спектроскопических методик. Последние отработаны нами на базе Раман-спектрометров “Microprobe MOLE” (Франция) и “Renishaw U1000” (Великобритания).

1. Исследования в макрокамере спектрометра “Microprobe MOLE” (Ar^+ -лазер с $\lambda = 514,5$ нм мощностью до 600 мВт, напряжение на ФЭУ 1,3 кВ, чувствительность усилителя 2×10^{-9} А). В этом случае образец находится непосредственно в стеклянном (кварцевом) запаянном сосуде, установленном на подвижном штативе. Аппаратура позволяет точное перемещение ячейки в различных направлениях относительно лазерного пучка диаметром порядка 0,1 мм, что дает возможность проводить вещественный анализ интересующей зоны реакции [2, 3].

2. Регистрация спектров КРС под микроскопом спектрометра “Renishaw U1000”, оборудованного notch-фильтром и CCD камерой (Ar^+ -лазер, мощность до 30 мВт, объективы $\times 20$, $\times 50$, $\times 100$). В этом случае запаянный кварцевый капилляр (или ампула) с образцом закрепляется на подвижной стеклянной подставке. Вертикально падающий луч лазера фокусируется внутри капилляра, например, на участке поверхности гетерогенного образца размером в несколько мкм^2 [3].

Используемая аппаратура позволяет проводить локальный бесконтактный вещественный анализ интересующей зоны реакции с использованием оптических схем рассеяния под углами 90° и 180° .

Отдельные методические приёмы проведения вещественного анализа были отработаны нами в исследованиях по синтезу и идентификации комплексных хлоридов различных элементов, образующихся при окислении жидким хлором при комнатной температуре их низших хлоридов в плавах с хлоридами одно- и двухвалентных металлов или при совместной выдержке некоторых солей, например, AlCl_3 и MeCl (Me- щелочной металл) [3], PCl_5 и MCl_n (M- многовалентный металл с $n \geq 2$) в среде безводного сжиженного хлороводорода.

В частности, в спектрах КРС после выдержки хлоридов многих поливалентных металлов в жидком HCl в присутствии PCl_5 в течение нескольких суток при комнатной температуре были зарегистрированы полосы катионов PCl_4^+ (T_d): $\nu_1(A_1) \sim 456$, $\nu_2(E) \sim 177$, $\nu_4(F_2) \sim 656$, $\nu_4(F_2) \sim 250 \text{ см}^{-1}$ и анионов соответствующего металла, что свидетельствует об образовании большого количества известных и новых комплексных соединений $x\text{PCl}_5 \cdot y\text{ЭCl}_n$, например типа $[\text{PCl}_4]_3[\text{LnCl}_6]$ в случае трихлоридов РЗЭ.

В отличие от них с хлоридом цезия образуется известный хлорокомплекс иного типа – $\text{Cs}^+ \cdot [\text{PCl}_6]^-$, содержащий фосфор в составе комплексного аниона. Это фиксируется по полосам группировки $[\text{PCl}_6]^-$: 362 (оч. сильн.), 281 (сильн.) + 270 (средн.) и 248 (средн.) + 241 (средн.) см^{-1} (рис. 1).

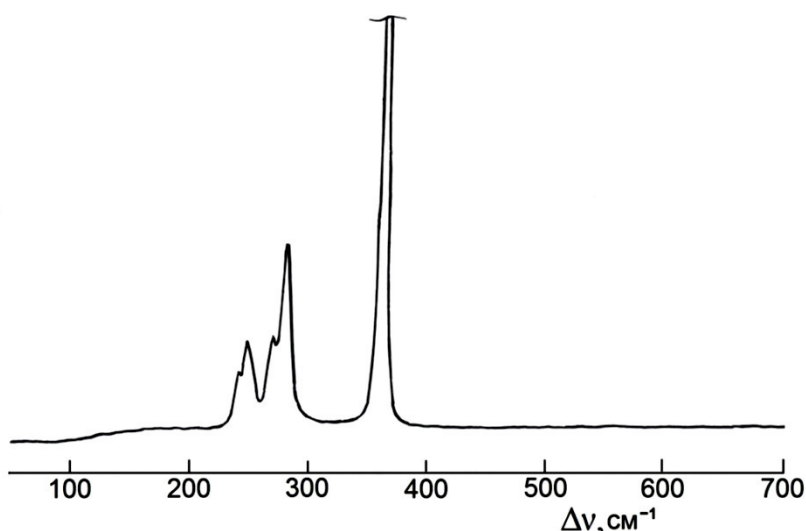


Рис. 1 Спектр КРС при 20°C твердого хлорокомплекса $\text{Cs}[\text{PCl}_6]$

Нами подтверждена нестабильность тетрахлорида серы при комнатной температуре даже в среде жидкого хлора, поскольку в спектрах растворов присутствуют полосы только молекул SCl_2 и Cl_2 (рис. 2). Высшее валентное состояние (IV) хлоридов серы можно, однако, стабилизировать при их вхождении в состав катиона $[\text{SCl}_3]^+$, что и было обнаружено при совместном хлорировании некоторых металлов и серы в среде жидкого Cl_2 . Продуктами реакций, зарегистрированных методом КРС-спектроскопии, были различные хлорокомплексы, например, $[\text{SCl}_3]_2[\text{SnCl}_6]$, $[\text{SCl}_3][\text{AlCl}_4]$, $[\text{SCl}_3][\text{Ga}_2\text{Cl}_7]$, $[\text{SCl}_3][\text{GaCl}_4]$ (рис. 2) и многие другие, поскольку в спектрах зафиксированы

полосы катионов $[\text{SCl}_3]^+$ (C_{3v}): $\nu_1(A_1) \sim 500$, $\nu_2(A_1) \sim 274$, $\nu_3(E) \sim 516$, $\nu_4(E) \sim 208$ cm^{-1} и комплексных анионов соответствующих поливалентных металлов.

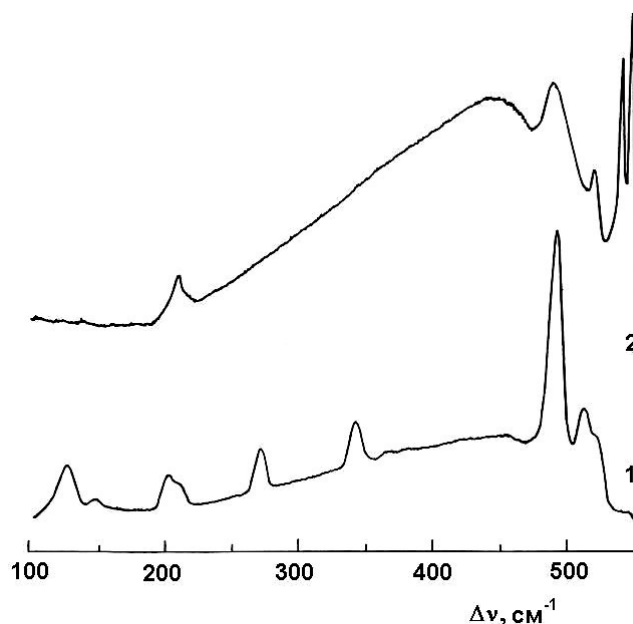


Рис. 2 Спектры КРС при 20 °С твердого $[\text{SCl}_3] \cdot [\text{GaCl}_4]$ (1) и раствора SCl_2 в жидком хлоре (2).

Таким образом, спектроскопия КРС может быть эффективно использована для неразрушающей характеристики образцов, находящихся в среде агрессивных сжиженных газов, с целью быстрого получения надежной информации о характере взаимодействия компонентов в нестандартных условиях.

Литература

1. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part 2: Theory and Applications in Inorganic Chemistry. – Hoboken: Wiley, 2009. – 419 p.
2. Вовкотруб Э.Г., Салюлев А.Б., Стрекаловский В.Н. // Проблемы спектроскопии и спектрометрии/ Межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2010. Вып. 26. С. 201–208.
3. Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г. // Проблемы спектроскопии и спектрометрии/ Вуз.-Акад. сборник науч. тр. Екатеринбург: УрФУ. 2018. Вып. 41. С. 17–24.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ZnO И ПОРФИРИНОПОДОБНЫХ СТРУКТУР

О.В. Вяткина, Е.А. Веселова, А.А. Партыка

*Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского»
Институт биохимических технологий, экологии и фармации, Симферополь
oksana_vyatkina@list.ru*

Катализаторы широко используются в различных технологических процессах, как для производства целевых продуктов, так и в системах очистки окружающей среды от производственных отходов. Особой эффективностью в борьбе с различными видами загрязнений окружающей среды отличается фотокатализ. Одним из наиболее доступных фотокатализаторов является ZnO, механизм действия которого заключается в увеличении проводимости при УФ-освещении за счет оптической ионизации [1], что обуславливает каталитическое действие материала в Red/Ox процессах. Однако из-за ширины запрещенной зоны, ZnO не проявляет каталитического действия на видимом свете, что актуализирует исследования с целью расширения его фотокаталитических возможностей.

Металлопорфирины широко распространены в природе, где служат активными центрами белковых макромолекул – ферментов и переносчиками электронов в дыхательных цепях живых организмов, и играют определяющую роль в фотосинтезе, являясь по сути фотосенсибилизаторами генерации синглетного кислорода [2]. Присутствие в порфириновой структуре металла переменной степени окисления и фотосенсибилизирующие свойства делает такие структуры, как и Zn активными катализаторами Red/Ox превращений. Таким образом интерес представляло как изучение индивидуальной каталитической активности ZnO и некоторых порфиринсодержащих веществ, так и выявления эффекта совместного действия двух катализаторов в составе органоминерального композита.

В качестве модельного Red/Ox процесса использовали реакцию разложения H_2O_2 , которая позволяла контролировать как каталазное действие катализаторов, так и пероксидазное. Эффективность каталазного процесса изучали волюмометрически. Пероксидазный механизм разложения H_2O_2 контролировали, определяя остаточные концентрации пероксида водорода в системе перманганатометрическим титрованием. В качестве катализаторов использовали: оксид цинка (ZnO) х.ч. ГОСТ 10262_73; пероксидаза, извлеченная из корнеплодов редьки черной в растворе (Per_l) и в твердой форме (Per_s) [3]; Cu²⁺ — замещенный хлорофилл шпината в растворе этанола (Chl(Cu²⁺))_l и выделенные в твердом виде (Chl(Cu²⁺))_s [4]. Осаждение пероксидазы проводили в ацетоне, при температуре 4°C в течение 24 часов. Состав осадителя: (CH₃)₂CO–(NH₄)₂SO₄(0,2M). Соотношение объемов экстракта пероксидазы, раствора сульфата аммония и ацетона составляло Vп:Vс:Vo = 1:1:1. Препарат в

твердой форме из спиртовых экстрактов хлорофилла и его Cu^{2+} -замещенного аналога, выделяли методом вакуумной перегонки.

Наличие порфириновых фрагментов в полученных из природного сырья препаратах и замещение Mg^{2+} на Cu^{2+} в молекулах хлорофилла подтверждали методами ИК-спектроскопии (ИК-спектрометр Perkin Elmer Spectrum Two, снабженный призмой НПВО), и спектрофотометрии в УФ и видимой областях ЭМИ (Спектрофотометр *cintra* 4040). Количественно порфирины определяли методом прямой фотоколориметрии на приборе ЭКСПЕРТ-003. Для определения хлорофилла использовали молярные коэффициенты поглощения ($\epsilon_{655} = 10^4 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{см})$, $\epsilon_{400} = 2 \cdot 10^5 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{см})$), а для пероксидазы ($\epsilon_{400} = 9,6 \cdot 10^4 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{см})$). Органоминеральные композиты получали путем пропитки порошка ZnO экстрактами порфиринсодержащих веществ в количествах, обеспечивающих идентичность удельной концентрации активных центров молекул, с последующим высушиванием на воздухе при комнатной температуре. Для изучения фотоактивности катализаторов на окислительные системы воздействовали УФ лампой ЛБК-150Б Праймед.

Для дифференциации каталитического действия исследуемых материалов и влияния УФ-излучения на кинетику разложения H_2O_2 первоначально изучали систему, состоящую только из H_2O_2 , с начальной концентрацией $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, которую выдерживали на видимом свете и в темноте (10 мин), и подвергали УФ облучению (5 мин, 10 мин, 30 мин). Было достоверно установлено, что в диапазоне рабочих концентраций H_2O_2 устойчив в темноте и на видимом свете в течение времени экспозиции, тогда как под воздействием УФ-излучения наблюдаются колебания концентрации реагента в зависимости от времени экспозиции (рис.1), что не противоречит радикальному цепному механизму реакции разложения пероксида водорода под воздействием УФ [5]. Таким образом, основным временем экспозиции в исследуемых системах было выбрано 10 мин.

Эксперимент показал, что в течение 10 минут в присутствии ZnO на видимом свете концентрация H_2O_2 уменьшается на 40%, а воздействие на систему УФ-излучения увеличивает степень конверсии в 2 раза.

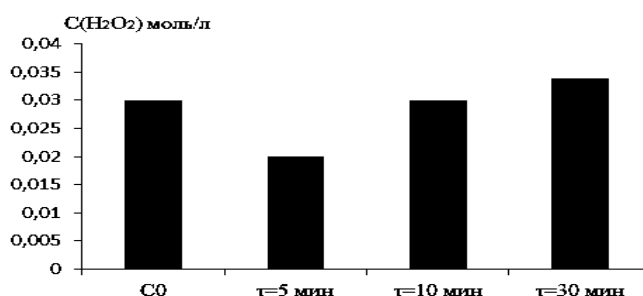


Рис.1. Изменение концентрации H_2O_2 в водном растворе в зависимости от времени воздействия УФ-излучения. (C_0 – начальная концентрация пероксида водорода).

Установлена тенденция увеличения скорости каталазного разложения H_2O_2 под воздействием видимого света в системах с $(\text{Chl}(\text{Cu}^{2+})_1)$ и $(\text{Chl}(\text{Cu}^{2+})_s)$ по сравнению с системами содержащими обе формы пероксидазы в среднем в 1,5 раза, тогда как под УФ-воздействием каталазная активность твердого препарата

пероксидазы выше в 1,3 раза. В целом, воздействие на порфиринсодержащие препараты УФ-излучения увеличивает каталитическую активность ($\text{Chl}(\text{Cu}^{2+})_s$) в 1,1 раза, а (Per_s) в 2,1 раза. Нанесение экстракта ($\text{Chl}(\text{Cu}^{2+})_s$) на фотоактивную подложку ZnO на видимом свете увеличивает активность катализатора в 1,5 раза, а под воздействием УФ в 2 раза. Тогда как под воздействием УФ-излучения каталитическая эффективность органоминерального комплекса ($\text{Chl}(\text{Cu}^{2+})_i$) – ZnO увеличивается более чем на порядок.

Таким образом, было установлено, что при разложении H_2O_2 более активным фотосенсибилизатором на видимом свете является $\text{Chl}(\text{Cu}^{2+})$ по сравнению с пероксидазой редьки черной, тогда как воздействие УФ излучения приводит к обратному эффекту. Во всех гетерогенных системах со смешанными катализаторами был установлен синергетический эффект фотокаталитического действия минеральной компоненты (ZnO), и органических порфиринсодержащих структур, что открывает широкие перспективы для получения новых эффективных катализаторов Red/Ox процессов.

Литература

1. Улесова, Д.А. Разработка способа фотокаталитического разложения органических поллютантов с использованием наноразмерных частиц оксида цинка. – Тольятти, 2018. – 106 с
2. Тарасевич, М. Р. Электрокатализ на металлопорфинах / М. Р. Тарасевич, К. А. Радюшкина. – АН СССР, Москва: Усп. хим., 1980. – 1498-1522 с.
3. Селибер Г.Л. Большой практикум по микробиологии. – М.: Мир, 1962. – 492 с
4. Патент 2611409 Россия, МПК А61К36/00, А61К33/34. Способ получения медного комплекса хлорофилла / Л.И. Мухортова, Н.С. Никифорова, П.М. Лукин; Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова. – № 2016109418; заявл. 03.15.2016; опубл. 02.21.2017, Бюл. № 6. – 3с
5. Song, Y. Theoretical study of the homolytic photolysis of hydrogen peroxide at the state-of-the-art level / Y. Song, C. Cui, Y. Liu // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – China. – 2015. – PP. 68-71

ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО БЕМИТА ДЛЯ «ЗЕЛЕНОГО» СИНТЕЗА АЛЬДЕГИДОВ

А. Р. Газизянова, А. В. Тюкалов, Т. Н. Кропачева

Удмуртский государственный университет

г. Ижевск, alina.r.g@mail.ru

Одним из востребованных химических синтезов является получение бензилового альдегида, который применяется в органическом и фармацевтическом синтезе, а также как пищевой и парфюмерно-косметический ароматизатор. Его можно получить химически с использованием различных субстратов и реагентов, однако, такие методы синтеза имеют ряд недостатков, главными из которых являются использование в качестве окислителя высокотоксичных соединений и образование побочных продуктов, которые необходимо отделять и утилизировать. Кроме того, химический синтез ведется при высокой температуре, и все это в совокупности противоречит принципам так называемой «зеленой химии» [1]. Наиболее безопасным и экологичным способом получения бензилового альдегида является метод каталитического аэробного окисления бензилового спирта. В качестве катализаторов при этом используют благородные (Au, Pt, Pd, Rh) и переходные (Cu, Ni, Co) металлы, нанесенные на различные подложки (углерод, SiO₂, Fe₃O₄, Al₂O₃, γ -AlO(OH)), в целях экономии, удобства эксплуатации и возможности регенерации катализатора.

В связи с этим, целью настоящей работы являлся «зеленый» синтез бензальдегида из бензилового спирта с использованием нанесенных палладиевых катализаторов. Новые палладиевые катализаторы были получены с использованием в качестве подложек бемита γ -AlO(OH) и бемита, поверхностно модифицированного фосфоновым комплексоном – нитрилтри-(метиленфосфоновой) кислотой (НТФ-бемит). Химическое модифицирование поверхности синтетического бемита было проведено путем замещения поверхностных гидроксо-групп бемита на фосфоновые группы путем обработки бемита водным раствором НТФ [2]. Палладиевые катализаторы получены методом пропитки подложки раствором PdCl₂с последующим восстановлением Pd(II) до металлического палладия Pd(0) на поверхности путем обработки носителей раствором формиата калия [3].

Проведено детальное исследование физико-химических свойств полученных палладиевых катализаторов методами РФА, РФЭС, СЭМ, БЭТ и ИК-спектроскопии. На основании изотерм низкотемпературной сорбции-десорбции азота было установлено, что носители имеют высокую удельную поверхность (100–250 м²/г) и мезопористую структуру со средним диаметром пор 4-6 нм. Результаты исследования методом СЭМ показывают, что образцы носителей состоят из частиц размером 10–50 мкм. Содержание палладия в катализаторах на основе бемита составляет 2,8-3,8 мас. %, на основе модифицированного бемита 1,7-2,4 мас. %. Данные РФЭС указывают на то, что

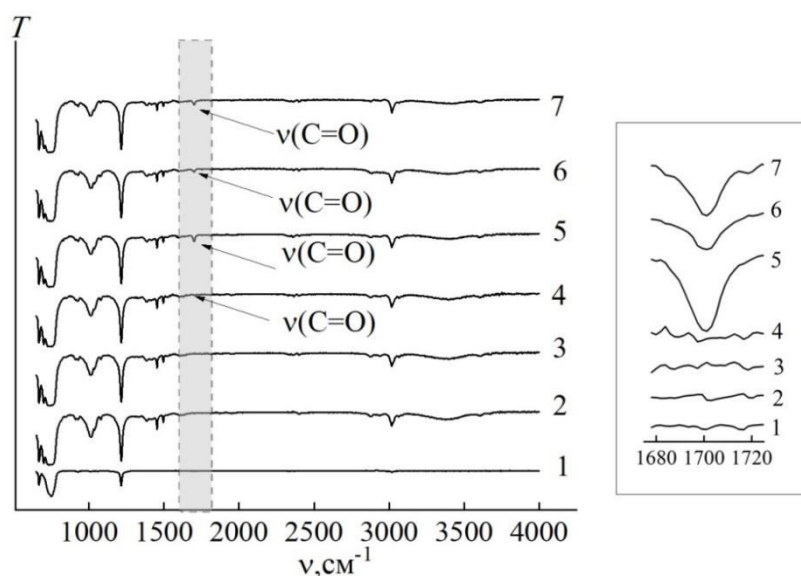


Рис.2. ИК-спектры хлороформа (1); хлороформного экстракта исходного бензилового спирта из 4% (об.) водного раствора (2); хлороформного экстракта реакционной смеси, полученной в результате окисления 4% (об.) водного раствора бензилового спирта с использованием Pd(II)/ γ -AlOOH (3); Pd(II)/НТФ- γ -AlOOH (4); $K_2Cr_2O_7$ (5); Pd(0)/ γ -AlOOH (6), Pd(0)/НТФ- γ -AlOOH (7).

Таблица. Окисление бензилового спирта на гомогенных и гетерогенных палладиевых катализаторах

Катализатор	Выход БА, % (в % от выхода при химическом окислении с использованием $K_2Cr_2O_7$)	
	0,36 мол.%Pd	0,72 мол.%Pd
отсутствует	0	0
Гомогенный катализатор		
Pd(II)	65	31
Гетерогенный катализатор		
Pd(II)/НТФ- γ -AlOOH	1	2
Pd(II)/ γ -AlOOH	7	32
Pd(0)/ γ -AlOOH	35	56
Pd(0)/НТФ- γ -AlOOH	55	65

Полученные результаты (табл.) позволили выявить следующий ряд активности катализаторов: Pd(II) > Pd(0)/НТФ- γ -AlOOH > Pd(0)/ γ -AlOOH > Pd(II)/ γ -AlOOH >> Pd(II)/НТФ- γ -AlOOH. Не смотря на то, что выход бензилового альдегида при химическом окислении выше, чем при каталитическом, однако, данный подход противоречит принципам «зеленой химии» поскольку в ходе синтеза используются токсичные соединения хрома ($K_2Cr_2O_7$) и образуется побочный продукт (Cr_2O_3). Было установлено, что для проявления каталитической активности катализатора необходимо присутствие палладия в металлической форме. Сопоставление катализаторов, содержащих Pd(0), нанесенный на бемит и НТФ-бемит, показывает, что координационное взаимодействие палладия с аминфосфоновыми группами НТФ-бемита повышает активность катализатора, вероятно, благодаря более прочному

закреплению палладия на поверхности. Таким образом, химическое модифицирование поверхности бемита комплексообразующим фосфоновым лигандом позволяет получить более эффективные нанесенные палладиевые катализаторы для аэробного окисления спиртов.

Литература

1. Anastas P.T., Worner J.C. Green Chemistry: Theory and Practice // Oxford University Press, N.Y.1998. 135 p.
2. Кропачева Т.Н., Газизянова А.Р., Гильмутдинов Ф.З. Новый комплексообразующий минерально-органический носитель на основе оксигидроксида алюминия, модифицированного нитрилтри(метиленфосфоновой) кислотой // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 8. с. 1044-1054.
3. Газизянова, А.Р., Тюкалов, А.В., Кропачева, Т.Н. Нанесенные палладиевые катализаторы окисления спиртов на основе химически модифицированного бемита // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2022. Т. 65. Вып. 9. с. 20-30.

КОНФОРМАЦИОННЫЕ ИЗОМЕРЫ ХЕЛАТНЫХ БИС-ФЕНИЛАЛАНИНАТОВ Cu(II)

М.Н. Галимов, Д.Р. Абдуллина, Т.В. Берестова

Башкирский государственный университет,
Уфа, E-mail: miras200181@gmail.com

Хелатные N,O-комплексы Cu(II) обладают высокой биологической значимостью и применяются в разработке медицинских и лекарственных препаратов, поскольку играют ключевую роль в биохимических реакциях, протекающих в организме. Важным аспектом прогнозирования биологической активности фенилсодержащих комплексных соединений является установление их структуры и исследование конформационного состава различными физико-химическими методами анализа [1-3].

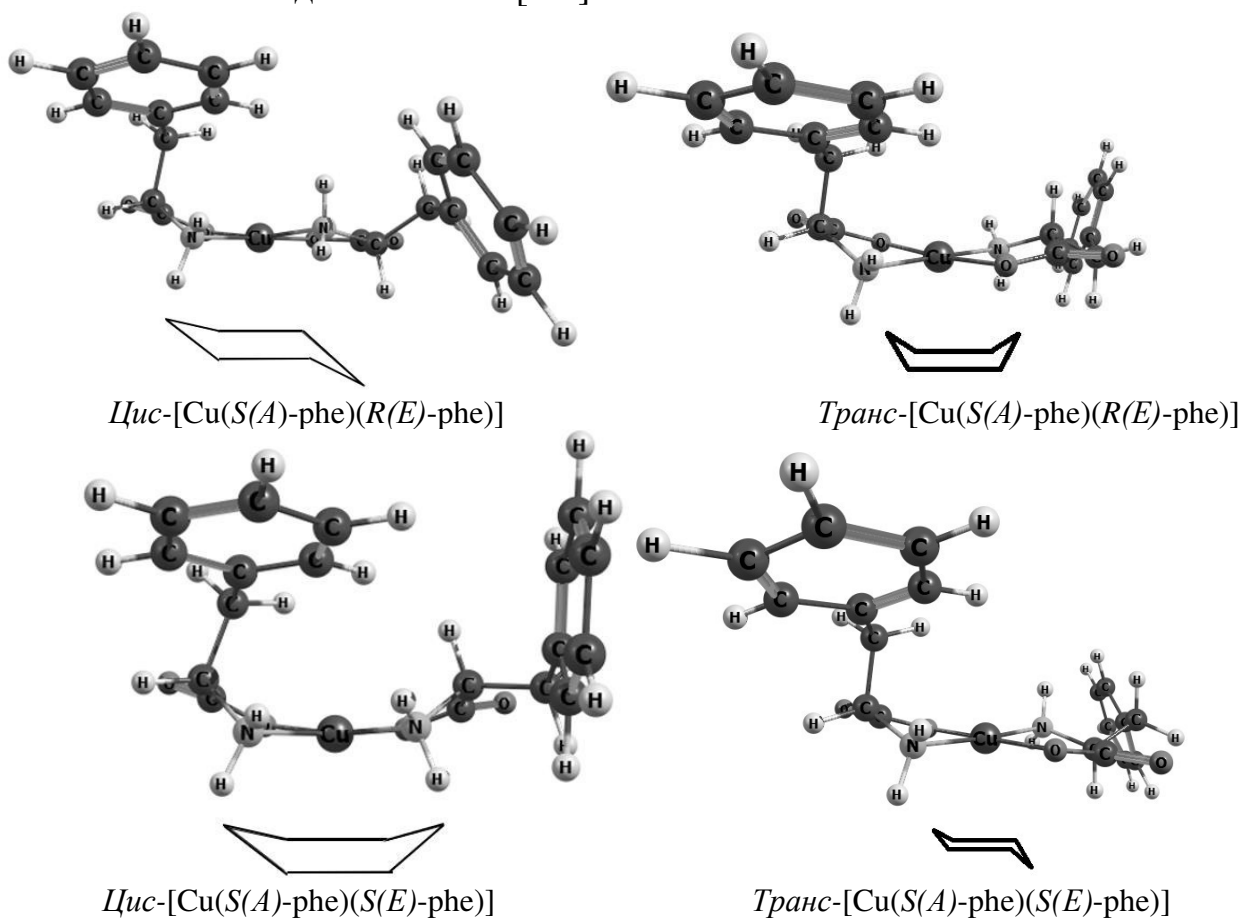


Рис. 1 Структура конформационных изомеров комплексов 1-2 по данным квантовохимического моделирования

В данной работе методами ИК спектроскопии МНПВО, РФА и квантовохимическим моделированием (метод M06, базисный набор 6-311+G(d)) изучена структура наиболее стабильных конформеров для *транс*- и *цис*-изомеров комплексов [Cu(*S*-phe)₂] (1) и [Cu(*S*-phe)(*R*-phe)] (2) (рис. 1).

Было установлено, что наиболее энергетически выгодными для аминокислотных фенилсодержащих бис-хелатов Cu(II) 1-2 являются *транс*-

изомеры. Найдено, что конформационные изомеры *tal-tel* для комплексов 1 и 2 представляют собой структуру «ванна» или «кресло», (рис.1). Подобная конфигурация хелатных колец возможна благодаря искажению плоско-квадратного каркаса хелатных колец относительно друг друга. Такое изменение структуры комплексных соединений обусловлено абсолютной конфигурацией (*S*, *R*) хирального центра лиганда и взаимным расположением лигандов относительно друг друга.

Литература

1. Berestova, T.V., Khursan, S.L., Mustafin, A.G. Experimental and theoretical substantiation of differences of geometric isomers of copper(II) α -amino acid chelates in ATR-FTIR spectra // J. Spectrochim. Acta, Part A. – 2020. – 229. - 117950.
2. Berestova, T.V., Gizatov, R.R., Galimov, M.N., Mustafin, A.G. Influence of the absolute configuration of the ligand's chiral center on the structure of planar-square phenyl-containing bis-(N,O)copper(II) chelates // J. Mol. Struct. – 2021. – 1236. - 130303.
3. Zilberg, R.A., Berestova, T.V., Gizatov, R.R., Teres, Y.B., Galimov, M.N., Bulysheva, E.O. Chiral Selectors in Voltammetric Sensors Based on Mixed Phenylalanine/Alanine Cu(II) and Zn(II) Complexes // Inorganics. – 2022. – 10(8). – 117

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГИДРАЗИДА 2-ЭТИЛГЕКСАНОВОЙ КИСЛОТЫ С *n*-ДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗАЛЬДЕГИДОМ

Д.С. Галкин¹, Ю.Б. Ельчищева¹, Л.Г. Чеканова²

¹*Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия;*

²*«Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиал ФГБУН Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения РАН, Пермь, Россия*
galkinkosta99@mail.ru

Для повышения эффективности обогащения минерального сырья флотационным способом, необходим поиск новых реагентов-собирателей с улучшенными технологическими свойствами [1, 2]. Благодаря наличию комплексообразующих свойств, гидразиды предложены в качестве собирателей для флотационного извлечения минералов цветных металлов [3]. Один из перспективных собирателей является гидразид 2-этилгексановой кислоты (Г-2ЭГК) [4, 5]. Для подтверждения соответствия Г-2ЭГК требованиям, предъявляемым к собирателям, исследованы физико-химические и комплексообразующие свойства реагента [6].

Исследование характера взаимодействия Г-2ЭГК с поверхностью флотируемых минералов требует надежный способ определения реагента, поэтому актуальной задачей является разработка методики определения количества собирателя в растворах.

За основу методики был взят спектрофотометрический метод, обладающий достаточной чувствительностью и доступностью применяемых реактивов, основанный на реакции гидразина с *n*-диметиламинобензальдегидом (*n*-ДМАБ) [7]. При нагревании кислого раствора *n*-ДМАБ с гидразином, последний конденсируется с альдегидом, образуя альдазин, который при растворении в кислоте образует катион с хиноидной структурой. В результате реакции образуется продукт оранжевой окраски.

Для определения оптимальной длины волны зарегистрирован спектр поглощения продукта реакции на спектрофотометре СФ-2000 (рис. 1). Из полученных данных следует, что максимум светопоглощения находится при длине волны 455 нм.

Определяя оптимальное время развития окраски продукта реакции, колбы нагревали на кипящей водяной бане в течение 10, 20, 30, 60, 90 минут. Результаты показывают, что окраска продукта реакции развивалась в течение 60 минут, далее оптическая плотность оставалась стабильной.

Влияние кислотности среды на протекание реакции гидролиза контролировали путем изменения кислотности реактива – *n*-ДМАБ, т.е. процентного соотношения [*n*-ДМАБ] : [НС]. Анализ результатов показывает, что скорость протекания реакции резко возрастает при увеличении

концентрации HCl в растворе *n*-ДМАБ и достигает своего максимального значения при содержании HCl (при концентрации 1:1) – 8,0 мл.

Результаты исследования влияния количества *n*-ДМАБ на полноту протекания реакции с Г-2ЭГК показали, что оптимальное количество *n*-ДМАБ – 4,0 мл (рис. 2).

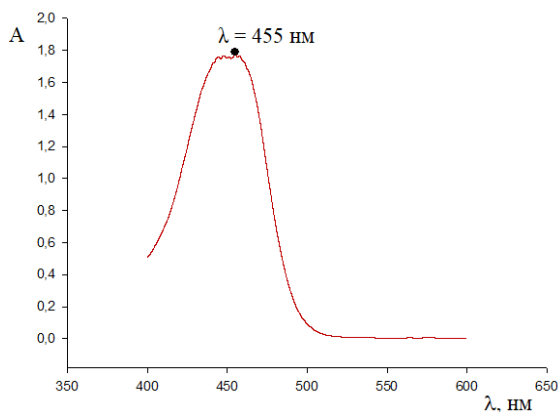


Рис. 1. Спектр поглощения продукта реакции Г-2ЭГК с *n*-ДМАБ в кислой среде; $C_{Г-2ЭГК}^{исх} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{n-ДМАБ}^{исх} = 2\%$; $l = 1,0$ см; $\tau = 60$ мин

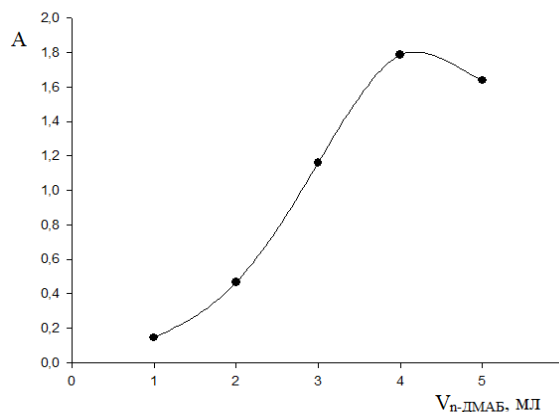


Рис. 2. Влияние количества *n*-ДМАБ на протекание реакции; $C_{Г-2ЭГК}^{исх} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $\lambda = 455$ нм; $l = 1,0$ см; $\tau = 60$ мин.

В выбранных оптимальных условиях построены градуировочные графики для определения Г-2ЭГК с *n*-ДМАБ (рис. 3).

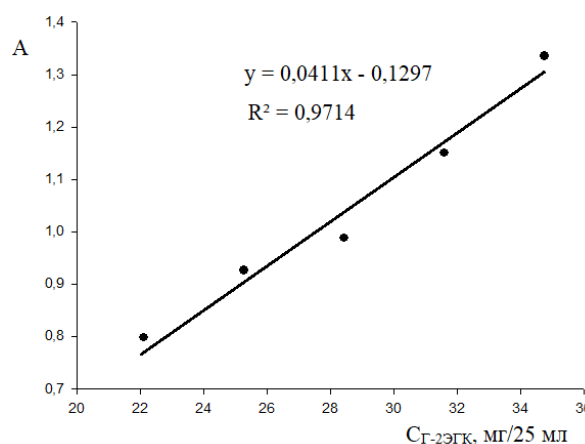
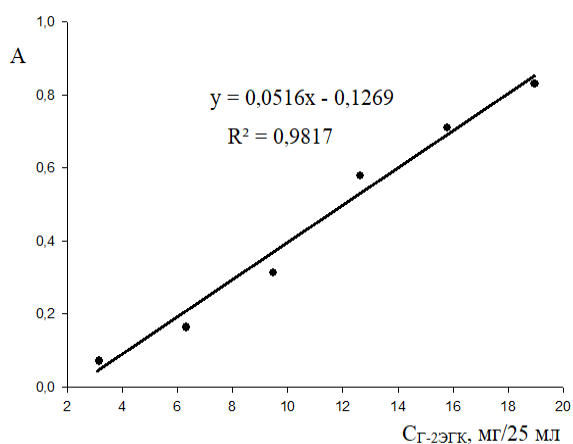


Рис. 3. Градуировочные графики для определения Г-2ЭГК с *n*-ДМАБ в кислой среде; $C_{Г-2ЭГК}^{исх} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{n-ДМАБ}^{исх} = 2\%$; $l = 1,0$ см; $\tau = 60$ мин

Закон Бугера-Ламберта-Бера выполняется в интервалах концентраций - от 3,16 до 18,96 мг/25 мл и от 22,12 до 34,76 мг/25 мл. По градуировочным графикам рассчитан средний молярный коэффициент светопоглощения, который составил – 5675 и 5758 соответственно.

Сходимость результатов и надежность метода подтверждена статистической обработкой и представлена в таблице.

Таблица Определение Г-2ЭГК с *n*-ДМАБ ($P = 0,95$; $n = 5$)

Введено, мг/25 мл	Найдено, мг/25 мл	Относительная ошибка, %	S	Доверит. интервал
25,28	23,73	6,13	1,28	23,73 ± 1,47

Литература

1. Базарова Е.А., Митрофанова Г.В., Черноусенко Е.В. Новые комплексообразующие реагенты-собиратели для флотации медно-никелевых руд //Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. 2019, №3. С. 15-21.
2. Медяник Н.Л., Чантурия В.А., Шадрунова И.В. Квантово-химический метод выбор реагента-собирателя и его использование в процессе флотационного извлечения катионов цинка и меди (II) из техногенных вод горных предприятий // Обогащение полезных ископаемых ФТПРПИ. 2012, № 1. С. 154-164.
3. Мачхошвили. Р. И. Координационные соединения металлов с гидразинами. Дис. доктора хим. наук. Москва ИОНХ, 1983. 457 с.
4. Чеканова Л.Г., Заболотных С.А., Харитонов А.В., Ельчищева Ю.Б., Юровских Е.С. Гидразиды разветвленных карбоновых кислот – реагенты для флотационного извлечения минералов цветных металлов // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2019. Т. 9. Вып. 4. С. 359-371.
5. Чеканова Л.Г., Заболотных С.А., Бурындин В.Г., Харитонов А.В. Исследование флотационных свойств композиционных ксантогенатов калия // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья. Материалы XXV Международной научно-технической конференции, проводимой в рамках XVIII Уральской горнопромышленной декады 02-11 апреля 2020 г., Екатеринбург, 2020. С. 255-259.
6. Галкин Д.С., Ельчищева Ю.Б., Чеканова Л.Г. Физико-химические свойства гидразида 2-этилгексановой кислоты // Материалы VIII молодежной школы-конференции «Современные аспекты химии». Пермский государственный национальный исследовательский университет. Пермь, 2021. С.26.
7. Мазор Л. Методы органического анализа. М.: Мир,1986. 584 с.

ВЛИЯНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ «АГИДОЛ-1 + ДИФЕНИЛФЕНИЛЕНДИАМИН» НА РЕАКЦИЮ ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА

А.И. Гатиятуллина, Г.Г. Гарифуллина, Р.Н. Насретдинова

ФГБОУ ВО Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Garifa@inbox.ru

В практике торможения окислительных процессов большое значение имеет явление синергизма, состоящего во взаимном усилении эффективности действия антиоксидантов в их смеси. Синергизм наблюдается для пар ингибиторов, относящихся к ингибиторам разных типов, например для пары ингибиторов, из которых один тормозит окисление, реагируя с пероксидными радикалами, а другой разлагает образующийся гидропероксид гетеролитически без образования свободных радикалов. Известны случаи синергизма и для пар ингибиторов одного и того же типа.

Окисление углеводов, спиртов, кислот, жиров кислородом воздуха представляет собой цепной процесс. Цепи превращений осуществляются с участием активных свободных радикалов – перекисных (RO_2), алкоксильных ($RO\cdot$), алкильных (R). Механизм действия наиболее распространённых антиоксидантов состоит в обрыве реакционных цепей: молекулы антиоксиданта взаимодействуют с активными радикалами с образованием малоактивных радикалов ингибитора. Роль таких антиоксидантов состоит в уменьшении концентрации свободных радикалов в окисляющейся системе. Антиокислительную активность изученных соединений оценивали по степени снижения начальной скорости поглощения кислорода при окислении модельного субстрата в его присутствии. В качестве измерительного инструмента использовали универсальную манометрическую дифференциальную установку (УМД). Установка предназначена для прецизионного измерения в условиях агрессивных сред. Измерительная часть УМД выполнена в виде двух идентичных половин, одна из которых служит эталоном для рабочей половины, что способствует снижению физических шумов. УМД позволяет измерять перепады давления в диапазоне 0–50 мм.рт.ст. Динамика измерения давления фиксируется в виде аналогового сигнала на ленте самописца.

В качестве модельного субстрата окисления использовали этилбензол. Инициатором окисления служил азодиизобутиронитрил (АИБН), которого очищали перекристаллизацией из 96%-ого этилового спирта до достижения кинетической степени чистоты. В качестве ингибиторов были изучены: 4-метил-2,6-дитретбутилфенол (агидол-1) и дифенилфенилендиамин (ДФФД).

В отсутствии ингибирующих добавок кинетическая кривая поглощения кислорода этилбензола имеет линейный вид, порядок реакции по кислороду равен нулю, реакция протекает в кинетическом режиме, цепи окисления ведут пероксильные радикалы этилбензола.

Добавки как агидола-1, так и дифенилфенилендиамина приводят к снижению скорости поглощения кислорода. Совместное введение соединений 4-метил-2,6-дитретбутиллфенол и ДФФД в окисляющийся этилбензол приводит к экстремальному изменению скорости поглощения кислорода от состава добавленной ингибирующей композиции. При соотношении концентрации 1:1 наблюдается минимальное значение скорости поглощения кислорода. Таким образом, для системы 4-метил-2,6-дитретбутиллфенол и ДФФД проявляется синергизм совместного действия двух ингибиторов окисления. Исходя из литературных данных известно, что агидол-1 и ДФФД являются эффективными ингибиторами на пероксильные радикалы. По этой причине добавки обоих соединений усиливают эффект торможения радикально-цепного окисления этилбензола. Исследованная ингибирующая композиция может эффективно тормозить как нежелательные процессы жидкофазного окисления органических соединений, так и процессы деструкции полимерных изделий.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ЛИСТЬЯХ БРУСНИКИ

М.Д. Головьев

ФГБОУ ВО Вятский государственный университет, г. Киров,
mkl-999@yandex.ru

Общее ухудшение экологической обстановки увеличило риск развития окислительного стресса у людей, что привело к высокому темпу развитию заболеваний ЦНС, сердечно-сосудистой системы, ухудшению состояния кожи, ускорению старения.

Окислительный стресс вызван накоплением в организме свободных радикалов, разрушающих клетки. Вещества, способные снижать вред от свободных радикалов и защищать макромолекулы живой клетки, получили название антиоксиданты [1]. Антиоксидантная активность обусловлена, в основном, природными биологически активными веществами, к которым относят полифенолы, витамины С и Е. Основным источником антиокислительных веществ служат продукты питания растительного происхождения [2].

Одним из наиболее важных растений, содержащих большой спектр веществ, обуславливающих антиоксидантную активность, является брусника обыкновенная (*Vaccinium vitis-idaea*). В качестве лекарственного сырья могут быть использованы как листья брусники, так и ее плоды.

Биологически активные вещества брусники, обладающие широким спектром лечебно-профилактических свойств, представлены витаминами, органическими кислотами и полифенольными соединениями [3].

Последние данные показывают, что брусника сопоставима по антирадикальному действию со многими другими ягодами, которые также содержат антиоксиданты, например с клюквой и черникой [4].

В ходе исследования была определена массовая концентрация полифенолов в листьях брусники обыкновенной. Для анализа были выбраны измельченные листья брусники марки «ФармаЦвет», г. Красногорск.

Определение полифенольных соединений проводилось в соответствии с ГОСТ Р 55488–2013 [5]. Для этого был приготовлен водно-спиртовой экстракт листьев брусники с использованием 100 мл этилового спирта с концентрацией 70 % и 1 г. растительного сырья. Массовую концентрацию полифенольных соединений в пересчете на галловую кислоту определяли спектрофотометрическим методом с использованием реактива Фолина-Чокальтеу при длине волны 765 нм. Метод основан на измерении оптической плотности «сини», образующейся в ходе реакции окисления полифенолов водно-спиртового экстракта вышеупомянутым реактивом.

Для определения массовой концентрации галловой кислоты в исследуемом экстракте получили градуировочный график, путем варьирования концентрации галловой кислоты от 0,05 до 0,5 мг/см³.

Массовая концентрация полифенолов в листьях брусники составила

96±8 мг/г. Установлено, что листья брусники обыкновенной (*Vaccinium vitis-idaea*) торговой марки «ФармаЦвет» являются источником полифенольных соединений, а следовательно, могут быть использованы для профилактики окислительного стресса в качестве биологически активной добавки.

Литература

1. Шарафутдинова Е. Н., Иванова А. В. Качество пищевых продуктов и антиоксидантная активность // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 3. С. 281–286.
2. Сейфулла Р. Д. Рожкова. Антиоксиданты. // Экспериментальная и клиническая фармакология. 2009. Т. 72. № 3. С. 60–64.
3. Сафронова И. В., Гольдина И. А. Особенности химического состава брусники обыкновенной и перспективы ее применения в медицине и здоровом питании. // Инновации и продовольственная безопасность. 2015. № 4 (10). С. 63–73.
4. Vujor O.-C., Ginies C., Popa V. I., Dufour C. Phenolic compounds and antioxidant activity of lingonberry (*Vaccinium vitis-idaea* L.) leaf, stem and fruit at different harvest periods. // Food Chemistry. 2018. Vol. 252. P. 356–365.
5. ГОСТ Р 55488-2013. ПРОПОЛИС. Метод определения полифенолов. Введ. 2015-01-01. М., 2014.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ХЛОРТЕТРАЦИКЛИНА ГИДРОХЛОРИДА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

А. И. Городилова, А.С. Холмогорова, Л.К. Неудачина

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия, anastasia29gor@yandex.ru

Антибиотики тетрациклиновой группы (ТЦГ) входят в российский перечень важнейших лекарственных препаратов медицины и животноводства, в результате чего они попадают в окружающую среду и продукты питания, и при высокой концентрации пагубно влияют на физиологические процессы организма человека.

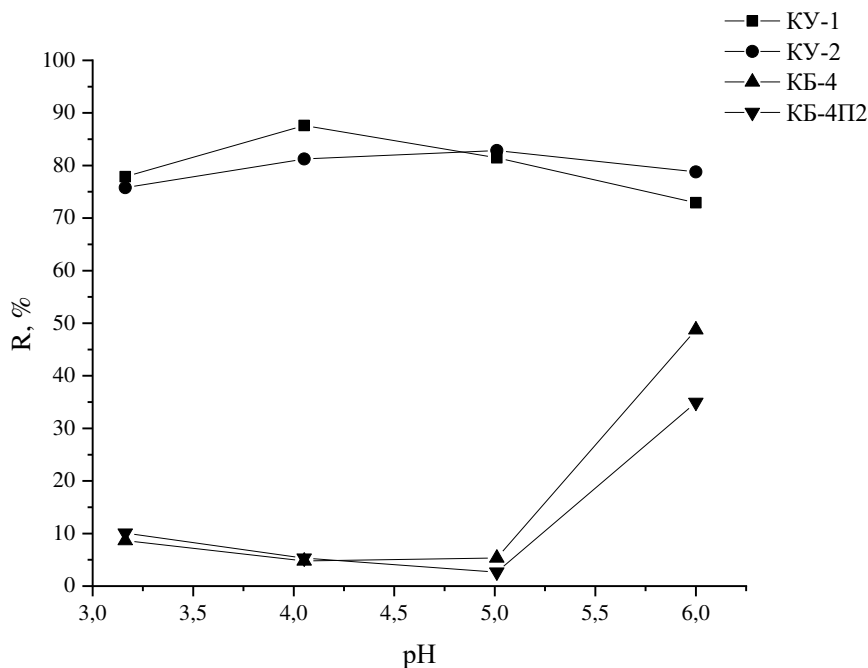
Целью настоящей работы стал подбор условий количественного извлечения хлортетрациклина гидрохлорида (ХТЦГХ) из водных растворов.

В ходе данного исследования готовили серию растворов ХТЦГХ с концентрацией 0,04 г/дм³ и различными значениями рН в диапазоне от 3 до 6. Далее проводили сорбцию в статическом режиме, используя сорбенты: дитиооксамидированный полисилоксан и катиониты КУ-1; КУ-2; КБ-4; КБ-4П2. По истечению 20-40 часов снимали спектры исходных и растворов после сорбции на спектрофотометре модели UNICO 2800. Рассчитывали степень извлечения препарата из раствора (R, %) и строили график зависимости степени извлечения препарата от рН.

В ходе исследования выявлено, что препарат извлекается на дитиооксамидированном полисилоксане из водного раствора не более чем на 3 % при навесках сорбента 0,01 и 0,05 г, то есть степень извлечения ХТЦГХ находится в пределах погрешности используемого спектрофотометра. Низкая степень сорбции может быть обусловлена тем, что сорбент и ХТЦГХ в кислой среде находятся в протонированной форме. То есть сорбция по ионному механизму в данных условиях невозможна.

Для сорбции препарата, который находится в катионной форме, в настоящей работе предложено использовать катиониты КУ-1, КУ-2, КБ-4, КБ-4П2. Полученные зависимости сорбции тетрациклина на данных катионитах представлены на рисунке 1.

а)



б)

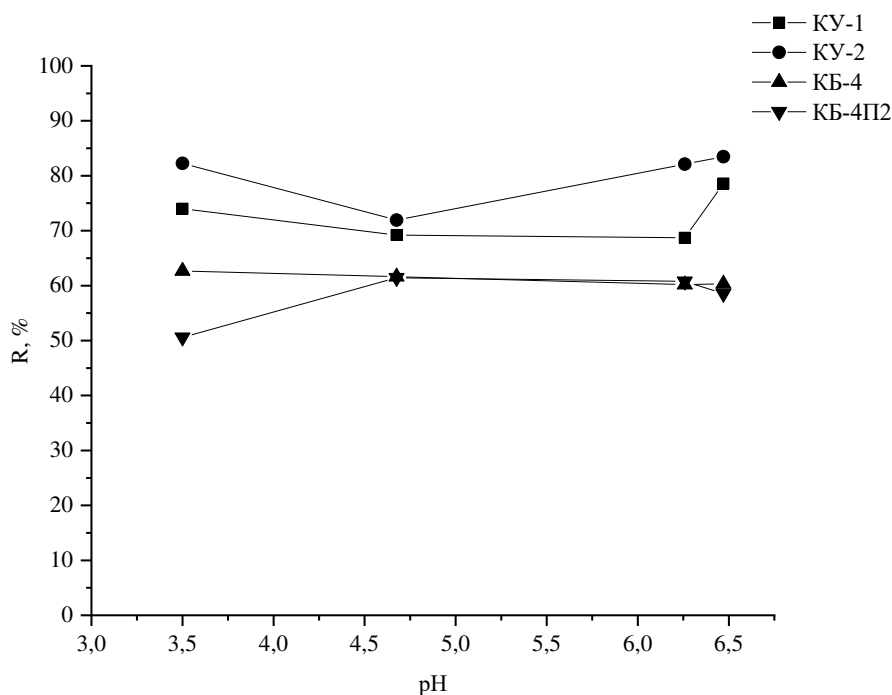


Рисунок 1 – Зависимость степени извлечения хлортетрациклина гидрохлорида от водородного показателя в различных средах: а) аммиачно-ацетатная буферная система, б) HCl. Масса сорбента 1,0 г, концентрация препарата 0,04 г/дм³, время контакта фаз 20 часов

Из рисунка 1а видно, что препарат хлортетрациклин гидрохлорид при помощи катионитов КУ-1 и КУ-2 извлекается из водного раствора в среднем на 80 %, то есть степень извлечения достаточно высокая. При помощи катионитов КБ-4 и КБ-4П2 степень извлечения варьируется от 2 % до 49 %: при pH от 3 до 5 степень извлечения стремится к нулю, а при pH=6 резко увеличивается до 49 %. Низкая степень сорбции в умеренно кислой среде связана с тем, что катиониты КБ-4 и КБ-4П2 относятся к группе слабокислых катионитов и в интервале

значений pH до 5 находятся в молекулярной форме, в то время как препарат ХТЦГХ находится в катионной форме. При $\text{pH} > 5$ функциональные группы катионитов депротонируются, происходит взаимодействие сорбент-сорбат по механизму ионного обмена, и степень сорбции препарата увеличивается.

При исследовании сорбции тетрациклина из солянокислых растворов (см. рисунок 1б) установлено, что степень извлечения препарата на всех катионитах примерно одинаковая и колеблется в интервале от 50% до 83%.

Разница в степени извлечения для разных сред может быть связана с тем, что при использовании аммиачно-ацетатной буферной системы в сорбционном растворе, помимо тетрациклина в катионной форме, также находятся ионы аммония. Предположительно, между ионами аммония и тетрациклина возникает конкуренция за функциональные группы катионитов. Поэтому степень извлечения в присутствии аммиачно-ацетатной буферной системы ниже (см. рисунок 1а), чем в ее отсутствии (см. рисунок 1б).

На основании полученных результатов можно заключить, что для наибольшего извлечения тетрациклина из водных растворов пригодны сорбционные материалы, содержащие группы $-\text{SO}_3\text{H}$.

АНТИОКИСЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ ТЕРПЕНОИДОВ В МОДЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА

*А.М. Гумерова, А.С. Шатрова, Г.Г. Гарифуллина, Р.Н. Насретдинова
ФГБОУ ВО Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия
Garifa@inbox.ru*

В последние годы в медицине все больше используются синтетические лекарственные препараты, так как растительный мир является неиссякаемым источником высокоэффективных биологически активных веществ и прекрасным сырьем для фармацевтической промышленности. Наиболее перспективный путь поиска экологически безопасных физиологически активных соединений – это выделение их из растительного сырья, а также химический синтез аналогов и производных природных соединений.

В связи с этим в последние годы интерес к растительным препаратам возрос во всем мире. Об эффективном использовании производных бетулиновой кислоты известно из различных источников зарубежной и российской литературы. В настоящее время производные бетулиновой кислоты используют для лечения различных заболеваний. Из-за особенностей строения они обладают широким спектром биологических воздействий в фармации для создания новых лекарственных препаратов. Они являются носителями противовоспалительной, жаропонижающей и антиаллергической активности. Углеродные цепи ряда производных бетулиновой кислоты являются ключевыми промежуточными продуктами в биосинтезе стероидных гормонов, холестерина, убихинона, долихола, ферментов, витамина Д.

Производные бетулиновой кислоты являются многочисленной группой веществ, которые превосходят по числу представителей все другие классы природных соединений, что позволяет осуществлять поиск новых биосинтетических путей их получения и изучения свойств этих соединений. Важнейшим свойством новых биологически активных соединений является их антиокислительное свойство.

Антиокислительную активность новых синтезированных в ИОХ производных бетулиновой кислоты оценивали на примере модельной реакции инициированного окисления этилбензола при температуре $T = 348$ К. Эффективность действия изученных соединений оценивали по снижению скорости поглощения кислорода в присутствии добавок изучаемых соединений.

В качестве измерительного инструмента использовали универсальную манометрическую дифференциальную установку. Антиокислительная активность оценивалась по степени снижения начальной скорости поглощения кислорода при окислении субстрата. В отсутствие ингибирующих добавок кинетическая кривая поглощения кислорода этилбензола имеет линейный вид, т.е. порядок реакции по кислороду нулевой, скорость реакции не зависит от концентрации кислорода, следовательно, реакция окисления этилбензола

протекает в кинетическом режиме. Цепи окисления ведут пероксильные радикалы этилбензола.

В присутствии ингибиторов сохраняется радикально-цепной механизм окисления субстрата. Зависимости между величиной поглощения кислорода и концентрацией ингибитора показала, что с увеличением концентрации скорость процесса уменьшается. В режиме радикально-цепного процесса окисления справедливо следующее соотношение между скоростью поглощения кислорода и концентрацией добавленного соединения:

$$F = \frac{V_0^0}{V_0} - \frac{V_0}{V_0^0} = f k_{In} [InH] / \sqrt{2k_6 V_i}$$

где V_0 и V_0^0 – скорость поглощения кислорода этилбензолом без добавок и в присутствии добавок производных бетулиновой кислоты; k_6 и k_7 – константы скорости взаимодействия пероксильных радикалов этилбензола в реакциях квадратичного обрыва цепей и в реакции с молекулой ингибитора соответственно. V_i – скорость образования радикалов из инициатора; f – стехиометрический коэффициент ингибирования, показывает число радикалов, которые погибают на одной молекуле ингибитора.

Действительно, результаты эксперимента по поглощению кислорода этилбензолом удовлетворительно спрямляются в координатах данного уравнения, что позволило вычислить эффективную константу скорости ингибирования $f k_7$ для исследованных трех производных бетулиновой кислоты. Величины $f k_7$ для изученных производных бетулиновой кислоты находятся в интервале от $1,4 \cdot 10^2$ до $1,8 \cdot 10^3$ л/(моль·с). Таким образом, производные бетулиновой кислоты проявляют ингибирующее действие на реакцию иницированного окисления этилбензола, их можно отнести к классу слабых ингибиторов.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ НЕКОТОРЫХ 3d-МЕТАЛЛОВ НА ХИТОЗАНЕ

М.В. Дидик, С. П. Чернова

ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», г. Ижевск,
chemscience@yandex.ru

Развитие различных отраслей промышленности способствует накоплению тяжелых металлов во всех объектах окружающей среды – воде, почве, воздухе. В отличие от органических загрязнителей металлы не подвергаются процессам разложения и способны концентрироваться в объектах экосистемы и оказывать токсичное действие на живые организмы. Поэтому и в настоящее время, и в будущем будет актуальным вопрос об эффективных способах снижения загрязнения почвы и водных ресурсов от тяжелых металлов.

Лидерами по распространенности, простоте и эффективности очистки являются сорбционные технологии, причем, в последние десятилетия наблюдается все большая тенденция к применению природных сорбентов. Среди них получил широкое распространение хитозан – биополимер глюкозамина (Рисунок 1), поли-N-ацетил-D-глюкозо-2-амин.

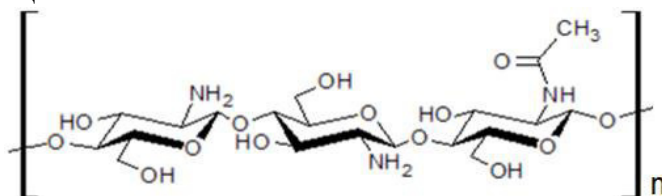
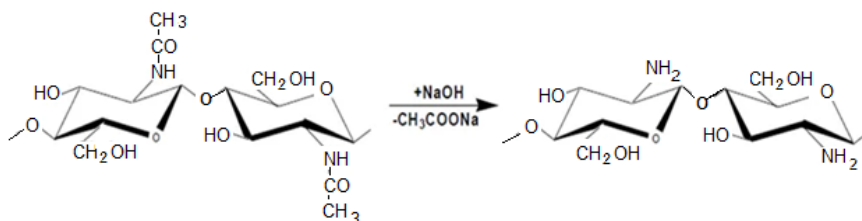


Рис.1 Структурная формула хитозана

В России хитозан получают из отечественного сырья (панцирей крабов, креветок, пресноводных раков и др.), правда, объемы производства единичных заводов и предприятий значительно уступают таковым в европейских и азиатских странах [1]. Основными стадиями получения хитозана из хитина являются депротенизация и деминерализация хитинсодержащего сырья с последующим жестким щелочным гидролизом, заключающимся в отщеплении от структурной единицы хитина – N-ацетил-D-глюкозамина ацетильной группировки:



В отличие от хитина, хитозан растворим в водных средах, что значительно расширяет спектр его применения. Важными характеристиками хитозана являются степень деацетилирования (СД), изменяющаяся в диапазоне от 50 до 100% и отвечающая за растворимость, и молекулярная масса (ММ) полимера, в большей степени влияющая на реологию растворов хитозана [2].

Наличие многочисленных функциональных групп, гетероатомов О и N, дают основания предполагать высокую сорбционную способность хитозана по отношению к ионам тяжелых металлов с участием различных типов взаимодействий – ионообменных, донорно-акцепторных и других.

В данной работе исследована сорбционная активность хитозана (ООО «Биопрогресс», СД= 85%, ММ = 55 кДа) по отношению к некоторым катионам 3d-металлов (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+}) в статических условиях методом ограниченного объема. Остаточную после сорбции концентрацию ионов металлов определяли фотометрическим методом.

Кинетические кривые сорбции показывают, что скорость поглощения изученных ионов хитозаном неодинакова, время достижения сорбционного равновесия из 1ММ нейтральных растворов варьируется в пределах 5-60 мин. Наиболее быстро и полно проходит процесс сорбции ионов Cu^{2+} , в то время как для Ni^{2+} , Co^{2+} сорбционное равновесие устанавливается через час контакта сорбента с раствором, при этом достигается лишь 30-40%-ное поглощение ионов.

Для всех изученных ионов тяжелых металлов характерна s-образная зависимость от рН среды – наибольшая поглотительная способность хитозана наблюдается в околонейтральных средах с рН = 6,0-7,0.

Изотермы адсорбции ионов металлов на хитозане относятся к I типу – при возрастании $C_{\text{равн}}$ количество адсорбата приближается к пределу, что характерно для монослойной хемосорбции и для микропористых материалов. О значительном вкладе ионообменных и комплексообразующих механизмов в процесс связывания ионов металлов хитозаном свидетельствуют изменение равновесного значения рН растворов, изменение окраски хитозана во время сорбции ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , а также ИК-спектры хитозана с сорбированными ионами металлов. Так, для Cu^{2+} и Zn^{2+} надежно установлено, что взаимодействие этих ионов с полимерными цепями хитозана происходит путем комплексообразования с NH_2 - и ближайшими С-ОН-группами, в то время как для остальных ионов металлов эти взаимодействия гораздо слабее.

Полученные экспериментальные данные хорошо аппроксимируются уравнением Лэнгмюра. Емкость хитозана для изученных катионов лежит в пределах от 0,5 до 1,2 ммоль/г. По эффективности и скорости сорбции изученные ионы располагаются в ряд: $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$.

Литература

1. Строкова Н. Г, Подкорытова А. В. Современные способы переработки хитинсодержащего сырья // Труды ВНИРО. – 2018. – Т. 170. С. 124-152.
2. Rinaudo M. Chitin and chitosan: Properties and applications// Prog. Polym. Sci. 2006. Vol 31. P. 603-632

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИФЕНОЛОВ В ВОДНЫХ ЭКСТРАКТАХ ПРОПОЛИСА ПОСЛЕ ЭКСТРАКЦИИ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

М.В. Дробков, Е.А. Кислицына, А.В. Ёлкина

Институт химии и экологии ВятГУ, г. Киров
verybigbrain788@gmail.com

В настоящее время существует довольно известный и хорошо изученный натуральный продукт прополис («пчелиный клей») [1]. Прополис – смолистое вещество, собираемое пчелами с почек деревьев и перерабатываемое ими в улье [2]. Прополис по своему составу не является определенным веществом, однако он относительно хорошо изучен и насчитывает более 180 соединений. Прополис богат фитонцидами растений, в нём много органических кислот, терпеновых соединений (50–55% растительных смол, 8–10% летучих веществ, около 30% воска, терпеновые кислоты). Прополис содержит смолистые кислоты и спирты, артипиллин, фенолы, дубильные вещества, бальзамы (коричный спирт, коричная кислота), воск, эфирные масла, флавоноиды, аминокислоты, небольшое количество витаминов группы В.

Водный экстракт прополиса – это жидкость, в основу которой входят все биологические активные компоненты пчелиного производства и вода. Она мутная и обычно имеет цвет кофе с молоком. Водный экстракт прополиса имеет преимущество по сравнению со спиртовым в том, что его можно применять для нанесения на слизистые оболочки у человека. Актуален вопрос исследования особенностей экстракции полифенолов в водный раствор при различном массовом соотношении прополис : вода. Кроме того, интерес представляет УЗ-экстракция, так как ультразвук (УЗ) позволяет переводить в водный раствор труднорастворимые соединения.

Исследована динамика перехода полифенолов в водный раствор в 1; 2,5 и 5% суспензиях прополиса при температуре 25 °С под воздействием УЗ с частотой 35 кГц и без него. Повторность двукратная.

Метод определения полифенолов основан на реакции окисления полифенольных соединений экстракта прополиса реактивом Фолина-Чокальтеу и последующим фотометрированием образующейся «сини» при длине волны 765 нм. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 Динамика выхода полифенолов в водный раствор из суспензий прополиса

Ультразвуковая экстракция				Экстракция в термостате (без УЗ)			
Продолжительность экстракции, мин	1%	2,5%	5%	Продолжительность экстракции, мин	1%	2,5%	5%
15	71,8	176,7	212,6	15	32,2	102,4	216,1
30	78,4	221,1	296,9	30	61,9	187,7	247,0
45	83,2	243,3	353,9	45	64,4	188,2	285,0

Ультразвуковая экстракция				Экстракция в термостате (без УЗ)			
60	84,2	263,3	356,3	60	79,2	190,1	301,6

Применение УЗ позволяет получать водные экстракты, содержащие полифенолов в 1,1–2,2 раза больше, чем без применения УЗ. На концентрацию полифенолов в растворе влияет массовая доля прополиса: чем выше массовая доля, тем больше БАВ. Однако следует отметить, что если увеличение доли прополиса почти пропорционально вызывает увеличение концентрации полифенолов в растворах от 1 до 2,5%, то повышение доли прополиса до 5% не приводит к дальнейшему пропорциональному росту концентрации БАВ, что обусловлено большим количеством частиц прополиса в суспензии, которые слипаются, мешают максимально всей поверхностью друг другу контактировать с раствором. Видимое накопление полифенолов в экстракте происходит в первые 30 минут во всех вариантах. При более длительной экстракции видимый эффект наблюдается только в вариантах с УЗ, где доля прополиса 2,5 и 5% и в варианте с долей прополиса 5% без УЗ.

