

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ ПЕРМСКОГО КРАЯ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Пермский государственный
национальный исследовательский университет»

**V региональная молодежная школа-конференция
"Химический анализ и окружающая среда"**

Материалы конференции

Пермь 2013

УДК 543 (063)

ББК 24.4

V региональная молодежная школа-конференция **"Химический анализ и окружающая среда"**: материалы докладов конференции/ Перм. гос. нац. исследов. ун-т. – Пермь, 2013. – 97 с.

В сборнике материалов конференции «Химический анализ и окружающая среда» представлены результаты научно-исследовательских работ в области аналитической химии. Рассмотрены методы анализа природных объектов с последующим атомно-абсорбционным, атомно-эмиссионным, хроматографическим и спектрофотометрическим определением. В ряде докладов обсуждаются вопросы теории действия органических реагентов.

Сборник может представлять интерес для преподавателей, аспирантов, студентов, специалистов в области аналитической химии и охраны окружающей среды.

Работы представлены в авторской редакции.

**Конференция проводится при поддержке СНО
«Новая химия», программы «От студента к президенту»**

ОГЛАВЛЕНИЕ

ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ ДИФЕНИЛГУАНИДИНА И ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ – ЭКСТРАГЕНТЫ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ (Е.Н. Аликина, Е.О. Пшеничникова, А.Ю. Русинова, Э.С. Заплатаина)	5
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА (III) В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ ДИАНТИПИРИЛАЛКАНЫ – САЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – НЕОРГАНИЧЕСКАЯ КИСЛОТА – ЙОДИД КАЛИЯ – ВОДА (М.И. Дегтев, Е.Н. Аликина, Э.Р. Аглюкова)	9
ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ХЛОРОВОДОРОДНОЙ И БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТ ДИАНТИПИРИЛАЛКАНАМИ (Е.Н. Аликина, Д.С. Ожигова, М.И. Дегтев)	11
ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОВМЕСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ХЛОРОВОДОРОДНОЙ И САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТ ДИАНТИПИРИЛМЕТАНОМ (Е.Н. Аликина, О.В. Сенич)	15
ИЗУЧЕНИЕ ФОТОСИНТЕТИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ В ЛИСТЬЯХ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ Г. ПЕРМИ (К.С. Аристова, С.Н. Жакова)	19
ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПИРОКАТЕХИНОВОГО ФИОЛЕТОВОГО С ГАЛЛИЕМ И ХРОМАЗУРОЛА S С МЕДЬЮ (II) В ПРИСУТСТВИИ КАТАМИНА АБ (М.В.Федорова, Г.А. Брагина, С.А. Денисова)	22
ЭКСТРАКЦИЯ БОРНОЙ КИСЛОТЫ В СИСТЕМАХ $MgCl_2$ – ПАВ – H_2O (А.М. Елохов, О.С. Кудряшова, С.А. Денисова)	25
МЕТОД ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД (А.В. Жданова, С.А. Иларионов)	28
ФАЗОВЫЕ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА – СУЛЬФОНОЛ – ДИАНТИПИРИЛМЕТАН – ХЛОРОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА (С. А. Заболотных, С.А. Денисова)	30
ЭКСТРАКЦИЯ ЖЕЛЕЗА (III) ДИФЕНИЛГУАНИДИНОМ В ПРИСУТСТВИИ САЛИЦИЛОВОЙ ИЗ КИСЛЫХ И НЕЙТРАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ (Э.С. Заплатаина, Е.Н. Аликина)	34
ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВЕ ВБЛИЗИ АВТОДОРОГИ (Е.С. Зуева, Е.В. Пименова)	38
ЭКСТРАКЦИЯ ХРОМА (III) В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ ДИАНТИПИРИЛМЕТАН – БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА – СЕРНАЯ КИСЛОТА – ТИОЦИАНАТ АММОНИЯ – ВОДА В ПРИСУТСТВИИ ДОНОРНЫХ ДОБАВОК (Ю.А. Иваненко, Е.Н. Аликина)	42
ИЗМЕНЕНИЕ АКТИВНОСТИ ПЕРОКСИДАЗЫ И КАТАЛАЗЫ В ЛИСТЬЯХ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ Г. ПЕРМИ (С.Н. Жакова, А.В. Каменева)	46
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ЭТИЛ 2-ТОЗИЛ(МЕЗИЛ)АМИНО-4,5,6,7-ТЕТРАГИДРОБЕНЗО[b]ТИОФЕН-3-КАРБОКСИЛАТОВ (А.С. Кандакова, Ю.Б. Ельчищева, П.Т. Павлов, Л.Г. Чеканова, К.О. Манылова)	51

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА N'N'-ДИЭТИЛАМИДОВ ТРЕТИЧНЫХ α -РАЗВЕТВЛЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ (А.В. Катаев, Т.Д. Батуева, А.В. Радусhev)	56
РАССЛАИВАЮЩАЯСЯ СИСТЕМА АНТИПИРИН – СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – ВОДА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МАКРОКОЛИЧЕСТВ ЖЕЛЕЗА (III) (М.И. Дегтев, А.А. Юминова, М.Д. Копылова)	59
СОЛЕВОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ И ГРУНТОВ НА ТЕРРИТОРИИ ГОРОДА ПЕРМИ (Д.И. Корнина)	61
ЭКСТРАКЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ (V) В СИСТЕМЕ АНТИПИРИН – СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – ВОДА (С.И. Рогожников, А.С. Лезин)	66
ГЕЛЬ-ЭКСТРАКЦИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ (А.Е. Леснов)	70
УДАЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ИЗБЫТОЧНОГО АКТИВНОГО ИЛА (Э.А. Нахиева, С.А. Иларионов)	72
ИССЛЕДОВАНИЕ РТУТНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВЫ (Е.А. Панарин, А.С. Максимов, Л.И. Торопов)	76
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОДИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ОЛОВА (II, IV) В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ С ДИАНТИПИРИЛАЛКАНАМИ И САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ (О.Н. Попова, М.И. Дегтев)	80
СКРИНИНГ ЗЕРНОВОЙ ПРОДУКЦИИ НА СОДЕРЖАНИЕ 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ (И.В. Саунина, Е.Н. Грибанов, Э.Р. Оскотская)	84
ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЦИНКА И МЕДИ НА СОДЕРЖАНИЕ СВОБОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ В КУЛЬТУРАЛЬНОЙ СРЕДЕ ДРОЖЖЕЙ <i>Saccharomyces cerevisiae</i> (А. В. Фетисова, С. А. Иларионов)	89
РАССЛАИВАЮЩИЕСЯ СИСТЕМЫ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИИ ИОНОВ МАРГАНЦА (II) ДИАНТИПИРИЛАЛКАНАМИ (М.И. Дегтев, С.В. Чегодаева, Ю.А. Маленьких)	92
ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА СИНТЕЗ ПОЛИЛАКТИДА (А.Н. Шилова, С.А. Иларионов)	95

ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ ДИФЕНИЛГУАНИДИНА И ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ – ЭКСТРАГЕНТЫ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Е.Н. Аликина, Е.О. Пшеничникова, А.Ю. Русинова, Э.С. Заплатаина

ФГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследователь-
ский университет»

alikina-en@yandex.ru

Жидкостная экстракция неорганических соединений органическими растворителями является в настоящее время распространенным методом выделения и разделения элементов в химической технологии, радиохимии, аналитической химии. Однако в последние годы возросло значение экстракционных методов, исключающих использование токсичных, пожароопасных, высоколетучих органических растворителей. Возможность осуществления такого подхода связана с применением расслаивающихся систем без органического растворителя. Интересной заменой классическим органическим растворителям становятся ионные жидкости.

Ионная жидкость (ИЖ) – жидкость, содержащая только ионы [1]. В широком смысле этого понятия ионные жидкости – это любые расплавленные соли, например, расплавленный хлорид натрия при температуре выше 800°C. В настоящее время под термином «ионные жидкости» чаще всего подразумевают соли, которые являются жидкостями при температуре ниже 100°C и состоят из органических катионов, например, 1,3-диалкилимидазолия, N-алкилпиридиния, тетраалкиламмония, тетраалкилфосфония, триалкилсульфония и разнообразных анионов: NO₃⁻, Cl⁻, [BF₄]⁻, [PF₆]⁻, [SbF₆]⁻, [(CF₃SO₂)₂N]⁻, [Al₂Cl₇]⁻, CF₃SO₃⁻, ROSO₃⁻, RSO₃⁻, ArSO₃⁻, CF₃CO₂⁻. В частности, соли, которые плавятся при комнатной температуре, называются «RTIL» или «Room-Temperature Ionic Liquids». Они

негорючи, обладают малым давлением паров, термически устойчивы, нетоксичны.

Природа ионов оказывает большое влияние на свойства ионных жидкостей – температуру плавления, термическую и электрохимическую стабильность и вязкость. Полярность, а также гидрофильность или гидрофобность ионных жидкостей можно оптимизировать путем соответствующего выбора пары катион/анион, и каждый новый катион и анион дает дополнительные возможности для варьирования свойств ионных жидкостей.

Спектр потенциального применения ИЖ очень широк [2], они могут использоваться в качестве растворителей, катализаторов, теплоносителей, экстрагентов, электролитов, сенсоров, жидких кристаллов и т.д.

Поиск новых ионных жидкостей, пригодных для экстракции (в том числе с собственными комплексообразующими группами) является актуальной задачей.

Дифенилгуанидин (ДФГ), являясь органическим основанием, при взаимодействии с органическими кислотами может образовывать новые соединения, по-видимому, соли, состоящие из крупных катиона и аниона. Такие соли обычно ограниченно растворимы в воде, вследствие чего выделяются в отдельную фазу. Например, соли ДФГ с бензойной (БК) или салициловой (СК) кислотами при повышенных температурах ($< 100^\circ\text{C}$) находятся в жидком состоянии, при охлаждении – застывают. Поэтому расслаивающиеся системы *ДФГ – БК (СК) – H₂O* были выбраны для дальнейшего исследования в качестве экстракционных систем.

Первоначально были изучены концентрационные границы расслаивания данных систем. В системе *ДФГ – БК – H₂O* обнаружена узкая область расслаивания с подвижными жидкими фазами. Она протягивается длинной узкой полосой вдоль сечения, выходящего из вершины, отвечающей воде, на сторону треугольника с соотношением ДФГ:БК = 50:50. Верхняя фаза представляет собой бесцветные растворы. Нижняя фаза, об-

разованная растворами, насыщенными ДФГ, является более вязкой. При нагревании до 80°C, границы области расслаивания существенно расширяются, поэтому систему *ДФГ – БК – H₂O* можно считать перспективной для целей экстракции. При введении в нее сильного электролита – хлороводородной кислоты область расслаивания сохраняется, однако наблюдается ее сдвиг к стороне треугольника H₂O – ДФГ. Это позволяет использовать данную расслаивающуюся систему для экстракции ионов металлов даже в кислых средах.

В системе *ДФГ – БК – HCl – H₂O* изучено распределение ионов меди между водной и органической фазами. Соотношение компонентов, оптимальное для существования расслаивания и образования объема экстракта ≈ 1 мл, равно ДФГ:БК = (2 – 4):1. Максимальное извлечение меди составляет 82 % (0,05 моль/л HCl, 0,25 моль/л ДФГ и БК). С увеличением концентрации хлороводородной кислоты более 0,05 моль/л экстракция меди резко уменьшается до 20 %. При изменении концентраций ДФГ и БК до 0,2 моль/л и HCl до 0,001 моль/л извлечение меди повышается до 90 %. Соотношение компонентов в извлекающемся комплексе установлено методом сдвига равновесия и составляет Cu:ДФГ:БК = 1:1:2.

Область расслаивания в системе *ДФГ – СК – вода* занимает более широкие границы, чем область расслаивания в системе *ДФГ – бензойная кислота (БК) – вода*, кроме этого, она незначительно сдвинута к стороне треугольника вода – СК (по сравнению с местоположением области расслаивания в системе *ДФГ – БК – вода*). Таким образом, расслаивающаяся система *ДФГ – СК – вода* также может использоваться для экстракции ионов металлов в широком интервале концентраций органических компонентов.

Ионная жидкость, полученная в системе *ДФГ – СК – вода*, является экстрагентом ионов железа (III). При $C_{ДФГ} = C_{СК} = 0,2$ моль/л максимальное извлечение железа наблюдается при концентрации хлороводородной кис-

лоты 0,025 – 0,15 моль/л; с увеличением концентрации хлороводородной кислоты более 0,15 моль/л экстракция железа уменьшается с 80 до 35 %. Это связано с образованием хлоридной соли дифенилгуанидина, которая хорошо растворима в воде, вследствие чего ДФГ переходит в водную фазу. Это подтверждается и уменьшением объема микрофазы при увеличении концентрации HCl в водной фазе.

С изменением концентрации СК от 0,1 до 0,4 моль/л извлечение железа существенно не меняется, а вот при увеличении концентрации ДФГ до 0,35 моль/л экстракция железа снижается до 65 % вследствие уменьшения объема органической фазы и выделения ДФГ в твердом виде.

Для установления стехиометрических соотношений в извлекающемся комплексе применяли метод изомолярной серии. Обнаружено, что в органическую микрофазу извлекается комплекс с мольным отношением компонентов ДФГ:Fe³⁺:СК, равным 1:1:1.

Литература

1. Ионная жидкость. URL: http://ru.wikipedia.org/wiki/Ионная_жидкость (дата обращения: 10.05.2011).
2. Ионные жидкости. URL: <http://www.innocom.ru/projects/ionic-liquids.html> (дата обращения: 10.05.2011).

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА (III) В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ ДИАНТИПИРИЛАЛКАНЫ – САЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – НЕОРГАНИЧЕСКАЯ КИСЛОТА – ЙОДИД КАЛИЯ - ВОДА

М.И. Дегтев, Е.Н. Аликина, Э.Р. Аглюкова

ФГБОУ ВПО «Пермский Государственный Национальный Исследовательский Университет»

alikina-en@yandex.ru

Для нахождения оптимальных условий извлечения $2 \cdot 10^{-5}$ моль ионов висмута(3) предварительно были определены условия рассеивания систем диантипирилметан (ДАМ и его гомологи (ДАА)) – салициловая кислота (СК)– серная (соляная) кислота – йодид калия – вода. В качестве гомологов ДАМ исследовали пропил-ДАМ (п-ДАМ); бутил-ДАМ (б-ДАМ); гексил-ДАМ (г-ДАМ); нонил-ДАМ (н-ДАМ), а в качестве минеральных кислот – серная и соляная кислоты. В случае серной кислоты во избежание окисления йодид ионов вводили 100 мг аскорбиновой кислоты. Концентрация компонентов [ДАА] = [СК] = 0,002 моль, [КJ] – 0,1 – 0,25 моль/л, кислотность среды при общем объеме водной фазы ($V_{\text{в}}$), равной 20 мл, изменялась в интервале 0,1 – 2 моль/л. Водную смесь компонентов, помещенных в градуировочную пробирку, нагревали до 80° С в течение 5-7 мин, периодически перемешивая (4-5 раз) содержимое пробирок по 30 сек.

Оказалось, что ДАМ и все вышеуказанные гомологи обеспечивают расслаивание водной системы в присутствии СК, соляной (серной) кислот и йодида калия. При этом объем нижней органической фазы (ОФ) с реагентами ДАМ, п-ДАМ и б-ДАМ не превышает 1,2 мл, при $C_{\text{H}^+} = 1$ моль/л. Г-ДАМ и н-ДАМ обеспечивают $V_{\text{оф}} = 1,3$ мл в интервале $C_{\text{H}^+} = 0,8 - 2$ моль/л. Необходимо отметить, что при охлаждении до комнатной темпера-

туре жидкая органическая фаза, содержащая соли ДАМ или его гомолога R^*NJ и $R^*HOOC C_6H_4OH$, застывает. То есть ОФ представляет собой расплав солей реагентов или более сложное соединение $(R^*N)J \cdots R^*HOOC C_6H_4OH$, образованное за счет межмолекулярной водородной связи.

Для извлечения ионов висмута(3) оказалось наиболее эффективной расслаивающаяся система ДАМ – СК – HCl – KJ – H₂O, которая количественно извлекает висмут при концентрации HCl, равной 0,75 – 2,0 моль/л ($C_{KJ} = 0,25$ моль/л). При этом оптическая плотность расплава растворенного в пропаноле-2, максимально 0,9 – 0,95 ($L = 1$ см, $CФ = 2000$). Замену ДАМ на его гомологи уменьшает оптическую плотность вдвое, вследствие повышения их основности и конкуренции йодидной соли за реагент. Об этом свидетельствует выделение в водной фазе кристаллов СК. Такая же закономерность наблюдается для ДАМ и его гомологов, если увеличивать концентрацию йодида калия в водной фазе более, чем 0,3 моль/л. Расслаивающиеся системы с серной кислотой менее эффективны из-за окисления йодид ионов. Однако, закономерности, полученные в присутствии соляной кислоты, сохраняются и для систем с серной кислотой.

Методом насыщения и анализом расплава (при насыщении реагентов ионами висмута) на все компоненты установлено соотношение $R : Vi = 1 : 1$ и $Vi : J = 1 : 4$. То есть в расплав извлекается ионный ассоциат $RH[BiJ_4]$ сольватированный с солью салицилата реагента. При насыщении реагента ионами висмута СК переходит в водную фазу, а комплекс $RH[BiJ_4]$ выделяется в осадок при нагревании системы до 80° С.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ХЛОРОВОДОРОДНОЙ И БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТ ДИАНТИПИРИЛАЛКАНАМИ

Е.Н. Аликина, Д.С. Ожигова, М.И. Дегтев

ФГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»

alikina-en@yandex.ru

Распределение ионов металлов в присутствии конденсированных производных антипирина в органические растворители (хлороформ или 1,2-дихлорэтан) из растворов минеральных или органических кислот всегда сопровождается сопряженной экстракцией соответствующей кислоты [1].

Следовало рассмотреть экстракцию кислот производными антипирина в расслаивающихся системах, не содержащих органический растворитель и образованных за счет химического взаимодействия компонентов данной системы. С этой целью была исследована экстракция кислот в расслаивающейся системе диантипирилалкан (ДАА) – бензойная кислота (БК) – хлороводородная (серная) кислота – вода. HCl является сильной кислотой в водных растворах. C₆H₅COOH является слабой кислотой ($K_A = 6,2 \cdot 10^{-5}$, $pK_A = 4,21$ [2]).

Экстракция кислот исследовалась в интервале концентрации HCl 0,1 – 2,0 моль/л и концентрации БК 0,04 – 0,15 моль/л. Такие концентрации компонентов системы обеспечивают существование состояния расслаивания, и были определены в предварительных испытаниях. На всем изученном диапазоне концентраций HCl извлечение хлороводородной кислоты диантипирилметаном превышает извлечение бензойной кислоты (рис. 1) и составляет максимально 75 % (при 2 моль/л HCl в водной фазе). Бензойная

кислота максимально извлекается на 60 %. Таким образом, органическая фаза представляет собой, по-видимому, смесь солей: хлорида и бензоата диантипирилметана. Причём хлоридная соль в этой фазе преобладает.

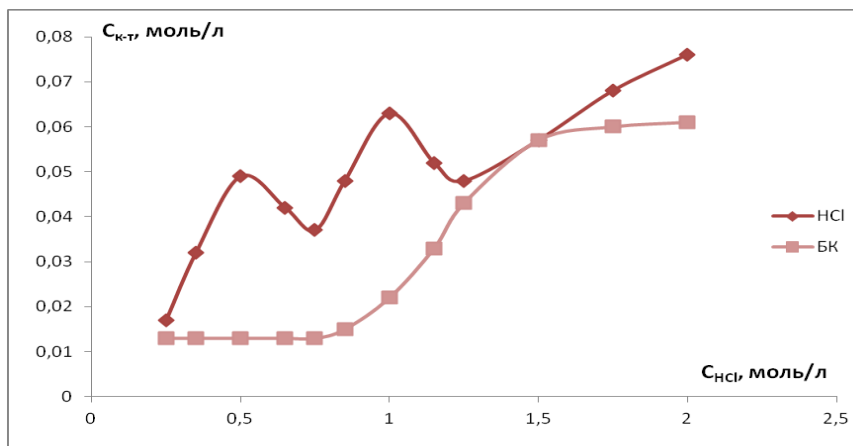


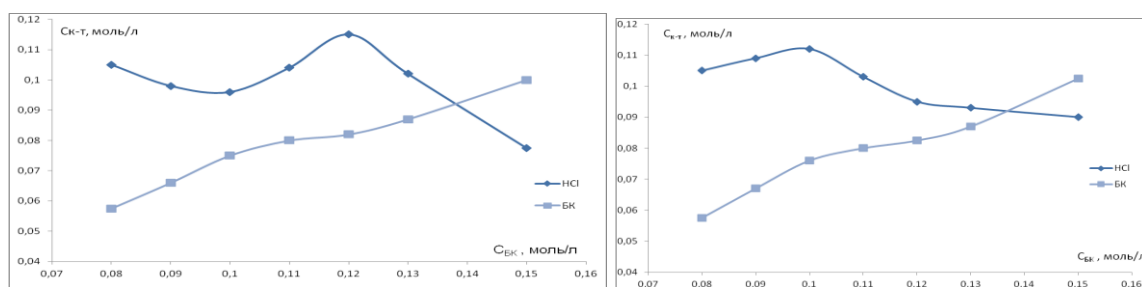
Рис. 1. Экстракция хлороводородной и бензойной кислот в расслаивающейся системе ДАМ – БК – HCl – H₂O ($C_{БК} = C_{ДАМ} = 0,1$ моль/л; $V_{общ} = 20$ мл)

Такая высокая степень экстракции хлороводородной кислоты является преимуществом расслаивающихся систем без органического растворителя перед обычными жидкофазными экстракционными системами для образования хлоридных ацидокомплексов ионов металлов, которые и извлекаются в органическую фазу.

Изучена совместная экстракция кислот алкильным гомологом ДАМ – гексилдиантипирилметаном (ГДАМ), который является более сильным основанием по сравнению с ДАМ. Вследствие более высокой основности реагента он эффективнее извлекает кислоты: максимальная экстракция БК составляет 80 % (при концентрации 1 моль/л HCl), а хлороводородная кислота начинает извлекаться в сверхстехиометрических количествах.

Дополнительно была изучена совместная экстракция вышеназванных кислот гексилдиантипирилметаном (рис. 2) в зависимости от концентрации БК. При всех трёх изученных концентрациях хлороводородной кислоты (0,5; 1,0 и 1,5 моль/л) экстракция БК монотонно увеличивается с ростом

её концентрации в водной фазе, а экстракция хлороводородной кислоты снижается, при этом проходя через максимум.



а б

Рис.2. Экстракция хлороводородной и бензойной кислот в расслаивающейся системе

$ГДАМ - БК - HCl - H_2O$. а - $C_{HCl} = 1,0$ моль/л; б - $C_{HCl} = 1,5$ моль/л

($C_{ГДАМ} = 0,1$ моль/л, $V_{общ} = 20$ мл)

При увеличении концентрации хлороводородной кислоты максимум на кривой ее экстракции сдвигается в сторону меньших значений концентрации БК.

