



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



**Ижевск  
2024**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет»  
Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения  
Российской академии наук  
Научный совет по аналитической химии  
Российской академии наук  
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева  
Удмуртская республиканская общественная организация  
«Союз научных и инженерных общественных отделений»

# **II ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ**

**«ХИМИЯ-XXI ВЕК»**

**24-25 октября 2024 г.**

Сборник тезисов



Ижевск  
2024

УДК 54(063)  
ББК 24я431  
В85

*Рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом УдГУ*

В85     II Всероссийская конференция по фундаментальной и прикладной химии «Химия – XXI век» (24-25 октября 2024 г.): сб. тезисов. – Ижевск : Удмуртский университет. – 2024. – 125 с.

**ISBN 978-5-4312-1206-2**

**DOI: 10.35634/978-5-4312-1206-2 -2024-1-125**

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

УДК 54(063)  
ББК 24я431

**ISBN 978-5-4312-1206-2**  
**DOI 10.35634/978-5-4312-1206-2 -2024-1-125**

© ФГБОУ ВО «Удмуртский  
государственный университет», 2024  
© Авторы тезисов, 2024



*Российская Академия Наук*



# ВКЛАД РОССИЙСКИХ УЧЕНЫХ В РАЗВИТИЕ МИРОВОЙ ХИМИЧЕСКОЙ НАУКИ

А.В. Трубачев

*Научный совет по аналитической химии Российской академии наук*

[trub\\_av@mail.ru](mailto:trub_av@mail.ru)

В России развитие химических наук началось сравнительно поздно, так как страну миновал период широкого распространения алхимии. Первая знаменательная дата в истории российской химии, да и российской науки вообще – это 1724 год, когда по распоряжению Петра 1 Указом правительствующего Сената была создана Академия наук и художеств в Санкт-Петербурге. Лишь в 1745 году кресло академика-химика, фактически пустовавшее 20 лет, было занято **Михаилом Васильевичем Ломоносовым (1711-1765)**, с именем которого связано начало развития химии в России. По его инициативе в 1748 году на Васильевском острове в Петербурге была построена и оснащена первая российская химическая лаборатория.

М.В. Ломоносов внёс выдающийся вклад в развитие атомистической теории, сформулировал основы молекулярно-кинетической теории, обосновал необходимость привлечения физики для объяснения химических явлений, став, по существу, основоположником новой науки – физической химии. Он исследовал растворимость солей, свойства растворов, создав для этого ряд приборов – вискозиметр, рефрактометр и других, разработал точные методы взвешивания, основал ряд химических производств. В 1763 г. в труде «Первые основания металлургии, или рудных дел» М.В. Ломоносов рассмотрел свойства металлов и способы их получения. Он был один из первых, кто в педагогической практике применил химические опыты и всячески привлекал студентов к лабораторной работе.

После ухода М.В. Ломоносова из жизни во второй половине 18 века развитием химической науки продолжали заниматься его последователи. Самым известным и авторитетным российским химиком того времени был

**Товий Егорович Ловиц (1757-1804)**. В 1785 году он открыл явление адсорбции веществ из растворов углем, что имело практическое значение для разработки технологий очистки спирта, воды, фармацевтических препаратов, предложил методы выращивания кристаллов, способы разделения ряда солей и получения ледяной уксусной кислоты, впервые выделил в кристаллическом виде глюкозу и некоторые другие вещества.

Известным российским ученым того времени был **Василий Михайлович Севергин (1765-1826)**. Он создал первую русскоязычную химическую номенклатуру, химические словари, ввёл многие химические термины, сохранившиеся до наших дней – окисление, щелочь, сернокислые соли, прозрачность и др. Одним из его детищ был “Технологический журнал”, где печатались статьи химической тематики.

Нельзя не упомянуть имя **Аполосса Аполоссовича Мусина-Пушкина (1744-1817)**. Он в основном занимался химией и технологией платины и хрома. Самое замечательное его открытие – получение первой амальгамы. Восстанавливая хлороплатинат аммония ртутью, он заметил, что получаемая платина остается в ртути. Таким образом, была получена первая амальгама. Позже А.А. Мусин-Пушкин на основании этого открытия разработал новый метод получения чистой платины.

С началом 19 в. химические исследования в России развиваются более успешно. В 1807 г. **Федор Федорович Рейсс (1778-1852)** открывает явление электрофореза, в 1811 г. **Константин Сигизмундович Кирхгоф (1764-1833)** осуществляет первую каталитическую реакцию, а в 1840 г. Герман Иванович Гесс (**1802-1850**) открывает основной закон термодинамики – закон постоянства количества теплоты.

Одно из самых крупных открытий в области органической химии сделал Николай Николаевич Зинин (**1812-1880**). В 1842 г. он осуществил общую реакцию восстановления ароматических нитросоединений в амины, реакцию превращения нитробензола в анилин (реакция Зинина). Исследования Н.Н. Зинина послужили основой создания анилинокрасочной промышленности, производства взрывчатых веществ и многих лекарств.

Главным событием в развитии естественных наук в 19 веке стало открытие в 1869 году Дмитрием Ивановичем Менделеевым (**1834-1907**) периодического закона и создание системы химических элементов, основанной на этом законе. Д.И. Менделеев вывел также общее уравнение состояния идеального газа, разработал и сформулировал гидратную теорию растворов, внёс вклад в становление нового, только зарождавшегося тогда научного направления – физику молекул; его исследования способствовали созданию эффективных методов нефтедобычи и нефтепереработки. Д.И. Менделеев – автор фундаментального труда «Основы химии», по которому учились многие поколения химиков.

Дмитрий Петрович Коновалов (**1856-1929**) в течение 1881-1884 гг. выполнил ряд исследований, посвящённых физико-химическим свойствам растворов и вывел законы, устанавливавшие зависимость состава паровой и жидкой фаз растворов от давления пара и температуры кипения (законы Коновалова), положил начало разработке теории гетерогенного катализа, создал большую школу физико-химиков.

**Николай Александрович Меншуткин (1842-1907)** открыл влияние растворителей на скорость протекания реакции. Он был инициатором преподавания аналитической химии как самостоятельной дисциплины, в 1871 г. написал учебник «Аналитическая химия», выдержавший 16 изданий, он автор первого в России оригинального труда по истории химии «Очерк развития химических воззрений».

В 1861 г. **Александр Михайлович Бутлеров (1828-1886)** разработал и экспериментально подтвердил теорию строения химического вещества, ставшей основой для понимания взаимосвязи строения и свойств органических соединений. А.М. Бутлеров опубликовал знаменитый учебник «Введение

к полному изучению органической химии» – первое в истории науки руководство, основанное на теории химического строения. Он внёс вклад в учение о валентности, ввёл ряд понятий, вошедших в мировую научную литературу, объяснил явление изомерии.

К середине 19 в. сложилась бутлеровская школа химиков-органиков, представителями которой были В.В. Марковников, А.Е. Фаворский и ряд других ученых.

**Владимир Васильевич Марковников (1837-1904)** установил закономерности взаимовлияния атомов в органических соединениях, в том числе правило присоединения по двойной связи (правило Марковникова). Его исследования кавказской нефти в 1880-е гг. имели большое практическое значение, положив начало новому направлению органической химии – химии алициклических соединений.

**Алексей Евграфович Фаворский (1860-1945)** является одним из основоположников химии ацетиленовых соединений, в 1887 г. он открыл изомеризацию ацетиленовых углеводородов (ацетилен-алленовая перегруппировка) как общий метод синтеза ацетиленовых и диеновых углеводородов.

**Иван Алексеевич Каблуков (1857-1942)** занимался исследованиями в области электрохимии и химической термодинамики, разработкой теории растворов в связи с учением о химическом равновесии. И.А. Каблуков ввел в науку понятие сольватации ионов.

**Михаил Григорьевич Кучеров (1850-1911)** открыл превращение ацетиленовых углеводородов в карбонильные соединения (реакция Кучерова). Он изучил зависимость влияния атомного веса и характера металла на процесс гидратации ацетилена и его гомологов. В 1909 г. доказал возможность гидратации ацетиленовых углеводородов в присутствии солей кадмия, цинка и магния.

С начала 20 в. темпы развития химии продолжали расти. Отчётливее становилась преемственность исследований в различных направлениях химии, укреплялась тенденция к формированию новых научных школ. Рост производства в химической промышленности стимулировал заинтересованность государства в достижениях науки и подготовке кадров исследователей.

Среди учёных, чья творческая деятельность в это время проявилась особенно продуктивно, необходимо отметить **Николая Дмитриевича Зелинского (1861-1953)** – одного из крупнейших химиков-органиков первой половины 20 в. Он синтезировал новые циклические углеводороды, открыл дегидрогенизационный катализ, создал активированный уголь, изобрел первый в мире эффективный противогаз. Н.Д. Зелинский является создателем отечественного синтетического топлива из углеводородов.

**Александр Ерминингельдович Арбузов (1877-1968)** первым выполнил научные работы в области синтеза и изучения фосфорорганических соединений, открыл универсальную реакцию получения органических производных фосфора.

**Лев Александрович Чугаев (1873-1922)** внёс большой вклад в химию комплексных соединений, развил координационную теорию их строения, разработал метод определения подвижных атомов водорода в органических соединениях, открыл новый тип аномальной вращательной дисперсии. Он является создателем российской научной школы в области комплексных соединений.

**Михаил Семенович Цвет (1872-1919)** разработал основы адсорбционного хроматографического анализа, что способствовало созданию хроматографического метода разделения и анализа смесей.

Фундаментальный вклад **Николая Семеновича Курнакова (1860-1941)** в химию связан с созданием физико-химического анализа, изучающего равновесные системы с помощью химических и геометрических методов. Он ввёл термины «бертоллиды» и «дальтониды», относящиеся к соединениям переменного и постоянного состава. Понятие о бертоллидах легло в основу химии твёрдого состояния.

Научные труды **Сергея Васильевича Лебедева (1847-1934)** были посвящены изучению процессов полимеризации, изомеризации и гидрогенизации ненасыщенных соединений. В 1914 г. он начал работы по изучению полимеризации этиленовых углеводородов, которые легли в основу современных промышленных методов получения бутилкаучука и полиизобутилена. С.В. Лебедев разработал промышленный способ получения бутадиена из этилового спирта, полимеризацией бутадиена под действием металлического натрия получил в 1928 г. первый синтетический каучук, создал методы получения из него резины и резинотехнических изделий.

**Николай Николаевич Семенов (1896-1986)** внёс большой вклад в развитие химической кинетики, создал количественную теорию химических цепных реакций, теорию теплового взрыва, горения газовых смесей, он является одним из основоположников химической физики.

**Александр Наумович Фрумкин – (1895-1976)** автор фундаментальных работ в области электрохимии, основоположник электрохимической кинетики, один из основателей современного учения об электрохимических процессах, создатель советской электрохимической научной школы.

**Александр Николаевич Несмеянов (1899-1980)** – один из крупнейших химиков-органиков XX века. Он выполнил основополагающие работы по теории строения и реакционной способности органических соединений, создал новую дисциплину, лежащую на границе неорганической и органической химии – химию элементоорганических соединений.

**Иван Павлович Алимарин (1903-1989)** внёс большой вклад в постановку и развитие фундаментальных и прикладных исследований в области аналитической химии. Он разработал методы анализа полезных ископаемых, обеспечивающих сырьевую базу страны, создал макро-, микро- и ультрамикрометоды анализа, развил и применил метод нейтронно-активационного определения примесей в полупроводниках.

Особое значение отечественная химия приобрела в первой половине 20 в., когда развитие производства потребовало расширения её сферы практического

применения. В 1939 г. из научных учреждений, входивших в Группу химии Отделения математических и естественных наук и Группу технической химии Отделения технических наук АН СССР, было сформировано Отделение химических наук АН СССР. В последующий период были созданы Отделение физико-химии и технологии неорганических материалов и Отделение общей и технической химии АН СССР.

С 2002 г. вопросами химии занимается Отделение химии и наук о материалах Российской академии наук, в состав которого входят 2 секции: секция химических наук и секция наук о материалах. В настоящее время Отделение химии и наук о материалах объединяет 145 членов академии, среди которых 61 академик и 84 члена-корреспондента РАН. Возглавляет Отделение академик **Михаил Петрович Егоров** – крупный ученый в области физической органической и элементоорганической химии.

# СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСА L-АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ С m-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ

С.М. Ахметшин, И.С. Черепанов

Удмуртский государственный университет, г. Ижевск, [cherchem@mail.ru](mailto:cherchem@mail.ru)

К настоящему времени изучено взаимодействие аскорбиновой кислоты с некоторыми алифатическими аминокислотами, при этом показано, что в зависимости от строения и свойств аминокомпонента, в частности, его основности, образуются различные по строению молекулярные комплексы с участием C<sub>3</sub>-ОН и C<sub>5</sub>-ОН-фрагментов аскорбиновой кислоты [1]. Учитывая широкий спектр биологической активности аминоконъюгатов витамина С, представляется перспективной дальнейшая разработка методов получения и изучение строения молекулярных (ионных) конъюгатов L-аскорбиновой кислоты с биоактивными ариламинокислотами. В связи с чем целью настоящего исследования являлось получение и исследование строения продуктов молекулярной конъюгации L-аскорбиновой кислоты (L-Asc) с m-аминобензойной кислотой (m-ABA), образующихся в водно-этанольных средах.

*Синтез.* Все реагенты и растворители, используемые в работе, имели квалификацию ч. д. а; получение целевых продуктов проводили по модифицированной методике: в колбу Кляйзена, соединенную с прямым холодильником и снабженную капельной воронкой и термометром, последовательно вводили через воронку по 10 мл водно-этанольных растворов (96% EtOH), содержащих по 0.001 моль L-аскорбиновой кислоты и m-аминобензойной кислоты. Нагреванием на водяной бане концентрировали реакционные системы, отгоняя избыток растворителя до момента, когда в приемник переставала собираться жидкая фаза. Остаток из колбы переливали в фарфоровые чашки, в которых в течение нескольких часов проходила кристаллизация целевых продуктов, которые высушивали, определяли температуры плавления и исследовали методом ИК-Фурье спектроскопии.

*Выделение продукта.* Удаление растворителя из раствора по окончании термостатирования (25<sup>0</sup>С, 4 ч) приводило к образованию твердой фазы (промывалась ССl<sub>4</sub> для удаления возможных побочных органических продуктов), температура плавления которой была определена плавлением в колбах Къельдаля в запаянных капиллярах равной T<sub>пл</sub> = 130,5<sup>0</sup>С, массовый выход продукта составил 67,9 мг.

*Изучение строения конечных твердой фазы.* Колебательные спектры твердой фазы в средней ИК-области регистрировали в режиме пропускания (1:200 KBr, 40 циклов накопления, интервал волновых чисел 4000–400 см<sup>-1</sup>, разрешение по волновому числу 4 см<sup>-1</sup>) и обрабатывали в программе FSpec 4.3.0.9.

ИК-колебательные спектры ароматических аминокислот имеют свои особенности, в том числе возможно нарушение правил отбора и проявление полносимметричных мод ( $A_g$ ) вследствие образования циклических димерных структур, что необходимо учитывать при отнесении полос [2]. После кристаллизации и высушивания спектр системы Asc-*m*-ABA (Рис.) содержит полосы C=C и C=O валентных колебаний, незначительно смещенные в высокочастотную область: 1754→1758 (а) 1676→1679 (в)  $\text{см}^{-1}$ , что авторы [3] объясняют перестройкой системы межмолекулярных связей при переходе от твердого препарата к молекулярному комплексу, и связывают со слабым дипольным взаимодействием по  $\text{C}_3\text{-OH}$ -фрагменту *L*-Asc [4]. При этом регистрируется новая полоса 1723  $\text{см}^{-1}$  (б) ( $\nu_{\text{C=O}}$  нейтральной формы *m*-ABA), полоса асимметричных валентных колебаний карбоксилата (1564  $\text{см}^{-1}$ ) несколько ослабевает, оставаясь при этом достаточно выраженной. Сигнал  $\delta_{\text{NH}_3^+}$  1635  $\text{см}^{-1}$  проявляется только в форме плеча (г), а полоса 1524  $\text{см}^{-1}$  практически полностью нивелируются (д); последнее указывает на присутствие в системе нейтральной формы *m*-аминобензойной кислоты, слабо ассоциированной с *L*-Asc по схеме:

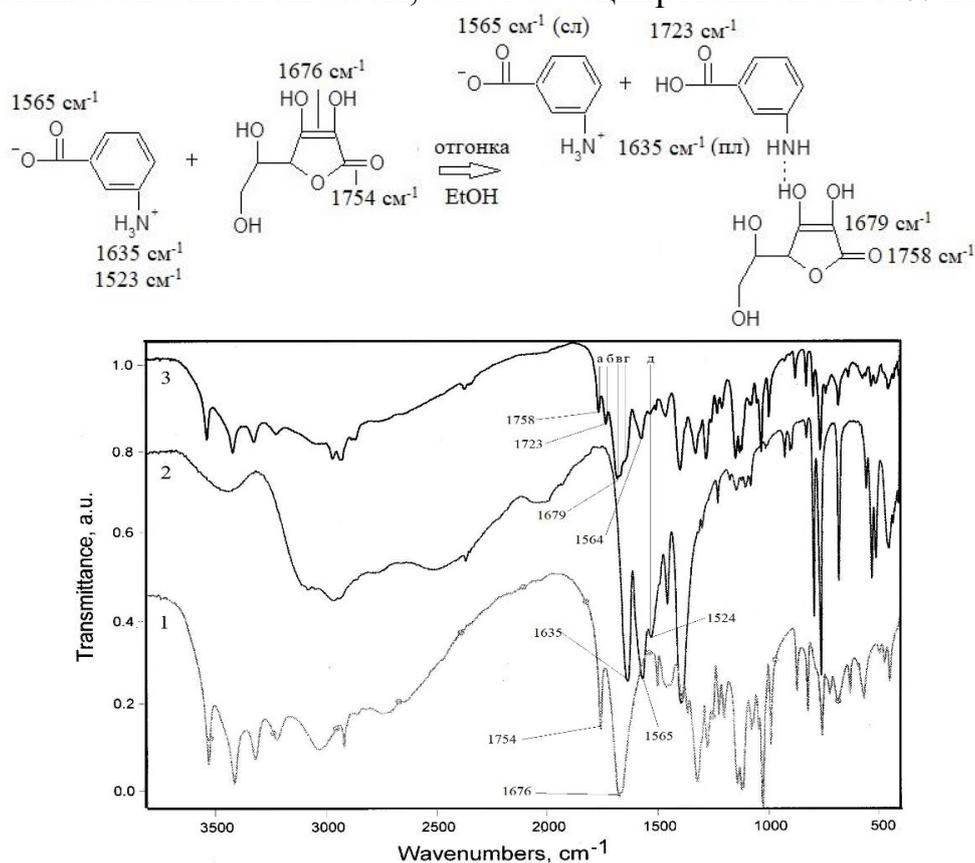


Рис. Колебательные спектры *L*-Asc (1), *m*-ABA (2) и реакционной системы *L*-Asc-*m*-ABA (3) (KBr, 1:200)

Вероятно, что образующиеся структуры являются незаряженными асимметричными комплексами вида  $\text{O}^{\delta-}\dots\text{H}\dots\text{N}^{\delta+}$ , в которых гидроксильный протон несколько сдвинут в сторону азота; подобная система связей является промежуточной между нейтральной и ионной [2]. Дальнейшие исследования реализуются в направлении изучения биологической активности синтезированного комплекса.

## *Литература*

1. Черепанов И.С., Третьякова В.А. Изучение процессов образования и строения молекулярного конъюгата в системе *L*-аскорбиновая кислота – изомальтит // Индустрия питания. 2023. Т. 8. № 2. С. 73–83.

2. Андреева О.А., Буркова Л.А., Подешво И.В. Фурье-ИК-спектроскопическое исследование влияния заместителей в ароматических аминокислотах на таутомерное равновесие цвиттер-ион – нейтральная молекула // Химическая физика. 2015. Т.14. С. 32–38.

3. Neault J.F., Naoui M., Tajmir-Riahi H.A. DNA-drug interaction. The effect of vitamin C on the solution structure of calf-thymus DNA studied by FTIR and laser Raman difference spectroscopy // J. Biomol. Struct. Dyn. 1995. Vol.13. P. 387–397.

4. Melent'eva T.A., Verenikina S.G., Dolgushina N.N., Balyakina M.V., Gunar V.I., Taber A.M. Ascorbic acid complexes with nitrogen heterocycles // Pharm. Chem. J. 1994. P. Vol.28. P. 612–615.

# ИНСЕКТОАКАРИЦИД ГРУППЫ ТЕТРАМИНОВЫХ КИСЛОТ: КОНТРОЛЬ В ИМПОРТИРУЕМОЙ ПРОДУКЦИИ

В.В. Белицкая

*ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана»  
Роспотребнадзора,  
г. Мытищи, Россия, e-mail: belitskaya.vv@fnscg.ru*

**Введение.** Разработка средств защиты растений нового поколения с улучшенными характеристиками является хорошим подспорьем давно используемым, но причиняющим вред окружающей среде веществ. А приобретенная резистентность многих организмов к уже известным пестицидам обуславливает необходимость синтеза веществ нового поколения.

Одним из таких веществ является спиропидион (3-(4-хлор-2,6-диметилфенил)-8-метокси-1-метил-2-оксо-1,8-дiazаспиро[4,5] дек-3-ен-4-ил этилкарбонат) – новый инсектицидный активный ингредиент группы тетраминовых кислот, рекомендован к применению на широком спектре сельскохозяйственных культур и эффективен в отношении паутиных клещей, тли, белокрылки и иных сосущих насекомых-вредителей. Важной его особенностью является безопасность в отношении опылителей и «полезных» насекомых, так как вещество воздействует преимущественно при приеме внутрь и обладает очень малой контактной активностью. Спиропидион выступает как ингибитор ацетил-КоА-карбоксилазы (ACCase) и нарушает биосинтез жирных кислот и образование липидов.

Первая мировая регистрация рецептурного продукта на основе спиропидиона получена в Гватемале в 2020 году. Применение данного пестицида ожидается более чем в 60 странах мира.

По воздействию на организм человека вещество относится к малоопасным соединениям по острой пероральной и дермальной токсичности, раздражающему действию на кожу (4 класс опасности), умеренно опасным – по раздражающему действию на слизистые оболочки глаза, аллергенности (3 класс опасности), высоко опасным – по острой ингаляционной токсичности (2 класс). Однако определяющим показателем вредного действия спиропидиона на организм является общетоксическое действие.

Пестицид, имея сложную химическую структуру и большой молекулярный вес (422,9 г/моль), достаточно быстро метаболизируется как в организме млекопитающих, так и в растениях с образованием ряда метаболитов (порядка 6), причем биотрансформация во всех растениях протекает сходным образом.

Таким образом, необходимо изучение и контроль спиропидиона в растительной продукции, особенно ввозимой на территорию РФ из стран-импортеров. Поэтому возникает необходимость в гигиенической регламентации пестицидов на различных группах продуктов.

**Целью** данного исследования являлась адаптация метода определения остаточных количеств спиропидиона в картофеле, сое (зерно, масло), бахчевых

(огурцы/цукини, дыня/арбуз) и овощных (томаты, перец, баклажан) культурах для контроля импортируемой продукции, основанного на применении высокоэффективной жидкостной хроматографии на обращенной фазе в сочетании с масс-спектрометрией.

**Материалы и методы.** Объектами исследования являлись картофель, огурцы, арбуз, томаты, перец, баклажан, которые были приобретены на потребительском рынке. В качестве проб зерен сои были использованы контрольные образцы, предоставленные для выполнения исследования в рамках регистрационных испытаний. Соевое масло было приготовлено в день анализа.

Использован аналитический стандартный образец спиропидиона (содержание основного компонента 98,9%, а также вода градиентная квалификации LC/MS, муравьиная кислота 99,7%, ацетонитрил квалификации LC/MS).

Идентификацию и количественное определение спиропидиона выполняли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) в сочетании с тандемной масс-спектрометрией (тройной квадруполь): жидкостный хроматограф «Agilent 1290 Infinity LC» с масс-селективным детектором «Agilent Triple Quad 6460», источник ионизации – электростатическое распыление.

Использование хроматографической колонки со стандартной фазой Eclipse Plus C18 в сочетании с подвижной фазой (компонент А - 0,2 % раствор муравьиной кислоты в воде; компонент Б – ацетонитрил) позволило получить четкие и симметричные пики.

Извлечение спиропидиона из образцов картофеля, бахчевых и овощных культур проводили смесью ацетонитрил-вода (4:1) путем встряхивания, центрифугирования отстоявшихся проб и дополнительного разбавления.

Пробы сои или соевого масла подвергали экстракции чистым ацетонитрилом, замораживанию для исключения мешающего влияния жиров, липидов и сахаров, центрифугированию холодных проб.

**Результаты.** Не смотря на разнообразный матричный состав удалось разработать довольно простой способ пробоподготовки, не требующий большого количества реактивов, трудо- и время-затрат.

Плоды картофеля, бахчевых и овощных культур измельчались в соответствии с международными рекомендациями [1]: с применением сухого льда для достижения минимального измельчения и максимального уровня гомогенности. Для анализа крупных плодов арбуза и дыни выделялись их репрезентативные части путем деления плода на четыре доли и выбора противоположных частей. Пробы измельчались с кожурой.

При выделении спиропидиона из проб зерен и масла сои использовали ступень «вымораживание» в качестве дополнительной стадии очистки, которая помогла освободить пробы от лишнего жира и удалось достичь эффективного извлечения вещества (полнота экстракции входит в диапазон 70-120%).

**Заключение.** Проведена разработка метода определения остаточных количеств спиропидиона в картофеле, сое (зерно, масло), бахчевых (огурцы/цукини, дыня/арбуз) и овощных (томаты, перец, баклажан) культурах

методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией (ВЭЖХ-МС/МС).

Нижний предел количественного определения метода – 0,01 мг/кг (соответствует международным требованиям к контролю остаточных количеств пестицидов, содержание которых не имеет безопасного уровня MRL). Полнота извлечения, установленная по внесениям спиropидиона в четырех точках в диапазоне определяемых концентраций, составила 80-95% для всех сред, среднее квадратичное отклонение повторяемости варьируется в диапазоне 7,0-8,4%.

Методика метрологически аттестована и дополнила базу методов аналитического контроля пестицидов в импортируемой пищевой продукции.

### *Литература*

1. 1.BS EN 15662:2018. Foods of plant origin – Multimethod for the determination of pesticides using GC- and LC-based analysis following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE-Modular QuEChERS-method.

# МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕСТИЦИДА ГРУППЫ ПИРАЗОЛКАРБОКСАМИДА В СИСТЕМЕ ПОЧВА-РАСТЕНИЕ, НА ПРИМЕРЕ БЕНЗОВИНДИФЛУПИРА

Л.Г. Бондарева, Н.Е. Федорова

ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана»  
Роспотребнадзора, Московская область, город Мытищи, e-mail:  
lydiabondareva@gmail.com

**Актуальность.** Устойчивость к фунгицидам в настоящее время является распространенной проблемой в мировом сельском хозяйстве. Виды грибковых заболеваний обладают высокой репродуктивностью и склонны к устойчивости к экзогенным химикатам. В этом случае более эффективными являются системные фунгициды [1]. Fungicide Resistance Action Committee классифицирует класс фунгицидов сукцинатдегидрогеназы (SDHI) как агенты с умеренной или высокой устойчивости из-за их целевого воздействия. Бензовиндифлупир – это пестицид группы пиразолкарбоксамидов широкого спектра действия. Он активен в отношении широкого спектра заболеваний зерновых культур (например, вызываемых *Zymoseptoria tritici*, *Puccinia spp.* и *Pyrenophora teres*) и других культур, в частности, против ржавчины сои (*Phakopsora pachyrhizi*). Механизм действия бензовиндифлупира основан на подавлении дыхания грибов посредством ингибирования SDHI, которая играет ключевую роль в дыхании, но также влияет на окислительный статус растительных клеток и модулирует фотосинтез.