Таким образом показано, что УЗ-экстракция более эффективна для выхода полифенолов в водный раствор. Особенно это влияние заметно на растворах с долей прополиса 2,5 и 5% при продолжительности экстракции более 15 минут.

Литература:

1. Саякова Г.М., Анапина К.М. Прополис – фармацевтические исследования // Вестник КазНМУ. – 2014. – №1. – С. 1–3.
2. Загретдинов А.Ф. Получение прополиса // Аграрный вестник Урала. – 2009. – №9 (63). – С. 96–97.

ПОЛУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОТПЕЧАТКОВ АМОКСИЦИЛЛИНА В ПОЛИ(2-МЕТОКСИАНИЛИНЕ) В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Д.А. ДЫМОВА, Ю.А. Яркаева

Башкирский государственный университет, г. Уфа, voroncova16@gmail.com

Устойчивость к противомикробным препаратам – глобальная проблема здравоохранения, которая усугубляется чрезмерным использованием антибиотиков с потенциально серьезным воздействием на здоровье людей. Для определения антибиотиков в биологических жидкостях и продуктах питания требуется разработка высокоселективных методов их определения в смеси, так как в них могут содержаться другие биологически активные соединения, включая другие антибиотики. Использование молекулярно-импринтированных полимеров (МИП) является одним из способов решения этой проблемы за счет высокой чувствительности и селективности.

В данной работе для определения амоксициллина был разработан сенсор на основе стеклоуглеродного электрода (СУЭ), модифицированного оксидом графена (ОГ) и поли(2-метоксианилина) (ПМОА) с молекулярными отпечатками, полученного электрополимеризацией. Электрополимеризация проводилась в потенциодинамическом режиме в диапазоне потенциалов от -0.2 до -0.8 В (рис. 1).

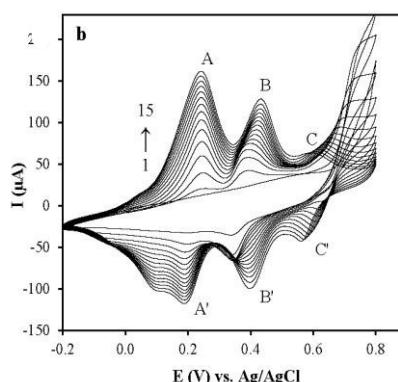


Рис.1 ЦВ (с 1 по 15) электрополимеризации 0.02 М 2-метоксианилина на СУЭ/ОГ (50 мВ/с, 1 МН₂SO₄)

Образование полостей отпечатанного амоксициллина подтверждается циклическими вольтамперограммами (ЦВ) и спектроскопией электрохимического импеданса (СЭИ) в растворе окислительно-восстановительного зонда $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Благодаря СЭИ была изучена реакция модифицированных электродов до и после удаления темплата. Рис. 2А показывает, что после удаления амоксициллина скорость переноса электрона увеличивается за счет образования в полимерах пор, через которые проникают ионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$.

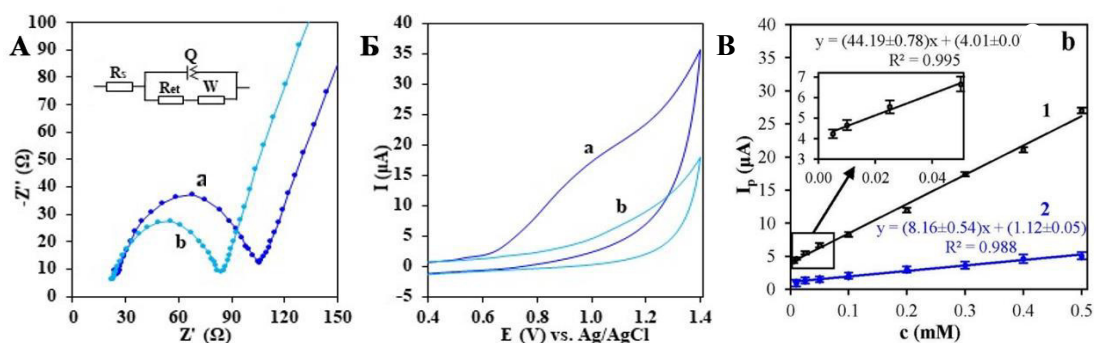


Рис.2. (А) Диаграммы Найквиста на СУЭ/ОГ/АМХ-ПМОА (а), СУЭ/ОГ/МИПМОА (b) в 5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$.

(Б)ЦВ на СУЭ/ОГ/АМХ-ПМОА(а), СУЭ/ОГ/МИПМОА(б) в ФБР.

(В) Градуировочные графики на МИП (1) и НИП (2) сенсорах (ФБР, 20 mV/s, n = 5, P = 0.95)

ЦВ подтверждают наличие амоксциллина в полимерах, через которые проникают ионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ и указывают на то, что до вымывания темплата из полимера наблюдается пик окисления амоксциллина, который исчезает после промывания (рис. 2Б).

Установлено, что наличие молекулярных отпечатков повышает чувствительность СУЭ/ОГ/МИПМОА в 5.42 раза, что подтверждают уравнения линейной регрессии для МИП- и НИП-сенсоров, показанные на рис. 2В.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 21-73-00295 (<https://rscf.ru/en/project/21-73-00295/>).

Литература

1. Y. A. Yarkaeva, V. N. Maistrenko, D. A. Dymova, L. R. Zagitova, M. I. Nazyrov [etal.] Polyaniline and poly(2-methoxyaniline) based molecular imprinted polymer sensors for amoxicillin voltammetric determination. J. Electrochimica Acta. 2022. Vol. 433. P. 141222. DOI: 10.1016/j.electacta.2022.141222.

РАЗРАБОТКА И ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИКИ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ РАЗЛИЧНЫХ ХИМИЧЕСКИХ КЛАССОВ В ЦИТРУСОВЫХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С МАСС- СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

О.Е. Егорченкова

ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана»

Роспотребнадзора

1410014, Мытищи, Московская область, Россия, e-ol@mail.ru

Россия является крупнейшим в мире покупателем плодов цитрусовых на мировом рынке, общий объем импорта в периоде 2020/21 года составил 1,68 млн. тонн.

Цитрусовые – широко распространённые садовые плодовые деревья, культивируемые в промышленных масштабах в странах с теплым климатом. Они заражаются различными видами грибковых спор: теряют листья, дают меньше плодов, завязывающиеся фрукты часто бывают изуродованными и несъедобными. Деревья, пораженные грибом, также подвержены повреждениям от холода и нашествию насекомых.

Использование химических средств защиты растений на плодовых цитрусовых культурах необходимо не только для борьбы с вредителями и болезнями, потенциально снижающими урожайность при возделывании, но также для сохранения качества самих плодов, при их доставке до потребителя [1]. Оценка безопасности данной продукции с точки зрения содержания остаточных количеств пестицидов обосновывает потребность в разработке и валидации аналитического метода, дающего надежные результаты при аналитическом контроле продукции, выращиваемой в РФ или импортируемой из других стран.

Объектами исследования по разработке мультиметода определения остаточных количеств пестицидов в цитрусовых являлись 34 действующих вещества пестицидов, включая их токсичные метаболиты (бифентрин, гекситиазокс, дельтаметрин, диазинона, диметоат, дифлубензурон, имазаил, карбосульфат, карбофуран, 3-кето-карбофуран, малатион, металаксил, метрибузин, ометоат, пиридабен, пириметанил, пиримифосметил, пропиконазол, тебуконазол, тиабендазол, триадименол, триадимефон, трифлуралин, фенитротин, фипронил, фипронил-сульфон, флудиоксонил, фозалон, фосмет, хлороталонил, цигалофоп-бутил, альфа-циперметрин, ципродинил и эпоксиконазол), относящиеся к различным химическим классам и группам. В качестве образцов – плоды цитрусовых (апельсины, лимоны, мандарины, лаймы), импортированные из стран-поставщиков.

В качестве основного метода пробоподготовки применяли технологию QuEChERS – комплексный подход к объединенному применению экстракции, разделения и очистки экстракта [2].

Перед анализом, доставленные в лабораторию пробы плодов цитрусовых замораживали, а затем, в замороженном состоянии, тщательно измельчали с помощью куттера в присутствии сухого льда и хранили до исследования при температуре ниже -18°C .

Цитрусовые относятся к веществам из 2-ой группы культур (с высокой кислотностью и с высоким содержанием воды) [3], поэтому их пробоподготовка требует корректировки значения рН. Добавление на стадии экстракции буферных солей-цитратов (натрия лимоннокислого двух- и трех-замещенного) позволило уменьшить значение рН-фактора до 5, способствовало удовлетворительному разделению фаз при центрифугировании, повысив полноту извлечения веществ из матрицы цитрусовых. В качестве экстрагента использовали ацетонитрил, в котором извлекаемые вещества имеют максимальную растворимость. Очистку экстрактов от соэкстрагируемых веществ (белков, сахаров, пигментов и других примесей) проводили методом дисперсионной твердофазной экстракции с применением смеси сорбентов на основе аминов, октадецилсилана.

Потери ряда соединений (хлороталонил, тиабендазол, пириметанил), имеющих особенности в структурной конфигурации молекул (планарные пестициды) на этапе дисперсионной твердофазной экстракции были минимизированы путем предварительного внесения в первичный экстракт микроколичеств толуола (0,2 мл) перед выполнением процедуры очистки. Экспериментально было доказано, что добавление толуола не влияет на результаты количественного определения других пестицидов, находящихся в составе многокомпонентной смеси. Для устранения потерь этих соединений при вводе в инжектор и негативного влияния ацетонитрила на уровень сигнала МС было принято решение прибегнуть к концентрированию проб и замене растворителя.

Хромато-масс-спектрометрирование осуществляли в «жестком» режиме ионизации электронным ударом, данные получали в режиме мониторинга выбранных ионов (SIM), для идентификации веществ и количественных расчетов использовали три иона. Относительная интенсивность иона, по которому проводили количественные расчеты, была принята за 100%.

Ввиду различной интенсивности пиков определяемых компонентов, действующие вещества были объединены в группы. Для получения количественных результатов строили калибровочные кривые с использованием образцов аналитических стандартов, в первую очередь - каждого из анализируемых веществ, затем по группам.

Примененный способ пробоподготовки образцов в сочетании с хромато-масс-спектрометрией обеспечил хорошую линейность и воспроизводимость в изучаемом диапазоне концентраций от 0,005 до 0,05 мкг/см³.

Благодаря усовершенствованию аналитического подхода к извлечению веществ из матриц цитрусовых и технические возможности оборудования в многокомпонентном анализе для пестицидов, в том числе имеющих особенности пространственной конфигурации, получены надежные результаты для 31 действующего вещества на уровне 0,01 мг/кг.

Нижний предел количественного определения фипронила и его метаболита фипронил-сульфона был снижен до величины МДУ (0,005 мг/кг). При идентификации гекситазокса – увеличен до 0,05 мг/кг, обеспечив гигиенический контроль вещества на уровне $1/10$ МДУ (0,5 мг/кг).

Содержание метаболитов в образцах (ометоат, фипронил-сульфон и 3-кето-карбофуран) выражали в эквиваленте действующих веществ, вводя в формулу расчета коэффициент, равный соотношению молекулярных масс: 1,06 (ометоат в эквиваленте диметоата), 0,96 (фипронил-сульфон в эквиваленте фипронила), 0,94 (3-кето-карбофуран в эквиваленте карбофурана).

Пробоподготовка по технологии QuEChERS на образцах плодов цитрусовых показала преимущество перед традиционными трудоемкими способами извлечения остаточных количеств действующих веществ пестицидов и позволила достичь высоких степеней извлечения веществ (88–113 %) и маленьких величин стандартного отклонения (4,5-11,0 %).

Разработанная методика, утвержденная в виде официального документа (МУК 4.1.3657-20) была успешно апробирована при исследовании плодов цитрусовых (мандарины, апельсины, грейпфруты, лимоны), импортированных из Абхазии, Турции и Египта. Выявленные остаточные количества пестицидов не превысили МДУ/ВМДУ для импортируемой продукции, что подтверждает ее безопасность.

Таким образом, метод обеспечивает контроль остаточных количеств пестицидов в импортируемой продукции цитрусовых с порогом обнаружения существенно ниже МДУ.

Литература

1. Климова Е.В. Экологические основы развития растениеводства в субтропиках России (проблемы экологически безопасного применения пестицидов для защиты цитрусовых культур и фундука от болезней и вредителей). Экологическая безопасность в АПК. 2007; 4: 1044.
2. Lehotay S. J., de Kok A., Niemstra M., van Bodegraven P. Validation of a Fast and Easy Method for the Determination of 229 Pesticide Residues in Fruits and Vegetables Using Gas and Liquid Chromatography and Mass Spectrometric Detection. *J. AOAC Int.* 2005; 88(2): 595-614.
3. ЕС «Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed» – Implemented by 01/01/2022 (Руководящий документ по процедурам контроля качества и валидации методов анализа остаточных количеств пестицидов в сырье и пищевых продуктах), № SANTE/11312/2021.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПАЛЛАДИЯ(II) С ЭЛЕМЕНТАРНЫМИ АМИНОКИСЛОТАМИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Г.П. Жарков, М.А. Ястремская, Ю.С. Петрова, Л.К. Неудачина

Уральский федеральный университет им.первого Президента России

Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

e-mail: gennady.zharkov@mail.ru

Известно, что комплексные соединения палладия(II) проявляют биологическую активность [1, 2]. Для выявления механизма такой активности палладийсодержащих соединений требуется изучение их взаимодействия с биомолекулами в физиологических средах. Так, элементарные α - и β -аминокислоты присутствуют в плазме крови и могут участвовать в процессе комплексообразования. Поэтому необходимо предварительное исследование процесса комплексообразования палладия(II) в растворах элементарных α - и β -аминокислот. Однако, такое исследование затрудняется тем, что константы образования комплексов Pd^{2+} определить сложнее, чем константы образования комплексов других двухзарядных катионов, таких как Cu^{2+} , Ni^{2+} или Zn^{2+} .

Одна из основных проблем следует из того, что акваион Pd^{2+} стабилен только в очень кислых растворах и медленный гидролиз наступает при значениях $pH > 1$. Как следствие, равновесия с участием акваиона Pd^{2+} должны быть исследованы при значениях $pH < 1$. Метод pH-потенциометрии недостаточно точен при определении констант устойчивости комплексов в области $pH < 2$. Так как в области высоких концентраций протоны обуславливают значительную величину диффузионного потенциала и, таким образом, оказывают существенное влияние на э.д.с. Более надежным в этом случае считается метод спектрофотометрии. Также важным преимуществом данного метода является возможность сделать выводы о строении исследуемых комплексов ионов металлов на основе спектров поглощения их растворов.

В литературе описан синтез глицинатных и β -аланинатных кристаллических комплексов палладия(II) и исследование их структуры различными методами [3–5]. Однако, методом спектрофотометрии процесс комплексообразования палладия(II) с элементарными аминокислотами в водном растворе исследован только для глицинатных систем в нескольких работах [6–8]. Похожие исследования систем, содержащих β -аминокислоты, в частности, β -аланин и таурин, ранее проводились не подходящим для данных систем методом pH-потенциометрии [9, 10].

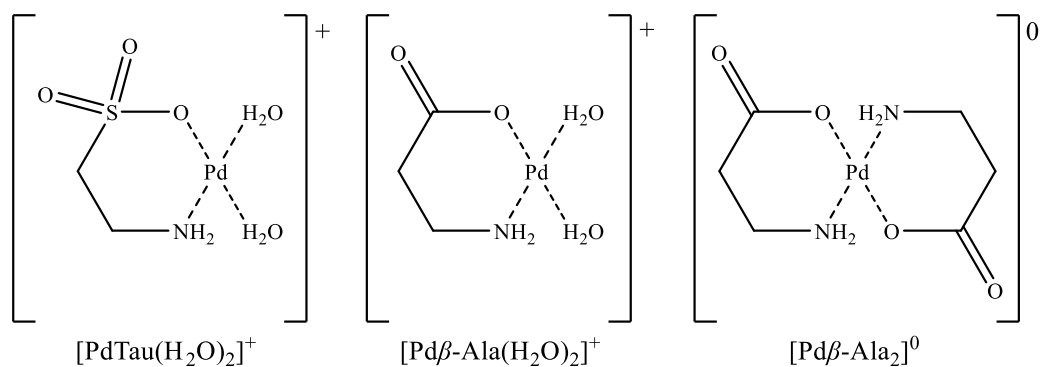
Таким образом, цель настоящей работы состояла в исследовании процесса комплексообразования палладия(II) с элементарными β -аминокислотами в водном растворе методом спектрофотометрии. В настоящей работе при $I = 1.0$ моль/дм³ ($HClO_4 + NaClO_4$) и $t = (25 \pm 1)^\circ C$ определены максимумы поглощения обнаруженных комплексов и концентрационные константы их образования.

Расчет констант образования и спектров собственного поглощения исследуемых комплексов по данным спектрофотометрического титрования осуществлялся в комплексе программ ChemEqui [11]. В программе реализуется метод наименьших квадратов для вычисления равновесных констант и связанных величин на основе экспериментальных результатов практически любого физико-химического метода. Равновесные константы рассчитываются путем поиска наилучшего соответствия экспериментальных данных и предполагаемой химической модели равновесной системы.

Определение числа поглощающих форм осуществляли методом Уоллеса и Каца с помощью программы TRIANG [12]. Метод основан на определении ранга матрицы светопоглощения **A**. Ранг матрицы определяют приведением матрицы к треугольному виду по методу исключения Гаусса и последовательным сравнением диагональных элементов с полученной матрицей ошибок **E**.

Установлено, что в условиях эксперимента в системе Н–Pd–Gly при рН=0 образуется монокомплекс, а при рН = 1 образуются моно- и бискомплекс. В системе Н–Pd–β-Ala при рН = 1 образуется монокомплекс, а при рН = 2 образуется моно- и бискомплекс. В системе Н–Pd–Tau при рН = 1 и рН = 2 образуется монокомплекс. Рассчитаны значения молярных коэффициентов поглощения: максимум поглощения глицинатного монокомплекса $[PdGly(H_2O)_2]^+$ приходится на $\lambda = 370$ нм и $\epsilon = 203$ дм³/(моль·см), а бискомплекса $[PdGly_2]^0$ – на $\lambda = 325$ нм и $\epsilon = 274$ дм³/(моль·см); β-аланинатного $[Pd\beta-Ala(H_2O)_2]^+$ и тауринатного $[PdTau(H_2O)_2]^+$ монокомплекса – на $\lambda = 365$ нм, $\epsilon = 342$ дм³/(моль·см) и $\epsilon = 297$ дм³/(моль·см) соответственно; β-аланинатного бискомплекса $[Pd\beta-Ala_2]^0$ – на $\lambda = 330$ нм и $\epsilon = 549$ дм³/(моль·см). Рассчитаны логарифмы концентрационных констант образования глицинатных ($\lg \beta_1 = 15.03 \pm 0.07$ и $\lg \beta_2 = 28.97 \pm 0.28$), β-аланинатных ($\lg \beta_1 = 13.94 \pm 0.05$ и $\lg \beta_2 = 25.24 \pm 0.06$) и тауринатных ($\lg \beta_1 = 9.74 \pm 0.08$) комплексов палладия (II). По полученным данным можно сделать вывод, что в ряду лигандов глицин–β-аланин–таурин устойчивость комплексов палладия(II) закономерно понижается.

Незначительное отличие в положении максимумов *d-d*-полос, соответствующих образующимся в системах Н–Pd–L комплексам, может быть обусловлено схожим составом их внутренней координационной сферы. Следовательно, комплексы палладия(II) с элементарными β-аминокислотами в водном растворе могут иметь структуру:



Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства "Приоритет-2030".

Литература

1. *Salishcheva O. v., Prosekov A.Yu., Moldagulova N.E. et al.* // Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology 2022. V. 11. № 4. P. 651. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-4-651-662>
2. *Batyrenko A.A., Mikolaichuk O. V., Ovsepyan G.K. et al.* // Russ J Gen Chem 2021. V. 91. № 6. P. 1260. <https://doi.org/10.1134/S1070363221060426>
3. *Isaeva E.I., Gorbunova V. v., Nazarova A.M.* // Russ J Gen Chem 2020. V. 90. № 12. P. 2296. <https://doi.org/10.1134/S1070363220120129>
4. *Appleton T.G., Bailey A.J., Bedgood D.R. et al.* // Inorg Chem 1994. V. 33. № 2. P. 217. <https://doi.org/10.1021/ic00080a008>
5. *Nakayama K., Komorita T., Shimura Y.* // Bull Chem Soc Jpn 1984. V. 57. № 10. P. 2930. <https://doi.org/10.1246/bcsj.57.2930>
6. *Kozachkova A.N., Tsaryk N. V., Dudko A. V. et al.* // Russian Journal of Physical Chemistry A 2012. V. 86. № 10. P. 1570. <https://doi.org/10.1134/S0036024412100123>
7. *Shoukry M.M., Shehata M.R., Abdel-Razik A. et al.* // Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly 1999. V. 130. № 3. P. 409. <https://doi.org/10.1007/PL00010222>
8. *Anderegg G., Malik S.C.* // Helv Chim Acta 1976. V. 59. № 5. P. 1498. <https://doi.org/10.1002/hlca.19760590511>
9. *Kollmann J., Hoyer E.* // Journal für Praktische Chemie 1974. V. 316. № 1. P. 119. <https://doi.org/10.1002/prac.19743160116>
10. *Farooq O., Ahmad N., Malik A.U.* // J Electroanal Chem Interfacial Electrochem 1973. V. 48. № 3. P. 475. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(73\)80379-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(73)80379-1)
11. *Solov'ev V.P., Baulin V.E., Strakhova N.N. et al.* // Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2 1998. № 6. P. 1489. <https://doi.org/10.1039/a708245b>
12. *Wallace R.M., Katz S.M.* // J Phys Chem 1964. V. 68. № 12. P. 3890. <https://doi.org/10.1021/j100794a511>

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ЖЕЛЕЗЕ В КИСЛЫХ ВОДНО-ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

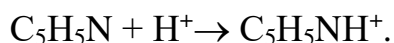
И.В. Зарапина, А.Ю. Осетров, Ю.В. Жиркова, Д.А. Лужнова

ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»
г. Тамбов, irina-zarapina@mail.ru

В [1-2] показано, что при исследовании кинетики реакции выделения водорода (РВВ) на железе в этиленгликолевых и водно-этиленгликолевых растворах HCl с постоянной ионной силой обнаружен целый ряд особенностей. Объемная ($C_2H_4(OH)_2H^+ \rightarrow H_3O^+$) и поверхностная ($C_2H_4(OH)_{2,адс} \rightarrow H_2O_{адс}$) пересольватация, обусловленная введением воды в кислые этиленгликолевые растворы, существенно различно сказываются на кинетике и механизме РВВ на железе. Объемный процесс не оказывает заметного влияния. Смешанная поверхностная сольватация железа ($C_2H_4(OH)_{2,адс}$ и $H_2O_{адс}$) ведет к замене лимитирующей стадии разряда замедленной рекомбинацией. Последующее увеличение доли поверхности металла, занимаемой водой, или полная ее пересольватация вновь обуславливают переход к замедленному разряду.

С целью выяснения насколько общими являются наблюдаемые закономерности, в настоящей работе подобные явления на железе изучены в системе $C_2H_4(OH)_2 - H_2O - H^+$ в присутствии пиридина как стимулятора наводороживания гетероциклической природы.

Адсорбция пиридина происходит преимущественно на отрицательно заряженной поверхности в виде катионов пиридиния, образующихся в результате его протонирования:



Отношение концентраций протонированной и молекулярной форм порядка 10^4 , а адсорбция этих азотпроизводных вызвана преимущественно π -электронным взаимодействием. Этим C_5H_5N существенно отличается от ранее изученных стимуляторов наводороживания.

Исследования проведены в этиленгликолевых растворах с концентрацией воды до 0,1 и 20 мас.% воды (бидистиллят) с составом электролита x М HCl + $(1 - x)$ М LiCl. Исходный растворитель насыщали сухим хлористым водородом с последующей оценкой концентрации ионов водорода титрованием щелочью и введением сухого LiCl до постоянной ионной силы. Такой подход позволил оценить влияние различной сольватной формы ионов водорода – H_3O^+ и $C_2H_4(OH)_2H^+$ и сольватации поверхности металла, учитывая, в том числе, и входную сторону мембраны (СтЗ), частицами $C_2H_4(OH)_{2,адс}$ или совместно в условиях коадсорбции $C_2H_4(OH)_{2,адс}$ и $H_2O_{адс}$. Кинетика РВВ ($C_{HCl} = 0,01 - 0,99$ М) исследована на железе армо при комнатной температуре с использованием потенциостата П5827М в двух экспериментальных сериях (измерения относительно водного насыщенного хлоридсеребряного (н.х.с.) и равновесного водородного (р.в.э.) в том же растворе, что позволило устранить потенциал жидкостной границы (водородная атмосфера) электродов сравнения). Получены

кинетические параметры РВВ при постоянном потенциале (E , н.х.с.) и перенапряжении (η_H , р.в.). Обратимость водородного электрода (свежеплатинированная платина) подтверждена выполнимостью уравнения Нернста. Наличие равновесия контролировали в течение всего эксперимента. Рабочий электрод, вставленный в оправку из эпоксидной смолы (отвердитель – полиэтиленполиамин), предварительно зачищали наждачной бумагой разных номеров, обезжиривали ацетоном и сушили. Измерения выполнялись в ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами. Вспомогательный электрод – гладкая платина.

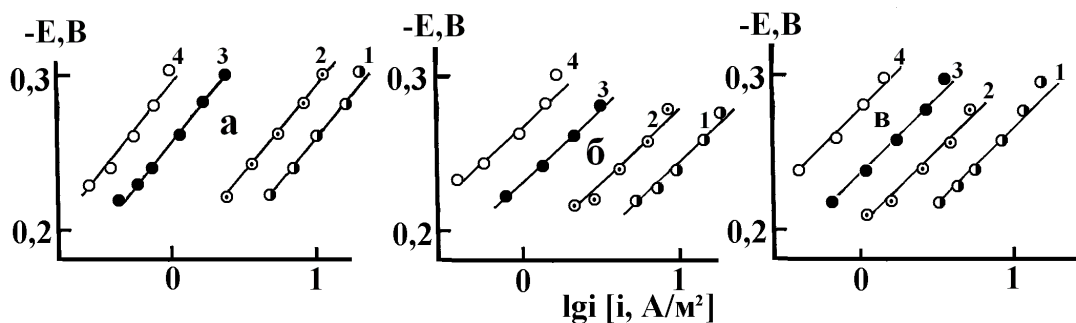


Рисунок 1. Поляризационные кривые железа, полученные в условно-безводных этиленгликолевых растворах с составом электролита x М HCl + $(1 - x)$ М LiCl, содержащих 0,5 (а), 5 (б) и 10 (в) мМ пиридина. x , моль/л: 1 – 0,99; 2 – 0,5; 3 – 0,1; 4 – 0,05 (водородная атмосфера, комнатная температура)

В условно-безводных растворах в присутствии 0,5-10 мМ пиридина скорость РВВ повышается с ростом C_{H^+} (рисунок 1), и, соответственно, снижается величина перенапряжения водорода η_H . Сравнительно короткие тафелевы участки независимо от исследуемой концентрации ионов пиридиния $C_5H_5NH^+$ (основная форма азотсодержащих частиц) переходят в область предельного тока.

В условно-безводных средах, когда лимитирует стадия (1)



нельзя определить природу реакции (Тафеля, Гейровского), ответственной за удаление молекулярного водорода в газовую фазу. Введение пиридина в изученном интервале концентраций практически не изменяет кинетические параметры РВВ.

Следовательно, природа лимитирующей стадии разряда доноров протонов в присутствии C_5H_5N , а точнее катионной формы пиридина – ионов пиридиния, которые преимущественно присутствуют, по крайней мере, в объеме раствора, остается неизменной. Следовательно, степень заполнения поверхности железа $H_{адс}$, обозначаемая θ_H , не превышает 0,1. Таким образом, занято не более 0,1 доли активных центров, на которых возможна адсорбция атомов водорода. Следует отметить, что величина θ_H , в том числе и определяемая экспериментально, включает значительную долю неопределенности. Согласно [3], $H_{адс}$ существует

в двух формах: надповерхностной $H_{\text{адс}}^{\text{г}}$ (соответственно $\theta_{\text{H}}^{\text{г}}$) и подповерхностной $H_{\text{адс}}^{\text{с}}$ ($\theta_{\text{H}}^{\text{с}}$). $H_{\text{адс}}^{\text{г}}$ находятся в равновесии:



сдвиг которого возможен как влево, так и вправо. При максимальной степени монослойного заполнения реализуется зависимость:

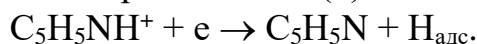
$$\theta_{\text{H}}^{\text{г},\text{max}} + \theta_{\text{H}}^{\text{с},\text{max}} = 2. \quad (3)$$

Очевидно, что тогда при промежуточных $\theta_{\text{H}}^{\text{г}}$ имеем:

$$\theta_{\text{H},\text{общ}} = \theta_{\text{H}}^{\text{г}} + \theta_{\text{H}}^{\text{с}}. \quad (4)$$

В таком случае, экспериментально найденная величина θ_{H} , определяемая, например, посредством анодного окисления $H_{\text{адс}}$ с оценкой протекшего электричества по протяженности задержки на кривой заряжения, представляет собой $\theta_{\text{H},\text{общ}}$, по (4), только если равновесие (2) в используемом методе нацело сдвинуто влево. В противном случае фиксируется только доля $\theta_{\text{H},\text{общ}}$. Полноту фиксации $\theta_{\text{H},\text{общ}}$ необходимо каждый раз экспериментально проверять, используя критерии, которые сегодня не сформулированы. Кроме того, следует учесть, что соадсорбция атомов водорода и частиц иной природы, способных адсорбироваться на тех же активных центрах, может сдвигать равновесие (2).

В присутствии пиридина параллельно с (1) возможна реакция



Наличие C_5H_5N приведет к снижению перенапряжения РВВ. Следует отметить, что в условно-безводных этиленгликолевых растворах поверхность электрода, в том числе и входной стороны мембраны, сольватирована $C_2H_4(OH)_{2,\text{адс}}$. Таким образом, в поверхностной и объемной сольватации (протона) участвуют частицы одной природы, в нашем случае молекулы этиленгликоля.

Литература

1. Управление кинетикой реакции выделения водорода на железе / Л.Е. Цыганкова, В.И. Вигдорович, Н.В. Шель, Т.П. Дьячкова, О.В. Алехина, Е.Ю. Копылова, И.В. Зарапина // Практика противокоррозионной защиты. – 2017. – №3(85). – С. 17-27.
2. Зарапина, И.В. Некоторые аспекты процесса твердофазной диффузии водорода через стальную мембрану / И.В. Зарапина, А.Ю. Осетров // В.И. Вернадский: устойчивое развитие регионов: материалы Международной научно-практической конференции. – Тамбов, 07-09 июня 2016 г. – С. 80-84.
3. Хориути Д., Тоя Т. Поверхностные свойства твердых тел /Под ред. Грина М.М. – М.: Мир,1972. – С. 3 - 103.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПОЛИФЕНОЛОВ В ЛИСТЬЯХ КИЗИЛА

Я. И. Зяблицева

ФГБОУ ВО Вятский государственный университет, г. Киров,
ziablitsevaiana@gmail.com

В статье представлены экспериментальные данные по изучению содержания полифенольных соединений в спиртовом экстракте листьев кизила обыкновенного (*Cornus mas L.*). Установлено, что листья кизила можно рассматривать как ценный источник полифенольных соединений.

Ключевые слова: спектрофотометрический метод, галловая кислота, полифенолы, кизил обыкновенный.

Начало XXI века отмечено врачами стойким ухудшением показателей здоровья населения – снизилась средняя продолжительность жизни и увеличилась общая заболеваемость. Среди опасных заболеваний ведущее место занимают сердечно-сосудистые, желудочно-кишечные, дегенеративные и онкологические заболевания, развитие которых многие ученые связывают с процессом окисления белков, жиров, углеводов и ДНК [1].

В настоящее время широко признано, что защита организма, профилактика многих заболеваний и связанных с ними осложнений, преимущественно обусловлена присутствием антиоксидантов и полифенолов в продуктах растительного происхождения, препятствующих процессам окисления в клетках [2]. Благодаря положительному воздействию на здоровье, извлечению этих соединений из фруктов, овощей и растений уделяется большое внимание как в промышленности, так и в исследовательской сфере.

Среди источников экзогенных природных биологически активных веществ одним из перспективных является кизил обыкновенный. Кизил обыкновенный или кизиловая вишня (*Cornus mas L.*) является относительно малоизвестным растением, произрастающее в некоторых регионах мира, в том числе и на юге, и в средней полосе России.

В традиционной медицине водные извлечения листьев и плодов, полученные из *Cornus mas L.*, используют в качестве сильных антибактериальных, противовоспалительных и мочегонных средств [3], проявляющих тонизирующее действие и эффективно предотвращающих развитие воспалительных процессов в организме [4].

Экстракты, полученные из плодов и листьев кизила, применяют также в качестве компонента косметических средств по уходу за лицом и телом – обладая повышенной антиоксидантной активностью, превышающей цитрусовые, фитохимические соединения ингибируют фермент эластазу, отвечающий за разрушения эластина, что способствует замедлению процессов старения [5].

Такой обширный диапазон биологической активности листьев кизила обусловлен наличием таких фитохимических компонентов, как иридоиды (логановая кислота), фенольные кислоты (элаговая и галловая кислоты), витамин

C, флавоноиды, гидролизуемые дубильные вещества и антоцианы (цианидин 3-О-глюкозид, цианидин 3-О-рутинозид и пеларгонидин 3-О-глюкозид [6].

Целью исследования явилось определение содержания полифенолов в листьях отечественного культивируемого в Республике Крым кизила обыкновенного (*Cornus mas L.*) торговой марки «Таврида».

Экстракцию полифенольных соединений проводили 70 % водным раствором этилового спирта в соотношении 1:100. Массовую концентрацию полифенольных соединений в пересчёте на галловую кислоту определяли по ГОСТ Р 55488–2013 [7] спектрофотометрическим методом с реактивом Фолина-Чокальтеу. Данный метод основан на определении оптической плотности образующийся «сини» в результате реакции окисления фенольных соединений спиртового экстракта листьев кизила с реактивом Фолина-Чокальтеу.

Варьируя концентрацию галловой кислоты от 0,05 до 0,5 мг/см³, был получен градуировочный график, по которому определяли массовую концентрацию полифенолов в исследуемых спиртовых экстрактах листьев кизила (рис.).

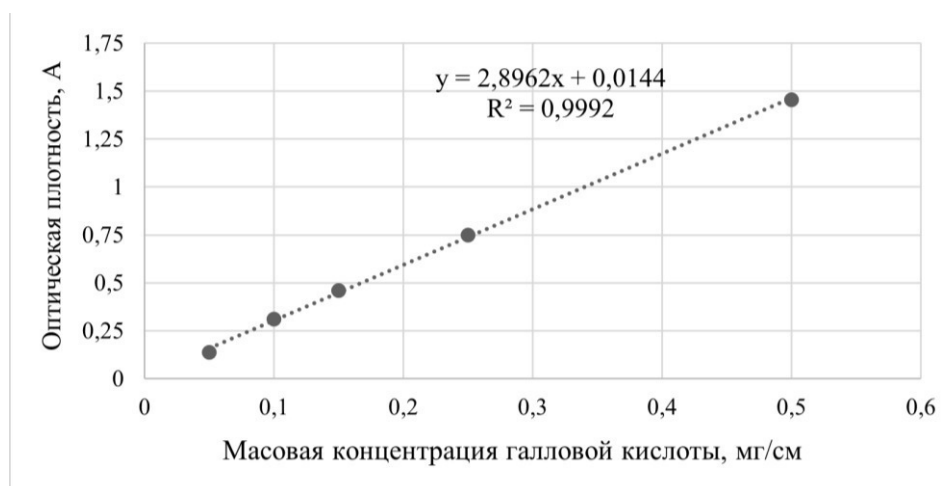


Рис. Градуировочный график зависимости оптической плотности от массовой концентрации галловой кислоты

Содержание полифенольных соединений в пересчете на галловую кислоту в исследуемом экстракте составило $30,71 \pm 0,28$ мг/г.

На основании спектрофотометрического определения установлено, что листья произрастающего на территории Республики Крым кизила торговой марки «Таврида» является источником полифенолов.

В связи с тем, что данное растение малоизвестно, полученные результаты могут быть интерпретированы для оценки листьев кизила как функционального продукта питания.

Литература

1. Перова И. Б, Жогова А. А. Биологически активные вещества плодов кизила (*Cornus mas L.*). // Вопросы питания. 2014. № 5.
2. Bayram, H. M., Arda Ozturkcan, S. Bioactive components and biological properties of cornelian cherry (*Cornus mas L.*): A comprehensive review. // Journal of Functional Foods. 2020. Vol. 75. P. 104252.

3. Хасанова, Д. А. Кизил как лекарственное растение // Биология и интегративная медицина. 2016. № 4.
4. Nizioł-Łukaszewska Z., Wasilewski T. Cornus mas L. extract as a multifunctional material for manufacturing cosmetic emulsions. // Chinese Journal of Natural Medicines. 2018 Vol 16 (4). P. 284–292.
5. Sultana N, Ho Lee N. Antielastase and free radical scavenging activities of compounds from the stems of Cornus kousa. // Phytother Res. 2007. Vol. 21 (12). P. 1171-1176.
6. Шаталова, Т. А., Айрапетова, А. Ю. Разработка технологии и анализ экстракта листьев кизила жидкого // Известия Самарского научного центра РАН. 2012. № 5 – 3.
7. ГОСТ Р 55488-2013. ПРОПОЛИС. Метод определения полифенолов. Введ. 2015-01-01. М., 2014.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭТАНОЛА В ВИНАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Д.А. Иванов, Т.Н. Кропачева

Удмуртский Государственный Университет, г. Ижевск, donay_ivanov@mail.ru

Вино является одним из древнейших алкогольных напитков, известных человечеству. Для распознавания различных видов вин в настоящее время часто применяются мультисенсорные системы, лежащие в основе «электронного языка», включающие использование вольтамперометрических сенсоров, основанных на окислении различных органических веществ, содержащихся в винах (спирты, альдегиды, полифенолы, углеводы). Одним из основных анализов при производстве вина является определение концентрации в нем этилового спирта. В виноделии чаще всего применяется метод, основанный на определении плотности отгона из вина с использованием ареометров (спиртометр, виномер), который является длительным и неточным. Газохроматографический метод определения этанола в вине требует наличия дорогостоящего оборудования. Альтернативой существующим методам анализа этанола в вине могут стать электрохимические методы, основанные на способности этанола к окислению [1-5]. Известно, что в щелочных средах медь является превосходным электродным материалом для окисления многих органических веществ, что делает медные электроды перспективными для применения в сенсорах [6, 7].

В настоящей работе исследована возможность вольтамперометрического определения этанола в винах с использованием двух типов медных электродов – макрокристаллического медного электрода и тонкопленочного электрода, полученного электроосаждением меди на подложку из стеклоуглерода. На циклической вольтамперограмме медного электрода в растворе КОН наблюдаются характерные пики окисления/восстановления, обусловленные переходами $\text{Cu}(0) \rightarrow \text{Cu}(I) \rightarrow \text{Cu}(II) \rightarrow \text{Cu}(III)$ (рис. 1а). При добавлении этанола наблюдается увеличение тока в области +0,6 В...+0,9 В, отвечающей образованию каталитически активных оксидов $\text{Cu}(III)$, что связано с необратимым окислением спирта до ацетальдегида или уксусной кислоты. Ток окисления имеет линейный отклик при содержании спирта 0,1 – 1,0 об.% (рис. 2а).

Мешающее влияние на определение содержания этанола в винах (9-12 об.%, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) могут оказывать сахара (глюкоза, мальтоза, сахароза и др.), содержание которых колеблется от 4 мас. % (сухие вина) до 45 мас. % (сладкие вина). Так, было установлено, что окислению глюкозы и сахарозы на медных электродах в щелочной среде происходит в области потенциалов +0,5 В...+0,7 В, расположенной близко к потенциалам окисления этанола (рис. 1б). Линейный отклик тока окисления от содержания сахаров наблюдается в области 0,03–0,3 мас. % (рис. 2б). Таким образом, наличие сахаров в вине является фактором, сильно осложняющим определение спирта. Определение этанола в оптимальных условиях возможно только в очень сухих винах. Проведенный нами анализ

содержания этанола в белом сухом вине (“VasoBodegas”, Испания, 0,2% мас. сахара) с использованием макрокристаллического медного электрода дает значение $10,1 \pm 0,6$ об.%, что находится в пределах, заявленного производителем значения (спирт 10-12 об.%). При использовании тонкопленочного электрода (толщина пленки 0,4 мкм) получаются завышенные значения, вероятно, вследствие появления в ходе анализа дефектов медной пленки

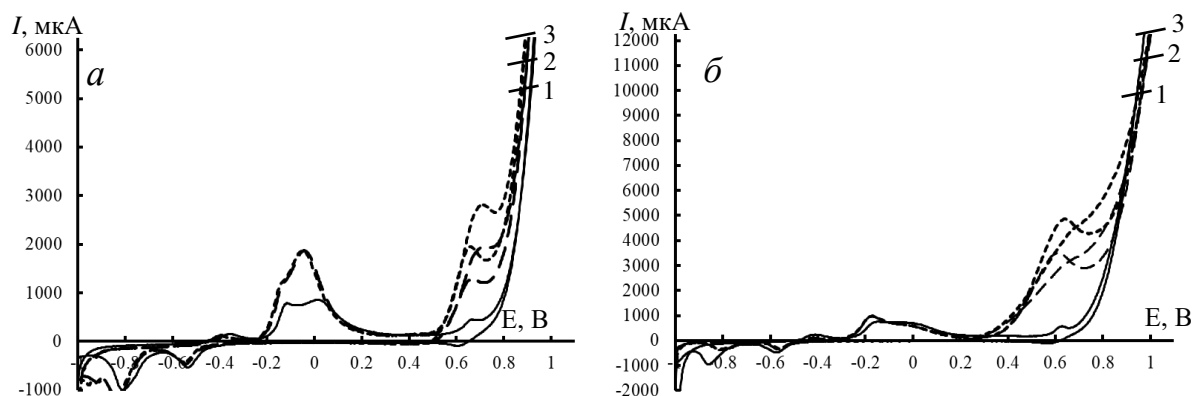


Рис. 1 Циклические вольтамперограммы медного электрода в среде КОН (0,5 моль/дм³):
 а) в присутствии С₂Н₅ОН (об.%): 0 (1); 0,7 (2); 1,0 (3);
 б) в присутствии глюкозы (масс.%): 0 (1); 0,21 (2); 0,29

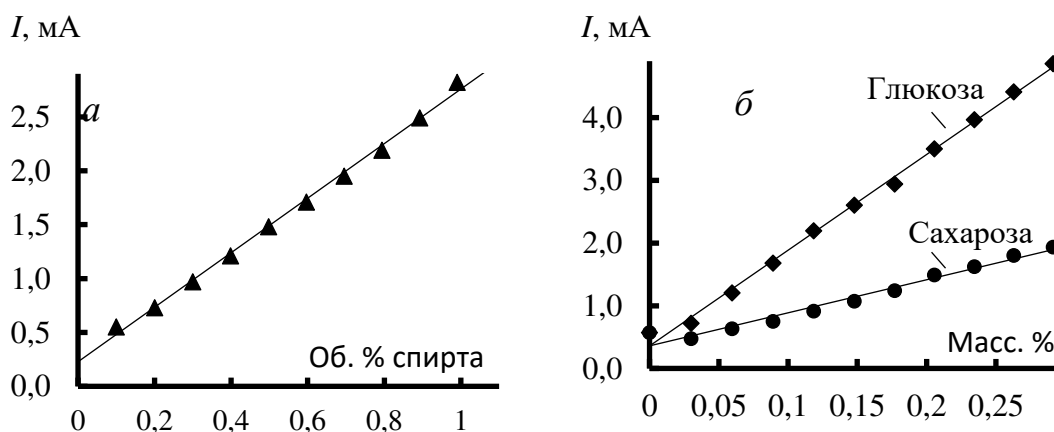


Рис. 2 Градуировочный график зависимости анодного тока на медном электроде в среде КОН (0,5 моль/дм³): а) от содержания этанола; б) от содержания глюкозы и сахарозы

Таким образом, проведённые исследования показали возможность вольтамперометрического определения содержания этанола в водных растворах, включая сухие вина, путём его окисления на медных электродах в щелочной среде. Использование медных электродов является перспективным подходом для дальнейшего конструирования вольтамперометрических сенсоров, лежащих в основе “электронного языка”.

Литература

1. Мартынов, Л.Ю. Использование медных индикаторных электродов в вольтамперометрическом анализе / Л.Ю. Мартынов, А.О. Наумова, Н.К. Зайцев, И.Ю. Ловчиновский // Тонкие химические технологии – 2016. – Т. 11, № 5, – С. 26-41.

2. Магаева, А.А. Превращение спиртов C₂–C₄ на поверхности медного катализатора / А.А. Магаева, Г.В. Лямина, Н.Н. Судаков, Л.П. Шиляева, О.В. Водянкина // Журн. физ.химии. – 2007. – Т. 81, № 10, – С. 1809-1813.
3. Pereira, M.G. Study of the Electrooxidation of Ethanol on Hydrophobic Electrodes by DEMS and HPLC / M.G.Pereira, M.D. Jimenez, M.P. Elizalde, A.M. Robledo, N.A. Vante // *Electrochim. Acta.* –2004. – № 49 – P. 3917-3925.
4. Riyanto. Analysis of Ethanol Using Copper and Nickel Sheet Electrodes by Cyclic Voltammetry / Riyanto, M. R. Othman, J.Salimon // *Malays. J. Anal. Sci.* – 2007. – V. 11, № 2 – P. 379-387.
5. Мартынов, Л.Ю. Использование активированного медного микроэлектрода для вольтамперометрического определения спиртов / Л.Ю. Мартынов, Т.В. Ситникова, М.А. Лазов, И.Ю. Ловчиновский, Н.К. Зайцев // *Тонкие химические технологии* – 2018. – Т.13, № 1 – С. 22-32.
6. Zeravik, J. State of the Art in the Field of Electronic and Bioelectronic Tongues – towards the analysis of wines / J. Zeravik, A. Hlavacek, K. Lacina, P. Skladal // *Electroanalysis.* – 2009. – № 21, – P. 2509–2520.
7. Wu, J. Classification of Chinese Yellow Wines by Chemometric Analysis of Cyclic Voltammogram of Copper Electrodes / J. Wu, M. Fu, G. Li, Z. Lou // *Sensors* – 2005. – V.5, №1-2 – P. 529-536.

СОДОПИРОВАНИЕ ЛЮМИНОФОРА $Zn_2SiO_4 : Mn$: СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

И.В. Иванова, Р.Ф. Самигуллина, Н.А. Зайцева, Т.И. Красненко

*Институт химии твердого тела УрО РАН г. Екатеринбург,
iwanova.irina21@yandex.ru*

Синтезированы однофазные образцы твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, $Zn_{1.92-2x}Mn_{2x}Mg_{0.08}SiO_4$ и $Zn_{1.88-2x}Mn_{2x}Mg_{0.12}SiO_4$. По данным РФА, на первой и второй стадиях отжига наряду с фазой виллемита были обнаружены примеси ZnO и $ZnMn_2O_4$ (гетеролит), что свидетельствует об изменении зарядового состояния ионов марганца в процессе синтеза. Дальнейшее повышение температуры отжига до $1350^\circ C$ привело к формированию однофазных образцов со структурой виллемита.

Получены спектры люминесценции твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ ($0 \leq x \leq 0.20$), $Zn_{1.92-2x}Mn_{2x}Mg_{0.08}SiO_4$ ($0 \leq x \leq 0.20$) и $Zn_{1.88-2x}Mn_{2x}Mg_{0.12}SiO_4$ ($0 \leq x \leq 0.14$). Показано, что при увеличении концентрации марганца до $x=0.06$, 0.04 в случае содопирования интенсивность излучения возрастает. При дальнейшем увеличении содержания марганца светимость монотонно уменьшается (рис. 1). Концентрационная зависимость эмиссионных максимумов показывает, что локализация Mn^{2+} в кристаллографических позициях $Zn1$ и $Zn2$ неэквивалентна.

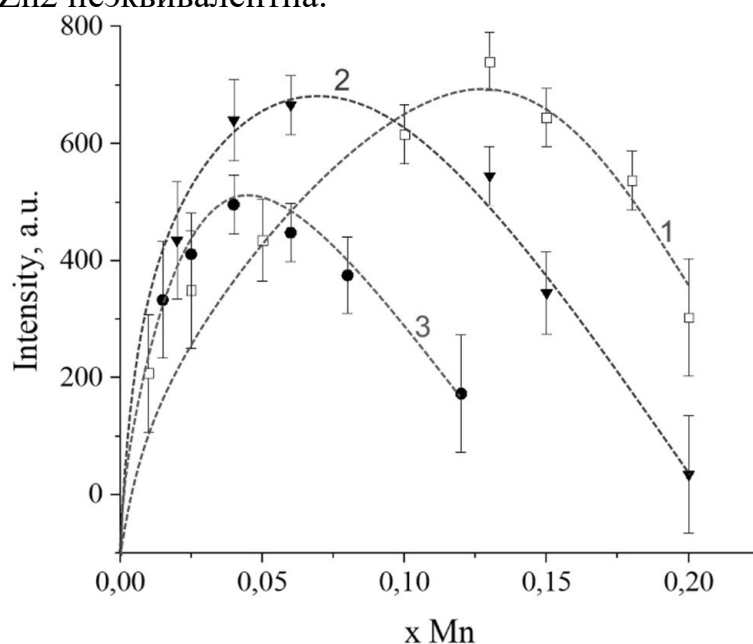


Рис. 1. Концентрационная зависимость максимумов интенсивности люминесценции твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ (1), $Zn_{1.92-2x}Mn_{2x}Mg_{0.08}SiO_4$ (2) и $Zn_{1.88-2x}Mn_{2x}Mg_{0.12}SiO_4$ (3)

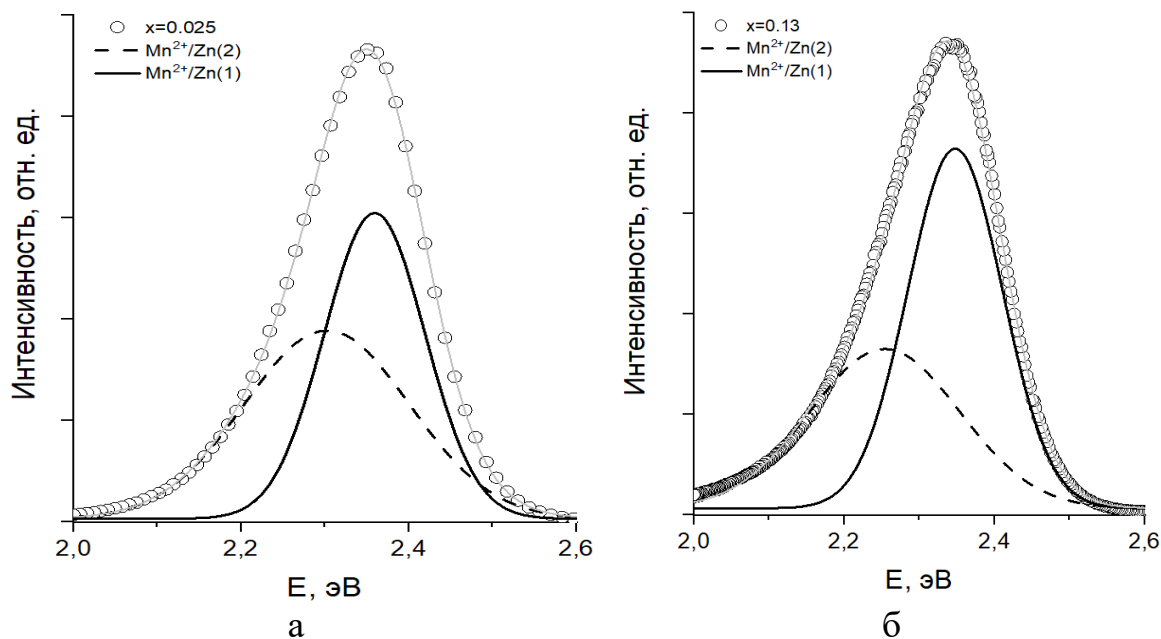


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, интегральная огибающая и гауссовы составляющие (1 и 2), соответствующие люминесценции разных центров Zn(1) и Zn(2)

Разложение спектров люминесценции методом Гаусса позволило определить отношение заселенности катионных позиций ионами Mn^{2+} (рис. 2). Установлено, что для $Zn_{1.88-2x}Mn_{2x}Mg_{0.12}SiO_4$ при $x \leq 0.08$ соотношение S_1/S_2 больше единицы. Это означает, что ионы Mn^{2+} преимущественно локализируются в позиции Zn1. Постоянство отношения $S_1/S_2 = 1.25 \pm 0.05$ при $0.025 \leq x \leq 0.08$ свидетельствует о равномерном распределении Mn^{2+} . Уменьшение S_1/S_2 от значения 1.25 происходит в областях концентрационного тушения люминесценции, которое может быть обусловлено окислением части ионов-активаторов до Mn^{3+} или инверсией в предпочтении заселенности позиций Zn2.

ВЛИЯНИЕ ОЧИСТКИ ЭКСТРАКТА НА ПРЕДЕЛ ОБНАРУЖЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ АНАЛИЗА ИЗОЦИКЛОСЕРАМА В КОФЕ

А.А. Ивченкова, С.Д. Добрев

*Федеральное бюджетное учреждение науки «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, г. Мытищи,
ivchenkovaaa@fferisman.ru*

Современная аналитическая химия располагает высокочувствительными приборами, датчики которых способны обнаружить пикограммы веществ в различных матрицах. Но для раскрытия потенциала оборудования в полной мере необходима тщательно подобранная подготовка пробы.

Для подготовки проб при анализе пестицидов в растительной продукции и объектах окружающей среды существуют различные подходы: жидкостная экстракция, экстракция с гидролизом, дериватизация, твердофазная экстракция и другие. Весьма распространенной на сегодняшний день является система пробоподготовки QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe - Быстро, Просто, Дешево, Эффективно, Надежно и Безопасно). Метод отличается простотой и быстротой выполнения [1].

В данной работе была поставлена задача по обнаружению изоциклосерама в образцах зерен кофе.

Изоциклосерам – новый инсектицид, открытый компанией Syngenta Crop Protection. Название по IUPAC 4-[(5RS)-5-(3,5-дихлор-4-фторфенил)-4,5-дигидро-5-(трифторметил)изоксазол-3-ил]-N-[(4RS)-2-этил-3-оксоизоксазолидин-4-ил]-о-толуамид, содержащий 80–100% (5S,4R)-изомер. Это нововещество класса изоксазолиновых инсектицидов, который действует как неконкурентный антагонист рецептора γ -аминомасляной кислоты (ГАМК) беспозвоночных в месте, отличном от такового у фипролов и циклодиенов, и демонстрирует превосходную эффективность и селективность против беспозвоночных вредителей.[2]

Согласно литературным источникам, изоциклосерам определяется ВЭЖХ-УФ [3], ВЭЖХ-ФД [4] с применением технология QuEChERS.

Приемлемость получаемого сигнала в высокоэффективной жидкостной хроматографии, независимо от детектора, определяется в большой мере его шумом. Амплитуда шума определяется как разница между его верхней и нижней границами. Отношение высоты пика к амплитуде шума называется отношением сигнал/шум. Краткосрочный шум сигнала детектора (шум базовой линии) влияет на прецизионность количественного определения.

Отношение сигнал/шум является важной характеристикой пика, которая влияет на точность определения его площади. В конечном итоге, для пиков с невысоким отношением сигнал/шум, именно этот параметр определяет точность количественного определения соответствующего компонента.

При выполнении измерений в данной работе использовался жидкостной хроматограф с квадрупольным тандемным гибридным масс-детектором «Qtrap 6500+», имеющий соотношение сигнал/шум при инъекции 1 пг резерпина

510000:1 (свидетельство о государственной метрологической поверке № С-ТТ/09-03-2022/138212151 действительно до 08.03.2023 года).

Подготовленные (измельченные, однородные) образцы зерен кофе с внесением изоциклосерама на уровнях 1, 5 и 10 пределов обнаружения (LOQ, 5LOQ, 10LOQсоответственно) помещались в центрифужные пробирки на 50 млс добавлением воды и ацетонитрила. Для эффективной экстракции пробы подвергались интенсивному встряхиванию на Vortex. Затем в каждую пробу добавляли смесь солей, согласно методике QuEChERS: 4 г MgSO₄, 1г NaCl, 1г цитрата натрия, 0,5 г натрия лимоннокислого двузамещенного, 1,5-водного. Центрифугировали, отбирали часть ацетонитрильного слоя, фильтровали в виалу через мембранный шприцевой фильтр с размером пор 0,45 мкм.

Затем отбирали 6 мл из оставшегося ацетонитрильного слоя и подвергали его второй стадии очистки, предусмотренной QuEChERS для обычных овощей и фруктов, с применением смеси 150 мг сорбента PSA и 900 мг MgSO₄.Центрифугировали и фильтровали аналогично первой стадии. Анализировали экстракты с применением ВЭЖХ-МС/МС в следующих условиях: полярность положительная, режим ионизации – электроспрей, хроматографическая колонка «Fusion-RP 80 A» 50x2 мм, 4мкм 100А.; градиентный режим элюирования. В качестве элюентов применяли 0,1 % муравьиную кислоту и ацетонитрил. Объем вводимой пробы 5 мкл. Используются следующие MRMпереходы 548,2→418 (количественный), 548,2→160, 548,2→132 (подтверждающие).

Результаты анализа экстрактов после очистки смесями первой и второй стадий показали, что соотношения сигнал/шум существенно разнятся. Так после первой очистки соотношение сигнал/шум для образца с внесением на уровне предела обнаружения (LOQ) составило для количественного перехода 781:1, для подтверждающего, обладающего наименьшей интенсивностью иона – 52:1. После второй стадии очистки соотношение S/Nсоответственно составило 2520:1 и 160:1. Таким образом показано, что вторая стадия очистки позволила существенно снизить шум, т.е. повысила чувствительность измерения.

В данном случае необходимый предел обнаружения был достигнут. Однако современные нормативы МДУ имеют тенденцию к постоянному снижению, и вопрос о возможности применения ВЭЖХ-МС/МС в некоторых случаях может быть поставлен под сомнение.

Полученные результаты показывают, что выводы о приемлемости метода анализа, на основании соотношения сигнал/шум могут быть ошибочными. Для объективной оценки необходимо учесть способы снижения шума. Поскольку в описанной ситуации влияния матрицы, традиционное применение матричной калибровки не сможет нивелировать данный эффект, и не сделает пригодным для анализа даже современный аналитический прибор с высокочувствительным датчиком, основанным на выборе MRM переходов.

Литература

1. Bruzzoniti M.C. QuEChERS sample preparation for the determination of pesticides and other organic residues in environmental matrices: a critical review / Bruzzoniti M.C., Checchini L, De Carlo R.M., Orlandini S., Rivoira L., Del Bubba M. et al. // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2014. – 406 (17). – P. 4089-4116. Doi: 10.1007 / s00216-014-7798-4
2. J.Cassayre. Recent Highlights in the Discovery and Optimization of Crop Protection Products / J. Cassayre, T.Smejkal, J. Blythe, P.Hoegger, P.Renold et al.- Academic Press, 2021. - Chapter 9. The discovery of isocycloseram: A novel isoxazoline insecticide. - Pages 165-212. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821035-2.00008-5>.
3. Luo J, Bian C, Rao L, Zhou W, Li Y, Li B. Determination of the residue behavior of isocycloseram in Brassica oleracea and soil using the QuEChERS method coupled with HPLC. Food Chem. 2022 Jan 15; 367: 130734. doi: 10.1016/j.foodchem.2021.130734. Epub 2021 Jul 30. Erratum in: Food Chem. 2022 May 1; 375: 131654. PMID: 34359003.
4. Kumar N., Narayanan N., Banerjee T, Sharma RK, Gupta S. Quantification of field-incurred residues of cyantraniliprole and IN-J9Z38 in cabbage/soil using QuEChERS/HPLC-PDA and dietary risk assessment. Biomed Chromatogr. 2021 Dec;35(12): e5213. doi: 10.1002/bmc.5213. Epub 2021 Jul 23. PMID: 34227143.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В ПОЛИОЛАХ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

И.Д. Коновалов, А.Г. Шарипова*, К.В. Широбокова*, Л.В. Трубачёва

Удмуртский Государственный университет г. Ижевск,
*ООО «НПФ «Полипласт», г. Ижевск, ivkon2002@gmail.com

Полиолы – длинноцепочечные жидкие олигомеры, которые получают полимеризацией органических оксидов (например: этиленоксид, пропиленоксид) или поликонденсацией гликолей и двухфункциональных органических кислот (например: полиэтиленгликольадипинат (ПЭГА), полиэтиленбутиленгликольадипинат (ПЭБА)). Используют полиолы во многих производственных процессах для получения полимерных материалов, в том числе и полиуретанов. Применение материалов, полученных из полиолов, зависит от числа терминальных гидроксильных групп.

Определение гидроксильных групп проводят методом ацетилирования по ГОСТ 25261 «Полиэфиры простые и сложные для полиуретанов. Метод определения гидроксильного числа». Однако этот метод имеет ряд недостатков. В частности, при анализе используется токсичное вещество пиридин, а также уксусный ангидрид, являющийся прекурсором наркотических веществ. Кроме того, титрование гидроксильных групп относительно времязатратно. Точность и достоверность полученных результатов в значительной степени определяется опытом специалиста, проводящего соответствующий анализ.

При определении гидроксильного числа согласно ASTM D 4274-16 используются токсичные и дорогостоящие вещества толуиленсульфонил-изоцианат и гидроксид тетрабутиламмония.

В качестве альтернативы определить содержание ОН-групп в исследуемом образце можно методом ИК-спектроскопии. Это быстрый и неразрушающий метод. Всего за несколько минут может быть проведен анализ выборки образцов без какой-либо пробоподготовки.

Данную работу проводили на базе аналитической лаборатории ООО «НПФ «Полипласт».

Для отработки метода были использованы простые полиэфиры, указанные в таблице 1.

ИК-спектры снимали при помощи ИК-Фурье спектрометра ФСМ 2201 в диапазоне частот $7000 - 400 \text{ см}^{-1}$ как с использованием приставки МНПВО, так и на просвет в кюветах из КВг толщиной 4 мм. Для количественной обработки спектров была использована специальная программа ASpek.

Таблица 1 Характеристика исследованных полиолов

Коммерческое наименование сырья	Химическое наименование сырья	Содержание ОН-гр., %	Содержание воды, %
Лапрол 5003	Полипропиленгликоль $\text{HO}[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_n\text{H}$	1,03	0,163
Лапрол 4003-2-16		1,41	0,100
Vorganol 3322		1,44	0,036
Лапрол 3603-2-12		1,52	0,100

Коммерческое наименование сырья	Химическое наименование сырья	Содержание ОН-гр., %	Содержание воды, %
Лапрол 2002Д		1,66	0,035
Voranol 2000L		1,70	0,076
Лапрол 1052Д		3,25	0,027
Wanol с 2004		8,50	0,036
Лапрол 373		13,81	0,199

Для количественного расчета методом МНПВО была изучена область валентных колебаний ОН-групп в диапазоне $3100-3700 \text{ см}^{-1}$ (рис.1) [1]. Зависимость оптической плотности от содержания гидроксильных групп (рис.2) имеет высокую степень корреляции ($R=0,992$), однако в области малых концентраций ОН-групп (от 1 до 3 %) коэффициент корреляции очень низкий ($R=0,514$), что приводит к искажению результатов анализа, выходящих за пределы допустимых ошибок измерения (0,05% согласно ГОСТ 25261). Коэффициент корреляции графика зависимости площади под соответствующей кривой от концентрации ОН-групп в широком диапазоне также отличается от такового для низких значений ОН-групп ($R=0,989$ и $R=0,897$ соответственно).

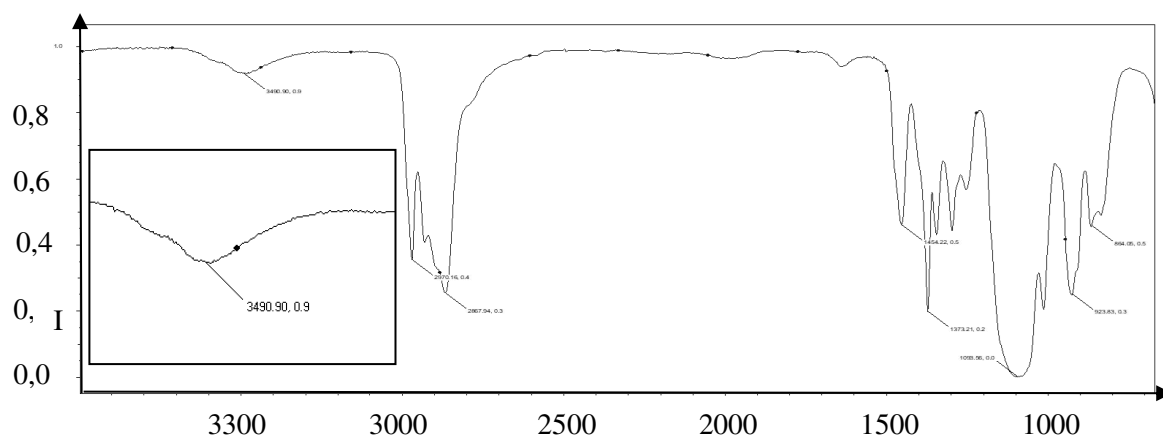


Рис. 1 ИК-спектр полипропиленгликоля с $MM=2000 \text{ г/моль}$ (Лапрол 2000 D), метод МНПВО.