По полученным результатам и приведённым рисункам видно, что исследованные ДАА в сумме извлекают более одного эквивалента протонов из сильной и слабой кислот. Можно предположить, что хлороводородная кислота связывается с ДАМ с образованием хлоридной соли, а БК извлекается в органическую фазу за счёт простого физического распределения. Для точного установления состава соединения или сольвата, образующего органическую фазу, необходимы дальнейшие исследования. Однако, уже сейчас можно предположить, что происходит образование водородной связи между ДАА и БК или между солью ДАА·HCl и БК. Именно такой сложный комплекс хлоридной соли ДАА и БК теоретически может образовывать в расслаивающихся системах $ДАА - БК - HCl - H_2O$ органическую фазу, которая из-за ограниченной растворимости в воде вызывает ее расслаивание на две.

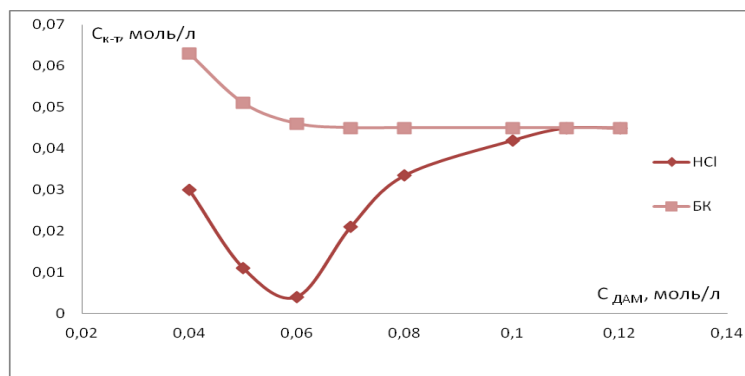


Рис.3. Экстракция хлороводородной и бензойной кислот в расслаивающейся системе ДАМ – БК – HCl – H₂O ($C_{\text{HCl}} = 0,5$ моль/л; $C_{\text{БК}} = 0,1$ моль/л, $V_{\text{общ}} = 20$ мл)

При изменении концентрации реагента в случае с ДАМ экстракция хлороводородной кислоты проходит через минимум (рис. 3). Это можно объяснить тем, что до определенной концентрации реагента в водной фазе образуется соль (ДАМ·H)Cl, которая хорошо растворима в воде. По достижении определенной концентрации реагента водная фаза насыщается монохлоридом ДАМ и он начинает выделяться в органическую фазу в присутствии БК, при этом экстракция БК сохраняется постоянной в изученном интервале концентраций ДАМ. Косвенным доказательством этого является тот факт, что при нагревании часто система гомогенизируется, а при охлаждении до комнатной температуры происходит ее расслаивание.

Литература

1. Дегтев М.И., Аликина Е.Н. Физико-химические свойства антипирина и его производных: монография; Перм. гос. ун-т. – Пермь, 2009. – 174с.
2. Лурье Ю.Ю., Справочник аналитической химии, изд. 4, перераб. и доп. М.: Химия, 1971.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОВМЕСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ХЛОРОВОДОРОДНОЙ И САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТ ДИАНТИПИРИЛМЕТАНОМ

Е.Н. Аликина, О.В Сенич

ФГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследователь-
ский университет»

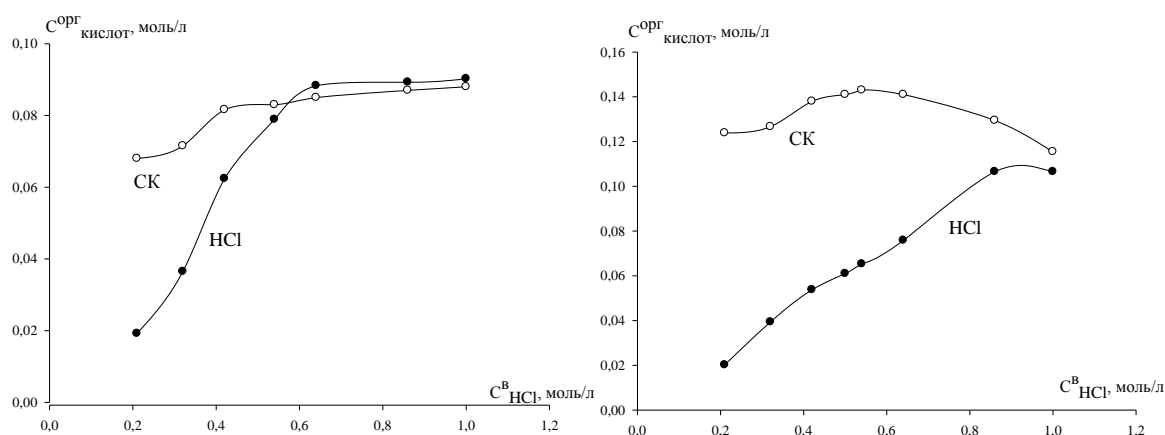
alikina-en@yandex.ru

Известно, что распределение ионов металлов с конденсированными производными пиразолона в хлороформ или 1,2-дихлорэтан из растворов минеральных или органических кислот всегда сопровождается сопряженной экстракцией соответствующей кислоты [1]. Поэтому, во-первых, при описании экстракционных процессов необходимо учитывать ее вклад в материальный баланс распределения реагента. Во-вторых, изучение экстракции кислот дает возможность на основе выявленных закономерностей прогнозировать взаимодействие катионов металлов с производными пиразолона и избирательность их выделения из растворов различного состава [2].

Была исследована экстракция хлороводородной и салициловой кислот (СК) диантипирилметаном (ДАМ) в системе без органического растворителя. HCl является сильной кислотой в водных растворах; СК является кислотой средней силы ($K_A = 1,1 \cdot 10^{-3}$, $pK_A = 2,96$ [3]).

Установлено что концентрация HCl в водном растворе заметно влияет на экстракцию как HCl, так и СК (рис. 1а). Извлечение HCl монотонно увеличивается до значения C_{HCl} в водной фазе 0,65 моль/л, при этом она извлекается в органическую фазу в количестве 0,089 моль/л. При дальнейшем увеличении C_{HCl} ее экстракция в данном интервале концентраций перестает увеличиваться, и кривая экстракции HCl выходит на «плато». Экстракция салициловой кислоты также монотонно повышается с ростом кон-

центрации хлороводородной кислоты, а затем выходит на постоянный уровень. Максимальное извлечение СК составляет 0,088 моль/л. Таким образом, органическая фаза представляет собой, по-видимому, смесь солей: хлорида и салицилата диантипирилметана. При низких концентрациях HCl в органическую фазу эффективнее извлекается СК, а при повышении концентрации HCl обе кислоты будут экстрагироваться в равной степени.



а б

Рис.1. Экстракция хлороводородной и салициловой кислот в расслаивающейся системе ДАМ – СК – HCl – H₂O. а – $C_{\text{СК}} = 0,1$ моль/л, б – $C_{\text{СК}} = 0,15$ моль/л ($C_{\text{ДАМ}} = 0,1$ моль/л; $V_{\text{общ}} = 20$ мл)

Высокая степень экстракции хлороводородной кислоты является преимуществом расслаивающихся систем без органического растворителя перед обычными жидкофазными экстракционными системами для образования хлоридных ацидокомплексов ионов металлов, которые и извлекаются в органическую фазу.

При увеличении концентрации СК в водном растворе до 0,15 моль/л, она начинает извлекаться лучше HCl на всем интервале C_{HCl} . Максимальное извлечение СК составляет 95 % при её концентрации 0,15 моль/л и $C_{\text{HCl}} = 0,5$ моль/л (рис. 1б).

Таким образом, полученные результаты показывают, что на 1 моль ДАМ в органической микрофазе приходится в сумме 2 моль протонов (из СК и HCl). Можно предположить, что в первую очередь при нагревании компонентов расслаивающейся системы образуется монохлоридная соль ДАМ, т.к. HCl является более сильной кислотой по сравнению с СК. Затем СК частично образует соль салицилата ДАМ, а частично извлекается в органическую микрофазу за счет физического распределения, при этом происходит образование водородной связи между СК и монохлоридом ДАМ. Косвенным доказательством этого является тот факт, что при нагревании практически всегда система гомогенизируется, а при охлаждении до комнатной температуры происходит ее расслаивание. Именно такой сложный комплекс хлоридной соли ДАМ и СК теоретически может образовывать в расслаивающейся системе ДАМ – СК – HCl – H₂O органическую фазу, которая из-за ограниченной растворимости в воде вызывает ее расслаивание на две.

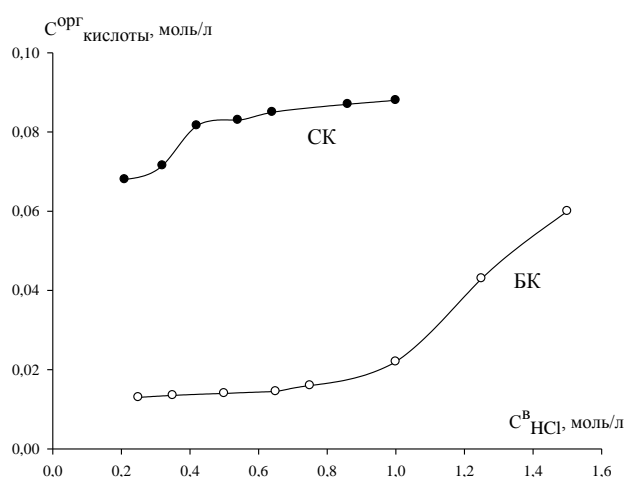


Рис. 2. Экстракция бензойной (салициловой) кислоты в расслаивающейся системе ДАМ – БК (СК) – HCl – H₂O ($C_{БК(СК)} = C_{ДАМ} = 0,1$ моль/л, $V_{общ} = 20$ мл)

При сравнении экстракции бензойной (БК) [4] и салициловой кислот следует отметить, что салициловая кислота извлекается диантипирилмета-

ном лучше (рис. 2), вследствие того, что она является более сильной кислотой ($K_A(\text{СК}) = 1,1 \cdot 10^{-3}$, $K_A(\text{БК}) = 6,2 \cdot 10^{-5}$) [3].

Кроме этого, растворимость СК (0,18 г/100 г воды) ниже растворимости БК (0,34 г/100 г воды), поэтому она легче экстрагируется в органическую микрофазу. Вероятно, это также может быть связано с различной энергией гидратации бензоат- и салицилат-ионов.

Литература

1. Дегтев М.И., Аликина Е.Н. Физико-химические свойства антипирина и его производных: монография; Перм. гос. ун-т. – Пермь, 2009. – 174с.
2. Кислицын И.А. Закономерности экстракции редкоземельных элементов 1,1-диантипирилалканами из слабокислых растворов: Дис. ... канд. хим. наук. Ин-т органической химии УНЦ РАН. Уфа, 1996.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – 3-е изд., стереотипное. – М.: Химия, 1967. – 390с.
4. Ожигова Д.С., Аликина Е.Н., Дегтев М.И. Исследование совместной экстракции кислот в расслаивающихся системах диантипирилалкан – бензойная кислота – хлороводородная кислота – вода // Труды IX Всероссийской научной конф. молодых ученых и студентов «Современное состояние и приоритеты развития фундаментальных исследований в регионах» – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2012. – С.88 – 90.

ИЗУЧЕНИЕ ФОТОСИНТЕТИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ В ЛИСТЬЯХ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ Г. ПЕРМИ

К.С. Аристова, С.Н. Жакова

ФГБОУ ВПО «Пермская государственная сельскохозяйственная академия
имени академика Д.Н. Прянишникова»

S.Fetisova@mail.ru

Проанализировано содержание фотосинтетических пигментов – хлорофилла *a*, хлорофилла *b*, каротиноидов в листьях древесных растений придорожных территорий.

Количественные характеристики хлорофилл-белкового комплекса являются определяющими показателями жизненного состояния растений.

Цель работы – изучить содержание и соотношение фотосинтетических пигментов в листьях древесных растений придорожных территорий.

Исследования проводились в июле и августе 2013 г. Для проведения химического анализа использовали листья тополя черного *Populus nigra L.* и ивы белой *Salix alba L.*, произрастающих на улице Куйбышева (Свердловский район) и бульваре Гагарина (Мотовилихинский район). Для проведения анализа отбирали листья нижнего яруса (не менее 30 листьев с каждого учетного дерева). Высота пробоотбора – от 1,5 - 3 м по периметру кроны деревьев типичного габитуса одного возраста.

Определение фотосинтетических пигментов проводили фотоколориметрически. Метод основан на регистрации оптических характеристик спиртовой вытяжки пигментов из листьев [1]. Навеску свежих листьев в количестве 50 мг измельчали и заливали 25 мл 96% этанола. Объем растворителя и навеска стандартизированы, так как в данном случае концентрация пигмента получается достаточно удобной. Она не вызывает необходимости последующего разбавления экстракта при фотоколориметриро-

вании. Оптическую плотность экстракта определяли на фотоколориметре КФК- 3 в кювете толщиной 1 см при длинах волн: 452,5; 649; 665 нм. Для расчета концентрации хлорофиллов *a* и *b*, их суммы и каротиноидов использовали расчетные формулы Винтерманса и Де Мотса [1] с известными коэффициентами и значениями экстинкции для использованного экстрагента (96% этанол) при выше указанных длинах волн.

На рисунке 1 представлены данные по содержанию фотосинтетических пигментов в листьях древесных растений.

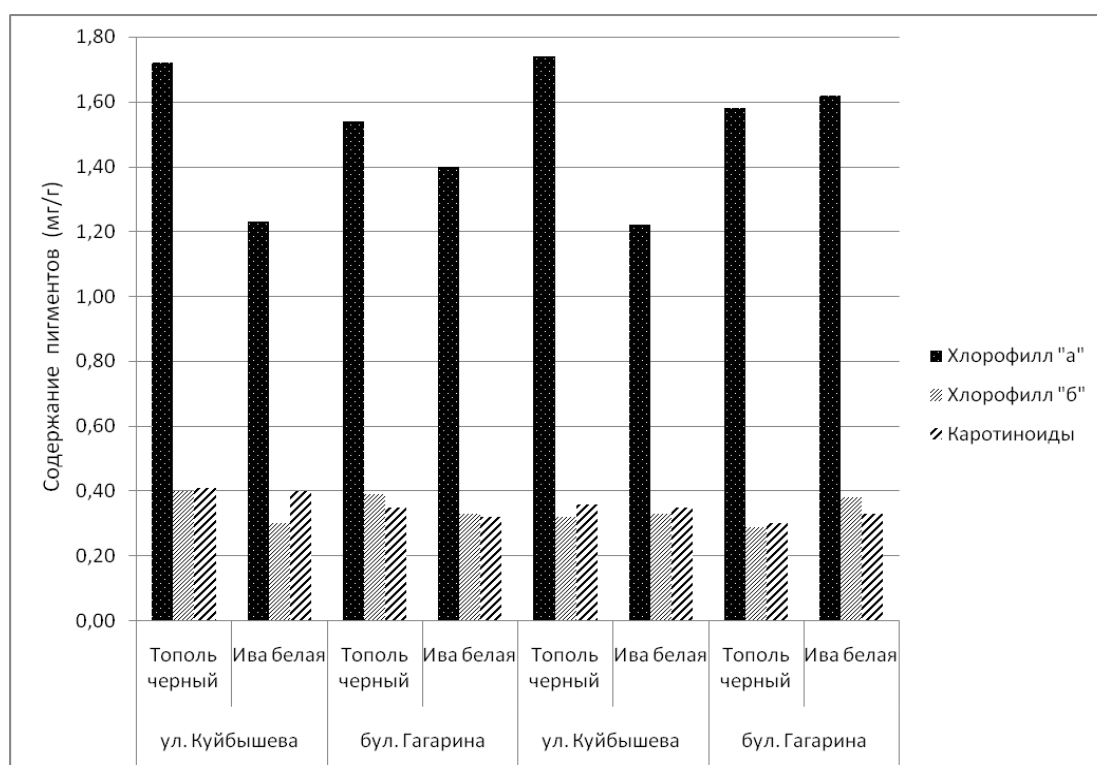


Рис. 1. Содержание фотосинтетических пигментов в листьях (мг/г)

Содержание пигментов варьирует по месяцам и по видам.

Сумма хлорофилла *a* и хлорофилла *b* изменяется в пределах от 1,53 до 2,11 мг/г. Снижение данного показателя для тополя черного характерно в августе, для ивы белой – в июле. При этом полученные результаты связаны с изменением содержания как хлорофилла *a*, так и хлорофилла *b*.

Выявлено значительное превышение содержания хлорофилла *a* над хлорофиллом *b* в листьях исследуемых древесных растений. За весь период наблюдений соотношение хлорофилл *a*:хлорофилл *b*, в среднем, составило 4:1. Более высокое соотношение 5,5:1 обнаружено в августе в листьях тополя черного, произрастающего на бульваре Гагарина, что связано со значительным снижением вспомогательного хлорофилла *b*.

Каротиноиды – желто-оранжево-красные пигменты, обязательные компоненты пигментной системы. Они влияют на спектр действия фотосинтетического аппарата, защищают хлорофилл от фоторазрушения, участвуют в процессах фотофосфорилирования.

Отмечено, что содержание «красных» пигментов в исследуемый период всегда меньше, чем «зеленых» и изменяется в пределах от 0,30 до 0,41 мг/г. Более низкое содержание каротиноидов выявлено в августе.

Таким образом, полученные результаты не выявили существенных отличий по содержанию фотосинтетических пигментов в листьях исследуемых видов древесных растений; указывают на незначительное уменьшение эффективности фотосинтеза в августе, что обусловлено необходимостью подготовки растений к периоду зимнего физиологического покоя.

Литература

1. Степанов К.И., Недранко Л.В. Физиология и биохимия растений: методические указания по определению элементов фотосинтетической продуктивности растений. – Кишинев, 1988. – С 36.

**ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
ПИРОКАТЕХИНОВОГО ФИОЛЕТОВОГО С ГАЛЛИЕМ И
ХРОМАЗУРОЛА S С МЕДЬЮ (II) В ПРИСУТСТВИИ
КАТАМИНА АБ**

М.В.Федорова, Г.А. Брагина, С.А. Денисова

ФГБУВПО «Пермский государственный национальный исследовательский
университет»

svetlden@rambler.ru

В настоящее время имеется довольно много данных, свидетельствующих о том, что поверхностно-активные вещества (ПАВ) заметно влияют на протолитические равновесия, протекающие в растворах органических реагентов. Растворы комплексов металлов с хромофорными реагентами, образующимися в присутствии ряда катионных ПАВ (КПАВ), обладают ценными фотометрическими свойствами. Они имеют высокие молярные коэффициенты погашения и поэтому широко используются в фотометрическом анализе для определения следов металлов в различных материалах [1-3]. Однако все имеющиеся сведения касаются изучения спектрофотометрических характеристик разнолигандных комплексов, образующихся в водных растворах в присутствии небольших количеств ПАВ, чаще всего цетилтриметиламмония.

В качестве объекта исследований выбрано недорогое промышленно выпускаемое КПАВ – катамин АБ. Катамин АБ (алкил(C₁₀₋₁₈)-диметилбензиламмоний хлорид, [C_nH_{2n+1}N⁺(CH₃)₂CH₂C₆H₅]⁺·Cl⁻, где n = 10-18) относится к классу четвертичных аммониевых оснований, широко используемых в экстракции ацидокомплексов металлов.

Изучено влияние катамина АБ на реакции комплексообразования ионов галлия с пирокатехиновым фиолетовым (ПКФ) и ионов меди (II) с

хромазуолом S. При различных значениях pH и соотношениях компонентов сняты спектры светопоглощения растворов комплексов металлов с красителем и разнолигандных комплексов в присутствии катамина АБ.

Показано, что улучшение спектрофотометрических характеристик комплексов галлия с ПКФ происходит лишь в присутствии значительного избытка катамина АБ по отношению к ПКФ. При этом происходит стабилизация растворов, окраска комплексов становится ярче, в два раза увеличивается коэффициент молярного поглощения, наблюдается существенный батохромный сдвиг. У двухкомпонентных комплексов Ga с ПКФ значение λ_{\max} составляет 580-600 нм, а у трехкомпонентных колеблется в пределах 660-670 нм.

Методами изомолярных серий и насыщения установлен состав двойных комплексов галлия с ПКФ, а также комплексов с избытком катамина АБ. Исследования проводились в присутствии ацетатной буферной смеси с pH 4,5. Полученные данные свидетельствуют, что соотношение Ga:ПКФ в двойной системе равно 1:2, что согласуется с литературными данными по комплексообразованию ионов металлов с ПКФ. А в присутствии избытка катамина АБ образуются два комплекса с соотношением Ga:ПКФ = 1:2 и 1:4.

Положительного влияния катамина АБ на оптические характеристики комплексов Cu (II) с ХАЗ не обнаружено. При pH 4,5 происходит взаимодействие красителя с ПАВ, о чем свидетельствует батохромный сдвиг на 40 нм и увеличение оптической плотности, при более высоких значениях pH (> 6) максимумы светопоглощения ХАЗ и ХАЗ – ПАВ практически совпадают. При всех значениях pH оптическая плотность комплексов с медью остается невысокой.

Таким образом, введение в систему галлий – ПКФ избытка катамина АБ положительно сказывается на спектрофотометрических характеристиках комплекса, а систему медь(II) – ХАЗ не дает подобного результата.

Литература

1. Пилипенко А.Т., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. - М.: Химия, 1983. С.101.
2. Саввин С.Б, Мааров И.Н., Чернова Р.К., Штыков С.Н., Соколов А.Б. // Журн. аналит. химии.- 1981. Т.36, №5. С. 850.
3. Гаджиева С.Р., Гусейнов Ф.Э., Чырагов Ф.М. // Журн. аналит. химии. - 2007. Т.62, №8. С. 807.

ЭКСТРАКЦИЯ БОРНОЙ КИСЛОТЫ В СИСТЕМАХ $MgCl_2$ – ПАВ – H_2O

А.М. Елохов¹, О.С. Кудряшова¹, С.А. Денисова²

¹Естественнонаучный институт Пермского государственного
национального исследовательского университета

²ФГБУВПО «Пермский государственный национальный
исследовательский университет

elhalex@yandex.ru

Одним из направлений развития экстракционных методов является поиск эффективных реагентов, исключающих использование органических растворителей. В связи с этим все больший интерес представляет использование поверхностно-активных веществ (ПАВ) в качестве экстрагентов. Молекулы ПАВ при этом выступают в роли фазообразователя, за счет высаливания неорганическими солями или кислотами, и, в ряде случаев, реагентами для образования экстрагируемых комплексных соединений.

Изучена экстракция галогенидных и тиоционатных комплексов различных металлов в системах неорганическая соль – ПАВ – вода. Представляет интерес исследовать экстракцию неметаллов. В качестве объектов выбраны борная кислота, в качестве экстрагируемого вещества и хлорид магния, в качестве высаливателя.

Произведен подбор ПАВ и изотермическим методом сечений изучены диаграммы растворимости систем $MgCl_2$ -ПАВ- H_2O [1]. Полученные данные позволили исследовать зависимости степени извлечения (коэффициента распределения) от содержания компонентов в системе и объема фаз.

Экстракцию проводили в градуированных пробирках с притертой пробкой. В раствор $MgCl_2$, содержащий борную кислоту, добавляли определенный объем ПАВ, выдерживали до полного разделения фаз и в аликвотах обеих фаз определяли содержание борной кислоты (алкалометрическим титрованием в присутствии маннита с визуальной фиксацией точки эквивалентности) и магния (комплексометрическим титрованием и алкалометрическим, после осаждения магния в виде гидроксида).