**Цель исследования** изучить возможный механизм перераспределения бензовиндифлупира, как пестицида класса пиразолкарбоксамидов, в системе почва-растение, модельный эксперимент.

## Материалы и методы

Эксперимент состоял из двух частей. В первой части, модельный эксперимент представлял собой рандомизированный полный блочный дизайн с колоннами, заполненными почвой, с тремя повторениями для каждого внесения бензовиндифлупира в ацетонитриле (0,01, 0,05, 0,10 мг/кг). Через каждую колонну пропускалась вода, сверху-вниз. Собранная вода анализировалась на содержание бензовиндифлупира. После окончания эксперимента (через 45 суток), колонная разбиралась, содержимое делилось на слои. В каждом слое определялось содержание бензовиндифлупира. Во второй части в почву, в которую предварительно был внесен фунгицид (с нормой расхода бензовиндифлупира - 0,10 мг/кг), была посеяна пшеница озимая. Контрольные растения выращивали в такой же почве, но без внесения фунгицида. Процессы контролировали при оптимальном поливе в течение 7 дней после внесения, а затем полив прекращали. Продолжительность эксперимента составила 30 суток. По окончании эксперимента части (почва, растения) были разделены. Надземную часть растений срезали и направляли в лабораторию на аналитические исследования. Почву доводили до суховоздушного состояния,

выдерживая при комнатной температуре в темноте в хорошо проветриваемом помещении.

После предварительной пробоподготовки проб воды, почвы и растений пшеницы в соответствии с МУК 4.1.3497-17 «Определение остаточных количеств бензовиндифлупира в воде, почве, зерне и соломе хлебных злаков методом высокоэффективной жидкостной хроматографии» определялся бензовиндифлупир. Условия хроматографирования: жидкостной хроматограф Agilent 1260, фирмы Agilent Technologies, с диодно-матричным детектором (DAD), колонка ZORBAX Eclipse XDB-C18 (250 мм x 4,6 мм x 5мкм); подвижная фаза – ацетонитрил:вода (58:42), скорость подачи подвижной фазы 0,8 мл/мин, при рабочей температуре колонки 25 °С. Хроматографируемый объем 20 мм<sup>3</sup>, рабочая длина волны 254 нм.

**Результаты.** В настоящих исследованиях мы рассмотрели миграцию в системе почва-растение, в том числе, влияет ли бензовиндифлупир на физиологию растений. Чтобы дифференцировать фунгицидные эффекты от потенциальных физиологических эффектов, мы обсуждаем только результаты модельных испытаний в условиях засухи, без симптомов болезней в ткани зеленой массы.

В первой части эксперимента нами было выявлено, что содержание бензовиндифлупира во всех пробах воды ниже предела обнаружения, то есть менее 0,0005 мг/л.

Анализ проб почвы показал следующие результаты: до 95 % бензовиндифлупира находилось в верхнем слое почвы (0-10 см), около 4 % в следующем слое (10-20 см). В других слоях содержание бензовиндифлупира ниже 0,01 мг/кг.

Проводимые ранее исследования [2] установили, что значения адсорбции  $KF_{OC}$ , определенные для бензовиндифлупира в пяти видах почв, варьировались от 3172 до 4507 со средним значением  $KF_{OC} = 3697$ . Это позволило констатировать следующее, потенциальная подвижность бензовиндифлупира в почве классифицирована как «незначительная» или «неподвижная». При этом, существует значительная корреляция между адсорбцией бензовиндифлупира и процентным содержанием органического вещества в почве.

В настоящих исследованиях коэффициент адсорбции установлен  $KF_{OC} = 3506 \pm 184$  г/г, что соответствует установленным ранее диапазону значений [2].

Во второй части эксперимента было установлено, что под действием фотосинтезирующей зеленой части пшеницы до 50 % бензовиндифлупира накопилось в растениях. И при этом, с точки зрения морфологии, видимых изменений во внешнем виде листовых пластин и стеблей пшеницы не было зафиксировано. Таким образом, подтвержден факт влияния фотосинтеза на миграцию и накопление бензовиндифлупира в системе почва – растение.

## **Заключение**

В целом, эти исследования дают представление об адсорбционных характеристиках бензовиндифлупира в почвах и предоставляет ключевую информацию для оценки экологического риска.

## *Литература*

1. Deising H. B., Reimann S., Pascholati S. F. Mechanisms and significance of fungicide resistance// Braz J Microbiol. 2008 - Apr-Jun; 39(2) – p. 286-295. doi: 10.1590/S1517-838220080002000017

2. Wardrop L SYN545192- Adsorption/Desorption Properties in Five Soils. Testing laboratory: Charles River, Tranent, Edinburgh EH33 2NE. Report no.: 30469. Owner company: Syngenta Crop Protection AG. Study number: 808863. 2010. Report date: 2010-02-26.

# СОЗДАНИЕ «ДЕРЕВА»-МОДЕЛИ МЕХАНИЗМОВ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПЕСТИЦИДОВ КЛАССА СУЛЬФОНИЛТИОМОЧЕВИН НА ВОДНЫЕ ЭКОСИСТЕМЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕЧЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Л.Г. Бондарева

*ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана»  
Роспотребнадзора, Московская область, город Мытищи, e-mail:  
lydiabondareva@gmail.com*

**Актуальность.** Практически все синтетические пестициды являются ксенобиотиками, т.е. химическими веществами, чуждыми живой природе.

Цель применения пестицидов – уничтожение или регулирование численности видов-мишеней. Поскольку нет ни одного видоспецифического пестицида, который бы действовал исключительно на подавляемый вид, применение пестицидов оказывает катастрофическое влияние на биоразнообразие, сокращая число видов в биоценозах. Пестициды и продукты их трансформации перемещаются по трофическим цепям. Многочисленными исследованиями показано, что переход таких пестицидов от низшего звена трофической цепи к высшему сопровождается возрастанием их концентрации на порядок – «биологическое усиление». При этом может происходить нарастание их концентрации в живых организмах (биоаккумуляция) до уровней, способных вызвать острые поражения.

В водоемы пестициды попадают либо по воздуху, либо с поверхностными или грунтовыми водами, причиняют большой вред качеству воды, отдельным организмам и экосистемы в целом и являются вторым фактором после промышленных загрязнений, сокращающим рыбные ресурсы многих стран мира.

В комплексе с другими методами меченные пестициды оказывают большую помощь в деле идентификации продуктов обмена или распада при изучении вопросов метаболизма и механизма действия пестицидов. Выявление способа действия различных пестицидных соединений способствует лучшему осмыслению тонких биохимических процессов в живом организме, позволяет исследовать причины специфичности и возникновения устойчивости к ядохимикатам.

Метод имитационного моделирования на основе сформулированных положений позволяет создать унифицированный инструмент для решения двух взаимосвязанных задач экотоксикологии: воспроизведения динамики пестицидов в агроценозе и оптимизации экотоксикологических параметров их применения.

**Цель исследования** создание «дерева»-модели (имитационной модели) механизмов воздействия пестицидов на водные экосистемы различного генезиса на примере меченого препарата класса сульфонилмочевины - никосульфурон.

## Материалы и методы

Модельный эксперимент: искусственная система, состоящая из колонны, заполненной слоями грунтов (сверху-вниз: почва, песок, глина, гравий), через которую сверху пропускаться ток воды. Вся стекающая вода собиралась в сосуды снизу.

Перед внесением меченного  $^{14}\text{C}$  препарата, составные части колонны приводились в равновесие с пропускаемой водой, т.е. промылись от растворимых соединений и прошло набухание почвенных и глиняных частиц.

В этом эксперименте использовался нерадиоактивный раствор никосульфурона с десятой рекомендуемой дозой применения 250 г/га, что означает внесение 2,50 мкг/см<sup>2</sup>. В этот раствор гербицида был добавлен меченный радиоактивный препарат  $^{14}\text{C}$ - никосульфурон. Препарат предварительно растворяли в метаноле. Для полного растворения препарата, раствор помещали в ультразвуковую ванну и узили в течение 1 минут. Внесенная активность на каждую колонну составляла ~ 95 кБк.

Эксперимент продолжался до полного стекания никосульфурона, содержание которого контролировалось с использованием метода ВЭЖХ, на жидкостном хроматографе Agilent 1260-Infinity, согласно методическому руководству [1]. Содержание радиоактивной метки в водном растворе и слоях грунта анализировалось методом жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии с использованием низкофонового альфа-бета радиометра Quantuluce-1220.

В исследованиях использовались колонии почвенных бактерий а *Pseudomonas nitroreducens strain NSA02*, любезно предоставленных сотрудниками Института физической химии и электрохимии им. Фрумкина РАН.

Построение модели механизмов воздействия никосульфурона в системе почва-вода, проводилось с использованием методических рекомендаций [2,3].

### Результаты.

При проведении модельного эксперимента было установлено, что первая порция никосульфурона в стекающей воде была детектирована через 7 суток после начала эксперимента. Эксперимент был завершен через 30 суток. Общее содержание никосульфурона стекшего с колонны составило 35 % от всего количества. При разборе слоев колонны было установлен ряд удержания вещества: глина > почва > песок ≈ гравий.

Так как в систему были внесены бактерии, а это привело к деградации пестицида, в слоях грунта определялся радиоуглерод. Период полураспада никосульфурона в лабораторных условиях определен как 22 дня. Линейный коэффициент адсорбции составил  $K_d = 18$  мг/л. Рассчитанное значение свободной энергии Гиббса составило <50 кДж/моль, что указывает в основном на физическую адсорбцию препарата частицами почвы в экзотермических условиях.

При использовании полученных нами данные по переносу никосульфурона в системе почва – вода в имитационной модели было установлено следующее.

1. Модель позволяет объяснить достаточно уникальное наблюдение потенциального загрязнения природных вод пестицидами несмотря на то, что период полураспада пестицида достаточно небольшой.

2. Параметры модели (константы переноса никосульфурона) пропорциональны скорости подачи воды, ее объему и температуре, то есть гидрологическому режиму.

#### **Заключение.**

Предлагаемая имитационная модель может быть экстраполирована на другие пестициды данного класса и на пахотные почвы различного генезиса.

#### *Литература*

1. МУК 4.1.1226-03 1. Определение остаточных количеств никосульфурона в воде, почве, зерне и зеленой массе кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

2. Экологическая оценка пестицидов: методические рекомендации/ Под общей редакцией В.С. Горбатова, Р.С. Аптикаева, А.А. Астайкиной, Е.И. Каравановой. – Москва: МАКС Пресс, 2023. – 144 с.

3. Коросов А. В. Имитация экологических объектов в среде Excel [Imitation of environmental objects in Excel]. // Экология. 2002. № 2. С. 144–146.

# ОБРАЗОВАНИЕ ПЯТИСЛОЙНЫХ И ТРЕХСЛОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ В СИСТЕМЕ $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$

А. В. Брюзгина<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург,

<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, [anna.bryuzgina@mail.ru](mailto:anna.bryuzgina@mail.ru)

Структура пятислойного  $Y_2Ba_3Fe_3Co_2O_{13+\delta}$  может быть представлена как чередование трехслойного феррита  $YBa_2Fe_3O_{8+\delta}$  и двухслойного кобальтита  $YBaCo_2O_{5+\delta}$  [1]. Известно, что каждый из них способен образовывать соответствующие твердые растворы при частичном взаимозамещении  $3d$ -металлов в В-подрешетке:  $YBa_2Fe_{3-x}Co_xO_{8+\delta}$  [2] и  $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$  [3] с достаточно широкими областями гомогенности. Поэтому было целесообразно проверить возможность образования твердых растворов с замещением по В-подрешетке в рамках пятислойной структуры.

По результатам РФА образцов  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  с  $0.5 \leq u \leq 3.0$  установлено, что на воздухе при 1373 К однофазные образцы тетрагональной симметрии образуются в интервале составов  $1.7 \leq u \leq 1.8$  и  $1.9 \leq u \leq 2.1$ .

Анализ рентгенограмм  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  с  $1.9 \leq u \leq 2.1$  показал, что эти оксиды имеют пятислойную упорядоченную структуру с параметрами  $a=b \sim a_p$  и  $c \sim 5a_p$ , для образцов с меньшим содержанием кобальта  $1.7 \leq u \leq 1.8$  уточненные параметры соответствовали соотношению  $a=b \sim a_p$  и  $c \sim 3a_p$ .

Отсюда следует два вывода:

1) варьирование отношения Fe/Co при сохранении пятислойной структуры возможно лишь в небольших пределах;

2) оксиды состав которых может быть представлен общей формулой  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  ( $1.7 \leq u \leq 1.8$ ) имеют трехслойную структуры 123-типа, и значит, их формула должна быть записана в виде  $Y_{1+\varepsilon}Ba_{2-\varepsilon}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$ . Пересчет брутто-состава на формулу трехслойного перовскита приводит к значению  $\varepsilon=0.2$ .

На рисунке 1 представлены дифрактограммы граничных однофазных образцов: обогащенного кобальтом пятислойного  $Y_2Ba_3Fe_{2.9}Co_{2.1}O_{13+\delta}$  и трехслойного  $Y_{1.2}Ba_{1.8}Fe_{1.98}Co_{1.02}O_{8+\delta}$  (с наименьшим содержанием кобальта в этом ряду  $Y_2Ba_3Fe_{3.3}Co_{1.7}O_{13+\delta}$ ). Хотя рентгенограммы похожи, видны небольшие различия в форме и расположении максимумов, связанных с разницей в размере параметра  $c$  в интервале углов  $32 \leq 2\theta, ^\circ \leq 40$ .

Таким образом, частичное замещение железа на кобальт в  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  приводит к образованию двух типов твердых растворов с тетрагональной симметрией: в интервале составов ( $u$ ) от 1.7 до 1.8 –

« $a_p \times a_p \times 3a_p$ », а при  $1.9 \leq u \leq 2.1$  – « $a_p \times a_p \times 5a_p$ », где  $a_p$  – параметр идеального кубического перовскита.

Рентгенограммы всех однофазных оксидов были проиндексированы в рамках тетрагональной симметрии пространственной группы  $P4/mmm$ . Такой вывод подтверждается и результатами просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 2).

Представленные на рисунке 2 изображения электронной дифракции вдоль оси зоны  $[100]$  были проиндексированы в рамках кубической сингонии (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ,  $a_p \approx 3.9$  Å). Можно видеть, что образец состава  $Y_2Ba_3Fe_{3.25}Co_{1.75}O_{13+\delta}$  обладает утроенным параметром  $c$  по сравнению с параметром  $a_p$  идеального перовскита и, следовательно, его формула должна быть представлена в виде  $Y_{1+\varepsilon}Ba_{2-\varepsilon}Fe_{1.95}Co_{1.05}O_{8+w}$  ( $\varepsilon=0.2$ ).

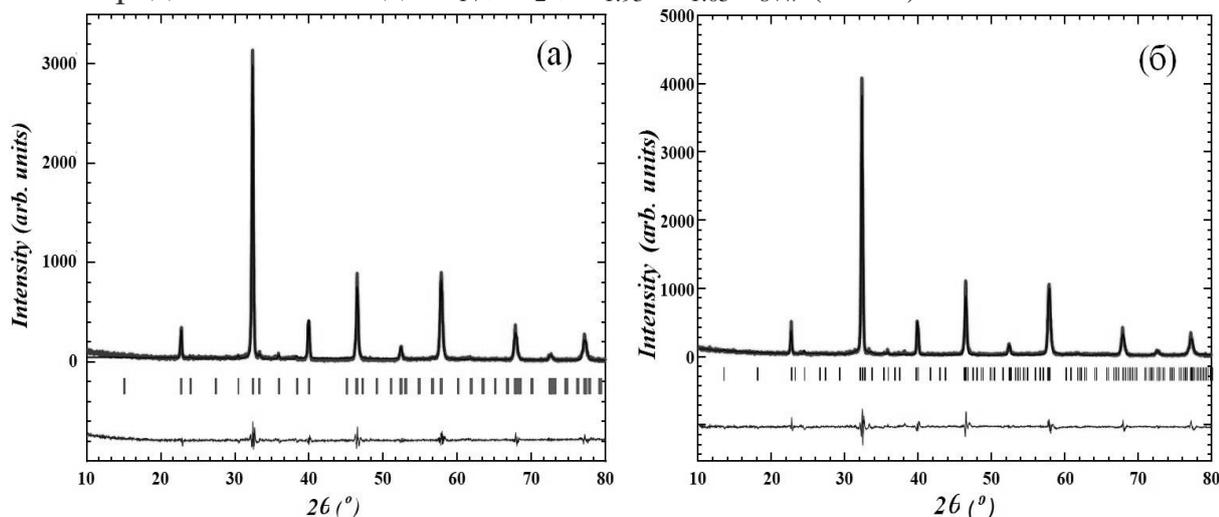


Рисунок 1 – Экспериментальный и расчетный профили рентгенограмм для  $Y_{1.2}Ba_{1.8}Fe_{1.98}Co_{1.02}O_{8+\delta}$  (а) и  $Y_2Ba_3Fe_{2.9}Co_{2.1}O_{13+\delta}$  (б)

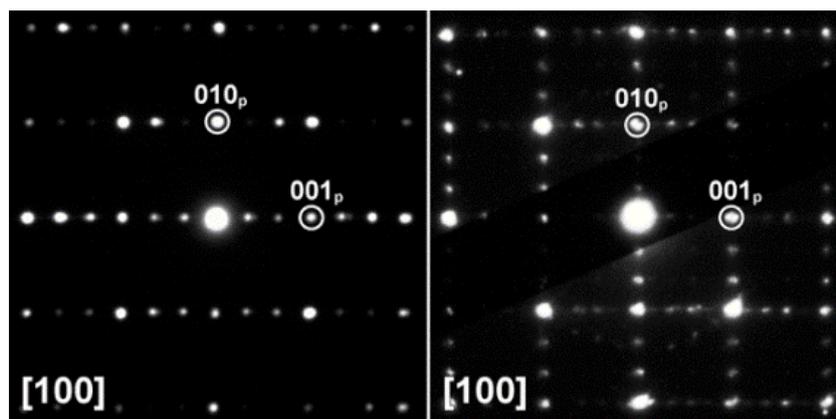


Рисунок 2 – Картины электронной дифракции, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии для  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  с  $u = 1.75$  (слева),  $u = 1.9$  (справа)

Следовательно формула твердых растворов в интервале составов ( $u$ ) от 1.7 до 1.8 должна быть записана следующим образом:  $Y_{1+\varepsilon}Ba_{2-\varepsilon}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$  ( $\varepsilon = 0.2$ ;  $0.34 \leq n \leq 0.36$ ). Образец состава  $Y_2Ba_3Fe_{3.1}Co_{1.9}O_{13+\delta}$  показал формирование упорядоченной пятислойной структуры. Электронные дифракционные

изображения  $Y_{1+\varepsilon}Ba_{2-\varepsilon}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$  ( $\varepsilon=0.2$ ;  $0.34 \leq n \leq 0.36$ ) и  $Y_2Ba_3Fe_{3.1}Co_{1.9}O_{13+\delta}$  также соответствовали пространственной группе  $P4/mmm$ .

### *Литература*

1 Exceptional layered ordering of cobalt and iron in perovskites / O.I. Lebedev [et al.] // Chemistry of Materials. – 2016. – V. 28. – N. 9. – P. 2907-2911.

2 Substitution of  $Co^{3+}$  in  $YBa_2Fe_3O_8$  / Q.Z. Huang [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. – 2003. – V. 172. – N. 1. – P. 73-80.

3 Tuning oxygen content and distribution by substitution at Co site in 112  $YBaCo_2O_{5+\delta}$ : impact on transport and thermal expansion properties / A.S. Urusova [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – V. 2. – N. 23. – P. 8823-8832.

## ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ $\frac{1}{2} \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$

А. В. Брюзгина<sup>1,2</sup>, А. С. Урусова<sup>2</sup>, В. А. Черепанов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург,

<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург,  
*anna.bryuzgina@mail.ru*

Изучение фазовых равновесий в системе  $\frac{1}{2} \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$  проводили при 1373 К на воздухе.

В системе  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  при 1373 К на воздухе подтверждено образование двух оксидов:  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{YFeO}_3$ , что хорошо согласуется с имеющимися в литературе сведениями [1-2]. По результатам РФА закаленных с 1373 К на комнатную температуру образцов установлено, что незамещенный феррит иттрия  $\text{YFeO}_3$  является однофазным и обладает орторомбической структурой с параметрами элементарной ячейки:  $a = 5.5915(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.6025(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.2802(1) \text{ \AA}$  (пр. гр. *Pnma*). Рентгенограмма  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  была проиндексирована в рамках кубической структуры граната с параметром  $a = 12.3765(1) \text{ \AA}$  (пр. гр. *Ia3d*).

В системе  $\frac{1}{2} \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{BaO}$  при 1373 К на воздухе подтверждено образование двух бинарных оксидов:  $\text{BaY}_2\text{O}_4$  и  $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ , что неплохо согласуется с данными, полученными в работах [3]. По данным РФА сложный оксид  $\text{BaY}_2\text{O}_4$  имеет орторомбическую структуру (пр. гр. *Pnab*) с параметрами элементарной ячейки:  $a = 10.396(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.116(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 3.431(1) \text{ \AA}$ . Кобальтит иттрия-бария  $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$  на воздухе весьма неустойчив, рентгенограмма оксида в процессе хранения при комнатной температуре сильно изменялась. Было сделано предположение, что  $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$  поглощает кислород, влагу или  $\text{CO}_2$ . Для подтверждения стабильности  $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$  при изучаемых условиях был использован высокотемпературный РФА, образец исследуемого оксида был нагрет до 1373 К непосредственно в дифрактометре, выдержан в течение 2 часов при данной температуре и снята рентгенограмма. По данным РФА  $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$  имеет гексагональную ячейку с параметрами  $a = 6.169(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 25.476(1) \text{ \AA}$  (пр. гр. *R-3M*).

Соединения состава  $\text{Ba}_2\text{Y}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ba}_4\text{Y}_2\text{O}_7$  в исследуемых условиях получены не были, что согласуется с литературными данными [3], согласно которым они не стабильны при 1373 К на воздухе.

В квазибинарной системе  $\text{BaO} - \frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$  установлено существование трех бинарных соединений  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ , описанных ранее в [4]. Оксид  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  имеет структуру магнитоплюмбита с параметрами орторомбической ячейки:  $a = 5.890(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 23.208(1) \text{ \AA}$  (пр. гр. *P63/mmc*). По данным РФА  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  имеет орторомбическую структуру с параметрами элементарной ячейки:  $a = 19.015(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.374(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.435(1) \text{ \AA}$  (пр. гр. *Pnma*).

Кристаллическая структура  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  существенно зависит от содержания кислорода, т.е. от условий термической обработки. При закалке с 1373 К была получена фаза  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  с кубической элементарной ячейкой ( $a = 4.139(1) \text{ \AA}$  пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ). По данным ТГА при 1373 К на воздухе состав этого сложного оксида соответствовал формуле  $\text{BaFeO}_{2.54}$ .

Полученные в настоящей работе результаты позволили нам исправить центральную часть диаграммы состояния системы  $\frac{1}{2}\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$ , построенной при 1373 К на воздухе авторами работы [5], добавлением двух дополнительных фаз: 123-фазы  $\text{Y}_{1.05}\text{Ba}_{1.92}\text{Fe}_{3.03}\text{O}_{8+\delta}$  и  $\text{Y}(\text{Ba}_{0.96}\text{Y}_{0.04})\text{FeO}_4$  (рисунок 1). Уточненная диаграмма состояния  $\frac{1}{2}\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  разделена на 16 фазовых полей.

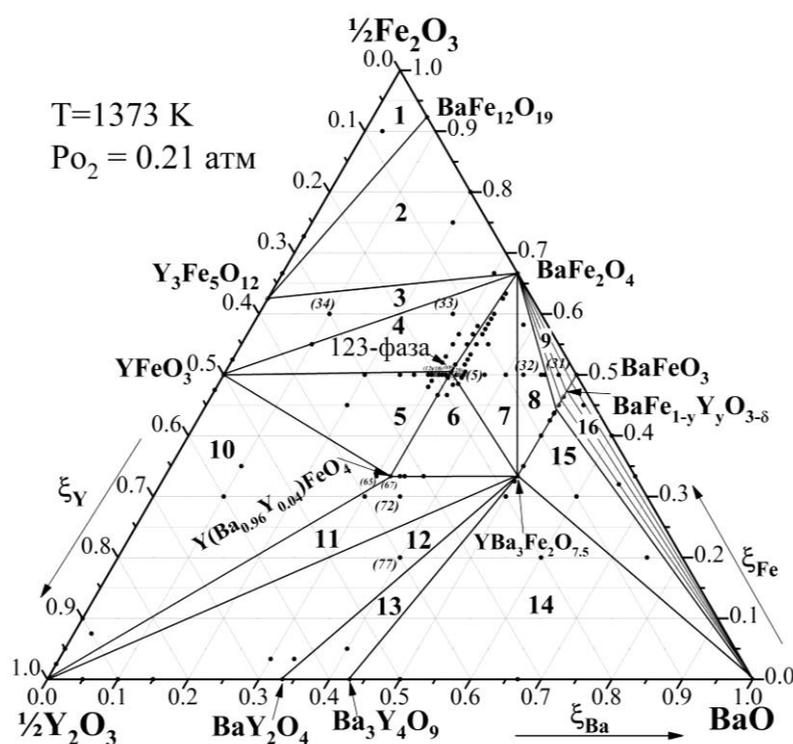


Рисунок 1 – Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы  $\frac{1}{2}\text{Y}_2\text{O}_3 - \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{BaO}$  при 1373 К на воздухе

Появление на уточненной диаграмме линии, соединяющей  $\text{YFeO}_3$  и  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ , которая разделяет поля 3 и 4 подтверждено фазовым составом образцов номинального состава  $\text{Y}_{0.125}\text{Ba}_{0.275}\text{Fe}_{0.6}\text{O}$  (№ 33) и  $\text{Y}_{0.3}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.6}\text{O}$  (№ 34). Линия, соединяющая  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{YBa}_3\text{Fe}_2\text{O}_{8-\delta}$ , которая разделяет поля, 11 и 12 подтверждена фазовым составом образцов  $\text{Y}_{0.35}\text{Ba}_{0.35}\text{Fe}_{0.3}\text{O}$  (№ 72) и  $\text{Y}_{0.4}\text{Ba}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{O}$  (№ 77). Фазовый состав образцов № 5 (поле 7), № 1, 2, 32 (поле 8), и № 31 (поле 9) объясняет появление на уточненной диаграмме линий, соединяющих  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{YBa}_3\text{Fe}_2\text{O}_{8-\delta}$ , и  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{BaFe}_{0.875}\text{Y}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$ .

## *Литература*

1 Investigation of cobalt-free perovskite  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$  as a cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells / L. Yan [et al.] // Journal of Power Sources. – 2011. – V. 196. – N. 22. – P. 9352-9355.

2 Jacob K.T. Nonstoichiometry, defects and thermodynamic properties of  $\text{YFeO}_3$ ,  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  / K.T. Jacob, G. Rajitha // Solid State Ionics. – 2012. – V. 224. – P. 32-40.

3 Zhang W. Phase equilibrium in Y-Ba-O system / W. Zhang, K. Osamura // Materials Transaction. - 1991. - V. 32. - P. 1048-1052.

4 Thermodynamic properties of ternary oxides in the system Ba-Fe-O using solid-state electrochemical cells with oxide and fluoride ion conducting electrolytes / S.K. Rakshit [et al.] // J. Solid State Chem. - 2004. - V. 177. - P. 1146-1156.

5 Phase equilibria in the Y-Ba-Fe-O system / A.S. Urusova [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 694. – P. 375-382.

# ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ АГРОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ СУБСТРАТОВ НА МИГРАЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПОДВИЖНОГО МАРГАНЦА ИЗ СУБСТРАТОВ В РАСТЕНИЯ

А. И. Гатценбиллер, С.Ю. Лоханина

*Удмуртский государственный университет  
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1*

Марганец относится к числу важных питательных элементов для растений.  $Mn^{2+}$  является единственной доступной для растений формой и может легко транспортироваться в клетки корня и перемещаться в стебель. При его недостатке в растениях уменьшается содержание хлорофилла и нарушается синтез органических веществ. С другой стороны, марганец относится к «тяжелым металлам» и при высоком содержании в почве с низким значением рН он может стать токсичным для растений.

Цель данной работы заключается в изучении влияния кислотности почвы и содержания гумуса на миграционную способность подвижного марганца из субстратов в растения.

В работе исследованы почвы различных типов. В качестве тест-растения выбрана пшеница. Эксперимент проводился в три этапа: на исходных образцах почв; с добавлением ионов  $Mn^{2+}$  в виде раствора с массовой концентрацией  $1,1 \text{ мг/см}^3$ , в таком количестве, чтобы его значение в субстрате соответствовало 2 ПДК; с добавлением золы, как удобрения в исходные образцы почв (рис. 1).

На всех этапах исследования для каждого субстрата определялись кислотность почвы, содержание гумуса и подвижного марганца. Измерялись длина стебля и корня растений, определялось содержание  $Mn^{2+}$  в каждой части пшеницы и рассчитывалась доля извлеченного марганца растениями. Контролем служили почвы без внесенных добавок и растения, выращенные на них.

Определение содержания подвижного марганца проводилось фотометрическим методом по ГОСТ Р 50685-94. Содержание гумуса – методом Тюринга в модификации Никитина.

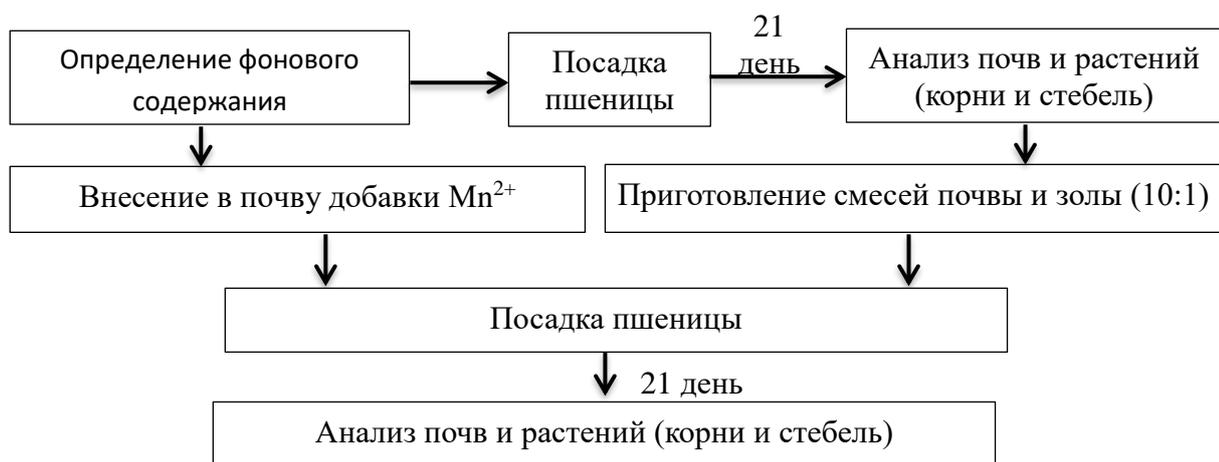


Рисунок 1 – Схема проведения эксперимента

По результатам работы можно сделать вывод, что уменьшение рН привело к увеличению концентрации подвижного марганца в субстрате. Высокое содержание марганца и низкое значение рН положительно влияет на рост стеблей. Также определено, что доля извлеченного марганца больше в стеблях пшеницы, выращенной в кислых почвах с высоким содержанием гумуса.

# ЭФФЕКТ МАТРИЦЫ. ПРОБЛЕМА И ПУТИ РЕШЕНИЯ НА ПРАКТИКЕ ПРИ РАЗРАБОТКЕ МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ

М.С. Гречина

*ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана»  
Роспотребнадзора, Россия, г. Мытищи, [mgsea@mail.ru](mailto:mgsea@mail.ru)*

Существенной проблемой при количественном анализе сложных образцов является эффект усиления или подавления сигнала анализируемого вещества в присутствии матричных компонентов. При возникновении такой проблемы использование при аналитических расчетах абсолютной калибровки, построенной с использованием растворителя, не является корректным. Для химика-аналитика первостепенной задачей становится поиск возможностей для полного устранения или частичного уменьшения такого матричного влияния.

Диамиды - относительно новый класс инсектицидов, представленный на рынке с 2005 года. Они действуют на насекомых посредством активации рианодиновых рецепторов, что приводит к неконтролируемому высвобождению кальция в мышцах, их параличу и, в конечном итоге, гибели объекта. Хлорантранилипрол является одним из представителей этого класса и демонстрирует исключительную активность в отношении широкого спектра вредителей отряда чешуекрылых [1].

Однако прямое обнаружение диамидных инсектицидов из сложных матриц остается не простой задачей из-за следовых количеств аналитов и серьезного матричного эффекта. В ранее разработанных аттестованных методах определения хлорантранилипрола в воде, почве, клубнях картофеля, яблоках и яблочном соке, в зеленой массе растений, семенах сои и подсолнечника, в зерне кукурузы, гороха и в растительных маслах определение аналита проводится после его превращения в основной метаболит путем дериватизации. Количественное определение и идентификация осуществляется методом капиллярной газожидкостной хроматографии с использованием детектора по захвату электронов (ЭЗД). При определении хлорантранилипрола в капусте, баклажанах, цитрусовых культурах, салате и изюме методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с ультрафиолетовым детектором после извлечения действующего вещества из образцов ацетонитрилом проводится последовательная очистка экстрактов путем перераспределения в системе несмешивающихся растворителей и следом на колонке с флорисилом. Таким образом, с применением такой двойной очистки удается минимизировать матричный эффект для данных матриц (эффект матрицы менее 20 %). Но на практике не всегда более тщательная очистка экстрактов перед анализом залог успеха. Так как при этом, помимо увеличения времени и трудозатрат, возникает большой риск потери самих аналитов.

Известно, что кофе считается сложной матрицей для работы. Это связано с тем, что зеленые кофейные зерна содержат большое количество сахаров, органических и фенольных кислот, важных антиоксидантов, пигментов, жирных

кислот и кофеина. При разработке метода определения хлорантранилипрола в кофе был обнаружен существенный матричный эффект, превышающий 50 %, который не удалось минимизировать путем подбора дополнительной очистки экстракта, а также разбавлением. На рисунке приведено сравнение хроматограмм, полученных при анализе градуировочного раствора хлорантранилипрола с концентрацией  $0,05 \text{ мкг/см}^3$  в растворителе и на основе матричного экстракта. Наглядно видно существенное снижение отклика детектора при наличии компонентов образца.

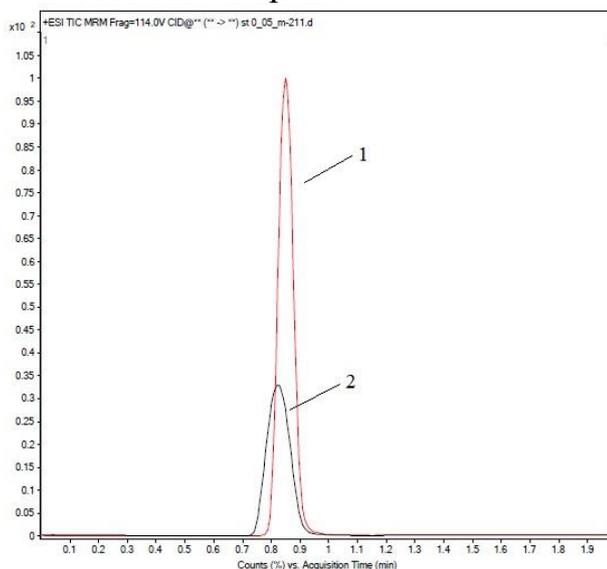


Рисунок. Эффект матрицы при определении хлорантранилипрола в зернах кофе. Хроматограммы стандарта хлорантранилипрола: 1-стандарт, приготовленный на растворителе; 2-стандарт, приготовленный на матрице

При невозможности минимизации матричных эффектов необходимо их компенсировать путем использования внутреннего стандарта или матричной калибровки [2]. Применение на практике внутренних стандартов с изотопной меткой является дорогостоящей процедурой. Наиболее частым подходом для компенсации эффекта служит калибровка с использованием внешних стандартов, согласованных с матрицей.

Для количественного определения хлорантранилипрола была построена матричная калибровка в диапазоне концентраций  $0,005 - 0,1 \text{ мкг/см}^3$ , имеющая коэффициент корреляции более 0,999. Подбором подвижной фазы сформирован четкий симметричный пик для хроматографирования. Идентификация и количественное определение проводилось с использованием системы Agilent 1290 Infinity LC/Agilent Triple Quad 6460 с электростатическим распылением (ESI) по характерным масс-переходам:  $482 \rightarrow 284,2$  (количественный расчет) и  $482 \rightarrow 112,1$  (переход для подтверждения).

Использование матричной калибровки способствовало подбору оптимальной пробоподготовки, исключающей многократные очистки. Двухстадийная процедура по технологии QuEChERS, позволила получить приемлемое извлечение действующего вещества из модельных проб кофе,

подготовленных с внесением действующего вещества на 5 различных уровнях, в том числе, и с учетом разбавления пробы в 50 раз. Достигнутый нижний предел количественного определения для хлорантранилипрола в бобах кофе - 0,01 мг/кг. Средняя полнота извлечения 83,4 %.

Исследовательские материалы оформлены в виде методики: «Определение остаточных количеств хлорантранилипрола в бобах кофе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием» для дальнейшего применения для контроля импортируемой продукции.

### *Литература*

1. Lahm G.P., Cordova D, Barry J.D. New and selective ryanodine receptor activators for insect control. *Bioorg Med Chem.* 2009;17(12):4127-33. doi: 10.1016/j.bmc.2009.01.018.

2. AOAC Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals. AOAC International. 2002 (Arlington: Association of Official Analytical Chemists), 38 p. URL: <file:///C:/Users/user/Downloads/aoac-guidelines-for-single-laboratory.pdf>.

## ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ ДИЦИАНАМИДЫ В ЭКСТРАКЦИИ ПЛАТИНЫ

В.Р. Губанова<sup>1,2</sup>, С.И. Нифталиев<sup>1</sup>, Н.Я. Мокшина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», Воронеж, [lerchonok.99@mail.ru](mailto:lerchonok.99@mail.ru)

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Елецкий государственный университет имени И.А. Бунина», Елец

Значительное количество платины, золота и палладия остаются в отвалах, хвостах обогащения золотоносных руд. В процессе аффинажа металлов платиновой группы (МПГ) образуются большие объемы отработанных растворов, содержащих МПГ в количествах до нескольких сотен мг/л. Для извлечения металлов платиновой группы из таких растворов обычно используют методы осаждения их в виде малорастворимых соединений, цементации или электролиза. При этом далеко не всегда достигается глубокое извлечение МПГ из растворов и, кроме того, образуются твердые продукты с низким содержанием МПГ, дальнейшая переработка которых с целью выделения целевых компонентов вызывает существенные затруднения.

Целью работы является применение экстракции для извлечения металлов платиновой группы из хлоридных растворов с помощью ионных жидкостей на основе тетраалкиламмония и дицианамида ( $\text{Dca}^-$ ).

Ионные жидкости на основе тетрагексил-, тетрагептил- и тетраоктиламмония ( $[\text{THxN}^+][\text{Dca}^-]$ ,  $[\text{THpN}^+][\text{Dca}^-]$  и  $[\text{TOcN}^+][\text{Dca}^-]$ ) были синтезированы путем метатезиса между соответствующим хлоридом аммония и щелочной солью аниона ионной жидкости. Этот метод позволяет получить ионную жидкость с чистотой более 98,5%. Физические и химические свойства полученных ионных жидкостей представлены в таблице.

Таблица Физические и химические свойства ионных жидкостей

Ионная жидкость	Плотность, г/мл (T=298K)	Растворимость в этилацетате, %	Температура плавления, °C	Вязкость, мПа*с (T=323K)
$[\text{THxN}^+][\text{Dca}^-]$	0,95	0,0400	34,1	103
$[\text{THpN}^+][\text{Dca}^-]$	0,93	0,0256	36,7	106
$[\text{TOcN}^+][\text{Dca}^-]$	0,92	0,0043	38,8	108

Во всех случаях выщелачивание ионной жидкости в водной фазе при экстракции не превышает 0,5%, что делает их пригодными для проведения экстракционных экспериментов.

Эксперименты по жидкостно-жидкостной экстракции проводились путем смешивания ИЖ и водной фазы. Смесь нагревали в течение десяти минут

при 60°C, медленно охлаждали, встряхивали для достижения равновесия и затем центрифугировали в течение 5 мин. Разделенные органическая и водная фазы были чистыми и прозрачными. Затем фазы разделяли для анализа. Степень извлечения  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  представлена на рис. 1. Экстракция Pt(IV) эффективна при использовании всех трех дицианамид-ионных жидкостей, степень извлечения близка к 100%.

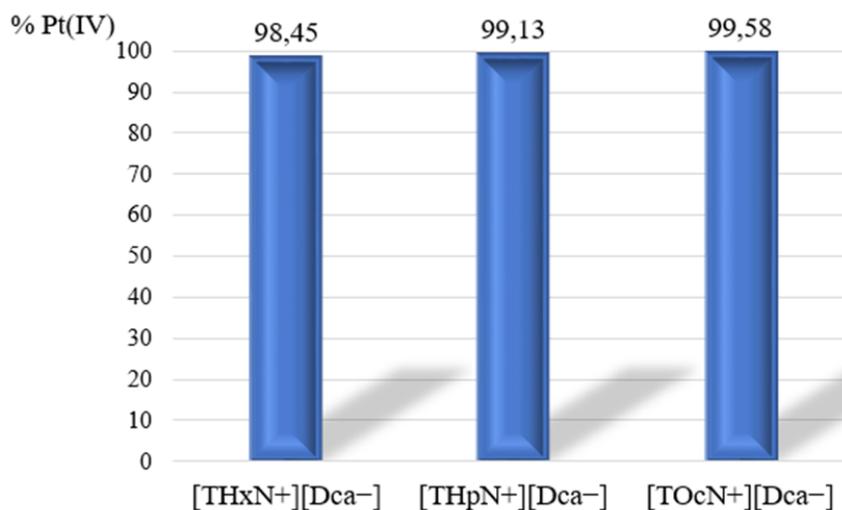


Рисунок 1. Степень извлечения гексахлоркомплексов Pt(IV)

Для изучения механизма экстракции Pt(IV) провели спектроскопический анализ ионной жидкой фазы после экстракции  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  в  $[\text{ТНхN}^+][\text{Dca}^-]$ ,  $[\text{ТНрN}^+][\text{Dca}^-]$  и  $[\text{ТOcN}^+][\text{Dca}^-]$ . На рис. 2 приведены электронные спектры  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  в воде и в ионной жидкой фазе, растворенной в этилацетате.

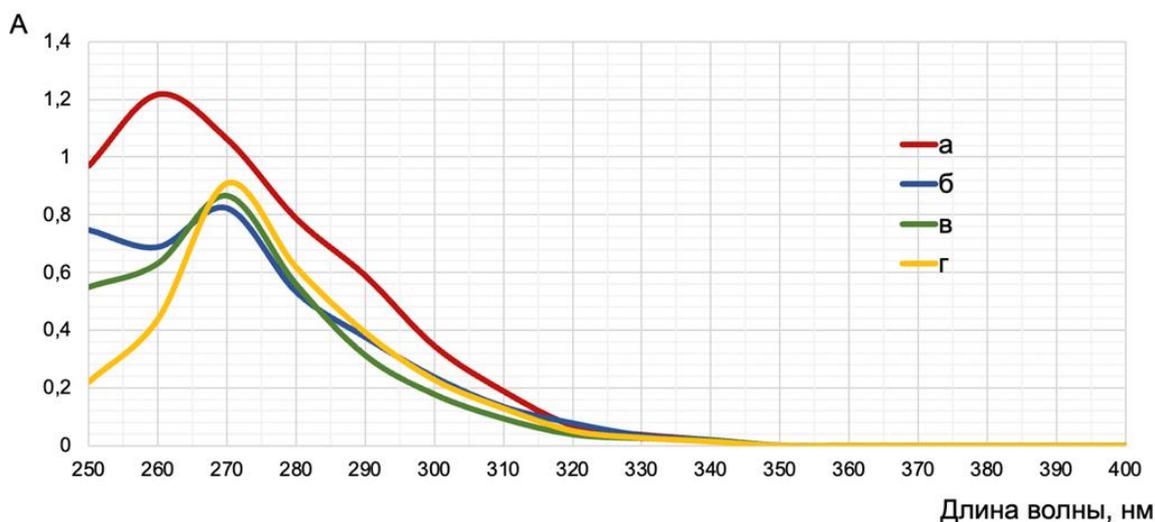


Рисунок 2 УФ-спектры  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  анионов в воде и в ионной жидкой фазе, растворенной в этилацетате: а) –  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  в воде; б) –  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  в  $[\text{ТНхN}^+][\text{Dca}^-]$ ; в) –  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  в  $[\text{ТНрN}^+][\text{Dca}^-]$ ; г) –  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  в  $[\text{ТOcN}^+][\text{Dca}^-]$

Спектроскопический анализ ионных жидкостей  $[\text{THxN}(\text{THpN})(\text{TOcN})^+][\text{Dca}^-]$  после экстракции  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  показывает, что анионный обмен между дицианамидом и тетрахлоороплатинатным анионом является преобладающим процессом в механизме экстракции. Все изученные системы практически полностью извлекают Pt(IV) из водных сред, но наиболее эффективным является  $[\text{TOcN}^+][\text{Dca}^-]$ .

## ДИОКСИД ТИТАНА КАК ФОТОКАТАЛИЗАТОР ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Дидик М.В., Деветиарова Р.М.

*ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», г. Ижевск*  
[didikpost@yandex.ru](mailto:didikpost@yandex.ru)

Среди многочисленных поллютантов окружающей среды обширную группу составляют органические вещества – ПАВ, комплексоны, красители, пестициды. Синтетическое происхождение и сложная молекулярная структура делают их стабильными и трудно поддающимися биологическому разложению. Очистка сточных и природных вод от этих компонентов является весьма трудоемкой задачей, требующей временных и материальных затрат.

Одним из вариантов решения проблемы может быть использование фотоокислительных каталитических процессов ввиду их простоты, дешевизны и высокой эффективности. Наиболее распространенным фотокатализатором является диоксид титана, обладающий химической стабильностью, приемлемой стоимостью и низкой токсичностью. Общеизвестно, что возможность минерализации органических веществ до воды и  $\text{CO}_2$  на поверхности  $\text{TiO}_2$  обусловлена полупроводниковыми свойствами этого оксида, а именно, наличием запрещенной зоны, благодаря которой возможно создание электронов и дырок, обладающих высокими окислительно-восстановительными свойствами.

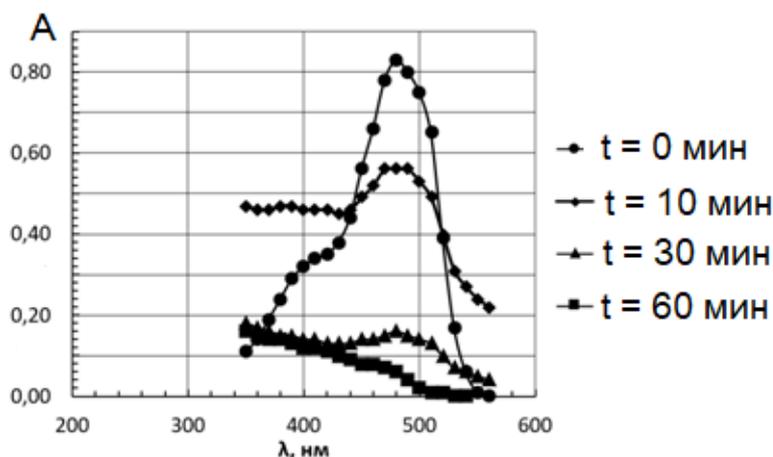
В данной работе изучена возможность использования  $\text{TiO}_2$  (модификация – анатаз) в качестве катализатора окисления ряда пищевых красителей (табл. 1), являющихся азосоединениями.

Диоксид титана получали щелочным гидролизом  $\text{TiCl}_4$ , с последующей сушкой и прокаливанием осадка в течение 3 ч при  $600^\circ\text{C}$ . Методом РСА доказана принадлежность образца фазе анатаза. Фотоокисление красителей проводили из растворов с концентрацией 10-15 мг/дм<sup>3</sup> в фотоминерализаторе МУФ-3 без и в присутствии 1 г/дм<sup>3</sup>  $\text{TiO}_2$ . Оценку степени разложения R% проводили спектрофотометрическим методом по величине оптической плотности А.

**Таблица 1.** Структура пищевых красителей

Название красителя	Строение	Название красителя	Строение
Тартразин E102		Понсо 4R E124	
Желтый "солнечный закат" E110		Красный очаровательный АС E129	
Азорубин (кармуазин) E122		Черный блестящий РН E151	

Показано, что наибольшей светостойкостью в нейтральной среде в отсутствие катализатора обладает E102, остальные красители в большей мере подвержены деструкции под действием УФ-облучения (от 15 до 40%). Добавление  $\text{TiO}_2$  ускоряет процесс фотоокисления красителей, о чем свидетельствуют спектры поглощения растворов красителей в УФ и видимой области спектра (рис. 1). Критерием полной деструкции азокрасителей можно считать отсутствие оптической активности растворов в диапазоне 200 – 900 нм.



**Рис 1.** Спектры поглощения раствора красителя E110 в зависимости от времени УФ-экспозиции в присутствии  $1 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$

Наибольшее каталитическое действие  $\text{TiO}_2$  оказывает на тартразин (E102) – степень разложения этого красителя в течение получаса меняется с 10 до 70%, наименьшее же влияние диоксида титана наблюдается для красителя Понсо 4R (E124) – эффективность его деструкции возрастает всего лишь на 10%. За 30 мин

контакта  $\text{TiO}_2$  с растворами красителей удается достичь наибольшего разложения кармуазина, желтого солнечного заката и бриллиантового черного – на 90-95%. Константы скорости разложения данных красителей в нейтральной среде рН 7 (по реакции первого порядка) изменяются в пределах  $0,03 \div 0,10 \text{ мин}^{-1}$ .

Кислотность среды не влияет на скорость и эффективность окисления E122, в то время как красители E110, E124, E129 и E151 в большей степени и быстрее окисляются в кислой среде (рН = 2), а E102 – как в кислой, так и в щелочной средах (рН = 11). Неоднозначная зависимость от рН связана с изменением многих факторов – заряда поверхности катализатора и молекул красителей, доли участия гидроксильных радикалов [1].

Структурные изменения молекул изученных азокрасителей контролировали ИК-спектроскопией, а именно, анализом полос в области  $1630\text{-}1580 \text{ см}^{-1}$ , относимых к продуктам первичного распада азокрасителей [2]. Установлено, что в течение 15 минут в молекулах изученных азокрасителей происходит разрушение связей  $\text{-N-C-}$ , высвобождается молекулярный азот, а далее образующиеся фрагменты окисляются с образованием бесцветных оксопродуктов фотодеструкции.

### *Литература*

1 B. Viswanathan Photocatalytic Degradation of Dyes: An Overview // Current Catalysis 2018. Vol. 7. P.1-31.

2 Hu X., Hu C. Selective photocatalytic degradation of azadyes in  $\text{NiO}/\text{Ag}_3\text{VO}_4$  suspension // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2010. Vol. 85. P. 1522-1527.

## **ОСОБЕННОСТИ ПРЕПОДАВАНИЯ «ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ» У СТУДЕНТОВ НАПРАВЛЕНИЯ ПОДГОТОВКИ 19.03.01 БИОТЕХНОЛОГИЯ**

Дидик М.В.

*ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», г. Ижевск*  
[didikpost@yandex.ru](mailto:didikpost@yandex.ru)

Физическая химия – одна из самых трудных для освоения химических дисциплин студентами, что связано с необходимостью иметь развитый математический аппарат, логическое и абстрактное мышление. В Удмуртском государственном университете по направлению подготовки «Биотехнология» данная дисциплина читается во второй год обучения, в 3 и 4 семестрах, после освоения курсов «Общая и неорганическая химия», «Начала математического анализа», «Физика». Курс содержит «классические» разделы, при этом аудиторная недельная нагрузка включает в себя 2 ч лекций, 2 часа практических и 1 ч лабораторных занятий. Промежуточная аттестация в виде зачета, итоговая – в виде экзамена.

Опыт работы со студентами, обучающихся по направлению подготовки «Биотехнология» позволяет отметить следующие аспекты:

- как правило, студент этого направления мотивированный, с пониманием необходимости изучения данной дисциплины;
- к сожалению, с достаточно низкой математической базой (при поступлении на данное направление не требуется сдача ЕГЭ по профильной математике);
- и, поскольку дисциплина читается на втором курсе бакалавриата, то еще слабо сформированы навыки работы с учебной литературой.

Все это заставляет преподавателя адаптировать курс под сложившиеся условия и изменять форму подачи материала, находить оптимальное соотношение теория/практика, использовать различные приемы в освоении дисциплины с целью помочь студентам овладеть требуемыми по ФГОСу компетенциями. В частности, в некоторых разделах намеренно опускаются математические выводы формул, а объясняются лишь причинно-следственные связи, но при этом уделяется больше внимания практическому применению законов физической химии; часть теоретического материала отдается на самостоятельное освоение с использованием рекомендованных для высшей школы учебников по физической и коллоидной химии с последующим обсуждением главных моментов на практических занятиях, для формирования межпредметных связей в лекционном материале приводится много примеров из биологии, экологии, медицины.

Для успешного освоения дисциплины обязательным условием является умение решать расчетные задачи. Для формирования этих навыков по каждому разделу курса проводится несколько практических занятий с подробным объяснением методики решения задач разного уровня сложности. Обязательным является выполнение домашних заданий. Все виды работ студента оцениваются

по балльно-рейтинговой системе. Контроль знаний осуществляется в тестовой форме по лекционному теоретическому материалу, посредством самостоятельных работ по отдельным темам, контрольных работ по каждому разделу курса.

Личный опыт автора показывает, что наибольшую трудность в освоении дисциплины вызывают разделы «Термодинамика», «Кинетика» и «Электрохимия» (табл.1). По-видимому, это связано с новизной материала по сравнению со школьным курсом химии, необходимостью понимать и уверенно владеть навыками дифференцирования, интегрирования, логарифмирования.

**Таблица 1** Качество усвоения различных разделов курса «Физическая и коллоидная химия» студентами-биотехнологами

Раздел курса	Доля студентов (%) со средним баллом ниже 3,7*
Термодинамика и термохимия	82
Свойства растворов	59
Кинетика химических процессов	68
Электрохимия	74
Поверхностные явления	55
Свойства дисперсных систем	58

\* рейтинговые баллы по разделу переводились в 5-балльную шкалу. Данные приведены за последние 7 лет.

Без выполнения лабораторных работ невозможно приобрести качественные знания. Курс лабораторных занятий из десяти экспериментальных работ призван помочь студенту на практике овладеть основными законами этой науки, понять смысл физико-химических процессов, сопровождающих химические реакции, научиться применять полученные знания на практике. Практикум по физической и коллоидной химии на кафедре фундаментальной и прикладной химии УдГУ в последние годы обновился за счет приобретения учебно-лабораторных модулей по физической химии (г. Томск), позволяющих выполнять эксперименты по основным разделам курса.