Кроме того, были исследованы спектры поглощения комбинационных полос ОН-групп в диапазоне около 4830 см^{-1} (в кюветах толщиной 4 мм) [2,3]. Для компенсации различий базовой линии, которые встречаются при анализе реальных образцов, были рассчитаны вторые производные указанного диапазона спектра. В этом случае получен коэффициент корреляции $R=0,966$.

Таким образом, при ИК-спектроскопическом исследовании простых полиэфиров в широком диапазоне концентраций ОН-групп (от 1,0 до 13,8%) была показана необходимость построения разных калибровочных кривых для полиэфиров с низким (1,0-3,5%) и высоким (3,5-15,0%) содержанием ОН-групп.

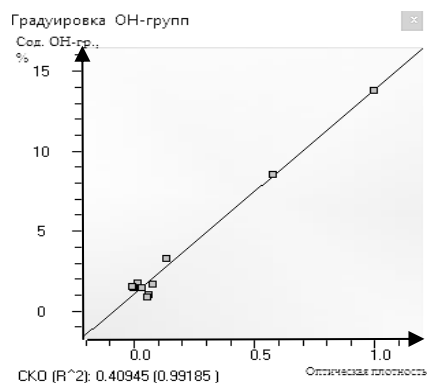


Рис. 2 Калибровочная кривая эталонных образцов полиэфиров с содержанием ОН-групп 1,0-13,8 %, проанализированных химическим методом.

Для анализа полиэфиров с большим гидроксильным числом возможно использование метода МНПВО в диапазоне 3100-3700 см⁻¹.

Для усиления интенсивности полосы поглощения гидроксильных групп в этой же области для полиэфиров с низким гидроксильным числом необходимо использование кювет 4 мм и более для увеличения толщины исследуемого слоя полиэфиров.

Анализ полученного материала позволил сформулировать задачи и наметить этапы дальнейших исследований:

- Для построения градуировочного графика снять спектры известной концентрации раствора дипропиленгликоля в дихлорэтане (от 1 до 4 %);

- Для уменьшения погрешности анализа, связанной с измерением интенсивности полосы поглощения, исследовать возможность использования отношения оптических плотностей двух полос (D_1/D_2), одна из которых является полосой сравнения («внутренний стандарт»);

- Проанализировать содержание влаги в исследуемых образцах и выяснить предельное содержание воды, которое приводит к завышению результатов анализа, выходящему за пределы допустимых ошибок измерения.

Литература

1. Зонненшайн, М. Ф. Полиуретаны. Состав, свойства, производство, применение / М. Ф. Зонненшайн. – Санкт-Петербург: Издательство “ПРОФЕССИЯ”, 2018.
2. Сайт «Metrohm» [Электронный ресурс]. Анализ полиолов методом спектроскопии ближнего ИК. Режим доступа: <https://metrohm-russia.ru/upload/iblock/15e/15e0d838bdf9015ed3e73a85283238f9.pdf>.
3. Сайт «Metrohm» [Электронный ресурс]. Quality Control of Polyols. Chemical-free determination of Hydroxyl Number according to ASTM D6342-12. Режим доступа: <https://www.metrohm.com/en/applications/application-notes/nahinfrarotspektroskopieannir/annir-035.html>.

РАЗДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА(VI) И РЕНИЯ(VII) НА МЕХАНОАКТИВИРОВАННОМ ГРАФИТЕ

А.Д. Коробицына^{1,2}, Н.В. Печищева^{1,2}, М.Ю. Скрыльник¹, Ю.О. Булдакова²

¹⁾ *Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия*

²⁾ *Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия*
E-mail: annakorobitsyna@mail.ru

Рений – важный в промышленности редкий металл, который не образует собственных минералов. Азотнокислые и сернокислые растворы переработки молибденовых руд являются одним из основных источников рения. При извлечении рения из этих растворов требуется отделить его от молибдена. Сорбция является одним из распространенных методов отделения рения от компонентов матрицы [1].

Активированные угли часто используются для сорбционного извлечения Re(VII) и Mo(VI) из растворов [2-4]. В работе [5] описано, что графит после механоактивации приобретает сорбционные свойства по отношению к ионам Cr(VI). Данная работа посвящена изучению сорбции Re(VII) и Mo(VI) из кислых растворов активированным углеродным материалом – графитом, модифицированным методом механоактивации – а также поиску условий, при которых сорбция этих ионов максимально различается.

Механоактивацию спектрально чистого графита проводили в соответствии с процедурой, описанной в [6], с использованием высокоэнергетической планетарной шаровой мельницы (Fritsch Pulverisette 7 Premiumline) с гарнитурой из карбида вольфрама (чаша для измельчения объемом 80 мл, шары диаметром 10 мм, количество шаров - 30, скорость вращения 800 об/мин, режим сухого измельчения). Продолжительность измельчения составила 120 минут. Полученный сорбент обозначен МАГ. Удельная площадь поверхности графита, определенная с помощью анализатора поверхности Nova 1200e (Quantachrome), составила 3.2 м²/г до механоактивации и 311 м²/г после.

Сорбцию молибдена(VI) и рения(VII) на графите проводили в статическом режиме из растворов NH₄ReO₄ и (NH₄)₆Mo₇O₂₇, соответственно, с концентрацией рения и молибдена 10 мг/л при комнатной температуре в среде ацетатного буфера (рН от 4,0 до 6,3) или в среде, содержащей нитрат- или сульфат-ионы (рН от 1,0 до 4,0). Растворы перемешивали с сорбентом в течение 1 ч на смесителе RM-1L при 38 об/мин. После этого сорбент отделяли на фильтре «зеленая лента». Концентрацию рения(VII) и молибдена(VI) в растворах после сорбции определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой SpectroBlue (SpectroAnalytical Instruments).

Как следует из полученных результатов (таблица 1), механоактивация графита привела к значительному увеличению сорбции как рения, так и молибдена. Максимальная разница в степени их сорбции, а именно 75%, наблюдается в азотнокислой среде при рН 3, она составляет 58% в сернокислой среде при рН 3 и 60% - в ацетатном буфере при рН 4.

Таблица 1 Степень сорбции Mo(VI) и Re(VII) на графите до и после механоактивации. 1 час, 0.1 г в 15 мл раствора.

Сорбент	Среда (рН 3)	R _{Mo} , %	R _{Re} , %	Разница (R _{Mo} - R _{Re}), %
Исходный графит	Азотная кислота	46.9	2.8	44
	Серная кислота	45.8	3.8	42
МАГ	Азотная кислота	92.0	17.1	75
	Серная кислота	93.9	48.1	46

В таблице 2 представлены результаты определения степени сорбции рения(VII) и молибдена(VI) при введении в раствор этилового и изопропилового спиртов. Установлено, что добавление 50 об. % этанола в азотнокислой среде при рН 3 увеличивает разницу в сорбционных свойствах МАГ по отношению к молибдену и рению.

Таблица 2 Степень сорбции Mo(VI) и Re(VII) на графите после механоактивации в азотнокислой среде при рН 3 с добавлением спиртов.

Сорбент	Добавленный спирт, % по объему	R _{Mo} , %	R _{Re} , %	Разница (R _{Mo} - R _{Re}), %
МАГ	Этанол, 50 %	95.0	2.6	92.4
	Этанол, 40 %	93.1	25.9	67.2
	Этанол, 30 %	93.9	29.4	64.5
	Изопропанол, 50 %	92.9	9.2	83.7
	Изопропанол, 60 %	94.0	10.2	83.8

Таким образом, механоактивация значительно улучшает сорбционные свойства графита по отношению к Mo(VI) и Re(VII). Найдены условия, при которых свойства сорбента максимально различаются по отношению к этим ионам, и которые могут быть положены в основу методики разделения металлов.

Работа выполнена по государственному заданию ИМЕТ УрО РАН (№ 122013100200-2) с использованием оборудования Коллективного центра Урал-М.

Литература

1. Effective simultaneous separation of copper (II) and molybdenum (VI) from rhenium (VII) by adsorption on χ -alumina / N. Pechishcheva, A. Korobitsyna, D. Ordinartsev [et al.] // Separation Science and Technology. – 2022. – P. 180–191.
2. Adsorption onto activated carbon for molybdenum recovery from leach liquors of exhausted hydrotreating catalysts / F. Pagnanelli, F. Ferella, I. De Michelis [et al.] // Hydrometallurgy. – 2011. – P.67–72.
3. Recovery of rhenium and molybdenum from aroaster fume scrubbing liquor by adsorption using activated carbon / S. Seo, W. S. Choi, T. J. Yang [et al.] // Hydrometallurgy. – 2012. – P.145–150.
4. Recovery of rhenium from sulfuric acid solutions with activated coals / I. D. Troshkina, Khaing Zo Naing, O. N. Ushanova [et al.] // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2006. – P. 1419–1422.

5. Adsorption of hexavalent chromium on mechanically activated graphite / N. V. Pechishcheva, S.K. Estemirova, A.V. Kim [et al.] // *Diamond and Related Materials*. – 2022. – P. 109152.
6. Joint mechanical activation of MnO₂, Fe₂O₃ and graphite: Mutual influence on the structure / G. Kozhina, S. Estemirova, N. Pechishcheva [et al.] // *Advanced Powder Technology*. – 2017. – P. 1202-1212.

ФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ЭРБИЯ (III) И НЕОДИМА (III) АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТОЙ

Я.К. Кочнева*, С.А. Денисова*, С.А. Заболотных**

*Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Пермь, e-mail: kochneva.yana35@mail.ru

**«Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук», Пермь

Ионная флотация является одним из перспективных методов извлечения редкоземельных элементов (РЗЭ) из отходов производства или растворов выщелачивания минералов: лопарита или фосфогипса. В качестве реагентов для флотации РЗЭ, которые находятся в растворах преимущественно в катионной форме, чаще всего выбирают анионные ПАВ, способные образовывать малорастворимые комплексы с металлом, и стабилизировать гетерогенную систему для удаления образующегося пенного продукта из раствора, например, додецилсульфат натрия [1].

Ранее установлено, что промышленно-выпускаемое анионогенное поверхностно-активное вещество – алкилбензолсульфокислота (АБСК) также способно образовывать осадки с ионами лантана (III), самария (III) и тербия (III) и может использоваться для ионной флотации [2]. Помимо этого, установлена возможность осаждения ионов неодима и эрбия с АБСК из кислых растворов [3].

Испытания по ионной флотации проводили на механической флотомашине ФМЛ 0,3, с объемом камеры 200 мл. Во флотационную ячейку вносили 200 мл 0,001 моль/л раствора металла, добавляли рассчитанное количество 0,1 моль/л раствора АБСК, перемешивали содержимое ячейки в течение 3 мин для созревания осадка, включали подачу воздуха и собирали пену, содержащую сублат. По окончании флотации в камерном продукте определяли $pH_{равн}$ на иономере Мультитест-101 и остаточное содержание ионов эрбия и неодима фотометрически с Арсеназо III.

Таблица 1. Зависимость степени извлечения (R, %) ионов Er (III) и Nd (III) от количества АБСК ($C_{Er} = 9,88 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{Nd} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\tau_{фл} = 5$ мин)

Me:АБСК	Er		Nd	
	$pH_{равн}$	R, %	$pH_{равн}$	R, %
1:1	3,27	38,95	2,95	17,86
1:2	2,94	67,27	2,78	55,97
1:3	2,56	92,62	2,68	90,54

В таблице 1 представлены результаты флотационного извлечения Er^{3+} и Nd^{3+} алкилбензолсульфокислотой. Как видно, при увеличении количества АБСК при флотации до трехкратного мольного избытка по отношению к ионам эрбия и неодима наблюдается рост степени извлечения РЗЭ. Дальнейшее повышение концентрации ПАВ приводит к обильному пенообразованию, что плохо сказывается на качестве флотации.

Исследования показали, что извлечение эрбия и неодима происходит в кислой среде. Однако, согласно литературным данным, флотационное извлечение редкоземельных элементов додецилсульфатом натрия в кислой среде практически не наблюдается, а начинается при pH выше 6,0 за счет извлечения гидроксидодецилсульфатов [4]. В связи с этим, изучена флотация Er^{3+} и Nd^{3+} алкилбензолсульфоокислотой из щелочных растворов. Для этого во флотационную ячейку вносили 200 мл 0,001 моль/л раствора металла, добавляли рассчитанное количество 1,0 моль/л раствора NaOH, перемешивали в течение 1 минуты, затем добавляли рассчитанное количество 0,1 моль/л раствора АБСК, перемешивали содержимое ячейки в течение 3 мин, включали подачу воздуха и собирали пену, содержащую сублат. По окончании флотации в камерном продукте определяли $\text{pH}_{\text{равн}}$ на иономере Мультитест-101 и остаточное содержание ионов эрбия и неодима.

Таблица 2. Зависимость флотационного извлечения ионов эрбия и неодима АБСК в присутствии NaOH ($C_{\text{Er}} = 9,88 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{Nd}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\tau_{\text{фл}} = 5$ мин)

Nd : АБСК					
1:1		1:2		1:3	
$\text{pH}_{\text{равн}}$	R, %	$\text{pH}_{\text{равн}}$	R, %	$\text{pH}_{\text{равн}}$	R, %
4,48	40,96	2,75	63,70	2,70	91,40
5,03	41,74	5,56	87,61	3,57	93,42
5,62	—*	6,04	94,94	5,17	93,79
		6,38	—	6,30	—
Er : АБСК					
1:1		1:2		1:3	
$\text{pH}_{\text{равн}}$	R, %	$\text{pH}_{\text{равн}}$	R, %	$\text{pH}_{\text{равн}}$	R, %
3,27	38,95	2,90	49,69	2,80	81,78
5,60	42,14	5,77	85,14	3,60	89,78
6,02	—	5,94	95,10	4,81	92,77
		6,30	—	6,15	—

* не флотируется

При pH выше 6,0 образовавшиеся осадки не флотировались. Поскольку при данной кислотности из водных растворов солей эрбия и неодима начинают осаждаться преимущественно гидроксиды, то следует предположить, что образующиеся осадки не флотируются вследствие их гидрофильности.

Экспериментальные данные показывают, что флотация ионов эрбия и неодима с АБСК протекает в интервале pH от 2,7 до 6,0. В данных условиях в составе осадка будет присутствует алкилбензолсульфонат-ион, обеспечивающий возможность протекания флотации.

Работа выполнена в рамках государственного задания; номер государственной регистрации темы 122012100306-4.

Литература

1. **Чиркст, Д. Э.** Ионная флотация редкоземельных металлов с додецилсульфатом натрия / Д. Э. Чиркст, О. Л. Лобачева, Н. В. Джевага // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 84. – № 9. – С. 1424–1430.
2. **Заболотных, С. А.** Осаждение ионов La(III), Sm(III) и Tb(III) анионогенным пав алкилбензолсульфокислотой / С. А. Заболотных, С. А. Денисова, Р. Р. Наговицын // Вестник Пермского университета. Химия. – 2021. – Т. 11. – Вып. 4. – С. 234–243.
3. **Кочнева, Я. К.** Осаждение ионов эрбия и неодима алкилбензолсульфокислотой / Я. К. Кочнева, С. А. Денисова, С. А. Заболотных // Современные аспекты химии: сборник тезисов IX молодежной школы-конференции (Пермь, 2-4 июня 2022). – Пермь: ПГНИУ, 2022. – С. 24–25.
4. **Лобачева, О. Л.** Ионная флотация Y^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} / О. Л. Лобачева, И. В. Берлинский, А. А. Мкртчян, А. В. Мисник // Международный научно-исследовательский журнал. – 2016. – Т. 46. – №4-6. – С.149–152.

СОРБЦИЯ ИОНОВ ПАЛЛАДИЯ (II) ИЗ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ КВАТЕРНИЗОВАННОГО ПРОИЗВОДНОГО ПОЛИВИНИЛИМИДАЗОЛА

К.Я. Кузнецова, О.Д. Якурнова, С.И. Головкин, Ю.С. Петрова, А.В. Пестов^{1,2},
Л.К. Неудачина

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

²Институт органического синтеза УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия
E-mail: lopunova.97@mail.ru

Благородные металлы широко применяются в различных областях промышленности. Стоит отметить, что в реальных объектах благородные металлы встречаются на фоне избыточного количества переходных металлов. В связи с этим важной задачей является разработка новых сорбентов для селективного концентрирования ионов благородных металлов из растворов различного состава.

Целью работы является изучение сорбции палладия (II) из индивидуальных и многокомпонентных растворов сорбентом на основе поливинилимидазола, сшитого 1,4-дибромметилбензолом со степенью кватернизации 100%.

Сорбент синтезирован в лаборатории органических материалов Института органического синтеза УрО РАН под руководством к. х. н. Пестова А. В.

Сорбцию палладия (II) исследовали из индивидуальных и многокомпонентных растворов, содержащих ионы меди (II), кадмия (II), кобальта (II), никеля (II) и цинка (II). Сорбционный эксперимент проводили методом ограниченного объема из солянокислых растворов в интервале pH 1.0-5.0, а также в 1 моль/л, 2 моль/л и 3 моль/л растворах HCl. В конические колбы помещали навески исследуемого сорбента массой 0.0200 г и добавляли по 50.0 см³ раствора, содержащего исследуемые ионы металлов в концентрации 1·10⁻⁴ моль/л. Требуемое значение pH создавали за счет добавления к исследуемому раствору различных количеств растворов хлороводородной кислоты и гидроксида калия. Контроль кислотности среды растворов осуществляли с помощью иономера И-160МИ. Колбы оставляли на 5 суток при периодическом перемешивании. После этого сорбент отделяли от раствора на фильтре. Концентрацию ионов металлов в фильтрате определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре Solaar M6.

Установлено, что исследуемый сорбент селективно извлекает ионы палладия (II) из индивидуальных растворов в интервале pH 2.0-3.0. При этом достигается сорбция палладия (II) равная 0.20 ммоль/г, что соответствует степени извлечения 88 %. Также показано, что при исследовании сорбции палладия (II) из растворов содержащих ионы меди (II), кадмия (II), кобальта (II), никеля (II) и цинка (II) происходит его селективное извлечение в интервале pH 1.0-4.0. При этом сорбция ионов переходных металлов практически полностью подавляется

в диапазоне кислотности от 1.0 до 3.0 и далее возрастает при $pH > 3.0$. Наиболее значительной является степень извлечения меди (II), составляющая 44 %. Показано, что вид кривых сорбции ионов палладия (II) в присутствии ионов переходных металлов аналогичен виду при его сорбции из индивидуальных растворов. Характер полученной зависимости свидетельствует о преобладании механизма электростатического взаимодействия хлоридных комплексов палладия (II) с функциональными группами сорбента в общем механизме процесса.

Десорбцию ионов металлов с поверхности сорбента проводили 3.5 моль/л раствором HCl. Установлено, что десорбция исследуемых ионов металлов является количественной.

ТЕРМИЧЕСКИЕ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА ОЛИГОПЕПТИДОВ

Р.А. Ларионов¹, М.А. Зиганшин¹, С.А. Зиганшина², А.В. Герасимов¹,
В.В. Горбачук¹

¹*Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский)
федеральный университет, Казань, Россия*

420111, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлёвская, д. 29/1

²*Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, Казань, Россия
420029, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Сибирский тракт, д. 10/7
radik.larionov@gmail.com*

В настоящее время олигопептиды активно изучаются благодаря тому, что на их основе могут быть получены разнообразные наноструктуры, обладающие биосовместимостью и низкой токсичностью. Такие структуры проявляют биологическую активность и могут иметь широкое биомедицинское применение. Популярным способом получения наноструктур на основе олигопептидов является их термическая обработка. Однако, при нагревании олигопептидов возможно протекание химических реакций с образованием других соединений, обладающих иными свойствами. Поэтому для корректного применения термической обработки в таких системах необходима информация о критических температурах, выше которых процессы самоорганизации олигопептидов, переходят в химические реакции. Помимо наноструктур на основе олигопептидов интерес представляют кристаллы на их основе, используемые для хранения летучих анестетиков и газов, и для разделения газовых смесей. Такие кристаллы способны проявлять супрамолекулярные свойства, такие как распознавание органических соединений и память к ранее связанному гостю.

В связи с этим в настоящей работе методом атомно-силовой микроскопии было изучено влияние термической обработки на морфологию плёнок дипептидов L-лейцил-L-фенилаланин и L-фенилаланил-L-лейцин нанесённых из раствора в гексафторизопропанол. Было установлено, что в результате нагрева данных плёнок формируются волокнистые структуры, что связано с протеканием химической реакции в фазе дипептидов. Методом атомно-силовой микроскопии также было продемонстрировано различие в способности к самосборке линейных и циклических дипептидов.

Были обнаружены люминесцентные свойства цикло(фенилаланил-лейцила).

При помощи термического анализа были определены температуры начала реакций циклизации дипептидов в твёрдой фазе. В рамках неизотермической кинетики рассчитаны кинетические параметры этих реакций, включая энергию активации, множитель Аррениуса, порядок реакции, установлены их кинетические модели.

При изучении термических свойств L-лейцил-L-лейцил-L-лейцина и продуктов его насыщения органическими соединениями была обнаружена

способность кристаллов данного олигопептида запоминать ранее связанные гости. Память трипептида проявлялась в виде термических эффектов на кривой ДСК в отсутствие потери массы.

Полученные результаты могут быть полезны для развития методов получения наноматериалов с нелинейными оптическими свойствами на основе олигопептидов при повышенных температурах, методов синтеза производных 2,5-дикетопиперазинов, а также для молекулярного распознавания паров органических соединений.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»)

ЭКСТРАКЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ Co(II) С N-(2-ГИДРОКСИБЕНЗОИЛ)-N'-(*n*-ТОЗИЛ)ГИДРАЗИНОМ В АММИАЧНЫХ СРЕДАХ

Н.С. Лахтина, Ю.Б. Ельчищева, П.Т. Павлов

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия
natalakhtina@gmail.com

Ранее проведенные исследования физико-химических и поверхностно-активных свойств N-(2-гидроксibenzoил)-N'-(*n*-тозил)гидразина (ГБСГ) позволили рекомендовать реагент для извлечения минералов цветных металлов в процессах флотационного обогащения [1]. Поэтому для понимания механизма взаимодействия реагента с поверхностью минерала актуально исследовать равновесия в растворах при комплексообразовании ГБСГ с ионами цветных металлов.

Продуктом реакции комплексообразования реагента с ионами Co(II) в аммиачной среде является раствор темно-зеленого цвета. Природу образующего комплексного соединения ионов Co(II) с ГБСГ в аммиачной среде доказывали в варианте «экстракция-реэкстракция». Степень извлечения (99,9 %) подтверждает образование комплексного соединения. В целях повышения чувствительности определения и устойчивости образующегося комплексного соединения исследование взаимодействия ионов Co(II) с ГБСГ проведено экстракционно-спектрофотометрическим методом [2]. После проведения реакции ионов Co(II) с ГБСГ в аммиачной среде комплексное соединение экстрагировали в 5,0 мл хлороформа. Время экстракционного равновесия составляет 5 минут.

Максимальное светопоглощение экстракта наблюдается при длине волны 370 и 570 нм. Дальнейшее исследование проводили при 570 нм, так как в этом спектральном диапазоне наблюдается лучшая воспроизводимость результатов анализа и отсутствует влияние реагента. Оптимальный интервал pH комплексообразования составляет от 11,3 до 11,6. Небольшой диапазон pH обусловлен конкурирующими реакциями образования гидроксокомплексов и аммиакатов. Время развития окраски комплексного соединения ГБСГ с ионами Co(II) составляет 5 минут.

Изучено влияние количества реагента на полноту образования комплексного соединения. Наибольшее извлечение ионов Co(II) с ГБСГ наблюдается при молярном соотношении – [Co(II)]:[ГБСГ]=1:2. Состав комплекса подтвержден методами сдвига равновесий и кондуктометрического титрования.

В оптимальных условиях построен градуировочный график. Закон Бугера-Ламберта-Бера выполняется в интервале от 0,15 до 0,30 мг Co(II) в 5 мл раствора (рис.1). Кажущийся молярный коэффициент составляет 1315.

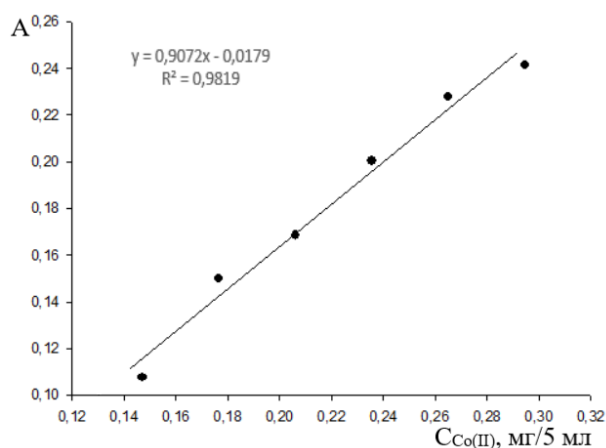


Рис. 1. Градуировочный график для определения Co(II) с ГБСГв аммиачной среде;
 $C_{Co(II)}^{исх} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{ГБСГ} = 3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\lambda = 570$ нм; $pH = 11,4$; $\tau = 60$ мин; $l = 1,0$ см

Сходимость результатов спектрофотометрических измерений была определена методом математической статистики и представлена в табл. 1. Удовлетворительная относительная ошибка экстракционно-спектрофотометрического определения говорит о возможности практического использования разработанной методики для определения ионов Co(II) в продуктах флотации и в растворе после флотационного обогащения.

Таблица 1 Оценка сходимости результатов измерений (n = 3, P = 0,95)

Введено Co(II), мг/5 мл	Найдено Co(II), мг/5 мл	S	Относительная ошибка, %
0,2180	0,2186 ± 0,0607	0,0141	0,28

Методика была апробирована на сульфидной медно-никелевой руде Мурманской области с содержанием Cu – 0,197% г; Ni – 0,535% г; Co – 0,022% г. Продукт флотационного обогащения (концентрат основной флотации) содержит достаточно небольшую концентрацию ионов Co(II), поэтому для определения Co(II) использовался метод добавок (табл. 2).

Таблица 2 Содержание Co(II) в медно-никелевой руде (n = 5, P = 0,95)

Введено Co(II), мкг/мл	Найдено Co(II), мкг/мл	Относительная ошибка, %
4,00	3,56 ± 0,40	11,00

Литература

1. Ельчищева Ю.Б., Горбунова К.С., Павлов П.Т. Физико-химические свойства N-(2-гидроксибензоил)-N'-(п-тозил)гидразина // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2021. Т. 11, вып. 1. С. 71–81.
2. Ельчищева Ю.Б., Горбунова К.С., Павлов П.Т. Разработка спектрофотометрической методики определения ионов Cu(II) с N-(2-гидроксибензоил)-N'-(п-тозил)гидразином в аммиачных средах // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2021. Т. 11, вып. 2. С. 103-113.

ПРИМЕНЕНИЕ «ЭЛЕКТРОННОГО НОСА» НА ПЬЕЗОСЕНСОРАХ ДЛЯ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА СПИРТСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

Р.П. Лисицкая, В.С. Шабельский

*Военный учебно-научный центр военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»,
г. Воронеж, Россия*

Химический состав равновесной газовой фазы (РГФ) спиртных напитков формируется непосредственно в ходе технологического процесса, ароматобразующие соединения вносятся с основными сырьевыми компонентами.

Основным идентифицирующим признаком ассортиментной принадлежности спирта к пищевому (спирт-ректификат «Альфа», «Люкс», «Экстра», «Базис», высшей степени очистки) или техническому является содержание токсичных микропримесей, сивушного масла (н-бутиловый, изобутиловый, изоамиловый, н-пентиловый, н-гексиловый, пропиловый), кротонового альдегида, кетонов (ацетона и 2-бутанона), ароматических спиртов (бензилового и 2-фенилэтанола), бензальдегида и сложных эфиров (этилацетата, диэтилфталата, изобутилацетата, этилбутирата).

Цель исследования – изучение сорбции легколетучих кислородсодержащих органических соединений на тонких пленках-модификаторах электродов пьезокварцевых резонаторов (ПКР) для разработки тест-способа экспрессной оценки качества спиртсодержащих напитков с применением анализатора газов «электронный нос».

Объекты исследования – спирты C₂-C₅, ацетон, этилацетат, вода, а также образцы спирта разных марок.

Методы анализа – пьезокварцевое микровзвешивание паров на массиве разнородных сенсоров (8-канальный анализатор газов «МАГ-8»), стандартный метод – газо-жидкостная хроматография (колонка HP-FFAP 50m x 0,32 mm x 0,5 mm, ПИД-1).

Детектирующее устройство «электронный нос» на пьезовесах «МАГ-8» (ООО «СНТ», Россия) состоит из массива химических сенсоров на основе шести ПКР объемных акустических волн с собственной частотой колебаний $F^0 = 10$ МГц, на электроды которых нанесены специфические сорбенты: триоктилфосфиноксид (ТОФО), дициклогексан-18-краун-6 (18К6), ди-β,β'-цианэтокси-диэтиловый эфир и хроматографические фазы («Alfa Aesar», США): полиэтиленгликольадипинат, полиоксиэтилен(21)-сорбитан-моноолеат, Tween-40 (Tween), октилполиэтоксифенол, Тритона X-100 массой 10–13 мкг. Выбор модификаторов электродов ПКР обусловлен избирательным сродством полярных соединений, составляющих легко летучую фракцию спиртсодержащих напитков, к некоторым стандартным хроматографическим фазам и специфическим сорбентам различной полярности.

Выбранные на предварительных стадиях модификаторы электродов ПКР характеризуются высокой устойчивостью пленок без обновления (возможно

проведение 150–200 циклов сорбции/десорбции), потеря пленки по массе после 150 циклов сорбции не превышает 0,5%. Оценку воспроизводимости результатов измерений проводили для наиболее информативных и активных пленок-модификаторов. Так, для пленок 18К6, ТОФО и Tween при анализе РГФ над пробами этанола относительное среднее стандартное отклонение S_r не превышает 0,02–0,03, относительная погрешность составляет 2–4%. В рекомендуемых условиях инъекции паров в закрытую ячейку детектирования погрешность измерения на выбранном массиве сенсоров не превышает 5%.

Сформированный и оптимизированный массив шести сенсоров обучен по основным веществам-тестерам (вода, этанол, бутиловые, амиловые спирты, ацетон, этилацетат) и их смесям.

В качестве основных критериев для оценки различия летучих соединений анализируемых проб спирта выбраны следующие характеристики массива сенсоров и их производные [1]:

- максимальный аналитический сигнал сенсора (ΔF_i^{\max} , Гц), характеризующий эффективность сорбции паров на тонких пленках сорбентов и чувствительность сорбционного покрытия сенсора и применяемый в расчете этих параметров;

- круговые диаграммы – «визуальные отпечатки» максимальных откликов ΔF_i^{\max} сенсоров в РГФ над образцами за выбранное время измерения, которые позволяют установить степень идентичности состава топлива;

- параметр эффективности сорбции паров бензина $A(i/j)$ – отношение максимальных откликов отдельных сенсоров $A(i/j) = \frac{\Delta F_i^{\max}}{\Delta F_j^{\max}}$ (где i, j –

различные сорбенты-модификаторы электродов), который позволяет оценить соотношение в пробе концентраций различных классов соединений и является мерой сродства двух сорбентов к определенному веществу или смеси [2];

- кинетические «визуальные отпечатки» – круговые диаграммы, зависимость сигналов выбранных или всех сенсоров от времени $\Delta F_i = f(\tau, c)$.

В идентичных условиях изучена кинетика сорбции паров спиртов разного качества на шести тонких пленках-модификаторах электродов ПКР. Получены аналитические сигналы массива сенсоров в процессе сорбции легколетучих веществ в виде выходных кинетических кривых и «визуальных отпечатков» сигналов массива сенсоров. Разработаны идентификационные параметры – носители аналитической информации о химическом составе спирта $A(i/j)$ и кинетический критерий сорбции γ). Показано надежное детектирование тяжелых спиртов, ацетона, этилацетата. Получена зависимость критерия $A(i/j)$ от содержания изоамилового и изобутилового спиртов в этиловом спирте разного качества.

Полученные результаты пьезокварцевого микровзвешивания легколетучих соединений, составляющих аромат образцов спирта, коррелируют с результатами газо-жидкостной хроматографии с высокой степенью надежности.

Разработанный тест-способ экспрессной оценки аромата спиртосодержащих растворов с применением «электронного носа» на пьезосенсорах может

составить альтернативу предварительной экспертизе при выявлении грубого фальсификата и стать дополнительным экспресс-анализом наряду с газовой хроматографией.

Литература

1. Кучменко Т.А. Инновационные решения в аналитическом контроле. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., ООО «СенТех», 2009. 252 с.
2. Кучменко Т.А., Шуба А.А., Бельских Н.В. Пример решения идентификационных задач в методе пьезокварцевого микровзвешивания смесей некоторых органических соединений // Аналитика и контроль. 2012. Т 16, № 2. С. 151.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И МАГНИЯ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ С ПОМОЩЬЮ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ

С.Ю. Лоханина, Е.С. Евстифеева

ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», г. Ижевск,
swetlei@mail.ru

Химико-аналитические, экологические, агрохимические лаборатории и службы определяют содержание щелочноземельных металлов и магния в различных объектах. Быстро, просто и доступно установить концентрацию ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} возможно с помощью комплексонометрического титрования, основанного на способности ионов образовывать с трилоном Б малодиссоциированные, устойчивые в щелочной среде соединения. Конечная точка титрования определяется с помощью перехода окраски индикаторов. Однако количественное определение ионов всех четырех металлов при совместном присутствии вызывает трудности.

Целью исследования являлась разработка методики определения содержания ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} и Sr^{2+} при совместном присутствии.

Для реализации однофакторного эксперимента готовились стандартные растворы изучаемых ионов путем растворения точной навески их солей. На первом этапе получены результаты определений массовых концентраций ионов кальция по методике ПНД Ф 14.1:2:3.95 [1] в присутствии различных индикаторов. Изучались модельные растворы ионов Ca^{2+} концентраций на уровне 1 ммоль-экв./дм³ и 5 ммоль-экв./дм³. В качестве титранта использовали раствор трилона Б. Кислотность среды создавали добавлением 8%-го раствора NaOH.

Проведено комплексонометрическое титрование растворов ионов Ca^{2+} с использованием эриохром чёрного Т, кислотного хромового темно-синего, бериллона II, мурексида, флуорексона в присутствии мешающих ионов в концентрациях от 0 до 400 мг/дм³. Показано значительное влияние ионов Mg^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} при определении содержания ионов Ca^{2+} . Установлено, что индикатор мурексид является наиболее селективным при определении содержания ионов кальция. Доказано, что показатель общей жесткости, определяемый в присутствии ЭХЧ Т, бериллона II и кислотного хром темно-синего, есть сумма концентраций Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} . По полученным данным можно сделать вывод, что определение содержания катионов данных металлов в смеси титриметрическим методом невозможно. Поэтому добавлен метод фотометрического анализа для определения содержания ионов кальция в присутствии кальциона и бария по методике ПНД Ф 14.1:2:3:4.264 [2].

На втором этапе разработан алгоритм определения содержания ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} и Sr^{2+} при совместном присутствии (рис.).



Рис. Алгоритм определения содержания ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} и Sr^{2+} при совместном присутствии

На третьем этапе исследования проведен набор статистических данных с применением двух стандартных растворов с содержанием ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} 20 и 40 мг/дм³ для установления метрологических характеристик методики, основанной на представленном выше алгоритме. По значениям рассчитаны метрологические характеристики по нормативным документам [3] и [4] (таблица).

Таблица. Метрологические характеристики методики измерений концентрации катионов Mg^{2+} и щелочноземельных металлов при совместном присутствии

Диапазон измерений массовой концентрации, мг/дм ³	Предел повторяемости, г, %	Предел внутривлабораторной прецизионности, R_d , %	Показатель правильности методики, $\Delta_{с.м}$, %	Показатель точности методики анализа, Δ_m , %
Ca^{2+}				
От 1 до 25 включ.	7	7	1,45	± 4,9
От 25 до 50 включ.	14	4	1,00	± 2,8
Mg^{2+}				
От 1 до 25 включ.	5	4	0,95	± 2,8
От 25 до 50 включ.	5	1	0,25	± 0,7
Sr^{2+}				
От 1 до 25 включ.	10	26	5,75	± 18,4
От 25 до 50 включ.	18	13	2,95	± 9,2
Ba^{2+}				
От 1 до 25 включ.	2	4	0,85	± 2,8
От 25 до 50 включ.	13	3	0,67	± 2,1

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что предложенный алгоритм (рис.) позволяет установить концентрацию ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} при совместном присутствии с достаточной точностью.

Литература

1. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений содержания кальция в пробах природных и очищенных сточных вод титрометрическим методом [Электронный ресурс]. – Введ. Впервые; дата ввода 21 марта 1997.
2. ПНД Ф 14,1:2:3:4.264-2011. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации бария в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах хроматом калия [Электронный ресурс]. – Введ. Впервые; дата ввода 28 ноября 2011.
3. ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений [Электронный ресурс]. – Введ. Впервые; дата ввода 23 апреля 2002.
4. РМГ 61-2010. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. [Электронный ресурс]. – Введ. в действие с 2012-09-01.

СОЗДАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ УЧЕБНЫХ ПОСОБИЙ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ ДЛЯ ВЫСШЕГО ХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ

Л.Л. Макарова

Удмуртский Государственный Университет, Ижевск

Email llmakarova@yandex.ru

В последнее время в высшей школе растет интерес к созданию педагогических технологий, к интерактивным формам проведения занятий, для успешной реализации которых в учебном процессе необходимо учебно-методическое обеспечение.

В поисках альтернативной системы организации работы студентов при подготовке к разным видам занятий (лекции, коллоквиумы, семинары, лабораторные работы), ее совершенствования, предлагается подход, базирующийся на использовании собственных учебно-методических пособий по курсу «Физическая химия» для бакалавров университетов специальностей «химия», «химия, физика и механика материалов» и для специалитета по направлению «фундаментальная и прикладная химия».

Разработаны и изданы учебные пособия по каждому разделу курса лекций (в 4-х частях), по семинарским занятиям а) для студентов, б) для преподавателей, по лабораторным работам (в 2-х частях), рабочая тетрадь для самостоятельной работы, справочник физико-химических величин [1-11].

Работа с пособиями повышает активность обучения студентов, помогает правильно планировать время, помогает установить непосредственную обратную связь студентов с преподавателем. Подобного рода пособия позволяют работать студенту в индивидуальном темпе, в удобное время, не требуя при этом сложных технических средств, помогая студенту усвоить весь необходимый объем знаний по курсу «Физическая химия», одному из основных курсов химических специальностей.

Пособия по курсу лекций включают в себя теоретическую часть, которая в конце каждой темы концентрируется в виде блок-схемы, которая помогает студенту выделить и усвоить основные понятия, определения, формулы. Вопросы для самопроверки расположены по ходу изложения теоретического материала. Предложена система вопросов, требующих проявления инициативы со стороны студента, формирующая его творческое мышление. Практическое применение теоретического материала отражено в задачах, которые сначала даны с подробными объяснениями и решениями, а потом представлены для самостоятельной работы с ответами. Решение задач способствует доведению знаний и умений студентов до их практического применения, а также развитию самостоятельного мышления. Три части учебного пособия по физической химии «Термодинамика химических процессов» [1] и «Химическое, фазовое и адсорбционное равновесия» [2], «Химическая кинетика и катализ» [4] изданы в 1996 – 2018г., и по ним более двадцати лет успешно занимаются студенты Удмуртского Государственного Университета.

Многие авторы самым эффективным методическим приемом, позволяющим сформировать у обучающихся приемы умственной деятельности, считают определенным образом построенные задания и упражнения. В последнее время такие задания, в том числе и по химии, объединяются в учебные пособия в виде рабочих тетрадей, но в основном для среднего образования. Мы создали и издали рабочую тетрадь по физической химии для студентов [9], что является инновацией. Разработанное пособие для самостоятельной работы студентов в виде рабочей тетради состоит из 2-х частей: термодинамика химических процессов и химическое равновесие, что полностью соответствует первой части курса лекций по физической химии, что делает работу с пособием удобной и понятной для студентов. Каждая глава начинается небольшим теоретическим введением, затем следует практический блок, включающий в себя задания и упражнения по данной теме. При выполнении заданий студент заносит ответы прямо в рабочую тетрадь (вписывает, подчеркивает, чертит). Работа с пособием должна быть не только удобной, полезной, но и приятной и интересной, поэтому некоторые задания сопровождаются рисунками, познавательными высказываниями мудрецов, пословицами, поговорками, а каждый блок имеет свою сигнальную картинку. Но все же главное в разработанном пособии – не его форма, а составляющие пособие задания, построенные по системе развивающего обучения. В процессе выполнения подобных заданий (а их в пособии более 100) развиваются умения анализа, синтеза, выделения существенных признаков, обобщения.

Как утверждает известный методист-химик О.С. Зайцев, единственным путем усвоения знаний и приобретения творческого мышления у студентов является деятельность, моделирующая научную, т.е. работа в лабораторном практикуме, самостоятельное решение задач и обсуждение проблем на семинарских занятиях. Для успешного проведения таких важных видов обучения нами были разработаны учебно-методические пособия для студентов по лабораторным и практическим работам, которые проходят в виде семинаров [7, 8, 10, 11].

В качестве своеобразного фундамента всех разработанных нами учебных и учебно-методических пособий по физической химии выступают три положения: усиление самостоятельной работы студентов; усиление междисциплинарных и внутрдисциплинарных связей; усиление проблемного характера обучения, что лежит в основе повышения качества учебного процесса.

Все изданные учебно-методические пособия лежат в основе УМКД курса «Физическая химия» и полностью соответствуют государственному образовательному стандарту ВПО.

Литература

1. Макарова Л.Л. Термодинамика химических процессов: учеб.пособие для хим. спец. ун-тов/УдГУ, - Ижевск: Изд-во Удмурт.ун-та, 1996.-240с.:ил.
2. Макарова Л.Л. Химическое, фазовое и адсорбционное равновесия. Ижевск: Изд-во Удмурт.ун-та, 1998г.-223с.
3. Макарова Л.Л., Киршина Т.В. Элементы химической кинетики. Ижевск: Изд-во УдГУ, 2010.-31с.

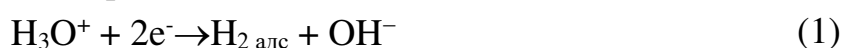
4. Макарова Л.Л. Химическая кинетика и катализ. Ижевск: Изд-во УдГУ, 2018.-140с.
5. Макарова Л.Л. Основы электрохимии. Ижевск: Изд-во УдГУ, 2015.-51с.
6. Макарова Л.Л., Рылкина М.В., Круткина Т.Г., Ширококов И.Б. Краткий справочник физико-химических величин. Ижевск: изд-во УдГУ. 2007.-43с.
7. Макарова Л.Л., Овечкина О.А. Семинары по физической химии. Учебное пособие для студентов. Ижевск: Изд-во УдГУ. 2004. -105с.
8. Макарова Л.Л., Овечкина О.А. Семинары по физической химии. Методическое пособие для преподавателя. Ижевск: Изд-во УдГУ. 2004.-150с.
9. Макарова Л.Л., Прокопенко Е.О., Дерябина Н.Е. Рабочая тетрадь по физической химии. Ижевск: Изд-во УдГУ. 1998. – 99с.
10. Макарова Л.Л., Круткина Т.Г., Рылкина М.В. Практическое руководство к лабораторному практикуму по физической химии. Ижевск: Изд-во УдГУ, 1993г. часть I – 64с.
11. Макарова Л.Л., Решетников С.М., Рылкина М.В. Лабораторный практикум по физической химии. Часть II, Ижевск: Изд-во УдГУ, 1987. – 74с.

КАТОДНОЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА АМОРФНОМ СПЛАВЕ Fe-Cr-V

В.Г. Маклецов, Л.Л. Макарова

Удмуртский Государственный Университет, г. Ижевск, mvg@udsu.ru

Существует схема выделения водорода на железе предложенная Ротинян А.Л. [1]. Он исходит из предположения, что реально разряжаются не ионы водорода (H^+), а ионы гидроксония (H_3O^+) с тремя равноценными протонами в каждом ионе. В этом случае можно допустить замедленную стадию с образованием промежуточного радикала.



По данной схеме угол наклона тафелевских участков составляет 60 мВ и перенапряжение слабо зависит от рН и ψ_1 -потенциала. Разделив реакцию на две стадии:



и предположив, что замедленной является вторая, при $\psi_1=0$ получим: угол наклона тафелевских участков составляет 40 мВ и первый порядок по ионам водорода, а при лимитирующей первой стадии наклон -120 мВ.

На аморфном сплаве железа на поверхности наблюдаются плотные шпинельные фазы, содержащие железо, хром и другие компоненты [2], поэтому предположить образование хемосорбированной связи металл-водород весьма затруднительно. Предложена формальная схема с диссоциативным распадом, образующего свободного радикала при высоких катодных потенциалах. Варьирование лимитирующей стадии позволяет менять катодный порядок по протонам от 1 до 0, а наклоны от 0,12 до 0,04



Для аморфного материала наклон катодных кривых близок к механизму замедленного разряда, а половинный порядок по ионам водорода, полученный экспериментально соответствует замедленной рекомбинации (табл.1) При оксидировании поверхности аморфного металла повышается порядок катодной реакции до единицы и понижается катодный наклон. Понижение катодного наклона при выделении водорода так же можно объяснить безбарьерным разрядом, при котором его значение составляет 60 мВ. [3]. Допирование поверхности оловом и особенно покрытие поверхности оксидной пленкой приводит к увеличению порядка по ионам водорода и уменьшению катодного наклона. Можно предположить, что внедрение в поверхностный слой кислорода и олова приводит к преимущественному замедленному разряду, а снижение наклона вероятно увеличивает катодный коэффициент переноса заряда за счет

модифицировании поверхности. На окисленных поверхностях пленок механизм близок к теории замедленного безбарьерного разряда.

Таблица 1 Кинетические параметры электродных процессов на аморфном сплаве в кислых сульфатных растворах

Образец	b_k	n_{H^+}
Fe _{69,8} Cr _{14,95} B _{14,95} Sn _{0,3}	0,107	0,93
окс. Fe ₇₀ Cr ₁₅ B ₁₅	0,070	0,99
Fe ₇₀ Cr ₁₅ B ₁₅	0,132	0,79

Литература

1. Ротинян А.Л. О некоторых возможных механизмах процесса катодного выделения водорода в кислой среде // Электрохимия. 1965. Т.1, №10. С.1299-1303.
2. Маклецов В.Г., Канунникова О.М., Лубнин А.Н. Влияние окисления аморфного сплава Fe₇₀Cr₁₅B₁₅ на его коррозионное поведение в кислых сульфатных средах // Защита металлов. 2007 Т.42. № 6. с. 592-602.
3. Кришталлик Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1979. 224с.

ОСОБЕННОСТИ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА СПЛАВЕ Fe-Si-B-Nb-Cu

В.Г. Маклецов, Л.Л. Макарова

Удмуртский Государственный Университет,
г. Ижевск, mvg@udsu.ru

На нанокристаллическом сплаве железа Fe-Si-B-Nb-Cu на его поверхности наблюдаются плотные оксидные фазы, содержащие железо, кремний и другие компоненты [1], поэтому предположить образование хемосорбированной связи металл-водород весьма затруднительно. Предложена формальная схема с диссоциативным распадом, образующего свободного радикала при высоких катодных потенциалах. Варьирование лимитирующей стадии позволяет менять катодный порядок по протонам от 1 до 0, а наклоны от 0,12 до 0,04



Для данного материала наклон катодных кривых близок к механизму замедленной рекомбинации, половинный порядок по ионам водорода, полученный экспериментально свидетельствует о замедленной рекомбинации. По тангенсу угла наклона определяются порядки реакций, и они показывают механизм протекания того или иного процесса. Так, по данным, рассчитанным по теории для катодного процесса, порядок реакции равный 0,5 соответствует тому, что выделение водорода происходит по теории замедленной рекомбинации, а если $n = 1$, то замедленной стадией является стадия замедленного разряда.

В данном случае порядок катодной реакции для контактной стороны равен 0,49, что близко к 0,5, а значит, механизм катодного выделения водорода близок к теории замедленной рекомбинации.

Для свободной стороны, порядок реакции равен 0,38, что приближается к 0,5, поэтому также можно применить лимитирующие стадии 1 и 3, и что на свободной стороне АС выделение водорода протекает на поверхности, а на контактной стороне происходит наводороживание по границам зерен [2-3]. Контактная сторона более закристаллизована нанофазой. Протяженность границ зерен выше и способность к рекомбинации водорода и его диффузия значительно улучшаются. Тафелевские наклоны для катодного выделения водорода несколько превышают теоретическое значение. Данное явление можно отнести к малому значению величины катодного переноса из-за наличия на поверхности оксидной пленки с неисследованной проводимостью. Выделение водорода на нанокристаллическом сплаве протекает сложным образом и зависит от многих непредсказуемых факторов.

Литература

1. Маклецов В.Г., Канунникова О.М., Ломаева С.Ф., Коньгин Г.Н. Влияние отжига на электрохимическое поведение аморфного сплава $Fe_{73.5}-Nb_3-Cu_1-Si_{13.5}-B_9$ в кислых перхлоратных средах. //Защита металлов. 2001. Т. 37. №3. С. 257-260.
2. Халдеев Г.В., Скрыбина Н.Е., Пименова Н.В. Катодная обработка поверхности аморфной ленты на основе железа в сернокислом электролите. // Защита металлов. 1997. т.33, №4. С.389-392.
3. Spivak L. V., Skryabina N. Ye. Effect of hydrogen on the properties of amorphous alloys finemetttype: PEN-X effect. //International Journal of Hydrogen Energy. 1999. Vol. 24, Is. 9. P. 795-799.

QSAR-МОДЕЛИРОВАНИЕ ИНГИБИТОРОВ АЦЕТИЛХОЛИНЭСТЕРАЗЫ

Ю.З. Мартынова, В.Р. Хайруллина, Р.Н. Насретдинова

ФГБОУ ВО Башкирский государственный университет, г. Уфа,
nasretdinovarn@mail.ru

Известно, что гиперактивность симпатического отдела приводят к отставанию парасимпатического отдела сердца и сердечному вегетативному дисбалансу, а, следовательно, к таким заболеваниям как инфаркт миокарда и сердечная недостаточность. Но усиление парасимпатической активности оказывает благоприятное воздействие за счет улучшения вегетативной функции. Роль ингибиторов ацетилхолинэстеразы в лечении острого инфаркта миокарда и сердечной недостаточности остается неясной. Поиск новых лекарств без применения методов виртуального скрининга невозможен как с экономической точки зрения, так и из-за высоких временных затрат

Целью настоящей работы построение и валидация моделей QSAR, ориентированных на оценку численных значений параметра IC₅₀ для ингибиторов ацетилхолинэстеразы (АХЭ) в ряду некоторых метоксипиридиновых производных. Наличие объективной взаимосвязи между строением и биологической активностью позволяет использовать для достижения поставленной цели методы теории распознавания образов.

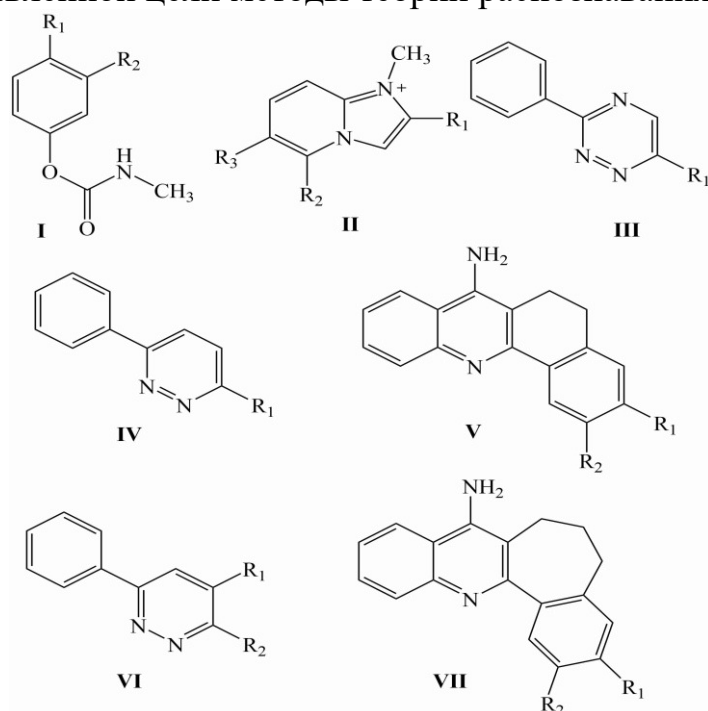


Рис. 1. Общие структурные формулы исследуемых ингибиторов АХЭ

Изучение количественной взаимосвязи «структура – ингибиторная активность» для ингибиторов АХЭ проводили в ряду метоксипиридиновых производных с общими структурными формулами I–VII (рис. 1) с использованием компьютерной программы GUSAR 2019 (General Unrestricted Structure Activity Relationships) [1-2].

В результате проведенной работы было изучено количественная взаимосвязь «структура – ингибиторная активность» для ингибиторов ацетилхолинэстеразы человека метоксипиридиновыми производными, которые вошли в состав массива данных MD1. С использованием консенсус-подхода, реализованного в программе GUSAR 2019 на основе MNA- и QNA-дескрипторов построено в общей сложности 6 моделей QSAR, прогнозирующих численные значения pIC_{50} для ингибиторов АХЭ в ряду некоторых метоксипиридиновых производных. Каждая из этих моделей содержала в себе от 20 до 320 частных регрессионных зависимостей. Диапазон активности pIC_{50} , в котором находились моделируемые соединения, составил 3.0–9.7. В качестве внутренней проверки использовали скользящий контроль со случайным двадцатикратным исключением 20% каждой из обучающих выборок. Статистические параметры этих моделей, а также характеристики точности предсказанных по ним значений pIC_{50} для исследуемых соединений, представлены в табл. 1.

Данные табл. 1 позволяют заключить, что все построенные QSAR-модели M1–M6 могут успешно использоваться для скрининга виртуальных библиотек и баз данных. По результатам значений статистических характеристик полученных моделей следует заключить вывод о том, что для построения валидных моделей QSAR, обладающих значениями $R^2 > 0.6$ и $Q^2 > 0.5$, можно использовать консенсус-модели, построенные как на каком-либо определенном типе дескриптора (QNA или MNA), так и на основе их совместного применения. Свидетельством устойчивости создания данных моделей является незначительная разница между статистическими характеристиками моделей.

Таблица 1. Статистические характеристики и оценка показателей точности предсказаний значений pIC_{50} для некоторых метоксипиридиновых производных по моделям M1–M6

OB	Модель	N	R^2_{OB}	$R^2_{ТВ}$	F	S.D.	$Q^2_{ТВ}$	V
QSPR-модели, построенные на основе QNA-дескрипторов								
OB4	M1	313	0.846	0.792	0.736	20.328	0.566	59
OB5	M4	201	0.826	0.776	0.749	29.038	0.612	24
QSPR-модели, построенные на основе MNA-дескрипторов								
OB4	M2	313	0.859	0.810	0.719	20.874	0.545	61
OB5	M5	201	0.853	0.807	0.750	28.959	0.570	26
QSPR-модели, построенные на основе QNA- и MNA-дескрипторов								
OB4	M3	313	0.869	0.822	0.756	22.688	0.532	58
OB5	M6	201	0.854	0.812	0.756	30.921	0.574	24

Примечание. N – число структур в обучающей выборке; R^2_{OB} – коэффициент детерминации, рассчитанный для соединений из обучающей выборки; $R^2_{ТВ}$ – коэффициент детерминации, рассчитанный для соединений из тестовой выборки; Q^2 – коэффициент корреляции, рассчитанный на обучающей выборке при скользящем контроле с исключением по одному; F – критерий Фишера; S.D. – стандартное отклонение, V – число переменных.

Таким образом, поиск новых, более эффективных ингибиторов АХЭ возможен с помощью используемой программы GUSAR 2019, которая позволяет

с высокой степенью точности производить моделирование для некоторых метоксипиридиновых производных.

Литература

1. Martynova Y.Z., Khairullina V.R., Biglova Y.N., Mustafin A.G. Quantitative structure-property relationship modeling of the C₆₀ fullerene derivatives as electron acceptors of polymer solar cells: Elucidating the functional groups critical for device performance // Journal of Molecular Graphics and Modelling. – 2019. V.88. – P.49-61.
2. Khairullina V., Martynova Y., Safarova I., Sharipova G., Gerchikov A., Limantseva R., Savchenko R. QSPR Modeling and Experimental Determination of the Antioxidant Activity of Some Polycyclic Compounds in the Radical-Chain Oxidation Reaction of Organic Substrates // Molecules. – 2022. – V.27. – 6511.

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНЫХ СВОЙСТВ ТИОКАРБАМОИЛИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Е.А. Мельник^{1,2}, Е.Е. Крылатова¹, А.С. Холмогорова¹, Л.К. Неудачина¹,
А.В. Пестов³

¹ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»,
Екатеринбург

²УНИИМ-филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева», Екатеринбург

³Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского
отделения Российской академии наук, Екатеринбург
ea-melnik@mail.ru

В настоящее время особое значение приобретает вопрос о рациональном использовании природных ресурсов. Антропогенная нагрузка на окружающую среду с каждым годом увеличивается, что приводит к возникновению новых экологических проблем. Одной из самых актуальных задач является очистка пресной воды от ионов металлов. Такие загрязнители не поддаются биологическому разложению, что приводит к их накоплению в окружающей среде и тем самым ведет к загрязнению питьевой воды и продуктов питания, что напрямую угрожает здоровью человека [1], одним из таких металлов является серебро [2,3]. Поэтому становится актуальным вопрос очистки сточной и питьевой воды от данного иона металла.

Для минимизации экологических рисков разрабатываются новые методики сорбционного извлечения аналитов с использованием комплексообразующих сорбентов. Круг сорбентов, применяемых для извлечения ионов серебра, отличается присутствием в составе функциональных групп донорных атомов серы, что обусловлено высоким сродством к исследуемому аналиту. Тиомочевина образует устойчивые комплексные соединения с ионами серебра ($\log\beta_4=13,57$) [4], поэтому она активно используется научными группами в качестве модификатора при синтезе сорбционных материалов.

Объектом настоящего исследования являлся полиэтилен, модифицированный группами тиомочевины, представляющий из себя мелкодисперсный порошок коричневого цвета.

Исследование сорбции серебра (I) из многокомпонентных растворов проводили в статическом режиме. Для этого приготовили растворы, содержащие помимо Ag^+ следующие ионы металлов: Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} . Для приготовления модельных растворов с рН от 0 до 2 использовали азотную кислоту, рН от 3 до 10 – аммиачно-ацетатный буферный раствор. После приливали 50,0 см³ модельного раствора в колбы с сорбентом ($m_{\text{сорбента}}=0,0100$ г), смесь фильтровали спустя 2 суток, концентрацию ионов металлов до и после сорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

На рисунке 1 представлена зависимость влияния кислотности среды на сорбцию ионов серебра из многокомпонентных растворов.

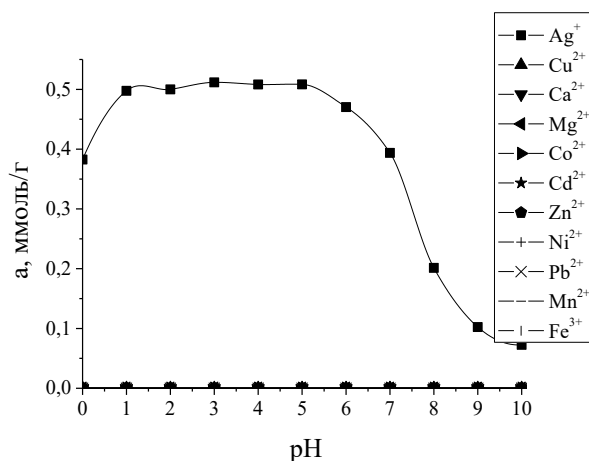


Рисунок 1 – Влияние кислотности среды на сорбцию ионов серебра из многокомпонентной системы. $C_{Me^{z+}}=10^{-4}$ моль/дм³, $m_{сорбента}=0,0100$ г, диаметр частиц сорбента менее 0,071 мм

На основании полученных результатов установлено, что исследуемым сорбентом преимущественно извлекаются ионы серебра, а сорбция ионов остальных металлов незначительна. Максимальное извлечение реализуется в диапазоне pH от 1 до 5, что свидетельствует о пригодности используемого сорбента для селективной сорбции ионов серебра.

Следующим шагом нашего исследования стало изучение сорбции серебра (I) из многокомпонентных растворов в динамическом режиме. На рисунке 2 представлена только выходная кривая сорбции только ионов серебра, поскольку сорбция остальных ионов металлов незначительна.

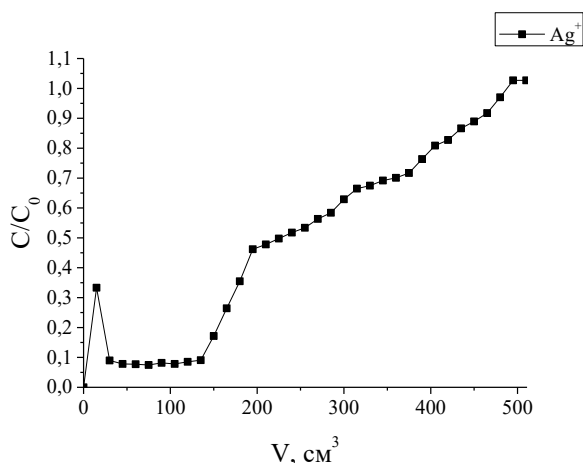


Рисунок 2 – Выходная кривая сорбции ионов серебра на тиокарбамоилированном полиэтилене. $C_{Me^{z+}}=10^{-4}$ моль/дм³, $m_{сорбента}=0,1000$ г; $0,125$ мм > d > $0,100$ мм, где d – диаметр частиц сорбента, скорость пропускания модельного раствора 2 см³/мин

Из полученных данных видно, что проскок ионов серебра наблюдается уже после первой порции раствора, что может быть связано с высокой скоростью пропускания модельного раствора для первой порции раствора. При дальнейшем пропускании 130 мл раствора происходит практически количественное извлечение ионов серебра. Извлечение прекращается после пропускания 510 мл модельного раствора, что свидетельствует о высокой динамической сорбционной емкости исследуемого сорбента – 0,25 ммоль/г, например, у тиокарбамоилированного аминопропилполисилсесквиоксана такая емкость составляет 0,13 ммоль/г [5].

Литература

1. Z. Wang, P. Luo, X. Zha, C. Xu, S. Kang, M. Zhou, D. Nover, Y. Wang. Overview assessment of risk evaluation and treatment technologies for heavy metal pollution of water and soil // *Journal of Cleaner Production*. V. 379, № 134043.
2. N. Hadrup, H. R. Lam. Oral toxicity of silver ions, silver nanoparticles and colloidal silver – A review // *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. V. 68, P. 1–7.
3. S. Wu, M. Wu, G. Wang, T. H. Chen. Visual quantitation of silver contamination in fresh water via accumulative length of microparticles in capillary-driven microfluidic devices // *Talanta*. V. 235, № 122707.
4. Martell A. E., Smith R. M. *Critical stability constants*. Vol. 3 Other organic ligands. New-York: Ed. Plenum; 1989. P. 313–314.
5. Е. А. Мельник, Сысолятина А. А., Холмогорова А. С., Неудачина Л. К., Осипова В. А., Пестов А. В. Селективная сорбция ионов серебра из водных растворов поли(N-тиокарбамоил-3-аминопропилсилсесквиоксаном) // *Эталоны. Стандартные образцы*. 2022. Т. 18, № 2 (в печати).

ЭКСТРАКЦИОННО-ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРЕОНИНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Н.Я. Мокшина¹, О.А. Пахомова², И.Н. Науменко¹, Д.А. Нечепоренко¹

¹ ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», Воронеж, toksnad@mail.ru

² Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина, Елец

Треонин – незаменимая моноаминокарбоновая аминокислота, не производимая организмом самостоятельно, попадает к человеку исключительно из пищи [1]. Эта аминокислота способствует наращиванию и укреплению мышечной массы, помогает выдерживать повышенные нагрузки и быстро восстанавливаться после них, что является важным фактором деятельности спортсменов и военнослужащих.

Предлагаемые в настоящее время способы извлечения треонина предусматривают использование для экстракции вредодействующих органических растворителей, а также характеризуются недостаточно высокой степенью извлечения (91-94 %). Цель исследования состояла в разработке экстракционно-электрофоретического способа извлечения и определения треонина, позволяющего повысить степень извлечения аминокислоты без применения вредных и токсичных экстрагентов.