Изучена экстракция борной кислоты и магния в зависимости от содержания хлорида магния и ПАВ в системе. Вычислены относительные объемы фазы ПАВ - отношение объема фазы ПАВ к общему объему системы. Установлено, что экстракция обоих компонентов зависит от объема фазы ПАВ.

Для всех изученных систем выбраны оптимальные соотношения макрокомпонентов для проведения экстракции бора, также исследовано распределение борной кислоты и тетрабората натрия в зависимости от их содержания в системе.

Независимо от ПАВ тетраборат-анион экстрагируется хуже борной кислоты. Лишь в системе с оксифосом Б при малой концентрации бора тетраборат извлекается полнее.

Исследовано влияние кислот и оснований на фазовое состояние и экстракцию борной кислот. Установлено, что введение кислот в больших концентрациях вызывает гомогенизацию систем с оксифосом Б и синтамидом-5 за счет протонирования молекул ПАВ. Экстракция борной кислоты уменьшается с ростом кислотности, что объясняется конкуренцией кислот за фазу ПАВ. Во всех системах, за исключением синтамида-5, при высокой кислотности борная кислота перестает извлекаться в фазу ПАВ.

Основания вызывают образование осадка гидроксида магния в обеих фазах, а при более высоких концентрациях приводят к исчезновению области расслаивания. Экстракция борной кислоты в присутствии оснований незначительно уменьшается, так как образующиеся борат-анионы экстрагируются хуже чем борная кислота.

Таким образом, изученные системы хлорид магния – ПАВ – вода не пригодны для разделения и бора и магния, но могут использоваться для концентрирования бора из природных рассолов бишофита.

Литература

1. Елохов А.М., Кудряшова О.С. Фазовые равновесия в системах вода – хлорид магния – ПАВ // Современные проблемы науки о образования. – 2012. – №5; URL: <http://www.science-education.ru/105-7278> (Дата обращения: 15.09.2013)

МЕТОД ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

А.В. Жданова, С.А. Иларионов

ФГБУВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»

flo0306@yandex.ru

Проблема очистки промышленных стоков и, в частности, сточных вод после гальвано-технологических операций на предприятиях тесно связана с общей проблемой охраны окружающей среды.

Гальванотехника является разветвленным производством, что объясняется её широким использованием в народном хозяйстве и промышленности для нанесения различных покрытий на металлические изделия, получение полуфабрикатов, сложных изделий и их элементов. Гальваническое производство отличается значительным водопотреблением свежей воды высокого качества и сбросом большого количества токсичных отходов [1]. Ежегодно в сточных водах гальванических цехов теряется более 0,46 тысяч тонн меди, 3,3 тысяч тонн цинка и десятки тонн других тяжелых металлов [1].

Проблема загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами довольно актуальна во всем мире. В настоящее время известные методы очистки растворов от ионов тяжелых металлов являются либо малоэффективными, либо дорогими с экономической точки зрения.

Целью данной работы являлась разработка доступного и эффективного метода извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов за счет экстракционных процессов.

Было проведено исследование экстракции тяжелых металлов в системе раствор ионов тяжелых металлов – гумусоподобные вещества (ГВ) –

изоамиловый спирт. ГВ в изоамиловом спирте извлекают ионы тяжелых металлов из водных растворов в широком диапазоне рН.

В результате было установлено, что наибольшая степень извлечения тяжелых металлов из водных растворах находится в диапазоне рН от 7,5 до 9,0. Так, для меди она составляет 95% (рН = 7,8), для кобальта - 92,5% (рН=8,6), для цинка - 73,5% (рН=8), а для никеля 77,5% (рН = 8,8). Таким образом, ГВ хорошо извлекают ионы тяжелых металлов в щелочной области рН, в кислой и сильнощелочных областях извлечение тяжелых металлов идет гораздо хуже (степень извлечения значительно ниже). Возможно, это связано с тем, что в кислых средах карбоксильные и гидроксильные группы в ГВ переходят в протонированную форму, что приводит к снижению их поверхностного заряда и ассоциации. В результате большое количество координационных центров для связывания с ионами металлов становится недоступным. В сильно щелочных средах, наоборот, происходит практически полная ионизации карбоксильных, хинонных и гидроксильных групп, что приводит к образованию ионных, а не координационных связей с металлами [2].

Результаты данной работы свидетельствуют о возможности использования метода жидкостной экстракции для удаления из водных растворов ионов тяжелых металлов, с применением в качестве экстрагента растительных гумусоподобных веществ, растворенных в изоамиловом спирте. При этом процент извлечения ионов металлов может достигать 95%.

Литература

1. Заикин А.Е. Разработка технологии сорбционной очистки стоков гальванического производства от ионов хрома: дисс...канд. тех.наук. СПб., 2006. С.169.
2. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот. Дисс. ... д-ра хим. наук. М., 2000. С. 359.

ФАЗОВЫЕ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА – СУЛЬФОНОЛ – ДИАНТИПИРИЛМЕТАН – ХЛОРОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА

С. А. Заболотных, С.А. Денисова

ФГБУВПО «Пермский государственный национальный исследовательский
университет»

zabolotsveta@mail.ru

Экстракционные методы широко применяются для разделения и концентрирования компонентов в различных образцах. Основным недостатком традиционных методов экстракции является использование легколетучих, токсичных и горючих органических растворителей. С целью повышения безопасности метода в практике современной аналитической химии используются системы нетрадиционного типа, способные расслаиваться без органического растворителя.

В качестве примера можно привести водные расслаивающиеся системы на основе промышленно выпускаемых поверхностно-активных веществ (ПАВ) и неорганических высаливателей (соли, кислоты и щелочи). При этом могут использоваться ПАВ различных типов (катионные, анионные, неионогенные). Важными качествами промышленных ПАВ, помимо безопасности полученных на их основе экстракционных систем, является невысокая цена и доступность.

В качестве компонента расслаивающихся систем на основе анионных ПАВ впервые использован сульфонол [натрий алкилбензосульфوناتы на основе керосина $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na$, где $n = 12-18$].

Ранее методами изотермического титрования и сечений при 20 °С изучены фазовые равновесия в тройных системах вода – сульфонол – H_2SO_4 (HCl) [1, 2]. Для повышения эффективности экстракции данных си-

стем представляло интерес рассмотреть возможность введения в них дополнительных комплексообразователей, например диантипирилметана (ДАМ).

С этой целью методом изотермического титрования при 20 °С рассмотрены фазовые равновесия в сечениях четырехкомпонентной системы вода – сульфенол – ДАМ – HCl с содержанием кислоты 1, 2 и 3 моль/л (рис. 1(А, Б, В)).

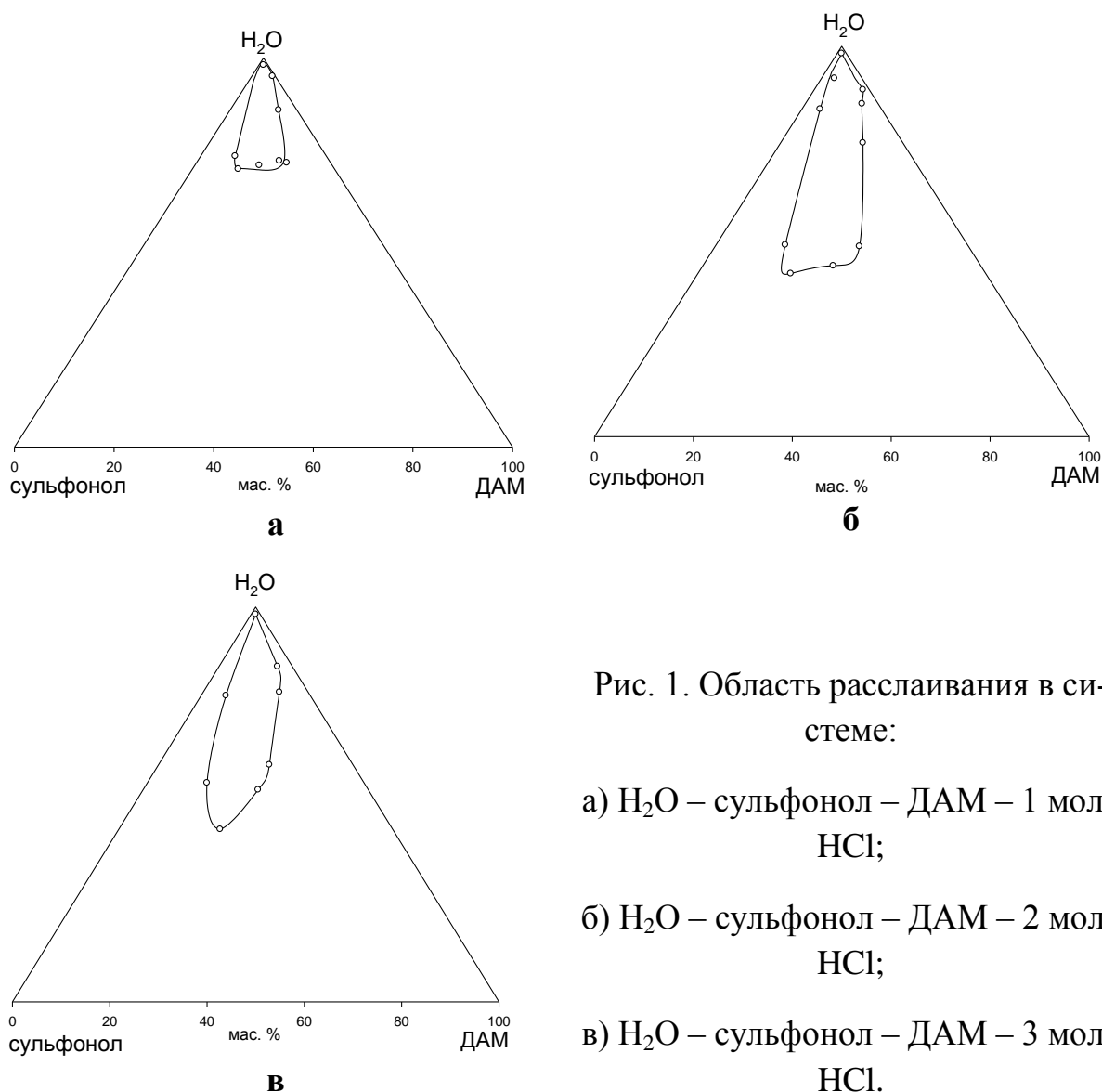


Рис. 1. Область расслаивания в системе:

- а) H₂O – сульфенол – ДАМ – 1 моль HCl;
- б) H₂O – сульфенол – ДАМ – 2 моль HCl;
- в) H₂O – сульфенол – ДАМ – 3 моль HCl.

В сечениях четырехкомпонентной системы установлены границы областей двухфазного жидкого равновесия. Топология диаграмм одинакова: область расслаивания примыкает вплотную к вершине, отвечающей раствору HCl. Минимальная по площади область расслаивания находится на изотерме растворимости четверной системы с концентрацией HCl 1 моль/л. Площади областей расслаивания при концентрации HCl 2 и 3 моль/л примерно одинаковы.

На основе полученных данных выбрано оптимальное для использования в экстракции соотношение ПАВ:ДАМ, которое составило 60:40.

Так же было исследовано влияние концентрации хлороводородной кислоты на расслаивание системы при выбранном соотношении ПАВ и ДАМ ($m_{\text{ПАВ}}=1,2$ г; $m_{\text{ДАМ}}=0,8$ г; $V_{\text{общ}}=20$ мл).

При концентрации кислоты 0,2 моль/л в системе наблюдается равновесие трех жидких фаз. С увеличением концентрации HCl до 0,3 моль/л третья фаза исчезает. Следует отметить, что в интервале концентраций кислоты от 0,3 до 3,5 моль/л объем органической фазы (нижней) уменьшается от 2,2 мл до 1,5 мл, а сама фаза мутнеет и меняет окраску с красной на оранжевую. При концентрации кислоты 4,0 моль/л и выше в органической фазе выделяется сульфонол.

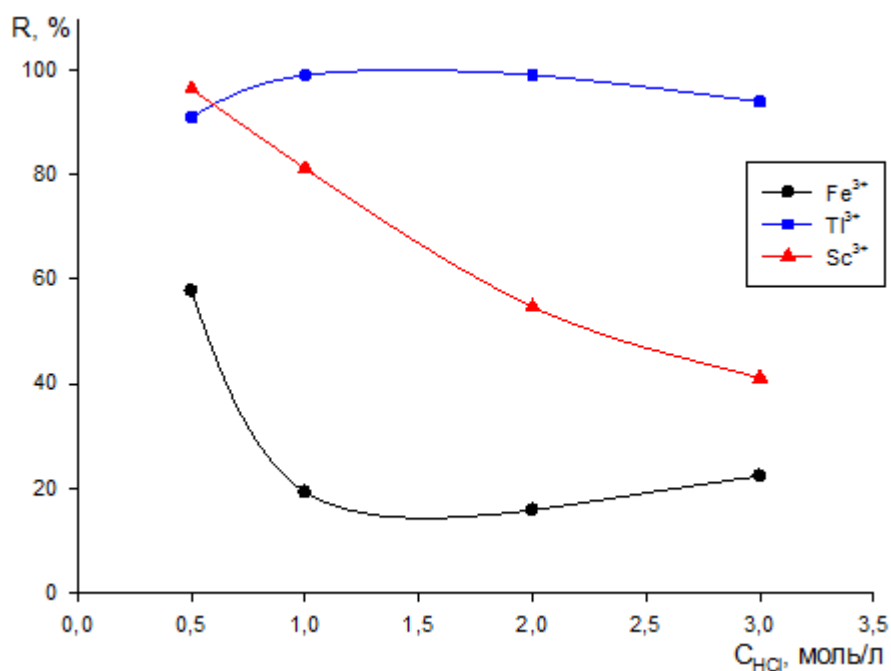


Рис. 2. Влияние концентрации HCl на экстракцию ионов Fe^{3+} , Ti^{3+} и Sc^{3+} в системе вода – сульфолол – ДАМ – HCl.

В интервале кислотности 0,5 – 3,5 моль/л HCl исследовано распределение ионов Fe^{3+} , Ti^{3+} , Sc^{3+} . Как видно из рисунка 2, в системе вода – сульфолол – ДАМ – HCl возможна количественная экстракция ионов Ti^{3+} на всем выбранном интервале концентраций хлороводородной кислоты. Количественное извлечение ионов Sc^{3+} возможно только при малых концентрациях HCl ($C < 0,5$ моль/л). Ионы Fe^{3+} , как и ожидалось, в изученной системе количественно не извлекаются.

Литература

1. Заболотных С.А., Денисова С.А., Кудряшова О.С. Изучение фазовых равновесий в системе вода – сульфолол – серная кислота// Химия. Экология. Биотехнология: Тезисы докл. XIV регион. научно-практич. конф. студентов и молодых ученых / Перм. нац. иссл. политех. ун-т. – Пермь, 2012. С. 151-152.

2. Заболотных С.А, Денисова С.А., Кудряшова О.С. Изучение фазовых равновесий в системе вода – сульфенол – неорганическая кислота// Современные аспекты химии: материалы студ. школы-конференции / под ред. А.А. Меркушева, Д.В. Иванова; Перм. гос. нац. иссл. ун-т. – Пермь, 2012. С. 91-93.

ЭКСТРАКЦИЯ ЖЕЛЕЗА (III) ДИФЕНИЛГУАНИДИНОМ В ПРИСУТСТВИИ САЛИЦИЛОВОЙ ИЗ КИСЛЫХ И НЕЙТРАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Э.С. Заплатаина, Е.Н. Аликина

ФГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»

elvira_elfik90@mail.ru

Экстракция имеет важное значение в аналитической химии для экспрессного определения большого числа элементов и концентрирования при анализе высокочистых материалов на содержание примесей. Она обеспечивает высокую эффективность концентрирования, скорость и простоту исполнения анализа. В настоящее время применение обычных экстракционных систем с органическими растворителями заметно сократилось, на смену им приходят экстракционные системы, расслаивающиеся в отсутствие токсичных, пожароопасных органических растворителей.

Для расширения ассортимента подобных расслаивающихся систем исследовали экстракцию железа в расслаивающейся системе дифенилгуанидин (ДФГ) – салициловая кислота (СК) – хлороводородная кислота – вода. Для первоначальных исследований были взяты следующие concentra-

ции компонентов системы: $C_{СК} = C_{ДФГ} = 0,2$ моль/л, $C_{Fe} = 0,01$ моль/л, $V_{общ} = 20$ мл. Ранее было доказано [1], что система сохраняет расслаивание в узком интервале концентраций HCl (0,025 – 0,15 моль/л), при этом концентрация хлороводородной кислоты почти не влияет на объем образующегося раствора, но влияет на степень экстракции железа.

Максимальная экстракция железа наблюдается в интервале 0,05 – 0,1 моль/л HCl , с увеличением концентрации хлороводородной кислоты более 0,15 моль/л экстракция железа уменьшается. Это связано с образованием хлоридной соли дифенилгуанидина, которая хорошо растворима в воде, вследствие чего ДФГ переходит в водную фазу.

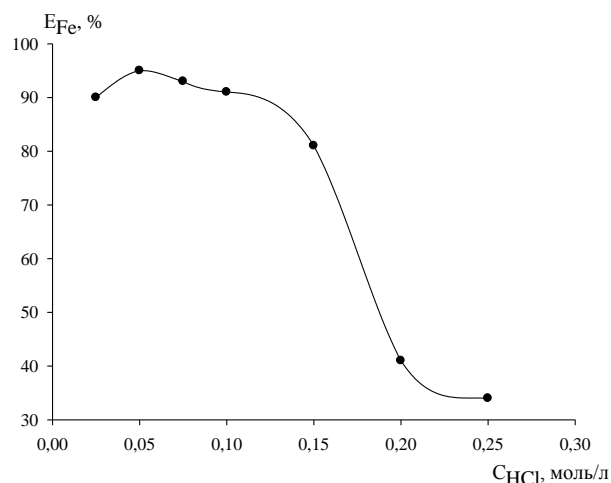


Рис. 1. Распределение ионов железа (III) в системе ДФГ – СК – HCl – H₂O в зависимости от кислотности водной среды

($C_{ДФГ} = C_{СК} = 0,2$ моль/л, $C_{Fe} = 0,01$ моль/л, $V_{общ} = 20$ мл)

Дальнейшие исследования проводили при концентрации HCl , равной 0,05 моль/л. В этих условиях изучена зависимость экстракции железа от концентрации салициловой кислоты. Максимальное значение степени извлечения железа составляет 95 % и наблюдается при $C_{СК} = 0,1 - 0,15$ моль/л.

При оптимальных концентрациях СК и HCl исследовали влияние концентрации ДФГ на степень извлечения ионов железа. Максимальная экстракция железа наблюдается при $C_{ДФГ} = 0,1$ моль/л и $C_{HCl} = 0,05$ моль/л и составляет 93 %. При увеличении концентрации дифенилгуанидина наблюдается снижение степени извлечения железа вследствие выделения реагента в твердом виде. При концентрациях ДФГ менее 0,1 моль/л в системе не наблюдается расслаивания, в водной фазе в твердом виде выделяется избыток СК.

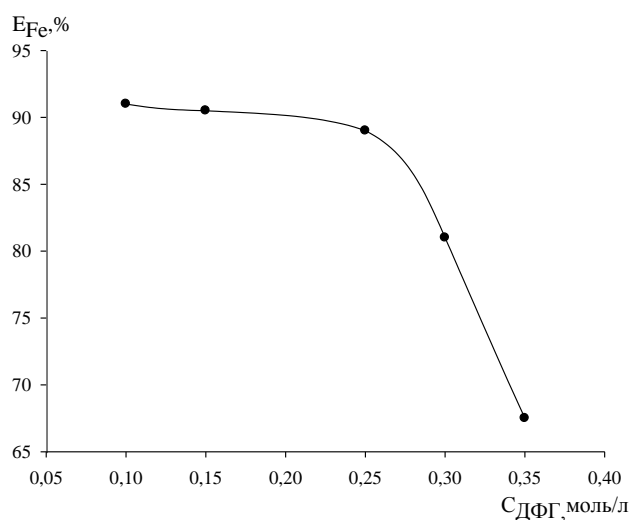


Рис. 2. Распределение ионов железа (III) в системе ДФГ – СК – HCl – H₂O в зависимости от концентрации ДФГ

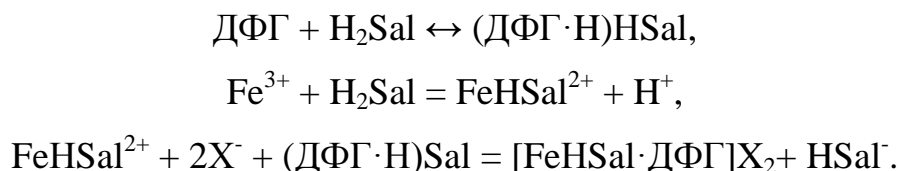
($C_{HCl} = 0,05$ моль/л, $C_{СК} = 0,2$ моль/л, $C_{Fe} = 0,1$ моль/л, $V_{общ} = 20$ мл)

После того, как была определена экстракционная способность системы, стало необходимо изучить состав извлекающегося комплекса ионов железа в целях установления аналогии или различия между экстракцией в традиционных системах и системах без органического растворителя. Важно это еще и потому, что рассмотрение составов извлекающихся комплексов позволит уточнить роль как СК, так и ДФГ в данных процессах экстракции.

Для установления стехиометрических соотношений в извлекающемся комплексе применяли метод изомолярной серии, результаты которого позволили установить соотношение ДФГ:Fe³⁺:СК, равное 1:1:1.

Вероятнее всего, в процессе экстракции образуется комплекс состава [FeSal·ДФГ]X₂, где X – неорганический анион, Hsal⁻ – анион салициловой кислоты.

Полученные данные о составе извлекающегося комплексного соединения железа, а также значения констант устойчивости комплексных ионов в водной среде позволяют предложить следующее уравнение экстракции, а также уравнение процесса образования самой микрофазы:



Химическое соединение, образованное ДФГ как основанием и СК, ограниченно растворимо в воде, что приводит к выделению второй жидкой фазы, в которую затем извлекается комплексное соединение железа, которое лучше растворимо в органической фазе, чем в водном кислом растворе.

Литература

1. Кривошекова Э.С., Аликина Е.Н. Экстракция железа (III) в расслаивающейся системе дифенилгуанидин – салициловая кислота – хлороводородная кислота – вода // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013» / Отв. ред. А.И. Андреев, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, К.К. Андреев, М.В. Чистякова. [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2013. – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM); 12 см. – Систем. требования: ПК с процессором 486+; Windows 95; дисковод DVD-ROM; Adobe Acrobat Reader.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВЕ ВБЛИЗИ АВТОДОРОГИ

Е.С. Зуева, Е.В. Пименова

«Пермская государственная сельскохозяйственная академия имени академика Д.Н. Прянишникова»

Lenochka_zueva@mail.ru

Рассмотрено определение валового содержания и содержания подвижных форм меди, цинка, свинца и кадмия в пахотной почве на разном удалении от автодороги и корреляция последних с агрохимическими характеристиками почвы.