На кафедре имеются учебно-методические разработки по данному курсу [1-2], призванные помочь студенту в организации самостоятельной работы, которая предполагает домашнюю подготовку к выполнению лабораторных работ, подготовку отчета для сдачи работы с представлением всех полученных результатов в виде графиков, таблиц, выводов.

Экзамен по курсу «Физической и коллоидной химии» проводится письменно. Многолетний опыт автора свидетельствует о том, что наиболее оптимальной, информативной для преподавателя и не утомительной для студентов является такая форма, когда билет состоит из десяти небольших заданий, выявляющих умение применить теоретические знания на практике. Среди них присутствуют две-три расчетные задачи, требующие умения работать

со справочниками, диаграммами, таблицами, а также небольшие вопросы по всему объему теоретического материала, которые не требуют развернутого ответа и вывода формул, но предполагают в лаконичной форме объяснить то или иное явление, продемонстрировав знание и понимание фактического материала.

Очевидно, что невозможно уместить в годовой курс изучение множества закономерностей различных процессов, но, следуя высказыванию Гельвеция о том, что «знание некоторых принципов легко возмещает незнание некоторых фактов», в основу преподавания дисциплины был положен принцип обобщенного изучения законов физической химии, чтобы на основании приобретенных знаний будущий специалист смог эффективно решать поставленные перед ним самые разнообразные задачи.

### *Литература*

1 Макарова, Л.Л. Физическая химия: учеб. пособие / Л. Л. Макарова, Д. А. Вербюк – Ижевск: Изд-во УдГУ, 2004. - 312 с.

2 Практикум по физической и коллоидной химии: учеб.-метод. Пособие / М.В. Дидик, Ю.О. Ризен, – Ижевск: Удмуртский университет, 2023. – 74 с.

# ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОМ СИНТЕЗЕ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$

Е. С. Добрыненко<sup>1,2</sup>, А. В. Брюзгина<sup>1,2</sup>, И. В. Иванова<sup>1</sup>, Н. А. Зайцева<sup>1,3</sup>,  
Р. Ф. Самигуллина<sup>1</sup>, Т. И. Красненко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург,

<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург,

<sup>3</sup>Уральский государственный горный университет, Екатеринбург  
[kate.dobro0502@gmail.com](mailto:kate.dobro0502@gmail.com)

Образцы твердого раствора  $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$  ( $x = 0.025, 0.050, 0.075, 0.010, 0.125$ ) получены твердофазным синтезом. В качестве исходных реагентов использовали ZnO (ч.д.а), SiO<sub>2</sub> (ос.ч.), NiO (ос.ч.), предварительно отожженные при 650°C в течение 5 часов. Образцы синтезировали из стехиометрической смеси исходных оксидов, которую гомогенизировали перетиранием в агатовой ступке в течение трех часов в среде этанола и отжигали ступенчато в интервале температур 800–1380°C с промежуточными перетираниями. Образцы после отжигов охлаждали вместе с муфельной печью.

Последовательность фазообразования твердого раствора  $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$  при высокотемпературном отжиге смесей оксидов цинка, никеля и кремния была прослежена на примере образца номинального состава  $Zn_{1.85}Ni_{0.15}SiO_4$ . Образцы были подвергнуты ступенчатому изохронному отжигу (интервал температур 800–1250°C, 20 часов на каждой ступени) с промежуточным гомогенизирующим перетиранием порошков. После каждой ступени отжига образцы были аттестованы методом РФА. В процессе термоактивации исходных смесей оксидов возможно образование не только  $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$ , но и твердых растворов на основе оливина  $Ni_2SiO_4$  и оксидов ZnO и NiO.

Проверка возможности образования твердых растворов проведена путем анализа объемов элементарных ячеек присутствующих фаз. На рисунке 1 представлены дифрактограммы образца  $Zn_{1.85}Ni_{0.15}SiO_4$  после ступенчатого отжига при различных температурах в течении 20 ч. на воздухе. На рисунке 2 приведены зависимости объемов элементарных ячеек фазы на основе  $Zn_2SiO_4$  и фазы на основе NiO после ступенчатых отжигов образца  $Zn_{1.85}Ni_{0.15}SiO_4$  при разных температурах. Неизменное положение дифракционных максимумов, соответствующих фазе оксида цинка, говорит о том, что параметры его элементарной ячейки остаются неизменными во всем диапазоне температур отжига. Следовательно, образования твердого раствора на основе ZnO не происходит.

После отжига при 800°C в реакционной смеси зарегистрированы только фазы со структурами NiO и ZnO. Объем элементарной ячейки фазы NiO возрос, что свидетельствует о замещении ионов никеля ионами цинка ( $r(\text{Ni}^{2+}) = 0,69 \text{ \AA}$ ;  $r(\text{Zn}^{2+}) = 0,74 \text{ \AA}$ ). При дальнейшем нагревании реакционной смеси наблюдается смещение дифракционного максимума, относящегося к фазе оксида никеля, в сторону меньших углов. Возрастание объема элементарной ячейки фазы  $\text{Ni}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}$  говорит о продолжении процесса замещения ионов никеля ионами цинка. После отжига при 900°C на рентгенограмме зарегистрированы три фазы: ZnO,  $\text{Ni}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}$  и фаза со структурой виллемита  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ . Объем элементарной ячейки этой фазы совпадает с объемом элементарной ячейки недопированного  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  ( $V=1566.17 \text{ \AA}^3$ ). Это означает, что процесс образования твердого раствора замещения  $\text{Zn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{SiO}_4$  еще не начался. Дальнейшие отжики реакционной смеси приводят к росту доли фазы виллемита с уменьшением объема его элементарной ячейки, то есть при температурах выше 900°C в структуре  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  происходит постепенное замещение цинка меньшими по размеру ионами никеля. Ступенчатое повышение температуры отжига до 1250°C приводит к получению однофазного образца  $\text{Zn}_{1.85}\text{Ni}_{0.15}\text{SiO}_4$ .

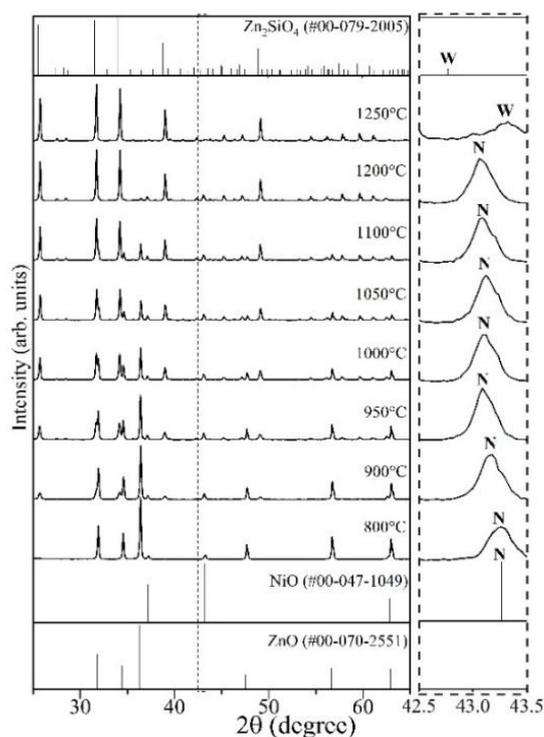


Рисунок 1 – Дифрактограммы образца  $\text{Zn}_{1.85}\text{Ni}_{0.15}\text{SiO}_4$  после ступенчатого отжига при различных температурах в течении 20 ч. на воздухе (Z – ZnO, N – NiO, W – виллемит)

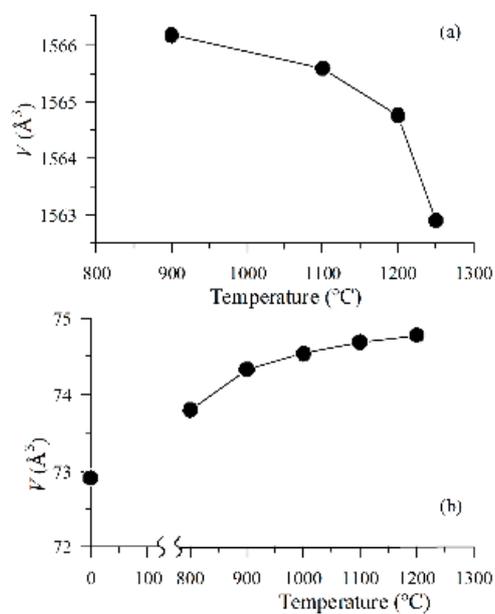


Рис. 2. Рисунок 2 – Объемы элементарных ячеек фазы на основе  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  (a) и фазы на основе  $\text{NiO}$  (b) после ступенчатых отжигов образца 1 при разных температурах

# К ВОПРОСУ О НОВЫХ АНАЛИТИЧЕСКИХ ПОДХОДАХ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИЙ С-МЕТОЛАХЛОРА В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ

О.Е. Егорченкова

*ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана»  
Роспотребнадзора  
1410014, Мытищи, Московская область, Россия, e-ol@mail.ru*

Основным источником поступления пестицидов в атмосферу является обработка ими сельскохозяйственных культур.

Хлорацетанилиды – селективные почвенные гербициды, токсичные для злаковых и двудольных сорняков и применяющиеся до всходов или до посевов культур.

Ярким представителем этого класса соединений является высокоэффективный гербицид С-Метолахлор – смесь изомеров (aRS,1S)-2-хлор-6'-этил-N-(2-метокси-метилэтил)ацето-о-толуидид и (aRS, 1R)-2-хлор-6'-этил-N-(2-метокси-метилэтил)ацето-о-толуидид (80:20). С-Метолахлор вызывает торможение биосинтеза липидов и жирных кислот, флавоноидов и протеина, что вызывает ингибирование серогидрилсодержащих биомолекул и ацетилкофермента А. Такой механизм действия сдерживает развитие устойчивости сорняков к гербициду.

Препараты на основе С-Метолахлора получают все большее распространение, при этом, применяются как индивидуально, так и в смеси с другими гербицидами (тербутилазином, мезотрионом, бициклопироном и др.) и используются на посевах рапса, подсолнечника, сои, кукурузы, картофеля, столовой и сахарной свеклы.

Разрешение на использование пестицидов для защиты сельскохозяйственных культур в Российской Федерации невозможно без наличия методов анализа их микроколичеств в объектах окружающей среды. Несмотря на существование и использование утвержденных методов определения пестицидов, необходимо постоянное обновление, усовершенствование, оптимизация этих методов, в которых немаловажную роль играют подготовка проб к анализу и способы детектирования.

ПДК С-Метолахлора в атмосферном воздухе – 0,002 мг/м<sup>3</sup> (с-с) [1]. Для целей оценки риска для работающих был валидирован метод измерения концентраций С-Метолахлора в атмосферном воздухе населенных мест [2], обеспечивающий нижний предел обнаружения лишь на уровне 0,016 мг/м<sup>3</sup> (при отборе 25 дм<sup>3</sup> воздуха).

Для обоснования способа отбора проб была проведена предварительная оценка агрегатного состояния С-Метолахлора в атмосферном воздухе с использованием расчетных методов, основанных на величине давления насыщенных паров вещества при конкретной температуре (2,7 мПа при 25°С) и молекулярной массе (283,8).

Расчетное значение естественной летучести С-Метолахлора составляет  $4,63 \cdot 10^{-1}$  мг/м<sup>3</sup>, что существенно превышает действующий гигиенический норматив, и позволяет сделать заключение о гигиенической значимости присутствия вещества в атмосферном воздухе в виде паров и аэрозоля.

При подборе материала для концентрирования вещества из атмосферного воздуха предпочтение было отдано пробоотборным трубкам «ORBO™-402», заполненным пористым полимерным сорбентом Tenax-TA на основе 2,6-дифенил-п-фенилоксида [3]. Сорбент Tenax-TA гидрофобен, не поглощает влагу из воздуха, отличается высокой степенью чистоты с минимальным количеством примесей и позволяет выполнять десорбцию веществ с поверхности с применением органических растворителей.

Сбор данных при разработке метода осуществляли методом газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ионизация электронным ударом) в режиме регистрации трех выбранных ионов с отношением масса/заряд (m/z): 162 (количественный расчет), 146, 308.

Градуировочная характеристика, выражающая зависимость площади хроматографического пика С-Метолахлора от его концентрации в растворе линейна в диапазоне 0,005-0,1 мкг/см<sup>3</sup>, соотношение сигнал-шум на пределе обнаружения 30:1, коэффициент корреляции – более 0,999.

Для подтверждения достоверных, прецизионных, воспроизводимых результатов, были подготовлены и проанализированы модельные пробы атмосферного воздуха с внесением аналита на сорбционные трубки по всему диапазону измерений (0,01-0,1 мкг), используя раствор С-Метолахлора в ацетоне с концентрацией 1,0 мкг/см<sup>3</sup> при варьировании наносимой аликвоты и аспирации воздуха.

Применение в качестве экстрагента ацетона позволило достигнуть эффективного извлечения вещества с сорбционных трубок: 73-108 %, (средняя величина 90,1%) при среднем квадратичном отклонении повторяемости 5,0 %.

Разработанная методика, утвержденная в виде официального документа (МУК 4.1.3640-20) апробирована при проведении гигиенических исследований в Московской и Владимирской областях в период регистрационных испытаний для оценки экспозиционных уровней в пробах атмосферного воздуха, отобранных при наземном штанговом опрыскивании паров и кукурузы препаратами (содержание действующего вещества 519,4 л/га; 960 г/л и 250 г/л) с нормой расхода 2,5 л/га, 2,0 л/га и 4,0 л/га, соответственно, при ранцевом опрыскивании картофеля до всходов (содержание действующего вещества 312,5 г/л) с нормой расхода 50 мл/3л воды, а также через три дня после обработок при проведении механизированных работ в условиях реального сельскохозяйственного производства.

При аспирации 10 дм<sup>3</sup> и 40 дм<sup>3</sup> атмосферного воздуха, отобранного на расстоянии 100-300 м от участков обработки, С-Метолахлор не выявлен на уровне установленного нижнего предела количественного определения – 0,001 мг/м<sup>3</sup>. Отсутствие С-Метолахлора в атмосферном воздухе свидетельствует о безопасности данного гербицида для населения и объектов окружающей среды.

Подобранные условия хроматографирования и способы концентрирования исследуемого гербицида явились основой метода измерения концентраций С-Метолахлора в атмосферном воздухе, обеспечивающего не только нижний предел количественного определения 0,001 мг/дм<sup>3</sup> (в 2 раза ниже величины существующего норматива), но и достаточно высокий уровень извлечения вещества из анализируемых образцов.

Полученные данные, накопленные при проведении натуральных исследований, использованы для оценки риска здоровью операторов в рамках регистрационных испытаний данного пестицида.

### *Литература*

1 СанПиН-1.2.3685-21. «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания», Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 28 января 2021 г., № 2. <https://docs.cntd.ru/document/1200115810> (дата обращения: 12.08.2024 г.).

2 МУК 4.1.2846-11. Измерение концентраций С-метолахлора в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии. Сборник.— М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011.— с 28-38.

3 Павлюк М.А., Ануфриев О.Н., Понаморева Т.С. Сорбционные трубки Тенах-ГА как эффективный инструмент при выполнении анализа воздушной среды методом газовой хроматографии. Известия ТулГУ. Естественные науки. 2016. 4: с 75-82.

# ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ МЕФЕНОКСАМА В СМЫВАХ С КОЖНЫХ ПОКРОВОВ РАБОТАЮЩИХ

О.Е. Егорченкова, Е. Н. Михеева

*ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана»  
Роспотребнадзора  
1410014, Мытищи, Московская область, Россия, e-ol@mail.ru*

В технологии сельского хозяйства для подавления развития грибковых заболеваний активно используются фунгициды. Правильный выбор и использование фунгицидных препаратов может заметно снизить риск развития болезней и повысить продуктивность растений.

Мефеноксам [Метил-N-(метоксиацетил)-N-(2,6-ксилил)-D-аланинат] – фениламидный фунгицид довсходового и послевсходового действия ингибирует образование белков в грибах, подавляя синтез рибосомальной РНК, содержащей полиадениловую кислоту. Мефеноксам (Металаксил-М) – это биологически активный энантиомер (R-энантиомер) рацемического соединения металаксила. Он обеспечивает тот же уровень эффективности, что и металаксил при сниженной в два раза норме применения. Вещество быстро всасывается и разлагается в растениях, делая его менее восприимчивым к осадкам. Высокоэффективен против возбудителей фитофтороза картофеля и томатов, мильдю винограда, ложной мучнистой росы и корнееда овощных культур, сахарной свеклы и подсолнечника, увядания растений кукурузы.

Реальную опасность при поступлении пестицидов в организм работающих операторов представляет дермальный (кожный) путь. Подтверждением неблагоприятного воздействия ксенобиотиков на кожу человека является состояние кожных покровов работников, имеющих непосредственный контакт с вредными веществами, к которым относятся фунгициды [1]. Измерение и оценка реального загрязнения пестицидами кожных покровов, позволяет оценить риск дермального пути поступления пестицидов при анализе состояния здоровья работающих [2].

Методические указания по измерению концентраций металаксила в воздушной среде, разработанные в 2009 году включают раздел определения его уровней в смывах с кожных покровов операторов с нижним пределом обнаружения 0,5 мкг/смыв [3]. Для идентификации исследуемого вещества был применен метод капиллярной газожидкостной хроматографии с термоионным детектором (ГЖХ-ТИД).

Важным аспектом количественной идентификации мефеноксама с применением термоионного детектора является необходимость исключения влияния матричной основы аналитических образцов смывов и присутствия иных компонентов, проявляющихся во время развития хроматограммы.

В настоящее время самым надежным способом измерения предельно низких концентраций пестицидов и их достоверной идентификации является более информативный метод хромато-масс-спектрометрии (ГЖХ/МС).

Целью нашей работы была валидация метода измерения концентраций мефеноксама в смывах с кожных покровов операторов с последующей идентификацией газожидкостной хроматографией с масс-спектрометрическим детектированием (ГЖХ-МС).

Хромато-масс-спектрометрию осуществляли в режиме электронной ионизации, идентификацию вещества проводили по временам удерживания, а также наличию характеристических ионов в масс-спектрах: был применен режим регистрации выбранных ионов (SIM), ионы с  $m/z$  (отношение: масса/заряд): 160 (количественный расчет), 206 и 249.

Градуировочная характеристика, выражающая линейную зависимость площади хроматографического пика мефеноксама от его концентрации в растворе, построена в диапазоне 0,01-0,10 мкг/см<sup>3</sup>, соотношение сигнал-шум на пределе обнаружения 18:1, коэффициент корреляции – более 0,99.

В качестве биологической модели для создания экспонированного смыва была использована подготовленная изолированная свиная кожа, близкая по анатомо-физиологическим свойствам коже человека, на фиксированные участки которой наносили дозированные количества определяемого вещества в виде раствора мефеноксама в ацетоне с концентрацией 1,0 мкг/см<sup>3</sup> в количестве 0,05; 0,1; 0,25 и 0,5 мкг. Исходя из физико-химических свойств мефеноксама, обоснована целесообразность использования спирта этилового ректифицированного в качестве смывающей жидкости с поверхности кожных покровов. Полнота смыва находится в диапазоне 84–113 %, средняя величина полноты смыва 99,1 %, среднее квадратичное отклонение повторяемости 7,8 %.

Достигнутый предел обнаружения – 0,05 мкг/смыв (площадь смыва 200 см<sup>2</sup>).

В рамках регистрационных испытаний новых фунгицидных препаратов на основе мефеноксама в Московской области были проведены гигиенические исследования оценки условий труда при обработке зерновых, овощных и садовых культур. Данное соединение, относящееся к классу фениламидов, показало положительные результаты в борьбе с системной ложной мучнистой росой и болезнями, вызываемыми почвенными грибами *Rythium* и *Phytophthora spp.*

Валидированный метод был применен для определения экспозиционных уровней мефеноксама в смывах с кожных покровов работающих, отобранных при протравливании семян пшеницы, сахарной свеклы, рапса, клубней картофеля препаратами на основе мефеноксама (содержание действующего вещества 350 г/л) с нормой расхода 0,3; 0,6; 12,0 и 2,0 л/т, соответственно, и через 3 дня при высеве протравленных семян и обработке дна борозды с одновременной высадкой протравленного картофеля в условиях реального сельскохозяйственного производства.

В смывах с кожных покровов операторов, проведенных сразу после окончания работ, мефеноксам не выявлен на уровне установленного нижнего предела количественного определения – 0,05 мкг/смыв.

Использование масс-спектрометрического детектирования в режиме регистрации выбранных ионов и низкий уровень количественной идентификации мефеноксама в смывах с кожных покровов операторов позволяет рекомендовать применение данного фунгицида в сельскохозяйственной практике с минимальным риском для работающих и населения.

#### *Литература*

1 МУК 4.1.3220-14 «Гигиенический и аналитический контроль за загрязнениями кожных покровов лиц, работающих с пестицидами». Методические указания. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2014. – с 14.

2 МУ 1.2.3017-12. Оценка риска воздействия пестицидов на работающих: Методические указания. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012 – с 15.

3 Методические указания по измерению концентраций металаксила в воздухе рабочей зоны, смывах с кожных покровов операторов и атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии. Сборник методических указаний. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. – С. 45-55.

# ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ КАРМУАЗИНА НА УГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ КАТИОННЫМ ПАВ

Т.А. Елмашев, Т.Н. Кропачева

Удмуртский государственный университет, г. Ижевск,  
[mtme547@gmail.com](mailto:mtme547@gmail.com), [krop@uni.udm.ru](mailto:krop@uni.udm.ru)

Для анализа красителей наряду со спектрофотометрическим методом широко применяется вольтамперометрический метод, основанный на способности отдельных красителей к окислению или восстановлению. Для повышения чувствительности и селективности анализа органических соединений, включая красители, в качестве рабочих электродов широко используются разнообразные химически-модифицированные электроды [1].

Целью настоящей работы являлось изучение электрохимического восстановления пищевого азокрасителя кармуазина (динатриевая соль 2-(4'-сульфонафтилазо)-1-нафтол-4-сульфоокислоты) на стеклоуглеродном электроде, модифицированном катионным ПАВ – цетилтриметиламмоний бромидом (ЦТАБ). Электроактивной группой кармуазина является азо-группа, которая необратимо восстанавливается до гидразо-группы:  $-N=N- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow -NH-NH-$ . Благодаря электростатическому взаимодействию отрицательно заряженных сульфо-групп красителя и положительно заряженных групп ЦТАБ, закрепленного на поверхности электрода, происходит адсорбционное концентрирование красителя, что значительно повышает ток его восстановления по сравнению с немодифицированным электродом (рис. 1).

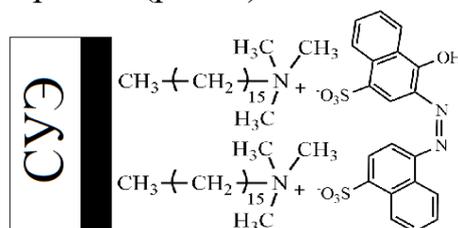


Рис. 1 Схема взаимодействия кармуазина с ЦТАБ на поверхности стеклоуглеродного электрода

Исследовано влияние ряда факторов (скорость развертки потенциала, время и потенциал накопления, кислотность среды, концентрация красителя) на процесс восстановления кармуазина. Оптимальными условиями для определения кармуазина в водных растворах в диапазоне концентраций 0,20 – 2,00 мг/дм<sup>3</sup> является: время накопления – 60 с, потенциал накопления – 0 мВ, рН 7, скорость развертки потенциала – 100 мВ/с [2]. Предложенная методика определения кармуазина была апробирована на образцах безалкогольных газированных напитков, содержащих кармуазин (пищевая добавка Е122). Полученные данные хорошо согласуются с результатами спектрофотометрического анализа.

## *Литература*

1 Будников, Г.К. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине / Г.К. Будников, Г.А. Евтюгин, В.Н. Майстренко. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2010. – 416 с.

2 Кропачева, Т.Н. Вольтамперометрическое определение кармуазина в напитках с использованием электродов, модифицированных ПАВ / Т.Н. Кропачева, Т.А. Елмашев // Вестник Технологического университета. – 2024. – Т. 27. – № 8. – С. 24-28.

# ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ МЕДИ И ЛАТУНИ В АТМОСФЕРЕ СЕРНИСТОГО ГАЗА И УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННОЙ ВЛАЖНОСТИ ПОКРЫТИЯМИ НА ОСНОВЕ ИНДУСТРИАЛЬНОГО МАСЛА

И.В. Зарапина, А.Ю. Осетров, С.А. Каночкин, А.С. Чиркина

ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»  
г. Тамбов, [irina-zarapina@mail.ru](mailto:irina-zarapina@mail.ru)

Мировые прямые и косвенные потери от коррозии с финансовой точки зрения далеко опережают затраты на борьбу с ней [1, 2].

Целью данной работы являлось исследование антикоррозионного действия эмульсионных композиций на основе индустриального масла И-20А и полифункционального ингибитора ИФХАН-29А для защиты меди и латуни в атмосфере сернистого газа при повышенной влажности воздуха.

Масляные композиции, используемые для консервации, содержали присадку ИФХАН-29А в количестве от 1 до 20 масс. %. Добавка создана в Институте Физической Химии Российской Академии Наук и является продуктом взаимодействия талового пека (кубовых остатков дистилляции таловых масел) с высшими алифатическими аминами.

Использовали металлические образцы из меди М-1 (99,99 % чистоты) и латуни Л-63 (63 % Cu, 37 % Zn) смешанной  $\alpha+\beta$  структуры. Коррозионные испытания были проведены на образцах меди и латуни прямоугольной формы, размером 30×25×3 мм.

Приготовление защитных эмульсий проводилось по методике водных вытяжек. С этой целью в воронку с рубашкой заливали равные объемы (20 мл) дистиллированной воды и исследуемой композиции и далее в изотермических условиях (20°C) перемешивали в течение 20 минут. Перемешивание велось в стационарном режиме (200 об/мин), исключавшем чрезмерное диспергирование и эмульгирование фаз. Мешалка, во избежание потерь воды на испарение, снабжена глицериновым затвором. Затем перемешивание прекращали и выдерживали смесь в течение 2 часов.

Коррозионные испытания осуществлялись в герметичном эксикаторе, в котором проводилось создание атмосферы SO<sub>2</sub> и поддержание постоянной заданной влажности воздуха. Использовалась концентрация 1 об. % сернистого газа. Поддержание постоянной влажности воздуха проводилось с помощью насыщенных растворов солей. В эксикатор образцы со сформированными на их поверхности защитными пленками помещались на подвесе и оставались на 7 суток (168 часов). После коррозионных испытаний исследуемые образцы очищались от масляной пленки продуктов коррозии.

Коррозионные потери оценивались по разнице масс образцов до и после опыта.

В процессе семисуточных коррозионных испытаний в атмосфере сернистого газа и при различных значениях влажности воздуха установлено,

что применение эмульсий на базе ИФХАН-29А и индустриального масла И-20А для защиты изделий из меди и латуни является целесообразным.

На рисунках 1 и 2 приведены зависимости скорости коррозии меди и латуни под пленками растворителя основы и эмульсий консервационных составов на основе ИФХАН-29А от относительной влажности воздуха в присутствии сернистого газа с концентрацией 1 об. %.

Из полученных данных видно, что скорость коррозии меди и латуни заметно снижается уже при введении 1 масс. % присадки. При дальнейшем увеличении концентрации присадки происходит снижение скорости коррозии, тем меньшее, чем ниже относительная влажность воздуха. При увеличении относительной влажности от 70 до 90% скорость коррозии возрастает, но незначительно.