Для решения поставленных в работе задач в качестве экстрагента применяли раствор сополимера N-винилформамида с 1-винил-3,5-диметил-пиразолом (ВФ-ВДМП). Структуры треонина и сополимера ВФ-ВДМП приведены на рис. Отметим, что полимеры на основе N-винилформамида ранее хорошо зарекомендовали себя как экстрагенты аминокислот и других органических соединений [2-4].

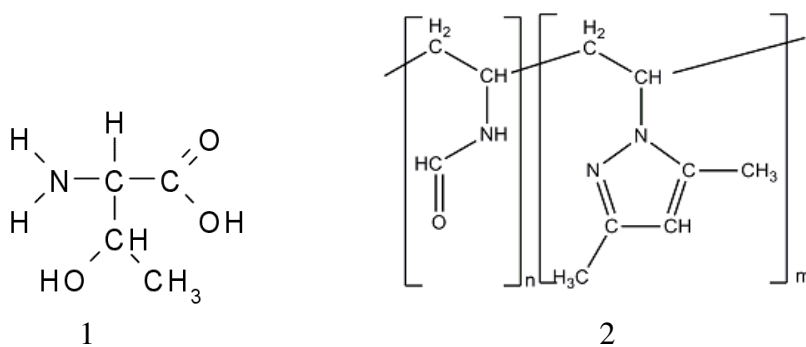


Рис. Структурные формулы треонина (1) и сополимера ВФ-ВДМП (2)

Экстракция треонина. Для извлечения аминокислоты из водного раствора готовили водно-солевой раствор треонина с концентрацией 2,5-3,0 мг/см³. Содержание высаливателя (сульфата аммония) в растворе 15-20%. Экстракцию проводили в течение 10-15 мин при температуре (22 ± 1)°С раствором сополимера ВФ-ВДМП с концентрацией 0,24 г/см³ при соотношении объемов водно-солевого раствора аминокислоты и сополимера 5:1. Далее отделяли водную фазу от органической и центрифугировали ее в течение 5-10 мин при

5000 об/мин. Коэффициенты распределения D и степени извлечения R (%) треонина рассчитывали формулам:

$$D = \frac{C_o}{C_v}, \quad R = \frac{D}{D+r} \times 100,$$

где C_o и C_v – концентрация треонина в органической и водной фазах соответственно, моль/дм³, r – соотношение равновесных объемов водной и органической фаз.

Электрофоретическое определение треонина. В сухую пробирку типа Эппендорф помещали 0,5-1,0 см³ водной фазы, центрифугировали в течение 5-10 мин при 5000 об/мин и анализировали в следующих условиях: напряжение +25 кВ, температура 30±1°C, вод пробы под давлением 300 мбар в течение 20 с. Определение треонина осуществляли при длине волны 254 нм, ведущий электролит – фосфатный буферный раствор с добавкой β-циклодекстрина (рН=7,8±0,2). Регистрировали по две электрофореграммы каждой порции подготовленной пробы, проводили идентификацию и определение треонина в пробе.

Установлено, что в органическую фазу переходит ≈97% треонина от его исходного содержания в анализируемом водном растворе. Можно предположить, что наличие в структуре треонина двух гидроксильных групп способствует образованию ассоциатов с сополимером за счет водородных связей, тем самым повышая экстрагирующую способность раствора сополимера ВФ-ВДМП. Разработанная методика извлечения и определения треонина может быть использована в процессах выделения, разделения и определения аминокислоты в водных средах, пищевых и фармацевтических объектах.

Литература

1. Нельсон, Д. Основы биохимии Ленинджера / Д. Нельсон, М. Кокс – Москва, БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2011. – Т.1. – 694 с.
2. Мокшина, Н.Я. Межфазное распределение некоторых аминокислот в экстракционных системах на основе сополимеров N-винилформамида / Н.Я. Мокшина, О.А. Пахомова, Г.В. Шаталов, И.И. Косинова. // Известия вузов. Химия и хим. технология. –2019. – Т. 62. –Вып. 1. – С.4-10.
3. Мокшина, Н.Я. Межфазное распределение сорбиновой кислоты при экстракции сополимером N-винилформамида с 1-винил-3,5-диметилпиразолом / Н.Я. Мокшина, О.А. Пахомова, Г.В. Шаталов, Д.П. Тарасов // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2019. – Т. 21. – №1. – С. 99–104.
4. Мокшина, Н.Я. Экстракционные системы на основе N-винилформамида для извлечения и разделения циклических аминокислот / Н.Я. Мокшина, В.М. Шкинев, О.А. Пахомова, Г.В. Шаталов, Б.Я. Спиваков // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. – 2020. – Т.492-493. – № 1. – С. 13-17.

ЭКСТРАКЦИОННО-ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ МЕТИОНИНА В ФАРМПРЕПАРАТАХ

Н.Я. Мокшина¹, О.А. Пахомова², П.В. Иванчура²

¹ ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е. Жуковского
и Ю.А. Гагарина», Воронеж, moksnad@mail.ru

² Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина, Елец

Ежегодно расширяется перечень лекарственных форм, содержащих аминокислоты в свободной и связанной форме. Направленное эффективное воздействие препаратов на основе смесей аминокислот и их замещенных основано на анаболическом и антиоксидантом эффекте, стимуляции энергообеспечения и регенерации. Поэтому разработка экспрессных и легко выполнимых методик селективного определения аминокислот в сложных объектах без деструкции матрицы является актуальной задачей. Химия поли-*N*-виниламидов интенсивно развивается и интегрируется во многие области науки, включая медицину, фармацевтическую и пищевую биотехнологию [1]. Актуальным направлением интенсификации извлечения можно считать применение безопасных органических растворителей, которые отвечают всем требованиям «зеленой» экстракции. Полимеры на основе *N*-виниламидов привлекают внимание исследователей из-за наличия практически значимых свойств у этих продуктов. Среди них стоит особо отметить высокую комплексообразующую способность, биосовместимость, термо- и *pH*-чувствительность, растворимость в широком спектре растворителей, некоторые представители способны растворяться в воде.

Для контроля качества лекарственных средств разработан экспрессный и надежный способ определения метионина в лекарственных препаратах, включающий экстракционное извлечение водорастворимыми полимерами и электрофоретическое определение аминокислоты [2, 3] (рис.).

В качестве экстрагентов применяли поли-*N*-винилпирролидон (ПВП), поли-*N*-винилкапролактан (ПВК), поливинилформамид (ПВФ), поли-*N*-винилимидазол (ПВИ), поли-1-винил-1,2,4-триазол (ПВТ), полиакриламид (ПАА), синтезированные методом радикальной полимеризации, экстракцию аминокислот проводили по известной методике [4].

Содержание метионина в водной фазе после экстракции определяли электрофоретически, на приборе «Капель-105» при следующих условиях: ввод пробы при давлении 30 мбар в течение 5 с, напряжение +25 кВ, температура 20 °С, время ввода пробы 7 мин, ведущий электролит – смесь раствора додецилсульфата натрия и тетрабората натрия. Регистрировали электрофореграммы, проверяли правильность автоматической разметки пиков, с помощью программного обеспечения «Эльфран», идентифицировали компоненты.

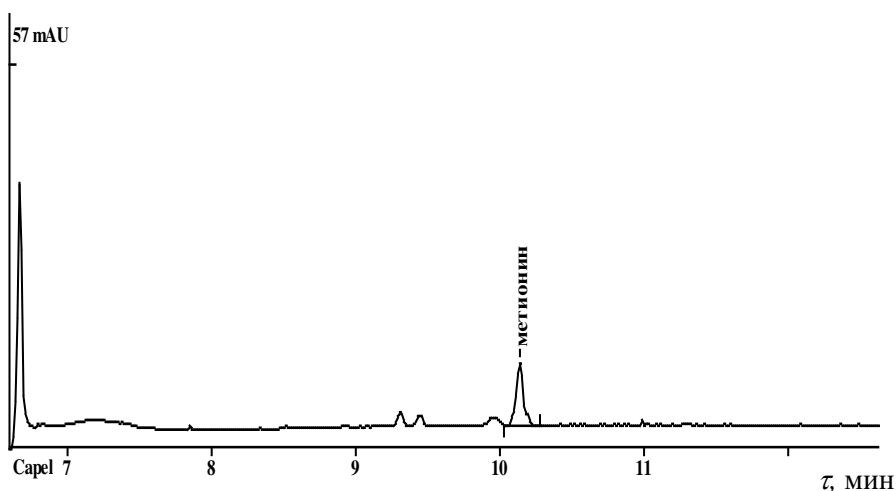


Рис. Электрофореграмма препарата «МЕТИОНИН»

В работе проанализированы фармпрепараты, содержащие метионин, производителей: «Фармстандарт», «ОЗОН», «Марбиофарм». Содержание аминокислоты во всех препаратах заявлено 250 мг в таблетке. Для экстракции метионина применены полимеры молекулярной массой от 10000 до 25000. Полученные результаты сопоставлены с заявляемым производителями содержанием аминокислоты и установлено, что содержание аминокислоты практически полностью соответствует заявленному только для препаратов производителя «Марбиофарм», у остальных производителей наблюдается пониженное содержание метионина, особенно для производителя «ОЗОН». Наибольшая эффективность в качестве экстрагента зафиксирована для ПВФ, наименьшая – для ПВП. С учетом погрешности определения и потерь при фильтровании подлинность препаратов установлена по качественному и количественному признакам.

На основании экспериментальных данных об экстракции метионина предложена общая схема анализа лекарственных препаратов, включающая экстракционное извлечение аналитов водорастворимыми полимерами и определение аминокислоты электрофоретическим методом.

Литература

1. Кирш, Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды / Ю.Э. Кирш. – М.: Наука, 1998. – 254 с.
2. Мокшина, Н.Я. Экстракция гистидина, пролина, метионина и их смесей с применением систем на основе N-винилформамида / Н.Я. Мокшина, О.А. Пахомова, К.Б. Ким, С.И. Нифталиев // Журнал аналитической химии. – 2021. – Т.76. – № 1. – С. 51–58.
3. Мокшина, Н.Я. Экстракция метионина в двухфазных водно-солевых системах с циклическими поли-N-виниламидами / Н.Я. Мокшина, Д.В. Быковский, В.А. Кузнецов, Т.Н. Пояркова, Г.В. Шаталов // Известия вузов. Химия и хим. – 2014. – Т.57. – № 7. – С.73–77.
4. Мокшина, Н.Я. Экологически безопасные системы на основе водорастворимых полимеров для экстракции и определения аминокислот / Н.Я. Мокшина, Г.В. Зибров, В.П. Закусиллов, И.Е. Кузнецов, А.Н. Ларионов // Экология урбанизированных территорий. – 2020. – № 4. – С.26 – 32.

ЭКСТРАКЦИОННО-СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕЗОРЦИНА ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

Н.Я. Мокшина², И.Н. Пугачева¹, Л.А. Харитонова²

¹ Воронежский государственный университет инженерных технологий,
Воронеж

² ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е. Жуковского
и Ю.А. Гагарина», Воронеж, moksnad@mail.ru

В настоящее время одним из основных направлений работы по охране водных ресурсов является внедрение новых схем очистки сточных вод производств, позволяющих полностью ликвидировать сбрасываемые загрязненные сточные воды в поверхностные водоемы. Эффективное использование систем очистки возможно при соблюдении нормативных требований по остаточному содержанию так называемых «биологически жестких соединений», к числу которых относят и резорцин. В настоящее время стадии биоочистки часто предшествует этап физико-химической очистки, в том числе, с использованием фильтрования на полимерных пористых сорбентах (пенополистирол, пенополиуретан) [1-3]. Повышение сорбционных свойств пенополиуретанов достигается в результате модифицирования их поверхности различными реагентами.

Целью данной работы является определение параметров процесса экстракционно-сорбционного извлечения резорцина из водных сред в присутствии модифицированного пенополиуретана.

Модельные водные растворы резорцина готовили из препаратов, очищенных перегонкой с водяным паром. Из листа эластичного пенополиуретана выбивали металлическим пробойником таблетки массой $0,050 \pm 0,001$ г. Затем вымачивали в растворе хлористоводородной кислоты, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, затем ацетоном и выдерживали при комнатной температуре до сухого состояния.

Для увеличения степени извлечения резорцина из водных объектов было применено модифицирование поверхности эластичного пенополиуретана (ППУэ) различными веществами, которые характеризуются наиболее эффективными адсорбционно-экстракционными характеристиками по отношению к дигидроксибензолам (триаминофосфат; триацетин; трибутилфосфат (ТБФ)). Модификаторы предварительно растворяли в хлороформе, пропитывали таблетки, удаляли хлороформ испарением и определяли соотношение массы ППУэ и модификатора. Для экстракционно-сорбционного извлечения в 20 см^3 водного раствора резорцина вводили модифицированную таблетку эластичного пенополиуретана и встряхивали на вибросмесителе в течение 15 мин до установления межфазного равновесия. После расслаивания фаз отбирали равновесный водный раствор, содержание резорцина в котором определяли фотометрически по реакции с диазотированной сульфаниловой кислотой. Оптическую плотность измеряли на фотоэлектроколориметре марки КФК-2 при длине волны $\lambda = 400 \text{ нм}$.

Степень извлечения резорцина (R , %) вычисляют по формуле

$$R = (A - A_p) \cdot 100 / A, \%$$

где A и A_p – оптические плотности исходного и равновесного растворов соответственно.

Коэффициент концентрирования резорцина r (при условии практически полного извлечения, $R = 94-99\%$) вычисляют по формуле

$$r = m_{\text{вод}} / m_o,$$

где $m_{\text{вод}}$ и m_o – массы водной и органической фаз соответственно.

Далее для экстракционно-сорбционного извлечения резорцина из водных сред в присутствии модифицированного ППУэ применяли планирование эксперимента по схеме греко-латинского квадрата 4×4 . Изучено влияние на процесс четырех факторов: рН водного раствора; процентного содержания ТБФ в модифицированной таблетке ППУэ, % мас.; времени контакта, мин; температуры, °С. В качестве функции отклика выбрана степень извлечения резорцина из водной среды.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что наибольшая степень извлечения резорцина из водной среды достигается при рН = 2, процентном содержании ТБФ в модифицированной таблетке ППУэ 67 % мас., времени контакта 60 минут, температуре 20 °С.

Таким образом, разработаны новые технические решения для очистки сточных вод с применением перспективных сорбентов, позволяющие практически полностью ликвидировать сбрасываемые загрязненные сточные воды в поверхностные водоемы. Выявлено, что модифицирование пенополиуретана трибутилфосфатом повышает эффективность процесса экстракционно-сорбционного извлечения резорцина из водной среды, и степень его извлечения достигает 98 %.

Литература

1. Калинкина, С.П. Экстракционно-сорбционное извлечение нафтолов из водных сред с применением пенополиуретана / С.П. Калинкина, П.Т. Суханов, Я.И. Коренман // Химия и технология воды. – 2002. – Т.24 – № 3. – С. 257-260.
2. Калинкина, С.П. Экстракционно-сорбционное извлечение гидроксисароматических соединений из водных сред с применением пенополиуретана / С.П.Калинкина, П.Т.Суханов, Л.А. Харитоновна и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т.7. –Вып. 4. – С. 680- 684.
3. Никулин, С.С. Применение отходов текстильной промышленности для получения порошкообразных наполнителей / С.С. Никулин, И.Н. Пугачева // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2012. – Т.55. – Вып.5. – С. 104-107.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОГРЕШНОСТИ ПРОБООТБОРА, ОБУСЛОВЛЕННОЙ НЕОДНОРОДНОСТЬЮ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА В ОБРАЗЦАХ ДРЕВНЕЙ КЕРАМИКИ, ПРИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ МАКРОКОМПОНЕНТОВ

М. М. Мухамедова¹, А. Л. Финкельштейн²

¹Институт Земной Коры СО РАН, Иркутск

²Институт геохимии СО РАН, Иркутск

m.mukhamedova2017@yandex.ru

Рассмотрим модель двухкомпонентной порошковой среды, состоящей из частиц, содержащих определяемый элемент (частицы α), и не содержащих его (рисунок 1). В случае, когда размер частиц (d) превышает толщину насыщенного слоя [1], выражение для интенсивности рентгеновского флуоресцентного излучения аналитической линии в грубом приближении может быть представлено в следующем виде:

$$I_i \approx \frac{C_\alpha^V}{\mu_\alpha} \quad (1)$$

C_α^V и μ_α – объемное содержание флуоресцирующих частиц и линейный коэффициент ослабления анализируемого флуоресцентного излучения в частицах α .

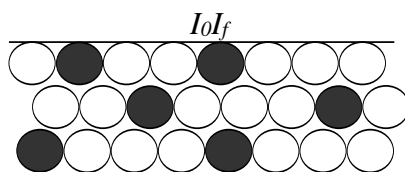


Рисунок 1 - модель двухкомпонентной порошковой среды

При небольшом содержании компонента α , когда размер частиц компонента α много меньше размера поверхности образца, количество частиц k в слое является случайной величиной и может быть описано распределением Пуассона, где математическое ожидание и дисперсия случайной величины равны: $M\xi = \lambda$ и $D\xi = \lambda$.

На рисунке 2 приведена зависимость коэффициента вариации от массы пробы в диапазоне от 100 мг до 5 г, содержащей 1% мас. минерала кварца ($\rho=2,5$ г/см³), размеры частиц которого 40 мкм и 200 мкм. Диапазон масс 0.1 - 5 г приблизительно соответствует диапазону масс образцов при РФА.

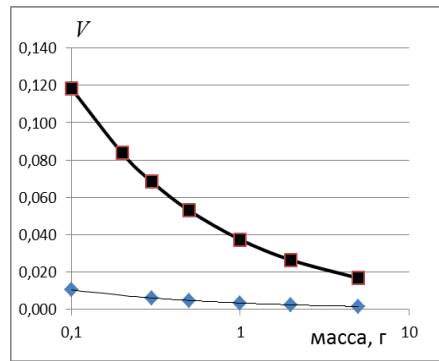


Рисунок 2 – зависимость коэффициента вариации от массы пробы, содержащей 1% мас. кварца размером частиц 40 мкм (нижняя линия) и 200 мкм (верхняя жирная линия).

Как видно из рисунка 2, для порошка с частицами размером 40 мкм коэффициент вариации в рассмотренном диапазоне масс менее 1% отн. Для порошка с частицами размером 200 мкм коэффициент вариации изменяется от 2 до 12 % отн.. Такой уровень величин коэффициента вариации превышает стандартное отклонение статистики измерения интенсивности обычно ~1-3 % отн. при уровне содержания ~ 1 % мас.

Для демонстрации зависимости, представленной на рисунке 2, было приготовлено 10 г смеси порошков, содержащей 5 % мас. минерала топаза ($\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{F},\text{OH})_2$) и борной кислоты. Отситованная фракция топаза содержала частицы, размер которых лежит в диапазоне 250–500 мкм. Размер частиц борной кислоты <100 мкм. Средняя плотность образца равна 1,439 см²/г (плотность топаза 3,5 см²/г, плотность борной кислоты 1,435 см²/г).

Порошковая смесь была разделена на 5 порций по 2 г. Из отобранных порций приготовлены 5 таблеток диаметром 40 мм на подложке из борной кислоты для измерения. Используемый спектрометр S4 Pioneer позволяет устанавливать коллиматорные маски (34 мм, 28 мм и 8 мм), ограничивающие поверхность и соответственно массу пробы, флуоресцентное изучение которой регистрируется. Приготовленные таблетки были измерены дважды при различных установленных масках.

В таблице 2 приведены рассчитанные коэффициенты вариации ($V_{\text{расч}}$) для среднего размера частиц 375 мкм, соответствующего среднему размеру фракции топаза 250-500 мкм, расчетный диапазон ($V_{\text{min}} - V_{\text{max}}$), соответствующий минимальному (250 мкм) и максимальному размеру частиц фракции (500 мкм). Приведены также коэффициенты вариации, рассчитанные для 10 измерений интенсивности излучения линий $\text{AlK}\alpha$ и $\text{SiK}\alpha$ с различными масками, и оценки относительного стандартного отклонения статистики счета (V_0) при измерении интенсивностей (V_0 в 7-10 раз меньше $V_{\text{изм}}$ и незначима по сравнению с $V_{\text{изм}}$). Из данных таблицы 2 следует, что увеличение $V_{\text{изм}}$ с уменьшением размера маски и соответственно массы образца согласуется с увеличением расчетной величины $V_{\text{расч}}$. Измеренные величины коэффициентов вариации $V_{\text{изм}}$ лежат в диапазоне неопределенности расчетных величин ($V_{\text{min}} - V_{\text{max}}$), кроме одного значения для $\text{AlK}\alpha$ -линии, которое близко к минимальной величине V_{min} . Таким образом, получена оценка погрешности неоднородности пробы, близкая к экспериментальной оценке.

Таблица 2 - коэффициенты вариации ($V_{\text{расч}}$) для среднего размера

Маска, мм	$V_{\text{расч}}$, %	$V_{\text{min}} - V_{\text{max}}$, %	$V_{\text{изм}}$, AlK α , %	$V_{\text{изм}}$, SiK α , %
34	5,4	2,9 – 8,3	3,3	4
28	6,5	3,5 - 10	5,2	5.6
8	23	12 - 35	9	16

Рассмотрим модель среды, когда частицы распределены в однородной матрице и частицы и матрица содержат определяемый элемент. Такая модель может быть применена к описанию крупных включений минерала кварца в образцах древней керамики. Матрица в этом случае обычно (или часто) представляет собой прокаленную мелкодисперсную глину.

Для оценки дисперсии, обусловленной неоднородностью распределения минерала в матрице глины, были приготовлены смеси порошков по описанию выше, только с глиной, а не борной кислотой. В таблице 3 приведены рассчитанные коэффициенты вариации для смеси топаза с содержанием 5% в матрице глины. Приведены также коэффициенты вариации, рассчитанные для линий AlK α и SiK α с различными масками. Из таблицы видно, что рассчитанные коэффициенты вариации ($V_{\text{расч}}$) сопоставимы со статистикой измерений интенсивности и в несколько раз меньше, чем для смеси борной кислоты и топаза с содержанием 5% (таблица 2).

Таблица 3 - Коэффициенты вариации ($V_{\text{расч}}$) для среднего размера частиц 375 мкм

Маска, мм / масса, г	$V_{\text{расч}}$, %	$V_{\text{изм}}$, AlK α , %	$V_{\text{изм}}$, SiK α , %
34 / 0.67	0.1	0.6	0.4
28 / 0.46	0.1	0.4	0.3
8 / 0.037	0.5	0.4	0.3

Таким образом, вариации количества частиц топаза в смеси с глиной не приводят к значимому увеличению дисперсии, обусловленной неоднородностью пробы.

Литература

1. Лосев Н. Ф., Смагунова А. Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. – Химия, 1982. 9с.

Исследование проведено при финансовой поддержке гранта Иркутского государственного университета для молодых учёных № 091-22-313 «Исследование погрешности пробоотбора обусловленной неоднородностью минерального состава, при рентгенофлуоресцентном определении макрокомпонентов в образцах древней керамики»

СЕНСОРНАЯ ПЛАТФОРМА НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОЙ САЖИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ ТРИПТОФАНА И КЛОПИДОГРЕЛЯ

М.И. Назыров, Ю.А. Яркаева

Башкирский государственный университет, г. Уфа, mnazyrov@list.ru

Для медицины и фармацевтики проблема определения и распознавания энантиомеров биологически активных соединений является весьма актуальной и представляет повышенный интерес, поскольку энантиомеры одного и того же вещества способны оказывать различные эффекты на живые организмы. В последние годы активно развиваются электрохимические методы хирального распознавания, в частности, с использованием энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров, модифицированных хиральными соединениями. Однако нанесение хирального соединения на поверхность электрода не всегда оказывается достаточно эффективным, поскольку сенсорный слой получается хрупким, нестабильным во времени и малочувствительным к аналиту. Использование комбинации хирального соединения и мезопористого углерода может быть одним из вариантов улучшения характеристик сенсора. Благодаря своим свойствам мезопористый углерод прочно адсорбирует молекулы хирального селектора на поверхности, при этом значительно повышая чувствительность и стабильность сенсора [1, 2].

В данной работе был разработан сенсор на основе стеклоуглеродного электрода (СУЭ), модифицированного мезопористой графитированной сажей CarborackX (СрХ) и неоментилциклопентадиеном (NMCP) в качестве хирального селектора, для распознавания и определения энантиомеров триптофана (Трп) и клопидогреля (Клп).

С помощью методов циклической вольтамперометрии (ЦВ) и спектроскопии электрохимического импеданса (ЭИС) были изучены морфологические и электрохимические характеристики полученного сенсора. Измерения проводились в стандартном 5 мМ растворе редокс-пары $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. После нанесения мезопористой сажи на поверхность электрода токи пика окислительно-восстановительной пары $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ увеличиваются по сравнению с СУЭ, что обусловлено увеличением активной площади поверхности электрода и ускорением переноса заряда. А нанесение NMCP приводит к значительному уменьшению тока пика $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (рис. 1 а). Диаграммы Найквиста немодифицированного и модифицированного СУЭ, представленные на рис. 1(б), показывают увеличение сопротивления переносу заряда (R_{ct}) при нанесении на поверхность СУЭ/СрХ раствора NMCP.

На предложенном сенсоре был проведен анализ энантиомеров Трп и Клп. Установлено, что дифференциально-импульсные вольтамперограммы (ДИВ) энантиомеров Трп отличаются друг от друга как максимальными токами пиков ($I_{pD}/I_{pL}=1.37$), так и потенциалами ($\Delta E_p=40$ мВ) (рис. 1 а). Аналогичные результаты наблюдаются для энантиомеров Клп ($I_{pR}/I_{pS}=1.64$, $\Delta E_p=33$ мВ) (рис

2 б). При этом относительное стандартное отклонение для каждого аналита не превышает 5.5 %.

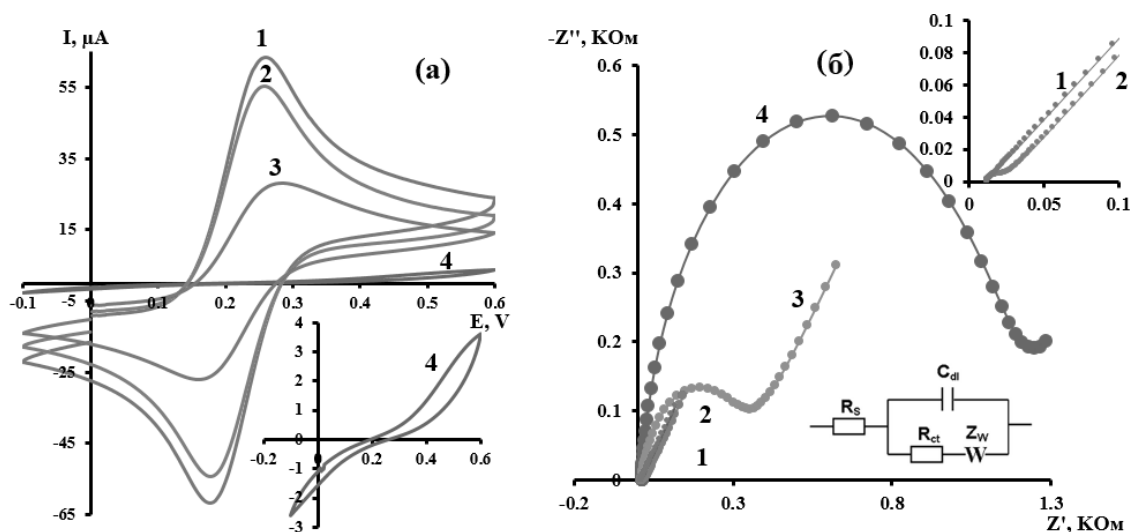


Рис. 1. (а) ЦВ 5 мМ раствора редокс-пары $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ на различных электродах (1-СУЭ/СрХ; 2-СУЭ; 3-СУЭ/СрХ/НМСП; 4-СУЭ/НМСП); (б) диаграммы Найквиста (1-СУЭ/СрХ; 2-СУЭ; 3-СУЭ/СрХ/НМСП; 4-СУЭ/НМСП)

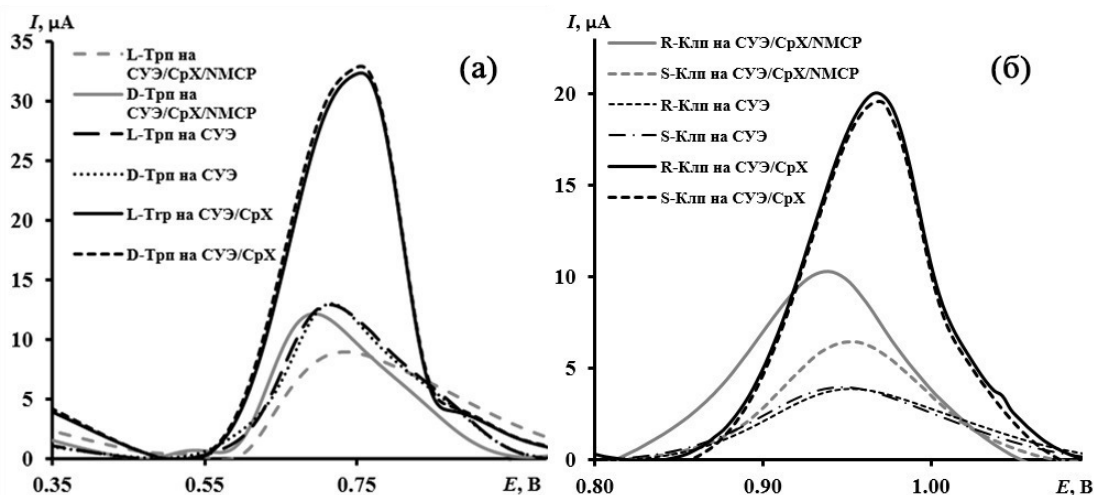


Рис. 2. ДИВ энантимеров Трп (а) и Клп (б) на СУЭ, СУЭ/СрХ, СУЭ/СрХ/НМСП.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 21-13-00169 (<https://rscf.ru/en/project/21-13-00169/>)

Литература

1. Y. A. Yarkaeva, V. N. Maistrenko, L. R. Zagitova [et al.] Voltammetric sensor system based on Cu(II) and Zn(II) amino acid complexes for recognition and determination of atenolol enantiomers. *J. Electroanal. Chem.* 2021. Vol. 903. P. 115839. DOI 10.1016/j.jelechem.2021.115839.
2. L. R. Zagitova, V. N. Maistrenko, Y. A. Yarkaeva [et al.] Novel chiral voltammetric sensor for tryptophan enantiomers based on 3-neomenthylindene as recognition element. *J. Electroanal. Chem.* 2021. Vol. 880. P. 114939. DOI 10.1016/j.jelechem.2020.114939.

УПРАВЛЯЕМЫЙ СИНТЕЗ ОКСИДНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

Е.Е. Никишина, Н.В. Гречишников

*МИРЭА – Российский технологический университет, Москва,
nikishina@mirea.ru*

Цирконаты редкоземельных элементов состава $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ находят широкое применение в различных областях промышленности. Благодаря своим свойствам (фазовой стабильности, высокой термоустойчивости, низкой удельной теплопроводности, низкого коэффициента теплового расширения, а также люминесцентным свойствам) их можно использовать в фотокатализе, в качестве термобарьерных покрытий или люминесцентных материалов, а также для хранения ядерных отходов [1,2].

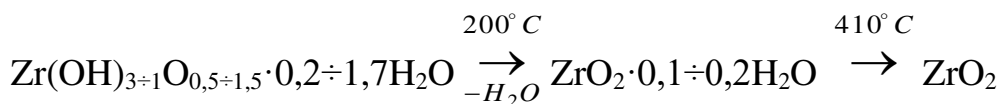
Для цирконатов редкоземельных элементов состава $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ характерно наличие двух типов кристаллической решетки – со структурой флюорита ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) и структурой пирохлора ($\text{Fd}\bar{3}\text{m}$) [1, 3].

Согласно аналитическому обзору, проведенному по методам получения цирконатов редкоземельных элементов, основными способами являются твердофазный (керамический), золь-гель и способ совместного осаждения [1-2, 4-5].

Целью настоящего исследования является разработка метода управляемого синтеза сложнооксидных фаз состава $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$). Развиваемый авторами подход состоит в использовании маловодного гидроксида циркония состава $\text{Zr}(\text{OH})_{3+1}\text{O}_{0,5+1,5\cdot 0,2\div 1,2}\text{H}_2\text{O}$ в качестве предшественника, сорбционные свойства которого позволяют получать сложнооксидные фазы заданного состава и способствуют фазовой и химической однородности.

Маловодный гидроксид циркония получали гетерофазным методом, основанным на взаимодействии оксихлорида циркония с концентрированным раствором аммиака (6-9 моль/л) [6]. Достоинством данного метода является возможность получения аморфного порошка маловодного гидроксида с высоким содержанием оксида в нем (ZrO_2 – 68,8 масс.%). Он характеризуется высокой степенью чистоты (содержание Cl^- – менее 0,05 масс.%), хорошей фильтруемостью, медленнее стареет и поэтому хорошо сохраняет реакционную способность. Маловодный гидроксид циркония входят в группу оксигидратов, в которых в качестве сорбционных центров выступают аква-группы, концевые OH -группы, мостиковые ol - и oxo -связи. Таким образом, синтезированный маловодный гидроксид циркония обладает высокой сорбционной и реакционной способностью.

В ходе термолиза маловодного гидроксида при 410°C образуется моноклинная модификация диоксида циркония. Результаты дифференциально-термического и рентгенофазового анализов позволили предложить схему термического разложения маловодного гидроксида циркония:



Далее синтезированный маловодный гидроксид использовали в качестве предшественника при разработке гетерофазного метода синтеза сложнооксидных фаз состава $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$). Синтез заключался во взаимодействии маловодного гидроксида циркония с водным раствором ацетата РЗЭ. Метод основан на высокой сорбционной способности маловодного гидроксида циркония. Получившийся интермедиат подвергали термообработке при 800°C в течение 20 часов. Промежуточные и конечные фазы исследовали методами дифференциально-термического (ДТА-ДТГ) и рентгенофазового (РФА) анализов и гранулометрии. Во всех случаях получили однофазные цирконаты редкоземельных элементов состава $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$), однако цирконаты лантана и самария имели структуру пирохлора ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($a=10,85\pm 0,01\text{\AA}$), $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($a=10,59\pm 0,02\text{\AA}$)), а гадолиния и диспрозия - флюорита ($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($a=5,231\pm 0,001\text{\AA}$), $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($a=5,212\pm 0,002\text{\AA}$)).

Анализ размера частиц показал, что $\sim 99\%$ от общего объема во всех образцах занимают частицы с размером в диапазоне 0,4-3 мкм. Для каждого образца был рассчитан средний размер частиц ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -1,12 мкм, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -1,10 мкм, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -1,18 мкм, $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -1,12 мкм).

Литература

1. Torres-Rodriguez, J. Rare-Earth Zirconate $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}: \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{and Dy}$) Powders, Xerogels, and Aerogels: Preparation, Structure, and Properties / J. Torres-Rodriguez, V. Gutierrez-Cano, M. Menelaou, J. Kaštyl[et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2019. – V. 58. – № 21. – P. 14467-14477.
2. Luo, X. Single-phase rare-earth high-entropy zirconates with superior thermal and mechanical properties / X. Luo, L. Luo, X. Zhao, H. Cai[et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2022. – V. 42. – № 5. – P. 2391-2399.
3. Aleshin, E. Crystal Chemistry of Pyrochlore / E. Aleshin, R. Roy // *Journal of The American Ceramic Society*. – 1962. – V. 45. – № 1. – P. 18-25.
4. Joulia, A. Synthesis and thermal stability of $\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, ($\text{Re} = \text{La}, \text{Gd}$) and $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{O}_{7-8}$ compounds under reducing and oxidant atmospheres for thermal barrier coatings / A. Joulia, M. Vardelle, S. Rossignol // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2013. – V. 33. – № 13-14. – P. 2633-2644.
5. Zinatloo-Ajabshir, S. Rare earth zirconate nanostructures: Recent development on preparation and photocatalytic applications / S. Zinatloo-Ajabshir, M. Salavati-Niasari, A. Sobhani, Z. Zinatloo-Ajabshir // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 767. – P. 1164-1185.
6. Никишина, Е.Е. Индивидуальные и биметаллические маловодные гидроксиды циркония и гафния: синтез и свойства / Е.Е. Никишина, Е.Н. Лебедева, Д.В. Дробот // *Журнал неорганической химии*. – 2015. – Т. 60. – № 8. – С. 1018–1027.

ЭКСТРАКЦИЯ АНТИОКСИДАНТОВ ИЗ МОЛОТОЙ БЕРЕСТЫ

Г. К. Одинцов

ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет», г. Киров

georgy.poluyan@gmail.com

В данной работе описаны результаты исследования антиоксидантной активности экстрактов из измельченной до порошкообразного состояния бересты. Бересту снимали окоркой с берез, произраставших в Советском районе Кировской области, на высоте 2 метра от основания ствола. После этого сушили, измельчали механически, далее полученный порошок фасовали и отправляли на исследование. Исследование проводили на базе лабораторий Вятского государственного университета.

Для исследования брали три различных экстрагента: спирт изопропиловый, спирт этиловый, глицерин. Использовали три метода экстракции: настаивание в экстрагенте при комнатной температуре (22 ± 2 °C), настаивание в экстрагенте в термостате (60 °C), ультразвуковая экстракция при температуре 60 °C. Для приготовления исследуемых растворов брали 40 мл экстрагента на 0,1 г порошка (точная навеска). Далее смесь гомогенизировали в течение одной минуты при 40000 об./мин. гомогенизатором DAINANHG-15A-Set-A (DAINANScientific, Корея). В качестве контролей использовали растворители.

В качестве метода исследования антиоксидантной активности композиций использовали метод перманганатометрии. В конические колбы наливали 10,0 мл 2 н. H_2SO_4 и 1,0 мл 0,05 н. $KMnO_4$. Титровали исследуемыми экстрактами до обесцвечивания раствора.

Для расчетов использовали формулу [1]:

$$B = \frac{Ck * Vk * Vo}{Vx * m},$$

где: B – концентрация биологически активных веществ восстанавливающего характера (антиоксидантная активность), мг/г; Ck – концентрация кверцетина в растворе, израсходованном на титрование 1 мл 0,05 н. $KMnO_4$, мг/мл; Vk – объем раствора кверцетина, израсходованный на титрование 1 мл 0,05 н. $KMnO_4$, мл; Vo – объем исследуемого раствора, мл; Vx – объем раствора исследуемого объекта, израсходованный на титрование 1 мл 0,05 н. $KMnO_4$, мл; m – масса навески, г.

Результаты опытов представлены на рисунке №1 и рисунке №2.

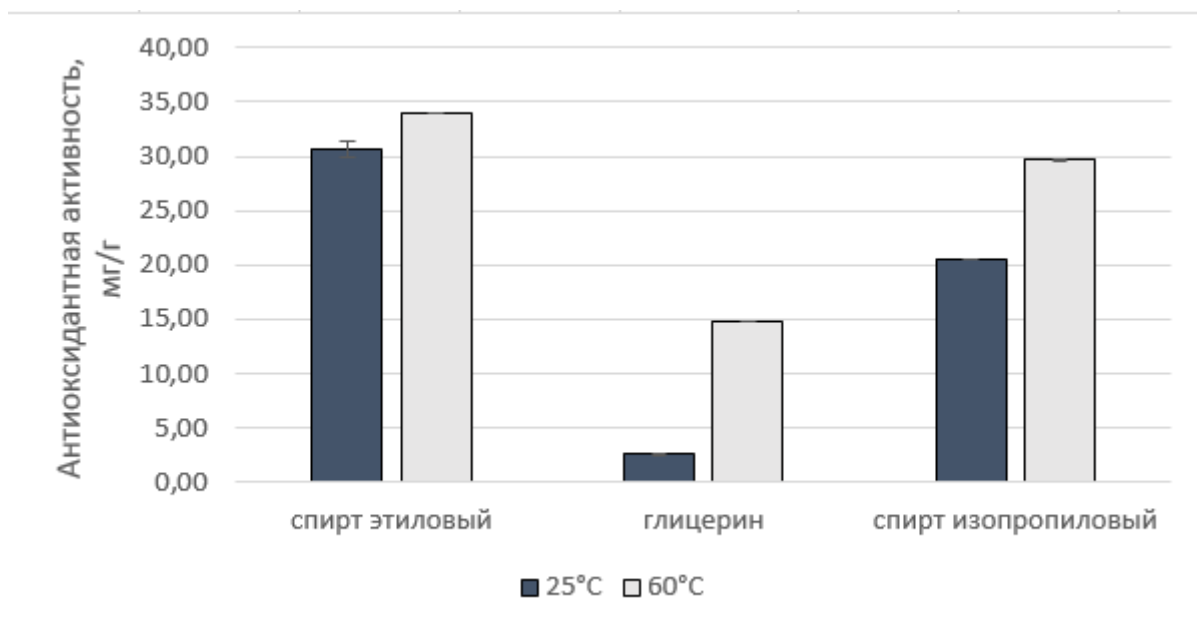


Рисунок №1. Антиоксидантная активность экстрактов, полученных без УЗ обработки

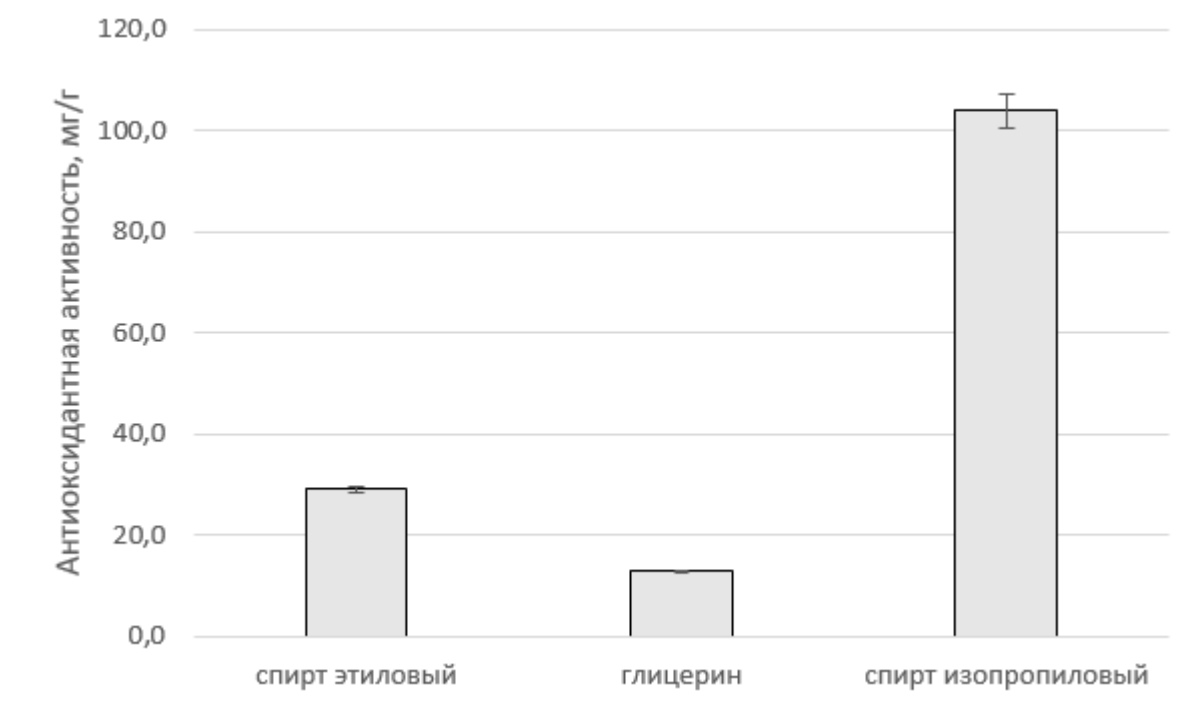


Рисунок №2. Антиоксидантная активность экстрактов, полученных УЗ-экстракцией при 60 °С

Из полученных данных можно сделать следующие выводы:

- при настаивании при 25 °С повышение температуры до 60 °С незначительно увеличивает выход антиоксидантов в этиловом спирте и изопропиловом спирте, в 6 раз увеличивает выход антиоксидантов в глицерине (рис. 1);
- УЗ-экстракция незначительно увеличивает выход антиоксидантов в этиловом спирте и глицерине, по сравнению с настаиванием без воздействия УЗ, а разница в значениях антиоксидантной активности в данных пробах скорее связана с неоднородным распределением веществ в материале; над этим выводом

надо тщательно поработать, очень сомнительно, что можно объяснить неоднородностью.

– УЗ-экстракция в 3,5 раза увеличивает выход антиоксидантов в изопропиловый спирт по сравнению с настаиванием без воздействия УЗ при 60°С благодаря кавитации.

Основываясь на результатах исследования можно говорить о том, что в бересте содержится большое количество антиоксидантов. Для сравнения, в листьях микрорзелени сои и гороха содержание антиоксидантов составляет $12,5 \pm 3,1$ мг/г и $3,2 \pm 0,8$ мг/г соответственно. Результаты данного исследования могут стать предпосылками для создания БАД и медицинских препаратов с добавлением или на основе бересты.

Литература

1. Максимова Т.В. Никулина И.Н. Пахомов В.П. Шкарина Е.И. Чумакова З.В. Арзамасцев А.П. Способ определения антиокислительной активности // Патент Российской Федерации 2170930. Заявка: 2000111126/14. Дата публикации: 20.07.2001.

ЗАЩИТНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ МАСЛЯНЫХ ПОКРЫТИЙ В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННОЙ ВЛАЖНОСТИ ВОЗДУХА И В ПРИСУТСТВИИ СЕРНИСТОГО ГАЗА

А.Ю. Осетров, И.В. Зарапина, Ю.В. Жиркова, Д.А. Лужнова
ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»
г. Тамбов, ksanset@list.ru

В настоящее время необходима и активно ведется разработка малокомпонентных консервационных составов для защиты металлов и сплавов [1-3].

Целью данной работы является исследование защитной эффективности масляных композиций на базе индустриального И-20А и трансформаторного ТМ масел в присутствии ингибитора ИФХАН-29А, рассматривалось влияние концентрации оксида серы (IV) на скорость коррозии в условиях 100%-ной относительной влажности.

Изучение кинетики массопереноса воды через барьерную пленку проводилось в герметичном эксикаторе при комнатной температуре, в котором поддерживалась постоянная относительная влажность воздуха 100 %. В эксикаторы помещали ячейки, содержащие в параллельных опытах одинаковую массу влагопоглотителя (цеолит NaX), закрытые притертыми перфорированными крышками. На поверхность крышки наносили барьерный слой масляной композиции, толщину которого контролировали гравиметрически. Количество поглощенной воды, прошедшей через слой исследуемой композиции оценивалось через определенные временные интервалы (1...6 ч) по разнице масс бюксов с влагопоглотителем до опыта и после фиксированного промежутка времени.

Гравиметрические коррозионные исследования были проведены на образцах стали Ст3, подготовка которых, определение толщины покрытия, снятие его и продуктов коррозии, методика расчета скорости коррозии не отличались от общепринятых. Коррозионные испытания осуществлялись в герметичном эксикаторе в атмосфере сернистого газа (0,1...10 масс. %) и постоянной заданной влажности воздуха. Атмосфера сернистого газа создавалась по методу, описанному в [3]. Для нанесения покрытия изучаемой композиции образцы погружали в ванну с исследуемым составом, после чего они выдерживались в подвешенном состоянии на воздухе при комнатной температуре в течение суток для стекания избытка масляной композиции и формирования защитной пленки.

Использовалась исходная концентрация оксида серы (IV). Поддержание постоянной влажности воздуха проводилось с помощью насыщенных растворов солей. В эксикатор образцы со сформированными на их поверхности защитными пленками помещали на неметаллическом подвесе и оставляли на 168 ч.

Было установлено, что с ростом концентрации ИФХАН-29А в маслах влагопроницаемость покрытий снижается, причем уже неингибированные масла несколько тормозят этот процесс (рисунок 1).

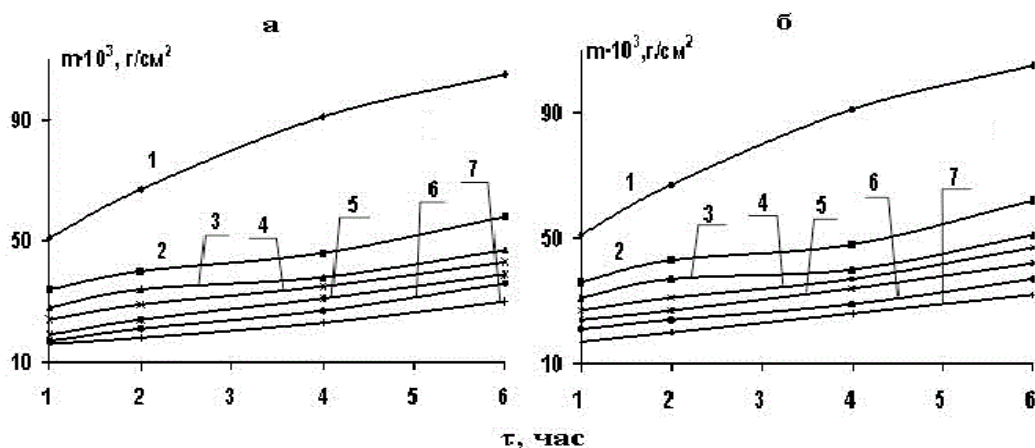


Рисунок 1. Зависимость массы поглощенной воды, прошедшей через масляный слой на базе И-20А (а) и ТМ (б), от продолжительности эксперимента при комнатной температуре. Относительная влажность воздуха 100 %; концентрация ИФХАН-29А, масс. %: 1 – защитная пленка отсутствует; 2 – 0; 3 – 1; 4 – 3; 5 – 5; 6 – 7; 7 – 10

Полученные экспериментальные результаты показывают, что полностью прекратить подачу воды к поверхности влагопоглотителя, а, следовательно, и к поверхности металла, не удастся даже при введении в исходные масла 10 масс. % ИФХАН-29А. Более того, даже при 90 %-ном торможении влагопроницаемости защитными составами, скорость подвода воды многократно превышает потребность в ней парциальных электродных процессов, протекающих на металлической поверхности.

Следует полагать, что в масляной композиции, образующей барьерный слой, имеются несплошности, представляющие, возможно, каналы переменного сечения, направленные нормально, тангенциально, либо под произвольным углом к поверхности.

В процессе 168-часовых коррозионных исследований в присутствии диоксида серы при 100 %-ной влажности воздуха показано, что в этих условиях целесообразно применение консервационных материалов на базе индустриального И-20А и трансформаторного ТМ масел в присутствии ИФХАН-29А.

Скорость коррозии металла заметно снижается уже при введении 1 масс. % присадки. При дальнейшем увеличении концентрации присадки происходит уменьшение величины скорости коррозии K , тем меньшее, чем ниже относительная влажность воздуха.

С ростом концентрации сернистого газа скорость коррозии углеродистой стали увеличивается. Очевидно, это связано с тем, что оксид серы (IV) уменьшает давление водяных паров и вызывает капельную конденсацию, что приводит к растворению газов и уменьшению pH среды на поверхности металлов.

Увеличение концентрации присадки от 1 до 10 масс. % приводит к снижению величины скорости коррозии K (таблица 1).

Таблица 1. Скорость коррозии стали, покрытой масляными композициями на основе индустриального И-20А (числитель) и трансформаторного (знаменатель) масел и присадки ИФХАН-29А, в присутствии различной равновесной концентрации оксида серы (IV) и относительной влажности воздуха 100 % (время экспозиции 168 часов).

СифХАН-29А, масс. % в масле	Скорость коррозии, $K \cdot 10^2$, г/м ² ·час (10^{-3} об. % SO ₂)	Скорость коррозии, $K \cdot 10^2$, г/м ² ·час ($2,0 \cdot 10^{-2}$ об. % SO ₂)	Скорость коррозии, $K \cdot 10^2$, г/м ² ·час ($6,7 \cdot 10^{-2}$ об. % SO ₂)
0	8,0/12	35/36	54/54
1	6,8/8,5	32/34	48/51
3	5,0/5,5	31/32	42/44
5	4,0/4,5	30/31	39/40
7	3,5/4,5	29/30	36/39
10	2,5/3,5	27/29	34/35

При этом значение K стали, покрытой консервационными материалами на основе ИФХАН-29А и ТМ, несколько выше скорости ее коррозии при использовании индустриального масла. Предположим, что это связано с природой самих масел и говорит о несколько большей эффективности использования в качестве растворителя-основы индустриального масла. Вполне возможно, что в И-20А вводятся дополнительно заводские ингибирующие присадки.

Подавление коррозии возможно в результате адсорбции компонентов антикоррозионной присадки, в результате чего затормаживается скорость лимитирующей стадии коррозионного процесса.

Литература

1. Осетров, А.Ю. Влияние сернистого газа на скорость атмосферной коррозии стального оборудования, используемого в сельском хозяйстве / А.Ю. Осетров, И.В. Зарапина, Е.Г. Кузнецова // Наука в центральной России. – 2015. – № 1(13). – С. 37-45.
2. Зарапина, И.В. Влияние сернистого газа на скорость атмосферной коррозии углеродистой стали под пленкой отработавших масел / И.В. Зарапина, А.Ю. Осетров // Инновации в сельском хозяйстве. – 2015. – № 3(13). – С. 248-252.
3. Вигдорович, В.И. Защитная эффективность масляных композиций в присутствии серосодержащих стимуляторов / В.И. Вигдорович, Л.Г. Князева, Л.Е. Цыганкова, Н.В. Шель Н.В. // Химия и технология топлив и масел. 2020. – №4 – (620). – С. 41-47.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ИОНОВ Zn (II) С ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Н.Б. Перевощикова, Р. Н. Нуреева

Удмуртский государственный университет,
г. Ижевск, pnbi@mail.ru

В условиях высокой культуры земледелия существенно возрастает роль микроэлементов, которые во многом определяют качественную характеристику растений, их устойчивость к неблагоприятным условиям внешней среды. В связи с этим большое внимание уделяется выбору форм микроудобрений, среди которых все большая роль отводится хелатным соединениям. Соединения цинка широко используются в народном хозяйстве. Многочисленными исследованиями установлено, что на фоне применения минеральных удобрений применение цинка повышает урожайность сельскохозяйственных культур, а также улучшает качество сельскохозяйственной продукции.

Целью работы явилось исследование процессов комплексообразования в системе цинк – оксиэтилидендифосфоновая кислота при различных мольных соотношениях потенциометрическим методом, а также синтез комплексоната металла с ОЭДФ.

На рис. 1 в качестве примера представлены кривые титрования растворов соли цинка, ОЭДФ и системы цинк – оксиэтилидендифосфоновая кислота раствором NaOH при мольном соотношении компонентов 1 : 1.

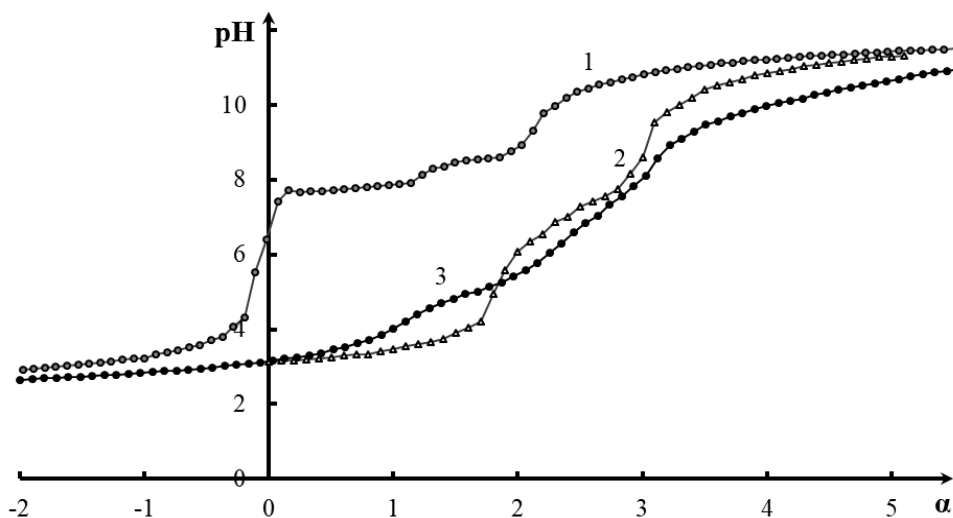


Рис. 1 Кривые pH-потенциометрического титрования исследуемых растворов: Zn^{2+} (1), ОЭДФ (2), Zn^{2+} – ОЭДФ (3), при $C(Zn^{2+}) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, $C(ОЭДФ) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³

Для математической обработки результатов исследования была использована программа Nurequad 2008, предназначенная для обработки различных потенциометрических данных, включая pH-метрические.

Характер кривых титрований говорит о том, что в исследуемых системах в присутствии ионов ОЭДФ при различных мольных соотношениях с ионами цинка(II) наблюдается уменьшение pH растворов при соответствующих

значениях степени оттитрованности τ , что можно объяснить протеканием в исследуемых системах процессов комплексообразования. Результаты математической обработки кривых рН-метрического титрования исследуемых систем цинка(II) с ОЭДФ представлены в таблице 1.

Таблица 1 Состав и константы устойчивости комплексов в системе Zn(II) – ОЭДФ, $I(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,1, t = (20 \pm 2)^\circ\text{C}$

Состав комплексной частицы	Мольное соотношение компонентов системы $\text{Zn}^{2+} : \text{L}$	$\lg \beta$
$[\text{Zn}_2\text{HL}]^+$ $[\text{Zn}_2\text{L}]$	2 : 1	$22,98 \pm 0,11$
		$17,47 \pm 0,58$
$[\text{ZnHL}]^-$	1 : 1	$16,62 \pm 0,04$
	1 : 2	$16,55 \pm 0,18$
	2 : 1	$16,76 \pm 0,32$
$[\text{ZnL}]^{2-}$	1 : 1	$14,42 \pm 0,09$
	1 : 2	$14,52 \pm 0,10$
	2 : 1	$14,37 \pm 0,69$

В ходе дальнейших исследований в соответствии с методикой, представленной в работе [1], был синтезирован оксиэтилидендифосфонат цинка состава $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_7\text{P}_2\text{Zn}_2 \times 5\text{H}_2\text{O}$. Массовая доля цинка и фосфора в синтезированном препарате равны соответственно 30,92 % и 14,65 %.

Состав полученного комплексоната подтверждали совокупностью данных ИК-спектроскопического анализа. ИК-спектр исследуемого комплекса представлен на рисунке 2.

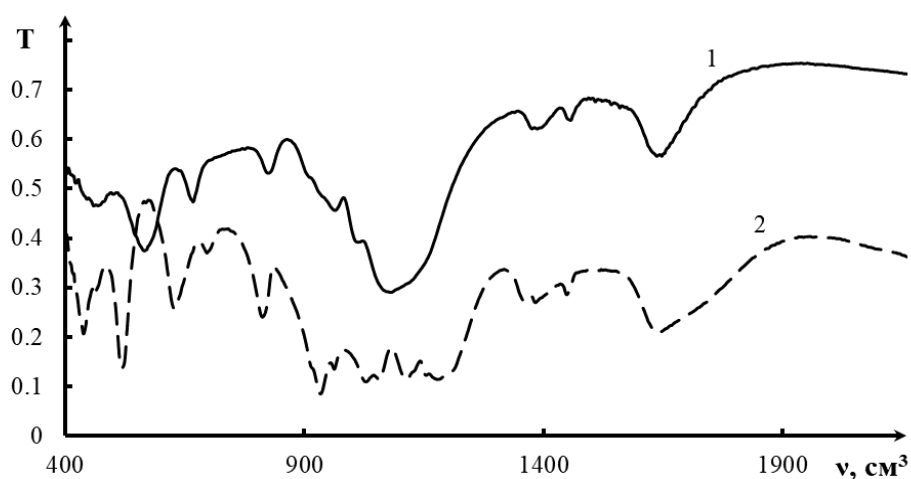


Рис. 2 ИК-спектры лиганда и исследуемого комплексоната: 1 – Zn_2L , 2 – H_5L ; KBr, 1:200

В спектрах соединения присутствуют валентные колебания связей С-Н в области $3400\text{-}3200\text{ см}^{-1}$; полоса при $1650\text{-}1640\text{ см}^{-1}$ относится к локализованной связи $\text{P}=\text{O}$; полоса при $1060\text{-}1050\text{ см}^{-1}$ относится к симметричным валентным колебаниям группы PO_2 ; полоса при $1000\text{-}990\text{ см}^{-1}$ относится к валентным колебаниям группы полностью депротонированного PO_3 ; Присутствуют также полосы $960\text{-}940$ и $990\text{-}980\text{ см}^{-1}$, которые относятся к деформационным колебаниям P-O(H) протонированных фосфатных групп, что свидетельствует о

том, что комплексы частично протонированы; интенсивная полоса при 570-550 см^{-1} относится к валентным колебаниям Zn-O; полоса поглощения при 480-460 см^{-1} связана с деформационными колебаниями -O-P-O [2].

О протекании комплексообразования свидетельствует наличие в спектре Zn_2L полосы 565 см^{-1} ($\nu_{\text{M-O}}$), а также смещение характерной для колебаний фосфатных групп полосы 1182 см^{-1} (ОЭДФ) в низкочастотную область 1155 см^{-1} .

Синтезированный комплексонат в дальнейшем будет исследован на биологическую активность по отношению к растениями в качестве дополнительного источника ионов цинка(II).

Выражаем благодарность в получении и интерпретации ИК-спектров синтезированного комплексоната доценту кафедры Физико-химии УдГУ, к.х.н. Черепанову И.С.

Литература

1. Семенов, В.В. Получение (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната цинка(II) и его использование в качестве микроудобрения для повышения урожайности зернобобовых культур / В. В. Семенов, Н. В. Золотарева, Б. И. Петров [и др.] // Агрохимия. – 2020. – № 2. – С. 43-50.
2. Kadirov, H.I. Ir spectral and elemental research scale inhibitor based on Zn-HEDP / H.I. Kadirov, O.A. Salihova // International Journal of Engineering Sciences & Research Technology. – 2017. – Vol. 3. – Pp. 598-603

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ИОНОВ Cu (II) С ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Н.Б. Перевощикова, Д. С. Феофилова

Удмуртский государственный университет,
г. Ижевск, *pnbi@mail.ru*

Медь является жизненно важным микроэлементом. Она входит в состав ферментов, которые играют важную роль в окислительно-восстановительных процессах. Участвует в процессе фотосинтеза и усвоении растениями азота, способствует синтезу белков, крахмала, витаминов и ферментов. При недостатке меди растения требуется дополнительный источник микроэлемента, например, в виде удобрений, в качестве которых успешно применяются комплексоны металлов.

Целью данной работы является исследование процессов комплексообразования в системе медь(II) – ОЭДФ спектрофотометрическим методом, а также синтез оксиэтилидендифосфонат меди, который может быть использован в качестве медьсодержащего удобрения.

Анализ спектров поглощения водного раствора ионов меди(II) показывает, что максимумы светопоглощения наблюдаются в длинноволновой области, примерно при 800 нм. При введении в раствор соли меди(II) раствора комплексона ОЭДФ в различных количественных соотношениях наблюдаются изменения спектральных характеристик, так, при мольном соотношении компонентов 1 : 1, в спектрах наблюдается гиперхромный эффект и гипсохромный сдвиг максимумов поглощения (рис. 1).

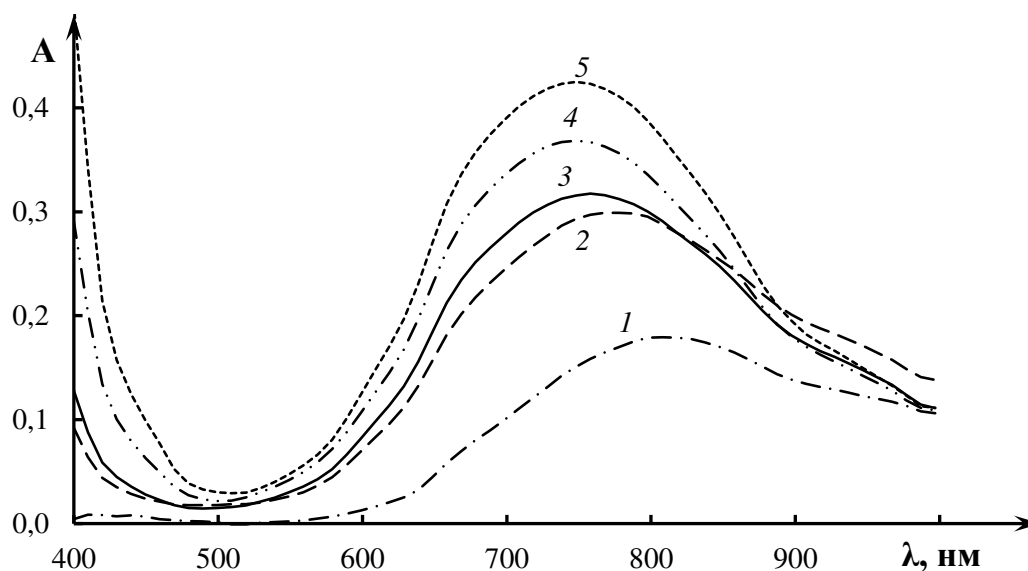


Рис. 1 Спектры поглощения водного раствора Cu^{2+} – ОЭДФ (1 : 1) при различных значениях pH: 2,00 (1); 6,00 (2); 8,00 (3); 9,00 (4); 10,00 (5); $C(\text{Cu}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³; $l = 1,00$ см; $I(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,1$; $t = (20 \pm 2)^\circ\text{C}$

Проведен детальный анализ зависимости оптической плотности изучаемых систем от кислотности среды при 800 нм. Постоянство значений оптической плотности растворов вплоть до pH ~ 3,5 свидетельствует об отсутствии

процессов комплексообразования, в интервале рН от 3,5 до 6 происходит образование малорастворимых соединений. При дальнейшем увеличении рН осадок растворяется и наблюдается рост оптической плотности, что связано с протеканием в изучаемых системах реакции образования координационных соединений.