Антропогенное загрязнение почв пахотных угодий в зоне влияния крупных автотрасс приводит как к уменьшению урожайности сельскохозяйственных культур, так и к ухудшению их качества. Поэтому необходим постоянный контроль за накоплением тяжелых металлов в почве и формы их нахождения в ней.

Нами были исследованы дерново-подзолистые тяжелосуглинистые почвы поля ОАО «УралАгро», расположенного вблизи крупной автодороги Пермь - Новые Ляды. Анализировались объединенные пробы, отобранные на удалении 0-100 м от дорожного полотна.

Определение содержания тяжелых металлов проводилось атомно-адсорбционным методом, при этом валовое содержание определялось после мокрого озоления проб смесью HNO_3 , HCl и HF ; для определения подвижных форм в качестве экстрагента был использован ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH 4,8 (соотношение почва-экстрагент 1:10). Агрохимический анализ почвы проводился по общепринятым методикам: содержание органического углерода определялось фотоколориметрически по Тюрину путем мокрого озоления почвы хромовой смесью; содержание подвижного фосфора (в пересчете на P_2O_5) - фотоколориметри-

чески по Кирсанову (экстрагент 0,2Н НСl); содержание обменного калия (в пересчете на K₂O) методом пламенной фотометрии (экстрагент 0,2Н НСl); реакция среды -потенциометрически для солевой вытяжки(экстрагент 1М КСl); гидролитическая кислотность по методу Каппена титриметрически (экстрагент – раствор СН₃СООNa с рН 8,2); сумма обменных оснований титриметрически по методу Каппена-Гельковица (экстрагент – 0,1 Н НСl) [1].

Из таблицы 1 видно, что вблизи автодороги происходит накопление тяжелых металлов, что обусловлено их поступлением с выхлопными газами, с продуктами разрушения дорожного полотна и техники, особенно при подгорании автопокрышек, а также из других источников.

Таблица 1

Содержание валовых форм тяжелых металлов в почве, мг/кг

Расстояние от дороги, м	Медь	Цинк	Свинец	Кадмий
0	47,74	67,03	16,15	0,212
5	23,09	52,25	12,49	0,187
10	19,02	52,87	10,15	0,206
15	17,37	47,8	7,49	0,138
20	16,08	49,04	8,09	0,179
25	16,13	48,21	8,52	0,158
50	14,04	47,1	7,72	0,216
100	13,62	47,24	6,4	0,181
ОДК для суглинистых почв с рН < 5,5	132,0	220,0	130,0	2,0

Аэрозоли свинца, кадмия, меди и цинка состоят преимущественно из частиц диаметром 0,5 – 1 мкм, более крупные частицы оседают на обочине, более мелкие способны перемещаться на большее расстояние до 100 – 150 м от дороги [2]. Характер изменения валового содержания тяжелых металлов по мере удаления от дороги для разных металлов различен. Это объясняется тем, что тяжелые металлы в зависимости от размера и массы частиц пыли, на поверхности которых они адсорбируются, выпадают на различном расстоянии от источника [3].

В почве тяжелые металлы могут находиться в разных формах, которые характеризуются разной подвижностью. С точки зрения влияния на растительность наибольшую опасность представляют подвижные формы, которые при анализе экстрагируются буферным раствором с рН 4,8 (табл. 2).

Таблица 2

Содержание подвижных форм тяжелых металлов в почве, мг/кг

№ п/п	Расстояние от дороги, м	Медь	Цинк	Кадмий	Свинец
1	0	3,4	10,6	0,494	2,501
2	5	0,6	2,8	0,169	Н. п. о*.
3	10	0,5	2,6	0,150	Н. п. о.
4	15	0,7	1,6	Н. п. о.	Н. п. о.
5	20	0,5	2,3	Н. п. о.	Н. п. о.
6	25	0,3	1,7	Н. п. о.	Н. п. о.
7	50	0,4	2,2	Н. п. о.	Н. п. о.
8	100	0,4	1,8	Н. п. о.	Н. п. о.
ПДК	-	3,0	23,0	-	6,0

Н. п. о.* - ниже предела обнаружения

Содержание подвижных форм тяжелых металлов значительно меньше, чем валовое содержание. Способность металлов мигрировать из почвы в растения во многом зависит от агрохимических свойств почвы (табл.3).

Таблица 3

Агрохимические свойства почвы

Расстояние от дороги, м	pH _{KCl}	Гидролитическая кислотность, ммоль/100г	Сумма обменных оснований, ммоль/100г	P ₂ O ₅ , мг/кг	K ₂ O, мг/кг	Органический углерод, %
0	7,0	0,43	48,4	146	80	3,63
5	5,9	2,11	24,1	183	261	4,15
10	6,3	1,2	20,9	731	228	2,29
15	6,5	0,87	19	673	172	1,74
20	6,7	0,68	20,1	844	186	1,89
25	6,6	0,83	18,4	673	172	1,83
50	6,4	1,18	15,2	750	159	2,28
100	6,7	0,68	22,5	812	132	2,06

Анализ данных таблиц 2 и 3 показывает, что содержание подвижных форм тяжелых металлов в той или иной степени зависят от агрохимических характеристик исследуемой почвы, что позволяет определять мероприятия, необходимые для закрепления металлов в почве. Так, подвижные формы цинка и меди находятся в прямой зависимости от суммы обменных

оснований ($r = 0,97$), от pH ($r = 0,56$ и $0,51$, соответственно) и в обратной зависимости от гидролитической кислотности ($r = - 0,34$). Подвижные цинк и медь находятся в обратной сильной ($r = -0,71$) и средней ($r = -0,69$) зависимости от подвижного фосфора, соответственно.

Литература

Практикум по агрохимии / под ред. В.Г. Минеева. – М.: МГУ, 2001. 689 с

ЭКСТРАКЦИЯ ХРОМА (III) В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ ДИАНТИПИРИЛМЕТАН – БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА – СЕРНАЯ КИСЛОТА – ТИОЦИАНАТ АММОНИЯ – ВОДА В ПРИСУТСТВИИ ДОНОРНЫХ ДОБАВОК

Ю.А. Иваненко, Е.Н. Аликина

ФГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследователь-
ский университет»

alikina-en@yandex.ru

В последние 20 – 30 лет расширяется применение хрома и его соединений в различных областях промышленности, в сельском хозяйстве, в результате чего увеличивается возможность загрязнения окружающей среды. Поэтому определение хрома является актуальной эколого-аналитической задачей. С целью понижения предела обнаружения и увеличения точности анализа определению часто предшествует экстракционное выделение и концентрирование компонентов.

В данном сообщении представлены результаты исследования экстракции хрома в расслаивающейся системе *диантипирилметан (ДАМ)* –

бензойная кислота – H_2SO_4 – NH_4SCN – вода в присутствии добавок ацетилацетона (АА) и триизобутилфосфата (ТиБФ).

Некоторые расслаивающие системы с антипирином и диантипирилалканами и различными органическими кислотами уже исследовались, и для них известны оптимальные условия расслаивания. Нами были выбраны следующие концентрации компонентов системы: $n_{ДАМ}:n_{БК} = 1:1$ при $\Sigma n = 0,004$ моль, $C_{SCN^-} = 0,25$ моль/л, общий объем системы составлял 20 мл. Ранее было установлено, что система ДАМ – БК – H_2SO_4 – NH_4SCN – вода сохраняет расслаивание в широком интервале концентраций серной кислоты, при этом концентрация серной кислоты практически не влияет на объем образующегося раствора.

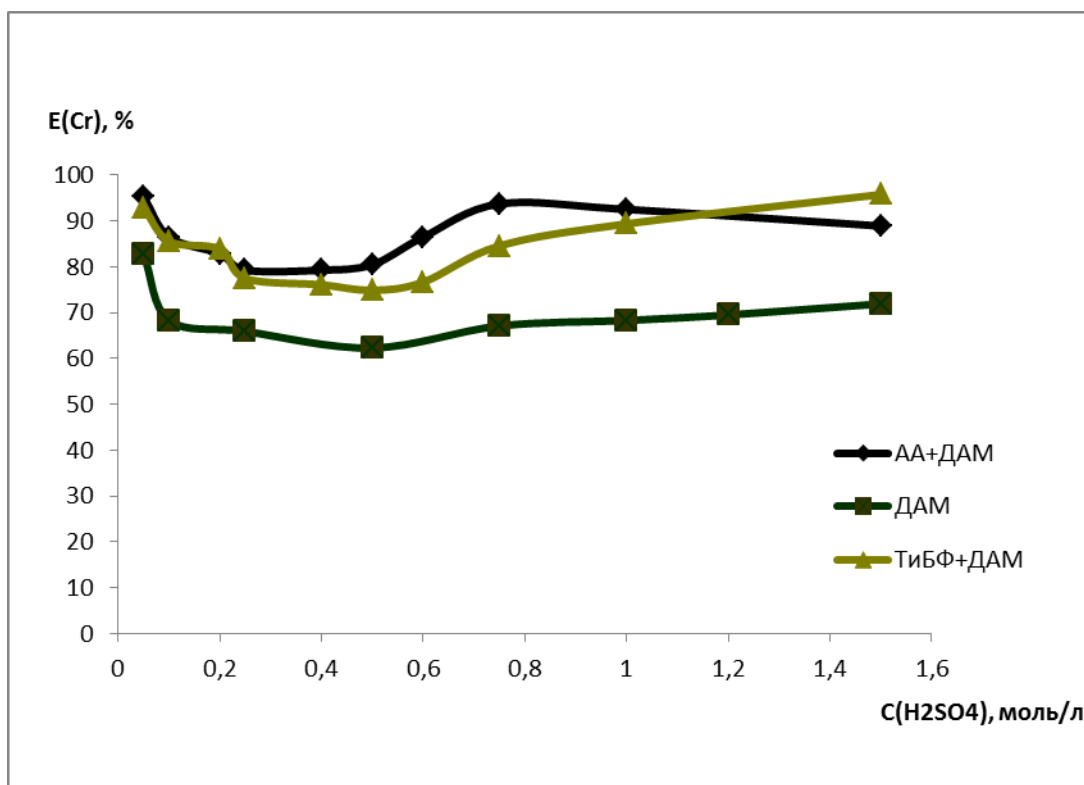


Рис. Распределение ионов хрома (III) в расслаивающейся системе ДАМ – БК – H_2SO_4 – NH_4SCN – H_2O в зависимости от кислотности водной среды ($C_{ДАМ} = C_{БК} = 0,1$ моль/л, $C_{SCN^-} = 0,25$ моль/л, $C_{АА} = C_{ТиБФ} = 0,1$ моль/л, $C_{Cr} = 0,01$ моль/л, $V_{общ} = 20$ мл)

Установлено, что ионы хрома (III) количественно не извлекаются ДАМ из тиоцианатных растворов (рис. 1). Вероятнее всего, это связано с

инертностью аквакомплекса хрома, который очень медленно переходит в тиоцианатный комплекс. Для замещения молекул воды в комплексе хрома мы использовали второй экстрагент, который, предположительно, будет способствовать более эффективному извлечению его в органическую фазу. В качестве второго экстрагента чаще всего используют нейтральные соединения. Такие экстрагенты обладают высокой донорной способностью, легко внедряются во внутреннюю координационную сферу металла-комплексообразователя. К ним относят трибутилфосфат, ароматические и простые амины, пиридин, спирты, амиды, ацетон и другие. Увеличение экстракции таких смешанных комплексов обусловлено образованием смешанных комплексов и вытеснением молекул воды, которые занимают одно и более координационных мест во внутренней сфере центрального атома.

Найдено, что из трех рассмотренных донорных соединений (АА, ТиБФ, 8-оксихинолин) наиболее эффективными добавками оказались ацетилацетон и триизобутилфосфат. Ацетилацетон является широко известным хелатообразующим органическим реагентом [1]. Он образует очень устойчивые шестичленные циклы. Высокая экстракционная способность ТиБФ [2] обусловлена высокой координационной способностью атома кислорода, связанного двойной связью с атомом фосфора, а также стерической доступностью атома кислорода.

Практически во всем изученном диапазоне концентраций серной кислоты в присутствии 0,1 моль/л АА наблюдается увеличение экстракции хрома по сравнению с экстракцией хрома одним диантипирилметаном. При мольном соотношении ДАМ:АА = 1:1 экстракция хрома увеличивается до 96 %. Оптимальной концентрацией серной кислоты является 0,05 моль/л.

Введение в расслаивающуюся систему добавки 0,1 моль/л ТиБФ также способствует переходу хрома в органическую фазу (рис.). Опти-

мальной концентрацией H_2SO_4 , необходимой для количественной экстракции хрома в присутствии ТиБФ, является 1,0 – 1,5 моль/л.

Соотношение компонентов в извлекающихся комплексных соединениях хрома устанавливали с использованием метода сдвига равновесия. По результатам построения билогарифмических прямых определены соотношения $\text{ДАМ}:\text{H}^+:\text{Cr}^{3+}:\text{SCN}^- = 1:1:1:4$. В присутствии АА и ТиБФ в органическую фазу извлекается комплекс с соотношением $\text{ДАМ}:\text{H}^+:\text{Cr}^{3+}:\text{SCN}^-:\text{АА}(\text{ТиБФ}) = 1:1:1:4:1$. Таким образом, это косвенным образом доказывает, что при введении донорных добавок они вытесняют молекулы воды из координационной сферы хрома, что способствует переводу хрома в органическую фазу.

Литература

1. Пешкова В.М., Мельчакова Н.В. β -дикетоны. – М.: Наука, 1986. 200с.
2. Рублев В.В. Синергитические системы с участием алкилфосфорных кислот // Журн. аналит. химии. 1983 Т.38. №5 С.921 – 930.

ИЗМЕНЕНИЕ АКТИВНОСТИ ПЕРОКСИДАЗЫ И КАТАЛАЗЫ В ЛИСТЬЯХ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ Г. ПЕРМИ

С.Н. Жакова, А.В. Каменева

ФГБОУ ВПО «Пермская государственная сельскохозяйственная академия
имени академика Д.Н. Прянишникова»

S.Fetisova@mail.ru

Определена пероксидазная и каталазная активность в листьях разных видов древесных растений, произрастающих на участках с различной антропогенной нагрузкой.

Антиоксидантные ферменты пероксидаза и каталаза могут служить биохимическими маркерами стрессового состояния растений. Определение ферментов является сложной аналитической задачей, поэтому при экологическом мониторинге определяют не сами ферменты, а уровень их активности по скорости протекания реакций, которые они катализируют.

Цель работы – изучение активности антиоксидантных ферментов в листьях древесных растений на территории г. Перми на участках с разной антропогенной нагрузкой.

Для изучения активности ферментов выбраны доминирующие древесные растения (липа мелколистная, берёза повислая, ива белая, яблоня ягодная, клен ясенелистный, тополь черный) исследуемых участков г. Перми: Сквер Уральских добровольцев (Ленинский район), Центральный парк культуры и отдыха имени Свердлова (Мотовилихинский район), сквер на улице Куйбышева (Свердловский район). Контрольным участком, на котором антропогенное влияние на растения принималось минимальным, являлся парк «Кузьминка» – историко-природный комплекс регионального значения, расположенный в Ильинском районе.

Активность пероксидазы определяли фотометрически по методу Бояркина по поглощению желтых лучей с $\lambda = 0,250$ синим продуктом окис-

ления бензидина, характеризовали изменением оптической плотности за 1 с на 1 г сырой массы ткани листьев [1].

Активность каталазы в листьях определяли газометрическим методом по объему кислорода, выделяющегося при разложении перекиси водорода под действием каталазы, содержащейся в гомогенате листьев, в расчете на 1 г сырой массы ткани в минуту [1].

Пероксидаза – фермент, чувствительный к комплексу загрязняющих атмосферу веществ, и возрастание его активности может свидетельствовать о проявлении защитных реакций тканей в неблагоприятных условиях [2].

На рисунке 1 представлена активность пероксидазы в листьях древесных растений исследуемых участков.

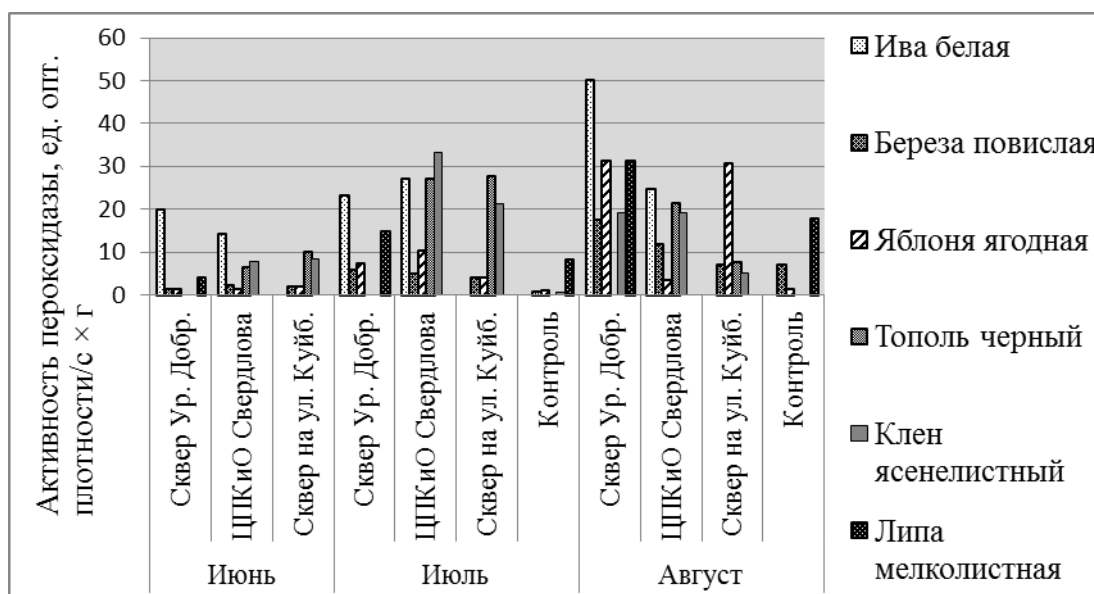


Рис. 1 Активность пероксидазы в листьях древесных растений, ед. оптической плотности /с × г сырой массы

Активность фермента и ее изменение во многом объясняется биологической особенностью вида и является показателем реакции растительного организма на комплекс экологических воздействий. Максимальная активность пероксидазы была обнаружена в листьях ивы белой (от $14,4 \pm 0,77$ до $50,1 \pm 1,95$ ед. опт. плотности/с × г сырой массы), что значительно

превосходит значения для других видов по данному показателю. Самая низкая активность фермента выявлена в листьях березы повислой (от $1,34 \pm 0,36$ до $17,46 \pm 2,61$ ед. опт. плотности/ с \times г сырой массы).

Результаты исследований показали, что активность пероксидазы в листьях древесных растений (береза повислая, яблоня ягодная, клен ясенелистный, липа мелколистная) на всех исследуемых участках города значительно выше значений, полученных на контроле. Так, активность фермента на исследуемых участках составляет от $1,21 \pm 0,12$ до $33,36 \pm 3,50$ ед. опт. плотности/ с \times г сырой массы; в наиболее оптимальных условиях произрастания (контроль) – от $0,48 \pm 0,01$ до $17,87 \pm 1,73$ ед. опт. плотности/ с \times г сырой массы. Максимальное увеличение пероксидазной активности по сравнению с контрольным участком – в 70 раз – выявлено у клена ясенелистного, произрастающего на территории Центрального парка культуры и отдыха имени Свердлова.

В течение периода вегетации активность пероксидазы изменяется. Самые низкие значения показателя выявлены в июне, это характерно для всех видов древесных растений исследуемых участков. Закономерное повышение пероксидазной активности к концу вегетационного периода наблюдается, прежде всего, для березы повислой и липы мелколистной. Повышение активности фермента в августе также характерно для исследуемых видов контрольного участка.

Каталаза – фермент, относящийся к классу оксидоредуктаз. Низкие значения каталазной активности указывают на низкую адаптивную способность растений к неблагоприятным условиям среды. Чем выше каталазная активность, тем выше газоустойчивость растений [3].

Результаты исследований показали, что в условно чистом местообитании (контроль) активность каталазы в листьях растений ниже, чем на исследуемых участках (от 0,08 до $5,18 \pm 0,07$ см³/г \times мин).

Активность каталазы для большинства исследуемых видов независимо от условий произрастания в июне и июле находится на стабильном уровне – от $6,28 \pm 0,07$ до $7,16 \pm 0,07$ $\text{см}^3/\text{г} \times \text{мин}$. К концу вегетации происходит снижение активности фермента на участках – Центральный парк культуры и отдыха имени Свердлова и сквер на улице Куйбышева ($3,87 \pm 0,14$ и $0,12 \pm 0,07$ $\text{см}^3/\text{г} \times \text{мин}$ соответственно). На участке Сквер Уральских Добровольцев снижение активности каталазы характерно только для липы мелколистной от $6,73 \pm 0,06$ до $2,65 \pm 0,12$ $\text{см}^3/\text{г} \times \text{мин}$.

Минимальной каталазной активностью на протяжении всего вегетационного периода на всех участках, статистически значимо отличающейся от других видов, характеризуется клен ясенелистный (от $0,08 \pm 0,07$ до $0,95 \pm 0,12$ $\text{см}^3/\text{г} \times \text{мин}$).

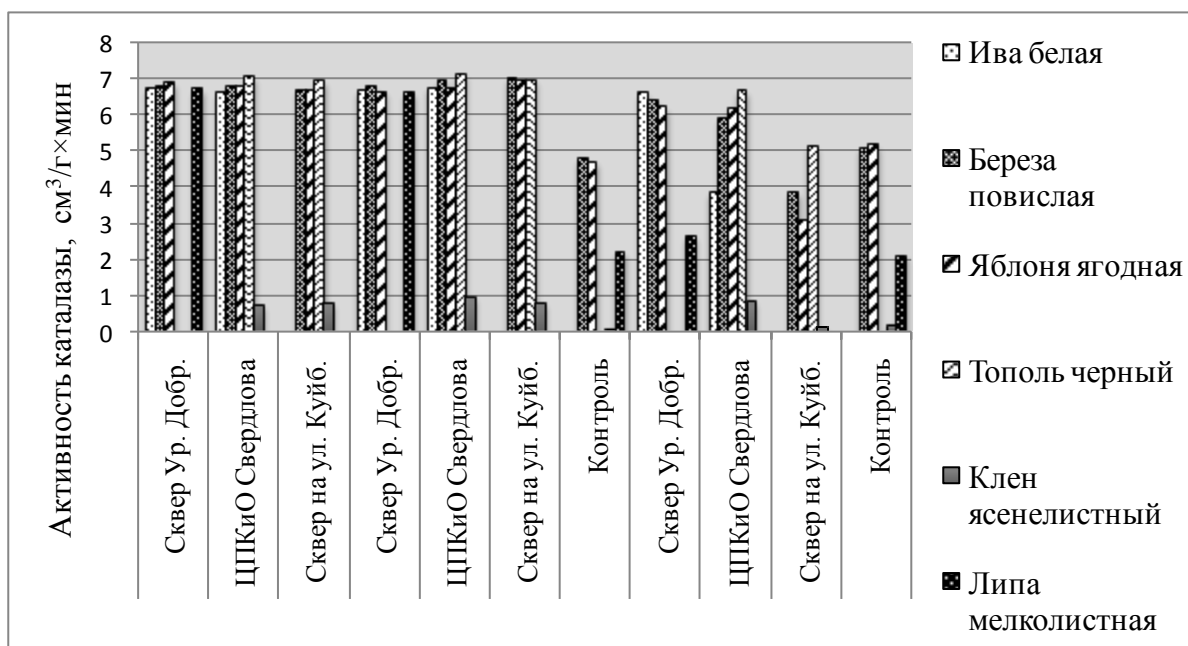


Рис 2. Активность каталазы в листьях древесных растений, $\text{см}^3/\text{г} \times \text{мин}$

Таким образом, ферментные системы изученных видов древесных растений проявляют неодинаковую чувствительность к поллютантам, вклад каталазной и пероксидазной систем в поддержании общего антиок-

сидантного потенциала видов различается. Стратегии формирования антиоксидантной системы у исследуемых видов преимущественно выражаются в повышении активности пероксидазы.