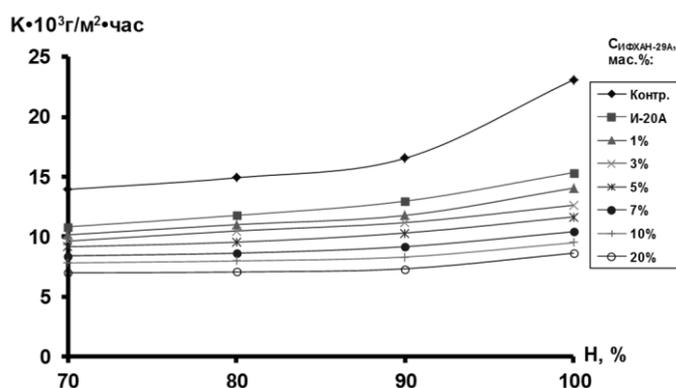


Рисунок 1 Зависимость скорости коррозии меди, покрытой эмульсионными композициями на основе ИФХАН-29А и индустриального И-20А масла от относительной влажности воздуха в присутствии 1 об. % SO<sub>2</sub>

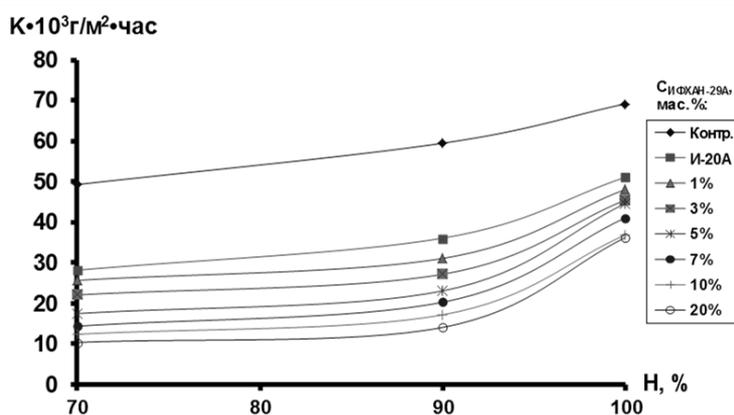


Рисунок 2 Зависимость скорости коррозии латуни, покрытой эмульсионными композициями на основе ИФХАН-29А и индустриального И-20А масла от относительной влажности воздуха в присутствии 1 об. % SO<sub>2</sub>

При возрастании влажности воздуха до 100% наблюдается более резкое увеличение скорости коррозии. Увеличение концентрации полифункционального ингибитора от 1 до 20 масс.% приводит к снижению скорости коррозии.

Из рисунков 1 и 2 видно, что скорость коррозии латуни превышает скорость коррозии меди. В данном случае играет роль природа металла и сплава.

Так, с течением времени на меди образуется защитная пленка оксида, которая препятствует дальнейшему развитию коррозионного процесса.

### *Литература*

1 Зарапина, И.В. Исследование эффективности защиты от коррозии стальных изделий пленками на основе минерального и синтетического отработанных моторных масел / И.В. Зарапина, Осетров А.Ю., Носова К.Ю. и др. // Тенденции развития науки и образования. – 2021. – №74. – Часть 2. – С. 138-141.

2 Зарапина, И.В. Защитная эффективность оксидных покрытий на стали и консервационных составов на базе отработавших нефтяных масел / И.В. Зарапина, А.Ю. Осетров, М. В. Щедрина и др. // Тенденции развития науки и образования. – 2019. – №55. – Часть 4. – С. 34-37.

# СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$

И. В. Иванова<sup>1</sup>, Н. А. Зайцева<sup>1,2</sup>, Р. Ф. Самигуллина<sup>1</sup>, Т. И. Красненко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург,

<sup>2</sup>Уральский государственный горный университет, Екатеринбург  
iwanova.irina21@yandex.ru

Возможность использования матрицы виллемита для получения окрашенных материалов была реализована при создании пигмента «кобальт спектральный», который является твердым раствором замещения  $Zn_{2-2x}Co_{2x}SiO_4$ . В настоящей работе рассмотрена возможность замещения ионов цинка на ион-хромофор медь, что позволяет расширить цветовую гамму пигментов со структурой виллемита. Известно, что понизить температуру и уменьшить время синтеза позволяют методы "мягкой" химии. В настоящем исследовании для проверки возможности пролонгации протяженности твердого раствора был использован золь-гель метод синтеза.

**Золь-гель синтез  $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$  ( $x = 0; 0,05; 0,075; 0,10$ ).** В качестве исходных веществ для синтеза золь-гель методом использовали  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$  и  $Si(C_2H_5O)_4$  (ТЭОС). На первом этапе дигидрат ацетата цинка, гидрат ацетата меди (II) переводили в раствор с использованием этилового спирта. На втором этапе был проведен гидролиз стехиометрического количества  $Si(C_2H_5O)_4$  в течение 30 минут при соотношении  $H_2O : ТЭОС = 1 : 1$ . На третьем этапе в течение 2 часов при постоянном перемешивании и температуре  $65^\circ C$  проходил процесс гелеобразования. Наличие в системе растворов солей металлов в этиловом спирте приводило к замедлению реакции поликонденсации, и, следовательно, к более равномерному распределению катионов в образующемся геле. Полученный гель был отожжен ступенчато при  $200, 450, 600, 700, 800$  и  $1000^\circ C$  в течение 30 минут на каждой стадии.

Для фазовой идентификации последовательности процессов, протекающих при золь-гель синтезе  $Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO_4$ , были сняты дифрактограммы образцов, отожженных при различных температурах (рисунок 1). Дифрактограммы образца после отжига при  $600^\circ C$  и  $700^\circ C$  представляют собой гало, на фоне которого фиксируются дифракционные максимумы оксида цинка. Полученные результаты коррелируют с данными ДТА, согласно которым кристаллизация  $ZnO$  происходит в области  $250-410^\circ C$ . Непродолжительный отжиг при  $800^\circ C$  способствует формированию фазы  $\alpha-Zn_2SiO_4$  со структурой виллемита. На ряду с основной фазой обнаружены примеси оксидов меди (II) и цинка. Вторичная термическая обработка при  $800^\circ C$  в течение 10 часов привела к получению однофазного образца  $Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO_4$ .

Для определения предела изоморфной емкости структуры виллемита при использовании золь-гель метода были получены образцы номинального состава  $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$  ( $x = 0,075; 0,100$ ) (рисунок 2).

Рентгенофазовый анализ показал, что образец при  $x = 0,075$  однофазен (рисунок 2а), однако, на дифрактограмме при  $x = 0,100$  наряду с фазой виллемита присутствуют рефлексы примесных фаз  $CuO$  и  $SiO_2$  (рисунок 2б). Таким образом, установлено, что протяженность твердого раствора  $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$  аналогична установленной при твердофазном синтезе ранее и составляет 7,5 мол.% меди.

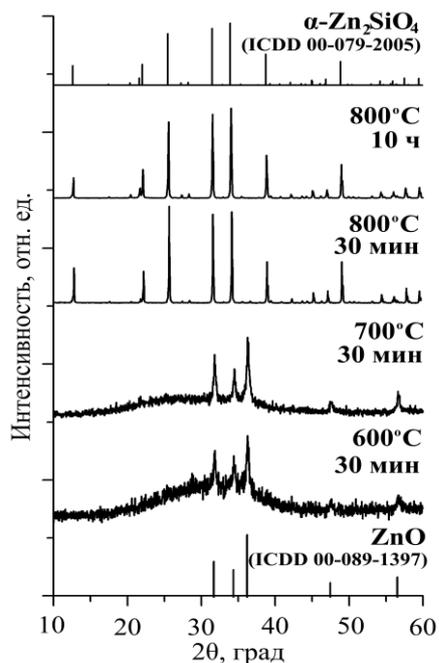


Рисунок 1 – Дифрактограммы образца  $Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO_4$ , полученного методом золь-гель при различных температурах отжига

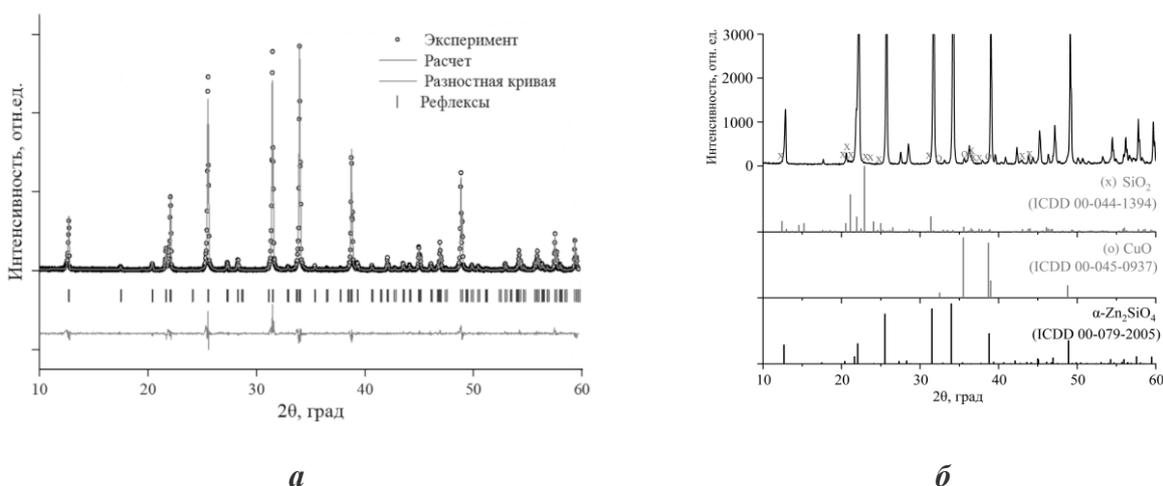


Рисунок 2 – Спектры рентгеновской дифракции образцов  $Zn_{1,85}Cu_{0,15}SiO_4$  (а) и  $Zn_{1,80}Cu_{0,20}SiO_4$  (б), синтезированных золь-гель методом

Образец  $Zn_{1,85}Cu_{0,15}SiO_4$ , полученный золь-гель методом при температуре  $800^\circ C$ , окрашен в синий цвет. Дополнительный отжиг золь-гель образца при  $1000^\circ C$  привел к изменению окраски с синей на фиолетовую. Поскольку

изменения фазового состояния образца не происходит, вероятно, что цветовые трансформации образца связаны с изменением зарядового состояния ионов меди, которое может быть установлено путем анализа спектров поглощения. Формирование дополнительных полос на спектрах поглощения после термообработки при 1000°C вызвано присутствием в образце ионов  $\text{Cu}^+$ , которое приводит к уширению области поглощения видимой части спектра, что, в свою очередь, отражается на цветовых характеристиках. Таким образом, наличие в образцах одно- и двухзарядных ионов меди при повышении температуры отжига приводит к смене твердого раствора замещения  $\text{Zn}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{SiO}_4$  на раствор замещения-вычитания  $\text{Zn}_{2-2x}\text{Cu}_{2x-2\delta}^{2+}\text{Cu}_{2\delta}^+\text{SiO}_{4-\delta}$ , в котором часть ионов  $\text{Cu}^{2+}$  восстановлена до  $\text{Cu}^+$ .

## ПРИМЕНЕНИЕ БЕНТОНИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

М.С. Игумнов<sup>1,2</sup>, С. И. Нифталиев<sup>1</sup>, К.Б. Ким<sup>1</sup>, Н.Я. Мокшина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Воронежский государственный университет инженерных технологий,  
Воронеж, [mi9umnov@yandex.ru](mailto:mi9umnov@yandex.ru)*

<sup>2</sup>*Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина, Елец*

Очистка сточных вод фармацевтических производств является одной из ключевых задач современной экологической безопасности. Фармацевтические сточные воды, в том числе и воды, образующиеся при производстве витамина В<sub>12</sub>, содержат широкий спектр химических соединений, способных оказывать значительное негативное воздействие на окружающую среду и здоровье человека. Эти отходы могут включать остатки активных фармацевтических ингредиентов, токсичные побочные продукты, а также микроэлементы, которые в высоких концентрациях опасны для водных экосистем.

Особую угрозу представляет возможность попадания антибиотиков и других биологически активных веществ в природные водоемы, что способствует развитию устойчивости микроорганизмов к антибактериальным препаратам, изменению природных экосистем и загрязнению питьевой воды. Это ставит проблему очистки фармацевтических сточных вод в центр внимания не только экологов, но и специалистов в области здравоохранения. Более того, строгие нормы и законодательные акты, регулирующие качество сброса сточных вод, подчеркивают необходимость разработки эффективных методов их очистки [1,2].

Одним из перспективных методов очистки является использование природных сорбционных материалов, таких как бентонит, который безопасен для экосистемы. Для повышения его сорбционной способности необходима модификация, например, ионами лантаноидов, что вносит значительный вклад в процесс извлечения.

В настоящей работе в качестве сорбента применен природный бентонит месторождения «10-й хутор» (Хакасия). Оценка сорбционной способности проводилась по отношению к цианокобаламину. Максимальная сорбция аналита (0,11 мкмоль/г) происходила в течение первых 20 минут (рис.1), что объясняется наличием на поверхности сорбента свободных адсорбционных центров различного типа, активности и доступности. Сорбцию проводили из раствора витамина В<sub>12</sub> с концентрацией 5 мкг/мл и при рН 6,5. Определение концентрации цианокобаламина в растворе осуществлялось спектрофотометрически при длине волны 361 нм. Адсорбционная емкость рассчитывалась по стандартной методике, основанной на определении концентрации вещества в растворе до и после сорбции.

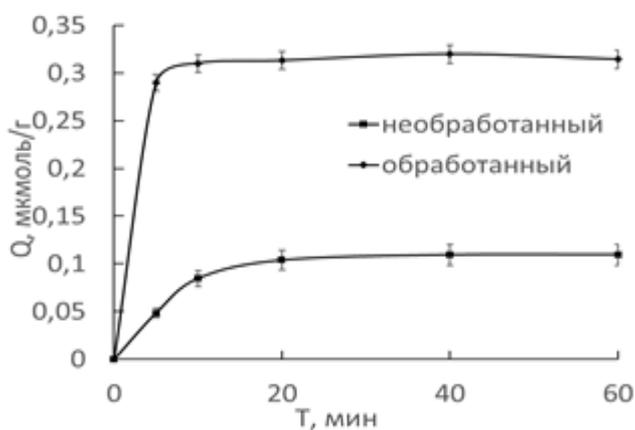


Рис. 1 Кинетические кривые сорбции цианокобаламина из водной среды на бентонитовом сорбенте до и после обработки  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ .  
 $C_{\text{исх}}(\text{B}_{12}) = 5 \text{ мкг/см}^3$ ;  $\text{pH}=6.5$ ;  
 $T = 293 \pm 2\text{К}$ .

Для увеличения адсорбционной емкости образец обрабатывали растворами, содержащими ионы различных металлов. Так, при обработке бентонита раствором нитрата лантана с концентрацией  $1 \text{ мг/см}^3$  в течение 60 минут при постоянном перемешивании, было установлено, что эффективность извлечения цианокобаламина увеличилась более чем в три раза, при сокращении времени сорбции до 5 минут, в широком диапазоне концентраций (рис. 1, 2). Это, на наш взгляд, объясняется тем, что основным компонентом бентонита, используемого в эксперименте, является монтмориллонит, обладающий двумя типами поверхностей: базальной с постоянными отрицательными зарядами и краевой с переменными зарядами [3]. Ионы лантана обладают высокой зарядовой плотностью и способностью адсорбироваться на базальной поверхности между слоями монтмориллонита посредством ионного обмена, общего механизма адсорбции ионов металлов и обогащения на монтмориллоните [4]. При замене менее активных катионов (например, натрия или кальция) на ионы лантана происходит усиление сорбционных центров, что, в свою очередь, способствует повышению активности сорбционных центров и увеличению сорбционной емкости.

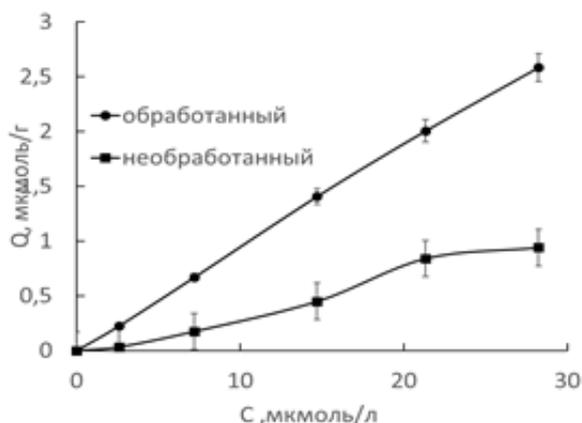


Рис. 2. Изотерма сорбции цианокобаламина из водной среды на бентонитовом сорбенте до и после обработки  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ .  $\text{pH}=6.5$ ;  $T = 293 \pm 2\text{К}$ .

Применение модифицированного ионами лантана бентонита для очистки сточных вод, содержащих витамин  $\text{B}_{12}$ , сопровождается трехкратным возрастанием степени извлечения, по сравнению с исходным сорбентом, и значительным сокращением времени сорбции, что позволяет рассмотреть данный способ перспективным для промышленного использования.

## *Литература*

1 Sanusi I.O., Olutona G.O., Wawata I.G. et al. Occurrence, environmental impact and fate of pharmaceuticals in groundwater and surface water: a critical review / Sanusi I.O., Olutona G.O., Wawata I.G. et al. // *Environ Sci Pollut Res.* – 2023. – № 30. – С. 90595-90614.

2 Moghaddam A., Khayatan D., Esmaeili Fard Barzegar P. et al. Biodegradation of pharmaceutical compounds in industrial wastewater using biological treatment: a comprehensive overview / Moghaddam A., Khayatan D., Esmaeili Fard Barzegar P. et al. // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* – 2023. – № 20. – С. 5659-5696.

3 Wang H., Wang X., Wang Y., Wang D., Hu K., Zhong W., Guo Z. Influence of ammonium sulfate leaching agent on engineering properties of weathered crust elution-deposited rare earth ore / Wang H., Wang X., Wang Y., Wang D., Hu K., Zhong W., Guo Z. // *Acta Geotech.* – 2024. – № 19. – С. 2041-2062.

4 Zhou Z., Wan Q., Yu W., Nie X., Yang S., Yang S., Qin Z. Influence of Sulfate and Nitrate for Lanthanum (III) Adsorption on Bentonite: Implications for Rare Earth Wastewater Disposal / Zhou Z., Wan Q., Yu W., Nie X., Yang S., Yang S., Qin Z. // *Minerals.* – 2024. – № 14. – С. 268.

# ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНОГО АЛЮМИНИЯ В ПОЧВЕ С ПОМОЩЬЮ АЛИЗАРИНОВОГО КРАСНОГО С (S)

Е.С. Колдомова, С.Ю. Лоханина

*Удмуртский государственный университет  
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1*

Мониторинг содержания подвижной и валовой форм алюминия в почве осуществляется агрохимическими службами. Токсичное действие Al наиболее выражено в кислых почвах из-за увеличения его подвижности. В ходе анализа применяется аттестованная методика ГОСТ 26485 «Почвы. Определение обменного (подвижного) алюминия по методу ЦИНАО» с использованием ксиленолового оранжевого. Время развития окраски образующегося комплекса, согласно методике, составляет 2 часа. Что при большом количестве объектов анализа приводит к высоким временным затратам. Поэтому становится актуальной задача разработки алгоритма количественного определения алюминия с реагентом, который позволит снизить время выполнения измерений. Из литературы известно, что ализариновый красный С(S) образует комплекс с ионами алюминия.

Исходя из выше сказанного, целью данной работы стало исследовать возможность применения ализаринового красного С(S) в качестве реагента для фотометрического определения подвижного алюминия.

В ходе выполнения работы предложен алгоритм определения ионов алюминия с использованием вышеуказанного реагента с образованием комплекса ярко-красного цвета. Для выбора длины волны построен спектр поглощения образующегося комплекса (рис. 1). Исходя из полученных результатов, установлена длина волны с максимальным светопоглощением – 500 нм. В ходе работы построены градуировочные графики для определения подвижного алюминия в почве с применением ализаринового красного С(S) и ксиленолового оранжевого (рис. 2).

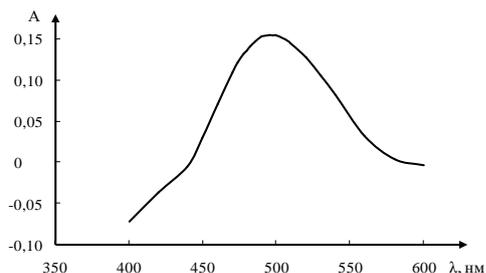


Рис. 1 Спектр поглощения комплексного соединения  $Al^{3+}$ - ализариновый красный С (S),  $C (Al^{3+}) = 0,1$  ммоль/100 г почвы,  $l = 1$  см

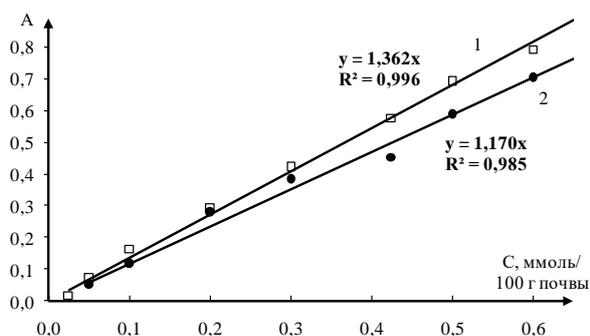


Рис. 2 Градуировочный график для определения содержания подвижного алюминия в почве с применением: 1 – ализаринового красного С (S),  $\lambda = 500$  нм,  $l = 2$  см; 2 - ксиленолового оранжевого,  $\lambda = 545$  нм,  $l = 1$  см

На основании полученных зависимостей можно сделать вывод, что применение ализаринового красного С(S) позволит расширить диапазон определения ГОСТ 26485 в сторону меньших концентраций. На данный момент исследуется влияние мешающих факторов на реальных объектах (почвах различного типа).

# ДИНАМИКА СОДЕРЖАНИЯ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ МЕФЕНОКСАМА В ЛУКЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ РОССИИ

К.С. Курпединов

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

*1410014, Мытищи, Московская область, Россия, [kurpedinov.ks@fncg.ru](mailto:kurpedinov.ks@fncg.ru)*

Фунгициды являются важным инструментом в сельском хозяйстве, обеспечивающим защиту растений от грибковых заболеваний и способствующим увеличению сохранности пищевой продукции. Мефеноксам, представляющий собой фениламидный фунгицид, активно используется для борьбы с разнообразными фитопатогенами, нарушая их метаболизм и подавляя рост через механизм ингибирования синтеза рибосомальной РНК. Данное химическое средство защиты эффективно при низких нормах применения и имеет преимущество благодаря своей высокой биологической активности и способности быстро разлагаться в растениях [1]. Это делает его менее восприимчивым к осадкам и подходящим для использования в различных условиях.

Для соблюдения требований к безопасности пищевых продуктов, важно учитывать остаточные количества пестицидов в конечной продукции. В Российской Федерации максимально допустимый уровень содержания мефеноксама в луке-репке установлен на уровне 2 мг/кг [2]. Климатические условия, такие как температура и влажность, могут существенно влиять на разложение многих пестицидов. Поэтому исследования, направленные на оценку остаточных количеств мефеноксама в различных климатических зонах России, являются особенно актуальными.

Цель данного исследования заключалась в оценке динамики остаточных количеств мефеноксама в репчатом луке сорта Форвард, выращенном в трех различных областях России: Московская, Саратовская и Астраханская. Эксперименты были проведены в 2022 году. Лук был обработан препаратом, содержащим 124 г/л мефеноксама. Препарат с нормой расхода 1,5 л/га применялся дважды в фазу активного роста растений с использованием капельного полива, что обеспечивало равномерное распределение фунгицида и повышение его эффективности. Отбор образцов луковиц проводился на 14, 28, 40 и 50 день после последней обработки.

Выбор климатических зон обусловлен их характерными различиями в температурном и влажностном режиме, что позволило оценить влияние на разложение вещества наиболее распространенных в России погодных условий в летний период.

Для определения остаточных количеств мефеноксама использовался метод [3] капиллярной газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектором (ГЖХ/МС). Измерение проводилось на газовом хроматографе

«Agilent 6890 N» с масс-селективным детектором «Agilent 5975 C» с использованием хроматографической капиллярной колонки HP-5MS (30мх0,25ммх0,25мкм) содержащей сорбент 5%-фенил 95%-диметилполисилоксан. Масс-спектрометрический анализ выполнен в режиме электронной ионизации при 70 эВ, идентификация вещества проведена путем регистрации ионов с отношением  $m/z$  (масса/заряд): 206 (количественный расчет), 146, 160.

Точность метода была подтверждена проведением этапа валидации, которая включала анализ 10 модельных образцов лука с внесением вещества на уровне 0,01 и 0,1 мг/кг. Среднее значение полноты извлечения составило 102 % при стандартном отклонении повторяемости 8,7 %. Эффект матрицы не превысил 8 %, количественный расчет проведен методом абсолютной калибровки с применением ацетона.

В Московской области исследование проводилось при следующих условиях в июле 2022 г.: максимальная температура воздуха 23-29 °С, влажность воздуха 63-67 %, осадки 0,1-8 мм. Результаты измерения показали, что содержание мефеноксама в луковицах через 14 и 28 дней после обработки составило 0,052 и 0,012 мг/кг, в остальные сроки отбора менее 0,01 мг/кг.

В Саратовской области исследование проводилось при следующих условиях в августе 2022 г.: максимальная температура воздуха 22-28 °С, влажность воздуха 51-56 %, осадки 8,5-16 мм. Результаты измерения показали, что содержание мефеноксама через 14 и 28 дней составило 0,076 и 0,23 мг/кг, в остальные сроки отбора менее 0,01 мг/кг.

В Астраханской области исследование проводилось при следующих условиях в августе 2022 г.: максимальная температура воздуха 28-35°С, влажность воздуха 42-63 %, осадки 0 мм. Результаты измерения показали, что содержание мефеноксама в луковицах через 2 недели после обработки составило 0,025 мг/кг, в остальные сроки отбора менее 0,01 мг/кг.

Полученные данные проведенного исследования свидетельствуют о том, что при повышенных температуре и влажности в Московской области разложение препарата после обработки происходило достаточно быстро. Умеренная температура и пониженная влажность воздуха в Саратовской области привели к замедлению химических реакций и более равномерному разложению мефеноксама в сравнении с Московской областью.

Несмотря на воздушную и почвенную засуху в Астраханской области, аномальная жара привела к быстрому разложению мефеноксама в сравнении с остальными климатическими зонами, где наблюдалась умеренная влажность и более низкие температуры.

В условиях высоких температур разложение вещества происходило достаточно быстро. Однако, в случае отсутствия аномальной жары (более 30°С), на результаты исследования имела влияние и влажность воздуха, понижение которой сказывалось на замедлении химического разложения.

Результаты проведенного исследования подчеркивают необходимость учета климатических особенностей региона при применении данного фунгицида. Установленная норма расхода препарата обеспечила удовлетворительные

значения остаточных количеств, которые демонстрируют, что содержания мефеноксама в урожае были ниже установленного норматива во всех исследованных зонах.

Полученные результаты позволяют уверенно рекомендовать применение данного фунгицида в различных климатических условиях без риска превышения допустимых концентраций в урожае лука, что особенно важно в условиях изменяющегося климата, когда погодные условия могут существенно колебаться от года к году. Кроме того, они предоставляют важные данные для корректировки агротехнических практик в соответствии с региональными и сезонными условиями, что будет способствовать более контролируемому и безопасному сельскохозяйственному производству.

### *Литература*

1 X. Jing, G. Yao, P. Wang, D. Liu, Y. Qi, Z. Zhou. Enantioselective Degradation and Chiral Stability of Metalaxyl-M in Tomato Fruits. *Chirality*. Volume 28, Issue 5, May 2016, P. 382-386.