Математическую обработку полученных экспериментальных данных проводили с использованием программы Нурспес 2014, результаты которой показали, что в исследуемых системах наблюдается образование моно- и биядерных комплексонов, логарифмы констант устойчивости которых представлены в таблице 1, эти константы хорошо согласуются с литературными данными.

Таблица 1 Модельные уравнения реакций для систем Cu^{2+} – ОЭДФ, значения мольных долей и логарифмов констант устойчивости комплексов, полученных экспериментально при $I(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,1$; $t = (20 \pm 2)^\circ\text{C}$

Мольное соотношение компонентов	Модельные уравнения реакций	$\lg \beta$	pH_{max}	α , %
1 : 1	$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_3\text{L}^{2-} \rightleftharpoons [\text{CuH}_3\text{L}]$	$23,70 \pm 0,13$	0,60	97
	$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{L}^{3-} \rightleftharpoons [\text{CuH}_2\text{L}]^-$	$21,51 \pm 0,15$	1,82	26
	$\text{Cu}^{2+} + \text{HL}^{4-} \rightleftharpoons [\text{CuHL}]^{2-}$	$18,27 \pm 0,03$	2,10	2
	$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{5-} \rightleftharpoons [\text{CuL}]^{3-}$	$13,31 \pm 0,02$	2,94-5,88	98
1 : 2	$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_3\text{L}^{2-} \rightleftharpoons [\text{CuH}_3\text{L}]$	$23,23 \pm 0,11$	0,28	96
	$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{L}^{3-} \rightleftharpoons [\text{CuH}_2\text{L}]^-$	$21,69 \pm 0,12$	1,82	45
	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{L}^{5-} \rightleftharpoons [\text{CuL}_2]^{8-}$	$20,40 \pm 0,01$	2,80-6,00	99
2 : 1	$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{5-} \rightleftharpoons [\text{CuL}]^{3-}$	$13,42 \pm 0,03$	5,6	39
	$2\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{5-} \rightleftharpoons [\text{Cu}_2\text{L}]^-$	$25,03 \pm 0,04$	до 4,20	99

В соответствии с методикой, представленной в работе [1] синтезирован оксиэтилидендифосфонат меди(II), выход которого составил примерно 97%. Функционально-групповой состав подтвержден методом ИК-спектроскопии (рис. 2, табл. 2): о протекании комплексообразования свидетельствует наличие в спектре Cu_2L полосы 582 см^{-1} ($\nu_{\text{M-O}}$), а также смещение характерной для колебаний фосфатных групп полосы 1182 см^{-1} (ОЭДФ) в низкочастотную область 1163 см^{-1} .

Синтезированный комплексоноват в дальнейшем будет исследован на биологическую активность по отношению к растениями в качестве дополнительного источника ионов меди(II).

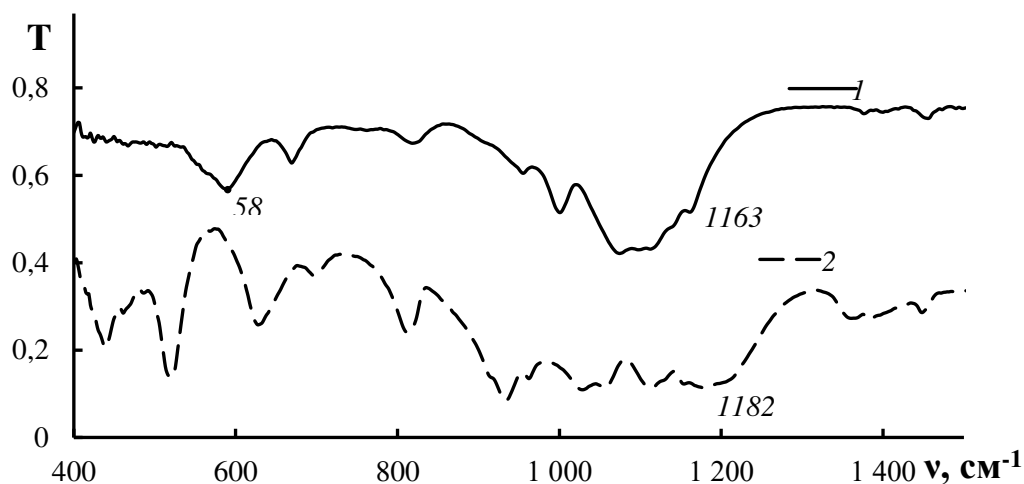


Рис. 2 ИК-спектры лиганда и исследуемого комплекса: Cu_2L (1), H_5L (2); KBr, 1:200

Таблица 2 Основные полосы поглощения (ν , cm^{-1}) в ИК-спектрах лиганда и исследуемого комплексоната

Основные полосы	Экспериментальные данные		Литературные данные [2-6]	
	ОЭДФ	Cu_2L	ОЭДФ	Cu_2L
$\delta_{\text{PO-H}}$	516	–	520	–
$\nu_{\text{M-O}}$	–	582	620 – 640 697	590
$\nu^{\text{S}}_{\text{C-P}}$	624	667	620 – 640	672
$\nu^{\text{S}}_{\text{P-O(H)}}$	927	950	929 – 933 1011 – 1028	940
ν_{PO_2}	–	1066	–	1050 – 1060
$\nu_{\text{P=O}}$	1182	1163	1170	1160

Выражаем благодарность в получении и интерпретации ИК-спектров синтезированного комплексоната доценту кафедры Физико-химии ИЕН УдГУ, к.х.н. Черепанову И.С.

Литература

1. Профхимпоставка. ОЭДФ. ОЭДФ хелатный медный комплекс [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.profhimpostavka.ltd.ua/oedf-90/index.html#s17>
2. Wu, D. On the reaction mechanism of a hydroxyethylidenediphosphonic acid-based electrolyte for electrochemical mechanical polishing of copper / D. Wu, R. Kang, J. Guo, Z. Liu, C. Wan, Z. Jin // *Electrochemistry Communications*. – 2019. – Vol. 103. – P. 48-54.
3. Puri, D. M. Copper(II) Complexes of Organophosphonic Acids-A Comparative Study / D. M. Puri, B. Venkateswara Rao // *Journal of Chemistry*. – 2011. – Vol. 8. – No. – 8. – P. 271-281.
4. Sergienko, V. S. Structural chemistry of 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid complexes / V. S. Sergienko // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. – 2001. – Vol. 27. – No 10. – P. 681-710.
5. Popov, K. Critical evaluation of stability constants of phosphonic acids (IUPAC Technical Report) / K. Popov, H. Rönkkömäki, L. H. J. Lajunen // *Pure and Applied Chemistry*. – 2001. – Vol. 73. – No 10. – P. 1641-1677.
6. Barnard, W. Modelling and spectroscopic studies of 1-hydroxyethylidene-1, 1-diphosphonic acid and its interaction with hydroxyapatite as a model of bone / W. Barnard // *Diss. University of Pretoria*. – 2010.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИЙ С ЭКСТРАКТОМ ПОДОРОЖНИКА, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО КАРАНДАША

С.Р. Сабитова, М.О. Вохминцева, Е.С. Семакина

Вятский государственный университет, г. Киров, slvanasabitova@gmail.com

Роль лечебных, косметических и профилактических средств в обеспечении здоровья и красоты кожи человека становится все более значимой. Несмотря на разнообразие косметических и фармацевтических средств для ухода за кожей, такие проявления как сухость, трещины, герпес и воспаление остаются распространенными. Перспективным направлением в косметологии и фармации является разработка жирно-восковых лечебно-косметических средств (помады, бальзамы, карандаши и др.), содержащих растительные экстракты и их производные, способствующие защите и регенерации кожи [1, 2].

Подорожник – одно из самых ценных лекарственных растений. Обладает ранозаживляющим, противомикробным, антисептическим, кровоостанавливающим, противовоспалительным действием, способствует регенерации поврежденных тканей кожи благодаря содержанию витаминов А, С, К, пектиновых веществ, фитонцидов, ферментов, лимонной и олеиновой кислот, калия, дубильных веществ и многих других полезных элементов. В виде экстрактов подорожник вводят в противовоспалительные косметические средства, косметику после загара, а также в детскую косметику [3,4].

Однако крайне мало данных о влиянии состава на физико-химические свойства получаемых композиций для лекарственных карандашей.

Цель: изучение влияния состава композиции для лекарственного карандаша на их физико-химические свойства.

Объекты и методы. Объектом исследования стали шесть разновидностей основ для лекарственного карандаша. Базовый состав (массовое соотношение: вазелин / воск / парафин / масло или масляный экстракт) подобран экспериментально так, чтобы консистенция была приближена к консистенции гигиенической помады. Определяли температуру каплепадения и кислотное число по ГОСТ 31649-2012.

Результаты и их обсуждение. Результаты исследования представлены в таблице 1. Установлено, что состав влияет на физико-химические свойства композиций:

- температура каплепадения, в основном, зависит от количества парафина и воска: чем больше парафина, тем меньше температура каплепадения. По РТУ 8023-64 температура плавления пчелиного воска 61–65 °С, температура плавления парафина – 45–65 °С (в зависимости от состава алканов). Добавление экстракта подорожника повышает, хотя и незначительно, по сравнению с вариантами без экстракта, значения данного показателя;
- кислотное число в основном зависит от присутствия свободных жирных кислот (как наиболее активных): чем больше пчелиного воска, тем больше кислотное число. Количество свободных жирных кислот, содержащихся в воске,

характеризуется кислотным числом, которое для нормального пчелиного воска по РТУ 8023-64 составляет 18,5–22,4 мг/г. Источником свободных жирных кислот может быть растительное масло и экстракт подорожника. Химической основой парафина являются алканы. Добавление экстракта подорожника не влияет на кислотное число.

Таблица 1 Физико-химические свойства композиций для лекарственного карандаша

Образец	1	2	3	4	5	6
Массовое соотношение компонентов: <i>вазелин / воск / парафин / подсолнечное масло / масляный экстракт подорожника</i>	5/14/-/-/15	5/-/14/-/15	5/7/7/-/15	5/14/-/15/-	5/-/14/15/-	5/7/7/15/-
Температура каплепадения, С°	60,0±0,5	44±2	50±1	56±1	40±1	49,0±0,5
Кислотное число, мг/г	9,1±1,2	1,30±0,02	3,50±0,04	7,9±0,3	1,30±0,03	3,8±0,1

Примечание: «-» – компонент не добавляли.

По ГОСТ кислотное число должно быть не более 15 мг/г, температура каплепадения не ниже 55 °С. По результатам работы, образцы с воском без добавления парафина соответствуют требованиям. Состав остальных композиций нуждается в доработке из-за низкой температуры каплепадения.

Литература

1. Мурашкина И.А., Гравченко Л.А. Технология лечебно-косметических средств. 2021. С. 9–47.
2. Землянская М. С. Разработка бальзама для губ с антигерпетическим эффектом // Сборник научных работ студентов Республики Беларусь «НИРС 2020». – Минск: Изд. центр БГУ, 2021. – С. 32.
3. Бабиян Л.К., Шрамм Н.И., Трухина В.И., Чиркова М.А., Рюмина Т.Е. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕЧЕБНО-КОСМЕТИЧЕСКИХ КРЕМОВ С ФИТОКОМПОНЕНТАМИ // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 3.
4. Использование подорожника в косметике. URL: http://cosmetic.ua/podorozhnik_v_kosmetike
5. ГОСТ 31649-2012 Продукция декоративной косметики на жировосковой основе. Общие технические условия. М.: Стандартиформ, 2019. 8 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ МЕТОДАМИ ПЛАМЕННОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ И ПЛАМЕННОЙ ФОТОМЕТРИИ

С.С. Савинов*, Н.А. Зверьков**, Т.С. Александров*, Т.М. Пикалова*

*Санкт-Петербургский государственный университет, Россия

**Национальный исследовательский университет ИТМО, Россия

s.s.savinov@spbu.ru

Определение металлов в различных органических жидкостях является актуальной аналитической задачей в пищевой и химической промышленности, контроле качества. Так, пищевые масла могут быть загрязнены тяжелыми металлами. При их употреблении в пищу, использовании косметических средств на их основе металлы способны накапливаться в организме человека, оказывая на него негативное воздействие. При переработке масел и органических растворителей микроэлементный состав способен оказывать влияние на эксплуатационные характеристики получаемых объектов.

Наиболее широко для определения элементного состава органических жидкостей используются различные спектральные методы. Однако они зачастую чувствительны к физико-химическим свойствам пробы, из-за чего прямой анализ образцов не всегда возможен. Необходимая пробоподготовка, направленная на устранение влияния органической матрицы путем ее разложения концентрированными кислотами, снижает экспрессность и ухудшает воспроизводимость результатов измерений.

Целью данной работы являлось изыскание подхода к анализу органических жидкостей методами пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии (П-ААС) и пламенной фотометрии (ПФ) с упрощенной схемой пробоподготовки. Исследования выполнялись на приборе АА-7000 (Shimadzu, Япония) с воздушно-ацетиленовым пламенем.

При изучении методом П-ААС трехкомпонентных систем, состоящих из солей хлоридов Ni и Co в диоксане и диметилсульфоксиде выявлено, что взаимное влияние металлов друг на друга отсутствует при соотношении минимум 10:1. Также показано, что органический растворитель оказывает влияние на аналитический сигнал при его концентрации 10% об. и более в сравнении с модельными растворами, построенными на 1% азотной кислоте на деионизированной воде (на таком растворителе обычно готовят градуировочные растворы). Поскольку изучаемые растворители хорошо смешиваются с водой, в качестве пробоподготовки предложено разбавление пробы на порядок 1% азотной кислотой. Правильность получаемых результатов была подтверждена методом разбавления и добавок (табл. 1).

Таблица 1. Проверка правильности определения Ni в тройных системах

Разбавление пробы	Добавка, мг/л	Найденная концентрация, мг/л
100 раз	–	0.173±0.015
100 раз	1.20	1.361±0.023
10 раз	–	1.788±0.011

В случае определения К в пищевых маслах методом ПФ вводить исходный образец в систему распыления прибора не представляется возможным из-за высокой вязкости. Поэтому в качестве пробоподготовки использовалось разбавление пробы ацетоном. Показано, что сам ацетон влияет на результаты – при увеличении его концентрации в растворе аналитическая зона пламени немного вытягивается по высоте и поднимается вверх над щелью горелки по сравнению с 1% азотной кислотой, что приводит к изменению аналитического сигнала (рис. 1). По этой причине градуировочные растворы готовились путем разбавления исходного одноэлементного раствора чистым ацетоном. Для нивелирования матричного влияния проба масла разбавлялась ацетоном в 100 раз. Правильность результатов была подтверждена в ходе сравнительного анализа образца масла по предложенной схеме и методом ИСП-АЭС после кислотной минерализации, полученные результаты находятся в удовлетворительном согласии ((0.95±0.080) мг/кг и (0.94±0.07) мг/кг).

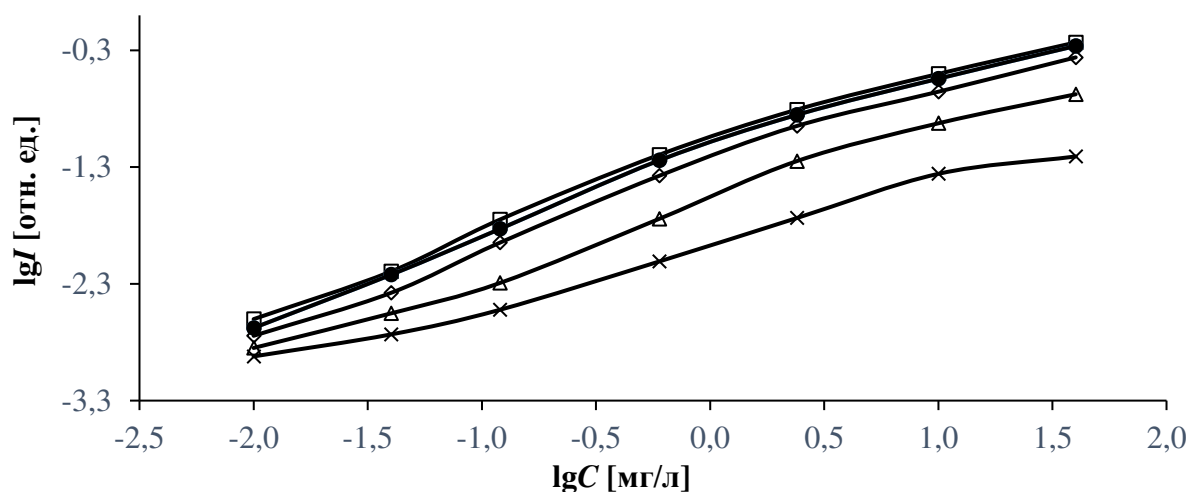


Рисунок 1. Зависимость логарифма аналитического сигнала I спектральной линии К 766.5 нм от логарифма концентрации C для градуировочных растворов, приготовленных с различной объемной долей ацетона: 0 (□), 20 (●), 50 (◇), 80 (Δ), 97 % об.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ в рамках научного проекта № МК-2476.2021.1.3. Авторы выражают благодарность ресурсному центру Научного парка СПбГУ “Методы анализа состава вещества” чье оборудование было использовано при выполнении исследования.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ И ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

Д. Г. Салиева

Вятский Государственный университет, Киров, Россия

diana.salieva.01@mail.ru

В статье рассматривается сравнительный анализ определения антиоксидантной активности с помощью потенциометрического и перманганатометрического методов. Исследование проведено на противовирусных и улучшающих зрение лекарственных препаратах. На основании полученных данных было установлено, что наибольшей антиоксидантной активностью обладает препарат «Анвимакс». Также было установлено, что результаты двух методов существенно отличаются.

Ключевые слова: антиоксидантная активность, лекарственный препарат, потенциометрический метод, перманганатометрический метод.

В процессе метаболизма в организме человека под действием таких факторов окружающей среды, как стресс, неправильное питание, неблагоприятная экологическая обстановка, может произойти избыточное образование активных форм кислорода – свободных радикалов – которые разрушают структуру клетки.

Для того, чтобы замедлить процесс образования АФК и восстановить поврежденные клетки, требуются антиоксиданты.

Антиоксиданты – это биологически активные вещества, которые борются с окислительными процессами в организме, вызванными свободными радикалами. К антиоксидантам относят: витамины А, С, Е, цинк, марганец, медь и др. [1]

Описание методики

Объекты исследования. Определение антиоксидантов активности проводилось на следующих лекарственных препаратах: «Черника форте», «Анвимакс», «Инфлюнет», «Лютеин + черника».

Описание опыта. 1. Потенциометрический метод заключается в измерении потенциала платинового электрода до (E_1) и после (E_2) прохождения химической реакции между антиоксидантами исследуемого образца и окислителем, содержащимся в медиаторной системе.

В качестве медиаторной системы использовался раствор, содержащий красную и желтую кровяную соль в определенном соотношении.

Антиоксидантную активность рассчитывали по формуле (1):

$$X = \frac{\alpha \cdot C_{ox} - C_{red}}{1 + \alpha} [2]$$

2. Метод оценки АОА заключается в том, что раствор перманганата калия в растворе серной кислоты титруют при комнатной температуре раствором анализируемой пробы до обесцвечивания.

Расчет концентрации антиоксидантов производится по формуле (2):

$$C(X_1) \cdot V_1 = C(X_2) \cdot V_2 [3]$$

Представление результатов

Результаты исследования представлены в таблице (1).

Таблица (1) Результаты исследования

Лекарственный препарат	$C_n \cdot 10^3$, моль/л потенциометрия	$C_n \cdot 10^4$, моль/л перманганатометрия	Основные действующие вещества и их количество
Лютеин + черника, ООО «ВТФ»	0,46	3,21	Аскорбиновая кислота: 70 мг Рутин: 10 мг Антоцианы: 2 мг Цинк: 25 мг
Анвимакс, Фармцентр ВИЛАР АО	2,32	8,01	Аскорбиновая кислота: 300 мг Рутозидатригидрат: 20 мг
Инфлюнет, ФармВилар НПО	0,53	4,58	Аскорбиновая кислота: 300 мг Рутозидатригидрат: 20 мг
Черника форте, ЭВАЛАР	0,48	3,32	Аскорбиновая кислота: 70 мг Рутин: 10 мг Антоцианы: 2 мг Цинк: 15 мг

Среди лекарственных препаратов наибольшую общую антиоксидантную активность проявляет препарат «Анвимакс», что вполне согласуется с заявленным производителем составом, так как именно в препарате «Анвимакс» суммарное содержание антиоксидантов максимально.

Очевидно, что концентрации АОА, полученные с применением перманганатометрического метода на порядок больше, соответствующих данных потенциометрии. Такую разницу в результатах можно объяснить тем, что перманганат калия более сильный окислитель, чем гексацианоферрат (III) калия.

Литература

1. «Что такое антиоксиданты и зачем они нужны?» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.sechenov.ru/pressroom/news/chto-takoe-antioksidanty-i-zachem-oni-nuzhny/> (Дата обращения: 29.10.2022)
2. Иванова А.В., Герасимова Е.Л., Газизуллина Е.Р., Тимина Д.С., Герасимова Н.Л., Собина А.В., Шалыгина Ж.В., Крашенинина М.П. Определение антиоксидантной емкости объектов фармации потенциометрическим методом. Показатели точности измерений // Журнал аналитической химии. 2020 - №3 – с. 259-265.
3. «Метод перманганатометрии» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://studfile.net/preview/1779107/page/7/> (Дата обращения 31.10.2022)

О ПОЛУЧЕНИИ ХЛОРОКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ И РОДИЯ РАЗНЫХ СТЕПЕНЕЙ ОКИСЛЕНИЯ

А.Б. Салюлев, Э.Г. Вовкотруб

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
г. Екатеринбург; salyulev@ihte.uran.ru*

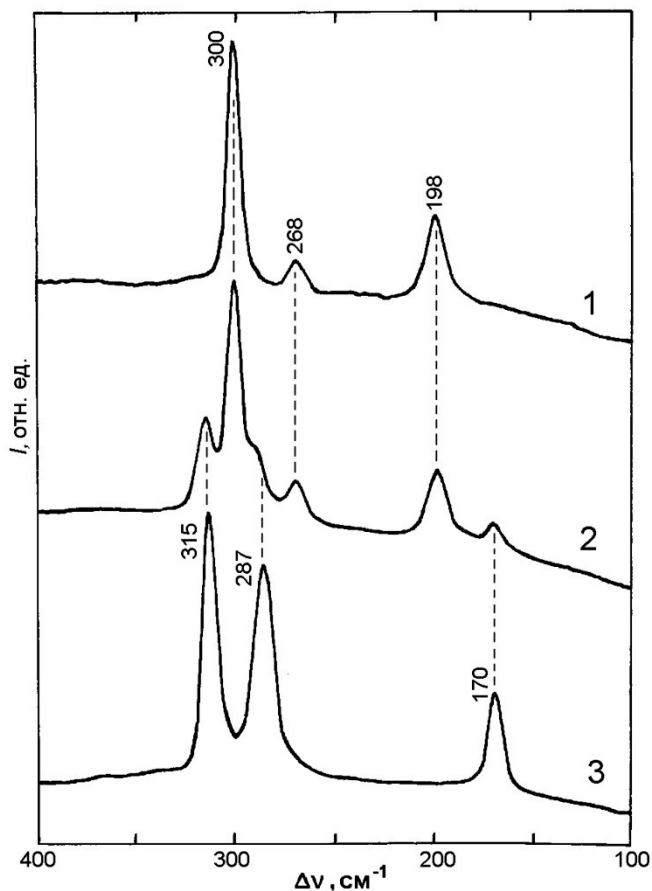
Координационные галогенокомплексы платиновых металлов различных степеней окисления играют важную роль в технологической и аналитической практике, а также в препаративной химии. Имеющаяся информация, касающаяся хлорокомплексов высшего валентного состояния Pd(IV) и Rh(IV), ограничена из-за низкой устойчивости соединений четырехвалентных палладия и родия, существующих в индивидуальном состоянии, соответственно, только в виде ди- и трихлорида.

Для стабилизации высшего малоустойчивого состояния окисления металлов (в частности в хлоридах) определяющую роль играют термодинамические факторы: наличие сильного окислителя (хлора, газообразного при повышенных давлениях, жидкого), координации (комплексобразования), как правило, невысокой температуры. Применительно к кристаллическим соединениям особенно необходимо учитывать не менее важные кинетические факторы. Так, например, хорошо известно, что взаимодействие твердых неорганических соединений с газообразным хлором протекает с заметной скоростью в большинстве случаев только при повышенных температурах, при которых предполагаемый продукт окисления может становиться недостаточно стабильным и подвергаться термической диссоциации с отщеплением Cl₂.

Хлорирование металлического палладия в расплавленных хлоридах щелочных и щелочноземельных металлов при высоких температурах (630–980°C) даже при повышенном давлении хлора (8÷10 атм) позволяет, по нашим данным, получить палладий в быстроохлажденных солевых плавах на основе CsCl преимущественно в четырехвалентном состоянии в виде Cs₂PdCl₆. В плавах с RbCl и с KCl преобладает, а в плавах с NaCl и LiCl присутствует только двухвалентный палладий в виде соединений Na₂PdCl₄, Li₂PdCl₄, BaPdCl₄ и SrPdCl₄. Соотношение валентных форм (II, IV) хлоридов палладия в солевых плавах контролировали с помощью структурочувствительного метода спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) [1, 2] – по изменению соотношения интенсивностей линий группировок [PdCl₆]²⁻ (O_h): ν₁(A_{1g}) ~315, ν₂(E_g) ~290, ν₅(F_{2g}) ~170 см⁻¹ и [PdCl₄]²⁻ (D_{4h}): ν₁(A_{1g}) ~305, ν₂(B_{1g}) ~270, ν₄(B_{2g}) ~195 см⁻¹ соответствующих хлорокомплексов в спектрах (рис. 1).

В спектрах КРС солевых плавов красного цвета, полученных после хлорирования родия сухим хлором при $P \sim 1$ атм в присутствии расплавов хлоридов щелочных металлов, были зафиксированы только полосы $\nu_1(A_{1g}) = 300 \div 315$, $\nu_2(E_g) = 275 \div 290$, $\nu_5(F_{2g}) = 155 \div 195$ см^{-1} (в предположении O_h – симметрии) анионных группировок $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ хлорокомплексных соединений M_3RhCl_6 с $\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}, \text{Na}$ родия(III) (электронная конфигурация t^6_{2g}). При этом в большинстве случаев из-за понижения симметрии в кристаллическом состоянии трижды вырожденные деформационные колебания комплексных группировок родия в спектрах расщеплены.

Рис. 1. Спектры КРС комплексных соединений Rb_2PdCl_4 (1), $\text{Rb}_2\text{PdCl}_4 + \text{Rb}_2\text{PdCl}_6$ (2) и



Rb_2PdCl_6 (3) в плавах на основе RbCl , полученных после высокотемпературного (1 – 850, 2 – 730°C) и низкотемпературного (3 – 20, затем 100°C) хлорирования газообразным (1, 2) или жидким Cl_2 (3).

Использование низкотемпературного хлорирования соединений Pd(II) в плавах с хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов (выдержка в среде безводного жидкого хлора на протяжении нескольких суток при комнатной температуре и 10–12 часов при 100°C) позволило получить известные гексахлоропалладаты(IV) M_2PdCl_6 с $\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}, \text{Na}$ и новые малоустойчивые соединения Li_2PdCl_6 и BaPdCl_6 . Экспериментальные колебательные частоты группировок PdCl_6^{2-} в спектрах КРС лежат в пределах 309–323 – $\nu_1(A_{1g})$, 283–295 – $\nu_2(B_{1g})$ и 169–176 см^{-1} – $\nu_5(F_{2g})$, имея тенденцию к повышению в ряду от

Cs_2PdCl_6 к Li_2PdCl_6 и к BaPdCl_6 . С хлоридами остальных щелочноземельных металлов при условиях исследования хлорокомплексы Pd(IV) не образуются.

Из хлорокомплексных соединений родия(IV) получена (из водных азотнокислых растворов) и спектроскопически охарактеризована лишь малопрочная соль цезия - Cs_2RhCl_6 , зелёного цвета [3].

Согласно нашим визуальным и спектроскопическим (по спектрам КРС) наблюдениям в безводных условиях в среде сжиженного хлора при температурах $20\div 100^\circ\text{C}$ хлорокомплекс $\text{Cs}_3\text{Rh(III)Cl}_6$ до $\text{Cs}_2\text{Rh(IV)Cl}_6$ не окисляется. В ходе выдержки порошкообразной соли в запаянных кварцевых ампулах с жидким Cl_2 её окраска (красная) и колебательные полосы ($306, 284, 178, 157 \text{ см}^{-1}$) остаются неизменными.

В синтезированных хлорокомплексах атомы Pd и Rh, в зависимости от степени окисления (II или IV), связывают от 4 до 6 атомов хлора. Атомы Pd(IV) во всех случаях имеют координационное число (КЧ) 6, образуя октаэдры PdCl_6 . Для атомов Pd(II) и Rh(II) наиболее характерно КЧ 4, при котором они образуют квадраты PdCl_4 и RhCl_4 .

Литература

1. Вовкотруб Э.Г., Салюлев А.Б., Стрекаловский В.Н. // Проблемы спектроскопии и спектрометрии/ Межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2010. Вып. 26. С. 201–208.
2. Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г. // Проблемы спектроскопии и спектрометрии/ Вуз.-Акад. сборник науч. тр. Екатеринбург: УрФУ. 2014. Вып. 33. С. 99–1054.
3. Ellison I.J., Gillard R.D. // Polyhedron. 1996. V. 15. P. 339–348.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ f-ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ N-ДОДЕЦИЛИМИНОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ, ПЕНТАНДИОНА-2,4 И 1,10-ФЕНАНТРОЛИНА

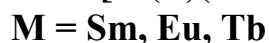
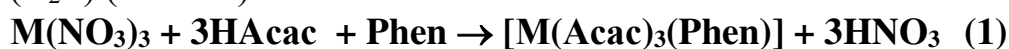
Е. А. Сарнит, Е. Е. Нетреба, М. С. Насонова, Е. Д. Мельникова

*Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Крымский федеральный
университет имени В. И. Вернадского», Институт биохимических технологий,
экологии и фармации 295007, пр. Вернадского, 4,
г. Симферополь, Республика Крым, Российская Федерация
e-mail: easarnit@mail.ru*

Спектральные характеристики комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ) определяются ближайшим окружением центрального атома, поэтому ионы РЗЭ выступают в качестве «структурно-чувствительных меток», что находит применение в качественном и количественном анализе [1, 2].

Для синтеза гетеролигандных комплексов использованы следующие хелатообразующие лиганды: N-додэцилиминодиуксусная кислота, пентандион-2,4 (ацетилацетон) и 1,10-фенантролин, выполняющий роль «фотоантенны» для передачи энергии излучения на орбитали центрального атома. Молекула N-додэцилиминодиуксусной кислоты имеет в своём составе «длинный» углеводородный радикал: подобные соединения можно использовать для получения плёнок Лэнгмюра-Блоджетт, которые применяются в качестве сенсоров для регистрации сигналов [3].

Синтез координационных соединений осуществлен в два этапа: первый – получение гетеролигандного комплекса на основе 1,10-фенантролина (Phen), ацетилацетона (НАсac) и гидрата нитрата f-элемента(III), растворитель – водный этанол (схема 1); второй этап – синтез в хлороформе с использованием промежуточного комплекса $[M(\text{Acac})_3(\text{Phen})]$ и N-додэцилиминодиуксусной кислоты (H_2L) (схема 2):



Элементный анализ синтезированных соединений выполнен на СНN-анализаторе «Euro EA Elemental Analyser», инфракрасные спектры поглощения зарегистрированы на ИК-Фурье спектрометре «Perkin Elmer»; термогравиметрические исследования комплексов проведены на термическом анализаторе «STA 6000».

По данным элементного анализа для $[\text{Sm}(\text{L})(\text{Acac})(\text{Phen})]$ (комплекс 1): найдено, %: С – 54,32; Н – 6,38; N – 5,82; для $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{N}_3\text{SmO}_6$: вычислено, %: С – 54,36; Н – 6,08; N – 5,76.

По данным элементного анализа для $[\text{Eu}(\text{L})(\text{Acac})(\text{Phen})]$ (комплекс 2): найдено, %: С – 54,25; Н – 6,07; N – 5,75; для $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{N}_3\text{EuO}_6$: вычислено, %: С – 54,29; Н – 6,49; N – 5,16.

По данным элементного анализа для **[Tb(L)(Acac)(Phen)] (комплекс 3)**: найдено, %: С – 53,62; Н – 6,19; N – 5,76; для C₃₃H₄₄N₃TbO₆: вычислено, %: С – 53,73; Н – 6,01; N – 5,70.

По ТГА установлено, что все синтезированные комплексы устойчивы до 100–110 °С, далее картина разложения достаточно однотипна: до 200 °С происходит потеря массы без заметного эффекта по кривой ДТА, далее в интервале температур от 200 °С до 240–250 °С с максимумом слабого экзоэффекта при 230 °С происходит декарбоксилирование остатка N-додецилиминодиуксусной кислоты; далее идёт разложение комплекса с максимумами экзоэффектов при 450 и 470 °С. Окончательная потеря массы комплексов наступает при 780–800 °С.

Способ координации органических лигандов определён по данным инфракрасной спектроскопии (табл. 1):

Таблица 1.

Данные ИК спектроскопии ($\bar{\nu}$ max, см⁻¹) гетеролигандных комплексов с N-додецилиминодиуксусной кислотой, ацетилацетоном и 1,10-фенантролином

Соединение	H ₂ L	[Sm(L)(Acac)(Phen)] (комплекс 1)	[Eu(L)(Acac)(Phen)] (комплекс 2)	[Tb(L)(Acac)(Phen)] (комплекс 3)
$\nu(\text{C-N})$	1340	1325	1330	1305
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	–	1590	1600	1605
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	–	1305	1295	1310
$\Delta\nu$	–	285	305	295
Полосы поглощения дополнительных хелатообразующих лигандов				
$\nu(\text{C=O})$	1710	1695 (Acac ⁻)	1685 (Acac ⁻)	1680 (Acac ⁻)
$\nu(\text{C-O})$	1155	1105 (Acac ⁻)	1050 (Acac ⁻)	1105 (Acac ⁻)
$\nu(\text{C}_{\text{ар}}-\text{N})$	1420	1425 (Phen)	1430 (Phen)	1420 (Phen)

На основании полученных данных синтезированным комплексам можно приписать следующее строение (рис. 1):

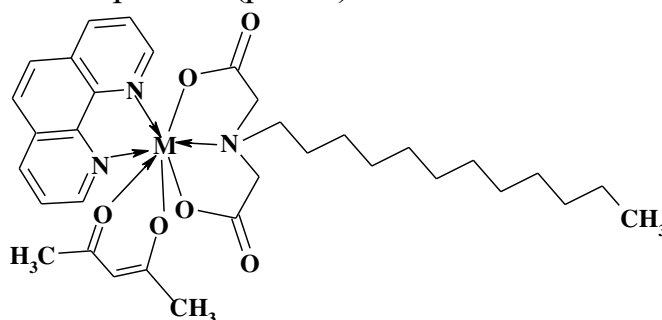
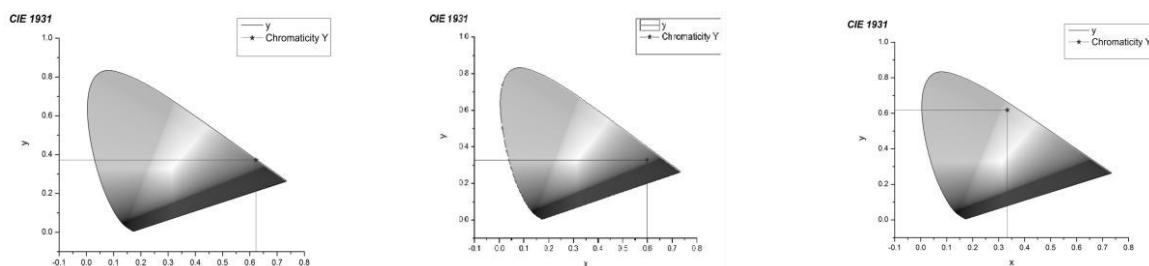


Рис. 1. Строение комплексов **[M(L)(Acac)(Phen)]** (M = Sm, Eu, Tb).

Спектры возбуждения и люминесценции синтезированных комплексов зарегистрированы с использованием спектрофлуориметра «Fluoromax-4» (HORIBA Scientific) с Хе-лампой.

На рис. 2 (а, б, в) приведены цветовые диаграммы, отражающие положение координат точки максимума люминесценции твёрдых образцов синтезированных комплексов.



а) $[\text{Sm}(\text{L})(\text{Acac})(\text{Phen})]$ (1): $x = 0,62; y = 0,38$. б) $[\text{Eu}(\text{L})(\text{Acac})(\text{Phen})]$ (2): $x = 0,60; y = 0,34$. в) $[\text{Tb}(\text{L})(\text{Acac})(\text{Phen})]$ (3): $x = 0,33; y = 0,62$.

Рис. 2. Цветовые диаграммы люминесценции твёрдых образцов комплексов.

В спектре люминесценции комплекса $[\text{Sm}(\text{L})(\text{Acac})(\text{Phen})]$ (1) наиболее интенсивные полосы наблюдаются при 560, 600, 650 и 710 нм; максимум на диаграмме цветности отвечает оранжевой области спектра; квантовый выход люминесценции составляет 1,8%.

В спектре люминесценции комплекса $[\text{Eu}(\text{L})(\text{Acac})(\text{Phen})]$ (2) наиболее интенсивные полосы реализуются при 590, 612, 688 и 700 нм; максимум на диаграмме цветности отвечает красно-оранжевой области спектра; квантовый выход люминесценции составляет 9,7%.

В спектре люминесценции комплекса $[\text{Tb}(\text{L})(\text{Acac})(\text{Phen})]$ (3) наиболее интенсивные полосы при 448, 545, 583 и 620 нм; максимум на диаграмме цветности отвечает зеленой области спектра; квантовый выход люминесценции составляет 20,8%.

В ряду Sm–Eu–Tb для комплексов с одготипными лигандами наблюдается увеличение квантового выхода люминесценции.

Литература

1. Головина А. П. Собственная люминесценция неорганических ионов и её аналитическое использование. Определение малых концентраций элементов / А. П. Головина, В. К. Рунов, С. К. Савдокасова [и др.]. – Москва : Наука, 1986. – С. 205–225.
2. Топилова З. М. Связь между составом, устойчивостью и спектральными свойствами комплексов 4f-элементов и их использование в люминесцентном анализе / З. М. Топилова, С. Б. Мешкова, Д. В. Большой [и др.]. // *Журнал неорганической химии*. – 2011. – Т. 42, № 1. – С. 99–105.
3. Каткова М. А. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов / М. А. Каткова, А. Г. Витухновский, М. Н. Бочкарёв // *Успехи химии*. – 2005. – Т. 74, № 12. – С. 1193–1215.

СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ(III) И ТЕРБИЯ(III) С САЛИЦИЛИДЕНГИДРАЗОНАМИ ПРОИЗВОДНЫХ (БЕНЗИМИДАЗОЛ-1-ИЛ)ЭТАНОВОЙ КИСЛОТЫ И ПРОИЗВОДНЫХ (БЕНЗИМИДАЗОЛ-2-ИЛ)ЭТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Е. А. Сарнит, М. Ю. Баевский, Е. О. Швецова, Е. Д. Мельникова

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Крымский федеральный
университет имени В. И. Вернадского», Институт биохимических технологий,
экологии и фармации 295007, пр. Вернадского, 4,
г. Симферополь, Республика Крым, Российская Федерация
e-mail: easarnit@mail.ru

Производные бензимидазола вследствие структурной близости к пуринам обладают широким спектром биологической активности; бензимидазол образован сопряженными кольцами бензола и имидазола, поэтому система его колец выступает как подходящая матрица для синтеза различных производных [1]. Проведение реакции алкилирования по месту группировок NH- или CH- (положения 1 и 2 имидазольного кольца соответственно) позволяет вводить различные заместители, что увеличивает денатность этих соединений как потенциальных лигандов и возможность их координации в различных таутомерных формах [2]. При всем многообразии гидразонов и азометинов на основе карбоновых кислот в литературе практически отсутствуют данные о методах синтеза представителей данных классов соединений, содержащих в своем составе фрагмент бензимидазола [3].

В работе приведены методики синтеза салицилиденгидразонов (2-метилбензимидазол-1-ил)этановой кислоты и (бензимидазол-2-ил)этановой кислоты, которые выступили в качестве пролигандов для синтеза координационных соединений европия(III) и тербия(III). Элементный анализ соединений выполнен на CHN-анализаторе «Euro EA Elemental Analyser»; инфракрасные спектры поглощения записаны на ИК-Фурье спектрометре «Perkin Elmer»; термогравиметрические исследования выполнены на анализаторе «STA-6000» (кафедра общей химии Института биохимических технологий, экологии и фармации КФУ, г. Симферополь).

Синтез ацилгидразонов осуществлен взаимодействием в среде водного этанола соответствующего гидразида с 10%-ным избытком салицилового альдегида при стехиометрии 1 : 1, в качестве катализатора использована ледяная уксусная кислота (рис. 1, 2).

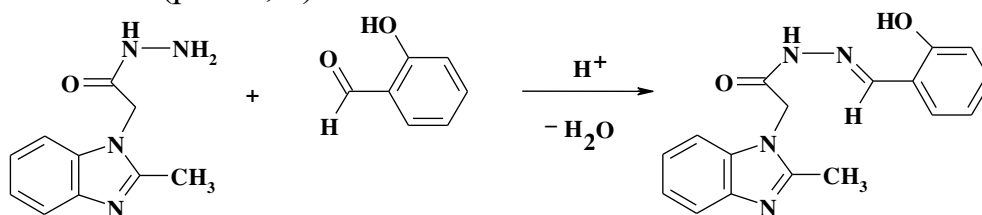


Рис. 1. Схема синтеза салицилиденгидразона (2-метилбензимидазол-1-ил)этановой кислоты – (2-метил-1*H*-бензимидазол-1-ил)-*N'*-[(2-гидроксифенил)метилен]ацетогидразид (H_2L^1).

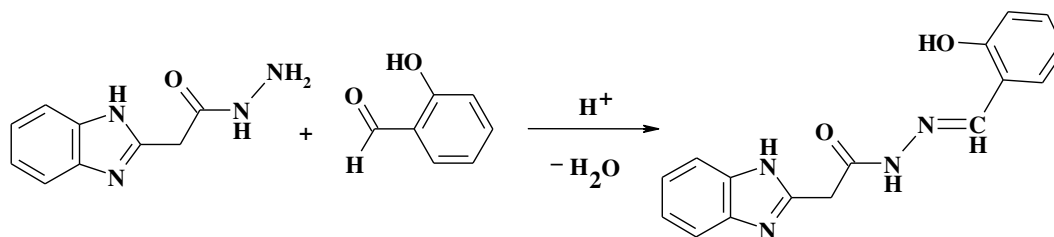


Рис. 2. Схема синтеза салицилиденгидразона (бензимидазол-2-ил)этановой кислоты – (1*H*-бензимидазол-2-ил)-*N'*-[(2-гидроксифенил)метилен]ацетогидразид (H_2L^2).

Салицилиденгидразон (2-метилбензимидазол-1-ил)этановой кислоты представляет собой кристаллическое вещество бежевого цвета, выход 92%. По данным элементного анализа H_4L^1 : найдено, %: С – 66,14; Н – 5,08; N – 18,02; для $C_{17}H_{16}N_4O_2$ вычислено, %: С – 66,23; Н – 5,19; N – 18,18.

Салицилиденгидразон (бензимидазол-2-ил)этановой кислоты – кристаллическое вещество белого цвета, выход продукта составляет 88%. По данным элементного анализа H_4L^2 : найдено, %: С – 65,15; Н – 4,64; N – 18,95; для $C_{16}H_{14}N_4O_2$ вычислено, %: С – 65,24; Н – 4,79; N – 19,02.

Комплексы европия(III) и тербия(III) синтезированы по следующей методике: к суспензии соответствующего салицилиденгидразона в водном этаноле добавлен спиртовой раствор гексагидрата нитрата f-элемента в соотношении металл : лиганд = 1 : 3 (5%-ный избыток соли металла), реакция проходила гомогенно, по истечении суток выделялся осадок, который отфильтровывали и сушили на воздухе, комплексы представляют собой мелкокристаллические вещества желтого цвета (комплексы европия(III)) и вещества белого цвета (комплексы тербия(III)) нерастворимые в воде, этаноле и хлороформе.

Соединения европия(III) и тербия(III) обладают узкополосной люминесценцией в видимой области спектра, но для твёрдых образцов синтезированных комплексов при возбуждении люминесценции при 395 и 465 нм спектр зафиксировать не удалось, что обусловлено наличием в составе комплексов кристаллизационных молекул воды [4].

По данным элементного анализа установлено, что синтезированные комплексы отвечают соотношению металл : ацилгидразон = 1 : 3, сольватный состав комплексов установлен по данным термогравиметрического анализа.

Способ координации салицилиденгидразонов, использованных в качестве лигандов, определен по данным ИК спектроскопии (табл. 1).

Таблица 1. Основные полосы поглощения ($\bar{\nu}_{max}$, cm^{-1}) в инфракрасных спектрах салицилиденгидразонов и комплексах европия(III) и тербия(III) на их основе

Соединение	$\nu(O-H) + \nu(N-H)$	«Амид-I»	«Амид-II»	$\nu(C-O_{\text{фенокс.}})$
H_2L^1	3174; 3055	1678	1612	1283
$[Eu(HL^1)_3] \cdot H_2O$ (1)	3197 (ш.)	1657	1608	1295
$[Tb(HL^1)_3] \cdot 2H_2O$ (2)	3150 (ш.)	1680	1608	1292

Соединение	$\nu(\text{O-H}) + \nu(\text{N-H})$	«Амид-I»	«Амид-II»	$\nu(\text{C-O}_{\text{фенокс.}})$
H_2L^2	3182; 3102	1682	1609	1293
$[\text{Eu}(\text{HL}^2)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3)	3190 (ш.)	1644	1610	1291
$[\text{Tb}(\text{HL}^2)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (4)	3105 (ш.)	1651	1608	1295

На рис. 3 приведено строение координационного узла синтезированных комплексов. Координация салицилиденгидразонов осуществляется в амидной (гидразонной) форме через атом кислорода и атом азота гидразонного фрагмента с образованием пятичленного хелатного цикла, а также феноксидный атом кислорода карбонильного фрагмента с образованием шестичленного хелатного цикла (табл. 1); атомы азота бензимидазольного фрагмента в координации не участвуют из-за пространственного удаления от узла координации.

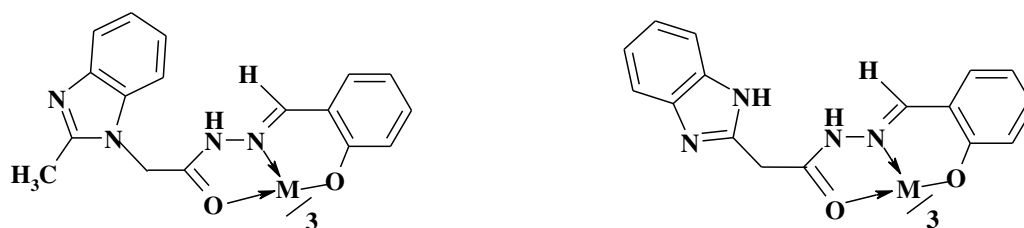


Рис. 3. Строение координационного узла синтезированных комплексов ($\text{M} = \text{Tb}, \text{Eu}$).

Литература

1. Вартамян Р. С. Синтез основных лекарственных средств / Р. С. Вартамян. – Москва: Медицинское Информационное Агентство (МИА), 2005. – 845 с.
2. Джоул Дж. Химия гетероциклических соединений / Дж. Джоул, К. Миллс К.; Пер с англ. Ф. В. Зайцева, А. В. Карчава. – Москва: Мир, 2004. – С. 625–630.
3. Парпиев Н. А. Ацилгидразоны и их комплексы с переходными металлами / Н. А. Парпиев, В. Г. Юсупов, С. И. Якимович [и др.]. – Ташкент: ФАН, 1988. – 164 с.
4. Головина А. П. Собственная люминесценция неорганических ионов и её аналитическое использование. Определение малых концентраций элементов / А. П. Головина, В. К. Рунов, С. К. Савдокасова [и др.]. – Москва: Наука, 1986. – С. 205–225.

ПРОФИЛЬНАЯ ШКОЛА ПО ХИМИИ «ШКОЛА ЮНОГО ХИМИКА»: СТРУКТУРА И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Е. А. Сарнит, В. Н. Цикалова, Е. Е. Нетреба, В. В. Цикалов

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», Институт биохимических технологий, экологии и фармации 295007, пр. Вернадского, 4, г. Симферополь, Республика Крым, Российская Федерация
e-mail: easarnit@mail.ru

Работа профильной школы по предмету «химия» как вид довузовской и профориентационной работы со школьниками позволяет реализовать практико-ориентированную направленность и системно-деятельностный подход общего среднего образования согласно «Федеральному закону об образовании в Российской Федерации» № 273–ФЗ (29.12.2012) и «Федеральному государственному образовательному стандарту основного общего образования» № 287–ФГОС (31.05.2022) [1, 2]. Обучение в профильной школе обеспечивает получение школьниками знаний и компетенций, необходимых как для жизни в современном обществе, так и для успешного обучения на следующем уровне образования. Работа профильной школы «Школа юного химика» организована на кафедре общей химии Института биохимических технологий, экологии и фармации Крымского федерального университета с 2014 г. (ИБТЭФ КФУ, до 2021 г. на факультете биологии и химии Таврической академии КФУ). Основная цель работы «Школы юного химика» – помощь учащимся в формировании устойчивого интереса к дисциплинам естественно-научного профиля, задачи обучения: овладение междисциплинарными понятиями и выявление межпредметных связей между следующими дисциплинами: химия ↔ биология, химия ↔ физика, химия ↔ математика, химия ↔ география (минералогия, почвоведение), химия ↔ экология.

Во время пандемии коронавирусной инфекции «COVID-19» вследствие карантинных мероприятий в течение 2020 года и 2021 года лабораторные занятия в профильной школе на базе КФУ не проводились. Преподаватели ВУЗа принимали активное участие в руководстве и организации защиты проектных и исследовательских работ школьников-учащихся Малой академии наук секций «материаловедение» и «химия»[3]. Темы для исследовательских работ соответствуют указанным профилям-направлениям: «неорганическая химия и анализ объектов окружающей среды» – некоторые соединения кобальта(II) и их свойства за пределами школьного курса химии; качественный анализ железной руды Керченского железорудного бассейна; определение тяжёлых металлов в почве; изучение фотохимического распада некоторых солей серебра(I) как основы техники фотографирования; «органическая и биоорганическая химия» – свойства и применение сложных эфиров; польза и вред пищевых добавок; исследование моющих средств для посуды с помощью биоиндикаторов; изучение химического состава и эффективности антисептических средств.

Структурная организация профильной школы представлена на рис. 1.



Рис. 1. Структура профильной школы «Школа юного химика» ИБТЭФ КФУ.

Традиционно слушатели профильной школы по химии выбирают при поступлении следующие структурные подразделения КФУ: в «Таврической академии» – «Химия», «Биология», «Экология и природопользование», «География»; в «Медицинской академии» – «Фармация», «Стоматология», «Педиатрия», «Лечебное дело»; в «Академии строительства и архитектуры» – «Природообустройство и водопользование»; в «Агротехнологической академии» – «Продукты питания из растительного сырья», «Продукты питания животного происхождения», «Агрономия», «Лесное дело», «Ветеринария»; а также другие ВУЗы РФ, в которых представлены специальности естественно-научного и медицинского профилей.

С учетом статистических данных по итогам работы профильной школы по химии за период с 2014 г. по 2021 г. выделены наиболее привлекательные для абитуриентов направления подготовки (рис. 2):

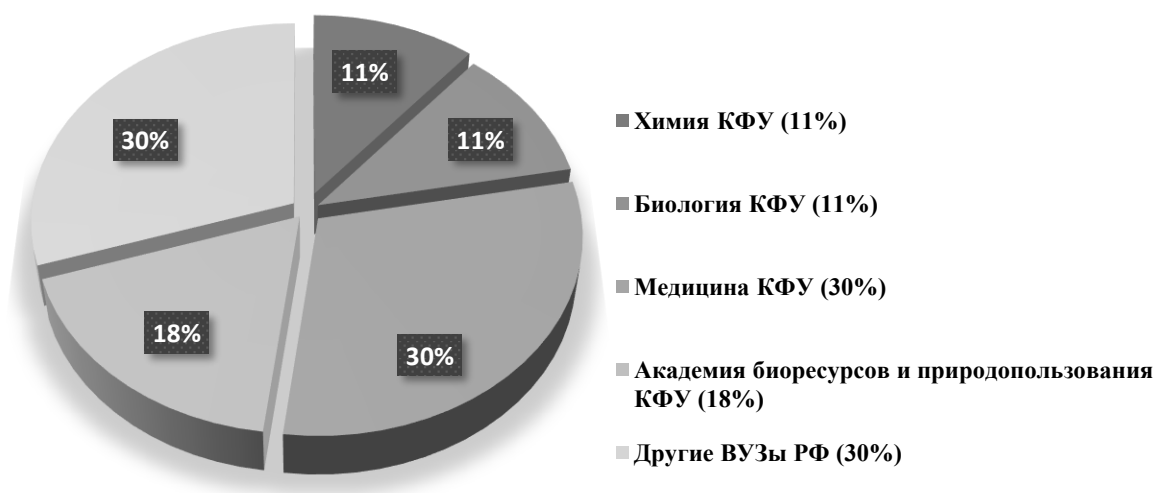


Рис. 2. Диаграмма процентного соотношения направлений подготовки, выбираемых слушателями профильной школы «Школа юного химика» для поступления в ВУЗы за период с 2014 года по 2021 год.

Профильная школа «Школа юного химика» как форма довузовского обучения оказывает помощь школьникам в формировании устойчивого интереса к предметам естественно-научного профиля; способствует повышению интереса школьников к таким предметам, как химия и биология, помогает в выборе будущей профессии, а также способствует популяризации университета и его структурных подразделений для продолжения образования.

По итогам работы профильной школы за период с 2014 года по 2021 год очевидна тенденция увеличения числа школьников, выбирающих при поступлении в ВУЗ специальности естественно-научного и медицинского профилей Крымского федерального университета, что подтверждает актуальность и необходимость работы подобной профильной школы в рамках профориентационной работы кафедры и ВУЗа.

Литература

1. Российская Федерация. Законы. Федеральный закон от 29 декабря 2012 г. № 273–ФЗ «Об образовании в Российской Федерации». – URL: <https://base.garant.ru> (дата обращения 26.08.2022). – Текст : электронный.
2. Федеральный государственный образовательный стандарт среднего общего образования (приказ Министерства образования и науки РФ от 31 мая 2022 г., № 287). URL: <https://www.garant.ru> (дата обращения 26.08.2022). – Текст : электронный.
3. Роготнева, А. В. Организация проектной деятельности в школе в свете требований ФГОС. Методическое пособие. / А. В. Роготнева, С. М. Никульшин, Л. Н. Тарасова. – Москва : Гуманитарный издательский центр ВЛАДОС, 2018. – 120 с.

НОВЫЕ ХЕМОСЕНСОРЫ НА ИОНЫ РТУТИ НА ОСНОВЕ 2-АМИНО-4,6-ДИАРИЛНИКОТИНОНИТРИЛОВ

И.И. Свинцова, А.Ю. Алексеева, И.Н. Бардасов

ФГБОУ ВО «ЧГУ им. И. Н. Ульянова», г. Чебоксары,
e-mail: ilona.zaytseva@inbox.ru

Флуоресцентные хемосенсоры играют ключевое значение в различных областях, включая химию окружающей среды, аналитическую химию и биомедицинские науки. Они обеспечивают точное, оперативное и недорогое обнаружение токсичных ионов тяжелых металлов, анионов и ферментов с высокой селективностью и чувствительностью [1]. Синтезы новых реагентов для обнаружения определенных ионов имеют большое значение для исследований в области аналитической и неорганической химии. В данной работе представлены соединения на основе 2-амино-4,6-диарилникотинитрилов, для флуорометрического определения катионов ртути (II).

Синтез производных 2-амино-4,6-диарилникотинитрила основан на вовлечении производных халкона **1**, полученных по реакции Кляйзена-Шмидта, в реакцию с малонитрилом и ацетатом аммония по известной методике [2].

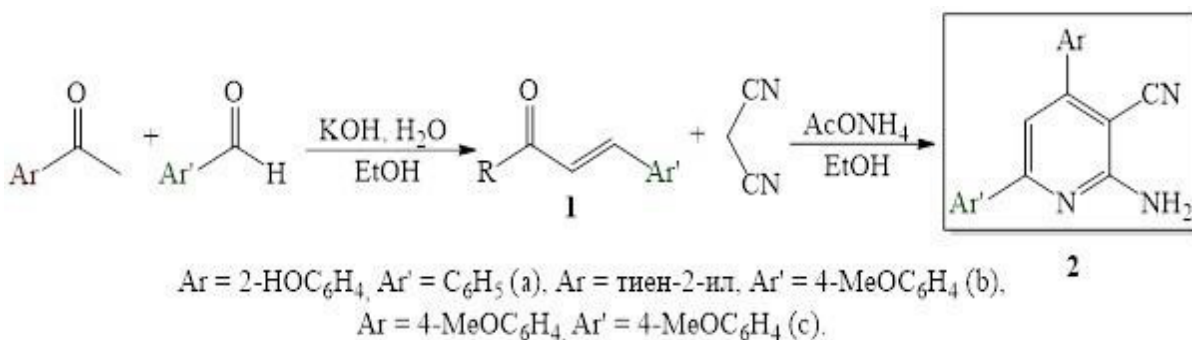


Рисунок 1. Синтез соединений **2**

Соединения **2** представляют собой кристаллические соединения желтого цвета, хорошо растворимы в органических растворителях, обладают интенсивной флуоресценцией в области 424-444 нм. Исследование сенсорных свойств соединений **2** в водной среде показало, что в присутствии ионов ртути (II) происходит значительное тушение флуоресценции без изменения положения максимума. Интенсивность флуоресценции соединений **2a** и **2b** при добавлении ионов ртути (II) снижалось в 2,5 и 3,5 раза соответственно (рис. 1).

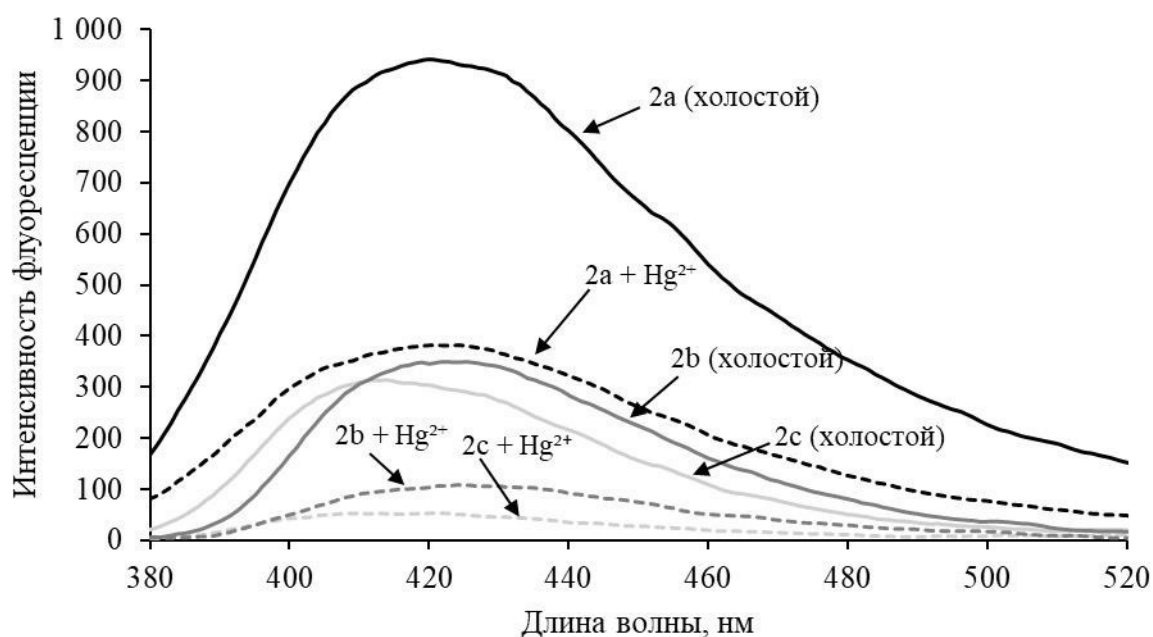


Рисунок 2. – Спектры испускания соединений **2a**-спри добавлении ионов ртути (II).

Изначально нами было предположено, что сенсорные свойства соединений **2a,b** связаны с наличием 2-гидроксифенильного и тиен-2-ильного заместителей в качестве рецепторных. Поэтому нами было дополнительно синтезировано и изучено соединение **2c**, которое как оказалось также обладает сенсорными свойствами на ионы ртути (II), а интенсивность флуоресценции снизилась в 6 раз. Таким образом, наличие 2-гидроксифенильного и тиен-2-ильного заместителей в соединениях **2a,b** не являются ключевыми для наличия сенсорных свойств соединений **2** на ионы ртути (II) и в связывании по видимому принимает участие аминогруппа.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-01025, <https://rscf.ru/project/22-23-01025/>

Литература:

1. Mansha, Asim. Review of recent advancements in fluorescent chemosensor for ion detection via coumarin derivatives / Mansha, Asim, Asad, Syeda Anam, Asim, Sadia, Bibi, Shamsa, Rehman, Shafiq-Ur, Shahzad, Alina // Chemical Papers. – 2022. - vol. 7. - p. 3303 – 3349
2. Wang, S. Promoted Ring-Opening/Cyclization Reactions of Multi-substituted Donor-Acceptor Cyclopropanes with Thiourea: Access to 2-Amino-4,6-diarylnicotinonitrile Derivatives / Wang, S., Xie, Z., Li, M., & Wang, C. // ChemistrySelect. – 2020. – vol. 5(20). – p. 6011–6015

ПРОФОРИЕНТАЦИЯ ШКОЛЬНИКОВ В ОБЛАСТИ НАНОХИМИИ

Н.В. Семакина

*ФГБОУ ВО «Ижевский государственный технический университет имени
М.Т. Калашникова», г. Ижевск,
e-mail: nadezhda_semakina@mail.ru*

Для подготовки высококвалифицированных кадров – нанотехнологов [1-3] необходимо проведение профориентационной работы среди школьников – будущих абитуриентов Вузов. В Удмуртской Республике профориентация учащихся общеобразовательных учреждений в области основ нанонауки и нанотехнологий проводится с 2011-2012 учебного года [4-6]. Также организованы курсы повышения квалификации учителей по направлению нанотехнологии [7, 8].

Летом текущего года в рамках проведения республиканских профильных смен АОУ УР «Региональный образовательный центр одаренных детей» «Умные каникулы» были запланированы мероприятия по изучению основ нанохимии. Профильная смена проводилась по образовательной программе «Летняя химическая школа» на базе кампуса «Лесная страна» для учащихся 8-11 классов. Учебный план программы включал лекции, практические занятия по темам «Основы нанохимии», «Размерные эффекты в нанохимии» (рис. 1), а также мастер-класс по теме «Углеродные наноматериалы».

Цель образовательной программы:

- Дать учащимся возможность ознакомиться с новым направлением науки – нанохимией, оценить свои склонности и интересы к данной области науки;
- Помочь в выборе будущего профиля обучения для реализации своих интеллектуальных и творческих способностей.

Задачи программы:

- сформировать понятия «нанохимия», «наносистемы», «нанокластеры», «наночастицы», «наноструктуры», «наноматериалы», «квантово-размерный эффект», «нанотехнология».
- обосновать фундаментальные принципы, лежащие в основе нанохимии;
- познакомить учащихся с основными методами получения и исследования наносистем;
- показать междисциплинарный характер нанохимии, ее перспективы для реализации потребностей человечества.

Содержание образовательной программы по нанохимии приведено в таблице.