Литература

1. Третьяков Н.Н. Практикум по физиологии растений.– М.: КолосС, 2003. С 288.
2. Половникова Г.М. Экофизиология стресса.– Йошкар-Ола: Изд-во МарГУ, 2010. С. 112.
3. Николаевский В.С. Экологическая оценка загрязнения окружающей среды и состояния наземных экосистем методами фитоиндикации.– М.: МГУЛ, 1999. С 193.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ЭТИЛ 2-ТОЗИЛ(МЕЗИЛ)АМИНО-4,5,6,7- ТЕТРАГИДРОБЕНЗО[Ь]ТИОФЕН-3-КАРБОКСИЛАТОВ

А.С. Кандакова¹, Ю.Б. Ельчищева¹, П.Т. Павлов¹, Л.Г. Чеканова²,

К.О. Манылова²

ФГБУВПО «Пермский государственный национальный исследовательский
университет»¹

ФГБУН Институт технической химии Уральского Отделения Российской
Академии Наук²

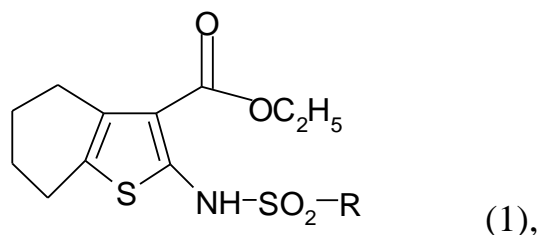
ankan91@rambler.ru

Интерес к химии замещенных тиофенов связан в основном с их использованием в качестве мономеров для получения олигомерных и полимерных производных, среди которых обнаружены материалы, проявляющие интересные физические свойства: молекулярные переключатели, органические полупроводники и сверхпроводники, биологически активные соединения, красители и т.д. [1].

Для настоящего исследования выбраны N-замещенные сульфонильные производные тиофенов Гевальда, содержащие одновременно аминную и карбоксильную группы атомов, способные к комплексообразованию с цветными металлами в различных средах, и сульфонильную группу, которая должна придать исходным лигандам поверхностно-активные свойства и расширить возможности их применения. Предполагается, что сочетание данных групп позволит получить новые реагенты для процессов концентрирования и разделения ионов металлов, например, экстракции и флотации.

Исследованы физико-химические свойства 2-ух соединений ряда этил 4,5-тетраметилен-2-(тозил-, мезил)аминотиофен-3-карбоксилатов (ТСК) общей формулы (1), комплексообразующие свойства с ионами Cu,

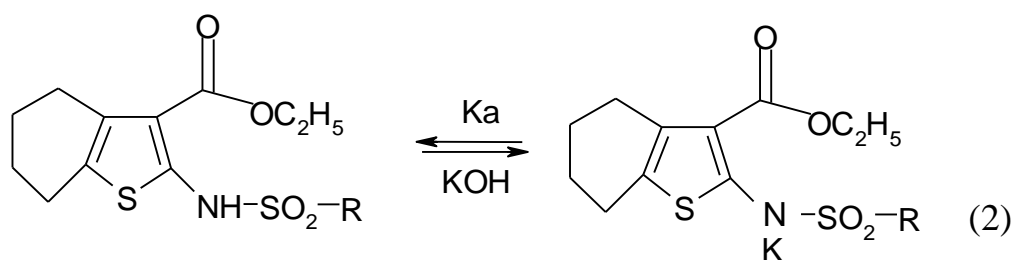
Co, Ni в аммиачных растворах с целью определения возможности их практического применения.



где R= CH₃ (мТСК); C₆H₄(CH₃) (пТСК)

Методами гравиметрии, рефрактометрии, спектрофотометрии [2] установлено, соединения нерастворимы в воде, умеренно растворимы в этаноле, гексане, 0,1 моль/л растворе KOH, хорошо – в хлороформе и ксилоле. Из полученных данных следует, что при использовании реагентов в качестве осадителей или собирателей при ионной флотации можно применять растворы в этаноле и в 0,1 моль/л растворах щелочей.

Спектры поглощения растворов ТСК в нейтральных и щелочных средах отличаются, что подтверждает наличие в растворах соединений кислотно-основных равновесий, которые в общем виде могут быть представлены схемой (2):



Константы кислотной диссоциации, определенные потенциометрическим методом [3] (мТСК: $pK_a = 8,03 \pm 0,03$; пТСК: $-pK_a = 9,59 \pm 0,09$), свидетельствуют о том, что реагенты являются слабыми кислотами. Можно предположить, что комплексообразование исследуемых реагентов с ионами цветных металлов будет наблюдаться в щелочных средах.

Методом осаждения исследованы оптимальные условия комплексообразования ТСК с ионами металлов в аммиачных средах. На рис. 1 представлена зависимость степени осаждения ионов металлов от рН с мТСК. Из рисунка видно, что реагент наиболее полно осаждает ионы металлов в следующем диапазоне рН: меди в интервале рН 6-10, кобальта -8,5- 10,5, никеля 8,0-10,0. Аналогичные зависимости были получены для реагента пТСК.

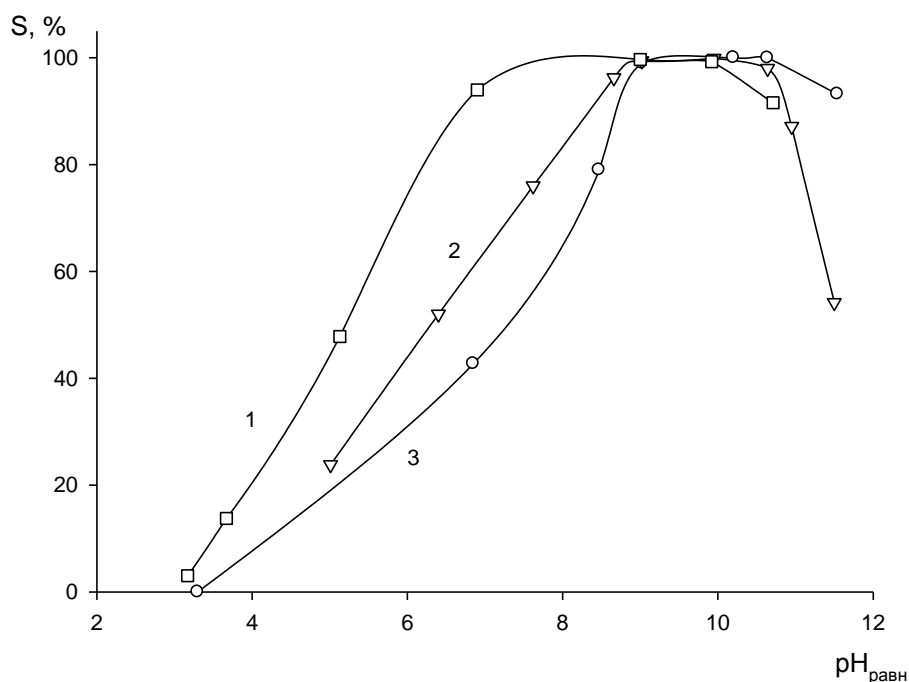


Рис. 1. Зависимость степени осаждения ионов металлов (S,%) с этил 4,5- тетраметилеи-2-мезиламинотиофен-3-карбоксилатом от рН_{равн.} раствора. 1 – Cu(II), 2 – Ni(II), 3 – Co(II).; C_0 , мг/л: Co – 46,3; Cu – 54,6; Ni – 43,4; соотношение $[M(II)]:[мТСК] = 1:1$.

Экспериментально установлено, что для созревания осадков комплексов достаточно 10 мин.

Состав комплексов изучали методами насыщения, изомолярных серий и кондуктометрии. Для мТСК и пТСК выявлены комплексы $[M(II)]:[HL] = 1:2$ для Cu(II); 1:2 и 1:4 для Ni(II) и Co(II).

Препаративно выделены осадки комплексов ионов металлов с пТСК из аммиачных сред. Все полученные осадки – кристаллические вещества, окрашены: комплексы меди в темно-синий, никеля – в зеленый, кобальта в

серо-зеленый цвет; нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в этаноле, изоамиловом спирте, хлороформе. Это делает возможным применение реагентов, как в процессах ионной флотации, так и экстракции.

Методами ИК-спектроскопии и элементного анализа установлена предполагаемая структура комплекса пТСК с ионами Cu(II) (рис. 2.). В образовании комплекса участвует депротонированная форма лиганда (L^-).

Были рассчитаны значения произведения растворимости (аналогично расчетам в работе [4]) для комплексов ионов Cu(II) с реагентами состава 1:2 ($-\lg\text{IP}$ для мТСК: 17,11; для пТСК: 20,40). Из приведенных данных можно сделать вывод, что пТСК образует с Cu(II) более прочные комплексы, поэтому его применение в ионной флотации в качестве собирателя предпочтительнее.

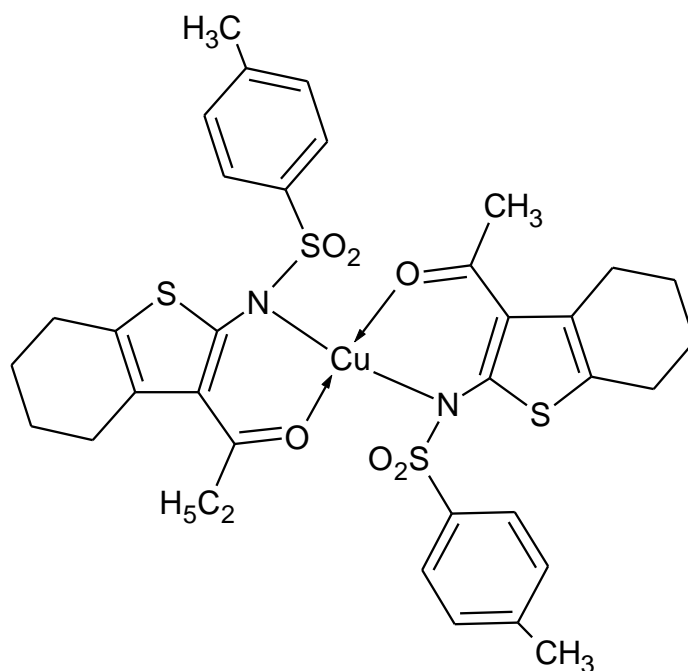


Рис. 2. Предполагаемая структура комплекса этил 4,5-тетраметилен-2-тозиламинотиофен-3-карбоксилата с ионами Cu(II) .

Показана принципиальная возможность использования ТСК как собирателей для извлечения ионов металлов из растворов методом флотации. Установлено, что наиболее полно флотация протекает при значениях pH ,

близких к переходу ионов металлов в форму гидроокисей. Структура радикала при сульфонильном заместителе не оказывает существенного влияния на степень извлечения. При соотношении $[M]:[R] = 2:1$ степень извлечения уже составляет 90%; что связано с извлечением ионов металлов в пенный продукт не только в составе комплексных соединений, но и их гидроксидов, гидрофобизируемых реагентами. Максимальная степень извлечения ионов Cu(II) Co(II), Ni(II) (исходная концентрация 60-65 мг/л) достигнута флотацией с реагентом пТСК при соотношении $[M(II)]:[R] = 1:1$, pH 9,2-9,6, времени 10 мин. и составляет для Cu(II) – 99,6 % ($C_{ост.} = 0,23$ мг/л); Co(II) – 99,9 ($C_{ост.} = 0,03$ мг/л); Ni(II) – 95,7 ($C_{ост.} = 2,46$ мг/л).

Литература

1. Rozlosnik N. // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2009. V.395. Is.3. P. 637-645
2. Чеканова Л.Г., Радусhev А.В., Леснов А.Е., Сазонова Е.А. // Журн. общей химии. 2002. Т. 72. Вып. 8. С. 1315–1319.
3. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии.- М.: Мир, 1979.- 376 с.
4. Чеканова Л.Г., Радусhev А.В., Шабалина Л.С. // Журн. неорг. химии. 2004. Т. 49. № 3. С. 477–480.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА N'N'-ДИЭТИЛАМИДОВ ТРЕТИЧНЫХ α -РАЗВЕТВЛЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

А.В. Катаев, Т.Д. Батуева, А.В. Радушев

Институт технической химии УрО РАН

alekseykatayev@gmail.com

Получены новые N'N'-диэтиламиды на основе α -разветвленных третичных карбоновых кислот Versatic-10. В связи с возможным применением этих реагентов в процессах экстракционного разделения ионов металлов изучены их физико-химические свойства – растворимость, устойчивость к гидролизу, кислотно-основные свойства.

Амиды и N'N'-диалкиламиды алифатических карбоновых кислот являются лигандами, обладающими комплексообразующими свойствами, среди которых известны селективные экстракционные реагенты для извлечения f-элементов [1,2] и драгоценных металлов [3]. В литературе имеются работы, посвященные изучению влияния структуры на экстракцию редкоземельных элементов с амидами [4], а также исследованию строения комплексных соединений данных реагентов с различными металлами [5]. Поэтому соединения данного класса представляют собой перспективные объекты для исследований. Однако, известные N,N-диалкиламиды имеют ряд недостатков, например, заметно подвержены гидролизу в кислых средах. Модифицирование этих соединений может осуществляться путем изменения строения ацильного радикала амидной группы, позволяя регулировать физико-химические свойства реагентов. Предполагается, что ввод в молекулу амида разветвленного алкильного радикала в α -положении к функциональной группе существенно улучшит характеристики получаемых реагентов в сравнении с известными аналогами. Поэтому в качестве ацильной группы был выбран кислотный остаток третичных α -разветвленных карбо-

новых кислот Versatic-10 (неодекановая кислота), содержащий 10 атомов углерода. Данная работа посвящена изучению физико-химических свойств N'N'-диэтиламидов кислот Versatic-10 (ДЭА), необходимых для оценки этих соединений в качестве лигандов.

Соединения ДЭА получено взаимодействием хлорангидридов кислот Versatic-10 с диэтиламином в мольном соотношении 1 : 9 при охлаждении льдом. Вещество представляет собой прозрачное желтоватое вязкое масло со специфическим запахом.

Наличие в молекулах разветвленного алкильного радикала увеличивает гидрофобные свойства соединения. В результате этого ДЭА имеет умеренную растворимость в водных средах (0,18 г/л в H₂O при 25°C), и хорошо растворяется в углеводородных растворителях (например, с гексаном ДЭА смешивается в любых соотношениях).

ДЭА проявляют себя как слабые кислоты и слабые основания. Кислотные свойства реагента вызваны +I-эффектом алкильного радикала в α -положении кислотного остатка, который препятствует отщеплению протона. Поэтому комплексы исследуемого реагента с металлоанионами могут существовать в кислой среде, а с катионами металлов в щелочной.

Устойчивость реагентов к гидролизу определялась спектрофотометрическим методом по убыли концентрации ДЭА в растворах 1 моль/л КОН и 2 моль/л H₂SO₄ при кипячении в течение 4 часов. Оказалось, что реагент устойчив к гидролизу в данных средах, видимо, благодаря наличию в молекулах разветвленных алкильных радикалов, создающих стерические препятствия при гидролизе.

Распределение ДЭА между водной и органической фазами оценивали, исходя из равновесных концентраций амида в этих фазах, получаемых при многократной промывке раствора экстрагента в гексане водными растворами с различными значениями pH. Установлено, что унос с водной фазой ДЭА зависит от характера среды. В кислой и щелочной средах унос

выше, чем в нейтральной за счет образования ионизированных форм молекул реагента.

Таким образом, данные, полученные по физико-химическим свойствам, свидетельствуют о том, что ДЭА может рассматриваться как потенциальный экстрагент с высокой устойчивостью к гидролизу и хорошей растворимостью в органических растворителях, а также позволяют прогнозировать области существования и характер комплексообразования с ионами металлов.

Работа выполнена в рамках научного проекта молодых ученых и аспирантов УрО РАН № 13-3-НП-432

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00025.

Литература

1. Mowafy E.A., Aly H.F. // Solvent extraction and ion exchange. – 2008. 19(4). С. 629-641.
2. Николотова З.И. Экстракция нейтральными органическими соединениями. Актиноиды: Справочник. – М.: Энергоатомиздат, 1987.
3. Hirokazu Narita, Mikiya Tanaka, Kazuko Morisaku, Tsutomu Abe // Hydro-metallurgy. – 2006. [81\(3-4\)](#). С. 153-158.
4. Cui Yu, Zhang Zhenwei, Jiang Runtian, Sun Guo-Xin. // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2003. 258(1). С. 171-173.
5. Clement O., Rapko B.M., Hay B.P. // Coordination chemistry reviews. – 1998. [170\(1\)](#) С. 203-243.

**РАССЛАИВАЮЩАЯСЯ СИСТЕМА АНТИПИРИН –
СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – ВОДА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ
МАКРОКОЛИЧЕСТВ ЖЕЛЕЗА (III)**

М.И. Дегтев, А.А. Юминова, М.Д. Копылова

ФГБУВПО «Пермский государственный национальный исследовательский
университет»

aleks3004@list.ru

В докладе приведены сведения об извлечении ионов Fe(III) в расслаивающейся системе антипирин – сульфосалициловая кислота – вода – неорганический высаливатель без применения органического растворителя.

Зависимость степени извлечения ионов железа (III), взятых в виде FeCl₃ и Fe₂(SO₄)₃, в системе антипирин (АП) – сульфосалициловая кислота (ССК) – вода от кислотности водной фазы приведена на рис. 1.

Как следует из рис. 1, максимальное извлечение Fe (III) (90%) наблюдается в условиях pH 2-1 и 0,05 – 0,25 моль/л HCl или 0,025 – 0,25 моль/л H₂SO₄. При этом объем органической фазы (ОФ) в расслаивающейся системе АП – ССК – H₂O не превышает 1,2 мл при общем объеме водной фазы 10 мл (3 мл 2 моль/л АП и 1,6 мл 2 моль/л ССК). Неполная экстракция железа (III) связана с высокой растворимостью ОФ в воде, вследствие чего часть АП и ССК остаются в водном растворе. Буферная емкость данной системы достаточно высока, поскольку ее гомогенизация наблюдается при добавлении 4 мл 1 моль/л HCl или 4,4 мл 0,5 моль/л NaOH (рис. 1).

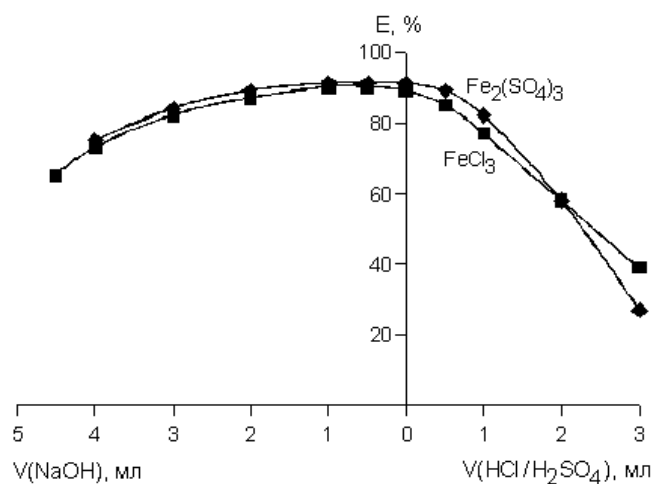


Рис. 1. Зависимость степени извлечения $1 \cdot 10^{-4}$ моль ионов железа (III) от кислотности среды в системе АП — ССК — вода
 $(C(\text{NaOH}) = 0,5 \text{ моль/л}; C(\text{HCl} / \text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ моль/л};$
 $V_{\text{общ.}} = 10 \text{ мл}; \text{АП} : \text{ССК} = 2 : 1)$

В целях повышения степени извлечения железа (III) исследовано влияние на этот процесс неорганических солей $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в качестве высаливателей. Извлечение ионов Fe (III) увеличивается до 98,6% при концентрации Na_2SO_4 , равной 0,6 – 0,75 моль/л, 98% в случае MgSO_4 (0,75 моль/л), 94% - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 92% в присутствии 0,7 моль/л K_2SO_4 . Увеличение объема водной фазы до 20 и 30 мл понижает экстракцию Fe (III) соответственно до 86 и 70%, а при $V_{\text{ВФ}} = 40 \text{ мл}$ происходит гомогенизация системы. Методом насыщения и анализом насыщенных железом (III) экстрактов установлено следующее соотношение компонентов АП : Fe : ССК = 4 : 1 : 3, что дает возможность представить смешанный состав внутрикомплексного соединения $[\text{Fe}(\text{ССК})_2 \cdot 2\text{АП}]$, сольватированного молекулами сульфосалицилата антипириния.

СОЛЕВОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ И ГРУНТОВ НА ТЕРРИТОРИИ ГОРОДА ПЕРМИ

Д.И. Корнина

ФГБОУ «Пермская государственная сельскохозяйственная академия имени академика Д.Н.Прянишникова»

dasha_kornina@mail.ru

Определена засоленность почв и грунтов разных ландшафтно-функциональных зон города Перми, оценено аэральное поступление солей по загрязнению снежного покрова.

Почвы в городе испытывают интенсивную антропогенную нагрузку, которая часто приводит к их деградации и, соответственно, к нарушению нормального функционирования.

Цель работы – исследовать солесодержание почв и грунтов некоторых районов города Перми, а также снегового покрова.

Для оценки состояния почв города Перми были выбраны 12 территорий с условно ненарушенным и нарушенным почвенным покровом, расположенных в разных ландшафтно-функциональных зонах города: в жилой зоне – детский сад № 40, школа № 133; в зоне рекреации - бульвар по ул. Крупской, Черняевский лесопарк, парк им. Горького, сквер им. С. П. Дягилева, сквер Уральских добровольцев, сквер по ул. Чкалова, сквер им. Р. Землячки; в придорожной зоне - аллея по ул. Дружбы, ул. Старцева (автодорога Стахановская – Ива), Южная дамба.

Реакция среды определялась потенциометрическим методом, удельная электропроводность (УЭП) и солесодержание в пересчете на NaCl-кондуктометрически, содержание хлоридов - по методу Мора, сульфатов-турбидиметрически [1,2].

Для оценки аэрального загрязнения территории отбор снежных проб производился в период максимального влагозапаса в местах, где снеговой покров не нарушался в течение всего периода снегонакопления, а противогололедные реагенты могли попасть с соседних территорий преимущественно при ветровом переносе или с брызгами. Определялось содержание солей в талой воде и их поступление на единицу поверхности (табл.1).

Таблица 1

Характеристика снежного покрова, 2012 г.