2 СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания». 2021. Постановление от 28 января 2021 г. N 2.

3 МУК 4.1.3657-20. Многокомпонентное определение остаточных количеств пестицидов различных химических классов в цитрусовых хроматографическими методами. Методические указания. – М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2021. – 39 с.

# ОТБОР ПРОБ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ: СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ПОГЛОТИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА

М.В. Ларькина

*ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана»  
Роспотребнадзора, Мытищи, Московская область, РФ,  
marussia888@yandex.ru*

Загрязнение атмосферы газами и аэрозолями антропогенного происхождения непосредственно отражается на здоровье населения, в связи с этим возникает задача в направлении развития этапа отбора проб воздушной среды, от которого зависит качество всего процесса измерения и снижение риска негативного влияния загрязненного воздуха.

Необходимость разработки точных методов для анализа воздуха на содержание в нем загрязняющих веществ важна с целью установления предельно допустимых концентраций (ПДК), т. е. концентраций, не оказывающих прямого или косвенного вредного воздействия на человека [1-5].

Для контроля концентрации вредных веществ в воздушной среде используется широкий ассортимент пробоотборных материалов.

Аспирационный метод, основанный на пропускании известного объема воздуха через поглотительную среду: жидкая поглотительная среда, бумажные (целлюлозные) фильтры, картриджи с пенополиуретаном, сорбционные трубки и др., применяют в основном для определения в воздухе очень малых концентраций токсических веществ [6].

Тонковолокнистая структура материала фильтра из пенополиуретана и наличие мелкоизмельченных частиц сорбента обеспечивают эффективное улавливание среднелетучих и летучих соединений.

Целью работы было проведение сравнительного анализа применения фильтров из пенополиуретана (ППУ) отечественного производства и аналогичных импортных фильтров (PUF) ORBO-1000 Small.

Объектами настоящего исследования являлись пробы воздушной среды, отобранные на фильтр из пенополиуретана и на ORBO-1000 Small PUF.

Для отбора проб воздушной среды часто применяют пробоотборную систему, включающую последовательно соединенные бумажные фильтры высокой плотности и картриджа, содержащего ППУ. Импортный аналог такой системы (PUF) ORBO-1000 Small PUF, фирмы Supelco (каталожный номер 20557) был использован при разработке методических указаний, однако его постоянное применение в повседневной рутинной работе является дорогостоящим и труднодоступным для закупки.

Пенополиуретановый фильтр отечественного производства дешев, прост в изготовлении и может быть изготовлен любой формы и размера, портативен и позволяет проводить пробоотбор летучих и среднелетучих соединений с высокой скоростью.

Для исследования был выбран пенополиуретановый фильтр, удовлетворяющий требованиям [7].

В процессе исследования был отработан этап очистки фильтров ППУ от примесей, мешающих определению определяемых вредных веществ.

Предварительная подготовка фильтров и картриджей была направлена на исключение контаминации исследуемых образцов какими-либо посторонними загрязнителями и мешающего влияния на результат исследования, которые могут оказать действие на качество и стабильность результатов исследования. Промывку картриджей PUF и из пенополиуретана, осуществляли сначала по 3 раза этанолом, затем ацетоном (для анализа методом газожидкостной хроматографии, хромато-масс спектрометрии (ГХ-МС)) или ацетонитрилом (для анализа методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ)), порциями 25-30 см<sup>3</sup>, с подтверждающими хроматограммами анализа проверки на чистоту промывки на жидкостном хроматографе Agilent 1200 с диодноматричным детектором в ультрафиолетовой области при длине волны 190-400 нм на хроматографической колонке ZORBAX Eclipse XDB-C18 (250 мм × 4,6 мм × 5мкм).

Показано, что при одинаковой их подготовке отечественные фильтры не уступают по чистоте аналогичному импортному.

Проведена оценка полноты извлечения (на примере пестицида ципроконазола) из пенополиуретанового фильтра отечественного производства. Полученная полнота извлечения (открываемость) составила 102%, что соответствует требованиям нормативных документов.

Вторым этапом исследования сорбционных свойств изучаемых фильтров явилась оценка проскока вещества при отборе воздушной пробы. Констатировано отсутствие анализируемого компонента в поглотителе с пористой пластинкой. Это свидетельствует о том, что вещество полностью сорбировано на пенополиуретановый фильтр.

Сравнительная оценка пробоотборных систем на основе пенополиуретана показала возможность использования отечественных фильтров из пенополиуретана для измерения летучих вредных веществ в воздушной среде.

Использование отечественных пенополиуретановых фильтров является недорогим, портативным и эффективным средством для отбора проб воздушной среды, что является необычайно важным фактором в условиях импортозамещения.

## *Литература*

1. Руководство по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны: Справ. изд. / С.И.Муравьева, М.И.Буковский, Е.К.Прохорова и др. – М.: Химия, 1991.368 с. <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293737/4293737768.pdf> (дата обращения 16.08.2024)
2. Руководство Р 2.2.2006-05 «Гигиена труда. Руководство по гигиенической оценке факторов рабочей среды и трудового процесса.

Критерии и классификация условий труда : рекомендовано к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол № 2 от 16 июня 2005 г.): введено взамен Р 2.2.755-99: дата введения 01 ноября 2005 года / разработано ГУ НИИ медицины труда Российской академии медицинских наук [и др.]. – Москва: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2005. – 142 с.

3. ГОСТ 12.1.005-88 «ССБТ. Воздух рабочей зоны Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны»: дата введения 01.01.1989. – Стандартиформ, 2008. – 50 с.

4. ГОСТ Р ИСО 12884-2007 Воздух атмосферный. Определение общего содержания полициклических ароматических углеводородов (в газообразном состоянии и в виде твердых взвешенных частиц). Отбор проб на фильтр и сорбент с последующим анализом методом хромато-масс-спектрометрии.

5. Плотникова Е.Ю. Влияние окружающей среды на здоровье человека //Современные научные исследования и инновации. 2020. № 12. <https://web.snauka.ru/issues/2020/12/94166> (дата обращения 16.08.2024)

6. Особенности пробоотбора и пробоподготовки объектов окружающей среды. Учебно-методический комплекс дисциплины. Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский государственный университет им. А.М. Горького» ИОНЦ «Экология и природопользование» Химический факультет Кафедра аналитической химии. 46 с.

7. ТУ 2254-001-53938077-2009. Пенополиуретан эластичный: с изм. 1-5: введены взамен ТУ 2254-001-53938077-2007: дата введения 01.09.2009 г.

## ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ TiO<sub>2</sub> ФОСФОНОВЫМИ КОМПЛЕКСОНАМИ

Ложкин А.С., Кропачева Т.Н.

*Удмуртский государственный университет, г. Ижевск,  
[lexa.lojkin@yandex.ru](mailto:lexa.lojkin@yandex.ru), [krop@uni.udm.ru](mailto:krop@uni.udm.ru)*

Для улучшения прочности и селективности связывания различных веществ с поверхностью диоксида титана возникает задача ее целенаправленного химического модифицирования путем замены гидроксо-групп поверхности TiO<sub>2</sub> на новые функциональные группы. В литературе имеются сведения о модифицировании поверхности TiO<sub>2</sub> различными производными фосфоновых кислот, в которых группа –P(O)(OH)<sub>2</sub> выступает в роли прочного «якоря» по отношению к поверхности TiO<sub>2</sub>, а другие функциональные группы придают поверхности необходимые свойства [1-3]. Целью настоящей работы являлось исследование возможности использования фосфоновых комплексонов для получения поверхностно-модифицированного TiO<sub>2</sub>.

В работе использовался TiO<sub>2</sub>, полученный путем щелочного гидролиза TiCl<sub>4</sub> с образованием первоначально аморфного гидроксида и последующего его прокаливания при 300°C. Результаты рентгенофазового анализа полученного порошка показали соответствие кристаллографических параметров структуре анатаза. По данным сканирующей электронной микроскопии средний размер частиц TiO<sub>2</sub> составляет 5-10 мкм. Результаты локального энергодисперсионного анализа показывают наличие в составе частиц атомов Ti (32,7 ат.%) и O (67,0 ат.%), что соответствует формуле TiO<sub>2</sub>. Удельная поверхность синтезированного анатаза, определенная методом БЭТ, составляет S<sub>уд</sub>=119 м<sup>2</sup>/г.

Концентрация поверхностных OH-групп, необходимых для дальнейшего химического модифицирования, была определена термогравиметрическим методом: Полученное значение (≈13 OH-групп/нм<sup>2</sup>) превосходит содержание OH-групп на поверхности широко известного коммерческого препарата TiO<sub>2</sub> (Degussa P25).

Функционализация поверхности TiO<sub>2</sub> осуществлялась с использованием фосфоновых комплексонов – нитрилтри-(метилефосфоновой кислоты (НТФ) и имино-N,N-диуксусной-N-метилефосфоновой кислоты (ИДУМФ). Реакцию проводили в водной суспензии TiO<sub>2</sub> с рН ≈ 2 при кипячении в течении 1 часа с последующим фильтрованием и прокаливанием осадка при 140°C. Образование ковалентной Ti-O-P связи происходит путем замещения OH-групп на поверхности TiO<sub>2</sub> на фосфоновую группу НТФ/ ИДУМФ. При этом связывание с поверхностью TiO<sub>2</sub> фосфоновой группы происходит за счет образования двух ковалентных связей (бидентатный механизм) (рис.1).

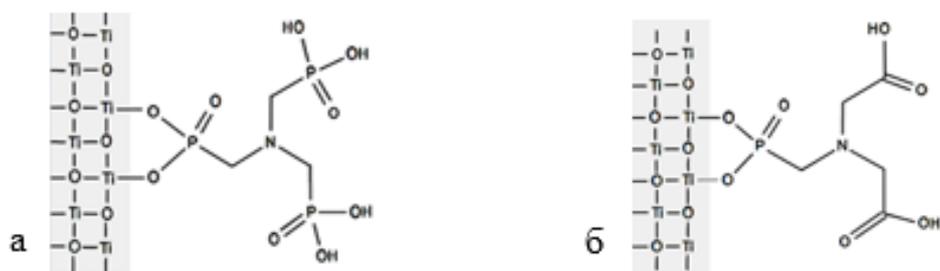


Рис. 1. Структура поверхности анатаза, модифицированного НТФ (а) и ИДУМФ (б)

На ИК- спектрах модифицированного анатаза наблюдается появление полосы поглощения  $-\text{PO}(\text{OH})_2$ -группы в области  $900\text{-}1300\text{ см}^{-1}$ , а в спектре ИДУМФ-анатаз дополнительно присутствуют полосы при  $1631\text{ см}^{-1}$  ( $\nu^{\text{ас}}$ ) и  $1398\text{ см}^{-1}$  ( $\nu^{\text{с}}$ ) валентных колебаний  $-\text{COO}^-$  группы.

Наличие новых функциональных групп на поверхности анатаза проявляется и в кривых потенциометрического титрования (рис.2). Кривые титрования модифицированного анатаза расположены при более низких значениях pH по сравнению с исходным анатазом вследствие появления на поверхности НТФ и ИДУМФ-анатаза сильных кислотных групп (фосфоновых и карбоксильных).

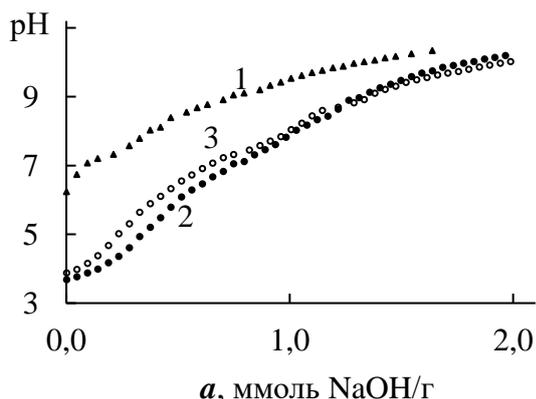


Рис. 2 Кривые потенциометрического титрования носителей раствором щелочи: анатаз (1), НТФ-анатаз (2), ИДУМФ-анатаз (3),  $C_{\text{сорбент}} = 1\text{ г/дм}^3$

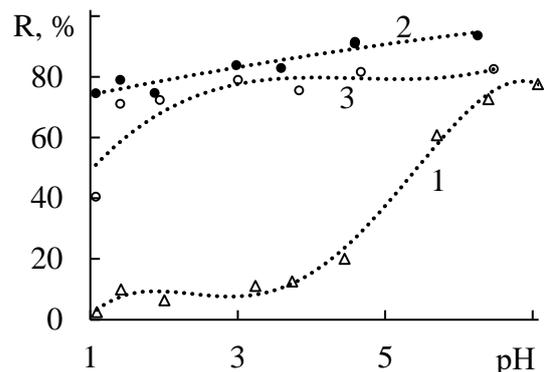


Рис. 3 Зависимость степени сорбции толуидинового синего от кислотности среды: анатаз (1), НТФ-анатаз (2), ИДУМФ-анатаз (3).  $C_{\text{ТС}} = 2,5\text{ мг/дм}^3$ ,  $C_{\text{сорбент}} = 1\text{ г/дм}^3$

Присутствие кислотных групп на поверхности модифицированного анатаза приводит к усилению сорбционной его способности по отношению к катионным красителям (толуидиновый синий, ТС) по сравнению с исходным анатазом (рис.3). Значительное увеличение степени извлечения ТС в кислой среде модифицированным анатазом связано с наличием на его поверхности отрицательного заряда вследствие диссоциации фосфоновых / карбоксильных групп, в то время как поверхность исходного анатаза при  $\text{pH} < 6$  заряжена положительно ( $\text{pH}_{\text{изт}} \approx 6$ ). Синтезированный анатаз, также, как и НТФ-анатаз и ИДУМФ-анатаз, обладают высокой каталитической активностью в отношении фотодеструкции ТС в водных растворах под действием УФ-облучения. Полное

фотовыцветание ТС наблюдается уже в течении 5-10 мин, при этом разложение ТС на модифицированном анатазе происходит немного быстрее.

Полученные в ходе работы новые материалы на основе химически модифицированного  $\text{TiO}_2$  могут быть в дальнейшем использованы в разнообразных каталитических, фотокаталитических и электрокаталитических процессах.

### *Литература*

1. Оленин, Ю. Поверхностно-модифицированные оксидные наночастицы. Получение и применение / Ю. Оленин, Г. В. Лисичкин // Журн. общ. химии. – 2019. – Т. 89, № 7. – С. 1101-1129.
2. Мингалев, П.Г. Химическое модифицирование оксидных материалов органическими кислотами фосфора (V) и их эфирами / П.Г. Мингалев, Г.В. Лисичкин // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 6. – С. 604-624.
3. Gueerrero, G. Anchoring of Phosphonate and Phosphinate Coupling Molecules on Titania Particles / G. Gueerrero, P.H. Mutin, A. Vioux // Chem. Mater. – 2001. – №13. – P. 4367-4373.

# МОРФОЛОГИЧЕСКИЙ И СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЦИФРОВЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА-12

Н.Я. Мокшина<sup>1,2</sup>, О.А. Пахомова<sup>2</sup>, Е.А. Андропов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», Воронеж, [toksnad@mail.ru](mailto:toksnad@mail.ru)

<sup>2</sup> Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина, Елец

В настоящее время 3D-печать активно развивается и предлагает возможности, с которыми не может конкурировать ни одно производство. С целью разработки комплексной методики анализа качества рабочей смеси порошка для предсказания брака до печати нами изучены морфологические и статистические параметры цифровых изображений. Объекты исследования – первичный и вторичный порошок на основе полиамида-12, применяемые для печати на 3D-принтерах.

Ранее установлено [1,2], что причиной ухудшения физико-механических свойств полиамидных порошков предполагается возможное увеличение размера частиц. Учитывая необходимость оценки фракционного состава порошков, нами был разработан метод морфологического анализа частиц полиамида-12. Съёмку и первичную обработку изображений осуществляли в программе ScopeFoto, прилагаемой к окулярной камере. Съёмку проводили в режиме Truecolor с разрешением 300 dpi. Исходные изображения переводились в чёрно-белые (16 бит), с помощью инструментов Threshold и Analyse Particles отфильтровывался цифровой мусор и устранялись дефекты съёмки (налагающиеся или частично обрезанные объекты и объекты малых размеров цифрового мусора). Для количественной характеристики геометрических свойств частиц порошка применялся метод анализа морфологических структур цифровых изображений этих частиц (рис.)

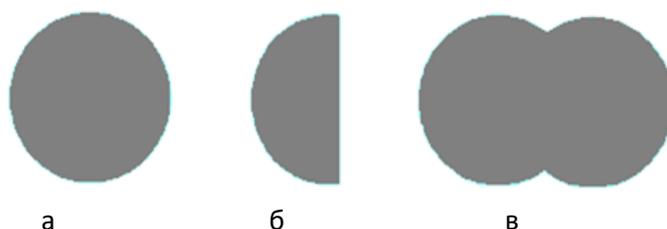


Рис. Основные типы возможных морфологических структур: а – исходная проекция; б – проекция частично использованных при печати частиц (мелкая фракция); в – проекция ассоциированных частиц (крупная фракция)

Морфологический анализ выполняли с использованием общедоступной программы обработки изображений ImageJ 1.45s, написанной на языке Java. Постобработка цифровых изображений состояла в ручном регулировании яркости и контрастности, выделении проекций частиц полимерного порошка, фильтрации краевых объектов и объектов с «дырами». Для этого использовался инструмент Analyse Particles программы ImageJ. Это команда измеряет каковую-

либо часть изображения или порог, работает по принципу сканирования всего изображения или выделения, пока не находит края объекта. После этого выделенный объект описывается с помощью инструмента Wand (волшебная палочка), измеряется командой Measure, заполняет его, чтобы сделать невидимым, и продолжает сканирование, пока не достигнет конца изображения или выделения. Для остановки процесса используется команда ESC. Для более четкого выделения порога используется команда Image>Adjust>Threshold.

Для работы с RGB изображениями должны быть предварительно конвертированы командами Image>Adjust>Color Threshold или Process>Binary >Make Binary. Далее в настройках Analyze Particles дополнительно задавалось графическое представление с заменой объектов эллипсами равной площади для отбраковывания неудачных кадров. Данные сохранялись в формате .xls. Дальнейшие расчёты проводились в среде табличного процесса Excel с установленным пакетом “Анализ данных”. Установлено, что частицы первичного порошка имеют форму, более приближенную к сферической, в то время как частицы вторичного порошка укрупнились и приобрели асимметричную форму. Это обусловлено процессами, происходящими при термической деструкции полиамидов: одной из особенностей технологии селективного лазерного спекания является переработка полимера в среде азота при температуре, близкой к температуре плавления порошка. В атмосфере инертного газа при высоких температурах происходит неминуемая термодеструкция полиамидов, при которой могут выделяться вода, двуокись углерода и небольшие количества аммиака [3]. Можно предположить, что после разрыва связей и присоединения новых радикалов молекуле полиамида не удастся вернуться к шарообразному состоянию, визуальное это представляется появлением «наростов» и шероховатости на поверхности.

Таким образом, была получена выборка, которая насчитывала более тысячи объектов. Для визуального представления распределения статистических параметров данные отображались в виде гистограмм, где по оси абсцисс откладывались интервалы значений параметров, а по оси ординат – частота появления частиц, соответствующих значениям в выбранном интервале (ковариатов). Статистическая обработка результатов осуществлена в среде табличного процессора Excel 2013 с установленной надстройкой “Анализ данных” и пакета Statistica. Для проверки утверждений об агломерации данные о площади частиц отображались в виде интегральных кривых зависимости процента частиц от заданного размера площади проекции частиц для первичного и вторичного порошков. Интегральные зависимости позволяют оценить изменения во фракционном составе образцов. У первичного порошка более 80% приходится на частицы заявленного производителем размера, у вторичного (после каких-либо превращений из-за нахождения в рабочей камере принтера) это количество снижается до 30%. Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод о фиксируемых различиях в геометрии исследуемых материалов: у вторичного порошка снизилось количество частиц мелкой фракции и появилось большое количество крупных частиц, что свидетельствует об их агломерации. Анализ гистограммы распределения частиц по значениям площади

показал заметные различия между первичным и вторичным порошком: выявлено увеличение доли мелкой фракции, увеличение доли частиц неправильной формы и незначительное появление ассоциированных частиц. Количество частиц размера, заявленного производителем (3500-4500 рix), заметно снизилось.

### *Литература*

1 Хрипушин В.В., Мокшина Н.Я., Шутилин Ю.Ф., Щербакова М.С. Влияние 3D-печати на свойства порошков на основе полиамида-12 / В.В. Хрипушин, Н.Я. Мокшина, Ю.Ф. Шутилин, М.С. Щербакова // Химическая технология. – 2020. – Т. 21. – № 5. – С. 205-209.

2 Хрипушин В.В., Мокшина Н.Я., Пахомова О.А. Оценка качества порошковых материалов для 3D-печати на основе полиамида-12 / В.В. Хрипушин, Н.Я. Мокшина, О.А. Пахомова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2018. – Т.84. – № 5. – С. 36-40.

3 Шутилин Ю.Ф. Физикохимия полимеров / Ю.Ф. Шутилин.– Воронеж, ВГУИТ. – 2012. – 840 с.

# ЗАЩИТА СТАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ ОТ КОРРОЗИИ НИКЕЛЕВЫМИ ПОКРЫТИЯМИ С ДОБАВЛЕНИЕМ КОЛЛОИДНОГО ГРАФИТА

А.Ю. Осетров, И.В. Зарапина, А.С. Чиркина, С.А. Каночкин

ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»

г. Тамбов, ksanset@list.ru

**Коррозия** – это процесс разрушения твердых тел, вызванный химическими и электрохимическими процессами, развивающимися на поверхности тела при его взаимодействии с внешней средой. Один из способов решения указанной проблемы – нанесение металлических покрытий [1, 2]. По способу защиты такие покрытия делятся на катодные и анодные.

Цель работы заключается в исследовании защитной эффективности покрытий, полученных электрохимическим способом, на мелких деталях, изготовленных из стали Ст20, которые представляли собой плоские шайбы с общей площадью защищаемой поверхности  $10^{-3}$  м<sup>2</sup>. Поверхность подготавливали путем химического травления 2 н. соляной кислотой, механической шлифовкой, обезжиривания изопропиловым спиртом с последующим нанесением защитного покрытия из электролита.

Была собрана установка для нанесения гальванического покрытия из никеля на мелкие детали насыпью (рисунок 1). Установка включает в себя электролизер из акрилового стекла толщиной 5 мм, в который помещается вращающийся каркас, обтянутый мелкой латунной сеткой и подключенный к отрицательному источнику постоянного тока. Растворимыми анодами служат металлические пластинки из никеля. Особенностью установки является возможность управлять технологическими параметрами процесса никелирования. Блок управления позволяет менять скорость вращения катода, регулировать длительность проведения процесса. Сам электролизер помещается в термостат, благодаря чему есть возможность проводить процесс при различной температуре.

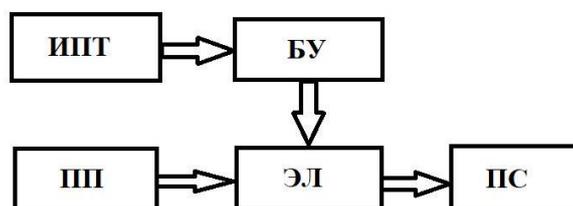


Рисунок 1 Схема установки для никелирования: ПП – подготовка поверхности; ЭЛ – электролизер; ПС – промывка и сушка; ИПТ – источник постоянного тока; БУ – блок управления

Рабочий раствор электролита готовили методом последовательного добавления  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (35 г/л),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (70 г/л) и  $\text{NiSO}_4$  (120 г/л) при температуре 70-75°C. Последним добавляется  $\text{NaCl}$  (40 г/л), но уже при комнатной температуре. Величина pH составляет 5,5. В ходе выполнения работы было

произведено покрытие четырех партий деталей – в электролите никелирования без добавок, в электролите с содержанием суспензии коллоидного графита (КГ) с массовым содержанием, равным 0,1, 1,0 и 10,0 масс. %.

Частота вращения барабана 28 об/мин, время испытания 40 мин. Плотность тока была выбрана с учётом площади всех деталей, умноженной на площадь той части барабана, что опущена в электролит и составила 1,5 А/дм<sup>2</sup>. Температура раствора электролита 20°С.

Качество сцепления покрытия с основным металлом проводили согласно ГОСТ 9.302-88. На поверхность контролируемого покрытия острием (твёрдость материала острия должна быть выше твёрдости покрытия) нанесли не менее трех параллельных рисок с расстоянием между ними от 2 до 3 мм и перпендикулярно к ним не менее трех параллельных рисок. Риски нанесли в одном направлении острием, установленным под углом 30°, глубиной до основного металла. Отслаивания покрытия между линиями и в сетке квадратов не наблюдалось. Все образцы показали хорошую адгезию, различий между качеством сцепления на образцах не выявлено.

Толщину покрытия оценивали методом капли. Образцы обезжирили этиловым спиртом, затем на поверхность покрытия нанесли каплю раствора (хлорид железа (III) с концентрацией 300 г/л, сульфат меди с концентрацией 100 г/л) и выдерживали в течение 30 секунд. Затем каплю насухо удалили фильтровальной бумагой. После на то же место нанесли следующую каплю и процедуру повторяли до появления розового пятна. Толщина покрытия в микрометрах вычисляется по следующей формуле:

$$H = H_k(n - 0,5),$$

где  $H_k$  – толщина покрытия, снимаемая одной каплей раствора за определенное время, мкм (для никелевого покрытия равно 0,69 мкм),  $n$  – количество капель, израсходованное на растворение покрытия.

Средняя толщина покрытия, осадившегося за 40 мин на деталь, составила 9 мкм. Различия толщин покрытий в присутствии КГ и без него не наблюдалось.

Пористость покрытия определяли методом погружения. Предварительно образцы обезжиривали этиловым спиртом, поверхность никеля активировали в растворе соляной кислоты, затем детали промыли дистиллированной водой и высушили. После детали погрузили в раствор 32 (гексацианоферрат калия – 3 г/л, хлорид натрия – 10 г/л) и выдержали в нём в течение 5 мин. На контролируемой поверхности подсчитали число синих точек, соответствующих числу пор. Оно составило в среднем 130 на 10 см<sup>2</sup> для образцов, полученных в рабочем растворе никелирования и 80 на см<sup>2</sup> в присутствии 10 масс.%. При меньшем содержании графита. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что добавление в электролит никелирования суспензии коллоидного графита снижает пористость покрытия в 1,5 раза.

Величины скоростей коррозии и защитный эффект представлены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние содержания КГ на скорость коррозии и защитный эффект

Содержание КГ, масс. %	Скорость коррозии, г/(м <sup>2</sup> ·ч)	Защитный эффект, %
0	0,16752	–
0,1	0,06299	67
1,0	0,06432	69
10,0	0,06499	68

Было установлено, что скорость коррозии на образцах с покрытием в 2,5 раза ниже, чем на образцах без покрытия и защитный эффект составляет 69 %. Если говорить о механизме вышеописанных явлений, то можно сделать предположение о том, что введение суспензии коллоидного графита влияет на кинетику роста кристаллических центров, т.е. полученное покрытие состоит из мелких плотноупакованных кристаллов, благодаря чему и скорость коррозии, и пористость покрытия значительно снижаются.

### *Литература*

1 Некоторые вопросы нанесения защитных никелевых покрытий / А.А. Рыбина, П.А. Чеботарев, А.Ю. Осетров, И.В. Зарапина // «Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии», посвященная памяти профессора, заслуженного деятеля науки и техники РФ В.И. Вигдоровича: материалы II-ой Международной конференции (27–29 октября 2021 года). – Тамбов, Изд-во ИП Чеснокова А.В., 2021. – С. 226-230 (364 с).

2 Никелевые покрытия с высокодисперсной фазой технического углерода // Р.Е. Фомина, Г.Г. Мингазова, С.В. Водопьянова и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, №21. – С. 306-308.

# ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ МАРГАНЦА(II) С ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Н.Б. Перевощикова, Э.Э. Российских,

*Удмуртский государственный университет, г. Ижевск, [pnbi@mail.ru](mailto:pnbi@mail.ru)*

Один из важнейших микроэлементов, так необходимых растениями для полноценного развития – марганец. Он участвует в процессах фотосинтеза, дыхания, ассимиляции азота, активации ферментов, минерального питания. От его недостатка страдают молодые листья, например, злаковые поражаются серой пятнистостью. Нарушение процесса фотосинтеза приводит к хлорозу тканей листьев с последующим их отмиранием [1-2].

Одни из способов внесения ионов марганца в почву – использование микро- и макроудобрения на основе комплексонов, способных повышать урожайность сельскохозяйственных культур и улучшать качество продукции на основных типах почв страны более интенсивно, чем традиционные формы микроудобрений [3-4].

Целью данной работы является исследование процессов комплексообразования в системе марганец(II) – ОЭДФ спектрофотометрическим методом, а также синтез комплексонов марганца(II) с ОЭДФ и его дальнейшее применение в качестве удобрения [5].

Изучение процессов комплексообразования ионов марганца(II) с ОЭДФ проводили при 10-кратном избытке комплексона во избежание протекания процессов гидролиза и окисления ионов металла. Исследования показали, что в изучаемой системе образуются следующие частицы: до  $\text{pH} \approx 6,0$  формируется кислый комплекс состава  $[\text{MnHL}]^-$ , который по мере роста  $\text{pH}$  до 8,5 переходит в средний комплекс  $[\text{MnL}]^{2-}$ . Логарифмы констант устойчивости координационных частиц равны:  $\lg\beta (\text{MnHL}^-) = 14,33 \pm 0,04$ ;  $\lg\beta (\text{MnL}^{2-}) = 6,80 \pm 0,01$ .

Для исследования влияния соединений на основе марганца на рост растений был синтезирован тетрагидрат бис(оксиэтилидендифосфоната) марганца(II) –  $\text{C}_4\text{H}_{22}\text{MnO}_{18}\text{P}_4$  по методике [6] в виде бело-розового порошка. Выход комплекса по данной методике составил ~ 65,07%. Молярная масса комплекса равна 526,96 г/моль, массовые доли компонентов: 10,27% (Mn); 53,37% (O); 23,16% (P); 8,60% (C); 4,60% (H).

Функционально-групповой состав синтезированного комплекса изучали методом ИК-спектроскопии (рис. 1). Колебательные спектры твердых препаратов регистрировались на ИК-Фурье спектрометре ФСМ-2201 (1 : 200 KBr, интервал волновых чисел 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ , разрешение по волновому числу – 4  $\text{cm}^{-1}$ , 40 циклов накопления) и обрабатывались в программе FSPEC 4.3.0.9.

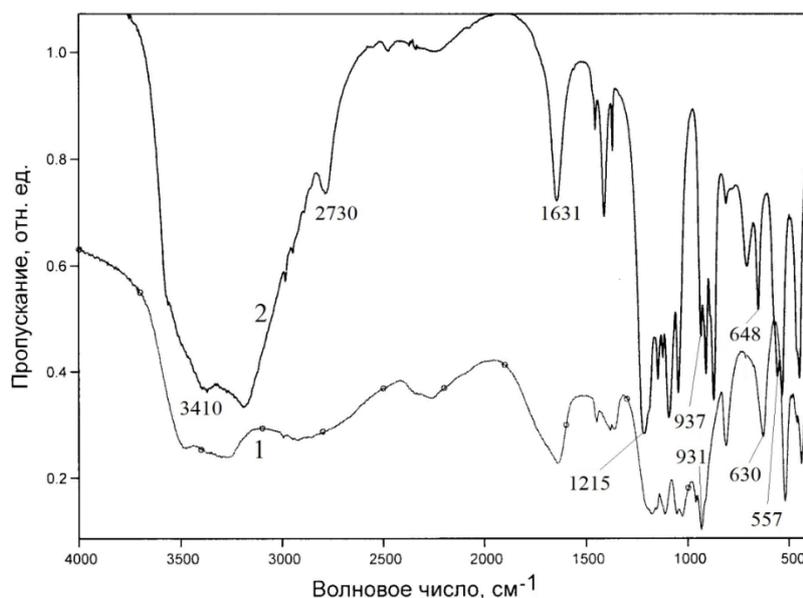


Рисунок 1 ИК-Фурье спектры поглощения ОЭДФ (1) и комплекса Mn – ОЭДФ (2)

Образование комплекса подтверждается появлением в спектре 2 сигнала при  $648\text{ см}^{-1}$ , условно относимого к колебаниям связи Mn-O ( $\nu_{\text{Mn-O}}$ ), при этом следует учитывать, что эмпирические отнесения сигналов M-O в низкочастотной области затруднены, т.к. в данном диапазоне лежат полосы колебаний лиганда, кристаллизационной воды и ряд других полос, в связи с чем о координации Mn(II) – ОЭДФ надежнее судить исходя из анализа полос среднечастотной области.

Полоса валентных колебаний протонированных групп P-OH свободного лиганда  $931\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{P-O(H)}}$ ) проявляется в спектре комплекса при  $937\text{ см}^{-1}$ , при этом оставаясь достаточно интенсивной; кроме того, отчетливо проявляется сигнал при  $2730\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{(P)-OH}}$ ). Интенсивная полоса  $1215\text{ см}^{-1}$ , относимая к валентным колебаниям локализованной P=O-группы, подтверждает координацию с ионами  $\text{Mn}^{2+}$  с ее сохранением. Сопоставление спектрального профиля полученного продукта (спектр 2 на рис. 1) с литературными данными [6] подтверждает образование структуры  $(\text{Mn}(\text{H}_3\text{L})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ .

Объектом дальнейших исследований стала «Пшеница для проращивания», посадку которой осуществляли в почвогрунт универсальный питательный (смесь торфов различной степени разложения, известняковые материалы, рыхлители, комплексное удобрение). Для полива использовали воду водопроводную, которую предварительно отстаивали 2 часа в открытом сосуде до комнатной температуры (контрольная группа), растворы сульфата марганца(II), комплекса марганца(II) с ЭДТА («Хелат марганца») и комплекса марганца(II) с ОЭДФ. Все использованные растворы содержали одинаковое количество ионов марганца ( $0,50\text{ г/дм}^3$ ). Полив проводился каждый день из расчета  $200\text{ см}^3$  растворов на  $800\text{ см}^2$  посевных площадей. Через 25 дней растения извлекли из почвы, корни промыли и просушили фильтровальной бумагой. В результате исследований выявлено, что на длину и массу корней и стеблей внесение сульфата марганца(II) влияет незначительно, при добавлении комплекса марганца(II) с ОЭДФ заметен небольшой рост показателей, а внесение

удобрения «Хелат марганца» способствует значительному росту стеблей и корня. Таким образом, наиболее эффективным в качестве удобрения оказался хелат Mn(II)-ЭДТА.

### *Литература*

1. Петров Б. А., Минеральное питание растений / Б. А. Петров, Н. Ф. Селиверстов // Справочное пособие для студентов и огородников – Екатеринбург, 1998. С – 79.

2. Минеев, В. Г. Агрохимия. Учебник / В. Г. Минеев, В. Г. Сычев, Г. П. Гамзиков и др // под ред. В. Г. Минеева. – М.: Изд-во ВНИИА им. Д. Н. Прянишникова, 2017. – С. 854.

3. Груздева, Е. В. Технология применения комплексонов в жидких удобрениях и их роль в воде и почве / Е. В. Груздева, В. В. Архипова, А. В. Бучинская, А. С. Кульчинская // Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск, Украина.

4. Мартыненко, Л. И. О влиянии комплексонов на биосферу / Л. И. Мартыненко, Н. П. Кузьмина // Химия комплексонов и их применение. – Калинин, 1986. – С. 3-28.

5. Горичев, И. Г. Сравнительная оценка эффективности действия водных растворов ЭДТА и ОЭДФ при растворении магнетита. / И. Г. Горичев, И. В. Артамонова, Э. Е. Нифантьев, Е. О. Забенькина, В. В. Курилкин, Н. А. Кишкина // Журн. неорг. химии. 2009. – Т. 54 – №5. – С. 869-880.

6. Золотарева, Н. В. Получение водорастворимых хелатов железа и марганца на основе оксиэтилидендифосфоновой кислоты / Н. В. Золотарева, В. В. Семенов, Б. И. Петров // Журнал общей химии, 2013. – Т. 83. – № 11. – С. 1781-1787.

# СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОНАТА Cu(II) С ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Н.Б. Перевощикова, Г.Д. Рябчиков

Удмуртский государственный университет, г. Ижевск, [pnbi@mail.ru](mailto:pnbi@mail.ru)

Медь является ценным металлом как в качестве простого вещества, так и в составе различных соединений, в частности комплексонатов. Нерастворимые координационные соединения меди применяют в качестве микроудобрений, а их растворы способны повышать качество покрытия в процессе гальванического меднения.

Целью данной работы является синтез комплексонатов меди с ОЭДФ из различного сырья, которые в дальнейшем можно использовать для получения электролитов меднения.

Синтез проводили без применения неводных растворителей и нагрева реактора. Данным условиям получения комплекса из раствора соли Cu(II) соответствует методика [1]. Выход соединения составил 91,7%.

Функционально-групповой состав синтезированного комплекса подтвержден методом ИК-спектроскопии (рис. 1, табл. 1): о протекании комплексообразования свидетельствует наличие в спектре  $Cu_2L$  полосы  $572\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{M-O}$ ), а также смещение характерной для колебаний фосфатных групп полосы  $1210\text{ см}^{-1}$  (ОЭДФ) в низкочастотную область  $1164\text{ см}^{-1}$ . Также в спектре комплекса отсутствуют полосы колебаний подвижных протонов ОЭДФ  $\sim 2750\text{ см}^{-1}$ . Наиболее вероятный состав полученного комплексоната  $C_2H_4O_7P_2Cu_2$ .

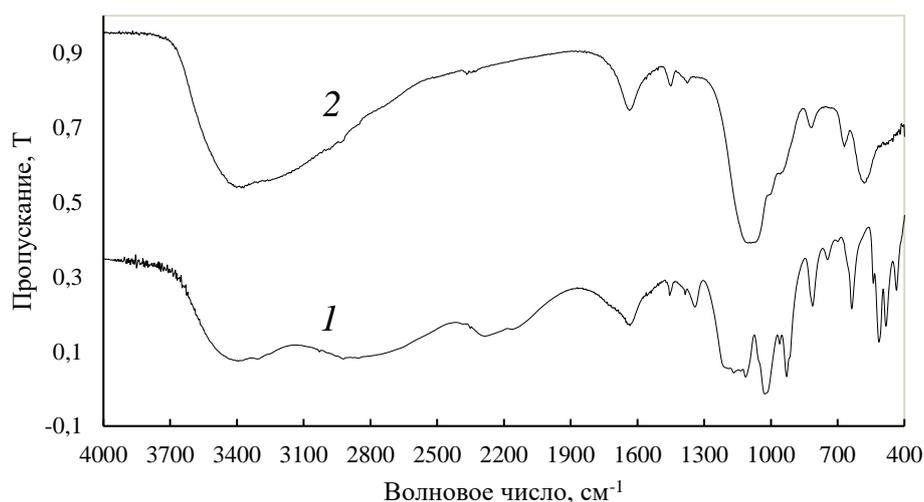


Рис. 1 Колебательный спектр твердых фаз: ОЭДФ (1),  $Cu_2L$  (2) (KBr, 1:200)

**Таблица 1** Основные полосы поглощения ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах лиганда и исследуемого комплексоната

Основные полосы	Экспериментальные данные		Литературные данные [2-3]	
	ОЭДФ	Cu <sub>2</sub> L	ОЭДФ	Cu <sub>2</sub> L
$\delta_{\text{P-O-H}}$	511	–	520	–
$\nu_{\text{M-O}}$	–	572	–	590
$\nu_{\text{C-P}}^{\text{s}}$	637	670	640-620	672
$\nu_{\text{P-O(H)}}^{\text{s}}$	930	–	933-929 1028-1011	940
$\nu_{\text{P=O}}$	1210	1164	1170	1160

Следующий этап заключался в применении исследуемой методики для получения комплексоната из гидроксида меди(II) выделенного из модельного отработанного электролита меднения загрязненного ионами цинка(II). На первом этапе раствор веществ обрабатывался избытком раствора щелочи. Медь осаждается в виде гидроксида, а цинк остается в растворе в форме гидроксокомплекса. В дальнейшем к полученному осадку и раствору добавлялось такое количество серной кислоты, чтобы воссоздать условия методики [1].

Комплекс цинка не осаждался в данных условиях. Комплекс меди получен с выходом 98%.

Полученный комплекс меди предлагается возвращать в состав электролитов меднения, предварительно растворяя комплексонат в серной кислоте.

### *Литература*

1 Грецкий, О. В. Разработка методик синтеза хелатных комплексов переходных металлов с органическими поликарбоновыми кислотами / О. В. Грецкий, Е. М. Красникова // Тенденции развития науки и образования. – 2019. – № 51. – С. 8-12.

2 Перевощикова, Н. Б. Координационные соединения ионов Cu(II) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой / Н. Б. Перевощикова, Д. С. Феофилова // Химия-XXI век: тез. Док. Всероссийской конференции по фундаментальной и прикладной химии. – Ижевск.:Изд-во Удмуртс. Ун-та, 2022. – С. 139-141.

3 Wu, D. On the reaction mechanism of a hydroxyethylidenediphosphonic acid-based electrolyte for electrochemical mechanical polishing of copper / D. Wu, R. Kang, J. Guo, Z. Liu, C. Wan, Z. Jin // ElectrochemistryCommunications. – 2019. – Vol. 103. – P. 48-54.

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА В ВИЗУАЛЬНЫХ ТЕСТ-МЕТОДАХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (III) В ВОДНЫХ СРЕДАХ

А.А. Полуэктова, Е.В. Батуева, А.С. Новокшонова

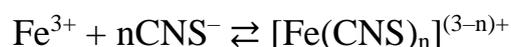
*Удмуртский государственный университет  
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1*

В современном мире экологическая оценка качества водных ресурсов является одной из первостепенных задач, поскольку вода имеет жизненно важное значение для всех живых организмов. Среди различных показателей качества воды особое внимание уделяется содержанию железа. В зависимости от поставленных задач и требований к точности анализа применяются различные методы, среди которых выделяются тест-методы анализа с использованием сорбентов.

Актуальными остаются поиск новых сорбентов и новых подходов к определению веществ после их сорбционного выделения, в том числе в фазе сорбента, и разработка экспрессных и простых методов определения. Среди сорбентов, применяемых для сорбционного концентрирования веществ органической и неорганической природы, важное место занимают пенополиуретаны (ППУ). Наличие системы ячеек-пор обеспечивает доступ сорбируемых веществ внутрь сорбента. Их особенностями являются высокая эффективность сорбционного концентрирования, универсальность, химическая и механическая прочность, относительная дешевизна и доступность. Отсутствие собственной окраски позволяет нам использовать ППУ для визуальных тест-методов [1-3].

Целью данной работы является определение содержания ионов железа(III) в водных средах с помощью роданид ионов на пенополиуретанах тест-методами.

Для определения ионов железа(III) использовали реакцию образования комплекса кроваво-красного цвета с роданид ионами:



Содержание железа в растворе определяли фотометрическим методом. Для построения градуировочного графика и тест-шкалы использовали растворы железа(III), приготовленные из ГСО 8213-2002, 10 мг/см<sup>3</sup>.

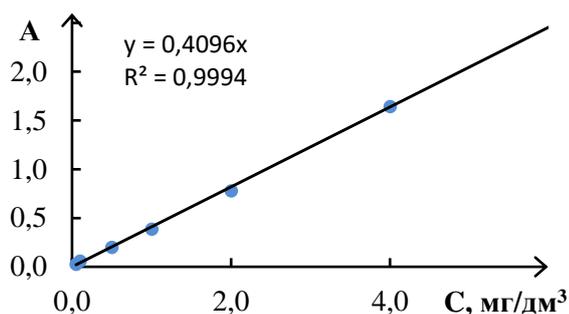


Рис. 1 Градуировочный график зависимости концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  от оптической плотности:  $\lambda = 480 \text{ нм}$ ,  $l = 30 \text{ мм}$

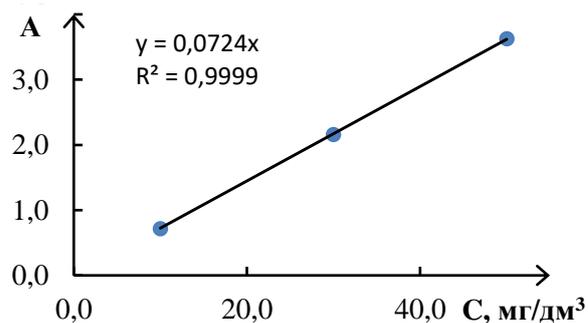


Рис. 2 Градуировочный график зависимости концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  от оптической плотности:  $\lambda = 480 \text{ нм}$ ,  $l = 5 \text{ мм}$

Высокая эффективность сорбционного концентрирования, достигаемая интенсивная окраска сорбента положены в основу визуального тест-определения железа(III). Для получения окрашенного соединения в фазе сорбента использовали 2 методики. Тест-шкалу, для визуального определения, построили для следующих концентраций железа(III): 0,05; 0,1; 0,5; 1; 5; 10; 50; 100  $\text{мг/дм}^3$ .

Первая методика основана на сорбции ППУ окрашенных соединений, образованных в анализируемом растворе в результате взаимодействия между роданид ионами и ионами железа(III). В данной методике была использована «холостая проба» для удаления следов железа из раствора KCNS. Была получена шкала, представленная в таблице 1.

Таблица 1 Тест-шкала 1 для определения содержания железа(III)

$C_{\text{Fe}^{3+}}$ $\text{мг/дм}^3$	0	0,05	0,1	0,5	1	5	10	50	100
Окраска									
Код цвета		#CEB3B9	#D9B3BA	#C37A84	#972D3E	#670015	#440007	#2D0C15	#1F060C

Вторая методика основана на том, что окрашенное соединение образуется непосредственно в фазе сорбента за счет протекания реакций комплексообразования между определяемым компонентом, находящимся в растворе, и аналитическим реагентом, иммобилизованным на ППУ [1]. В данной методике используется физическая иммобилизация роданида калия на ППУ. В результате нее происходит частичное вымывание при контакте с раствором железа, из-за слабой фиксации роданида на ППУ, это является недостатком физической иммобилизации. Была получена следующая шкала:

Таблица 2 Тест-шкала 2 для определения содержания железа(III)

$C_{Fe^{3+}}$ мг/дм <sup>3</sup>	0	0,05	0,1	0,5	1	5	10	50	100
Окраска									
Код цвета		#FCEEEE	#FCEEEE	#E3CED2	#CCACB6	#C45D72	#993748	#5A000A	#40040B

В ходе сравнения двух методик выяснили, что шкала по первой методике является более наглядной, по ней можно определять концентрацию железа(III) в растворе, начиная с концентрации 0,05 мг/дм<sup>3</sup> (ПДК = 0,3 мг/дм<sup>3</sup>).

Таким образом, сравнили 2 методики визуального определения содержания железа(III), выяснили, что методика 1 является более подходящей, т.к ПДК входит в предел обнаружения по этой шкале.

### *Литература*

1 Мирзаева Х.А. Новый твердофазный реагент на основе пенополиуретана для сорбционно-спектрофотометрических и тест-методов определения кадмия и свинца/ Х.А. Мирзаева, М.А. Бабуев, Д.С. Закавова // Извест. Вузов. Северо-Кавказский р-н. Естественные науки. – 2013. – №3. – С. 39-43.

2 Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Пенополиуретаны в химическом анализе; сорбция различных веществ и ее аналитическое применение // Успехи химии. 2002. Т. 71, № 2. С. 180–197.

3 Дмитриенко С.Г. Пенополиуретаны в химическом анализе: Сорбция различных веществ и ее аналитическое применение: дис. канд. хим. наук: 06.07.01/ Дмитриенко Станислава Григорьевна. – М., 2001. – 390 с.

# НОВЫЙ РЕАГЕНТ НА ОСНОВЕ 2-АМИНО-4-АРОИЛ-6-ГАЛОГЕНПИРИДИН-3,5-ДИКАРБОНИТРИЛА ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ РТУТИ (II)

Е.Н. Рамская, А.Ю. Алексеева, И.Н. Бардасов

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова»,  
г. Чебоксары, e-mail: [ramskaya.katya@mail.ru](mailto:ramskaya.katya@mail.ru)

В настоящее время загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами, в частности ртутью, является серьезной проблемой для общества и окружающей среды [1]. Воздействие соединений ртути на человека вызывает многочисленные последствия, такие как проблемы с памятью и концентрацией внимания, повреждение центральной нервной системы, нарушение репродуктивной системы как у мужчин, так и у женщин, снижение иммунитета, а также мышечную слабость и повреждение почек [2].

Для обнаружения и количественного определения ионов ртути (II) мы предлагаем аналитический реагент, синтезированный в соответствии со схемой (рис. 1).

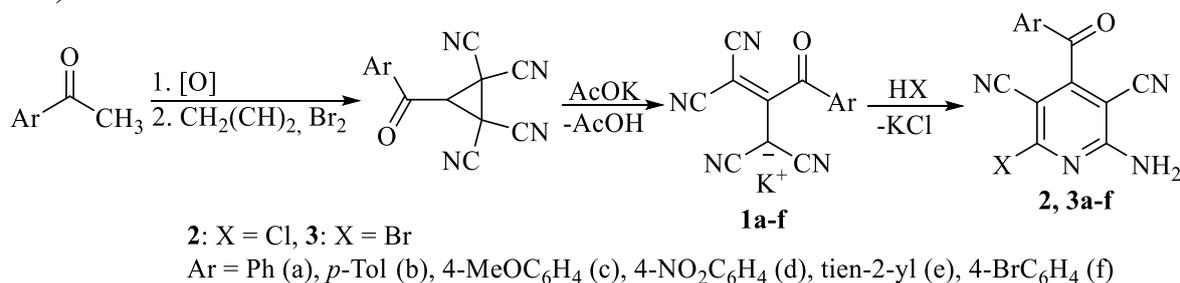


Рисунок 1 Синтез соединений **2,3a-f**

Предварительные испытания показали, что хлорпиридины **2a-f** практически не флуоресцируют, в отличие от бромпиридинов **3a-f**. Наличие ионов ртути(II) в растворах соединений **3a-f** вызывало тушение флуоресценции. Наибольшее изменение интенсивности показало соединение **3b** (рис. 2), которое также продемонстрировало высокую селективность к ионам ртути (II) в присутствии ионов других металлов и было исследованного подробнее.

В ходе работы обнаружили, что равновесие между **3b** и ионами ртути наступает в течение некоторого времени (рис. 2), поэтому все образцы от момента добавления ионов ртути (II) выдерживались 1 час.

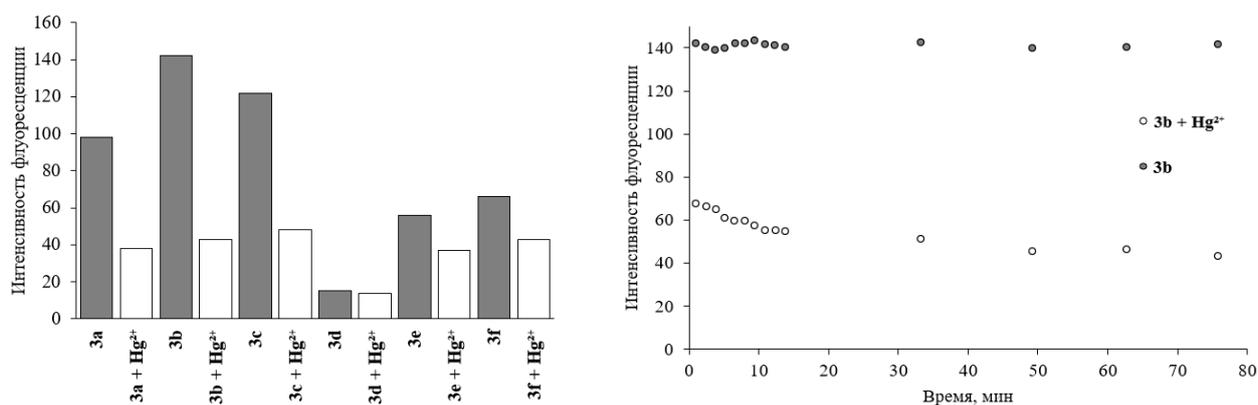


Рисунок 2 Интенсивность флуоресценции соединений **3** в присутствии и отсутствие ионов ртути (II) (слева) и интенсивность флуоресценции **3b** в присутствии и отсутствие ионов ртути (II) в зависимости от времени (справа)

Изучение влияния pH показало, что наибольшее изменение интенсивности флуоресценции происходит при pH 6.0 (рис. 3). Флуориметрическое титрование показало, что при добавлении ионов ртути (II) интенсивность флуоресценции раствора соединения **3b** линейно снижается вплоть до двойного мольного избытка (рис. 3).

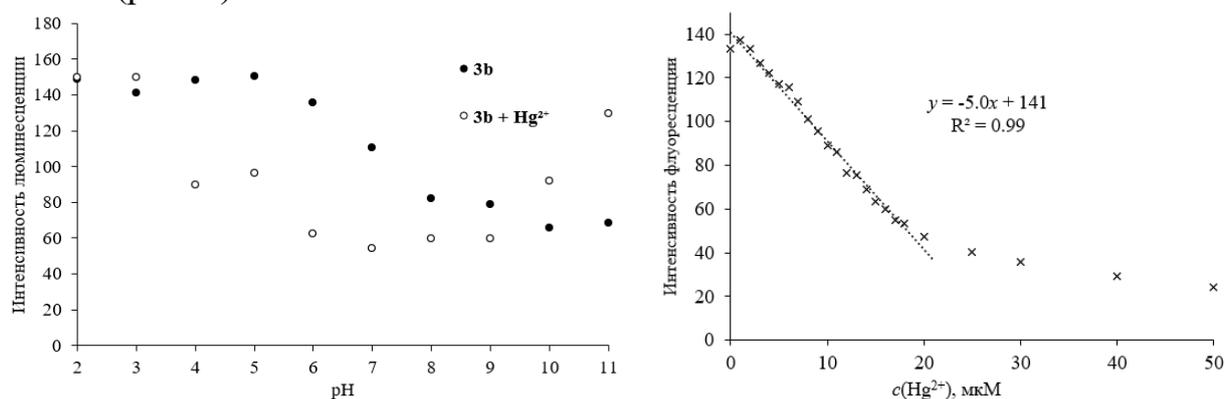


Рисунок 3. Интенсивность флуоресценции **3b** в присутствии и отсутствие ионов ртути (II) в зависимости от pH (слева) и интенсивность флуоресценции **3b** при добавлении раствора ионов ртути (II) от 0 до 50 мкМ (справа)

Для определения стехиометрии реакции был применён метод изомолярных серий, однако результаты оказались неоднозначными. Кроме того, в ходе эксперимента и титрования было замечено незначительное помутнение раствора. Это привело к предположению, что образование малорастворимого соединения **3b** с ионами ртути (II) может быть причиной тушения флуоресценции. Для подтверждения этого был проведен дополнительный эксперимент с использованием различных объемных соотношений буферного раствора pH 6.0 и ДМСО. Результаты показали, что при увеличении доли ДМСО интенсивность флуоресценции возрастала и почти достигала уровня интенсивности холостого раствора при объемной доле ДМСО 10%.