Таблица Содержание образовательной программы

№ п/п	Раздел программы	Цель	Содержание раздела
1	2	3	4
1	Основные объекты и понятия нанохимии	Освоение основных понятий нанохимии, особенностей свойств вещества в наноструктурном состоянии	Основные понятия: Наномир, нанонаука, нанохимия, нанокластеры, наночастицы, наноструктуры, наносистемы, наноматериалы
2	Классификация наносистем	Изучение классификации наносистем	Способы классификации наносистем. Классификация по размерности: объемные трехмерные (3D) структуры – поликристаллы; плоские двумерные (2D) – нанослои, нанопленки; линейные одномерные (1D) – нанонити, нанотрубки, нанопровода; нульмерные (0D) объекты – нанокластеры, фуллерены, квантовые точки
3	Квантово-размерный эффект	Показать качественное изменение физико-химических свойств наноматериала в зависимости от размера составляющих его частиц (от количества атомов или молекул в частице вещества).	Структура наноразмерных материалов. Размерные зависимости свойств наноматериалов: - химические свойства; - физические свойства (электрические, ферромагнитные оптические свойства)
4	Углерод и его роль в наномире	Изучение новых аллотропных модификаций углерода.	Аллотропные формы углерода: алмаз, графит, карбин. Молекулярная форма (фуллерены и их производные). «Наноформы» (наноалмазы, углеродные нанотрубки, их классификация и свойства). Графен – планарная 2D-структура углерода. Получение углеродных наноструктур, свойства и применение.

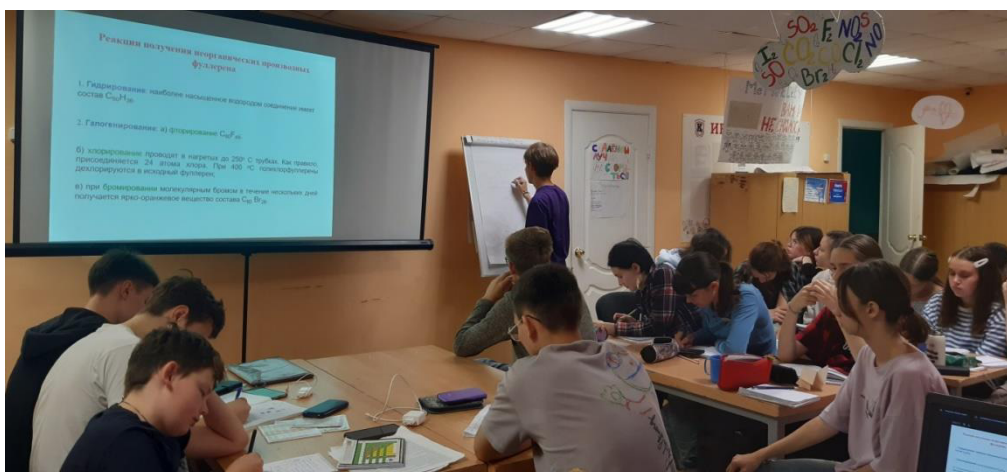


Рисунок 1 Учащиеся профильной смены на практическом занятии по нанохимии

На мастер-классе по теме «Углеродные нанотрубки» школьники приобрели навыки изготовления различных типов нанотрубок («зиг-заг», «хиральная», «кресло») путем сворачивания графитовой (графеновой) плоскости (рис. 2).



Рисунок 2 Школьники из графеновой сетки на бумаге строят и вырезают нанотрубки

Для полученных нанотрубок рассчитали их характеристики: диаметр, угол хиральности и тип электропроводности.

Проведенные мероприятия способствуют расширению и углублению знаний, полученных при изучении обязательных курсов химии и физики полной общеобразовательной школы, позволяют внедрить в образовательный процесс мотивационный фактор профессиональной ориентации школьников как основу формирования кадрового резерва для высокотехнологичных предприятий в Удмуртской Республике.

Литература

1. Семакина Н.В. Стратегия развития химического образования в ИЖГТУ имени М.Т. Калашникова // Химия – XXI век: сборник научных трудов Региональной конференции по фундаментальной и прикладной химии (Ижевск, 9-11 декабря 2019 г.), электронное научное издание / отв. за выпуск И.С. Черепанов; Удмуртский государственный университет. – Ижевск, 2019. – С. 154-155.
2. Семакина Н.В. Образовательная программа «Нанотехнологии в электрохимическом производстве» // Сборник тезисов XI ежегодной конференции Нанотехнологического общества России, Москва, 2020. – С. 157-159.

3. Семакина Н.В. Подготовка нанотехнологов в Удмуртской Республике // Сборник тезисов XII ежегодной конференции Нанотехнологического общества России, Москва, 2021.– С. 118-121.
4. Семакина Н.В. Опыт преподавания нанохимии в лицее //XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 5 т. Т. 5 : тез.докл. – Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук, 2016 г. – С. 52.
5. Semakina, N.V. Nanotechnology-oriented system of natural science education in secondary schools // *Int. J. Nanotechnol.*, 2017. Vol. 14, Nos. 7/8, pp.680-689. DOI:10.1504/IJNT.2017.083442
6. Семакина Н.В. Опыт организации междисциплинарной проектно-исследовательской деятельности школьников // Сборник тезисов VIII ежегодной конференции Нанотехнологического общества России, Москва, 31.03.2017.– С. 174-178.
7. Семакина Н.В. Повышение квалификации учителей по направлению нанотехнологии // Сборник тезисов IX ежегодной конференции Нанотехнологического общества России, Москва, 05.04.2018. – С. 116-118.
8. Семакина Н.В. Курсы повышения квалификации для учителей // XXIMенделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 6 т. Т. 4: тез.докл. СанктПетербург, 2019 г. – 436 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ ГАДОЛИНИЯ И ЕВРОПИЯ И ЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА В РЕАКЦИЯХ ФОТОДЕГРАДАЦИИ МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО

А.А. Сеницына, В.В. Горбунова

Российский государственный педагогический университет им. А.И.Герцена,

г. Санкт-Петербург

e-mail: alena.sinicyna.99@mail.ru

Интерес к получению и изучению нанокomпозитов на основе оксида титана (IV), модифицированных оксидами редкоземельных элементов обусловлен тем, что оксиды лантаноидов нашли свое применение в качестве мультимодальных контрастных агентов в ультразвуковой и магнитно-резонансной томографии, в биомедицине для маркировки клеток, флуоресцентной микроскопии, сенсорах, УФ-лазерах, а также в катализе и фотокатализе. Широкий спектр применения оксидов лантаноидов обусловлен их уникальными свойствами, такими как: химическая стойкость, кристаллографическая стабильность при высоких температурах, большая ширина запрещенной зоны, высокая фотокаталитическая активность. Известно, что наночастицы оксидов лантаноидов могут быть получены с использованием разных методов: гомогенное осаждение, термическое разложение, гидротермальный синтез, плазменный пиролиз, золь-гель синтез и другие. Одним из доступных в лабораторных условиях методом является темплатный синтез, позволяющий контролировать морфологию, размер частиц и их структуру в процессе синтеза наноматериалов [1].

Целью данной работы является исследование фотокаталитических свойств композитов состава $\text{TiO}_2|\text{Gd}_2\text{O}_3$ и $\text{TiO}_2|\text{Gd}_2\text{O}_3|\text{Eu}_2\text{O}_3$, а, также аналогичных образцов, дополнительно модифицированных частицами серебра, полученных темплатным способом.

Состав и структура полученных материалов охарактеризована методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии. Для определения удельной поверхности использовали метод Брунауэра–Эммета–Тейлора (БЭТ). Фотокаталитические свойства синтезированных наноматериалов оценивали в реакции деградации водных растворов метилового оранжевого (МО) при облучении УФ-светом. Получение композитных материалов осуществляли темплатным методом, применяя в качестве основы обеззоленные фильтры «зеленая лента» (АО Вектон). Коммерческие реактивы $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, тетра-н-бутоксид титана(IV) (97%, Sigma-Aldrich), AgNO_3 (ХЧ, АО ЛенРеактив), пропанол-2 (ХЧ, АО ЛенРеактив) и метиловый оранжевый (МО) (85 %, Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Идентификация состава кристаллогидратов нитратов гадолиния и европия, а также процесс их разложения осуществлялись на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449F3 Jupiter.

Темплатный синтез осуществляли по следующей схеме. Рассчитанные

навески нитратов гадолиния и европиявносили в раствор, содержащий 1 мл тетра-н-бутоксид титана(IV) в пропанол-2 и тщательно перемешивали в течение 30 минут. Полученным раствором пропитывали фильтры, которые затем подсушивали при температуре 50-60°C и отжигали в фарфоровых тиглях в муфельной печи WiseTherm при 750 °C в течение 20, 40 и 60 минут. Оптимальное время прокаливания составило 60 минут. Для модификации образцов частицами серебра в указанный раствор дополнительно вводили навеску нитрата серебра [2]. По результатам рентгенодифракционного метода содержание серебра во всех образцах – 1,7% (масс). Полноту удаления темплата контролировали с помощью ИК Фурье-спектроскопии, используя спектрометр IR-21 «Prestige» Shimadzu.

Для исследования фотокаталитических свойств полученных материалов использовали водные растворы модельного поллютанта МО с концентрацией $2.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Соотношение массы катализатора к объему фотолита составляло 3 и 10 мг на 10 мл. Облучение растворов производили монохроматическим светом ламп Philips TUV 4W/G4 T5 с длиной волны 254 нм (интенсивность $3.0 \cdot 10^{16}$ квант/см² · с) и Philips TJ 4W/08 F4 T5/BLB с длиной волны 365 нм (интенсивность $4.8 \cdot 10^{16}$ квант/см² · с) при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке WiseStir MSH-20A в течение 120 минут. Толщина слоя фотолита составляла – 10 мм. Перед началом экспонирования образцы выдерживали в течение 30 минут в темновых условиях в растворах МО для установления равновесия процессов адсорбции-десорбции в системе. Каталитическую активность образцов оценивали спектрофотометрически (Shimadzu UV-2550) по спаду характерного для МО максимума поглощения при 465 нм. Для этого через каждые 30 мин от фотолита отбирали аликвоты объемом 4 мл. Центрифугированием с помощью лабораторной центрифуги ОПн-8 (8000 об/мин) в течение 5 мин отделяли частицы катализатора и регистрировали спектры фотолита в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 10 мм. После чего катализатор и фотолит возвращали в систему.

На основе полученных кинетических зависимостей произведен расчет средней скорости фотодеградации МО для фотокатализаторов разного состава.

Сравнительный анализ значений средней скорости процесса фотодеградации МО позволяет сделать следующий вывод.

Эффективность фотодеградации МО определяется длиной волны актиничного света.

При внедрении в систему частиц серебра средняя скорость обесцвечивания водного раствора МО возрастает в 1,5- 5 раз.

Повышение концентрации оксида гадолиния Gd₂O₃ в образцах способствует увеличению средней скорости фотодеградации МО при длине волны облучения 254 нм и 365 нм в 2,3 и 1,3 раз, соответственно.

Введение в композиты дополнительно оксида европия Eu₂O₃ в изученных образцах приводит к снижению средней скорости обесцвечивания раствора МО в 1,2 и 1,5 раз, что обусловлено уплотнением структуры образцов и уменьшением их удельной поверхности.

Средняя скорость обесцвечивания раствора МО ($V \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹)

№	Образец	λ облучения 254 нм		λ облучения 365 нм	
		Навеска фотокатализатора, мг/10 мл			
		3	10	3	10
1	TiO ₂	1,4	2,8	1,1	1,5
2	TiO ₂ /Ag	7,1	4,2	6,2	5,3
3	TiO ₂ /Gd ₂ O ₃ (0,6 %)	1,0	2,5	1,5	1,8
4	TiO ₂ /Gd ₂ O ₃ (3 %)	2,2	3,0	1,9	2,2
5	TiO ₂ / Gd ₂ O ₃ (0,6 %)/ Ag	3,5	14	5,0	6,0
6	TiO ₂ / Gd ₂ O ₃ (3,0 %)/ Ag	8,0	12	6,5	8,5
7	TiO ₂ /Gd ₂ O ₃ /Eu ₂ O ₃ (1%)	2,1	5,1	1,0	2,0
8	TiO ₂ /Gd ₂ O ₃ /Eu ₂ O ₃ (2,5%)	1,5	6,3	1,0	4,5
9	TiO ₂ /Gd ₂ O ₃ (0,6%)/Eu ₂ O ₃ (1%)/Ag	2,3	7,6	3,4	4,9
10	TiO ₂ /Gd ₂ O ₃ (3,0%)/Eu ₂ O ₃ (1%)/Ag	3,6	6,4	3,5	8,3

Литература

1. Vakhrushev A.Y., Boitsova T. B., Gorbunova V. V., Stozharov V. M. // Inorganic Materials. – 2017. – V. 31, N. 3. – P. 171-175. – DOI: 10.1134/S0020168517020157.
2. Вахрушев А.Ю., Крайнов Д.С., Бойцова Т.Б., Горбунова В.В., Пак В.Н.//ЖПХ. – 2020. – Т.93, №2. – С.282-289. – DOI: 10.31857/S0044461820020176

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ФИПРОНИЛА В ВОДЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

Д.Н. Соболев

Федеральное бюджетное учреждение науки «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, Мытищи, Московская область; sobolevdn@fferisman.ru

Пестицидные препараты являются экотоксикантами, намеренно вносимыми в окружающую среду человеком для поддержания и повышения урожайности сельскохозяйственных угодий. Вызванная этим антропогенным фактором нагрузка приводит к неоднозначным последствиям внутри различных соседствующих экосистем, таких как возделываемые поля и расположенные в непосредственной близости от них водоемы. Для оценки необходимости проведения защитных мероприятий названных сред обитания требуется иметь надежные методы количественного контроля содержания пестицидов в различных средах. [1]

Фипронил используется для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур и вредными насекомыми – разносчиками инфекций у домашних животных, скота. Это вещество относится к инсектицидам класса финилпиразолов, имеет длительный период полураспада и отличается слабой избирательностью в действии на организмы. Совокупность этих факторов представляет высокую опасность для нецелевых видов, населяющих экосистемы. В процессе окисления и фотолиза в различных средах фипронил преимущественно окисляется до сульфона.

Настоящая работа посвящена апробации разработанного метода измерений концентраций фипронила в воде на образцах, отобранных в водоемах, расположенных вблизи сельскохозяйственных полей.

Современные методы измерения концентрации пестицидов в образцах воды основаны на использовании патронов для твердофазной экстракции (ТФЭ). Для их наполнения применяются различные типы сорбентов, что позволяет подобрать оптимальные условия для извлечения веществ различных химических классов. Дополнительным преимуществом является возможность концентрирования образца в процессе пробоподготовки. Также возможно использование классического подхода к экстракции образца органическим растворителем с дальнейшей очисткой экстракта классическими методами с применением препаративных колонок, а также с применением перераспределения в системе несмешивающихся растворителей. Для идентификации применяются хроматографические методы с различными детекторами, в том числе масс-спектрометрическими – характеризующимися высокой селективностью и специфичностью.

Предельно допустимая концентрация фипронила в воде водоемов составляет 0,0005 мг/дм³. [2] Такая величина норматива требует использования высокочувствительного метода с низким пределом определения, каким является газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием.

Необходимость контроля производных фипронила, таких, как фипронил-сульфон, в объектах окружающей среды определяется их способностью к накоплению и стабильностью в исследуемых объектах. Вместе с тем показано, что количественное содержание продуктов деградации фипронила в воде значительно ниже уровней самого фипронила. [3]

В процессе пробоподготовки исследуемые образцы воды объемом 100 см³ наносили на концентрирующие патроны, содержащие сорбент с привитыми монофункциональными полярными группами C18(Sep-PacC18) со скоростью 1-2 см³, затем патроны промывали 10 см³ дистиллированной воды и высушивали под вакуумом. Аналит с патронов элюировали смесью гексан-изпропанол (3:1, по объему) – тремя порциями по 1 см³, после чего упаривали полученный экстракт на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С почти досуха. Оставшийся растворитель отдували потоком теплого воздуха, остаток растворяли в ацетоне. Идентификацию и количественное определение выполняли с использованием газового хроматографа «Agilent 7890В», с масс-селективным детектором «Agilent5977А» (ионизация электронным ударом).

Проведенный анализ более 70-ти образцов воды, отобранных в различных почвенно-климатических зонах, показал, что содержание остаточных количеств фипронила и фипронил-сульфона не обнаружено (менее 0,00005 мг/дм³).

Для подтверждения достоверности результатов исследований предварительно были проанализированы образцы с внесением в четырех точках по диапазону определяемых концентраций на уровне нижнего предела определения, 2-х, 5-ти и 10-ти пределов количественного определения. Полученные результаты удовлетворяют требованиям к валидации метода: полнота извлечения 83,39 – 107,72 % (средняя – 97,58 %), среднее квадратичное отклонение 5,44 %.[4]

На основании проведенных исследований, обобщения и статистической обработки результатов, сформированы Методические указания по измерению концентраций фипронила в воде методом капиллярной газожидкостной хроматографии, утвержденные в установленном порядке по разделу «4.1. Методы контроля. Химические факторы» и внесены в федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений под номером ФР.1.31.2021.39769. Созданный метод соответствует международным требованиям к аналитическому контролю уровней остаточных количеств пестицидов.

Литература

1. Семенов В.В. Химическое загрязнение поверхностных водоемов России : монография / Семенов В.В., Перевозников М.А., Ивахнюк С.Г. под редакцией В.В. Семенова. — СПб. : Нестор-История, 2014. — 256 с. – ISBN 978-5-4469-0227-9. – Текст: непосредственный.
2. Санитарные правила и нормы Сан ПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания» – Текст: непосредственный.

3. Amrith S. Gunasekara, Tresca Truong, Kean S. Goh, Frank Spurlock and Ronald S. Tjeerdema Environmental fate and toxicology of fipronil // J. Pestic. Sci., 32(3), 189–199 (2007) doi: 10.1584/jpestics.R07-02.–Текст: непосредственный.
4. SANTE 11312/2021 Analytical Quality Control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed.–Текст: непосредственный.

УТИЛИЗАЦИЯ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СОРБЕНТОВ И ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ МЕБЕЛЬНЫХ ПРОИЗВОДСТВ В АЭРОДРОМНОМ СТРОИТЕЛЬСТВЕ

О.Ю. Стрельникова, В.Д. Бухарцев

ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», г. Воронеж, oustrelnikova@mail.ru

Аэродромное покрытие – искусственно создаваемое покрытие на взлетно-посадочных полосах, рулежных дорожках, местах стоянок, перронах и предангарных площадках аэродромов.

Поверхность аэродромного покрытия должна обеспечивать безопасность движения самолетов с требуемыми скоростями, а также естественный сток поверхностных вод. Аэродромные покрытия, сохраняя прочность и ровность, должны без разрушения воспринимать нагрузки от самолетов, внутренние напряжения от колебания температур, тепловые и механические воздействия струй газов газотурбинных двигателей, а также усилия, возникающие в связи с неравномерными изменениями объема подстилающего грунта при образовании вспучин, усадке и набухании. Кроме того, покрытия должны быть беспыльными, водонепроницаемыми, устойчивыми против пролитого топлива и масел, должны допускать возможность механизации работ при строительстве, ремонте, реконструкции и эксплуатации.

По характеру работы под нагрузкой аэродромные покрытия делят на жесткие и нежесткие. Жесткие покрытия устраиваются на аэродромах высших классов. Они, характеризуются способностью работать на изгиб и преобладанием упругих деформаций над остаточными, распределяют самолетную нагрузку на большую площадь естественного грунта основания. Ввиду преобладания упругих деформаций над остаточными жесткие покрытия меньше, чем другие чувствительны к повторным нагрузкам. К жестким покрытиям относятся бетонные, железобетонные и асфальтобетонные на бетонном основании[1].

Основными материалами для строительства жестких покрытий являются бетон и арматурная сталь. Бетон составляет основу жестких покрытий и от его свойства в значительной степени зависят свойства и качества жестких покрытий. Бетон готовится из тщательно подобранной и дозированной смеси цемента, щебня, песка и воды. Толщину бетонного покрытия получают по расчету на прочность. При большой расчетной толщине бетонное покрытие устраивают двухслойным или переходят на железобетонные покрытия.

В связи с реконструкцией и ремонтом аэродромных покрытий в последние годы актуальной проблемой является разработка и внедрение новых материалов и технологий, обеспечивающих восстановление и увеличение несущей способности аэродромных покрытий посредством создания слоев усиления, а также продление срока их службы.

Известно о широком использовании в России и в мире алюмосиликатов в качестве добавок к цементным растворам для улучшения технологических и

экономических характеристик цемента (повышение прочности, пластичности, удобоукладываемости, экономия вяжущего) [2].

Цель данной работы – разработка рецептуры новых композиционных строительных материалов на основе природных минералов с монтмориллонитовой и клиноптилолитовой структурными составляющими и полимерных отходов для применения, в том числе, в аэродромном строительстве.

Для достижения поставленной цели были исследованы адсорбционно-структурные характеристики природных и модифицированных алюмосиликатов. Изучены свойства жидких полимерных отходов карбамид-формальдегидных смол (КФС) мебельных производств. Разработаны рецептуры и технология изготовления минерал- и полимернаполненных материалов, оценены их технологические свойства.

В работе использовали:

- 1) Клиноптилолит K_{95} : 95% - клиноптилолит, 5% - гидрослюда.
- 2) Монтмориллонит M_{95} : 95% - монтмориллонит, 5% - гидрослюда.
- 3) Минерал, содержащий две фазовые составляющие $M_{45}K_{20}$: 45% - монтмориллонит, 20% - клиноптилолит, 10% - гетит, 15% - гидрослюда, 10% - кальцит.

Важным свойством рассматриваемых пород является возможность улучшения их свойств путем применения различных методов активации и модифицирования: термического и химического. Это дает возможность создавать новые материалы с заданными технологическими свойствами применительно к решению конкретных задач. Наиболее распространенным методом модифицирования является обработка природных алюмосиликатов минеральными кислотами.

В современных условиях безопасное ведение промышленного производства предусматривает разработку и внедрение технологий с максимально замкнутым циклом потока вещества, обезвреживание токсичных компонентов и их утилизацию при условии экономической целесообразности проводимых мероприятий.

На мебельных предприятиях при работе с клеевыми карбамид-формальдегидными композициями, образуются сточные воды, в которых находится формальдегид различной концентрации. В настоящее время известно несколько способов очистки сточных вод от формальдегида: биологическая очистка, химическое разложение, термическое сжигание, адсорбционная очистка. Адсорбционный способ является одним из самых распространенных для защиты окружающей среды от токсичных веществ. Актуальной природоохранной задачей является исследование адсорбции формальдегида доступными природными алюмосиликатными минералами или их модифицированными образцами.

В данной работе проводились исследования адсорбционно-структурных характеристик природных и модифицированных 20 % серной кислотой сорбентов. При использовании природных алюмосиликатов адсорбция формальдегида из водного раствора максимальна для образца с 95%

клиноптилолита, наименьшая – с 95% монтмориллонита. Показано, что кислотная активация приводит к увеличению удельной поверхности, изменению морфологии поверхности сорбентов и увеличению сорбционной емкости по формальдегиду. Наибольшее влияние кислотная обработка оказывает на образец с 95% монтмориллонита. Значение сорбционной емкости по формальдегиду на кислотномодифицированных сорбентах выше, чем на природных образцах: максимальная адсорбция формальдегида возрастает для образцов K_{95} и $M_{45}K_{20}$ в 2 раза, для M_{95} – в 7 раз.

Отработанные сорбенты могут быть утилизированы в штукатурных и цементных растворах, теплоизоляционных строительных материалах [3,4].

Было показано, что природные и кислотноактивированные алюмосиликаты после применения в качестве адсорбента формальдегида в стоках, содержащих карбамидоформальдегидные отходы, могут быть эффективно использованы в качестве добавки в цементные растворы. Введение отработанных кислотномодифицированных сорбентов в бетонные растворы повышает их прочность при сжатии на 25 - 100%.

Предлагается также совместное использование отработанных алюмосиликатов с отходами карбамидоформальдегидных смол в виде олигомеров в сточной воде для получения композиционных материалов. В лабораторных условиях подобрана рецептура полимероцементной композиции, включающая отход КФС – до 10%, алюмосиликатный сорбент – до 10%. Композиция характеризуется отсутствием хрупкости и пор после отверждения. По сравнению с контрольным образцом бетона (без добавок) прочностные свойства улучшаются на 30-40%.

Литература

1. Изыскания и проектирование аэродромов: учеб. пособие для вузов / Г. И. Глушков и др.; под ред. Г. И. Глушкова. – М.: Транспорт, 1992. – 463 с.
2. Вагнер Г.Г. Физико-химия процессов активации цементных дисперсий / Г.Г. Вагнер. – Киев: Наукова думка, 1980. – 198 с.
3. Бельчинская Л.И. Природозащитные технологии обезвреживания и утилизации отходов мебельных производств / Л.И. Бельчинская. – Воронеж: Воронеж. гос. лесотехн. акад., 2002. – 210 с.
4. Ткачева О.А. Разработка клеевой композиции с пониженным содержанием свободного формальдегида для склеивания и облицовывания древесины, обезвреживание и утилизация сточных вод: дисс. канд. техн. наук. Воронеж, 2000. – 153 с.

СОРБЦИЯ ИОНОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ ДИТИООКСАМИДИРОВАННЫМ ПОЛИСИЛСЕСКВИОКСАНОМ

Х.И. Стрельцова, А.С. Холмогорова, И.С. Пузырев*

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.

Ельцина, г. Екатеринбург

*Институт органического синтеза УрО РАН, г. Екатеринбург**

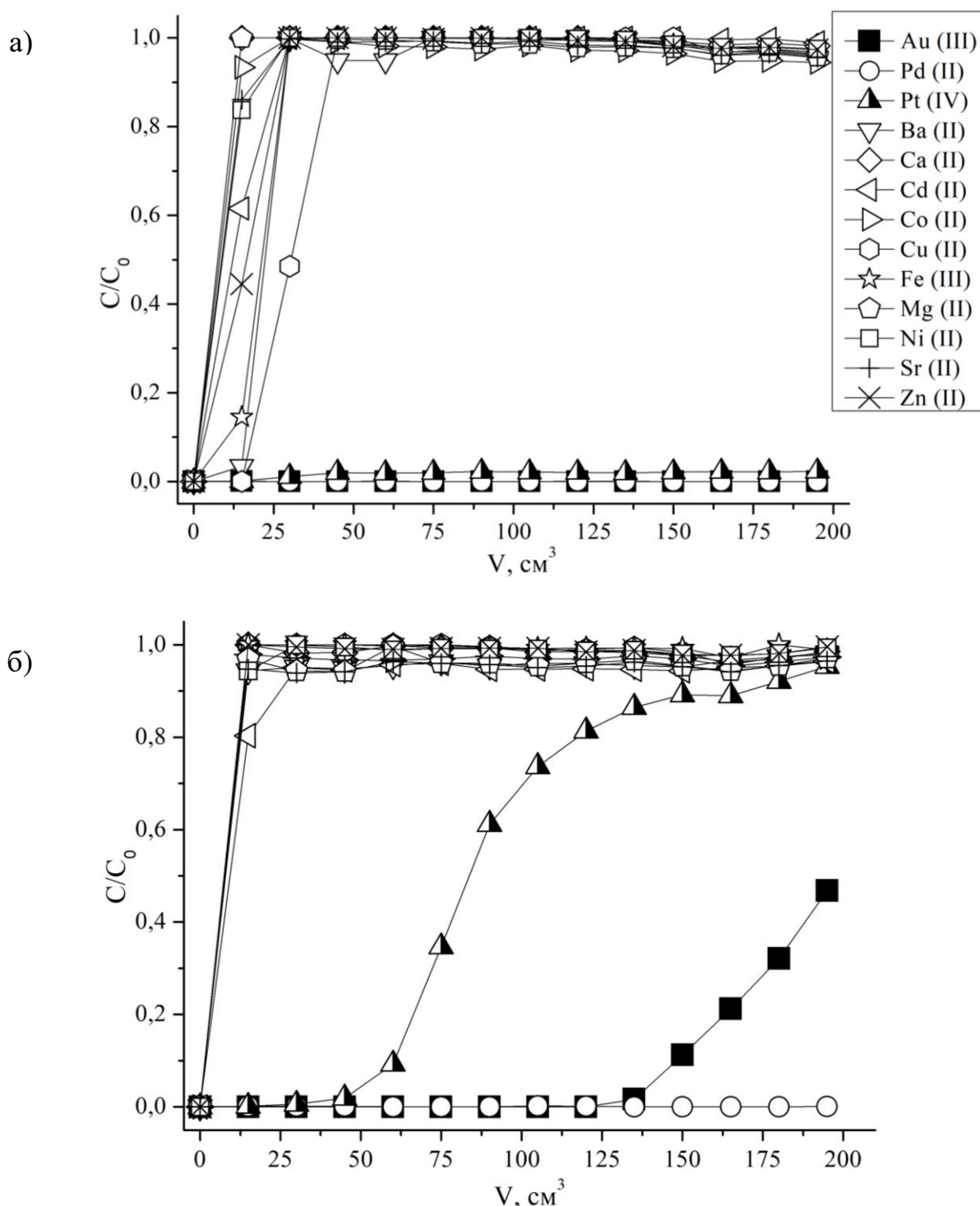
streltsova.khristina@yandex.ru

В настоящее время использование полимерных материалов для сорбционного разделения и концентрирования растворов ионов благородных металлов является одним из наиболее перспективных направлений исследований. Особенно хорошо себя зарекомендовали сорбенты с матрицей на основе оксида кремния, модифицированные азот- и серосодержащими функциональными группами.

Ранее нами изучена сорбция ионов металлов в статическом режиме на 3-аминопропиловом (АППС-3.48), N-(2-аминоэтил)-3-аминопропиловом (АЭАППС-2.80) и дитиооксамидированном (ДТОАПС-1.12) полисилсесквиоксанах. Выявлено, что все три сорбента пригодны для селективного извлечения ионов золота (III), платины (IV) и палладия (II) по сравнению с сопутствующими ионами s- и d-элементов из солянокислых растворов в интервале pH от 1 до 5. Среди исследуемых сорбентов при использовании дитиооксамидированного полисилсесквиоксана в интервале pH от 3 до 5 наблюдается наибольшая степень извлечения платины (IV) (до 93,78 %), а золото (III) и палладий (II) сорбируются практически количественно. Однако в сильноокислых средах (pH < 1) для данного сорбента наблюдаются существенные различия в степенях извлечения ионов благородных металлов: золота (III) – 19,39 %, палладия (II) – 73,45 % и платины (IV) – менее 1 %.

В настоящей работе исследовали сорбцию ионов благородных металлов в динамическом режиме при разных значениях pH на дитиооксамидированном 3-аминопропилполисилсесквиоксанах. Для этого приготовили сорбционный раствор с концентрацией ионов каждого из металлов (палладия (II), золота (III), платины (IV), бария (II), кальция (II), кадмия (II), кобальта (II), меди (II), магния (II), никеля (II), стронция (II) и цинка (II)) 10^{-4} моль/дм³. Кислотность раствора создавали соляной кислотой и контролировали на иономере И-160МИ со стеклянным комбинированным электродом СК-10601/7. Далее на навеску ДТОАПС-1.12 массой 0,1000 г помещали ее в концентрационный патрон и пропускали сорбционный раствор со скоростью 2 см³/мин. Точную концентрацию ионов металлов до и после сорбции определяли на атомно-эмиссионном спектрометре iCAP 6500 Duo. По полученным результатам построили выходные кривые сорбции (рис. 1).

Рисунок 1 – Динамические выходные кривые сорбции ионов металлов на ДТОАПС-1.12 при рН=3 (а) и рН=0 (б). Масса навески сорбента 0,1000 г, диаметр зерна 0,100–0,125 мм, $C_0 = 10^{-4}$ моль/дм³, солянокислый раствор



Из рисунка 1а видно, что при рН=3 происходит количественное извлечение ионов благородных металлов даже при пропускании 195 cm^3 сорбционного раствора, а сопутствующие ионы практически не извлекаются на ДТОАПС-1.12. Динамическая обменная емкость до проскока (ДОО) превышает значение 0,186 ммоль/г по золоту (III), 0,195 ммоль/г по палладию (II) и 0,153 ммоль/г по платине (IV). При рН=0 (рис. 1б) наблюдаются существенные изменения в положении выходных кривых сорбции. Палладий (II) количественно

сорбируется из всех 195 см³ пропущенного раствора, ДОЕ по нему составляет не менее 0,222 ммоль/г. Высокая степень сорбции позволяет количественно отделить его от ионов благородных металлов и частично – от ионов золота (III) и платины (IV), ДОЕ по которым принимает значение 0,125 ммоль/г и 0,042 ммоль/г, соответственно. Полная обменная емкость по ионам золота (III) составляет не менее 0,185 ммоль/г, а по ионам платины (IV) – не менее 0,083 ммоль/г.

С целью улучшения разделения ионов благородных металлов в динамических условиях при рН=0 в настоящей работе исследовано влияние массы навески ДТОАПС-1.12 и скорости пропускания сорбционного раствора через патрон. Уменьшение массы навески сорбента в 2 раза, а также увеличение скорости пропускания раствора до 4 см³/мин не привели к количественному разделению ионов золота (III) и палладия (II), но нам удалось существенно понизить значение степени извлечения платины (IV).

Таким образом, ДТОАПС-1.12 при рН=3 пригоден для групповой сорбции ионов благородных металлов из многокомпонентных солянокислых растворов. При проведении сорбции при рН=0 удается отделить ионы палладия (II) и золота (III) от платины (IV) и других s- и d-металлов, а дальнейшая десорбция элюентами различных составов может привести к разделению сорбированных ионов, что показано нами ранее [1].

Литература

1. Стрельцова Х. И., Холмогорова А. С., Ефременко Ю. А. и др. Сорбционное разделение Au (III), Pd (II), Pt (IV) на модифицированных полисилсесквиоксанах // Сборник тезисов XXIII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, Новосибирск, 3-7 октября 2022 г. – Новосибирск, 2022. – С. 94.

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА С ПОЛУЧЕНИЕМ ВТОРИЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Н.Е. Суксин, М.А. Шумилова

*Удмуртский федеральный исследовательский центр уральского отделения
российской академии наук, Ижевск*

E-mail: nutrelun@mail.ru

Загрязнение окружающей (ОС) тяжёлыми металлами (ТМ) - актуальная проблема для г. Ижевска, поскольку Удмуртия является индустриально развитым регионом. К числу причин загрязнения ОС ТМ относятся отходы гальвано-химических производств, в частности отходы производства по нанесению цинковых покрытий [1]. Нанесение цинковых покрытий широко применяется в металлообрабатывающей промышленности, так как позволяет получать поверхность металлических деталей, устойчивую к коррозии. Однако примеси, образующиеся в процессе эксплуатации электролитов нанесения цинковых покрытий, приводят к снижению качества получаемых покрытий. Вследствие этого уменьшается срок эксплуатации данных электролитов, которые в дальнейшем нейтрализуются и отправляются на утилизацию [2], при этом теряется значительное количество ценных компонентов, которые можно было бы вернуть в хозяйственный оборот. Поэтому целесообразно рассмотреть возможность переработки подобного вида отходов.

Для исследования процессов утилизации использовались отходы гальванического производства, полученные путем нейтрализации гидроксидом натрия смешанных кислотнo-щелочных стоков с последующей сушкой образовавшихся осадков. Состав полученного шлама [3] приведен в таблице 1.

Табл.1 Состав отходов гальванического производства нанесения цинковых покрытий.

Компонент	Содержание, %
Цинк, в пересчете на гидроксид цинка	46,0
Железо, в пересчете на гидроксид железа (II)	34,0
Хром, в пересчете на гидроксид хрома (III)	9,4
Вода	8,4
Механические примеси	2,2

Навеску шлама растворяли в 1М серной кислоте при нагревании. По окончанию процесса значение рН составило 1-1,5. При этом растворимые соединения цинка, железа и хрома переходили в раствор, а нерастворимые примеси удаляли фильтрованием. Полученный осадок в дальнейшем может быть использован в дорожном строительстве [4]. Отделение железа проводили переводом его в Fe^{+3} с последующим осаждением. Для перевода железа в

трёхвалентное состояние в фильтрат, полученный на первой стадии, добавляли 20% суспензию хлорной извести. При этом образуется легкофильтруемая смесь гидроксида железа(III) и сульфата кальция, после проведенных операций pH в фильтрате увеличилось до 3–3,5. Полученный осадок после высушивания может быть использован для производства строительного материала на основе гипсового связующего.

Фильтрат со значением pH 3,0–3,5 после отделения осадка, смешивали с промывным фильтратом и добавляли 10% раствор гидроксида натрия. При этом происходило выпадение осадков гидроксидов хрома и цинка, которые осаждали до значений pH 8–9 в фильтрате. Полученный осадок отфильтровывали, промывали и сушили.

Для разделения цинка и хрома осадок прокаливали в муфельной печи при $t=300\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 минут. Прокаленную сухую смесь, состоящую из оксидов хрома(III) и цинка, растворяли в 5% серной кислоте, переводя в раствор цинк, фильтровали и выделяли оксид хрома(III) в виде осадка из исходной смеси. Цинк из фильтрата осаждали 5%-ным раствором карбоната натрия [5].

Полученный концентрат цинка был использован для получения ингибитора коррозии $\text{Na}_4[\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{Zn}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, синтезированного при взаимодействии оксида цинка с нитрилотрисметилефосфоновой кислотой в присутствии избытка гидроксида натрия при температуре 60 – 80 °С, с последующим упариванием полученного раствора до образования кристаллов [6].

Проведено исследование различных марок стали ускоренным химическим методом на стойкость к коррозии в стандартном электролите и в присутствии синтезированного ингибитора разной концентрации. Установлено, что полученный ингибитор обладает защитными свойствами в кислой среде, при этом его оптимальная концентрация в условиях эксперимента варьируется в интервале от 1 до 5 мг·дм⁻³.

По результатам проведенного исследования был разработан способ утилизации отходов гальвано-химических производств с использованием растворов серной кислоты. Применяя данный метод, можно получить различные концентраты, которые в дальнейшем могут использоваться для получения, например, компонентов строительных материалов, ингибиторов коррозии, промышленных концентратов цветных металлов, коагулянтов и т.д. На основе данного метода также может быть разработана технология по утилизации отходов, образующихся на промышленных предприятиях.

Литература

1. Петров В.Г. О перспективах переработки и обезвреживания промышленных отходов в Удмуртской Республике // Вестник Удмуртского университета. Серия «Физика и Химия». 2013. № 2. С. 3–15.
2. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. –Москва : Глобус, 1998. - 302 с.
3. Паспорт отходов I – IV классов опасности. – Ижевск: ООО «Галс». - 2020. - 3 с.
4. Технологические решения по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов при проектировании производственно-технических комплексов. – Москва: РосРАО, 2019. - 105 с.

5. Суксин Н.Е. Нитрилотрисметилефосфонатоцинкат натрия – продукт утилизации отходов гальванического производства /Н. Е. Суксин, М. А. Шумилова // Материалы XVII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Экология родного края: проблемы и пути их решения» (Киров, 26-27 апреля 2022). – Киров, 2022. – Т.1. – С. 158-163.
6. Чаусов Ф.Ф., Сомов Н.В., Наймушина Е.А., Шабанова И.Н Ингибитор коррозии и (или) солеотложений // Патент РФ №.2528540, 2014.

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИ(N-ТИОКАРБАМОИЛ-3-АМИНОПРОПИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВ) ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ЗОЛОТА И ПАЛЛАДИЯ

А. А. Сысолятина^{*}, Е. А. Мельник^{**}, А.С. Холмогорова^{*}, Л. К. Неудачина^{*},
В. А. Осипова^{***}

^{*} ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
Екатеринбург, Россия

^{**} УНИИМ-филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»

^{***} Институт органического синтеза им. Постовского, РАН, Екатеринбург,
fenisam31@gmail.com, ea-melnik@mail.ru, Ludmila.Neudachina@urfu.ru,
osipova.sva@gmail.com

Благородные металлы (БМ) обладают уникальными свойствами, благодаря чему получили широкое распространение в разных отраслях промышленности. Однако низкая распространённость БМ в природе является существенной проблемой, поэтому в настоящее время активно развиваются технологии извлечения ионов БМ из различных объектов, преимущественно из промышленных отходов. Одним из эффективных и простых методов концентрирования и извлечения ионов металлов является твердофазная экстракция с применением комплексообразующих материалов.

В настоящее время продолжается активный синтез новых комплексообразующих материалов, разрабатываются новые методики разделения и концентрирования ионов тяжелых и благородных металлов с применением данных сорбентов, все это благодаря их уникальным свойствам, а именно: высокой селективности и высоким значениям сорбционной емкости, что объясняется образованием устойчивых комплексов на поверхности матрицы.

Объектами данной работы являются тиокарбамоилированные аминокпропилполисилсесквиоксаны (ТКАППСС), синтезированные под руководством В. А. Осиповой в Институте органического синтеза УрО РАН. На первом этапе по «золь-гель» технологии получили 3-аминопропилполисилсесквиоксан (АППСС), который далее модифицировали путем спекания с реагентом в определенном температурном режиме (см. таблицу 1). Массовую долю элементов С, Н и N, в полученных материалах, определяли с помощью элементного анализа по методике измерений массовой доли углерода, водорода и азота в органических соединениях методом газовой хроматографии. Массовую долю серы определяли согласно методике определения массовой доли серы в органических соединениях методом барийметрического титрования. По результатам элементного анализа рассчитали концентрации привитых тиокарбамидных групп (см. таблицу 1).

Таблица 1 – Данные элементоорганического анализа

Сорбент	Массовая доля элемента в образце, %				Реагент	Режим, °С	Концентрация ФАГ, ммоль/г	
	С	Н	N	S			Серо-содержащих групп	общая
ТКАППСС-2.61	14.28	3.65	7.44	8.36	NH ₄ SCN	150	2.61	2.97
ТКАППСС-2.13	12.22	3.10	6.13	6.83	NH ₄ SCN	150	2.13	2.54
ТКАППСС-0.68	12.13	3.62	4.34	2.20	CH ₅ N ₃ S	150	0.68	2.52
ТКАППСС-2.56	15.73	3.43	7.99	8.24	NH ₄ SCN	190–150	2.56	3.27
ТКАППСС-0.63	12.77	3.68	4.76	2.03	CH ₅ N ₃ S	190–150	0.63	2.66

Как следует из полученных данных, не все аминокгруппы подвергаются модифицированию, что обусловлено недоступностью части аминокгрупп для взаимодействия с модификатором в твердофазной реакции из-за их локализации во внутреннем объеме АППСС.

Ранее [1] нами установлено, что в условиях конкурентной сорбции исследуемые сорбенты проявляют высокоселективные свойства по отношению к Ag (I), подобраны условия, при которых достигается количественное и селективное извлечение этих ионов металла. Поэтому целью настоящей работы явилось изучение селективных свойств ТКАППСС по отношению к Au (III) и Pd (II) в присутствии других ионов металлов.

Изучение селективных свойств сорбентов проводили в среде аммиачно-ацетатного буферного раствора или в среде солянокислых растворов в статических условиях методом ограниченного объема, концентрацию ионов металлов в растворах до и после сорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. По результатам исследования определено, что в наибольшей степени исследуемыми сорбентами извлекаются ионы БМ, при этом их степень извлечения зависит от кислотности раствора (см. рис. 1).

В слабокислой и кислой среде происходит групповое извлечение БМ на ТКАППСС-2.56 (рН 1–6) и ТКАППСС-2.61 (рН 3–5). Как видно из графиков на рисунках 1(а) и 1(б), при сорбции БМ на ТКАППСС-2.13 (рН 4–7) наблюдается преимущественное извлечение Au (III) (степень извлечения достигает 0.35 ммоль/г), при этом сорбция Pd (II) подавляется (максимальное извлечение наблюдается при рН 1–3 и достигает 0.25 ммоль/г), сорбция ионов благородных металлов минимальна. Сорбентом ТКАППСС-2.61 также наблюдается преимущественная сорбция Au (III) в интервале рН 6–7, с подавлением извлечения Pd (II). Это означает, что данные сорбенты являются потенциальными материалами, с помощью которых возможно разделение Au (III) от Pd (II) в условиях конкурентной сорбции, мешающими ионами могут выступать ионы марганца и железа. Для ТКАППСС-2.56 в диапазоне рН от 0 до 4 наблюдается селективное извлечение Au (III) и Pd (II), при этом ионы палладия извлекаются

преимущественно в слабокислой среде, степень извлечения достигает 0.68 ммоль/г, тогда как ионы золота в интервале рН от 3 до 7 извлекаются на одном уровне в количестве 0.40 ммоль/г.

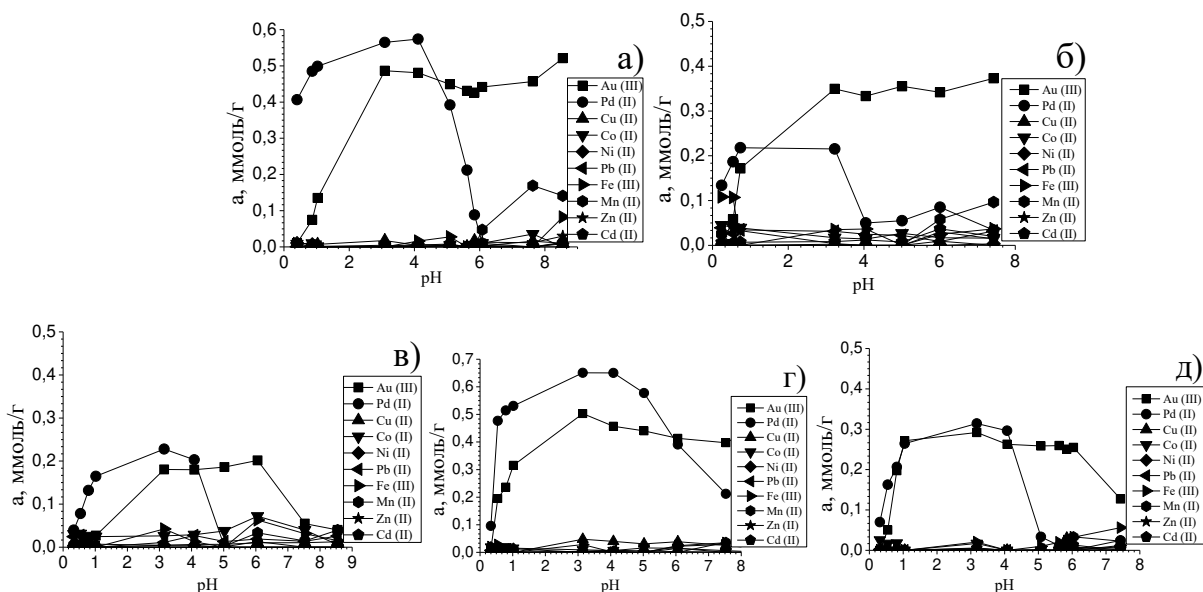


Рисунок 1 – Влияние значения рН раствора на сорбцию ионов металлов сорбентами. Аммиачно-ацетатный буферный раствор, HCl ; $C_{\text{Me}}^0 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; $T = 293$ К; а) ТКАПСС-2.61; б) ТКАПСС-2.13; в) ТКАПСС-0.68; г) ТКАПСС-2.56; д) ТКАПСС-0.63.

Сорбенты, модифицированные путем спекания АППСС с тиокарбазидом отличаются значительно более низкими значениями сорбционной емкости. ТКАПСС-0.68 извлекает Pd (II) в интервале рН 1–4, тогда как Au (III) сорбируется при рН 3–6, степень извлечения этих ионов металлов не превышает 33 %. В случае сорбции на ТКАПСС-0.63 наблюдается групповое извлечение ионов БМ в интервале рН 1–4, при дальнейшем понижении кислотности среды сорбция Pd (II) подавляется, а извлечение Au (III) достигает 70 % при рН 6.

По результатам исследований можно сделать вывод о том, что сорбенты, полученные путем химического взаимодействия АППСС с тиоцианатом аммония, обладают повышенным сродством к ионам БМ. Применение динамического режима сорбции позволит определить условия количественного разделения ионов благородных металлов, что и будет являться следующей целью нашего исследования.

Литература

1. Сысолятина А. А., Мельник Е. А., Холмогорова А. С., Осипова В. А. Влияние условий тиокарбамоилирования полисилсесквиоксидов на их селективные свойства по отношению к ионам серебра. – Тез. докл. VII Всерос. конф с междунар. участием «Техническая химия. От теории к практике». – Пермь: Институт технической химии УрО РАН, 2022. – С. 210.

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

Д.А. Тарасова, Т.Н. Кропачева

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования

«Удмуртский государственный университет»

г. Ижевск

dashatarasova20@mail.ru

В настоящее время актуален вопрос об энергетической безопасности населения, поскольку большинство используемых традиционных сырьевых источников энергии не могут её обеспечить. В связи с этим требуется переход на экологические чистые, устойчивые и возобновляемые источники энергии. Одним из таких энергоресурсов является водород, производство и потребление которого растёт с каждым годом [1]. Стоимость электрохимического производства водорода определяется в числе прочих факторов и перенапряжением выделения водорода на катоде. Известно, что металлы платиновой группы, такие как платина и палладий, характеризуются минимальным перенапряжением выделения водорода [2], однако, использование компактных металлических электродов, изготовленных из этих металлов, нерентабельно ввиду их высокой стоимости [3]. Решить эту проблему можно путем нанесения небольшого количества платиновых металлов в форме мелкодисперсных частиц на недорогие электропроводящие подложки [4], например, на основе углеродных материалов [5].

В настоящей работе исследована возможность использования палладия как электрокатализатора выделения водорода в растворе H_2SO_4 с использованием в качестве катода: стеклоуглеродного электрода (СУ); СУ электрода в растворе $PdCl_2$ (СУ/ $Pd(II)$); СУ электрода с электроосажденным Pd (СУ/ Pd); СУ электрода, модифицированного полимерной плёнкой хитозана (СУ/хитозан) и СУ/хитозан электрода с включенным в плёнку металлическим палладием (СУ/хитозан/ Pd). Предполагалось, что плёнка полисахарида хитозана, содержащего большое количество NH_2 -групп, будет способствовать более прочному закреплению ионов $Pd(II)$ на электроде, что приведет к повышению каталитической активности палладия.

Было установлено, что в случае немодифицированного СУ электрода добавление в раствор соли $Pd(II)$ приводит к снижению потенциала электровосстановления ионов водорода ($2H^+ + 2e \rightarrow H_2$) и значительному росту катодного тока вследствие осаждения на поверхности электрода мелкодисперсных частиц палладия ($Pd^{2+} + 2e \rightarrow Pd$) (рис.1).

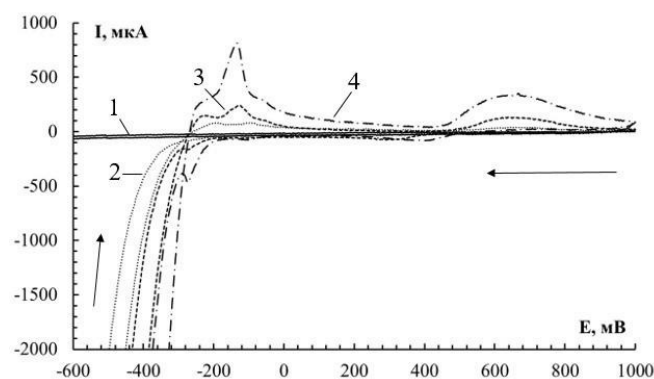


Рис. 1 Циклическая вольтамперограмма Cu (1) электрода и Cu электрода в присутствии в растворе различных концентраций Pd(II) . $C(\text{Pd(II)})$: 0 (1); 0,1 мМ (2); 0,2 мМ (3), 0,3 мМ (4). Электролит 0,1М H_2SO_4 . Скорость развертки потенциала 20 мВ/с

На рис. 2 представлены циклические вольтамперограммы, полученные на Cu электроде с электроосажденным палладием. По сравнению со Cu электродом, на Cu/Pd электроде ток восстановления ионов водорода значительно выше. Включение в пленку хитозана палладия (Cu/хитозан/Pd) приводит к еще более значительному росту тока, связанного с выделением водорода и его окислением в ходе обратной развертки потенциала.

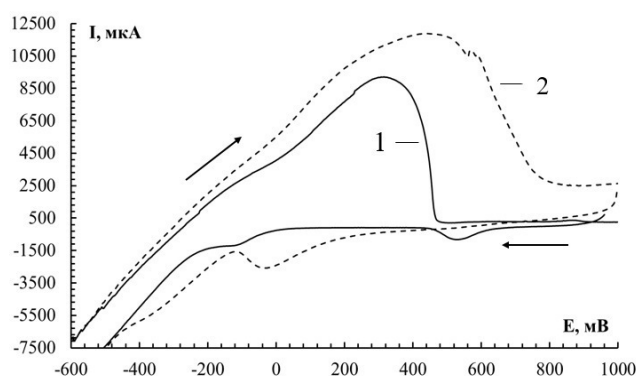


Рис.2 Циклическая вольтамперограмма Cu/Pd электрода (1) и Cu/хитозан/Pd электрода (2). Электролит 0,1М H_2SO_4 . Скорость развертки потенциала 20 мВ/с

Известно, что опытные данные по электролитическому выделению H_2 часто описывают уравнением Тафеля [6]: $\eta_{\text{H}_2} = a + b \lg i$. Величину a рассчитывают из опытных данных при $i_0 = 1 \text{ A/cm}^2$ и $T = 298 \text{ K}$, и она служит мерой перенапряжения выделения водорода $a = \eta_{\text{H}_2}$. Из полученных результатов (таблица) видно, что перенапряжение выделения водорода на Cu очень велико (-0,95 В). Модифицирование Cu хитозаном приводит к небольшому (на 0,07 В) уменьшению перенапряжения. Наличие частиц палладия на электроде значительно снижает перенапряжение до величин -0,30 – -0,16 В. Причем, для палладия, включенного в пленку хитозана, это снижение больше, чем для палладия на Cu электроде. Это делает Cu/хитозан/Pd электрод наиболее перспективным для электролитического выделения водорода.

Таблица Значения a и b формулы Тафеля для катодного выделения водорода в кислой среде на различных электродах $t=20\pm 2^\circ\text{C}$.

Электрод	Экспериментальные данные		Литературные данные	
	a , В	b , В	a , В [6, 7]	b , В [6]
СУ	-0,95	0,24	-0,88	—
СУ/Pd	-0,30	0,11	-0,24	0,03
СУ/хитозан	-0,88	0,16		
СУ/хитозан/Pd	-0,16	0,11		

Таким образом, результаты работы показывают, что закрепленный на электроде палладий является катализатором выделения водорода. Однако, при осаждении палладия на стеклоуглеродную подложку образующиеся частицы металла прочно связаны с поверхностью электрода и легко с нее удаляются механическим путем и в ходе газовой выделения. При использовании же полимерного электрода ионы палладия прочно связываются с аминогруппами аминоклеточных остатков хитозана. Прочное закрепление, а также равномерное распределение палладия на поверхности электрода приводит к более высокой и стабильной каталитической активности этого электрода.

Литература

1. Соловьёв, Д.А. Направления развития водородных энергетических технологий/ Энергетическая политика — 2020. — № 3(145). — С. 64-71.
2. Иванова, Н.П. Электрохимический синтез: электронный конспект лекций для студентов специальности 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств» / Н. П. Иванова, И. А. Великанова, П. Б. Кубрак. — Минск: БГТУ — 2011. — 111 с.
3. Chopuri, R.K. Rao Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications/ R.K. Rao Chopuri, D.C.Trivedi// Coord. Chem. Rev. — 2004. — V. 249. —P. 613-631.
4. Шайдарова, Л.Г. Химически модифицированные электроды на основе благородных металлов, полимерных плёнок или их композитов в органической вольтамперометрии/ Л.Г. Шайдарова, Г.К. Будников //Журн. аналит. химии — 2008. — Т.63. — № 10. — С.1014-1036.
5. Семиколенов В.А. Современные подходы к приготовлению катализаторов «палладий на угле»/ Успехи химии — 1992. — Т. 61. — № 2. — С. 320–331.
6. Андреев, Ю.Я. Энергетика выделения водорода на металлах с учетом их поверхностной энергии/ Физикохимия поверхности и защита материалов — 2012. — Т. 48. — № 3. — С. 242-248.
7. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. М: Химия, 1964. — 560 с.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА БЕТУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ НАПРОКСЕНА

Ю.Б. Терес, Е.О. Булышева, Р.А. Зильберг, И.В. Вакулин

*Федеральное Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Башкирский Государственный университет", г.Уфа
E-mail: TeresUB@yandex.ru*

В настоящее время большое внимание уделяется контролю качества лекарственных препаратов с применением различных аналитических методов. Среди этих методов особое внимание уделяется вольтамперометрии. Разработка энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров, способных распознавать и определять энантиомеры биологически активных соединений является одним из перспективных направлений развития аналитической химии [1-9].

В данной работе в качестве объекта исследования были выбраны энантиомеры напроксена (Nар) – лекарственного средства, относящегося к группе нестероидных противовоспалительных препаратов. Для распознавания и определения энантиомеров Nар был разработан вольтамперометрический сенсор на основе стеклоуглеродного электрода (СУЭ), модифицированного композитом полиэлектролитного комплекса хитозана и N-сукцинил-хитозана (ПЭК) [2-4, 7, 8], с бетулиновой кислотой (БК) в качестве хирального селектора и цеолитом (Ц). Особенностью данного сенсора является введение частиц Ц, что значительно увеличивает разницу в токах пиков окисления Nар ($i_{pR}/i_{pS} = 1.40$), это связано с увеличением аналитического сигнала вследствие увеличения эффективной площади поверхности электрода. Аналитическим сигналом был выбран второй пик окисления Nар, поскольку коэффициент селективности $i_{p2R}/i_{p2S} > i_{p1R}/i_{p1S}$.

Для изучения электрохимических свойств разработанного сенсора были выполнены вольтамперометрические и импедиметрические исследования с использованием в качестве редокс-зонда эквимольярной смеси ферри- и ферроцианидов калия $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (5 мМ). Наименьшие пики на циклической вольтамперограмме наблюдаются для электрода, модифицированного композитом ПЭК/БК. При введении Ц в композит максимальные токи пиков возрастают, что обусловлено увеличением площади эффективной поверхности электрода. Полученные импедиметрические данные согласуются с данными циклической вольтамперометрии. Рассчитана площадь эффективной поверхности сенсора СУЭ/ПЭК/БК/Ц ($A = 9.8 \pm 0.5 \text{ мм}^2$) и эффективное сопротивление ($R_{et} = 649.9 \pm 0.4 \text{ Ом}$).

Для изучения аналитических характеристик предложенного сенсора регистрировались дифференциально-импульсные вольтамперограммы энантиомеров Nар. Установлен линейный диапазон концентраций от 2.5×10^{-5} до 1×10^{-3} М с пределами обнаружения 1.07×10^{-7} и 1.47×10^{-7} М и нижними границами определяемых концентраций 3.56×10^{-7} и 4.89×10^{-7} М для R- и S-Nар соответственно. Наибольшую чувствительность сенсор проявляет к R-Nар.

Разработанный сенсор был успешно апробирован для определения R- и S-Nar в модельных растворах чистых энантиомеров и в биологических жидкостях. Для оценки правильности определения энантиомеров Nar сенсором СУЭ/ПЭК/БК/Ц использовали метод "введено-найдено". Сенсор с высокой точностью определил концентрации модельных растворов во всем линейном диапазоне, относительное стандартное отклонение во всех случаях не превышает 2.1%, что говорит о хорошей воспроизводимости, а значения относительной погрешности измерений, не превышающие 1.2%, свидетельствует о высокой правильности измерений. При определении энантиомеров Nar в биологических жидкостях относительное стандартное отклонение не превышает 3.4%, а относительная погрешность измерений – 3.0%. Статистическая оценка результатов методом "введено-найдено" свидетельствует об отсутствии значимой систематической погрешности.

Для изучения особенностей взаимодействия R- и S-Nar с БК было выполнено молекулярно-динамическое моделирование. По данным расчетов сделан вывод, что основной вклад в образование комплекса вносят водородные связи между карбоксильными группами Nar и БК. Каких-либо уникальных взаимодействий между Nar и БК при связывании R- или S-энантиомеров не наблюдается, что подтверждается незначительной разницей в энергиях Гиббса между комплексами R-Nar*БК и S-Nar*БК – найденное значение $\Delta\Delta_r G^{298}$ составляет 2.5 кДж/моль. При этом аддукт R-Nar*БК является более выгодным, что подтверждает большую энантиочувствительность БК модифицированного электрода по отношению к R-энантиомеру.

Разработанный вольтамперометрический композитный сенсор СУЭ/ПЭК/БК/Ц для селективного распознавания и определения энантиомеров Nar, характеризуется высокой чувствительностью и точностью результатов измерений. Полученные данные свидетельствуют о том, что данный сенсор может быть применен в качестве эффективной хиральной платформы для распознавания и определения энантиомеров Nar в образцах плазмы крови и мочи человека.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 21-13-00169

Литература

1. Майстренко, В. Н. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры на основе хиральных материалов / В. Н. Майстренко, Р. А. Зильберг. – DOI: 10.31857/S0044450220120105 – Текст: электронный // Журнал аналитической химии. – 2020. – Т. 75, № 12. – С. 1080-1096. – URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_44038510_68286263.pdf (дата обращения 19.10.2022).
2. Вольтамперометрический сенсор на основе композита 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты для распознавания и определения энантиомеров тирозина / Ю. А. Яркаева, Д. И. Дубровский, Р. А. Зильберг [и др.] – DOI: 10.31857/S0044450220110146 – Текст: электронный // Журнал аналитической химии. – 2020. – Т. 75, № 12. – С. 1108-1118. – URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_44038512_16040780.pdf (дата обращения 19.10.2022).
3. Вольтамперометрический сенсор на основе полиэлектролитного комплекса и аминокислотного комплекса меди (II) для распознавания и определения энантиомеров

- тирозина / Р. А. Зильберг, Ю. Б. Терес, Л. Р. Загитова [и др.] – DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.4.4– Текст : электронный // Вестник Башкирского университета. – 2021. – Т. 26, № 4. – С. 877-885. – URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_47560376_49097268.pdf(дата обращения 19.10.2022).
4. Вольтамперометрическое определение энантиомеров тирозина в фармацевтических и биологических образцах / Р. А. Зильберг, Г. Р. Каримова, А. С. Терентьева [и др.] – DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.1.14 – Текст: электронный // Вестник Башкирского университета. – 2021. – Т. 26. – № 1. – С. 84-92.–URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_45555122_24242074.pdf (дата обращения 19.10.2022).
 5. Вольтамперометрический сенсор на основе аминокислотного комплекса меди (II) для определения энантиомеров триптофана / Р. А. Зильберг, Ю. Б. Терес, Л. Р. Загитова [и др.] – DOI: 10.15826/analitika.2021.25.3.006 – Текст: электронный // Аналитика и контроль. – 2021. – Т. 25. – № 3. – С. 193-204.–URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_46631061_61102578.pdf (дата обращения 19.10.2022).
 6. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры на основе аминокислотных комплексов Cu(II), Co(III), Zn(II) / Р. А. Зильберг, Л. Р. Загитова, И. В. Вакулин [и др.] – DOI: 10.31857/S004445022112015X – Текст : электронный // Журнал аналитической химии. – 2021. – Т. 76. – № 12. – С. 1111-1122.–URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_47147166_21458413.pdf (дата обращения 19.10.2022).
 7. Rational design of highly enantioselective composite voltammetric sensors using a computationally predicted chiral modifier / R. A. Zilberg, I. V. Vakulin, J. B. Teres [et al.] – DOI: 10.1002/chir.23502 – Текст :электронный// Chirality. – 2022. – V. 34. – № 11. – P.1472-1488. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/chir.23502> (дата обращения 19.10.2022).
 8. Chiral Selectors in Voltammetric Sensors Based on Mixed Phenylalanine/Alanine Cu(II) and Zn(II) Complexes / R. A. Zilberg, T. V. Verestova, R. R. Gizatov [et al.] – DOI: 10.3390/inorganics10080117 – Текст: электронный// Inorganics. – 2022. –V. 10. – № 8. –P. 117. – URL: <https://www.mdpi.com/2304-6740/10/8/117/htm#B12-inorganics-10-00117> (дата обращения 19.10.2022).
 9. Сенсор для распознавания и определения энантиомеров триптофана на основе модифицированного энантиоморфными кристаллами бромтрифенилметана угольно-пастового электрода / Ю. А. Яркаяева, Е. Н. Исламуратова, Л. Р. Загитова [и др.] – DOI: 10.31857/S0044450221110177 – Текст: электронный // Журнал аналитической химии. – 2021. – Т. 76. – № 11. – С. 1038-1048. – URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_46558856_49021737.pdf(дата обращения 19.10.2022).

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА

В. И. Терещенко, Н. В. Семакина

Ижевский Государственный Технический Университет

имени М. Т. Калашникова, г. Ижевск

e-mail: verteresh@gmail.com

С каждым годом возрастает количество и скорость обработки информации, поэтому возникает потребность в наращивании объема хранения данных. История совершенствования компонентов вычислительных машин определяет тенденцию к возрастанию числа носителей информации на единицу занимаемой ими площади. Необходимость уменьшения размера элементов приводит к поискам новых технологий их изготовления или способов замены на более производительные.

Новым этапом развития станет создание вычислительного аппарата, использующего квантовые явления [1]. Такое устройство позволило бы обрабатывать, хранить, передавать большие объемы информации. В роли кубитов могут выступать любые объекты, реализующие два квантовых состояния, например, спиновые состояния электронов изолированных атомов или ионов.

Целью данной работы являлось исследование структуры и физико-химических свойств молекулы C_{50} и производного эндофуллера $N@C_{50}$. Для достижения выбранной цели были поставлены следующие задачи: рассмотреть геометрическое строение соединений, характер взаимодействия элементов систем, электронную конфигурацию и другие характеристики фуллеренов.