№	Место отбора	рН	Солесодержание			Содержание хлоридов	
			УЭП, мкСм/см	в пере- счете на NaCl, мг/дм ³	в пере- счете на мг/м ²	мг/дм ³	в пере- счете на мг/м ²
1	Д/с № 40	6,67	47,9	22,43	0,29	8,25±1,89	0,11±0,02
2	Школа № 133	4,93	41,8	19,31	0,49	5,94±0,44	0,15±0,01
3	Бульвар по ул. Крупской	6,62	51,7	24,25	0,49	4,02±0,43	0,08±0,01
4	Черняевский ле- сопарк	6,95	67,7	31,7	0,40	4,93±0,43	0,06±0,01
5	Парк им. Горько- го	6,85	88,0	41,4	0,63	5,83±0,44	0,09±0,01
6	Сквер им. С. П. Дягилева	6,18	143,8	67,9	0,95	6,34±0,75	0,09±0,01
7	Сквер Уральских добровольцев	7,28	196,9	93,4	2,02	9,56±0,44	0,21±0,01
8	Сквер по ул. Чкалова	7,25	172,0	81,4	1,97	15,59±0,43	0,38±0,01
9	Сквер им. Р. Зем- лячки	7,15	108,9	51,3	0,95	5,33±0,43	0,10±0,01
10	Аллея по ул. Дружбы	7,07	208,3	98,8	1,89	5,23±0,43	0,10±0,01
11	Ул. Старцева	7,44	214,2	101,8	2,59	21,83±0,43	0,56±0,01
12	Южная дамба	7,06	192,1	90,9	2,14	9,05±0,00	0,21±0,00

Реакция среды талой воды близка к нейтральной либо нейтральная, что говорит о подщелачивании поступающих на данные территории осадков, лишь на территории школы № 133 идет подкисление осадков. Наибольшее содержание солей отмечено в придорожной зоне (аллея по ул. Дружбы, ул. Старцева, Южная дамба) и рекреационной зоне (сквер им С.

П. Дягилева, сквер Уральских добровольцев, сквер по ул. Чкалова).
Аэральное поступление хлоридов за зимнее время составляет от 0,06 до 0,56 мг/м².

В таблицах 2 и 3 представлены результаты анализа объединенных проб почвы, отобранных методом конверта с площадки не менее 50 м² в слое 0-2 см и в корнеобитаемом слое 0-20 см .

Солесодержание в слое 0-2 см в пересчете на NaCl составило от 11 мг/кг в сквере им С. П. Дягилева до 135,5 мг/кг в сквере по ул. Чкалова. Солесодержание в слое почвы 0-20 см составляет в пересчете на хлориды от 9 мг/кг в Черняевском лесопарке до 120 мг/кг в парке им. Горького и на всех территориях ниже (кроме парка им. Горького) по сравнению со слоем 0-2 см, что подтверждает антропогенное поступление солей.

Таблица 2

Солесодержание в почвах и грунтах, сентябрь 2011 год

№	Место отбора	Солесодержание		Сульфаты, мг/кг		Хлориды, мг/кг		Хлориды, % (степень засоленности*)	
		в пересчете на NaCl, мг/кг		0-2 см	0-20 см	0-2 см	0-20 см	0-2 см	0-20 см
		0-2 см	0-20 см						
1	Д/с № 40	60,6	22,6	0,34	0,12	12,6	17,8	0,0013 (СЛЗ)	0,0018 (СЛЗ)
2	Школа № 133	40,4	37,6	0,22	0,22	11,2	11,0	0,0011 (СЛЗ)	0,0011 (СЛЗ)
3	Бульвар на ул. Крупской	72,8	49,4	0,19	0,19	19,9	12,6	0,002 (СЛЗ)	0,0013 (СЛЗ)
4	Черняевский лесопарк	15,9	7,7	0,17	2,16	12,0	4,1	0,0012 (СЛЗ)	0,0004 (НЗ)
5	Парк им. Горького	29,2	19,9	0,34	0,19	25,1	11,2	0,0025 (СЛЗ)	0,0011 (СЛЗ)
6	Сквер им. С. П. Дягилева	42,4	20,9	0,12	0,07	12,6	10,8	0,0017 (СЛЗ)	0,0011 (СЛЗ)
7	Сквер Уральских добровольцев	49,3	34,6	0,19	0,13	10,0	9,0	0,001 (НЗ)	0,0009 (НЗ)
8	Сквер по ул. Чкалова	74,2	35,1	0,22	0,10	15,8	19,9	0,0016 (СЛЗ)	0,002 (СЛЗ)
9	Сквер им. Р. Землячки	54,0	21,1	0,36	0,19	7,1	18,7	0,0007 (НЗ)	0,0019 (СЛЗ)
10	Аллея по ул. Дружбы	88,7	31,8	0,26	0,12	8,9	10,5	0,0009 (НЗ)	0,0011 (СЛЗ)
11	Ул. Старцева	54,2	13,9	0,17	0,10	22,4	15,4	0,0022 (СЛЗ)	0,0015 (СЛЗ)
12	Южная дамба	140,4	31,2	0,07	0,29	14,1	19,8	0,0014 (СЛЗ)	0,002 (СЛЗ)

* НЗ – незасоленная, СЛЗ – слабозасоленная, СРЗ – средnezасоленная.

Таблица 3

Солесодержание в почвах и грунтах, май, 2012 год

№	Место отбора	Солесодержание			
		в пересчете на NaCl, мг/кг		%	
		0-2 см	0-20 см	0-2 см	0-20 см
1	Д/с № 40	51,5	31,7	0,026	0,016
2	Школа № 133	19,5	12,2	0,010	0,006
3	Бульвар на ул. Крупской	27,1	11,1	0,014	0,006
4	Черняевский лесопарк	16,1	9,0	0,008	0,005
5	Парк им. Горького	96,0	120,0	0,048	0,060
6	Сквер им. С. П. Дягилева	11,0	9,7	0,006	0,005
7	Сквер Уральских добровольцев	25,5	22,5	0,013	0,011
8	Сквер по ул. Чкалова	135,5	34,2	0,068	0,017
9	Сквер им. Р. Землячки	21,9	14,4	0,011	0,007
10	Аллея по ул. Дружбы	120,0	99,1	0,060	0,050
11	Ул. Старцева	75,0	34,8	0,038	0,017
12	Южная дамба	78,1	60,8	0,039	0,030

Литература

1. Практикум по агрохимии / под ред. В. Г. Минеева. – М.: МГУ, 2001. 689 с.
2. Федорцев Н. Г., М.В. Медведева. Методика исследования почв урбанизированных территорий.– Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2009. 84 с.

ЭКСТРАКЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ (V) В СИСТЕМЕ АНТИПИРИН – СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – ВОДА

С.И. Рогожников, А.С. Лезин

ФГБУВПО «Пермский государственный национальный исследовательский
университет»

sir_rog@mail.ru

Последние 3 года на кафедре аналитической химии ПГНИУ с целью использования для экстракции ионов металлов активно изучается система антипирин (АНТ) – сульфосалициловая кислота (ССК) – вода. Сохраняя преимущества извлечения и определения элементов в ранее изученных расслаивающихся системах, она еще больше увеличивает безопасность процесса, поскольку сульфосалициловая кислота не представляет опасности для химика, как в твердом, так и в жидком состояниях, не выделяет вредных испарений, не вызывает отравлений.

Целью работы являлось дальнейшее изучение экстракционных свойств системы АНТ – ССК– вода для извлечения и определения ионов металлов.

В результате проведенных исследований обнаружен факт появления интенсивной окраски при введении в систему ванадат-ионов. Поскольку информация о данной реакции в литературе отсутствует было решено попытаться разработать на этой основе метод качественного определения ванадия (V). По итогам проведенных экспериментов выработана следующая методика определения: в пробирку помещают 3–4 капли раствора ванадия (V), добавляют 3–4 капли 2 М раствора ССК. При этом наблюдается черно-зеленая окраска раствора. Затем туда же добавляют 2–3 капли 2 М раствора АНТ. В присутствии ионов ванадия (V) появляется интенсивная фиолетовая окраска. Образовавшийся комплекс не стоек. При добавлении 2–3 (и

более) – кратного избытка воды он разрушается, при этом фиолетовая окраска переходит в бледно-желтую.

Данным методом можно открыть от 5 мкг V(V) и выше. Реакцию следует проводить при pH=2–3, так как в сильнокислой среде комплекс не образуется. Проведению реакции не мешает большинство катионов и в частности ионы элементов, входящие в группу спецэлементов (Mo, W, Ti, Co, Cr, Ni). Мешают определению в основном ионы Fe³⁺. Их мешающее действие устраняют введением фторида натрия.

Ранее было установлено [1], что количества АНТ и ССК, обеспечивающие объем экстракта ~ 2 мл, достаточных для заполнения кюветы с l=0,3 см, при общем объеме системе 10 мл, составляют 2 мл 2 М раствора ССК и 4 мл 2 М раствора АНТ. При этих условиях pH системы равен ~ 1,6 и расслаивание наблюдается в интервале pH от 1 до 2.

С целью разработки экстракционно-фотометрического метода определения V (V) была определена степень его извлечения в системе при указанных количествах реагентов. Оказалось, что извлечение ванадия в данных условиях составляет чуть более 70%. Изучение влияния кислотности на степень извлечения показало, что при введении небольших количеств соляной кислоты извлечение ванадия падает, тогда как при добавлении до 1 мл 5% раствора NaOH несколько возрастает. Дальнейшие опыты проводили при введении в систему 0,8 мл 5% раствора NaOH. Повысить процент извлечения удалось введением высаливателя, в качестве которого был взят сульфат аммония. Введение в систему 2 мл насыщенного раствора сульфата аммония повышает извлечение до 86% за одну экстракцию. Окраска комплекса ванадия (V) с ССК и АНТ была использована для разработки экстракционно-фотометрического метода определения этого элемента.

Для построения градуировочного графика экстракционно-фотометрического определения V(V) в делительные воронки со срезанным носиком вводили 4 мл 2 М раствора АНТ, различные объемы раствора ва-

надата натрия с $T_V=2 \cdot 10^{-4}$ г/мл, 2 мл 2 М раствора ССК, 0,8 мл 5% раствора NaOH, 2 мл насыщенного раствора сульфата аммония, воду до 10 мл и встряхивали воронки 20–30 секунд. После отстаивания (25–30 мин) нижнюю фазу аккуратно сливали в кювету на $l=0,3$ см. Для ускорения просветления экстракта кювету помещали на несколько минут в теплую воду (40–45 градусов) и проводили фотометрирование при $\lambda = 560$ нм. Молярный коэффициент светопоглощения равен 1400. По данной методике можно определять 35–200 мкг V (V) в 1 мл анализируемого раствора.

Определению 100 мкг ванадия не мешают: 100 – кратные избытки Zn^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} ; 50 – кратные избытки Co^{2+} , Ni^{2+} . Максимальное мешающее влияние на определение оказывают ионы Fe^{3+} .

Впоследствии был разработан второй вариант определения ванадия, устраняющий зависимость оптической плотности и объема экстракта друг от друга. В связи с тем, что полностью перенести нижнюю фазу после одной экстракции невозможно (часть её остается в отверстии краника), проводили двойную экстракцию, которая с одной стороны обуславливает количественный перенос оставшейся части экстракта, а с другой обеспечивает повышение степени извлечения ванадия.

Первую экстракцию проводили аналогично описанному выше. После отстаивания (25–30 мин) нижнюю фазу аккуратно сливали в градуированную пробирку на 5 мл. К водной фазе, оставшейся в делительной воронке, добавлялся 1 мл 2М раствора АНТ и 0,5 мл 2М раствора ССК. После встряхивания воронки вновь образовавшуюся фазу переносили в ту же градуированную пробирку. Экстракт растворяли в 70% растворе уксусной кислоты, доводили объем раствора до 5 мл и фотометрировали в кювете $l = 1$ см при $\lambda = 560$ нм.

В дальнейшем был разработан фотометрический метод определения микроколичеств V (V) с одним из известных реактивов на этот элемент –

пиридилазорезорцином (ПАР) после предварительного извлечения ванадия в данной системе.

После двойной экстракции, которую проводили аналогично описанному выше, к объединенным экстрактам добавляли 2 мл 0,001 М водного раствора ПАР, 1,3 мл 5%-го раствора NaOH, буферный раствор с pH = 5,1 до объема 10 мл. При этом происходила гомогенизация системы (рН раствора при этом должен лежать в пределах 5–5,5). Раствор переносили в кювету с $l = 2$ см и фотометровали на фоне холостого опыта при 550 нм. Молярный коэффициент светопоглощения равен 33000 (литературные данные – 36000). Метод позволяет определять 4 мкг ванадия в присутствии 1000-кратных количеств Mn^{2+} , Mg^{2+} , 500-кратных Cr^{3+} , 100-кратных Al^{3+} , 50-кратных Ni^{2+} , 1-кратных Cu^{2+} и Co^{2+} . Максимальное мешающее влияние оказывают ионы Fe^{3+} , даже при наличии его в количествах меньших, чем ванадий.

Таким образом, найдена новая качественная реакция на V(V), которая предложена для определения этого элемента в курсе качественного анализа, в том числе для его определения в группе спецэлементов. Изучено извлечение ванадия в расслаивающейся системе АНТ – ССК – H_2O . Разработано два варианта определения V(V), основанные на фотометрировании окрашенного в фиолетовый цвет комплекса элемента с АНТ – ССК. Также разработан фотометрический метод определения 0,5 – 8 мкг V(V) с ПАР, после извлечения элемента в указанной системе. Разработанные методы просты в выполнении, безопасны, достаточно чувствительны и избирательны.

Литература

1. Рогожников С.И., Дегтев М.И., Попова О.Н. Применение расслаивающейся системы антипирин – сульфосалициловая кислота – вода для из-

влечения и определения некоторых ионов металлов. Вестник Перм. ун-та. Сер. «Химия». 2013. Выпуск 1(9). С. 89–100.

ГЕЛЬ-ЭКСТРАКЦИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

А.Е. Леснов

Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь

lesnov_ae@mail.ru

Наиболее перспективным путем решения проблемы токсичности и повышения безопасности экстракционных процессов является применение экстракционных систем без органического растворителя. Особое место в этом ряду занимают системы, расслаивающиеся на две жидкие фазы в результате процесса гелеобразования: мицеллярная экстракция, основанная на выделении мицелл ПАВ в самостоятельную фазу при нагревании выше температуры точки помутнения и гель-экстракция с использованием ПАВ или водорастворимых полимеров, в которых не смешивающийся с водой гель образуется в процессе высаливания при введении неорганических солей.

Например, водные растворы полиэтиленгликоля (ПЭГ) расслаиваются при введении различных неорганических солей: фосфатов, сульфатов, фторидов, иодидов, перхлоратов, карбонатов, тиоцианатов. Хлориды, нитраты и др. соли расслаивания не вызывают. Кроме этого необходимо использовать достаточно узкую фракцию полимера с молярной массой 1500-3000 у.е. Отличительной чертой этих систем является достаточно высокое содержание воды в экстракте, что позволяет экстрагировать гидрофильные

вещества. Ионы металлов могут экстрагироваться в фазу ПЭГ в виде ионных ассоциатов ацидокомплексов с протонированной формой ПЭГ, а также в виде комплексов с различными водорастворимыми органическими комплексообразующими реагентами. Помимо различных ионов металлов экстрагируются некоторые органические вещества, например гуминовые кислоты, фенол.

Водные растворы большинства промышленно выпускаемых ПАВ под действием неорганических солей и кислот расслаиваются на две жидкие фазы. Из числа неионогенных ПАВ изучены процессы расслаивания под действием неорганических высаливателей водных растворов синтанолов, синтамидов, неанола; из числа анионогенных ПАВ – оксифос Б, алкилсульфонаты и алкилсульфаты; из числа катионогенных ПАВ – катамин АБ.

Изучена экстракция ионов металлов в системах вода – ПАВ – неорганический высаливатель. Помимо фазообразующей роли, молекулы ПАВ проявляют свойства экстракционных реагентов, образуя со своей протонированной формой ионные ассоциаты с ацидокомплексами ионов металлов, а в случае оксифоса Б экстракция протекает также и по катионообменному механизму. В системах с Катамином АБ преимущественно проявляется анионообменный механизм экстракции.

Расширить перечень извлекаемых ионов металлов в системах вода – ПАВ – высаливатель можно дополнительным введением органических комплексообразующих реагентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 12-03-00222-а

УДАЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ИЗБЫТОЧНОГО АКТИВНОГО ИЛА

Э.А. Нахиева, С.А. Иларионов

ФГБУВПО «Пермский государственный национальный исследовательский
университет »

nahieva1992@yandex.ru

В настоящее время практически во всех городах и поселках России сточные воды очищаются от органических и неорганических токсикантов (нефтепродуктов, пестицидов, СПАВ, тяжелых металлов, продуктов детоксикации химического оружия) на станциях аэрации биохимическим методом с использованием активного ила – свободно плавающим аэробным биоценозом, целевое назначение которого – очистка сточных вод от загрязняющих веществ. Поддерживая оптимальную концентрацию активного ила в аэротенках, его прирост – избыточный ил необходимо удалять и отправлять на утилизацию.

Избыточный активный ил потенциально может служить ценным органическим удобрением, но из-за высокого содержания в нем тяжелых металлов такое его применение невозможно. Для использования избыточного ила в качестве органического удобрения необходимо удалить из него тяжелые металлы.

В современных условиях биохимический метод очистки сточных вод привел к новой экологической проблеме – необходимости поиска методов удаления тяжелых металлов из избыточного активного ила и осадков, высокие концентрации которых не позволяют применять их в народном хозяйстве.

Цель данной работы заключалась в том, чтобы изучить процессы удаления тяжелых металлов из избыточного активного ила биологических

очистных сооружений. Для этой цели использовали ионообменные реакции между ионами тяжелых металлов и металлами, принадлежащими к щелочной и щелочноземельной группе.

Схема эксперимента представлена на рис. 1.

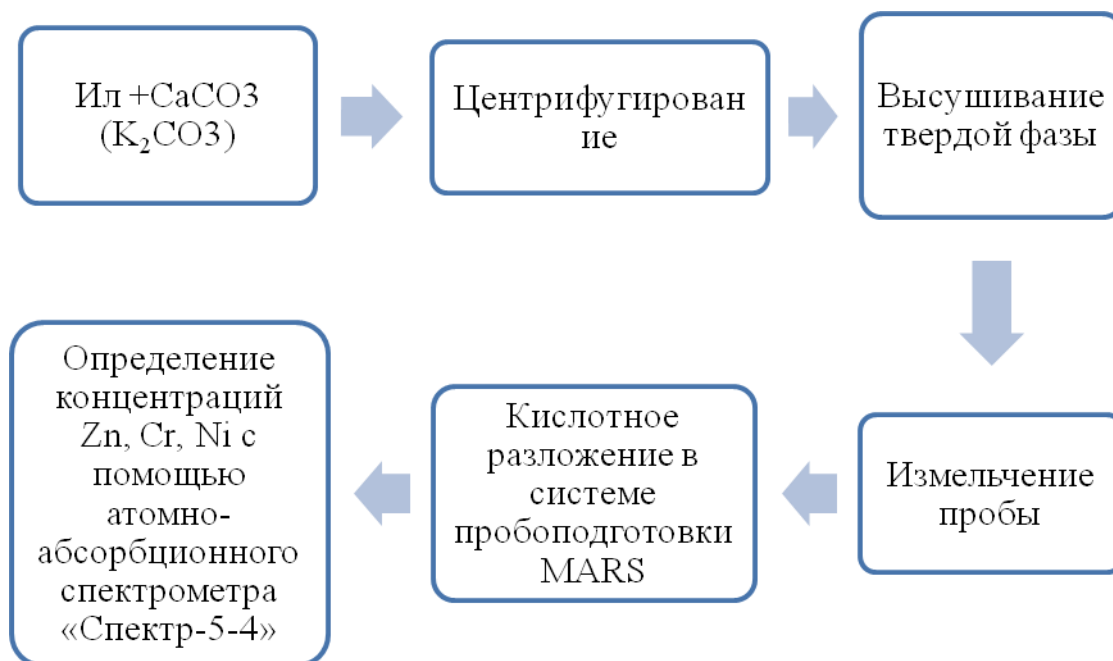
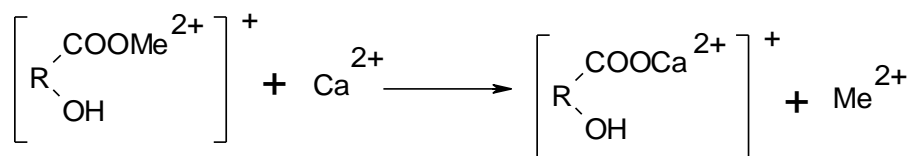
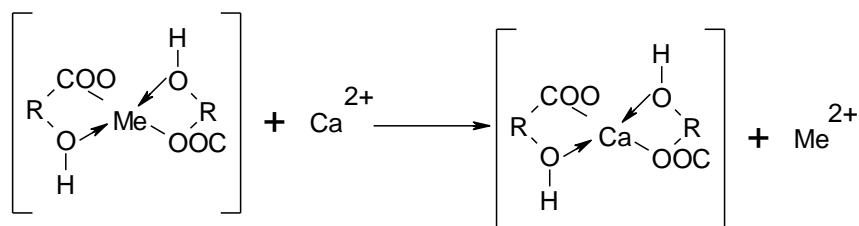


Рис.1. Схема эксперимента извлечение тяжелых металлов из избыточного активного ила.

Металлы, образующие соли с нуклеиновыми кислотами, аминокислотами, белками, ферментами и другими соединениями органической составляющей ила по механизму ионного обмена на поверхности кальциевого вещества обмениваются на ионы кальция:



При образовании координационных соединений во время введения во влажный ил кальциевого материала они способны замещаться ионами



кальция:

Замещение металлов на Ca (II) осуществляется в основном за счет эквивалентного обмена.

Данный метод в отличие от методов обезвреживания избыточного активного ила сжиганием, депонированием, исключает поступление токсичных веществ в окружающую среду, уничтожение ценного органического вещества, позволяет утилизировать осадки в качестве удобрения. Это позволит снизить объемы промышленных отходов такого рода и сократить площади, необходимые для их размещения, превратить отходы биологических очистных станций в полезный продукт.

Исследованный метод позволяет простыми техническими приемами избавиться избыточный активный ил от тяжелых металлов до остаточного уровня их содержания, не превышающего установленные нормативы для осадков, разрешенных для использования в сельском хозяйстве. Процессы осуществляются при нормальных температурах, в открытых емкостях, при небольшой продолжительности, без применения дорогостоящих реагентов. Качество избыточного активного ила, обработанного карбонатом кальция, соответствует нормам СанПиН 2.1.7.573 – 96 и ГОСТ Р 17.4.3.07 – 2001.

На рис. 2. приведены результаты обработки избыточного активного ила солями угольной кислоты калия и кальция.

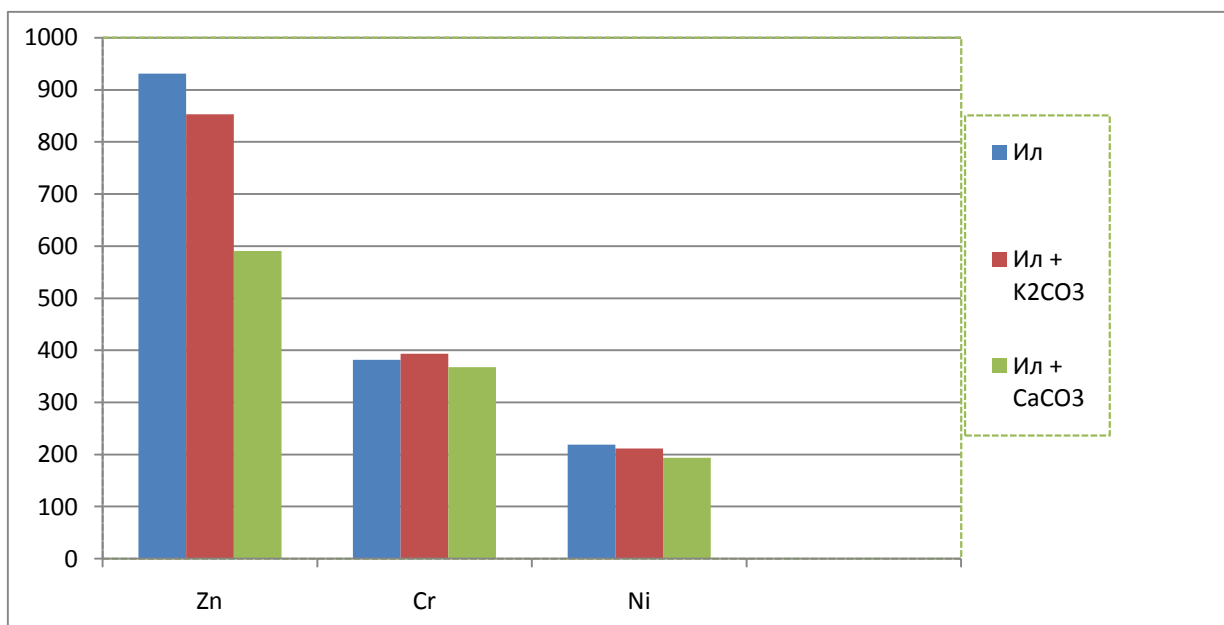


Рис.2. Удаление тяжелых металлов из избыточного активного ила с помощью ионообменных реакций

Таким образом, исследована эффективность кальцийсодержащих веществ в ионообменных реакциях с тяжелыми металлами. Установлено, что за счет этих реакций остаточные концентрации тяжелых металлов в обработанном карбонатом кальция избыточном активном иле позволяют использовать его в народном хозяйстве. Так же показано, что калийсодержащее вещество не является эффективным в качестве ионообменного элемента в удалении тяжелых металлов из избыточного активного ила.

ИССЛЕДОВАНИЕ РТУТНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВЫ

Е.А. Панарин, А.С. Максимов, Л.И. Торопов

ФГБОУВПО «Пермский государственный национальный
исследовательский университет»

uspex-08@yandex.ru

Антропогенное воздействие на окружающую среду, в частности, загрязнение почвы ионами тяжелых металлов, изменения в качественном и количественном составе микроэлементов вызывает труднообратимые изменения в сбалансированной комплексной агросистеме, которые могут привести к снижению ее репродуктивной функции или обогащению токсичными элементами, особенно — с очень большим потенциалом загрязнения (Cd, Pb, Hg, As, Cu, Tl, Cr, Sb и др.). В связи с этим возникает необходимость систематического и надежного контроля доступными средствами за химическим состоянием почвы. Сложность применения для этой цели прямого атомно-эмиссионного анализа связана с влиянием макросостава проб и формы нахождения определяемых элементов на величину аналитического сигнала и время его появления. Однако использование современных средств и методов контроля позволяет быстро обнаружить и определить количественно отдельные элементы. В частности, ртуть легко определяется с ртутными анализаторами, работа которых основана на методах «холодного пара» и пиролиза.

Ртуть является самым токсичным элементом в природных экосистемах. Наряду с кадмием и свинцом, она относится к суперэкоотоксикантам, поскольку проявляет высокую токсичность в следовых количествах и способна концентрироваться в живых организмах [1]. Основными антропогенными источниками поступления ртути в окружающую среду являются цветная металлургия, сжигание топлива и химическая промышленность. Время жизни ртути в атмосфере

оценивается в 70 суток [2]. ПДК ртути в почве составляет 2,1 мг/кг (валовое содержание) [3].

Нами в течение двух лет исследовано состояние почвы относительно содержания ртути в районах стационарных постов наблюдения за загрязнением (ПНЗ) атмосферного воздуха г. Перми. Пробы отбирались в осенний период методом «конверта». Определение проводилось с использованием анализатора ртути «РА-915М». Метод анализа: атомно-абсорбционный с зеемановской коррекцией неселективного поглощения. В комплекте с пиролитической приставкой «ПИРО-915+» (рис.1) данный прибор используется для прямого (без предварительной химической пробоподготовки) определения ртути в твердых образцах методом пиролиза.



Рис. 1. Анализатор ртути «РА-915М» в комплекте с пиролитической приставкой «ПИРО-915+»

Метод основан на восстановлении до атомарного состояния содержащейся в пробе связанной ртути и последующем переносе образовавшейся атомарной ртути из атомизатора в аналитическую кювету воздухом. Низкие пределы обнаружения ртути на уровне единиц до 0,5 мкг/кг позволяют проводить фоновый контроль почв. Правильность определения контролировалась по стандартному образцу на ртуть — СДПС-3.

Результаты анализа приведены в табл. 1, из которой следует, что наибольшее загрязнение почвы ртутью наблюдается в Мотовилихинском и Орджоникидзевском районах г. Перми. Практически неизменным количество ртути остается в Кировском, Мотовилихинском и Индустриальном районах. По сравнению с 2011 г существенное увеличение концентрации элемента в 2012 г произошло в Ленинском и Свердловском районах (в 1,5 и 2,3 раза соответственно) (рис. 2).

Таблица 1

Результаты количественного определения ртути в почве (n=3; P=0,95)

Номер пробы	Пост наблюдения	Адрес	Район города	Концентрация ртути, мг/кг	
				2011 г	2012 г
1	ПНЗ 17	ул. Связева, 52	Индустриальный	0,085	0,092
2	ПНЗ 16	ул. Пушкина, 112	Ленинский	0,045	0,067
3	ПНЗ 14	ул. Л. Шатрова, 1	Свердловский	0,046	0,105
4	ПНЗ 20	ул. Крупской, 83	Мотовилихинский	0,114	0,112
5	ПНЗ 13	ул. Уральская, 91	Мотовилихинский	0,183	0,164
6	ПНЗ 12	ул. Качканарская, 45	Орджоникидзевский	0,246	0,259
7	ПНЗ 18	ул. Победы, 41	Кировский	0,025	0,025

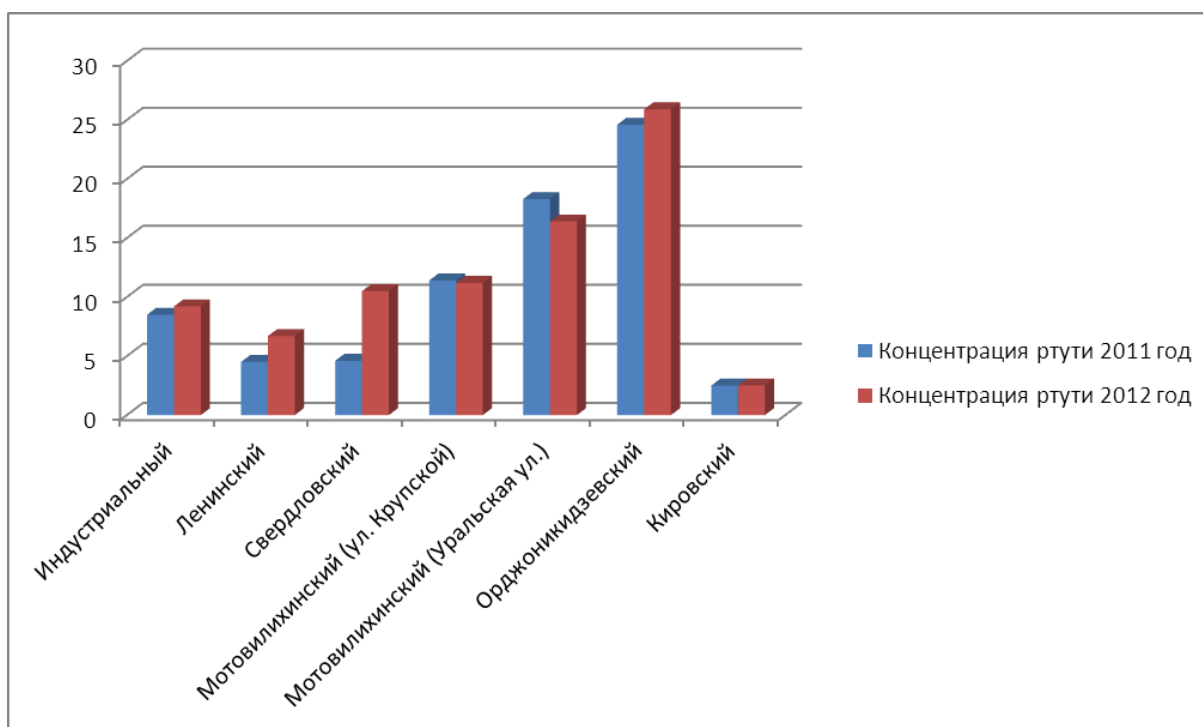


Рис. 2. Концентрация ртути в районах г. Перми

Таким образом, несмотря на то, что ПДК ртути в исследованных почвах не превышает нормативного значения, представленные данные свидетельствуют о необходимости усиления контроля содержания ртути в воздухе на постах наблюдения в Ленинском и Свердловском районах.

Литература

1. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов / В.Н. Майстренко, Р.З. Хамитов, Г.К. Будников. М. : Химия, 1996. 319 с.
2. Petrukhin V.A. On the concentration of mercury in the atmosphere in background regions / V.A. Petrukhin, L.V. Burtseva, A.G. Vaskovskii // Monitoring of background environmental pollution. Iss. 1. L. : Gidrometeoizdat, 1982. P. 112–120.
3. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2041-06.

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОДИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ОЛОВА (II, IV)
В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ
С ДИАНТИПИРИЛАЛКАНАМИ И САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ**

О.Н. Попова, М.И. Дегтев

ФГБУВПО «Пермский государственный национальный исследовательский
университет»

popovaolgakm@yandex.ru

В расслаивающейся системе диантипирилалкан (ДАА) – салициловая кислота (СК) – H_2SO_4 – H_2O изучено распределение ионов олова (II, IV) в присутствии иодида калия. В качестве реагента использовали диантипирилметан (ДАМ) и гексилдиантипирилметан (ГДАМ) как наиболее распространенные среди гомологов ДАА.

Известно [1], что в присутствии органических кислот системы с ДАА расслаиваются за счет образования химического соединения с ограниченной растворимостью в воде, что приводит к выделению второй жидкой фазы объемом 1,0–1,6 мл при общем объеме системы 20 мл. Образующаяся органическая фаза способна извлекать ионы металлов из водных растворов по анионообменному механизму. Достоинствами расслаивающихся систем с ДАА являются исключение из процесса экстракции токсичных органических растворителей и, благодаря небольшому объему органической фазы, увеличение коэффициента абсолютного концентрирования.

Экстракцию ионов олова осуществляли в градуированных пробирках с притертыми пробками, помещая в них соответствующие количества реагентов, растворов неорганической кислоты и хлорида олова (II, IV). Для ускорения расслаивания систему нагревали на водяной бане при 343-353 К в течение 15 мин, периодически встряхивая. Распределение между фазами

макроколичеств (0,01 моль/л) ионов олова контролировали комплексонометрически [2].

В отсутствие KI распределение хлоридных ацидокомплексов олова (II, IV) из смешанных сернокислых растворов в присутствии 0,2 моль/л HCl коррелирует с константами их устойчивости [3]. Действительно, степень извлечения Sn (IV) (80%) в присутствии ДАМ превышает экстракцию ионов олова (II) на 15-20%.

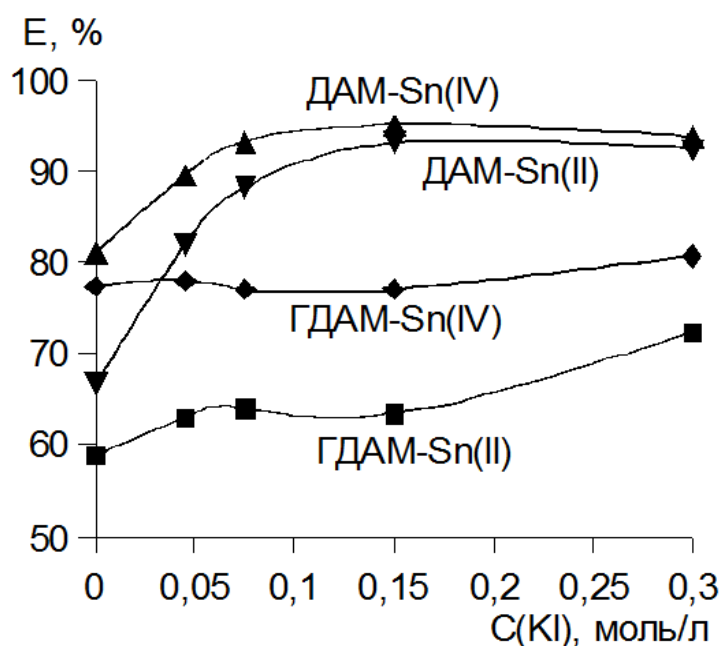


Рис. 1. Зависимость степени извлечения $2 \cdot 10^{-4}$ моль ионов олова от содержания KI в системе ДАА – СК – H_2SO_4 (1 моль/л) – H_2O ($n_{ДАА} = n_{СК} = 0,002$ моль, $V_{общ} = 20$ мл)

Из раствора 1 моль/л H_2SO_4 извлечение ионов олова (II, IV) повышается с ростом концентрации иодид-ионов в системе с ДАМ или ГДАМ. Как следует из рис. 1, максимальная экстракция достигает 93% и 95% соответственно для олова (II) и (IV) в присутствии ДАМ и при концентрации KI, равной 0,15 моль/л.

Влияние концентрации серной кислоты на распределение ионов олова в системе ДАМ (ГДАМ) – СК – КИ – Н₂О представлено на рис. 2. Для системы с ДАМ оптимальная концентрация Н₂SO₄ составляет 0,50-0,75 моль/л, а в случае с ГДАМ – 0,5 моль/л при концентрации КИ 0,15 и 0,075 моль/л соответственно.

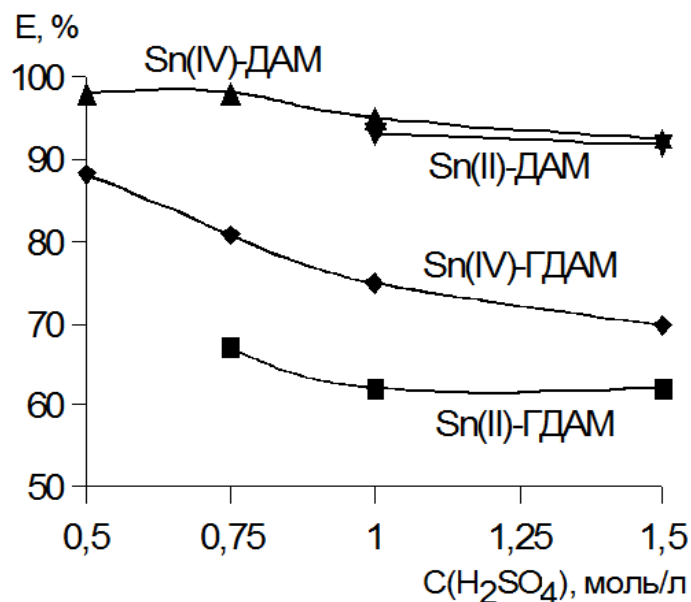


Рис. 2. Зависимость степени извлечения $2 \cdot 10^{-4}$ моль ионов олова от концентрации H₂SO₄ в системе ДАА – СК – КИ – Н₂О (n_{ДАА} = n_{СК} = 0,002 моль, V_{общ} = 20 мл)

Увеличение концентрации H₂SO₄ > 1 моль/л усиливает окисление иодид-ионов в системе, вследствие чего органическая фаза приобретает более темный цвет, и степень извлечения ионов металла снижается.

Следует отметить, что в присутствии ионов олова (II) уменьшение концентрации серной кислоты < 1,0 моль/л для ДАМ и < 0,75 моль/л для ГДАМ приводит к образованию труднорастворимого соединения.

Из рис. 2 видно, что ДАМ эффективнее извлекает ионы олова (II) (E_{max} = 93%) и (IV) (E_{max} = 98%) при концентрации серной кислоты, равной

1,0 и 0,50-0,75 моль/л соответственно. Как правило, степень извлечения ионов олова (IV) больше на 20-30% по сравнению с оловом (II).

Расслаивающаяся система ДАМ – СК – KI – H₂SO₄ – H₂O обеспечивает количественное извлечение ионов олова (IV) (98%) и является экологически безопасной для окружающей среды и здоровья человека.

Литература

1. Дегтев М.И., Рогожников С.И., Попова О.Н. Экстракция в расслаивающихся системах антипирина и его производных. Антипирин и диантипирилалканы как экстракционные реагенты. - Германия, Саарбрюккен: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. 125 с.
2. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование: пер. с нем. Ю.И. Вайнштейн. - М.: Химия, 1970. 360 с.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. 3-е изд., стереотипное. - М.: Химия, 1967. 390 с.

СКРИНИНГ ЗЕРНОВОЙ ПРОДУКЦИИ НА СОДЕРЖАНИЕ 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

И.В. Саунина, Е.Н. Грибанов, Э.Р. Оскотская

ФГБОУ ВПО «Орловский государственный университет»

gribanovEN@gmail.com

Аннотация: в работе методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором проведен скрининг пшеницы продовольственной сортов «Московская 39», «Галина», «Мирановская 808» и «Мирановская 61» на содержание 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты. Установлено, что все исследуемые образцы отвечают в полной степени установленным нормам безопасности.

Разнообразие химических и биологических препаратов, используемых в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями и болезнями растений, а также строгие требования, предъявляемые к сельскохозяйственной продукции, создают необходимость в оценке её качества и безопасности для потребителя. Остро данная проблема стоит при определении остаточных количеств пестицидов в зерне. Это связано с их токсическим и канцерогенным действием на организм человека, животных и объекты окружающей среды.

Одним из наиболее часто применяемых в народном хозяйстве гербицидов является 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д кислота), а также её соли и эфиры. Установлено, что 2,4-Д кислота пагубно влияет на организм человека, обладает мутагенным, тератогенным и кумулятивным свойствами. [1]

Целью настоящей работы явился скрининг пшеницы продовольственной на содержание 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и её производных.

В качестве исследуемых образцов взяты следующие сорта пшеницы озимой продовольственной урожая 2013 года: «Московская 39», «Галина», «Мироновская 808» и «Мироновская 61», выращенные в Орловской области.

Отбор проб осуществлялся в соответствии с требованиями ГОСТов [2]. Образцы герметично упаковывались в полиэтиленовые сейф-пакеты. Анализ проводили методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием аналитического сигнала (ГХ-МСД) согласно методическим указаниям, приведенным в [3] в день отбора проб.

Для этого экстрагировали 2,4-Д кислоту из щелочного раствора гомогенизированного образца ацетонитрилом, далее экстракт отделяли центрифугированием и переводили аналит в определяемую форму (2,4-Д бутиловый эфир), очищали органическую фазу и анализировали методом ГХ-МСД. Стоит отметить, что данный метод определения 2,4-Д бутилового эфира в зерне характеризуется пределом обнаружения, равным 0,005 мг/кг, хорошей воспроизводимостью и надежностью [3].

В работе использовали хромато-масс-спектрометрическую систему, включающую: газовый хроматограф Agilent 7890A с масс-спектрометрическим детектором низкого разрешения Agilent 5975C; устройство для введения образца Agilent 7683B с микрошприцем Agilent G08-C6195 10 μ l; капиллярную хроматографическую колонку HP – 5MS (30 м, 0,25 мм), неподвижная фаза 5%-фенил-95%-метилполисилоксан. Условия хроматографирования: газ-носитель – гелий, скорость потока 1 мл/мин, температура испарителя 100°C, температура инжектора 230°C, режим работы детектора – полное сканирование ионов (по полному ионному току) от 50 до 550 а.е.м, селективное ионное детектирование по характеристическим ионам: 57, 185, 276, 175.

Математическая обработка хроматограмм осуществлялась в компьютерной системе обработки данных ChemStation D.03.00. В качестве стан-

дарты 2,4-Д кислоты использовали ГСО 7648-99.

На рис. 1 представлена хроматограмма стандартного раствора 2,4-Д бутилового эфира с концентрацией 0,1 мкг/мл.

Для всех исследуемых сортов пшеницы озимой продовольственной, после их предварительной пробоподготовки и последующего анализа, получены соответствующие хроматограммы и спектрограммы. В качестве примера на рис. 2 приведена хроматограмма пробы пшеницы «Московская 39», на рис. 3 – спектрограмма этого же образца.

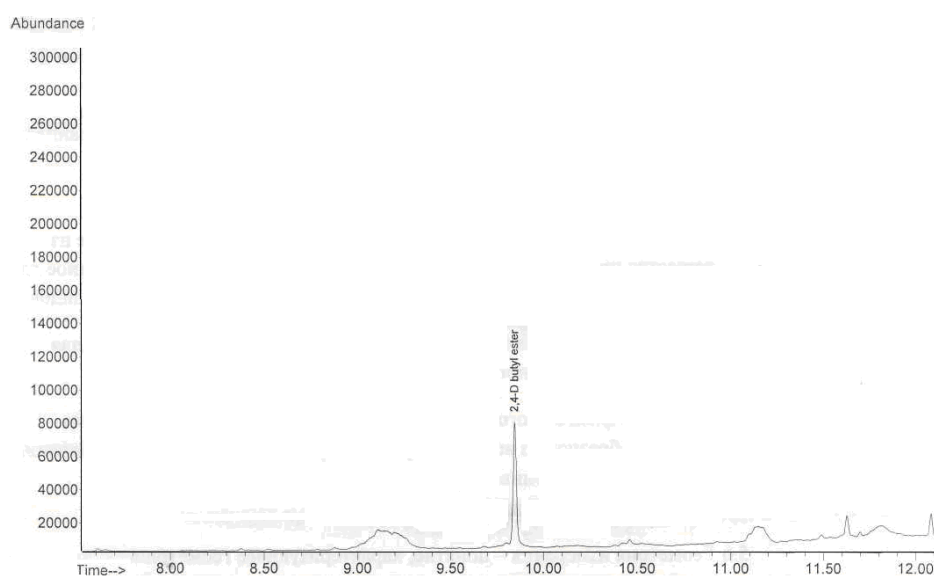


Рис. 1. Хроматограмма стандартного раствора 2,4-Д бутилового эфира, $c=0,1$ мкг/мл.