Известно, что наряду с большим количеством изомеров фуллерены способны образовывать соединения с другими молекулами, атомами или располагать их в своем объеме [2], что значительно увеличивает число представителей данного класса. В этой связи в данной работе в качестве объектов исследования были выбраны: пустой фуллерен и эндофуллерен с атомом азота. Для исследования данных систем использовались следующие методы: предоптимизация выполнялась методами молекулярной механики; расчет геометрической структуры и свойств фуллеренов производился полуэмпирическим квантово-химическим методом (ParameterModel 3); электронное состояние системы рассчитано неограниченным методом Хартри-Фока.

Из анализа полученных в ходе исследования результатов можно сделать следующие выводы.

1. Значение полной энергии системы и энергетической щели, близкой к C_{70} , указывают на стабильность C_{50} .

2. Структуры содержат одинаковое число многогранников, в том числе соседствующие пентагоны, которые понижают прочность соединений.

3. Другой особенностью фуллеренов являются пять делокализованных π – связей, обуславливающих ароматические свойства.

4. Пустая молекула способна размещать в своем объеме несколько атомов.

5. Установлено, что в $N@C_{50}$ азот занимает центральное положение и не образует связи с атомами углерода. Структура молекулы приведена на рисунке 1.

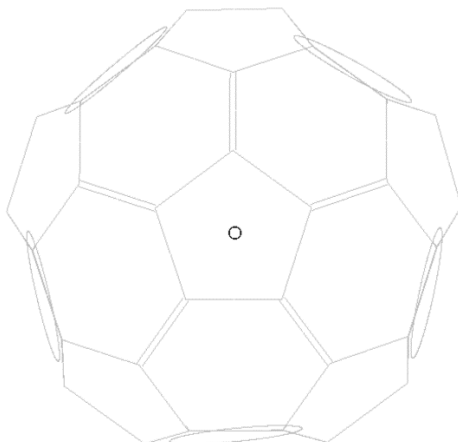


Рисунок 1 Эндофуллерен $N@C_{50}$

6. Эндофуллерен является более стабильным по сравнению с пустой молекулой. Исследование электронной структуры показало преобладание неспаренных электронов на внешнем энергетическом уровне азота.

Таким образом, молекулы C_{50} и $N@C_{50}$ являются стабильными соединениями. Атом азота в эндофуллерене способен сохранять высокоспиновое состояние, которое может быть использовано в квантовых вычислениях.

Литература

1. Aaronson S. Quantum Computing Since Democritus / S. Aaronson ; Massachusetts Institute of Technology. – Cambridge: Cambridge University Press., 2013. – 398 p. ISBN 978-0-5119-7930-9. – Систем. требования: ПК частотой ЦПот 800 МГц выше ; Windows XP выше. – Загл. с титул. экрана. – Текст : электронный.
2. Семакина, Н.В. Самоорганизация физико-химических систем : учебное пособие для студентов бакалавриата и магистратуры / Н.В. Семакина. – Ижевск : Изд-во ИЖГТУ имени М.Т. Калашникова, 2018. – 204 с. ISBN 978-5-7526-0795-0. – Текст : непосредственный.

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОЙ СХЕМЫ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ МЕТОДОМ АЭС-ИСП

Р.Д. Глеужанова, С.С. Савинов

*Санкт-Петербургский Государственный Университет,
химический факультет
г. Санкт-Петербург, st091194@student.spbu.ru*

К загрязняющим почву веществам относят тяжелые металлы (ТМ), содержание доступных для растений подвижных форм которых является важнейшим показателем санитарно-гигиенической обстановки. Согласно нормативным документам [1-5], подвижные формы металлов определяют различными спектральными методами, в т.ч. атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Но при анализе могут возникать различные помехи, включая матричное влияние. Поэтому необходимо изучить данное влияние и выбрать оптимальную схему определения подвижных металлов в почвах методом АЭС-ИСП, что стало целью данной работы.

Исследования выполнялись на ICPE-9000 (Shimadzu, Япония) при стандартных параметрах ввода пробы, генерации плазмы и регистрации сигнала. Градуировочные растворы готовили разбавлением 1% азотной кислотой многоэлементного раствора (CertiPUR IV, Merck). Матричное влияние изучалось на модельных растворах и реальных образцах.

При рассмотрении возможного влияния концентрации ацетатно-аммонийного буферного раствора с рН 4.8, используемого для извлечения подвижных форм ТМ из почвы, на модельных растворах найденные концентрации элементов не отличались от заданных, относительная погрешность определения не превышала 10%, что удовлетворяет приписанным характеристикам методики [5].

В отличие от модельных растворов в экстракте почвы кроме содержатся также органические соединения и большой солевой фон. Основными способами нивелирования матричного влияния являются кислотная минерализация и разбавление. Для изучения матричного влияния анализировали следующие растворы: исходный экстракт, разбавленный 1% HNO_3 в 10 раз экстракт, подвергнутый минерализации экстракт (а также соответствующие им холостые пробы для учета фона). Почвенные вытяжки получали по стандартной методике при часовом встряхивании. Для проведения минерализации 25 мл экстракта обрабатывали 6 мл 16М HNO_3 осч с упариванием до ≈ 1 мл и последующим доведением до объема 25 мл 1% HNO_3 . Результаты показали (рис. 1), что концентрация аналитов в исходной вытяжке ниже, чем в растворах, подвергнутых минерализации и разбавлению (в пересчете на исходную пробу). Так как общий солевой фон в исходном экстракте и минерализате одинаков, не он ответственен за матричное влияние. При этом органические соединения разрушаются под действием HNO_3 , поэтому можно предположить,

что их наличие является основной причиной занижения результатов Матричное влияние в этом случае возможно уменьшить либо кислотной минерализацией, либо разбавлением исходного экстракта.

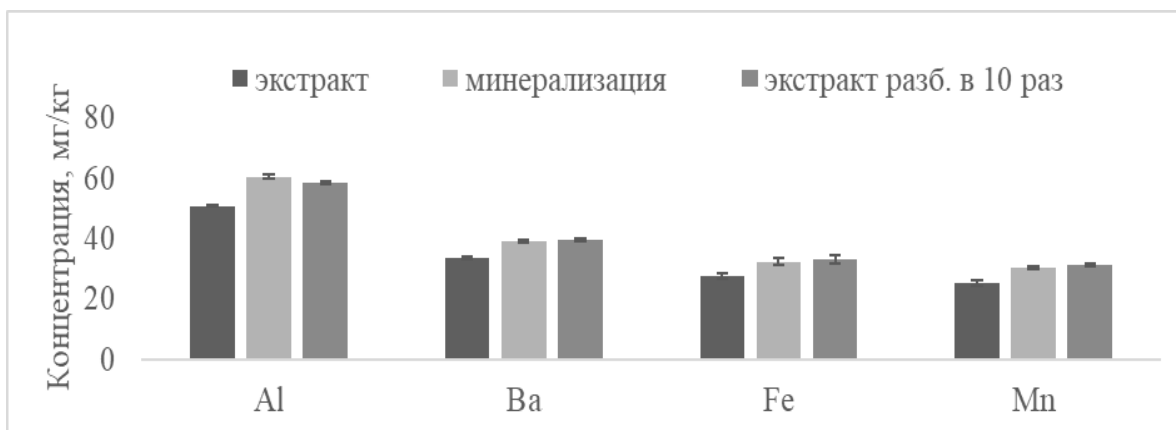


Рисунок 1. Содержание подвижных форм Al, Ba, Fe, Mn в пробе почвы при различных схемах пробоподготовки

Поскольку одним из способов устранения матричного влияния является разбавление экстракта, необходимо определить оптимальную степень разбавления. Для этого почвенную вытяжку разбавляли в 2, 5, 10, 50 и 100 раз. Выявлено, что для устранения матричного влияния достаточно разбавить исходный экстракт в 2 раза, дальнейшее разбавление не оказывает влияния на результаты. Кроме того, при разбавлении в 10 и более раз для большинства элементов аналитический сигнал становится сопоставим с сигналом в холостой пробе, поэтому корректно определить содержание не удастся. С другой стороны, содержание некоторых металлов, например, Ca, даже при разбавлении в 2 раза превышает концентрацию в верхней точке градуировочной зависимости (100 мг/л), поэтому оптимальной степенью разбавления можно признать 5 раз.

Исходно используемая методика определения подвижных форм ТМ в почвах методом АЭС-ИСП характеризуется матричным влиянием, устранить которое можно предварительной минерализацией с HNO_3 (с равенством исходного объема вытяжки и конечного объема минерализата) или разбавлением вытяжки в 5 раз.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ в рамках научного проекта № МК-2476.2021.1.3. Авторы выражают благодарность ресурсному центру Научного парка СПбГУ “Методы анализа состава вещества” чье оборудование было использовано при выполнении исследования.

Литература

1. **ГОСТ Р 50682-94.** Почвы. Определение подвижных соединений марганца по методу Пейве и Ринькиса в модификации ЦИНАО.
2. **ГОСТ Р 50684-94.** Почвы. Определение подвижных соединений меди по методу Пейве и Ринькиса в модификации ЦИНАО.
3. **ГОСТ Р 50686-94.** Почвы. Определение подвижных соединений цинка по методу Крупского и Александровой в модификации ЦИНАО.

4. **М-МВИ-80-2008.** Методика выполнения измерений массовой доли элементов в пробах почв, грунтов и донных отложениях методами атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии.
5. **РД 52.18.289-90.** Методические указания. Методика выполнения измерений массовой доли подвижных форм металлов (меди, цинка, свинца, кадмия, кобальта, хрома, марганца) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом.

ПОГЛОТИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЧВ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Л.В. Трубачева, О.А. Александрова, С.Ю. Лоханина

*ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», г. Ижевск,
trub12@mail.ru*

Интенсивное антропогенное воздействие в городской среде на окружающую природную среду, приводит к ощутимым и часто непоправимым ее изменениям: значительно изменяется гидрографическая сеть и рельеф, природная растительность сменяется на антропогенные фитоценозы, формируется новый тип микроклимата. В конечном счете, в результате увеличения площадей искусственных покрытий и застройки нарушается или сильно видоизменяется почвенный покров. В итоге все эти причины влекут за собой формирование особых почв и почвоподобных тел. Такие почвы являются важной составной частью городских геосистем, которые реализуют конкретные фитосанитарные функции в городах.

Целью работы являлось выявление эколого-геохимического состояния почв, испытывающих комплексное техногенное воздействие на примере г. Ижевска. Для достижения поставленной цели поставлены следующие задачи:

- 1) изучить экологические функции и геохимические особенности функционирования городских почв;
- 2) исследовать почвы с точки зрения их геохимических особенностей;
- 3) дать оценку ключевым факторам геохимического воздействия на почвы г. Ижевска.

Объектами исследования выбраны почвы территории города Ижевска (таблица).

Количественный анализ проводили химическими (титриметрия), спектральными и электрохимическими методами с использованием методик количественного химического анализа.

Титриметрические методы анализа основаны на измерении количества реагента, израсходованного на протекание реакции с определяемым веществом. Данным методом определяли содержание хлорид-ионов (ГОСТ 26425).

С использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра определяли в анализируемых образцах валовое содержание некоторых элементов (в т.ч. тяжелых металлов). Принцип действия данного прибора заключается в облучении пробы первичным излучением рентгеновской трубки и измерении интенсивности вторичного флуоресцентного излучения от анализируемого почвенного образца на длинах волн, которые соответствуют элементам.

Таблица Характеристика объектов исследования

№ п/п	Номер образца	Горизонт	Место отбора	Растительность
1	109	A-10	газон м/удомом и дорогой	трава
2	139	A-10	газон у дороги	трава, тополь, береза, осина
3	201	A- 15	газон м/у домом и тротуаром	трава
4	121	A-10	газон у дороги	трава
5	125	A-10	газон около детского сада	трава, клен
6	166	A 10	газон (двор)	трава, тополь
7	167	A-10	газон между дорогой и тротуаром	трава, тополь
8	168	A-10	детская площадка	трава, куст
9	170	A-10	газон у школы	трава, рябина, куст
10	181	A-10	газон около дороги	трава
11	182	A-10	газон у дороги	трава, береза и липа
12	183	A-15	лес 40 см от дороги	трава, липа, осина

Массовую долю нефтепродуктов в почвенных образцах определяли люминесцентным методом анализа. Аппаратурное оформление представлено анализатором жидкости «Флюорат-02». В ходе химической реакции фотоприемник регистрирует интенсивность светового потока от анализируемого образца, которое возникает под действием возбуждающего оптического излучения (ПНД Ф 16.1:2.21).

Спектрофотометрическим методом определяли следующие показатели: содержание сульфат-ионов (ГОСТ 26426) и массовую долю органического вещества по методу Тюрина в модификации ЦИНАО (ГОСТ 26213). Метод спектрофотометрии основан на избирательном поглощении потока световой энергии при прохождении его через анализируемый раствор.

Сумму поглощенных оснований по методу Каппена (ГОСТ 27821) и рН водной вытяжки (ГОСТ 26423) определяли потенциометрическим методом с использованием «Иономер И-160М».

По результатам работы сделаны следующие выводы:

1 Определение значений рН выявило, что городские почвы имеют слабощелочную среду (рН 7,4-8,4), в целом, типичную для городских почв. По результатам мониторинга почв в городе Ижевске наиболее щелочными являются почвы в районе «Ижевского радиозавода». В результате повышенной щелочности почвы приобретают такие качества, как бесструктурность, содержат мало питательных элементов и гумуса, отличаются плохой водопроницаемостью, сильной набухаемостью при увлажнении и значительной усадкой при высыхании. Высокую щёлочность городских почв многие исследователи связывают с поступлением большого количества пыли, содержащей карбонаты Са и Mg, поступающих с автомагистралей и с использованием извести в строительных растворах. Под действием осадков, обогащенных растворенной углекислотой, в почвах образуются бикарбонаты, которые способны изменять реакцию среды в щелочную сторону. Следует также отметить, что подщелачивание почв является одним из факторов,

способствующих закреплению тяжелых металлов в почве, которые, в свою очередь, являются важнейшим компонентом загрязнения городской среды.

2 Выполнены исследования водных вытяжек почвенных образцов. Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод о том, что все образцы содержат достаточно высокое количество сульфат- и хлорид-ионов, что указывает на их засоленность.

3 Сумма поглощенных оснований не превышает 10 ммоль/100 г почвы. Данный показатель характеризует общее содержание катионов (Ca^+ , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4 и т.д.) в почвенном поглощающем комплексе (ППК). Полученные данные показывают, что почвы города содержат незначительное количество питательных веществ.

4 Содержание гумуса не свидетельствует о развитии почвенной системы. Показатель содержания гумуса слабо изменяется вниз по профилю, что свидетельствует о водном режиме поверхностного характера, который является следствием механического переуплотнения верхнего горизонта при слабом развитии растительности.

5 Экологический мониторинг пространственного распределения тяжёлых металлов на территории столицы УР показал, что распределение металлов в почвах урбосистемы неравномерно. Их содержание может варьироваться, превышая предельно-допустимые концентрации в несколько раз. В целом по городу по данным экологического мониторинга наблюдается присутствие нескольких токсических веществ с превышением ПДК.

6 Для нефтепродуктов невозможно обосновать предельно допустимую концентрацию в почве, так как в их состав входят соединения, являющиеся необходимым компонентом любой почвы. Исследования почв, прилегающих к автодорогам, показали, что содержание в них НП не превышает 1000 мг/кг.

7 Представленный материал отображает высокую антропогенную и урбаногенную нагрузку на почвы г. Ижевска. Агрохимическая трансформация городских почв характеризуется низкими значениями суммы поглощенных оснований, а также гумуса. Одновременно, в городских почвах увеличивается содержание сульфат- и хлорид-ионов.

8 Все изученные почвы г. Ижевска характеризуются изменением физико-химических свойств и загрязнением ТМ.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СКАНДИЯ(III) И ИТТРИЯ(III) В СМЕШАННЫХ ДИМЕТИЛФОРМАМИД- ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ РАСТВОРАХ ПЕРХЛОРАТА ЛИТИЯ

А.В. Трубачев*, Л.В. Трубачева**

*Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН
г.Ижевск, trub_av@mail.ru

**Удмуртский государственный университет
г.Ижевск, trub12@mail.ru

Смешанные минерально-органические электролиты, содержащие органические растворители с высокой сольватирующей способностью (МОРС), имеют в настоящее время растущую тенденцию к более широкому использованию в различных областях науки, техники и производства. Это связано с тем, что при замене водной компоненты на неводный растворитель удается осуществлять многие химические реакции и процессы, которые в обычных условиях не дают выход необходимого продукта, упрощается технология получения разнообразных химических веществ, улучшается их качество. Применение минерально-органических электролитов позволяет достичь принципиально новых результатов в электрохимии, физической и аналитической химии, например, применение МОРС в вольтамперометрии металлов позволяет расширить область эффективных фоновых сред для селективного определения их малых количеств [1,2].

Формирование электроаналитических сигналов ионов металлов в минерально-органических электролитах с высокой сольватирующей способностью зависит от физико-химических свойств данных сред, их химического состава, соотношения органического и неорганического компонента, при этом одним из определяющих факторов является образование в растворе смешаннолигандных комплексных частиц металлов, включающих в состав координационной сферы молекулы органических растворителей, электрохимически активные формы которых имеют различные концентрационные области существования [3].

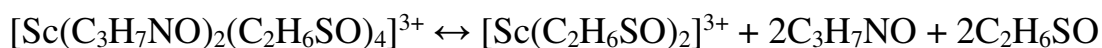
В данной работе представлены результаты изучения вольтамперометрического поведения Sc(III) и Y(III) в смешанных минерально-органических средах, содержащих диметилформамид (ДМФА- C_3H_7NO) и диметилсульфоксид (ДМСО- C_2H_6SO).

Известно, что электровосстановление скандия(III) в неводных растворах происходит в две ступени либо непосредственно до металлического состояния в зависимости от природы органического растворителя, при этом электродный процесс необратим, а с повышением рН среды степень необратимости уменьшается. Иттрий(III) в неводных растворах также восстанавливается на электроде необратимо в две стадии или одностадийно до металла в зависимости от природы растворителя. Сведения о вольтамперометрическом поведении скандия(III) и иттрия(III) в растворах МОРС в литературе отсутствуют.

Найдено, что в смешанных минерально-органических средах на фоне 1,0 М раствора перхлората лития в смеси состава $C_3H_7NO : C_2H_6SO : H_2O = 2,5 : 7,0 : 0,5$ (по объему) скандий(III) восстанавливается на электроде при потенциале -1,50 В (дон. Hg), образуя максимум тока, величина которого прямо пропорциональна содержанию Sc(III) в области его концентраций от $2,0 \cdot 10^{-4}$ до $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Электродный процесс протекает необратимо в соответствии с общей схемой: $Sc(3+) + 3e^- \rightarrow Sc(0)$, а диффузионный характер предельного тока осложнен кинетически, при этом изменение объемных соотношений компонентов от заданного интервала искажает форму электроаналитического сигнала.

Иттрий(III) в аналогичных условиях восстанавливается при потенциале -1,45 В (дон. Hg), электродный процесс протекает также необратимо в соответствии с общей схемой: $Y(3+) + 3e^- \rightarrow Y(0)$ при диффузионно-кинетическом контроле предельного тока, предельный ток линейно зависит от содержания Y(III) в растворе в области концентраций от $2,0 \cdot 10^{-4}$ до $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Так же, как и в случае Sc(III), отклонение концентраций компонентов электролита от оптимального соотношения для регистрации аналитического сигнала ухудшает его форму.

Для оценки состава образующихся в объеме раствора и разряжающихся на электроде комплексов скандия(III) и иттрия(III) с ДМФА и ДМСО определены значения координационных чисел p_1 и p_2 по каждому из лигандов, на основании которых можно записать следующие уравнения диссоциации комплексов, предшествующей собственно электродному процессу:



Из приведенных уравнений следует, что в растворе преобладают смешанные диметилформамид - диметилсульфоксидные комплексы скандия(III) и иттрия(III) состава Me : ДМФ : ДМС = 1 : 2 : 4, а электрохимически активными являются диметилсульфоксидсодержащие частицы состава Me : ДМС = 1 : 2, ответственные за формирование электроаналитического сигнала.

Установлено, что ионы титана(IV), циркония(IV), гафния(IV), ванадия(V), ниобия(V), молибдена(VI), вольфрама(VI), меди(II), кадмия(II) и ряда других элементов на оказывают влияния на вольтамперометрическое поведение скандия(III) и иттрия(III) в данных условиях. Достаточно широкие диапазоны линейной зависимости предельных токов скандия(III) и иттрия(III) от их содержания в растворе на фоне смеси $C_3H_7NO : C_2H_6SO : H_2O = 2,5 : 7,0 : 0,5$ (по объему) в присутствии 1 М LiClO₄ позволяет рекомендовать данные фоновые среды для вольтамперометрического определения скандия и иттрия в объектах сложного химического состава.

Литература

1. **Trubacheva, L.V.** Lokhanina S.Yu., Trubachev A.V. New mineral-organic media for forming of selective electroanalytical responses of metals / L.V. Trubacheva, S.Yu. Lokhanina A.V. Trubachev // Innovation in Life Science: Proc. III International Symp. (Belgorod, 27-28 May 2021) / Belgorod State University. – Belgorod, 2021. - P. 253-255.
2. **Трубачев, А.В.** Минерально-органические электролиты с высокой сольватирующей способностью и возможности их применения в электроаналитической химии металлов / А.В. Трубачев, Л.В. Трубачева // Химическая физика и мезоскопия. - 2015.- Т. 17, №. 3. С. 396-402.
3. **Трубачев, А.В.** Электрохимически активные формы ионов металлов в водно-органических средах с высокой сольватирующей способностью. Часть II: d-металлы / А.В. Трубачев, Л.В. Трубачева // Химическая физика и мезоскопия. - 2018.- Т. 20, № 4. С. 615-622.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ МИНЕРАЛЬНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ МЕТАЛЛОВ IV ГРУППЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕВА

А.В. Трубачев*, Л.В. Трубачева**, С.Л. Олесова**

*Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН

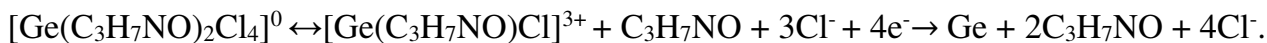
г.Ижевск, trub_av@mail.ru

**Удмуртский государственный университет

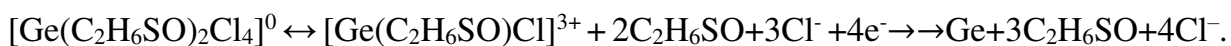
г.Ижевск, trub12@mail.ru

Минерально-органические растворы, содержащие органические растворители с высокой сольватирующей способностью, являются перспективными фоновыми электролитами для селективного вольтамперометрического определения содержания ионов металлов (например, меди, цинка, ниобия, молибдена, вольфрама, гадолиния, урана) в объектах сложного химического состава [1-3]. Для изучения возможностей применения таких электролитов в вольтамперометрии Ge(IV), Sn(II) и Pb(II) исследовано электрохимическое поведение данных металлокатионов в минерально-органических растворах, содержащих диметилформамид (ДМФА-C₃H₇NO) и диметилсульфоксид (ДМСО-C₂H₆SO).

Найдено, что введение ДМФА в хлоридные растворы германия(IV) (0,1 М NH₄Cl) способствует формированию аналитического сигнала деполяризатора в области -1,1 ÷ -1,2 В (нас.к.э.) в условиях линейной развертки потенциала при скоростях сканирования, не превышающих 0,2 В/с. Электровосстановление германия(IV) в растворах, содержащих от 3 до 6 М ДМФА, протекает квазиобратимо с диффузионно-кинетическим контролем предельного тока, при этом в электродном процессе принимают участие четыре электрона. С учетом найденных зависимостей равновесного потенциала и логарифма тока обмена германия от логарифмов концентраций ДМФА и хлорида можно записать следующее уравнение электрохимической реакции, протекающей в данных условиях:

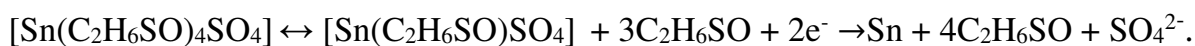
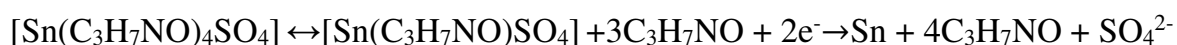


В диметилсульфоксидсодержащих хлоридных средах на вольтамперограмме германия(IV) фиксируется хорошо выраженный катодный максимум тока в области потенциалов от -1,2 до -1,3 В, высота которого линейно зависит от концентрации германия(IV) в растворе при ее значениях от $2,0 \cdot 10^{-5}$ до $3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. С увеличением содержания ДМСО (от 3 до 6 М) в электролите потенциал восстановления Ge(IV) смещается в сторону более отрицательных значений, а предельный диффузионный ток увеличивается в 1,2-1,3 раза, при этом электродный процесс протекает квазиобратимо. На основании зависимостей равновесного потенциала и логарифма тока обмена германия от логарифмов концентраций ДМСО и хлорида можно записать следующее уравнение электрохимической реакции с участием Ge(IV), протекающей в хлоридных диметилсульфоксидных средах:

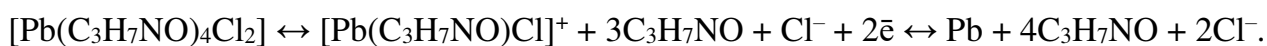


С учетом полученных вольтамперометрических характеристик германия(IV) в указанных условиях можно рекомендовать диметилсульфоксидсодержащие хлоридные растворы в качестве фоновых сред для электрохимического определения его малых количеств.

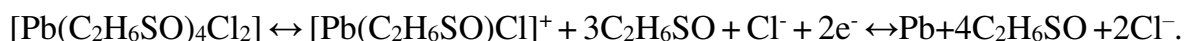
В 4 М диметилформамид- и диметилсульфоксидсодержащих сернокислых электролитах (1 М H_2SO_4) олово(II) восстанавливается на электроде в области потенциалов от -0,45 до -0,50 В (нас.к.э.), образуя катодные пики тока, высота которых линейно зависит от содержания Sn(II) в растворе в области его концентраций $1,5 \cdot 10^{-5} \div 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, причем значения предельных токов в растворах ДМСО превышают таковые для диметилформамидных сред в 1,5 раза. Электродный процесс в том и в другом случае протекает необратимо с участием двух электронов с адсорбционным вкладом в значение предельного тока (коэффициент Семерано изменяется от 0,65 до 0,72). Найденные зависимости равновесных потенциалов и логарифмов токов обмена олова от логарифмов концентраций ДМФА, ДМСО и сульфата свидетельствуют о том, что электрохимические реакции восстановления олова(II) в данных условиях протекают в соответствии с уравнениями:



Электровосстановление свинца(II) в таких растворах протекает обратимо с участием 2 электронов при диффузионном контроле предельного тока, который линейно зависит от содержания Pb(II) в растворе в диапазоне концентраций от $1,0 \cdot 10^{-5}$ до $6,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В хлористоводороднокислых (0,1 М KCl, pH = 2) ДМФА-содержащих средах при изменении концентрации диметилформамида от 0,5 до 5,0 М потенциал катодного максимума тока Pb(II) смещается в сторону более отрицательных значений и достигает величины -0,44 В (нас.к.э.), при этом вольтамперограмма свинца(II) не искажается побочными максимумами. Характер зависимостей равновесного потенциала и логарифма тока обмена свинца от логарифма концентраций ДМФА и хлорида свидетельствует о преобладании в объеме раствора комплексных частиц состава $[\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2\text{Cl}_2]^{2+}$ и разряде на электроде частиц состава $[\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})\text{Cl}]^+$, что можно представить следующим уравнением электрохимической реакции:



В диметилсульфоксидсодержащих фоновых электролитах ($C_{\text{ДМСО}} = 5 \text{ М}$) Pb(II) восстанавливается на электроде с образованием хорошо выраженного пика тока при $E = -0,46 \text{ В}$ (нас.к.э.). Как и в случае с ДМФА, потенциал электровосстановления свинца(II) смещается в область более отрицательных значений при увеличении содержания ДМСО в растворе, а четкая вольтамперограмма фиксируется при скорости сканирования потенциала $\nu = 0,2 \text{ В/с}$. На основании зависимостей равновесного потенциала и тока обмена свинца от концентрации ДМСО и хлорида можно записать уравнение электрохимической реакции, протекающей в данных условиях:



ДМФА- и ДМСО-содержащие хлористоводороднокислые растворы, обеспечивающие условия формирования четких аналитических сигналов свинца(II), позволяют рекомендовать их в качестве перспективных фоновых электролитов для определения его малых содержаний в природных и технических объектах.

Литература

1. **Трубачев, А.В.** Вольтамперометрическое поведение вольфрама(VI) в кислых этиленгликольсодержащих фоновых электролитах / А.В. Трубачев, М.А. Шумилова // Аналитика и контроль. – 2002. – Т. 6, № 3. С. 260-262.
2. **Трубачев, А.В.** Вольтамперометрическое поведение ионов уранила в кислых водно-органических растворах / А.В. Трубачев, Е.А. Суханов // Аналитика и контроль. - 2007.- Т. 11, №. 4. С. 242-249.
3. **Шумилова, М.А.** Диметилформамидфторидные фоновые электролиты – новые среды для вольтамперометрического определения гадолиния / М.А. Шумилова, А.В. Трубачев // Журнал аналитической химии. - 2015.- Т. 70, № 7. С. 754-757.

МОДИФИКАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВ ОТ РАСТВОРИМЫХ ФОРМ РТУТИ

В.Ю. Филатов, С.Л. Фукс, С.В. Девятерикова

Вятский государственный университет, Киров, e-mail: usr01730@vuatsu.ru

Анализ литературных данных [1-3] показал, что в настоящее время проблема очистки сточных вод от ртути до предельно допустимой концентрации рыбохозяйственных водоемов ($0,00001 \text{ мг/дм}^3$) химическими или физико-химическими методами не решена. Использование реагентного метода позволяет проводить очистку до концентраций, в 500-2000 раз превышающих нормы, установленные природоохранным законодательством. Наиболее экономичным и экологически чистым методом является сорбционная доочистка с извлечением ртути. При этом сорбционная очистка сточных вод эффективна только при начальной концентрации ионов ртути не более $0,005-0,100 \text{ мг/дм}^3$ [4]. Авторами [5] показано, что для ликвидации ртутьсодержащих сточных вод и регенерации ртути доочистку необходимо производить в кислой среде на анионите

АВ-17-8 в присутствии комплексообразующих анионов при температуре $40-80^\circ\text{C}$. При этом концентрация ионов ртути снижается лишь до $0,005 \text{ мг/дм}^3$. После предварительной обработки и фильтрации сточных вод с концентрацией ртути не более $0,05 \text{ мг/дм}^3$ и рН 8 очищение на анионите АВ-17-8 происходит до $0,02 \text{ мг/дм}^3$ ртути в очищенной воде, а затем после подкисления до рН 4 и обработки окислителями достигается содержание ионов ртути $0,005 \text{ мг/дм}^3$.

В данной работе стадия доочистки включала фильтрацию сточных вод на фильтре с кварцевым песком (фракция размером 0,5-2 мм) с последующим отстаиванием, что позволяет достичь содержания ртути $0,01-0,03 \text{ мг/дм}^3$. Заключительную сорбционную очистку проводили на ионообменной смоле АВ-17-8. При применении одноступенчатой схемы сорбционной очистки содержание ртути в стоках снижалось до $0,0002-0,001 \text{ мг/дм}^3$. Лишь при последовательном включении двух ионообменных фильтров остаточное содержание растворенной ртути в сточных водах не превышает $0,00001 \text{ мг/дм}^3$ и соответствует экологическому нормативу.

Результаты измерений массовой концентрации общей и растворенной ртути в пробах природных и сточных вод атомно-абсорбционным методом с зеемановской коррекцией неселективного поглощения на анализаторе ртути РА-915М показали, что для сокращения проникновения ртути в поверхностные и подземные водотоки необходимо провести последовательно реагентную очистку сточных вод, основанную на переводе ртути в труднорастворимые сульфиды, фильтрационную очистку, а затем осуществить физико-химическую (сорбционную) доочистку на ионите АВ-17-8. Однако и в этом случае достижение остаточной концентрации ртути в сточных водах, не превышающей ПДК_{рх}, связано с трудностями.

В связи с этим на предприятиях по производству гидроксида натрия и хлора ртутным методом электролиза проводились эксперименты по применению

ионита LewatitMonoPlus TP 2I4, обладающего более высокой динамической обменной ёмкостью, чем анионит АВ-17-8. Результаты исследований, полученные при различных рН и концентрациях ртути в сточных водах, приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Результаты испытаний сорбционной способности катионита LewatitMonoPlus TP 2I4

Предприятие	рН сточной воды	Массовая концентрация ртути в сточной воде, мг/дм ³	
		До очистки	После очистки
ООО «Каустик» г. Стерлитамак	2,1	0,00050	0,00010
		0,01500	0,00010
ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк»	8,2	0,00024	0,00009
		0,01300	0,00070

Оказалось, что ёмкость ионитов слабо зависит от рН сточной воды. Использование катионита LewatitMonoPlus TP 2I4 для доочистки позволяет снизить концентрацию ртути в сточных водах до уровня ПДК_{рх}.

Таблица 2 - Результаты испытаний сорбционной способности ионитов LewatitMonoPlus TP 2I4 и АВ-17-8 (рН 8,2)

Объём пропущенной воды, л	Концентрация ртути после фильтрации, мг/дм ³	
	LewatitMonoPlus TP 2I4	АВ-17-8
Концентрация ртути в исходной воде 1,7 мг/дм ³		
1,0	0,0022	0,0058
3,0	0,0027	0,0140
Концентрация ртути в исходной воде 0,024 мг/дм ³		
1,0	0,0013	0,0029
3,0	0,0014	0,0032
Концентрация ртути в исходной воде 0,013 мг/дм ³		
1,0	0,0007	0,0008
3,0	0,0008	0,0015

Оказалось, что при чувствительности методики определения ртути атомно-абсорбционным методом 0,00001 мг/дм³ сорбционная способность ионита LewatitMonoPlus TP 2I4 сопоставима с результатами, полученными для ионита АВ-17-8 при различных рН (таблица 1) и низких концентрациях (таблица 2). При высоких концентрациях эффективность ионита LewatitMonoPlus TP 2I4 в 3-5 раз выше. Однако адсорбция синтетическими смолами не приводит к очистке сточных вод от ртути до уровня ПДК_{рх}.

Следовательно, требуется изменение схемы очистки. В связи с этим использовалась предварительная фильтрация сточной воды через кварцевый песок, а ионитная очистка играла роль доочистки. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты двухступенчатой очистки сточной воды от ртути

Объём пропущенной воды, л	Концентрация ртути после фильтрации, мг/дм ³	
	LewatitMonoPlus TP 2I4	AB-17-8
Концентрация ртути в исходной воде 0,00085 мг/дм ³		
Концентрация ртути после фильтрации через песок 0,00028 мг/дм ³		
1,0	0,00013	0,00010
2,0	0,00018	0,00013
Концентрация ртути в исходной воде 0,00056 мг/дм ³		
Концентрация ртути после фильтрации через песок 0,00024 мг/дм ³		
1,0	0,00009	0,00008
2,0	0,00015	0,00012
7,0	0,00021	0,00016

Из таблицы видно, что после очистки на песчаном фильтре концентрация ионов ртути в сточной воде снижается в 2,0-3,5 раза, а очистка на ионитах практически одинакова.

Таким образом, результаты исследований, проведённых с использованием производственных сточных вод, показали, что на стадии доочистки в качестве сорбентов можно рекомендовать иониты LewatitMonoPlus TP 2I4 или AB-17-8, при применении которых концентрация ионов ртути в сточных водах снижается до 0,0001 мг/дм³.

Литература

1. Савченков М.Ф., Рукавишников В.С., Ефимова Н.В. Ртуть в окружающей среде и её влияние на здоровье населения (на примере Байкальского региона) // Сибирский медицинский журнал. - 2010. - № 8. -С.9–11.
2. UNEP Global Mercury Assessment 2013: Sources, emissions releases, and environmental transport. Division of Technology, Industry and Economics (DTIE), Chemicals Branch. Geneva Switzerland January, 2013. - P. 9-10.
3. Баутин В.И., Мальцев К.А., Царева Г.А., Небылица В.В. Способ очистки сточных вод от ртути [Текст]: //Технологические аспекты охраны окружающей среды. - 1989.- №4.- С.20.
4. Способ очистки промышленных сточных вод от ртути [Электронный ресурс]: патент РФ № 2123478.Опубл. 20.12.1998, Бюл. № 35.
5. Патент РФ 331038.Способ очистки растворов от ртути. Леонтович Е.В., Постолов Л.Е., Скрипник В.А., Левинский М.И. Приоритет 22.07.1969. Опубл.07.03.1972. Бюл.176.04.1972.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ N-[ТРИС(ГИДРОКСИМЕТИЛ)МЕТИЛ]-ТАУРИНА (TES)

О.В. Филимонова, Г.П. Жарков, Ю.С. Петрова, Л.К. Неудачина

Уральский федеральный университет им.первого Президента России

Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

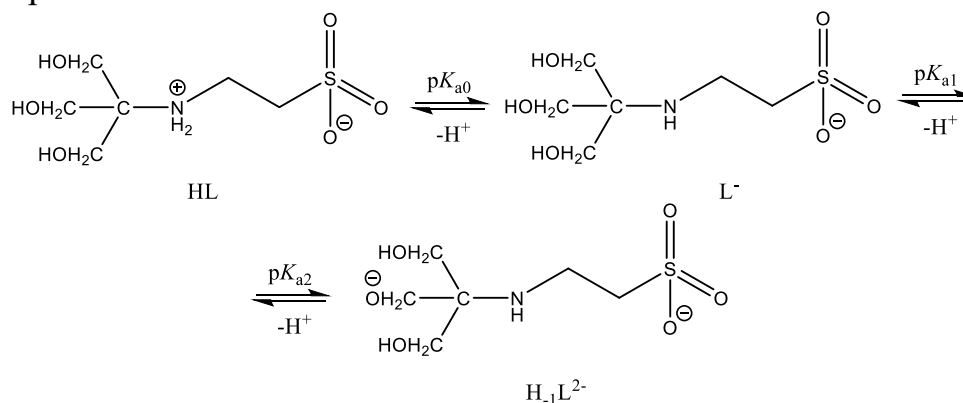
e-mail olga_filimonova00@mail.ru

Производные аминокислот являются одними из наиболее важных представителей реагентов класса комплексонов, свойства которых в последние годы активно исследуются. В биосистемах свободные катионы переходных металлов зачастую находятся в составе координационных соединений.

Координационные соединения β -аминокислот привлекают внимание своей биологической активностью и могут использоваться в качестве платформы для создания лекарственных средств. Например, таурин нормализует внутриклеточный обмен кальция; стабилизирует клеточные мембраны; играет роль иммуномодулятора [1]. Ввиду широкого спектра биологического действия некоторых β -аминокислот, их производные представляют интерес для исследования. Также актуально изучение комплексообразующих свойств этих соединений, так как они могут быть применены в качестве маскирующих агентов, например, для регулирования селективности сорбции. Однако производные β -аминокислот в настоящее время являются малоизученными, поэтому исследование их кислотно-основных и комплексообразующих свойств является актуальной задачей аналитической химии.

Методом потенциометрического титрования исследованы кислотно-основные и комплексообразующие свойства производного таурина N-[трис(гидроксиметил)метил]-таурина (TES).

Для определения значения констант диссоциации функциональных амино- и карбоксильных групп в составе реагента проводилось потенциометрическое титрование раствора с концентрацией реагента 0.05 моль/дм³, переведенного в полностью протонированную форму добавлением эквивалентного количества сильной кислоты. По данным титрования можно представить схему кислотной диссоциации реагента:



В случае определения констант устойчивости комплексов TES с ионами меди(II), кобальта(II) и никеля(II) исследованы системы содержащие 5-кратный

избыток реагента, а в случае с ионами цинка (II) и серебра (I) – 10-кратный избыток. Все системы были изучены при ионной силе 0.1 моль/дм³ и температуре T=298 ± 1 К.

С помощью пакета программ ChemEqui рассчитаны значения констант диссоциации функциональных амино- и карбоксильных групп в составе реагента, а также констант устойчивости комплексов различного состава с ионами меди(II), кобальта(II), никеля(II), цинка(II) и серебра (I). Данные о значениях показателей констант представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Значения логарифмов констант диссоциации функциональных групп в составе TES, таурина и N-[трис-(гидроксиметил)метил]-β-аланина.

	pK _{a0}	pK _{a1}	pK _{a2}	Литература
Таурин	н.д.	8.93±0.02	-	[2]
N-[трис-(гидроксиметил)метил]-β-аланин	3.32±0.02	8.63±0.03	11.84±0.04	[3]
TES	н.д.	7.06±0.01	н.д.	[4]
	н.д.	8.02±0.04	11.56±0.07	Настоящая работа

Примечание. н. д. – нет данных; прочерки означают, что в данных условиях не удалось определить величину pK_a

Таблица 2. Значения логарифмов констант комплексных соединений TES, таурина и N-[трис-(гидроксиметил)метил]-β-аланина (т-ГММБА) с ионами меди(II), кобальта(II), никеля(II), цинка(II) и серебра (I).

Лиганд		Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺
Таурин[2]	lgβ ₁	3.56±0.07	2.77±0.05	2.09±0.05	н.д.	3.05±0.05
	lgβ ₂	6.52±0.20	5.52±0.14	5.37±0.11	5.00±0.03	6.41±0.01
т-ГММБА [3]	lgβ ₁	7.38±0.07	4.74±0.05	3.63±0.06	3.99±0.08	3.23±0.06
	lgβ ₂	11.57±0.07	-	-	-	-
TES [4]	lgβ ₁	3.90±0.02	н. д.	2.07±0.02	2.08±0.02	н. д.
	lgβ ₂	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.
TES (настоящая работа)	lgβ ₁	4.52±0.19	3.41±0.14	2.88±0.12	2.70±0.26	3.32±0.16
	lgβ ₂	8.14±0.38	-	-	-	-

Примечание. н.д. – нет данных; прочерки означают, что в данных условиях не удалось определить величину lgβ

N-[трис-(гидроксиметил)метил]-таурин характеризуется меньшей основностью аминогруппы по отношению к таурину. Это объясняется отрицательным индуктивным эффектом введенного в состав таурина

гидроксиалкильного заместителя. Так и при сравнении TES с гидроксиалкильным производным β -аланина видно, что аминогруппа в его составе менее основна, так как сульфгруппа оказывает больший отрицательный индуктивный эффект, чем карбоксильная. Вывод о понижении основности аминогруппы исследуемого лиганда согласуется с уже известными литературными данными.

При исследовании комплексообразующих свойств N-[трис-(гидроксиметил)метил]-таурина установлено, что его комплексы с ионами меди (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II) и серебра (I) характеризуются несколько большей устойчивостью по сравнению с соответствующими комплексными соединениями таурина. Это можно объяснить образованием пятичленного хелатного цикла, с участием донорного атома азота аминогруппы, атома кислорода одной из гидроксильных групп и иона металла. При сопоставлении значений констант устойчивости комплексов реагента с ионами металлов с соответствующими значениями для N-[трис-(гидроксиметил)метил]- β -аланина видно, что комплексные соединения TES гораздо менее устойчивы. Учитывая этот факт и данные об исследовании строения комплексов ионов металлов с гидроксиалкильными производными таурина, можно заключить, что в структуре комплексных соединений N-[трис-(гидроксиметил)метил]-таурина с ионами металлов присутствует один хелатный цикл, образованный атомами азота, кислорода гидроксогруппы и ионом металла.

По сравнению с таурином устойчивость металлокомплексов TES возрастает несмотря на то, что основность атома азота аминогруппы в составе исследуемого лиганда уменьшается. В целом, по устойчивости комплексов с 2-ПЭТ ионы металлов можно расположить в следующей последовательности: $Zn^{2+} < Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+}$, соответствующей известному ряду Ирвинга-Вильямса.

Литература

1. Рубаняк Н. Ю. Проблемы и перспективы промышленного синтеза 2-аминоэтансульфоновой кислоты (таурина) / Н. Ю. Рубаняк, Э. Ю. Бульчев // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. – 2010. – Т. 5, № 3. – С. 79–81.
2. Петрова Ю. С. Потенциометрическое исследование комплексообразования таурина с ионами металлов / Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина // Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 58, № 5. – С. 697–701
3. Комплексообразующие свойства N-[1,1-бис(гидроксиметил)этил]- и N-[трис(гидроксиметил)метил]- β -аланина / Г. П. Жарков, О. В. Филимонова, Ю. С. Петрова [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2022. – № 1. – С. 152–157.
4. Nakon R, Krishnamoorthy C. R. Free-Metal Ion Depletion by “Good's” Buffers / R. Nakon, C.R. Krishnamoorthy // Science, New Series. – 1983. – V. 221, № 4612. – P. 749–750.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (Russian Science Foundation) № 21-73-00052, <https://rscf.ru/project/21-73-00052/>

ПОИСК ИНГИБИТОРОВ УРИДИНФОСФОРИЛАЗЫ СРЕДИ НЕКОТОРЫХ КОНЬЮГАТОВ 5-АМИНОУРАЦИЛА С БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ

В.Р. Хайруллина, Ю.З. Мартынова, И.Р. Сулейманова

ФГБОУ ВО Башкирский государственный университет, г. Уфа,
veronika1979@yandex.ru

В настоящей работе методом молекулярного докинга изучена стерическая комплементарность 10 производных урацила А1-А10, а также их нуклеозидов А1Rib-А5Rib, с активным центром уридинфосфорилазы *E. Coli* (УФаза). Структурные формулы этих лигандов представлены в таблице 1. Эти соединения перспективны в качестве потенциальных противоопухолевых лекарственных средств, что и обуславливает актуальность их изучения.

Таблица 1 Структурные формулы моделируемых производных урацила

Код лиганда	X	R ₁	R ₂	R ₃
A1	-NH-	-H	-CH ₃	-CH ₃
A2	-NH	-H	-C ₂ H ₅	-CH ₃
A3	-NH	-H	n-C ₃ H ₇	-CH ₃
A4	-NH	-H	n-C ₄ H ₉	-CH ₃
A5	-NH	-H	n-C ₅ H ₁₁	-CH ₃
A6	-NH	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
A7	-NH	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CH ₃
A8	-NH	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	-CH ₃
A9	-NH	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	-CH ₃
A10	-NH	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₅ H ₁₁	-CH ₃
A1Rib	-NH-	-Rib	-CH ₃	-CH ₃
A2Rib	-NH	-Rib	-C ₂ H ₅	-CH ₃
A3Rib	-NH	-Rib	n-C ₃ H ₇	-CH ₃
A4Rib	-NH	-Rib	n-C ₄ H ₉	-CH ₃
A5Rib	-NH	-Rib	n-C ₅ H ₁₁	-CH ₃

В активный центр УФазы позиционировали как исходные структуры лигандов А1-А20, так и их нуклеозиды А1Rib-А5Rib, А11Rib-А15Rib с учетом стереоизомерии. В качестве модели УФазы выбрали из PDBмакромолекулу с кодом 1rxs (цепи А, В) [1]. Позиционирование лигандов в активном центре УФазы, а также энергию E_{bind} определяли методом молекулярного докинга с использованием программ AutoDock 4.2 и AutoDockVina [2-3]. Размер трехмерного бокса составлял 22 Å, за его центр принимали положение нативного лиганда УФазы – дезоксиуридина [1]. Расчеты в программах проводили с параметрами по умолчанию. Результаты этих исследований представлены в таблице 2.

На основании сравнительного анализа значений E_{bind} показано (табл. 2), что все 15 протестированных соединений, включая нуклеозиды А1Rib-А5Rib, А11Rib-А15Rib, в разной степени способны ингибировать активность УФазы предположительно по конкурентному типу. Ингибиторный эффект в отношении УФазы наиболее слабо будет выражен у соединений А10, А1Rib-А5Rib. Но для определяющих выводов необходимы биологические исследования. В целом, численные значения энергии E_{bind} , рассчитанные с использованием скоринг-функций в программах AutoDock 4.2 и AutoDockVina, для 15 соединений в пределах погрешности расчетов (2.5 ккал/моль) сопоставимы с аналогичной величиной для активного компонента противоопухолевого препарата 5-фторуридина и незамещенного дезоксиуридина. Это позволяет предположить, что совместное введение данных соединений с 5-фторурацилом в составе противоопухолевых лекарственных средств позволит снизить скорость биодegradации 5-фторуридина до 5-фторурацилаацила, а следовательно, снизить его терапевтическую дозу. Однако для определяющего ответа необходимы результаты исследований в условиях *in vivo*. Определены биоактивные конформации всех лигандов в активном центре белка и факторы стабилизации их положения в нем. В частности, стабилизируют положение лигандов в активном центре УФазы водородные связи, электростатические взаимодействия с аминокислотными остатками HIS3008 (цепь А), THR2094 (цепь А), GLN2166 (цепь А) и анионом PO43011 (цепь А), а также гидрофобные взаимодействия с ILE2220 (цепь А), PRO2229 (цепь А), PHE2162 (цепь А), MET2197 (цепь А) (табл. 2).

В результате структурного анализа установлено, что увеличение длины алкильного заместителя R_2 у соединений А1-А5 почти не влияет на величину E_{bind} и незначительно снижает LE (табл. 2). Замена метильной группы на этильную преимущественно повышает аффинность, но снижает величину параметра LE. Другие заместители в положениях R_1 и R_2 приводят к снижению обоих параметров у всех остальных соединений. Во всех случаях эффект незначительный в пределах погрешности метода.

Таблица 2. Термодинамические характеристики связывания лигандов A1-A10, A1Rib-A5Rib с активным центром УФазы

Код лиганда	E_{bind} , ккал/моль	K_{inh} , мкмоль/л	LE
A1	-6.64 / -7.7*	13.49 / 2.25*	0.35 / 0.41*
A2	-6.92 / -6.60*	8.40 / 14.43*	0.35 / 0.33*
A3	-7.21 / -6.80*	5.15 / 10.29*	0.34 / 0.32*
A4	-7.00 / -6.50*	7.34 / 17.08*	0.32 / 0.30*
A5	-7.03 / -7.50*	6.98 / 3.16*	0.31 / 0.33*
A6	-6.96 / -7.80*	7.86 / 1.90*	0.35 / 0.39*
A7	-6.78 / -7.90*	10.65 / 1.61*	0.31 / 0.36*
A8	-6.98 / -7.00*	7.59 / 7.34*	0.29 / 0.29*
A9	-7.34 / -5.50*	4.14 / 92.48*	0.28 / 0.21*
A10	-5.56 / -6.30*	83.56 / 23.95*	0.20 / 0.23*
A1Rib	-5.04 / -6.00*	201.10 / 39.75*	0.18 / 0.21*
A2Rib	-5.97 / -5.80*	41.81 / 55.72*	0.21 / 0.20*
A3Rib	-5.14 / -6.30*	169.85 / 23.95*	0.17 / 0.21*
A4Rib	-5.11 / -6.20*	178.68 / 28.35*	0.16 / 0.20*
A5Rib	-5.09 / -6.10*	184.82 / 33.57*	0.16 / 0.19*
A11Rib	-5.39 / -6.10*	111.35 / 33.57*	0.19 / 0.22*
A12Rib	-5.20 / -5.90*	153.48 / 47.06*	0.18 / 0.20*
A13Rib	-5.96 / -6.30*	42.52 / 23.95*	0.20 / 0.21*
A14Rib	-5.37 / -6.90*	115.18 / 8.69*	0.17 / 0.22*
A15Rib	-5.10 / -7,20*	181.72 / 5.24*	0.16 / 0.23*
NativeLigand UrRib	-7.34 / -9.20*	4.15 / 0.18*	0.46 / 0.57*
5FUrRib	-7.07 / -8.40	6.52 / 0.69	0.39 / 0.46*

* – Расчеты выполнены с использованием программы AutoDockVina.

Литература

1. URL: <https://www.rcsb.org/>.
2. URL: <http://vina.scripps.edu/>.
3. Хайруллина В.Р., Мартынова Ю.З., Хазимуллина В.Р., Гимадиева А.Р., Мустафин А.Г. Стерическая комплементарность конъюгатов некоторых производных 5-амино- и 5-гидрокси-6-метилурацила с бензойной кислотой с тимидилаткиназой вируса простого герпеса человека первого типа // Вестник Башкирского университета. – 2021. – Т. 26. № 4. – С. 975-981.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ НЕИНВАЗИВНОЙ ОЦЕНКИ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ КОЖИ ЧЕЛОВЕКА

Е.И. Хамзина

ФГБОУ ВО «Уральский государственный экономический университет»,
г. Екатеринбург, xei260296@mail.ru

В современном биоанализе мониторинг антиоксидантной активности (АОА) кожи человека используется для оценки стрессов, питания, косметики и некоторых кожных заболеваний. Неинвазивные методы мониторинга АОА кожи имеют преимущества перед инвазивными методами в экономичности, снижении трудоемкости, уменьшении риска инфицирования и возможности получения результатов в режиме реального времени (*in situ*).

Потенциометрический метод с использованием медиаторной системы $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ был предложен для неинвазивной оценки АОА кожи человека в 2010 году [1]. В первоначальном варианте метода медиаторная система вводилась в электропроводящий гель, а полученная смесь наносилась на кожу [2, 3]. Такой подход имел недостатки, связанные с неконтролируемой толщиной гелевого слоя и неравномерностью распределения в нем медиатора, что ограничивало воспроизводимость результатов анализа. В работе [4] электропроводящий гель был заменен на полимерную мембрану из ацетата целлюлозы, которая выдерживалась в растворе медиаторной системы перед началом измерений. Однако многократное использование коммерческого платинового screen-printed электрода требовало его стерилизации (при смене респондента) и регенерации (после выполнения серии измерений), поэтому дальнейшие исследования были направлены на разработку одноразовых потенциометрических сенсорных систем [5–7]. В исследовании [5] был разработан квази-электрод сравнения на основе хлорида и феррицианида серебра, который обладает стабильным потенциалом в содержащей $[Fe(CN)_6]^{3-}$ / $^{4-}$ среде, что позволило использовать его для создания опорного потенциала в процессе потенциометрической оценки АОА. Разработанный квази-электрод сравнения был использован в составе одноразовых потенциометрических сенсорных систем на основе стеклотекстолита [6] и полиэтилентерефталата [7]. Гибкая конструкция и трехэлектродная конфигурация одноразовой потенциометрической сенсорной системы на основе полиэтилентерефталата позволила получить результаты оценки АОА кожи человека, отличающиеся хорошей воспроизводимостью [7]. Основные результаты применения потенциометрического метода в оценке АОА кожи человека резюмированы в таблице 1.

Таблица 1 Основные результаты применения потенциометрического метода в оценке АОА кожи человека

Выборка	Полученные результаты	Источник
Здоровые добровольцы 18–20 лет ($n = 8$)	Продемонстрировано увеличение АОА кожи после однократного перорального употребления витамина С (аскорбиновой кислоты) в количестве 1000 мг	[2]
Студенты 17–18 лет ($n = 76$)	Установлена умеренная отрицательная корреляция АОА кожи с величиной артериального давления ($r = -0.334$ для систолического АД, $r = -0.351$ для диастолического АД, $p < 0.01$), а также слабая положительная корреляция АОА кожи с индексом массы тела ($r = 0.30$, $p < 0.05$)	[3]
Здоровые добровольцы 18–34 лет ($n = 13$)	Продемонстрировано применение метода в оценке эффективности естественного и дополненного (обогащенного антиоксидантами) питания. Употребление обычной пищи приводило как к увеличению, так и к уменьшению АОА кожи. Эти результаты требуют дополнительных исследований и, вероятно, объясняются различиями в скорости окислительного метаболизма. Употребление пищи, обогащенной 100 мг аскорбиновой кислоты и 100 мг рутозида в форме безрецептурного препарата «Аскорутин», приводило к увеличению АОА кожи	[6]
Женщина 28 лет ($n = 1$)	Продемонстрировано применение метода в оценке эффективности фитокосметики. По продолжительности оказываемого антиоксидантного эффекта на кожу респондента исследованные фитокосметические продукты располагались в следующей последовательности: крем-мусс \approx крем-гель \approx сыворотка (не более 5 ч) < дневной крем (не более 8 ч) < питательный ночной крем (более 8 ч)	[7]

Литература

1. Патент № 2433405 С1 Российская Федерация, МПК G01N 33/483, G01N 27/26. Способ неинвазивного потенциометрического определения оксидант/антиоксидантной активности биологических тканей и устройство для его осуществления: № 2010125573/15: заявл. 23.06.2010: опубл. 10.11.2011 / Х. З. Брайнина, Е. Л. Герасимова, М. Я. Ходос; заявитель УрГЭУ, ООО НПВП "ИВА".
2. Noninvasive potentiometric method of determination of skin oxidant/antioxidant activity / Kh. Z. Brainina, E. L. Gerasimova, M. Ya. Khodos, L. G. Galperin // IEEE Sensors Journal. – 2012. – Vol. 12. – No 3. – P. 527-532. – DOI [10.1109/JSEN.2010.2100040](https://doi.org/10.1109/JSEN.2010.2100040).
3. Антиоксидантный статус и системная гемодинамика у лиц молодого возраста / Ф. А. Бляхман, А. З. Брайнина, Д. П. Варзакова [и др.] // Вестник Уральской медицинской академической науки. – 2012. – № 3(40). – С. 59-61.

4. Brainina, Kh. Z. Optimized Potentiometric Assay for Non-invasive Investigation of Skin Antioxidant Activity / Kh. Z. Brainina, M. G. Markina, N. Yu. Stozhko // *Electroanalysis*. – 2018. – Vol. 30. – No 10. – P. 2405-2412. – DOI [10.1002/elan.201800309](https://doi.org/10.1002/elan.201800309).
5. Brainina, Kh. Z. Silver chloride/ferricyanide-based quasi-reference electrode for potentiometric sensing applications / Kh. Z. Brainina, A. V. Tarasov, M. B. Vidrevich // *Chemosensors*. – 2020. – Vol. 8. – No 1. – P. 15. – DOI [10.3390/chemosensors8010015](https://doi.org/10.3390/chemosensors8010015).
6. Disposable potentiometric sensory system for skin antioxidant activity evaluation / Kh. Brainina, A. Tarasov, E. Khamzina [et al.] // *Sensors*. – 2019. – Vol. 19. – No 11. – P. 2586. – DOI [10.3390/s19112586](https://doi.org/10.3390/s19112586).
7. Flexible potentiometric sensor system for non-invasive determination of antioxidant activity of human skin: Application for evaluating the effectiveness of phytocosmetic products / A. V. Tarasov, E. I. Khamzina, M. A. Bukharinova, N. Yu. Stozhko // *Chemosensors*. – 2021. – Vol. 9. – No 4. – DOI [10.3390/chemosensors9040076](https://doi.org/10.3390/chemosensors9040076).

ОБРАЗОВАНИЕ И УТИЛИЗАЦИЯ ЛИГНИНСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

С. В. Хитрин¹, А. А. Юдинцева²

¹ *Вятский государственный университет, tzb_khitrin@vyatsu.ru*

² *Вятский государственный университет, stud115445@vyatsu.ru*

Лигнинсодержащие отходы переработки древесины и другого растительного сырья являются наиболее массовыми источниками поступления в окружающую среду органических веществ, и должны максимально утилизироваться с наибольшей эффективностью и наименьшим экологическим ущербом.

На предприятиях деревоперерабатывающего, в частности гидролизного производства образуется значительное количество отходов, и лишь небольшая их часть используется в различных отраслях промышленности (от 2 до 20% по направлениям образования), а остальная часть поступает в отвалы и водные объекты, загрязняя окружающую среду. Между тем лигноцеллюлозные отходы – потенциально очень ценное вторичное сырье, рациональное использование которого приобретает все более актуальное значение [1].

Основная трудность утилизации промышленных лигнинов, включая гидролизный лигнин (ГЛ), связана с изменчивостью их состава и характеристик в зависимости от многих факторов, таких как состав сырья, условия транспортировки, технологические режимы получения и т. д. [2].

В настоящее время объемы образования лигноцеллюлозных отходов растут. Однако еще более высокими темпами растут техногенные выбросы в окружающую среду тяжелых металлов, наиболее радикально ионов никеля.

Для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов хорошо зарекомендовали себя методы сорбционной очистки с помощью материалов, полученных из отходов переработки растительного сырья. Подобным препаратом может оказаться гидролизный лигнин (ГЛ), который уже используется в небольших объемах в качестве энтеросорбента. Для получения сорбентов ГЛ подвергают химической обработке щелочью при невысокой температуре. В результате получается сорбент, такой как полифепан (ПФ).

Переработка ГЛ в ПФ включает основные стадии: модификация ГЛ разбавленным раствором щелочи, нейтрализация раствором уксусной кислоты до pH 5,5 и выделение после отмывки и сушки ПФ [3].

При обработке ГЛ в нем взамен эфирных групп появляются дополнительные фенольные и спиртовые группы (данные Фурье ИК-спектроскопии). Фенольные группы, особенно расположенные в орто-положении друг к другу, более эффективно образуют комплексы с ионами металлов, что и повышает сорбционную способность.

В процессе получения и модификации ГЛ происходит разрушение остаточных лигноцеллюлозных структур, лигнин становится более рыхлым благодаря (по данным РСМ) образованию микро- и мезопор.

Лигноцеллюлозные образования при получении ПФ ещё глубже разрушаются. ПФ приобретает развитую, более пористую поверхность. Удельная поверхность достигает десятков квадратных метров на грамм.

Ввиду уникальных сорбционных свойств ГЛ и ПФ по отношению к различным загрязнителям, представляет практический интерес переработка отходов лигнина с целью получения его модификаций для очистки сточных вод от загрязнителей различной природы, в частности ионов тяжелых металлов.

В ходе эксперимента в качестве сорбента взято две навески: $m_1 = 5,0097$ г и $m_2 = 5,0046$ г ПФ партии №1386, полученного в ходе производства на Кировском Биохимическом заводе. Также для сравнения адсорбционных свойств был взят тот же ПФ, модифицированный интенсивным перемешиванием с 40% формалином в течение 3 часов в присутствии мелового молока (ПФМ) и высушенный до постоянного веса: $m_1 = 5,0017$ г и $m_2 = 5,0023$ г.

Навески сорбента добавляются в стоки, содержащие ионы Ni^{2+} объемом 200 мл и помещаются на магнитную мешалку. Препараты лигнина сорбируют ионы никеля.

Пробоотбор производился на 10, 20, 40, 60, 80, 100 минуте эксперимента. Концентрация Ni^{2+} в растворе определена спектрофотометрическим методом (табл. 1, рис. 1).

Таблица 1 Результаты очистки никельсодержащих стоков

Время отбора проб, мин	Концентрация (исх) Ni^{2+} , г/л	Концентрация ПФ ₁ Ni^{2+} , г/л	Концентрация ПФ ₂ Ni^{2+} , г/л	Концентрация ПФМ ₁ Ni^{2+} , г/л	Концентрация ПФМ ₂ Ni^{2+} , г/л
0	0,7588	0,7588	0,7588	0,7588	0,7588
10		-	-	0,1110	0,1145
20		0,1864	0,2026	0,0925	0,1041
40		0,1852	0,1922	0,0890	0,0751
60		0,1400	0,1899	0,0740	0,0751
80		0,1817	0,1822	0,0693	0,0844
100		0,1736	0,1875	0,0600	0,0427

Заметно (рис. 1), что концентрация Ni^{2+} во всех случаях гладко уменьшается до равновесной. Более глубокая очистка наблюдается с навесками ПФ, обработанного формалином (ПФМ).

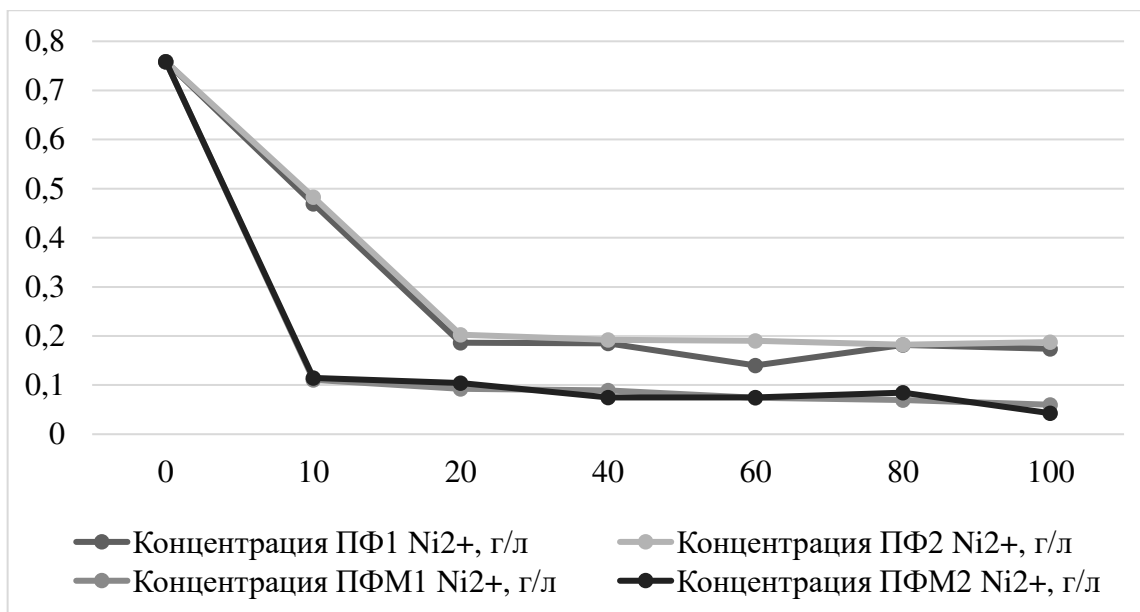


Рис. 1. Графическое изображение изменения адсорбционной способности ПФ

ПФ является достаточно эффективным сорбентом ионов Ni²⁺. При этом сорбционная способность ПФ существенно возрастает после предварительного его использования для сорбции формальдегида из выбросов атмосферы.

Это позволяет рекомендовать ПФ, использованный для очистки от формальдегида, для последующей очистки никельсодержащих стоков. Отработанный сорбент в этом случае представляется отличным сырьем для получения лигно-формальдегидных смол, пригодных для формования лигносодержащих сорбентов.

Литература

1. Направления и методы утилизации лигнинов / К. С. Хитрин, С. Л. Фукс, С. В. Хитрин, С. А. Казиенков, Д. С. Метелева // Российский химический журнал. 2011. Т.55. №1. С. 38–44.
2. Карманов А. П., Кочева Л. С., Борисенков М. Ф. Химический состав и сорбционные свойства энтеросорбентов на основе лигнина // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 45. № 1. С. 76–84.
3. Тетесова А. А., Фукс С. Л., Хитрин С. В. Сорбция катионов тяжёлых металлов из сточной воды модификациями гидролизного лигнина // Общество. Наука. Инновации (НПК-2019): Сборник статей XIX Всероссийской научно-практической конференции: в 4-х томах, Киров, 01–26 апреля 2019 года / Вятский государственный университет. – Киров: Вятский государственный университет, 2019. – С. 163–173.

ГЛИКОЗИДНЫЙ СИНТЕЗ В ДИСЦИПЛИНЕ «БИОХИМИЯ РАСТЕНИЙ»

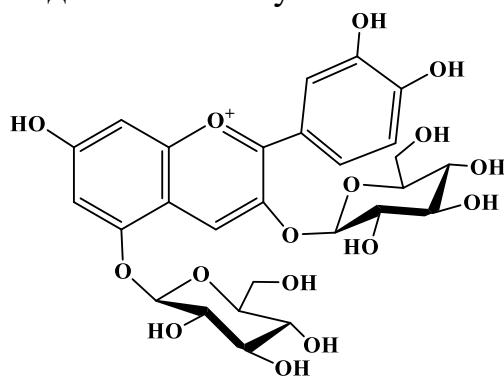
В.Н. Цикалова, Е.С. Данченко

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», Институт биохимических технологий, экологии и фармации 295007, пр. Вернадского, 4,
г. Симферополь, Республика Крым, Российская Федерация
e-mail: esasarnit@mail.ru

Изучение дисциплины «Биохимия растений» предусматривает ознакомление как с превращениями и циклами первичного метаболизма, например пентозофосфатным циклом, циклом Кребса, С-3 и С-4 путями фотосинтеза, так и с многообразием синтетических процессов, относящихся к вторичному обмену. Вторичный метаболизм – особенность дифференцированных растительных клеток и тканей. Он присущ только определенным органам растений и определенным фазам развития растений [1]. Следует отметить связь между первичным и вторичным обменами: как правило, предшественники вторичных метаболитов образуются в процессах первичного обмена, а многие продукты вторичного обмена участвуют в жизненно важных процессах роста и развития. Для самого растения вторичные метаболиты могут выполнять самые разные роли. Например, они могут проявлять аллелопатические, инсектицидные, фунгицидные и другие свойства, защищая жизнедеятельность растительного организма.

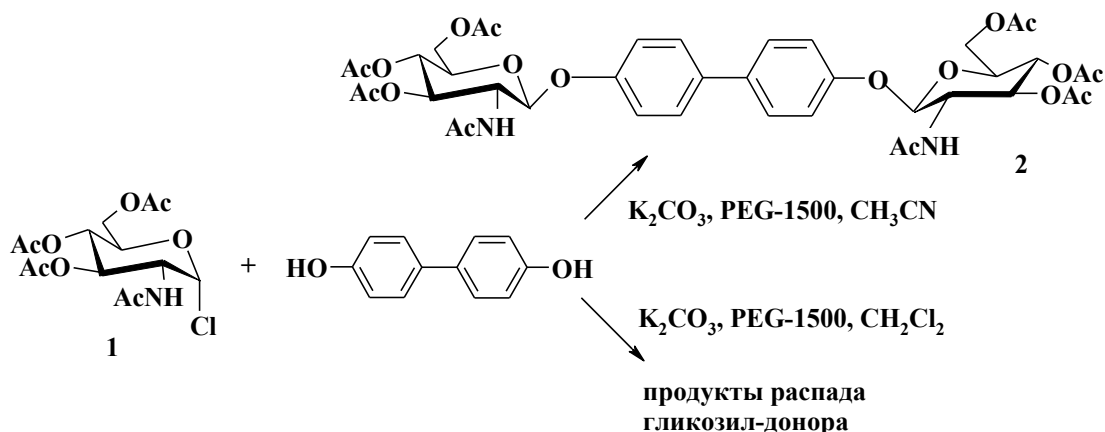
К основным классам вторичных метаболитов растений принято относить алкалоиды, изопреноиды и фенольные соединения, в том числе флавоноиды, а также гликозиды, поликетиды, витамины. Гликозиды, как правило, систематизируют по гетероатому, соединяющему углеводный фрагмент и неуглеводную часть. Это могут быть S-гликозиды или тиогликозиды. К таким веществам относятся синигрин и синальбин в растениях семейства крестоцветных. Но большую часть свободных гликозидов составляют O-гликозиды. Гликозиды с агликонами неароматического характера, например амигдалин, встречаются в семействе розоцветных, соланин – в семействе пасленовых, сопанины – из семейств *Strophanthus* и *Digitalis* [2]. Значительную группу O-гликозидов представляют собой гликозиды с агликонами ароматического, фенольного характера. Данные вещества оказывают влияние на животный организм. Они обладают антимикробной и диуретической активностью, некоторые обладают стимулирующим и адаптогенным действием. Но гликозиды имеют еще и другую классификацию. Они могут представлять собой дисахариды (биозиды) или трисахариды (триозиды), в том случае, если моносахара соединены между собой гликозидной связью и димонозиды, в случае присоединения несколько остатков сахаров к одному полифенолу. Примером тому служит гликозид-димонозид цианин, с агликоновой частью цианидином,

встречающийся в качестве пигмента в лепестках цветков василька синего, *Centaurea cyanus* или в плодах ежевики кустистой *Rubus fruticosus* [3].



Цианин

Поскольку подобные соединения представляют практический интерес для фармакологии, в нашей работе была принята попытка синтеза подобного соединения в рамках лабораторного практикума дисциплины «Биохимия растений». На основании литературных данных по гликозильрованию фенолов методом межфазного катализа нами был выбран метод синтеза бис-гликозида в дихлорметане при кипении и в ацетонитриле при комнатной температуре [4].



В качестве катализатора межфазного переноса был выбран полиэтиленгликоль-1500 в соотношении 0,1:1 к гликозил-донору **1**, в качестве основания – карбонат калия в соотношении 4,5:1 к гликозил-донору **1**. В качестве гликозил-донора было решено использовать 2-ацетамидо-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид- α -D-глюкопиранозилхлорид **1**, а в качестве гликозил-акцептора – 4,4'-дигидроксибифенил. В случае использования ацетонитрила как растворителя выход гликозида **2** составил 5%, а при нагревании в хлористом метиле по данным тонкослойной хроматографии наблюдались продукты распада исходного гликозил-донора. Такой маленький выход вполне закономерен для 4,4'-дигидроксибифенила, у которого нуклеофильность уменьшается вследствие дестабилизации заряда, что влияет на скорость и выход процесса гликозильрования.

Таким образом, дисциплина «Биохимия растений» позволяет не только познакомиться с многочисленными синтетическими процессами, происходящими в растениях, в том числе обеспечивающих целебное действие

лекарственных растений, но и в рамках лабораторного практикума осуществить органический синтез аналогов биологически активных веществ, что способствует развитию студента как химика и человека как личности.

Литература

1. Пасешниченко, В.А. Растения – продуценты биологически активных веществ / В.А. Пасешниченко // Соросовский образовательный журнал – 2001. – Т. 7, №8. – С. 13–19.
2. Кретович, В.Л. Основы биохимии растений: учебник для государственных университетов и технологических вузов / В.Л. Кретович, – Изд. 5-е. М: Высшая школа, 1971. – С.160–163.
3. Введение в биохимию растений. В 2-х т. Т. 2. Пер. с англ. / Т. Гудвин, Э.О. Мерсер. – М.: Мир, 1986. – 312 с.
4. Лущик, А.А. Изучение межфазной реакции гликозилирования фенола α -D-глюкозаминилхлоридом при катализе полиэтиленгликолем / А.А. Лущик, В.О. Курьянов // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. – 2011. – Т. 24 (63), № 1. – С. 207–213.

СОРБЦИЯ ИОНОВ Cr(VI) В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ НА НЕКОТОРЫХ СОРБЕНТАХ

П.А. Цыпленкова, С.П. Чернова

ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», г. Ижевск,
p.tsypenkova@mail.ru

С развитием промышленности основной проблемой для человечества стало загрязнение окружающей среды. Одними из основных токсикантов являются тяжелые металлы, которые влияют на биологические функции организма, накапливаются в системе органов человека, вызывая серьезные заболевания. Этими свойствами обладают и ионы шестивалентного хрома.

К перспективным способам очистки сточных вод от ионов Cr(VI) относится сорбционный метод.

Целью работы являлось исследование сорбционных характеристик бемита, магнетита и модифицированного магнетит-хитозана (далее М/ХЗ) по отношению к ионам Cr(VI) в статических условиях.

Бемит был получен методом щелочного гидролиза. Синтез магнетита проведен химическим осаждением ионов двухвалентного железа с использованием нитрат-иона в качестве мягкого окислителя в щелочной среде. Получение модифицированного хитозаном магнетита (М/ХЗ) проводили путем совместного соосаждения ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} и хитозана раствором гидроксида аммония.

Качественный состав полученных сорбентов подтвержден ИК-спектроскопией. Условия сорбционного эксперимента представлены в таблице 1.

Таблица 1 Условия сорбционного эксперимента

Эксперимент	Условия
Кинетические кривые Диапазон времени: бемит и магнетит: 10 мин – 2 часа М/ХЗ: 5 мин – 2 часа	$C_{нач} = 0,1$ ммоль/дм ³ ; $pH_{бемит} \approx 6$, $pH_{магнетит}$ и $М/ХЗ \approx 2$
Влияние кислотности среды на сорбцию (Рисунок 1) Диапазон pH: $pH = 1,5 - 11$	$C_{нач} = 0,1$ ммоль/дм ³ ; $t_{бемит} = 1$ час; $t_{маг-т} = 2$ часа; $t_{М/ХЗ} = 30$ мин
Изотермы сорбции	$pH_{бемит} = 2,5$, $C_{бемит} = 1$ г/дм ³ ; $pH_{М/ХЗ} = 4,0$, $C_{М/ХЗ} = 1$ г/дм ³ ; $pH_{магнетит} = 4,0$, $C_{магнетит} = 2$ г/дм ³

Кинетический эксперимент по сорбции Cr(VI) на сорбентах показал, что процесс сорбции протекает быстро, равновесие достигается в течение 30 мин. Степень сорбции ионов Cr(VI) на магнетите и бемите в интервале от 30 мин до 2 часов практически не изменяется во времени, в случае модифицированного сорбента - постепенно увеличивается. Кроме того, у магнетитного хитозана степень сорбции выше, чем у магнетита и бемита.

Согласно рисунку 1 максимальное поглощение ионов Cr(VI) на поверхности бемита составляет 83 %, магнетита - 68 %, на М/ХЗ - 96%. Во всех случаях при увеличении значений рН наблюдается снижение сорбционной способности, что объясняется электростатическим взаимодействием поверхности сорбента и адсорбирующихся ионов Cr(VI), что связано со значением точки нулевого заряда поверхности сорбента.

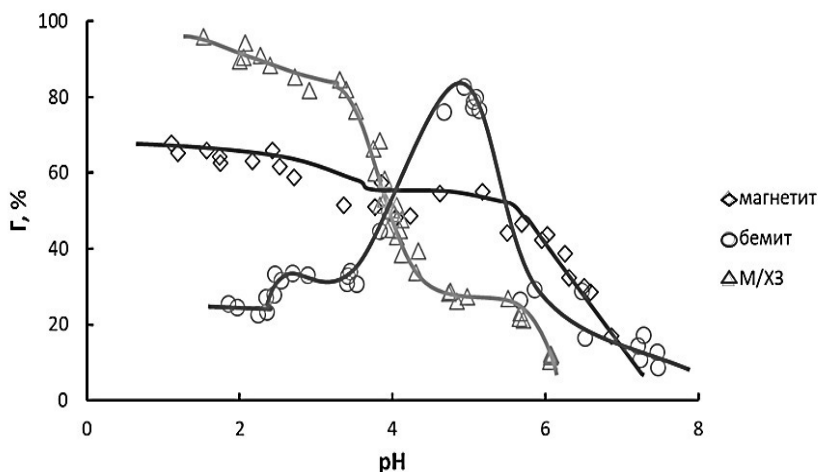


Рис. 1 Кривые зависимости степени сорбции Cr(VI) от кислотности среды: $C_{Cr(VI)}=10^{-4}$ моль/дм³, $C_{бемит}=1$ г/дм³, $C_{М/ХЗ}=1$ г/дм³, $C_{магнетит}=2$ г/дм³

Для изучаемых сорбентов получены изотермы сорбции, которые обработаны с применением теоретических моделей изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха. Рассчитанные константы представлены в Таблице 2. Отличие значений сорбционной емкости можно объяснить различным числом сорбционных центров (удельной поверхностью) сорбентов, а значения констант адсорбционного равновесия тем, что зависимости исследованы при различных значениях рН.

Таблица 2 Параметры сорбции ионов Cr(VI) на сорбентах

Сорбент	Параметры уравнения Ленгмюра			Параметры уравнения Фрейндлиха		
	Γ_{max} , ммоль/г	K_L , дм ³ /ммоль	R^2	K_F , дм ³ /ммоль	1/n	R^2
Бемит	1,03	0,31	0,9901	0,28	0,76	0,9964
Магнетит	0,13	1,63	0,9797	0,07	0,53	0,9940
М/ХЗ	0,92	0,58	0,9934	0,30	0,55	0,9942

На основании литературных [1-3] и экспериментальных данных, рассмотрены и предложены механизмы сорбции шестивалентного хрома: так, основной вклад в извлечение ионов Cr(VI) на бемите вносит химическая сорбция, на магнетите – электростатическое взаимодействие, на модифицированном магнетите – комбинация этих процессов.

Литература

- 1 Islam, M. A. A mechanistic approach of chromium (VI) adsorption onto manganese oxides and boehmite / M. A. Islam, M. J. Angove, D. W. Morton, B. K. Pramanik, M. R. Awwal // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2020. – V. 8. – P. 41.
- 2 Линников, О. Д. Закономерности сорбции ионов хрома(VI) магнетитом (обзор) / О. Д. Линников // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2021. – Т. 57. – № 2. – С. 115 – 140.
- 3 Nano iron oxide impregnated in chitosan bead as a highly efficient sorbent for Cr(VI) removal from water / Lu, J., Xu, K., Yang, J., Hao, Y., & Cheng, F. // Carbohydrate polymers. – 2017. – Vol. 173. – P. 28 – 36.

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ПО ПАРАМЕТРАМ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОРБЦИИ СЕНСОРОВ С ПОЛИКОМПОЗИТНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

А.А. Шуба, Т.А. Кучменко

Воронежский государственный университет инженерных технологий,
Воронеж, shubalnastya@gmail.com

Одной из современных тенденций развития экспрессных методов аналитической химии является разработка новых устройств на основе сенсоров различного типа и совершенствование уже существующих приборов, алгоритмов обработки информации с целью получения максимально подробной аналитической информации о составе объекта. Также перспективным направлением в создании химических сенсоров является разработка поликомпозитных покрытий, которые сочетают в себе несколько сорбентов на одном преобразователе. Применение таких покрытий позволит сократить число сенсоров в приборе или использовать более миниатюрные версии приборов. Ранее был предложен параметр эффективности сорбции A_{ij} , с помощью которого возможно получать информацию о качественном составе газовой фазы пробы без предварительного разделения, по сигналам массива пьезокварцевых сенсоров [1].

Цель исследования – оценить возможность качественного анализа газовых смесей летучих соединений по сигналам пьезокварцевых сенсоров с поликомпозитными покрытиями.

Первоначально предположили, что параметры эффективности сорбции A_{ij} могут быть рассчитаны на основе многомерных данных от сенсоров с поликомпозитными покрытиями двумя способами:

- 1) по сигналам одного сенсора, как отношение его отклика на 5 с сорбции к отклику на 60 с сорбции: $A_{ij(5/60)} = \Delta F_{\text{ПКП},5} / \Delta F_{\text{ПКП},60}$. При этом необходимо, чтобы кинетика сорбции вещества на сорбентах в поликомпозитном покрытии сильно различалась и соотношение массы сорбентов в покрытии составляло 1:1;
- 2) как отношение сигналов двух сенсоров с поликомпозитными покрытиями, в которых один из сорбентов один и тот же: $A_{ij(1/3)} = \Delta F_{\text{ПКП}(1/2)} / \Delta F_{\text{ПКП}(2/3)}$.

В качестве тест-веществ выбраны растворы индивидуальных соединений: этанол, бутанол, уксусная (раствор 0,1 % об.), изомасляная кислоты (раствор 0,1 % об.), аммиак (раствор 1 % об.), триэтиламин (раствор 1 % об.), и их модельные смеси. Состав модельных смесей соответствовал матрице дробнофакторного планирования эксперимента (метод полуреплик) по 4 компонентам (аммиак, уксусная кислота, триэтиламин, масляная кислота). Для снижения вероятности появления систематических ошибок реализацию эксперимента по анализу модельных смесей на массиве сенсоров-панелей проводили в рандомизированном порядке.

Анализ газовой фазы над модельными смесями проводили с помощью сенсоров с поликомпозитными покрытиями (1/2) : ПЭГ-2000/ТХ-100 – сенсор 1, ТХ-100/Tween – сенсор 2, ПЭГА/ДЦГ-18-К-6 – сенсор 3, ДЦГ-18-К-6/ПДЭГС –

сенсор 4, а также ДЦГ-18-К-6/ТХ-100, ДЦГ-18-К-6/ПЭГ-2000, ПЭГА/ПДЭГС. Покрyтия наносили на электроды пьезорезонаторов в оптимальном по массе диапазоне для каждого сорбента с учетом геометрии области нанесения для получения максимального аналитического сигнала сенсора.

Установлено, что для сенсора-панели с покрытием ПЭГА/ПДЭГС рассчитанные параметры A_{ij} для тест-веществ совпадают с рассчитанными параметрами A_{ij} для индивидуальных сорбентов в пределах погрешности эксперимента. Это означает, что для аддитивных мультипокрытий возможен расчет параметров эффективности сорбции по откликам сенсора с поликомпозиционным покрытием в определенные моменты сорбции.

Для сенсора с покрытием ДЦГ-18-К-6/ПЭГ-2000 рассчитанные параметры эффективности сорбции для кислот отличаются от параметров A_{ij} , рассчитанных для индивидуальных сорбентов (ошибка более 20 %), что связано с повышенным сродством пленки ДЦГ-18-К-6 к кислотам и неаддитивном влиянии на их сорбцию. В данном случае возможен расчет параметров эффективности сорбции без возможности прогноза этих значений по базе данных сорбции тест-веществ на индивидуальных сорбентах.

Рассчитанные параметры A_{ij} для тест-веществ по данным сорбции поликомпозиционными покрытиями по второму способу в целом, согласуются с параметрами A_{ij} , рассчитанными по первому способу. Исключение составляют параметры A_{ij} для кислот и аминов, при расчете которых использовали сигналы сенсоров с поликомпозиционными покрытиями на основе сорбентов с повышенным сродством к этим веществам.

Установлено, что для триэтиламина идентификационными являются параметры $A_{(ПЭГА/ПЭГ-2000)}$ и $A_{(ДЦГ18К6/ПЭГА)}$, для изокилот - $A_{(ДЦГ18К6/ТХ-100)}$, для этанола - $A_{(ПЭГА/ТХ-100)}$. При этом данные идентификационные параметры могут быть рассчитаны друг через друга, что позволит сократить число измерительных элементов с сохранением информативности. С применением выбранных идентификационных параметров проведен анализ модельных газовых смесей.

Установлено по идентификационному параметру $A_{(ДЦГ18К6/ПЭГА)}$, что в смесях № 1,2,4,6 присутствует триэтиламин, значения параметра для смесей совпадают с идентификационным для триэтиламина (0,7) в пределах погрешности $\pm 0,1$. По другим параметрам тест-веществ в смесях не обнаружено. Поскольку не было установлено идентификационных параметров для аммиака и уксусной кислоты, то более детально проанализированы многомерные данные сенсоров с поликомпозиционными покрытиями. Предложено рассчитывать параметр эффективности сорбции как отношение сигналов сенсоров с различными поликомпозиционными покрытиями в определенные моменты сорбции τ, c по формуле:

$$A_{ij\Sigma} = (\Delta F_{ПКП(1/2),\tau_1} / \Delta F_{ПКП(3/4),\tau_2}) : (\Delta F_{ПКП(5/6),\tau_3} / \Delta F_{ПКП(7/8),\tau_4}),$$

где $\Delta F_{ПКП(1/2),\tau_1}$ – отклик сенсора с поликомпозиционным покрытием (1/2) в определенный момент сорбции τ_1 .

В данном случае сорбенты в покрытиях четырех сенсоров могут быть различными по природе, время регистрации отклика каждого сенсора также может быть различным.

При этом смысл данного параметра отличается от первых двух, так как включает кинетические особенности сорбции веществ на мультипокрытии, и является суперпозицией двух традиционных параметров A_{ij} , как коэффициентов селективности. В данном случае при выполнении условий для качественных критериев, главное из которых – это независимость параметра от содержания вещества в определенном диапазоне концентраций, параметр $A_{ij\Sigma}$ можно считать идентификационным.

Проанализировав многомерные данные от сенсоров с поликомпозиционными покрытиями при сорбции индивидуальных тест-веществ, выделены параметры $A_{ij\Sigma}$, которые являются идентификационными. Для данных параметров выполняются все условия и допущения, предъявляемые к идентификационным критериям [3], в частности они являются максимальными или минимальными значениями из выборки веществ, при этом отличаются от остальных значения этого параметра для других веществ минимум на 3σ . Проверили значимость данных параметров при идентификации тест-веществ в модельных смесях.

Установлено, что по новым предложенным параметрам в смесях идентифицируются все компоненты. Однако по некоторым идентификационным параметрам ($A_{ij\Sigma 2}$, $A_{ij\Sigma 4+}$, $A_{ij\Sigma 6}$) в смесях не обнаружены тест-вещества. Возможно, для этих параметров предел обнаружения данных тест-веществ выше, чем в исследуемых смесях. Следует отметить, что с помощью данных параметров не наблюдается ложноположительных результатов идентификации, что подтверждает высокую специфичность их применения. Установлено, что чувствительность данного подхода составляет приблизительно 70 %, при этом специфичность 100 %.

Работы выполнены при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-76-10048.

Литература

[1]. Кучменко Т. А., Шуба А. А., Бельских Н. В. Пример решения идентификационных задач в методе пьезокварцевого микровзвешивания смесей некоторых органических соединений // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16, № 2. С. 151-162.

ЭФФЕКТ СИНЕРГИЗМА ДЛЯ ИНГИБИРУЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ «АГИДОЛ-2 + ФОСФИТ-168»

А.Е. Шумакова, Г.Г. Гарифуллина, Р.Н. Насретдинова

*ФГБОУ ВО Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия
Garifa@inbox.ru*

Ингибиторы окисления (антиоксиданты) широко используются для стабилизации пластмасс и синтетических волокон, каучуков и смазочных материалов, углеводородного топлива, растворителей, полупродуктов органического синтеза и пищевых продуктов.

Агидол-2 (метилен-бис(4-метил-6-третбутилфенол)) – антиоксидант-стабилизатор широкого спектра действия. Используется при стабилизации резин каучуков, нефтепродуктов, пластмасс, волокон, в лакокрасочной промышленности.

Фосфит-168 (трис-(2,4-ди-tert-бутилфенил)- фосфит) это стабильный фосфит, действующий как стабилизатор переработки и являющийся вторичным антиоксидантом. Фосфит реагирует с гидроперекисями, образуя нерадикальные продукты, вызывая тем самым, разложение гидроперекисей. Применяется для стабилизации полиолефинов и олефиновых сополимеров, таких как полипропилен, поликарбонат и полиамид.

Механизм действия наиболее распространенных антиоксидантов состоит в обрыве реакционных цепей: молекулы антиоксиданта взаимодействуют с активными радикалами с образованием малоактивных радикалов. Роль таких антиоксидантов состоит в уменьшении скорости образования свободных радикалов. В практике торможения окислительных процессов большое значение имеет явление синергизма. Эффект синергизма состоит во взаимном усилении эффективности действия антиоксидантов в их смеси. Таким образом, практический интерес представляет выявление наличия эффекта синергизма для ингибирующей композиции Агидол-2 + фосфит-168».

В качестве модельного субстрата окисления выбрали этилбензол. Окисление этилбензола проводили при температуре 75⁰С в присутствии азодиизобутиронитрила – инициатора окисления. В качестве измерительного инструмента использовали универсальную манометрическую дифференциальную установку. Антиокислительная активность оценивалась по степени снижения начальной скорости поглощения кислорода при окислении субстрата. В отсутствие ингибирующих добавок кинетическая кривая поглощения кислорода этилбензола имеет линейный вид, т.е. порядок реакции по кислороду нулевой, скорость реакции не зависит от концентрации кислорода, следовательно, реакция протекает в кинетическом режиме.

Исследовали влияние агидола-2 и фосфита-168 на инициированное окисление этилбензола. С увеличением концентрации добавленных ингибиторов скорость окисления этилбензола снижается. В кинетическом режиме окисления получили зависимость скорости окисления этилбензола от концентрации как для

агидола-2, так и для фосфита-168. Обработка результатов эксперимента в координатах уравнения

$$F = \frac{V_0^0}{V_0} - \frac{V_0}{V_0^0} = f k_m [InH] / \sqrt{2k_6 V_i}$$

где V_0 и V_0^0 – скорость поглощения кислорода этилбензолом без добавок и в присутствии добавок ингибиторов; k_6 и k_7 - константы скорости взаимодействия пероксильных радикалов этилбензола в реакциях квадратичного обрыва цепей и в реакции с молекулой ингибитора соответственно; V_i – скорость образования радикалов из инициатора; f – стехиометрический коэффициент ингибирования, показывает число радикалов, которые погибают на одной молекуле ингибитора, позволила вычислить константу скорости реакции пероксильного радикала этилбензола с молекулой ингибитора. Для агидола-2: $f k_7 = 4,9 \cdot 10^4$ л/моль*с, для фосфита-168: $f k_7 = 1,1 \cdot 10^3$ л/моль*с.

Следующим этапом работы было исследование совместного влияния ингибиторов на окисление этилбензола. В данной серии опытов суммарная концентрация добавленных двух ингибиторов остается постоянной и равняется $4,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Установлено, что скорость окисления этилбензола в зависимости от массовой доли агидола-2 в ингибирующей композиции снижается и достигает минимального значения для массовой доли агидола-2, равного 67%. Таким образом, для изученной ингибирующей композиции «агидол-2 + фосфит-168» наблюдается эффект синергизма. Скорость окисления этилбензола ингибирующей композицией «Агидол-2 + фосфит-168» снижается в 14 раз. Согласно литературным данным, агидол-2 является акцептором пероксильных радикалов этилбензола, фосфит-168 гетеролитически разрушает первичный молекулярный продукт окисления – гидроперекись – без образования радикальных фрагментов. Таким образом, исследованная ингибирующая композиция может быть использована для стабилизации каучуков, смазочных масел. За счет наличия эффекта синергизма массы добавок ингибиторов можно снизить в 14 раз.

СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ГРУППЫ И МЫШЬЯКА ПОЧВАМИ УДМУРТИИ

М.А. Шумилова

УдмФИЦ УрО РАН, г.Ижевск, 426067, Россия,
e-mail: shumilovama@udman.ru

В период работы объекта по уничтожению химического оружия в г.Камбарке (2006-2009 г.г.) данные экологического мониторинга почвы на содержание в ней тяжелых металлов в пределах санитарно-защитной зоны и зоны защитных мероприятий свидетельствовали о своеобразии поведения в почве ионов мышьяка по сравнению с ионами других тяжелых металлов. Целью проводимых нами исследований стало изучение процессов сорбции почвой ионов тяжелых металлов (ТМ), в частности, мышьяка и металлов гальванической группы, для совершенствования подхода в организации непрерывного мониторинга окружающей среды.

Для исследования процессов адсорбции ТМ в статических лабораторных условиях были выбраны наиболее широко представленные в Удмуртии типы почвы: дерново-подзолистая, дерново-карбонатная и серая лесная. Пробоподготовку почвенных образцов и определение агрохимических показателей проводили в соответствии с требованиями стандартных методов [1].

Исходные растворы мышьяка, хрома и цинка с содержанием металла (~0,1М) готовили растворением навески соответствующей соли квалификации «ч.д.а.», точную концентрацию раствора устанавливали спектроскопически. Для минимизации влияния реакций ионного обмена на сорбцию исследования проводили на фоне 0,01М раствора CaCl_2 при соотношении почва : раствор = 1: 9. После установления химического равновесия в надосадочной жидкости определяли равновесную концентрацию ионов металлов на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Shimadzu-AA7000» с электротермической атомизацией по стандартной методике [2]. Количество поглощенных ионов металлов находили по разности между исходными и равновесными концентрациями.

Результаты изучения подвижности ионов ТМ в исследуемых почвах, выполненного на специальном лабораторном стенде [3], подтверждают и объясняют закономерности, обнаруженные при проведении мониторинга. Согласно полученным экспериментальным данным, константы скорости выделения поллютантов-анионов приблизительно на три порядка выше, чем у катионов ТМ ($K_{\text{скор}} \text{ с}^{-1}$, табл.1), что обуславливает достаточно высокую подвижность анионов ТМ в почве. Например, для одного и того же элемента – хрома разница в величине констант выделения катионной и анионной форм составляет практически четыре порядка. Соответственно, период полувыведения загрязняющих веществ в катионной форме на несколько порядков выше ($T_{0,5}$, лет, табл.1), что ведет к различию в тенденциях накопления ТМ в почве в естественных условиях под воздействием атмосферных осадков. Во избежание потерь

растворимых поллютантов, подвижных в природных средах, при проведении мониторинга нами было предложено усовершенствовать способ пробоотбора [4].

Таблица 1 Параметры подвижности ионов ТМ в почве Удмуртии

	AsO_2^-	$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{3+}	Zn^{2+}
Дерново-подзолистая				
$K_{\text{скор}}, \text{с}^{-1}$	$1,770 \cdot 10^{-7}$	$4,815 \cdot 10^{-6}$	$3,881 \cdot 10^{-9}$	$5,6 \cdot 10^{-9}$
$T_{0,5}, \text{лет}$	3,01	1,01	102,306	866,1
Дерново-карбонатная				
$K_{\text{скор}}, \text{с}^{-1}$	$1,733 \cdot 10^{-7}$	$2,457 \cdot 10^{-6}$	$2,725 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$
$T_{0,5}, \text{лет}$	3,07	1,01	145,711	346
Серая лесная				
$K_{\text{скор}}, \text{с}^{-1}$	$1,677 \cdot 10^{-7}$	$3,566 \cdot 10^{-6}$	$9,847 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$
$T_{0,5}, \text{лет}$	3,17	1,37	403,178	4330

Способность пахотного горизонта A_0 исследуемых почв удерживать ионы ТМ изучали с помощью изотерм сорбции, полученных экспериментальным путем. Изотермы подвергались аппроксимации классическими моделями Лэнгмюра [5] для ограниченной адсорбции на монослое и Фрейндлиха [6] – для неограниченной адсорбции, где A_{max} – ёмкость монослоя Лэнгмюра, где K_L – коэффициент Лэнгмюра; K_F – константа равновесия и $1/n$ – эмпирический показатель степени в уравнении Фрейндлиха. Константы обеих моделей, рассчитанные методом наименьших квадратов, представлены в таблице 2. Соотношение констант уравнения Лэнгмюра свидетельствует о высоком сродстве катионов к почвенному поглощающему комплексу (ППК) и их достаточно прочной фиксации в почве. В соответствии с уравнением Фрейндлиха, катионы Cr^{3+} и Zn^{2+} (табл.2) имеют преимущество в закреплении почвой по сравнению с арсенит- и бихромат-ионами.

Величина свободной энергии адсорбции катионов, вычисленной на основе уравнения Дубинина-Радушкевича (>8 кДж/моль), указывает на химическую природу связи ППК – металл (табл.1 и 2). Величины свободной энергии арсенит- и бихромат-ионов характеризуют адсорбционный процесс как чисто физический, что и обуславливает высокую подвижность анионов в почве.

Знание параметров адсорбционных процессов позволяет предсказывать поведение поллютантов в почвенном покрове и во избежание потерь подобных подвижных ТМ при проведении экологического мониторинга необходимо скорректировать подходы в организации пробоотбора.

Таблица 2 Параметры моделей адсорбции Лэнгмюра, Фрейндлиха и Дубинина - Радушкевича для ионов ТМ дерново-подзолистой почвой

Ионы ТМ	Лэнгмюр		Фрейндлих		Дубинин-Радушкевич		
	A_{\max} , моль/кг	K_L , дм ³ /моль	K_F , дм ³ /моль	n	A_{\max} , моль/кг	k , моль ² /кДж	E , кДж/моль
Дерново-подзолистая почва							
AsO_2^-	0,00078	71250	0,0459	2,47	0,0016	0,0372	3,67
$Cr_2O_7^{2-}$	0,00035	156735	0,5976	1,42	0,0043	0,0418	3,46
Cr^{3+}	0,00248	30436	1,5579	1,38	0,0525	0,0011	11,27
Zn^{2+}	0,00300	23594	2,2191	1,38	0,0374	0,0125	6,32
Дерново-карбонатная почва							
AsO_2^-	0,0024	70431	0,0175	2,79	0,0016	0,0958	2,28
$Cr_2O_7^{2-}$	0,0002	697627	0,2145	2,02	0,0057	0,0028	1,33
Cr^{3+}	0,017	29785	288,6524	1,05	0,0470	0,0062	10,62
Zn^{2+}	0,025	51445	63,8015	1,05	0,9660	0,0063	8,91
Серая лесная							
AsO_2^-	0,00095	1425	0,0199	5,68	0,0006	0,0541	3,04
$Cr_2O_7^{2-}$	0,00060	3100	0,2121	4,42	0,0002	0,0890	2,37
Cr^{3+}	0,00247	16884	37,7711	2,40	0,0587	0,0019	16,18
Zn^{2+}	0,00801	15552	45,9761	1,29	0,2993	0,0050	10,03

Литература

1. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во МГУ, 1970. 487 с.
2. Методика количественного химического анализа. Определение As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn (кислоторастворимые формы) в почвах и донных отложениях атомно-абсорбционным методом. М-02-902-125-2005. С-Пб., 2005. 28 с.
3. Петров В.Г., Шумилова М.А. Способ исследования особенностей поведения загрязняющих веществ в почвах. Патент РФ на изобретение № 2590554 от 19.12.14.
4. Петров В.Г., Шумилова М.А. Устройство для мониторинга промышленного загрязнения почвы и грунтовых вод. Патент РФ на изобретение №2595653 от 15.12.14.
5. Langmuir I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids // J. Am. Chem. Soc. 1916. V.38 . No.11. P. 2221-2295.
6. Freundlich H.M.F. Over the Adsorption in Solution // J. Phys. Chem. 1906. V.57. P.385-471.

УСЛОВИЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ТИОКАРБАМОИЛИРОВАННЫМ ПОЛИСИЛСЕСКВИОКСАНОМ

Щербинин П.А.^{*}, Мельник Е.А.^{*,**}, Холмогорова А.С.^{*}, Неудачина Л.К.^{*}
Осипова В.А.^{***}

^{}Уральский федеральный университет, Россия, г. Екатеринбург,
pasha.sherbinin99@gmail.com*

*^{**}УНИИМ-филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»*

*^{***}Институт органического синтеза УрО РАН, Россия, г. Екатеринбург*

Стремительное развитие науки и техники, а особенно IT-технологий, приводит к быстрому накоплению электронного лома, содержащего в себе благородные металлы (БМ). Только в Китае, по предварительным прогнозам, на 2030 год объем лома электронных отходов составит до 28.4 млн тонн [1], при этом содержание Au, Ag и Pd в них составляет 390, 1560 и 90 мг/кг соответственно. Такое количество металлов в ломе намного превышает их концентрацию в природных месторождениях [2]. Таким образом, извлечение БМ из отходов электронной промышленности и других видов вторичного сырья путем их переработки является важным и перспективным источником дорогостоящих и ценных элементов.

По сравнению с классическими методами разделения и концентрирования (экстракция, выщелачивание и т.д.) рядом преимуществ обладает твердофазная экстракция (ТФЭ). Данный метод позволяет многократно использовать сорбент для извлечения и концентрирования компонентов смеси. Сорбционный материал легко отделяется от жидкой фазы посредством фильтрования. Огромным достоинством ТФЭ является возможность синтеза сорбентов, матрица которых модифицирована различными функционально-аналитическими группами (ФАГ) [3, 4].

Целью настоящей работы являлось исследование сорбции БМ из модельных многокомпонентных растворов на поли(N-тиокарбамоил-(2-аминоэтил)-3-аминопропилсилсесквиоксане) (ТКАЭАППСС). ТКАЭАППСС синтезирован в Институте органического синтеза УрО РАН «золь-гель» методом. Структура материала представлена на рисунке 1.

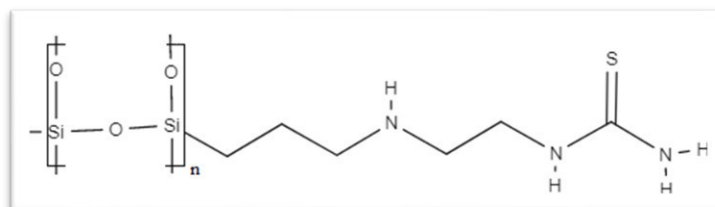


Рисунок 1 – Строение поверхностных групп ТКАЭАППСС

Ранее нами изучены сорбционные свойства ТКАЭАППСС с концентрацией привитых тиомочевинных групп равной 3,57 ммоль/г (ТКАЭАППСС-3,57) [5]. В

настоящей работе исследована сорбция ионов металлов из многокомпонентных систем на ТКАЭАППСС-3,44 в зависимости от pH.

Изучение сорбции ионов БМ проводили из растворов как с аммиачно-ацетатной буферной системой (pH=3–8), так и без нее, создавая pH при помощи соляной кислоты (pH=0–2). Приготовленные растворы содержали ионы благородных и переходных металлов. Полученные зависимости количества извлекаемого компонента от значений pH раствора можно наблюдать на рисунке 2.

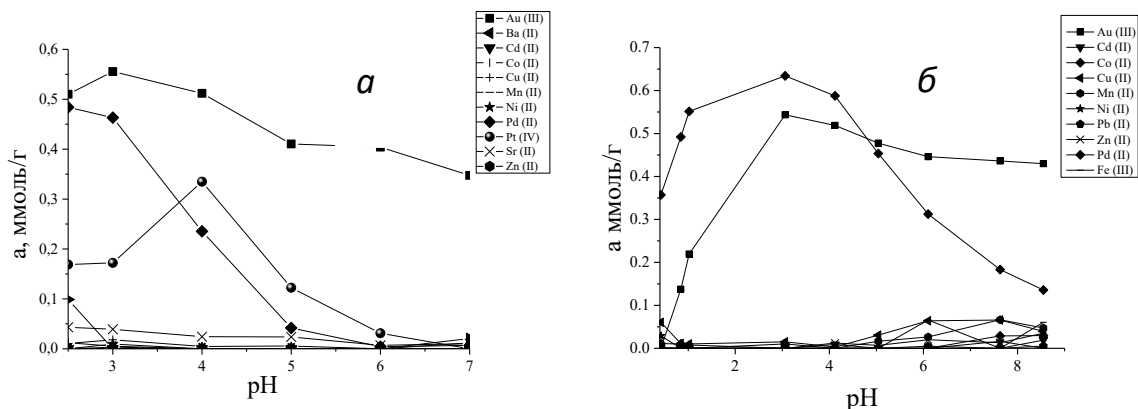


Рисунок 2 – Влияние pH раствора на сорбцию ионов металлов ТКАЭАППСС. Концентрация привитых тиомочевинных групп ТКАЭАППСС: 3,57 (а) и 3,44 (б) ммоль/г; $g_{\text{сорбента}}=0,0100$ г; $d_{\text{зерна}} < 0,071$ мм; $C_{\text{Me}}=1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

Полученные результаты позволяют говорить о преимущественной сорбции ионов БМ. Представленные на рисунке 2 (а, б) кривые сорбции демонстрируют преобладание сорбции БМ над сорбцией остальных ионов в растворе, что говорит о большем сродстве сорбента к БМ. Pd²⁺ преимущественно извлекается при pH<4, при pH>4 происходит резкое понижение сорбции. Ионы золота извлекаются практически во всем диапазоне pH, однако сорбция понижается с увеличением кислотности среды, это связано с образованием прочных хлоридных комплексов. Максимальное извлечение ионов золота и палладия составило 0,55 и 0,63 ммоль/г, соответственно. Стоит отметить, что во втором случае в систему не вводились ионы платины (рис. 2б), поэтому сорбционная емкость сорбента по ионам золота и палладия выросла по сравнению с данными, представленными на рис. 2а.

Проведенный эксперимент подтвердил избирательность ТКАЭАППСС по отношению к ионам БМ в условиях конкурентной сорбции. В отсутствие ионов платины наблюдается наиболее полное извлечение ионов золота и палладия. В дальнейшем планируется провести динамический вариант сорбции ионов БМ на ТКАЭАППСС.

Литература

1. Zeng, X., Gong, R., Chen, W.-Q. Uncovering the Recycling Potential of "new" WEEE in China // Environmental Science and Technology. – 2016. – V.50., Is.3. – P. 1347–1358.
2. Y. Lu., Z. Xu. Precious metals recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspective // Resour. Conserv. Recycl. – 2016. – V.113. – P. 28–29.

3. Vinodh R., Babu C. M. et al. Facile synthesis of amine modified silica-red. graphene oxide composite // *Materials Letters*. – 2019. – V. 247. – P. 44–47.
4. Giwa A., Taher H. Dispersion-Sorption Balance (DSB) of Pickering emulsions of polydopamine-polyethylenimine-modified activated carbon // *Journal of Env. Chemical Engineering*. – 2020. – V. 8, № 4. – P. 1–9.
5. Щербинин П. А., Мельник Е. А., Холмогорова А. С., и др. Извлечение благородных металлов в условиях конкурентной сорбции на тиокарбамоилированном полисилоксане // *Проблемы теор. и эксп. химии*. – 2021. – Тезисы доклада на конференции. – С. 124.

ТЕСТ-СИСТЕМЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Н.Н. Ященко, С.В. Житарь, Е.Г. Зиновьева

*ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова», г.
Чебоксары, n.yashenko.n@mail.ru*

Экспресс-обнаружение и количественное определение содержания веществ в аналитической химии является актуальной задачей. В настоящее время особый интерес вызывает разработка тест-систем для химического анализа, которые позволяют проводить работы без существенной пробоподготовки и сложных аналитических приборов. Экспресс-тестирование успешно применяют для контроля объектов окружающей среды, качества пищевой продукции; контроля в промышленности, на транспорте, например, обнаружение утечек газа; решения задач криминалистики, в клинической медицине для анализа биожидкостей и тканей и т.д.

В работах [1-4] нами разработаны тест-системы для экспресс-определения суммы фенольных соединений в пищевых продуктах и лекарственном растительном сырье.

Фенольные соединения (флавоноиды) представляют собой один из наиболее распространенных и многочисленных классов полифенолов с различной биологической активностью. Для создания индикаторной тест-системы на флавоноиды мы использовали в качестве подложки-носителя хлопчатобумажную ткань с закрепленным на ней методом адсорбционной иммобилизации реактивом Фолина-Чокальтеу.

Экспериментально установлено, что индикаторные тест-полоски по изменению цвета позволяют определить сумму полифенольных соединений в интервале концентраций от 1,0 до 0,0625 мг/мл. Полученные данные подтверждены данными фотометрических определений.

Таким образом, предложенные нами тест-системы позволяют эффективно определять сумму фенольных соединений в лекарственном растительном сырье и в ряде продуктах питания.

Литература

1. Ященко Н.Н., Житарь С.В., Зиновьева Е.Г. Тест-система для определения суммы фенольных соединений в кофе // Бутлеровские сообщения. 2022. Т.70 №4. С. 89-95.
2. Ященко Н.Н., Житарь С.В., Зиновьева Е.Г. Тест-определение общего содержания фенольных соединений в чае // Бутлеровские сообщения. 2022. Т.71 №8. С. 99-105.
3. Ященко Н.Н., Житарь С.В., Зиновьева Е.Г. Разработка тест-системы для определения суммы фенольных соединений в лекарственном растительном сырье // Бутлеровские сообщения. 2022. Т.71 №8. С. 106-111.
4. Ященко Н.Н., Житарь С.В., Зиновьева Е.Г. Разработка тест-систем для контроля качества лекарственных средств // Сб. тез. V Международная конференция «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (MOSM 2021). 2021. С. PR-30.

СОДЕРЖАНИЕ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНАНТИОМЕРОВ НАПРОКСЕНА С ПОМОЩЬЮ ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОГО СЕНСОРА НА ОСНОВЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР ГУАНИНА И ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДА Я.Р. Абдуллин.....	3
КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД В ИНТЕРПРЕТАЦИИ МОНО- И БИЯДЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ Д.Р. Абдуллина, М. Н. Галимов, Р.Р. Гизатов, Т.В. Берестова.....	5
ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИБИОТИКОВ И.А. Абрамов, С.И. Гайнанова, Л.Р. Загитова.....	8
ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ -S-S-СВЯЗЬ Ю.О. Албутова, Л.Г. Кузина, Т.В. Берестова.....	10
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И ИОННЫЙ ОБМЕН НА ХЕЛАТНЫХ ИОНООБМЕННИКАХ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ А.В. Астапов, Н.А. Попов.....	13
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МАТРИЧНОЙ ИЗОЛЯЦИИ ПРИ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОМ ИЗУЧЕНИИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ УГЛЕВОДНЫХ АМИНОКОНЬЮГАТОВ А.А. Белков, И.С. Черепанов.....	15
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЭС-ИСП МЕТОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУРЬМЫ В СТОЧНЫХ ВОДАХ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ НА КОМПОЗИТЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫЙ ГРАФИТ/MnO ₂ А.А. Белозерова ^{1,2} , Н.В. Печищева ^{1,2} , К.Ю. Шуняев ^{1,2} , И.А. Холманских ^{1,2}	18
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦВЕТУЩЕГО РАСТЕНИЯ ПЕТУНЬЯ ОБЫКНОВЕННАЯ (<i>PETUNIA AXILLARIS</i>) ДЛЯ БИОИНДИКАЦИИ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ПОЧВЕННОГО ПОКРОВА КРУПНОЙ ПРОМЫШЛЕННОЙ АГЛОМЕРАЦИИ Л.Г. Бондарева.....	21
ИЗУЧЕНИЕ НИЗКОДОЗОВОГО ХИМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ЖИВЫЕ ОРГАНИЗМЫ НА ПРИМЕРЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ Л.Г. Бондарева, Н.Е. Федорова.....	24
НАНОКОМПОЗИТНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДА МОДИФИЦИРОВАННОГО ОУНТ И ОГ Е. О. Булышева, Р. А. Зильберг.....	27
ПРИМЕНЕНИЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ОЦЕНКИ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ БИОЖИДКОСТЕЙ М.А. Бухаринова.....	29
СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МЕХАНИКИ И РМЗ-D3 ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ ЭНЕРГИЙ АДСОРБЦИИ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ И.В. Вакулин, Д.А. Рахманов, Р.Ф. Талипов, Г.Р. Талипова.....	31
ПРИМЕНЕНИЕ КРС-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ И РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ В СРЕДЕ АГРЕССИВНЫХ СЖИЖЕННЫХ ГАЗОВ Э.Г. Вовкотруб, А.Б. Салюлев.....	33
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ZnO И ПОРФИРИНОПОДОБНЫХ СТРУКТУР О.В. Вяткина, Е.А. Веселова, А.А. Партыка.....	36

ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО БЕМИТА ДЛЯ «ЗЕЛЕННОГО» СИНТЕЗА АЛЬДЕГИДОВ	
А. Р. Газизянова, А. В. Тюкалов, Т. Н. Кропачева	39
КОНФОРМАЦИОННЫЕ ИЗОМЕРЫ ХЕЛАТНЫХ БИС-ФЕНИЛАЛАНИНАТОВ Cu(II)	
М.Н. Галимов, Д.Р. Абдуллина, Т.В. Берестова	43
РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГИДРАЗИДА 2-ЭТИЛГЕКСАНОВОЙ КИСЛОТЫ С п- ДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗАЛЬДЕГИДОМ	
Д.С. Галкин ¹ , Ю.Б. Ельчищева ¹ , Л.Г. Чеканова ²	45
«АГИДОЛ-1 + ДИФЕНИЛФЕНИЛЕНДИАМИН» НА РЕАКЦИЮ ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА	
А.И. Гатиятуллина, Г.Г. Гарифуллина, Р.Н. Насретдинова	48
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ЛИСТЬЯХ БРУСНИКИ	
М.Д. Головьев	50
КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ХЛОРТЕТРАЦИКЛИНА ГИДРОХЛОРИДА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ	
А. И. Городилова, А.С. Холмогорова, Л.К. Неудачина	52
АНТИОКИСЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ ТЕРПЕНОИДОВ В МОДЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА	
А.М. Гумерова, А.С. Шатрова, Г.Г. Гарифуллина, Р.Н. Насретдинова	55
ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ НЕКОТОРЫХ 3d-МЕТАЛЛОВ НА ХИТОЗАНЕ	
М.В. Дидик, С. П. Чернова	57
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИФЕНОЛОВ В ВОДНЫХ ЭКСТРАКТАХ ПРОПОЛИСА ПОСЛЕ ЭКСТРАКЦИИ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ	
М.В. Дробков, Е.А. Кислицына, А.В. Ёлкина	59
ПОЛУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОТПЕЧАТКОВ АМОКСИЦИЛЛИНА В ПОЛИ(2- МЕТОКСИАНИЛИНЕ) В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ	
Д.А. Дымова, Ю.А. Яркаяева	61
РАЗРАБОТКА И ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИКИ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ РАЗЛИЧНЫХ ХИМИЧЕСКИХ КЛАССОВ В ЦИТРУСОВЫХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ	
О.Е. Егорченкова	63
ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПАЛЛАДИЯ(II) С ЭЛЕМЕНТАРНЫМИ АМИНОКИСЛОТАМИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	
Г.П. Жарков, М.А. Ястремская, Ю.С. Петрова, Л.К. Неудачина.....	66
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ЖЕЛЕЗЕ В КИСЛЫХ ВОДНО-ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ	
И.В. Зарапина, А.Ю. Осетров, Ю.В. Жиркова, Д.А. Лужнова.....	69
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПОЛИФЕНОЛОВ В ЛИСТЬЯХ КИЗИЛА	
Я. И. Зяблицева	72
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭТАНОЛА В ВИНАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ	
Д.А. Иванов, Т.Н. Кропачева	75
СОДОПИРОВАНИЕ ЛЮМИНОФОРА Zn ₂ SiO ₄ :Mn : СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА	
И.В. Иванова, Р.Ф. Самигуллина, Н.А. Зайцева, Т.И. Красненко	78

ВЛИЯНИЕ ОЧИСТКИ ЭКСТРАКТА НА ПРЕДЕЛ ОБНАРУЖЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ АНАЛИЗА ИЗОЦИКЛОСЕРАМА В КОФЕ	
А.А. Ивченкова, С.Д. Добрев	80
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В ПОЛИОЛАХ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ	
И.Д. Коновалов, А.Г. Шарипова*, К.В. Широбокова*, Л.В. Трубачёва	83
РАЗДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА(VI) И РЕНИЯ(VII) НА МЕХАНОАКТИВИРОВАННОМ ГРАФИТЕ	
А.Д. Коробицына ^{1,2} , Н.В. Печищева ^{1,2} , М.Ю. Скрыльник ¹ , Ю.О. Булдакова ²	86
ФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ЭРБИЯ (III) И НЕОДИМА (III) АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТОЙ	
Я.К. Кочнева*, С.А. Денисова*, С.А. Заболотных**	89
СОРБЦИЯ ИОНОВ ПАЛЛАДИЯ (II) ИЗ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ КВАТЕРНИЗОВАННОГО ПРОИЗВОДНОГО ПОЛИВИНИЛИМИДАЗОЛА	
К.Я. Кузнецова, О.Д. Якурнова, С.И. Головкин, Ю.С. Петрова, А.В. Пестов ^{1,2} , Л.К. Неудачина.....	92
ТЕРМИЧЕСКИЕ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА ОЛИГОПЕПТИДОВ	
Р.А. Ларионов ¹ , М.А. Зиганшин ¹ , С.А. Зиганшина ² , А.В. Герасимов ¹ , В.В. Горбачук ¹	94
ЭКСТРАКЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ Со(II) С N-(2-ГИДРОКСИБЕНЗОИЛ)-N'- (n-ТОЗИЛ)ГИДРАЗИНОМ В АММИАЧНЫХ СРЕДАХ	
Н.С. Лахтина, Ю.Б. Ельчищева, П.Т. Павлов	96
ПРИМЕНЕНИЕ «ЭЛЕКТРОННОГО НОСА» НА ПЬЕЗОСЕНСОРАХ ДЛЯ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА СПИРТСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ	
Р.П. Лисицкая, В.С. Шабельский.....	98
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И МАГНИЯ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ С ПОМОЩЬЮ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ	
С.Ю. Лоханина, Е.С. Евстифеева.....	101
СОЗДАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ УЧЕБНЫХ ПОСОБИЙ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ ДЛЯ ВЫСШЕГО ХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ	
Л.Л. Макарова.....	104
КАТОДНОЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА АМОРФНОМ СПЛАВЕ Fe-Cr-B	
В.Г. Маклецов, Л.Л. Макарова.....	107
ОСОБЕННОСТИ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА СПЛАВЕ Fe-Si-B-Nb-Cu	
В.Г. Маклецов, Л.Л. Макарова.....	109
QSAR-МОДЕЛИРОВАНИЕ ИНГИБИТОРОВ АЦЕТИЛХОЛИНЭСТЕРАЗЫ	
Ю.З. Мартынова, В.Р. Хайруллина, Р.Н. Насретдинова.....	111
ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНЫХ СВОЙСТВ ТИОКАРБАМОИЛИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА	
Е.А. Мельник ^{1,2} , Е.Е. Крылатова ¹ , А.С. Холмогорова ¹ , Л.К. Неудачина ¹ , А.В. Пестов ³	114
ЭКСТРАКЦИОННО-ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРЕОНИНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ	
Н.Я. Мокшина ¹ , О.А. Пахомова ² , И.Н. Науменко ¹ , Д.А. Нечелоренко ¹	117
ЭКСТРАКЦИОННО-ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ МЕТИОНИНА В ФАРМПРЕПАРАТАХ	
Н.Я. Мокшина ¹ , О.А. Пахомова ² , П.В. Иванчура ²	119

ЭКСТРАКЦИОННО-СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕЗОРЦИНА ИЗ ВОДНЫХ СРЕД Н.Я. Мокшина ² , И.Н. Пугачева ¹ , Л.А. Харитонова ²	121
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОГРЕШНОСТИ ПРОБООТБОРА, ОБУСЛОВЛЕННОЙ НЕОДНОРОДНОСТЬЮ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА В ОБРАЗЦАХ ДРЕВНЕЙ КЕРАМИКИ, ПРИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ МАКРОКОМПОНЕНТОВ М. М. Мухамедова ¹ , А. Л. Финкельштейн ²	123
СЕНСОРНАЯ ПЛАТФОРМА НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОЙ САЖИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ ТРИПТОФАНА И КЛОПИДОГРЕЛЯ М.И. Назыров, Ю.А. Яркаева	126
УПРАВЛЯЕМЫЙ СИНТЕЗ ОКСИДНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Е.Е. Никишина, Н.В. Гречишников	128
ЭКСТРАКЦИЯ АНТИОКСИДАНТОВ ИЗ МОЛОТОЙ БЕРЕСТЫ Г. К. Одинцов	130
ЗАЩИТНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ МАСЛЯНЫХ ПОКРЫТИЙ В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННОЙ ВЛАЖНОСТИ ВОЗДУХА И В ПРИСУТСТВИИ СЕРНИСТОГО ГАЗА А.Ю. Осетров, И.В. Зарапина, Ю.В. Жиркова, Д.А. Лужнова.....	133
КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ИОНОВ Zn (II) С ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ Н.Б. Перевощикова, Р. Н. Нуреева.....	136
КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ИОНОВ Cu (II) С ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ Н.Б. Перевощикова, Д. С. Феофилова	139
ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИЙ С ЭКСТРАКТОМ ПОДОРОЖНИКА, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО КАРАНДАША С.Р. Сабитова, М.О. Вохминцева, Е.С. Семакина.....	142
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ МЕТОДАМИ ПЛАМЕННОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ И ПЛАМЕННОЙ ФОТОМЕТРИИ С.С. Савинов*, Н.А. Зверьков*, **, Т.С. Александров*, Т.М. Пикалова*	144
ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ И ПЕРМАНГАНОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ Д. Г. Салиева	146
О ПОЛУЧЕНИИ ХЛОРОКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ И РОДИЯ РАЗНЫХ СТЕПЕНЕЙ ОКИСЛЕНИЯ А.Б. Салюлев, Э.Г. Вовкотруб.....	148
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ f-ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ N-ДОДЕЦИЛИМИНОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ, ПЕНТАНДИОНА-2,4 И 1,10-ФЕНАНТРОЛИНА Е. А. Сарнит, Е. Е. Нетреба, М. С. Насонова, Е. Д. Мельникова.....	151
СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ(III) И ТЕРБИЯ(III) С САЛИЦИЛИДЕНГИДРАЗОНАМИ ПРОИЗВОДНЫХ (БЕНЗИМИДАЗОЛ-1-ИЛ)ЭТАНОВОЙ КИСЛОТЫ И ПРОИЗВОДНЫХ (БЕНЗИМИДАЗОЛ-2-ИЛ)ЭТАНОВОЙ КИСЛОТЫ Е. А. Сарнит, М. Ю. Баевский, Е. О. Швецова, Е. Д. Мельникова.....	154
ПРОФИЛЬНАЯ ШКОЛА ПО ХИМИИ «ШКОЛА ЮНОГО ХИМИКА»: СТРУКТУРА И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ Е. А. Сарнит, В. Н. Цикалова, Е. Е. Нетреба, В. В. Цикалов	157

НОВЫЕ ХЕМОСЕНСОРЫ НА ИОНЫ РТУТИ НА ОСНОВЕ 2-АМИНО-4,6-ДИАРИЛНИКОТИНОНИТРИЛОВ И.И. Свинцова, А.Ю. Алексеева, И.Н. Бардасов.....	160
ПРОФИОРИЕНТАЦИЯ ШКОЛЬНИКОВ В ОБЛАСТИ НАНОХИМИИ Н.В. Семакина.....	162
ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ ГАДОЛИНИЯ И ЕВРОПИЯ И ЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА В РЕАКЦИЯХ ФОТОДЕГРАДАЦИИ МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО А.А. Синицына, В.В. Горбунова.....	166
АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ФИПРОНИЛА В ВОДЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ Д.Н. Соболев.....	169
УТИЛИЗАЦИЯ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СОРБЕНТОВ И ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ МЕБЕЛЬНЫХ ПРОИЗВОДСТВ В АЭРОДРОМНОМ СТРОИТЕЛЬСТВЕ О.Ю. Стрельникова, В.Д. Бухарцев.....	172
СОРБЦИЯ ИОНОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ ДИТИООКСАМИДИРОВАННЫМ ПОЛИСИЛСЕСКВИОКСАНОМ Х.И. Стрельцова, А.С. Холмогорова, И.С. Пузырев*.....	175
ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА С ПОЛУЧЕНИЕМ ВТОРИЧНЫХ ПРОДУКТОВ Н.Е. Суксин, М.А. Шумилова.....	178
ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИ(N-ТИОКАРБАМОИЛ-3-АМИНОПРОПИСИЛСЕСКВИОКСАНОВ) ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ЗОЛОТА И ПАЛЛАДИЯ А. А. Сысолятина*, Е. А. Мельник**, А.С. Холмогорова*, Л. К. Неудачина*, В. А. Осипова***.....	181
КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА Д.А. Тарасова, Т.Н. Кропачева.....	184
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА БЕТУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ НАПРОКСЕНА Ю.Б. Терес, Е.О. Булышева, Р.А. Зильберг, И.В. Вакулин.....	187
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА В. И. Терещенко, Н. В. Семакина.....	190
ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОЙ СХЕМЫ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ МЕТОДОМ АЭС-ИСП Р.Д. Тлеужанова, С.С. Савинов.....	192
ПОГЛОТИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЧВ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Л.В. Трубачева, О.А. Александрова, С.Ю. Лоханина.....	195
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СКАНДИЯ(III) И ИТТРИЯ(III) В СМЕШАННЫХ ДИМЕТИЛФОРМАМИД-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ РАСТВОРАХ ПЕРХЛОРАТА ЛИТИЯ А.В. Трубачев*, Л.В. Трубачева**.....	198
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ МИНЕРАЛЬНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ МЕТАЛЛОВ IV ГРУППЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЛЕВА	

А.В. Трубачев*, Л.В. Трубачева**, С.Л. Олесова**	201
МОДИФИКАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВ ОТ РАСТВОРИМЫХ ФОРМ РТУТИ	
В.Ю. Филатов, С.Л. Фукс, С.В. Девятерикова	204
ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ N-[ТРИС(ГИДРОКСИМЕТИЛ)МЕТИЛ]-ТАУРИНА (TES)	
О.В. Филимонова, Г.П. Жарков, Ю.С. Петрова, Л.К. Неудачина.....	207
ПОИСК ИНГИБИТОРОВ УРИДИНФОСФОРИЛАЗЫ СРЕДИ НЕКОТОРЫХ КОНЬЮГАТОВ 5-АМИНОУРАЦИЛА С БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ	
В.Р. Хайруллина, Ю.З. Мартынова, И.Р. Сулейманова.....	210
ПРИМЕНЕНИЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ НЕИНВАЗИВНОЙ ОЦЕНКИ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ КОЖИ ЧЕЛОВЕКА	
Е.И. Хамзина	213
ОБРАЗОВАНИЕ И УТИЛИЗАЦИЯ ЛИГНИНСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ	
С. В. Хитрин ¹ , А. А. Юдинцева ²	216
ГЛИКОЗИДНЫЙ СИНТЕЗ В ДИСЦИПЛИНЕ «БИОХИМИЯ РАСТЕНИЙ»	
В.Н. Цикалова, Е.С. Данченко	219
СОРБЦИЯ ИОНОВ Cr(VI) В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ НА НЕКОТОРЫХ СОРБЕНТАХ	
П.А. Цыпленкова, С.П. Чернова	222
КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ПО ПАРАМЕТРАМ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОРБЦИИ СЕНСОРОВ С ПОЛИКОМПЗИТНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ	
А.А. Шуба, Т.А. Кучменко	225
ЭФФЕКТ СИНЕРГИЗМА ДЛЯ ИНГИБИРУЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ «АГИДОЛ-2 + ФОСФИТ-168»	
А.Е. Шумакова, Г.Г. Гарифуллина, Р.Н. Насретдинова	228
СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ГРУППЫ И МЫШЬЯКА ПОЧВАМИ УДМУРТИИ	
М.А. Шумилова	230
УСЛОВИЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ТИОКАРБАМОИЛИРОВАННЫМ ПОЛИСИЛСЕСКВИОКСАНОМ	
Щербинин П.А.* , Мельник Е.А.***, Холмогорова А.С.* , Неудачина Л.К.* Осипова В.А.***	233
ТЕСТ-СИСТЕМЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	
Н.Н. Яценко, С.В. Житарь, Е.Г. Зиновьева	236

Научное издание

**Всероссийская конференция по фундаментальной и прикладной химии
«Химия-XXI век» (29-30 ноября 2022 г.)**

Сборник тезисов

*Авторская редакция
Компьютерная верстка Н.Б. Перевозицкова*

Подписано в печать 26.12.2022. Формат 60x84 1/8
Усл. печ. л. 28.13 . Уч.-изд. л. 7,16
Тираж экз. Заказ №

Издательский центр «Удмуртский университет»
426034, Ижевск, ул. Ломоносова, 4б, каб. 021
Тел.: +7(3412)916-364, E-mail: editorial@udsu.ru

Типография Издательского центра «Удмуртский университет»
426034, УР, г. Ижевск, ул. Университетская, 1, корп. 2.
Тел. 68-57-18

ISBN 978-5-4312-1072-3



9 785431 210723