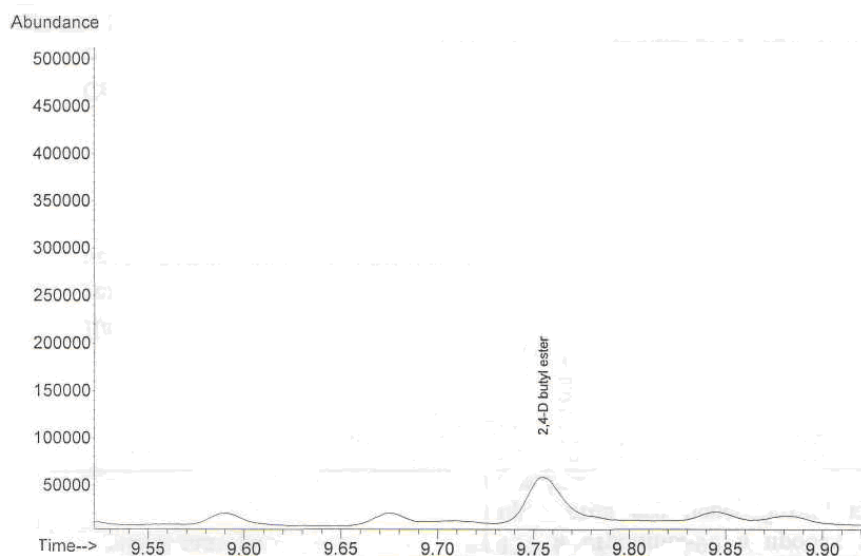


Рис. 2. Хроматограмма пробы пшеницы «Московская 39»

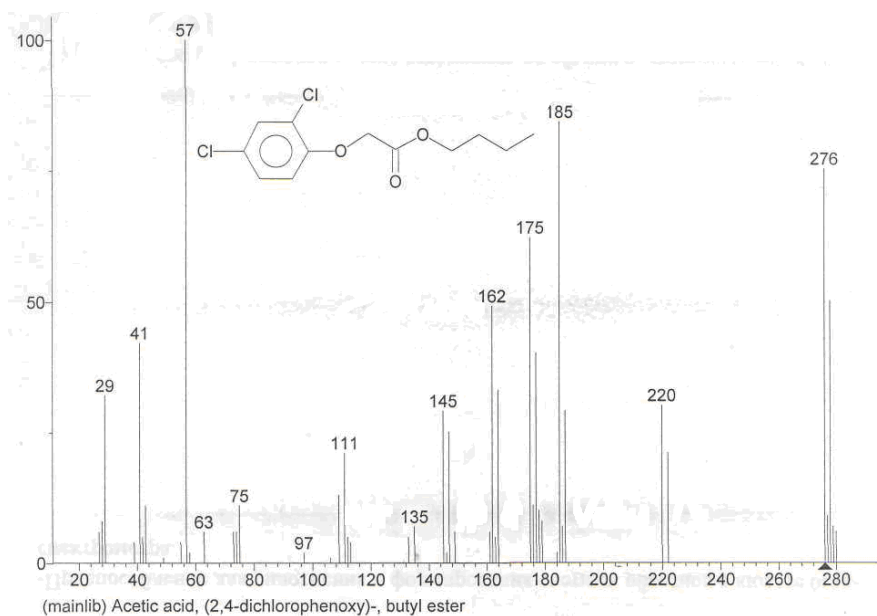


Рис. 3. Спектрограмма пробы пшеницы «Московская 39»

Согласно результатам определения 2,4-Д кислоты в исследуемых сортах пшеницы отсутствует. Таким образом, проведенный в работе скрининг пшеницы продовольственной на содержание 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты показал, что все исследуемые образцы отвечают в полной степени установленным нормам безопасности [4].

Литература

1. Мельников Н.Н. Пестициды и регуляторы роста растений: справочник / Н.Н. Мельников, К.В. Новожилов, С.Р. Белан. – М.: Химия, 1995. – 575 с.
2. Унифицированные правила отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов. МУ № 2051-79.
3. МУК 4.1.1132-02 «Определение остаточных количеств 2,4-Д в воде, зерне, соломе зерновых культур и зерне кукурузы методом газожидкостной хроматографии».
4. Технический регламент таможенного союза ТР ТС 015/2011 «О безопасности зерна».

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЦИНКА И МЕДИ НА СОДЕРЖАНИЕ СВОБОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ В КУЛЬТУРАЛЬНОЙ СРЕДЕ ДРОЖЖЕЙ *Saccharomyces cerevisiae*

А. В. Фетисова, С. А. Иларионов

ФГБУВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»

annayfe@rambler.ru

Вопросам взаимодействия организмов с соединениями тяжелых металлов посвящено большое количество работ. Адаптация к токсичным концентрациям тяжелых металлов осуществляется посредством многих метаболитов, в том числе - аминокислот. Результаты многих исследований свидетельствуют об особом статусе пролина, проявляющего неспецифическое защитное действие при различных видах стресса [1]. Растения-гипераккумуляторы тяжелых металлов накапливают большое количество гистидина в корнях, что способствует переносу металлов в надземные органы [2]. Доказана способность аминокислот уменьшать токсических эффект тяжелых металлов, модулировать скорость их поступления в клетки [3, 4].

Было исследовано влияние различных концентраций меди и цинка на содержание свободных аминокислот в культуральной среде дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*. Растворы сульфатов цинка и меди вводили в культуральную среду перед инокуляцией до конечных концентраций $5 * 10^{-4}$, $5 * 10^{-5}$ и $5 * 10^{-6}$ моль/ л для меди и $5 * 10^{-3}$ и $5 * 10^{-4}$ моль/ л для цинка. Медь в концентрации $5 * 10^{-6}$ моль/ л и цинк в концентрации $5 * 10^{-4}$ моль/ л не оказывали ингибирующего действия на рост дрожжей.

В процессе жизнедеятельности микроорганизмов происходило закисление питательной среды. Результаты измерения pH среды в стацио-

нарной фазе роста микроорганизмов в присутствии различных концентраций тяжелых металлов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Величина рН культуральной среды *S. cerevisiae* при различных концентрациях меди и цинка

Металл, концентра- ция (в моль/ л)	Контроль	Cu, $5 * 10^{-6}$	Cu, $5 * 10^{-5}$	Cu, $5 * 10^{-4}$	Zn, $5 * 10^{-4}$	Zn, $5 * 10^{-3}$
рН	2,21	2,40	3,05	3,40	2,38	2,98

В стационарной фазе роста биомассу дрожжей центрифугированием отделяли от культуральной жидкости. Биомассу подвергали гидролизу в 6 М HCl. Концентрации аминокислот в гидролизате и свободных аминокислот в культуральной среде определяли методом капиллярного электрофореза. Анализ гидролизата не выявил различий между содержанием аминокислот в контроле и в экспериментах с различными концентрациями металлов.

В контрольном эксперименте в культуральной среде в наибольших количествах присутствовал метионин. Введение в среду солей тяжелых металлов приводило к повышению в ней концентрации свободных аминокислот. В средах с концентрациями цинка $5 * 10^{-4}$ моль/ л и $5 * 10^{-3}$ моль/ л помимо метионина обнаружен треонин в количествах $(3,90 \pm 1,50) * 10^{-5}$ моль/ л и $(1,03 \pm 0,41) * 10^{-4}$ моль/ л соответственно. В средах с концентрациями меди $5 * 10^{-5}$ моль/ л и $5 * 10^{-4}$ моль/ л помимо метионина найдены треонин и серин (таблица 2).

Содержание свободных аминокислот в культуральной среде при различных концентрациях меди *

C_{Cu}	$5 * 10^{-6}$	$5 * 10^{-5}$	$5 * 10^{-4}$
C_{Ser}	-	$(1,29 \pm 0,3) * 10^{-4}$	$(6,48 \pm 1,68) * 10^{-4}$
C_{Tre}	$(7,75 \pm 3,11) * 10^{-5}$	$(2,21 \pm 0,88) * 10^{-4}$	$(1,56 \pm 0,63) * 10^{-4}$

* Концентрации приведены в моль/ л

Отсутствие стехиометрической зависимости между концентрациями тяжелых металлов и аминокислот в культуральной среде свидетельствует о процессах адаптации, происходящих в клетках.

Литература

1. El-Enany A. E., Issa A. A. Proline Alleviated Metals Stress in *Scenedesmus armatus*// Folia Microbiol., 2001, Vol. 46, № 3, P. 227 – 230.
2. Серегин И. В. Распределение тяжелых металлов в растениях и их действие на рост. Автореферат дисс. на соиск. уч. степ. докт. биол. наук. Москва, 2009.
3. Kosakowska A., Falkowski L., Lewandowska J. Effect of Amino Acids on the Toxicity of Heavy Metals// Bull. Environ. Contam. Toxicol., 1988, № 40, P. 532 – 538.
4. Pecon J., Powell E. N. Effect of amino acids histidine on the uptake of cadmium from the digestive system of the blue crab, *Callinectes sapidus*// Bull. Environm. Contam. Toxicol., 1981, № 27, P. 34 – 41.

РАССЛАИВАЮЩИЕСЯ СИСТЕМЫ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИИ ИОНОВ МАРГАНЦА (II) ДИАНТИПИРИЛАЛКАНАМИ

М.И. Дегтев, С.В. Чегодаева, Ю.А. Маленьких

ФГБУВПО «Пермский государственный национальный исследовательский
университет»

cheg-svetlana@yandex.ru

Изучены закономерности распределения ионов марганца (II) в расслаивающихся системах с участием органического основания (диантипирилметан (ДАМ) и его гомологи (ДАА)), органической и неорганической кислот, воды, а также в присутствии тиоцианат-ионов. Определены оптимальные условия извлечения марганца (II), найден наиболее эффективный экстрагент тиоцианатного комплекса марганца. Установлен состав извлекающегося комплекса.

Для определения макро- и микроколичеств ионов металлов значительный интерес представляют расслаивающиеся системы без органического растворителя, содержащие антипирин (или его производные), органическую и неорганическую кислоты.

В работе представлены сведения о закономерностях экстракции ионов марганца (II) в расслаивающихся системах, содержащих производные пиразолона-диантипирилметан (ДАМ) или его гомологи (ДАА), салициловую (СК); парафенолсульфокислоту (п-ФСК); бензойную (БК) и неорганическую кислоту в присутствии тиоцианат-ионов. В качестве гомологов ДАМ исследовали бутил-(БДАМ), изобутил-(ИБДАМ), гексил-(ГДАМ) и нонилдиантипирилметаны (НДАМ).

При смешивании реагента и органической кислоты в соотношении 1:1 при 0,0025 моль каждого компонента и нагревании до 80-85°C в присутствии HCl (или H₂SO₄) наблюдается образование органической фазы

(ОФ), объемом 1,8-2,0мл, которая является экстрагентом ионов марганца(II).

В рассмотренных системах ДАА – СК (п-ФСК, БК) – HCl – H₂O максимальную экстракцию (68-70%) марганца (II) обеспечивают реагенты группы ДАМ (БДАМ, ГДАМ и НДАМ), которые являются более сильными основаниями и образуют в присутствии органической кислоты область устойчивого жидкого двухфазного равновесия, что обеспечивает наиболее эффективную экстракцию.

Показано, что на извлечение комплексов марганца (II) из тиоцианатных растворов оказывает влияние природа органической и неорганической кислоты, реагента, кислотность среды, а также концентрация тиоцианат-ионов.

Составлен ряд органических кислот по эффективности извлечения ионов Mn(II) из тиоцианатных растворов: БК < пФСК < СК.

В системах с хлороводородной кислотой достигается более полное извлечение ионов марганца (II), чем в рассмотренных системах с серной кислотой, что объясняется окисляющей способностью последней и возможностью реагентов образовывать малорастворимую соль сульфата реагента.

Большой процент извлечения марганца (II) (>99%) достигается в случае применения более основного реагента – ГДАМ. Изученные реагенты по их способности экстрагировать тиоцианатный комплекс марганца (II) расположены в ряд: ГДАМ>ИБДАМ>ПДАМ>ДАМ (ПДАМ пропилдиантипирметан).

Максимальная экстрагируемость ионов марганца (II) в органическую микрофазу с рассмотренными реагентами наблюдается при кислотности среды (0,025-0,3 моль/л), что не создает трудности при проведении эксперимента.

При оптимальном значении концентрации хлороводородной кислоты - 0,025 моль/л в присутствии ГДАМ, для экстракции ионов марганца (II), оказалось, что увеличение количества тиоцианат-ионов до 0,75 моль/л позволило достигнуть количественного извлечения ионов марганца (II) (см. Рис. 1).

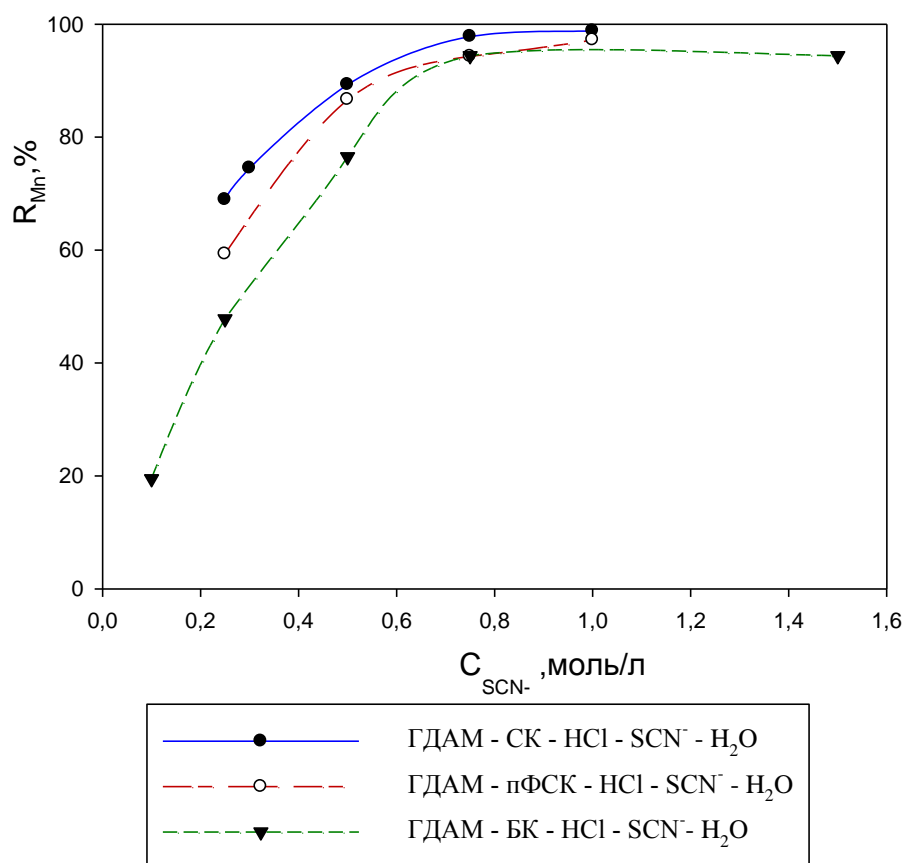


Рис. 1. Зависимость степени извлечения 2×10^{-4} моль ионов Mn (II) от концентрации SCN^- в системе ГДАМ – органическая кислота – HCl - NH_4SCN – H_2O ($n_{ГДАМ} = n_{орг.к-ты} = 0,0025$ моль, $C_{HCl} = 0,025$ моль/л, $V_{общ} = 20$ мл).

Методом анализа экстрактов определено, что марганец образует с реагентом в кислой тиоцианатной системе комплексное соединение состава $[LMn(SCN)_2]L \cdot B$ (L – реагент, LB – соль органической кислоты с реагентом, например, салицилат гексилдиантипирилметана) (комплекс сольватирован салицилатной солью реагента).

Из проведенных исследований следует, что наиболее перспективной для извлечения ионов марганца (II) является расслаивающаяся система ГДАМ –СК – NH₄SCN – HCl – вода. В определенных условиях наблюдается расслаивание, не требующее продолжительного нагревания, объем ОФ (2, 0мл) достаточен для извлечения как макро- так и микроколичеств марганца (II).

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА СИНТЕЗ ПОЛИЛАКТИДА

А.Н. Шилова, С.А. Иларионов

ФГБУВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»

anastasiya-shilova-1991@mail.ru

В наше время актуальна разработка методов синтеза биоразлагаемых полимеров, так как синтетические полимеры, ставшие традиционным материалом, используемым во множестве отраслей промышленности, накапливаются в большом количестве, потому как не подвергаются переработке в необходимом объеме, что способствует неблагоприятной экологической обстановке. В отличие от классических полимерных материалов, биоразлагаемые полимеры быстро разлагаются в окружающей среде под действием внешних факторов: воды, воздуха, света и микроорганизмов.

Ассортимент изделий, создаваемых на основе биоразлагаемого синтетического полимера – полилактида, уже достаточно велик и имеет устойчивую тенденцию к расширению. Поэтому в настоящее время акту-

альны поиск и разработка оптимальных условий синтеза этого полимера [1].

В данной работе была изучена зависимость синтеза полилактида от различных катализаторов и температуры.

В более ранней работе [2] было показано, что карбонат калия, используемый в качестве катализатора, при синтезе полилактида довольно эффективен. Исходя из этих данных, была предпринята попытка изучить влияние: а) различных солей калия в качестве катализаторов данного процесса, б) карбонатов других щелочных металлов.

Таблица 1

Влияние различных солей щелочных металлов на синтез полилактидов

Катализатор	K_2CO_3	K_2SO_4	KCl	KNO_3	Na_2CO_3	Li_2CO_3
$\Delta T_{пл}$	173,5	138,5	165,5	173,5	177,5	178,5
ΔM_r	889,88	115,675	392,705	862,24	2000	3575,34

Исследование катализаторов осуществляли в течение 18 часов в газовой фазе, содержащей кислород, при температуре 150°C, а концентрация катализатора составляла 2,86%.

Эффективность того или иного катализатора сравнивали по молекулярной массе полученных полимеров, измеренной методом Раста.

Были исследовано также влияние различных катализаторов на синтез молекулярной массы полимера (рис.1.).

Очевидно, что наибольшие молекулярные массы были получены при использовании карбоната лития (в случае карбонатов щелочных металлов) и карбоната калия (в случае солей калия).

При исследовании влияния температуры на синтез полилактида, измерения осуществляли в интервале от 100 до 150°C.

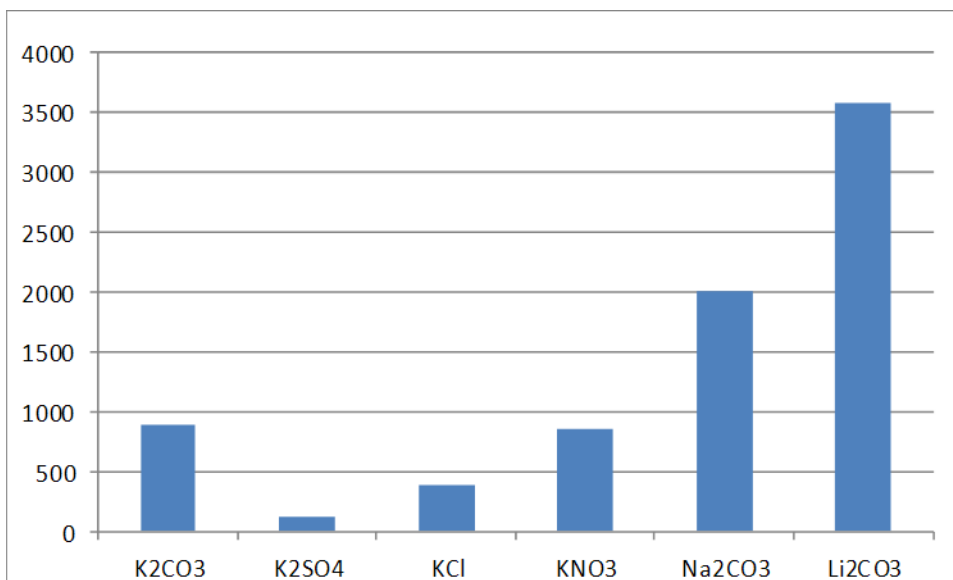


Рис. 1. Влияние различных катализаторов на синтез молекулярной массы полилактидов

Затем так же, как и в предыдущем случае замерыли молекулярные массы, полученных при разной температуре полимеров. Результаты представлены табл.2.

Таблица 2

Исследование влияния температуры на синтез полилактида при использовании в качестве катализатора карбоната калия

Температура, °С	100	110	120	130	140	150
$\Delta T_{пл}$	173,5	177,5	178,5	179	177,5	173,5
ΔM_r	682,48	1916,76	3509,27	4371,31	1863,365	889,88

Исследование влияния катализатора проводили в диапазоне температур от 100 до 150°С в течение 18 часов в атмосфере аргона при концентрации катализатора 2,86%.

Зависимость синтеза молекулярной массы полилактида от температуры приведена на рис.2.

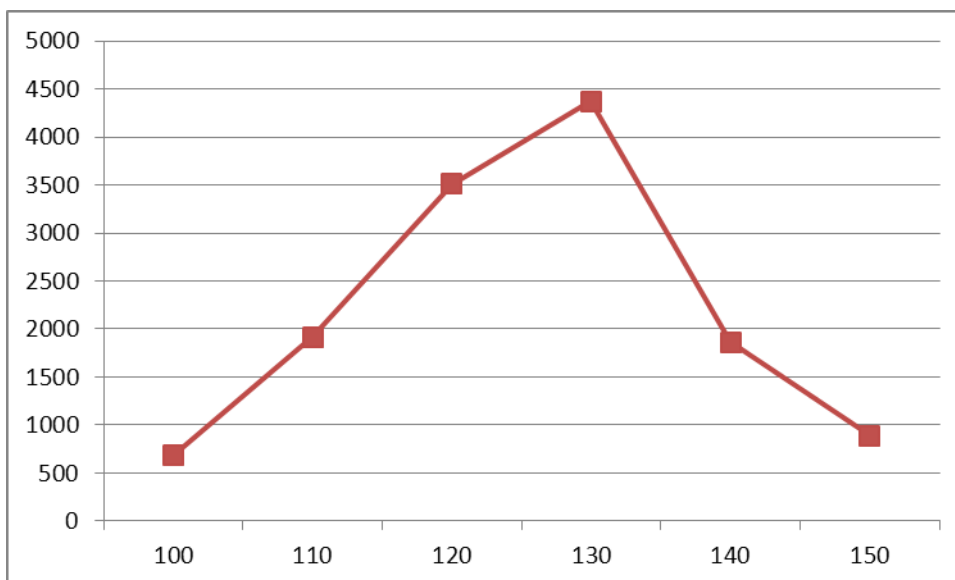


Рис.2. Влияние температуры на синтез молекулярной массы полилактида

Как видно на рис.2., наибольшая молекулярная масса была получена при температуре 130°C.

Таким образом, можно сделать вывод, что из исследованных катализаторов, где в качестве катионов использовались щелочные металлы, наиболее эффективными являются карбонаты лития и калия, а оптимальная температура для синтеза полилактида с наибольшей молекулярной массой составляет 130°C.

Литература

1. О.И. Богданова, Н.Г. Седущ, Т.Н. Овчинникова, С.И. Белоусов, Д.К. Поляков, С.Н. Чвалун Полилактид – биоразлагаемый, биосовместимый полимер на основе растительного сырья// Журнал «Экология и промышленность России», 2010, май, 18-23
2. Э.Р. Черепанова Синтез полилактидов с использованием катализаторов различного типа// Диссертация на соискание ученой степени магистра химических наук, Пермь, 2012