Наши эксперименты показали низкий предел определения  $4,0 \cdot 10^{-6}$  М. Также были определены константа тушения по методу Штерна-Фольмера и константа связывания по Бенеси-Хильдебранда, которые составили  $5,14 \cdot 10^4$  М<sup>-1</sup> и  $9,47 \cdot 10^4$  М<sup>-1</sup> соответственно.

Таким образом, нами был исследован новый аналитический реагент на основе 2-амино-4-ароил-6-галогенпиридин-3,5-дикарбонитрила, селективно взаимодействующий с ионами ртути (II) и способный определять ее в микромолярных количествах. Оптимальным значением для проведения исследований является рН 6,0. При проведении анализа растворы после добавления ионов ртути (II) следует выдерживать около часа, чтобы наступило равновесие.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-01226, <https://rscf.ru/project/23-73-01226/>.

### *Литература*

1 Georgin, J. Current status of advancement in remediation technologies for the toxic metal mercury in the environment: A critical review [Текст] / J. Georgin, D.S.P. Franco, Y. Dehmani, P. Nguyen-Tri, N. El Messaoudi // Science of The Total Environment. – 2024. – Vol. 947 – P. 174501.

2 Wu, Y.S. The Toxicity of Mercury and Its Chemical Compounds: Molecular Mechanisms and Environmental and Human Health Implications: A Comprehensive Review [Текст] / Y.S. Wu, A.I. Osman, M. Hosny, A.M. Elgarahy, A.S. Eltaweil, D.W. Rooney, Z. Chen, N.S. Rahim, M. Sekar, S.C.B. Gopinath, N.N.I. Mat Rani, K. Batumalaie, P.S. Yap // ACS Omega. – 2024. – Vol. 9, – № 5. – P. 5100-5126.

# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КРС ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРАХЛОРИДА ВАНАДИЯ С ЖИДКИМ ХЛОРОМ

А.Б. Салюлев, Э.Г. Вовкотруб

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,  
г. Екатеринбург; [salyulev@mail.ru](mailto:salyulev@mail.ru)*

В современных условиях всё чаще применяются процессы и реакции, протекающие в агрессивной среде при повышенных температурах и давлениях. Существенную помощь при исследовании взаимодействия различных веществ в указанных условиях может оказать метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), поскольку он позволяет исследовать *in situ* в широком диапазоне колебательных частот реакционноспособные (малоустойчивые) образцы, помещенные в запаянные кварцевые ампулы, при высоких (вплоть до 100–200 атм) давлениях газов и паров [1]. Этот метод был использован нами для выявления образования пентахлорида ванадия – крайне неустойчивого вещества, при взаимодействии  $VCl_4$  с жидким хлором, в условиях, существенно отличающихся от стандартных.

Следует отметить, что высший хлорид ванадия ( $VCl_5$ ) был синтезирован только недавно, в 2013 году, при взаимодействии  $VF_5$  с  $BCl_3$  при  $-78^\circ C$  [2]. При обычных условиях он не стабилен, разлагаясь по реакции:



Заданные количества  $VCl_4$ , полученного взаимодействием высокочистого металла с хлором, перегоняли в кварцевые ампулы, в которых затем конденсировали  $Cl_2$ , охлаждая ампулы жидким азотом. Ампулы вакуумировали, а потом запаивали. Спектры КРС растворов  $VCl_4$  в жидком хлоре при комнатной температуре регистрировали через стенки запаянных реакционных кварцевых ампул в макрокамере спектрометра “Microprobe MOLE”, Франция ( $Ar^+$ -лазер с  $\lambda = 514,5$  нм мощностью 100–600 мВт, напряжение на ФЭУ 1,3 кВ, чувствительность усилителя  $2 \times 10^{-9} A$ , скорость сканирования 50–100  $cm^{-1}/min$ , оптическая схема рассеяния под углом  $90^\circ$ ) [1].

В спектрах КРС разбавленного (2 мол. %) раствора  $VCl_4$  в жидком  $Cl_2$  (рис. 1) при комнатной температуре нами зафиксированы полосы исходных компонентов раствора, отвечающие колебаниям  $\nu_1(A_1) - 385$ ,  $\nu_2(E) - 111$ ,  $\nu_3(F_2) - 488$ ,  $\nu_4(F_2) - 128$   $cm^{-1}$  тетраэдрических молекул  $VCl_4$  и жидкого хлора ( $\sim 546$   $cm^{-1}$ ) (рис. 2). Кроме них обнаружено появление двух новых полос: сильной при 370 и более слабой при 278  $cm^{-1}$ . Эти полосы нельзя объяснить наличием примесей или проявлением изотопного расщепления ( $^{35}Cl$ ,  $^{37}Cl$ ) полосы  $\nu_1$   $VCl_4$ . Для сравнения, в спектре КРС приготовленного нами раствора  $TiCl_4$  в жидком хлоре (рис. 3) зафиксированы лишь полосы  $\nu_1(A_1) - 386$ ,  $\nu_2(E) - 124$ ,  $\nu_3(F_2) - 498$ ,  $\nu_4(F_2) - 138$   $cm^{-1}$  молекул  $TiCl_4$  ( $T_d$ ) и  $Cl_2$  при  $\sim 546$   $cm^{-1}$  и нет каких-либо других. Аналогичную картину наблюдали для растворов в жидком хлоре  $SnCl_4$  и  $GeCl_4$ .

Частоты (и соотношение интенсивностей) полос при 370 и 278  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 1) удовлетворительно согласуются с предсказанными частотами валентных колебаний  $\nu_1(A_1') = 350$  и  $380 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2(A_1') = 270$  и  $300 \text{ cm}^{-1}$  молекул  $\text{VCl}_5$  ( $D_{3h}$ ) в работах [3] и [4], соответственно.

Таким образом, наши спектроскопические данные указывают на появление в исследуемых растворах в небольших количествах пентахлорида ванадия – как результат специфического взаимодействия  $\text{VCl}_4$  с жидким хлором. В таком случае в соответствии с константой равновесия относительная интенсивность полос продуктов реакции (1) должна зависеть от соотношения концентраций исходных компонентов растворов. Такая зависимость, действительно существует, как это можно видеть, например, при сопоставлении спектров КРС на рис. 4 и 1: при повышении содержания  $\text{VCl}_4$  в растворах  $\text{VCl}_4 - \text{Cl}_2$  (и при соответствующем понижении концентрации хлора) относительная интенсивность новых полос при 370 и 278  $\text{cm}^{-1}$  постепенно уменьшается вплоть до полного исчезновения этих полос при отсутствии хлора в растворах.

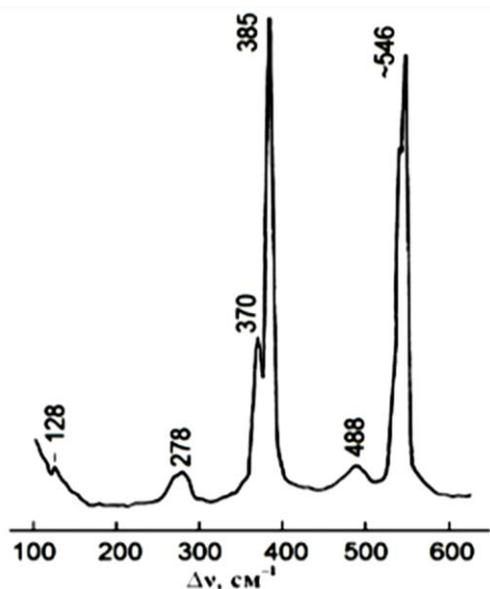


Рис. 1. Спектры КРС раствора  $\text{VCl}_4$  (2 мол. %) в жидком хлоре

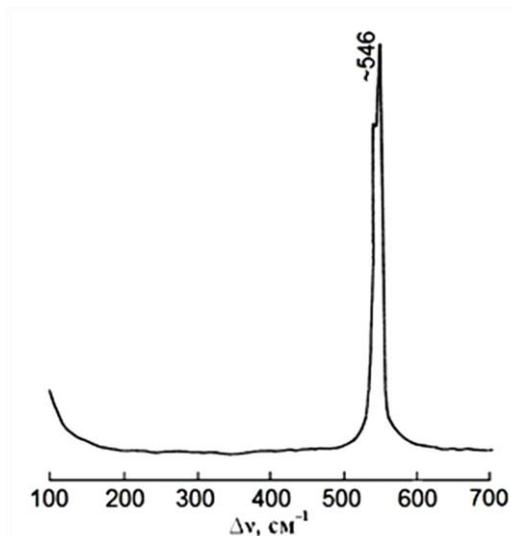


Рис. 2. Спектр КРС жидкого хлора

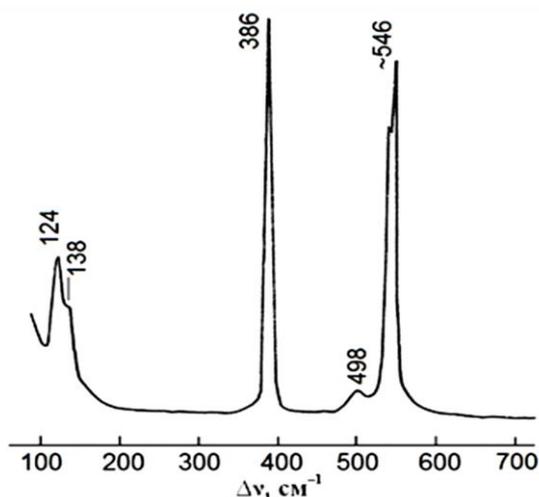


Рис. 3. Спектры КРС раствора  $\text{TiCl}_4$  (3 мол. %) в жидком хлоре

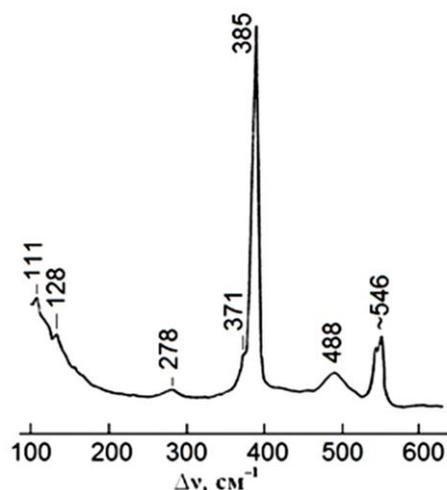


Рис. 4. Спектр КРС раствора  $\text{VCl}_4$  (8 мол. %) в жидком хлоре

### *Литература*

- 1 Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г. // Проблемы спектроскопии и спектрометрии/ Межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: УГТУ-УПИ. 2010. Вып. 26. С. 201-208.
- 2 Tamadon F., Seppelt K. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. P. 767-769.
- 3 Алешонкова Ю.А., Плотникова А.Д. // Труды Ивановского химико-технол. ин-та. Иваново. 1976. Вып. 20. С. 94-98.
- 4 Алешонкова Ю.А., Бобкова В.А. Расчет молекулярных параметров пентахлоридов элементов V группы // 1985. 10 с. Деп. № 426ХП-Д85 в ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы.

# ПОЛУЧЕНИЕ ГЕКСАХЛОРООСМАТОВ(IV) ПРИ ХЛОРИРОВАНИИ ОСМИЯ В ПРИСУТСТВИЕ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.Б. Салюлев, Э.Г. Вовкотруб

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,  
г. Екатеринбург; [salyulev@mail.ru](mailto:salyulev@mail.ru)*

Для совершенствования технологии извлечения платиновых металлов из первичного и вторичного сырья необходимо расширение сведений о свойствах и условиях образования их галогенокомплексных соединений [1]. Их широкое применение диктует необходимость разрабатывать новые и совершенствовать существующие методы синтеза и анализа.

Нами с привлечением прямого структурочувствительного метода – микроспектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) исследовано образование гексахлороосматов(IV) щелочных и некоторых щелочноземельных металлов в безводных условиях – при высокотемпературном хлорировании осмия.

Спектроскопия КРС широко применяется в самых различных областях науки, техники и технологического контроля в основном как быстрый и информативный метод для идентификации материалов, изучения фазового состава и морфологии образцов. Этот современный аналитический метод был применен в настоящем исследовании для выявления образования при различных условиях известных и новых хлорокомплексов осмия(IV) и регистрации их спектроскопических характеристик.

Известно, что при высоких температурах  $\text{OsCl}_4$  и его комплексные соединения диссоциируют с отщеплением  $\text{Cl}_2$  [1], поэтому хлорирование порошкообразного осмия (чистотой 99,9 %) проводили в запаянных кварцевых ампулах под давлением газообразного хлора 8–10 атм. Процесс продолжался 6–8 часов в среде расплавленных  $\text{CsCl}$ ,  $\text{RbCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$  или  $\text{SrCl}_2$  при температурах, превышающих на (20–30)°С их точки плавления. При этом отделение ампул с солями и осмием находилось в электропечи, а жидкий хлор в другом отделении – при (25–35)°С. Затем расплавы охлаждали, сохраняя над ними повышенное давление  $\text{Cl}_2$ , а полученные солевые плавы по 10–12 часов обрабатывали газообразным  $\text{Cl}_2$  ( $P = 8\text{--}10$  атм) при более низкой температуре (~300 °С).

Образцы солевых плавов, имеющих красную или темно вишнёвую окраску, исследовали непосредственно через стенки запаянных реакционных ампул с жидким хлором или специальных стеклянных микрокувет под микроскопом марки “Leica DMLM” спектрометра “Renishaw U1000”, Великобритания, оборудованного notch-фильтром и CCD камерой (ионизированные Ar и He-Ne лазеры с  $\lambda=514,5$  и 633 нм, соответственно, мощностью до 25 и 17 мВт, объективы микроскопа  $\times 20$ ,  $\times 50$ ). Спектры имели более высокую интенсивность

при использовании красной ( $\lambda = 633$  нм) линии лазера. Более подробно методика проведения спектроскопических исследований была описана ранее [2, 3].

В спектрах КРС полученных плавов зафиксированы интенсивные характеристические полосы  $\nu_1(A_{1g})$  и  $\nu_5(F_{2g})$  октаэдрической группировки  $[\text{OsCl}_6]^{2-}$  гексахлороосматов(IV) с частотами 340–353 и 174–179  $\text{см}^{-1}$ , соответственно. Полоса  $\nu_2(E_g)$ , в отличие, например, от гексахлороплатинатов и –палладатов(IV), имеет очень низкую интенсивность и в спектрах практически не проявляется.

Спектры КРС хорошо известных соединений  $\text{Cs}_2[\text{OsCl}_6]$ ,  $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$  и неизученного  $\text{Li}_2[\text{OsCl}_6]$ , в качестве примера, показаны на рис. 1 и 2.

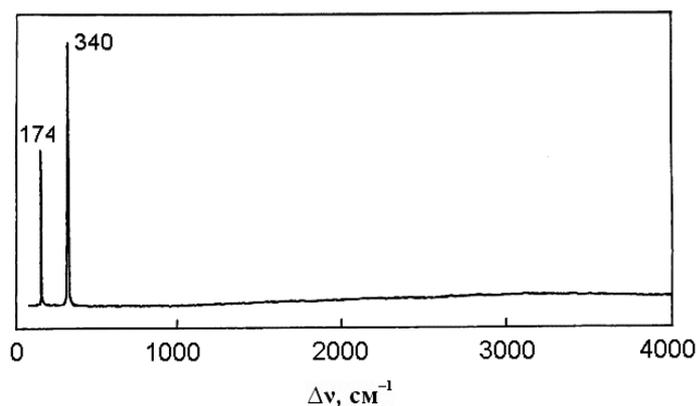


Рис. 1 Спектр КРС хлорокомплекса  $\text{Cs}_2[\text{OsCl}_6]$

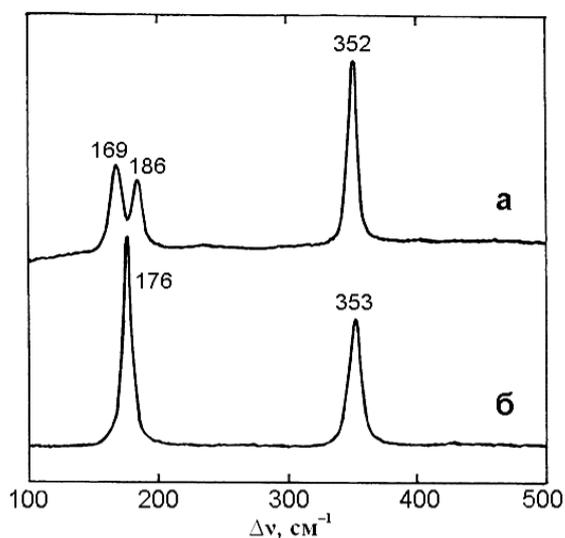


Рис. 2 Спектры КРС хлорокомплексов  $\text{Li}_2[\text{OsCl}_6]$  (а) и  $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$  (б)

У соединения  $\text{Li}_2[\text{OsCl}_6]$  полоса  $\nu_5$  группировки  $[\text{OsCl}_6]^{2-}$  расщеплена.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что при хлорировании металлического осмия при повышенных температурах и давлениях хлора могут образовываться гексахлороосматы(IV) щелочных (Cs, Rb, K, Na, Li) и щелочноземельных (Ba, Sr) металлов. Соединения  $\text{Li}_2[\text{OsCl}_6]$  и  $\text{Sr}[\text{OsCl}_6]$  являются новыми. Определены (для большей части соединений впервые) и систематизированы их колебательные частоты.

В заключение хотелось бы отметить, что быстрое развитие технической и методической базы колебательной спектроскопии должно привести

к дальнейшему повышению роли и эффективности этого метода в решении различных научных задач.

### *Литература*

1 Буслаева Т.М., Умрейко Д.С., Новицкий Г.Г., Сеницын Н.М., Ковриков А.Б. Химия и спектроскопия галогенидов платиновых металлов. – Мн.: Университетское, 1990. – 279 с.

2 Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г. // Проблемы спектроскопии и спектрометрии/ Вуз.-Акад. сборник науч. тр. Екатеринбург: УрФУ. 2014. – Вып. 33. – С. 99–105.

3 Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г. // Проблемы спектроскопии и спектрометрии / Вуз.-Акад. сборник науч. тр. Екатеринбург: УрФУ. 2018. – Вып. 39. С. 48-54.

## РАЗВИТИЕ ХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ В ИЖГТУ

Семакина Н.В., Плетнев М.А.

*Ижевский государственный технический университет имени  
М.Т. Калашникова, 426069, г. Ижевск  
e-mail: [nadezhda\\_sமாகina@mail.ru](mailto:nadezhda_sமாகina@mail.ru)*

Новая концепция химического образования в России [1] нацелена на повышение качества преподавания химии на всех уровнях образования и подготовку специалистов в химической и смежных областях, востребованных на рынке труда и способных работать на перспективу.

В настоящем докладе представлены результаты работы по развитию инженерного химического образования в ФГБОУ ВО «Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова» на базе кафедры «Химия и химическая технология» [2, 3]. В настоящее время подготовка специалистов осуществляется по следующим образовательным программам:

- магистерская программа «Нанотехнологии в электрохимическом производстве» [4];
- программа специалитета 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»;
- программа бакалавриата 04.03.01 «Химия» (очно-заочная форма обучения);
- программа повышения квалификации «Основы физической и коллоидной химии».

Обучение в рамках образовательных программ ориентировано на удовлетворение потребностей в высококвалифицированных кадрах рынка труда Удмуртской Республики, Приволжского федерального округа и Российской Федерации в целом.

Работа проводится совместно с Центром компетенции по технологиям новых и мобильных источников энергии при ИПХФ РАН, Удмуртским федеральным исследовательским центром УрО РАН, АО «Элеконд», АО «Сарапульский радиозавод», АО «Ижевский радиозавод», АО «Ижевский электромеханический завод «Купол».

### *Литература*

1 Российский союз ректоров URL:<https://rsr-online.ru/news/2024/2/26/viktorsadovnichij-rasskazal-o-koncepcii-razvitiya-himicheskogo-obrazovaniya/>

2 Семакина Н.В., Грахов В.П., Кодолов В.И., Щенятский А.В., Соболев В.Вал., Пигалев С.А. Новое направление подготовки «Химическая технология» / XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 2019, Санкт-Петербург, 4, 437.

3 Семакина Н.В. Стратегия развития химического образования в ИЖГТУ имени М. Т. Калашникова / Химия – XXI век: сборник научных трудов Региональной конференции по фундаментальной и прикладной химии (Ижевск,

9-11 декабря 2019 г.), электронное научное издание / отв. за выпуск И.С. Черепанов; Удмуртский государственный университет. – Ижевск, 2019. – С. 154-156.

4 Семакина Н.В. Образовательная программа «Нанотехнологии в электрохимическом производстве» / XI Ежегодная Конференция Нанотехнологического общества России. Сборник тезисов XI ежегодной конференции Нанотехнологического общества России. 2020. – С. 157-159.

# ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ БИЦИКЛОПИРОНА В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ И СМЫВАХ С КОЖНЫХ ПОКРОВОВ РАБОТАЮЩИХ

Н.А.Степанова

*ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана»  
Роспотребнадзора  
1410014, Мытищи, Московская область, Россия, [stepanova.na@fncg.ru](mailto:stepanova.na@fncg.ru)*

В настоящее время практика сельского хозяйства показывает, что сорняки продолжают развиваться и приспосабливаться к наиболее эффективным программам защиты, используемым сегодня. Поэтому возникла необходимость разработки новых препаратов, способных помочь сельхозпроизводителям более эффективно бороться с сорной растительностью на посевах.

В России представлен новый гербицид на основе инновационного химического компонента бициклопирона (4-гидрокси-3-{2-[(2-метоксиэтокси)метил]-6 (трифторметил)-3-пиридилкарбонил} бицикло [3.2.1] окт-3-ен-2-он), класса трикетонов, являющегося ингибитором 4-гидроксифенилпируватдиоксигеназы (HPPD). Препарат на его основе относится к высокоэффективному гербициду довсходового применения, подавляющему развитие сорных трав еще до начала их роста, предназначенному для зерновых культур, в частности кукурузы.

Однако, все преимущества данного гербицида не исключают негативное воздействие на объекты окружающей среды, в том числе при нарушении регламентов их производства и использования при проведении сельскохозяйственных работ.

В связи с этим, была проведена исследовательская работа по разработке метода определения действующего вещества в воздушной среде и смывах с кожных покровов операторов. Важность контроля уровня бициклопирона на коже обусловлено тем, что основным путем поступления ксенобиотиков в организм работающих является кожная экспозиция [1].

Этапы разработки метода измерения концентраций бициклопирона в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе включали обоснование условий отбора проб, пробоподготовку образцов и последующий анализ методом ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием, что обеспечило идентификацию вещества без применения подтверждающих исследований на пределе определения, требуемом установленными нормами.

Предварительная оценка агрегатного состояния бициклопирона в воздушной среде выполнена с использованием расчетных методов [2], основанных на показателе давления насыщенных паров вещества ( $5 \cdot 10^{-6}$  Па, 25°C) и молекулярной массе (399,4). Полученная расчетная величина естественной летучести бициклопирона ( $0,9 \cdot 10^{-6}$  мг/м<sup>3</sup>) позволила сделать заключение с учетом гигиенических нормативов (рекомендуемый ОБУВ в воздухе рабочей зоны 1,0 мг/м<sup>3</sup>, в атмосферном воздухе – 0,001 мг/м<sup>3</sup>)

о гигиенической значимости присутствия вещества в воздухе рабочей зоны в виде аэрозоля, в атмосферном воздухе в виде паров и аэрозоля.

Таким образом, было обосновано использование фильтров «синяя лента» для концентрирования аэрозоля при аспирации проб воздуха рабочей зоны со скоростью отбора 1 дм<sup>3</sup>/мин в течение 2 мин и двух параллельных пробоотборных трубок ОРВО-402, заполненных пористым полимерным сорбентом на основе 2,6-дифенил-п-фениленоксида для концентрирования паров и аэрозоля со скоростью отбора 2 дм<sup>3</sup>/мин в течение 30 мин [3]. Данный подход обеспечил эффективный отбор вещества из воздушной среды с достаточной полнотой сорбции и приемлемым проскоком при аспирации воздуха.

Экстракцию пестицида из проб воздушной среды проводили ацетоном. Объединенные экстракты упаривали досуха, растворяли в 2 см<sup>3</sup> смеси ацетонитрил с 0,1% уксусной кислотой (55:45, по объему) и анализировали на содержание вещества методом ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием. В качестве неподвижной фазы была использована хроматографическая стальная колонка длиной 150 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая сорбент С18 с зернением 5 мкм. В качестве подвижной фазы использовали смесь ацетонитрила с 0,1% уксусной кислотой, подача которой осуществлялась в изократическом режиме. Скорость потока элюента 0,8 см<sup>3</sup>/мин.

Сканирование спектра поглощения бициклопирона в ультрафиолетовой области и анализ при наиболее характерных и интенсивных длинах волн показало оптимальный отклик при 276 нм.

Разработка метода измерения концентраций бициклопирона в смывах с кожных покровов основывалась на Методических рекомендациях «Разработка методов определения вредных веществ на коже» (№3056-84 от 26.07.84 г.), а также Методических указаниях «Оценка риска воздействия пестицидов на работающих» (МУ 1.2.3017-12). В модельных опытах, поставленных на свиной коже [3], обоснована целесообразность использования этилового спирта с водой (50:50, по объему) в качестве смывающей жидкости с поверхности кожных покровов.

Валидированная методика обеспечивает нижний предел количественного измерения для воздуха рабочей зоны 0,1 мг/м<sup>3</sup> при аспирации 2 дм<sup>3</sup> воздуха, что существенно ниже рекомендуемой величины ОБУВ (1,0 мг/м<sup>3</sup>) и 0,0008 мг/м<sup>3</sup> для атмосферного воздуха при аспирации 120 дм<sup>3</sup> воздуха, что составляет 80% от рекомендуемой величины ОБУВ (0,001) мг/м<sup>3</sup>. Нижний предел количественного определения для смывов – 0,1 мкг/ в пробе смыва.

Также были оценены основные метрологические параметры методики, характеризующие ее качество

Созданный метод апробирован в натуральных сельскохозяйственных условиях применения препаратов как на основе чистого бициклопирона, так и в смеси пестицидов. Работу проводили по технологии штангового опрыскивания парового поля, с дальнейшим проведением механизированных работ через 3 дня после обработки препаратами. Содержание действующего вещества в препаратах составило 200 г/л и 80 г/л соответственно, норма расхода 1,5; 2,5 л/га. В воздушных пробах и смывах с кожи операторов, проведенных сразу после

окончания работ, содержание бициклопирона не идентифицировано (ниже уровня пределов количественного определения).

Разработанный метод количественной идентификации бициклопирона направлен на обеспечение контроля безопасного применения данного гербицида в сельскохозяйственной практике с целью оценки риска для работающих и населения. По результатам выполненных работ сформированы соответствующие методические указания по разделу 4.1. Методы контроля. Химические факторы.

### *Литература*

1 Дermalная экспозиция: требования к методикам определения в смывах действующих веществ пестицидов / В.Н. Ракитский [и др.] // Медицина труда и промышленная экология. – 2018. – № 9. – С. 43–48.

2 Руководство по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны / С.И. Муравьева [и др.]. – М.: Химия, 1991. – 368 с.

3 Способ оценки дермальной экспозиции пестицидов у работающих: пат. RU 2518361 / Т.В. Юдина, В.Н. Ракитский, Н.Е. Федорова, И.В. Березняк. – Оpubл. 10.06.2014.

# ЭФФЕКТИВНОСТЬ НИТРИЛО-ТРИС-МЕТИЛЕНФОСФОНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ 3d-МЕТАЛЛОВ КАК ИНГИБИТОРОВ БИОКОРРОЗИИ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Тимербаева З.З.<sup>1,2</sup>, Пастухова Н.Н.<sup>1,2</sup>, Шумилова М.А.<sup>2</sup>, Чаусов Ф.Ф.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> АО «Ижевский электромеханический завод „КУПОЛ“»

<sup>2</sup> ФГБУН «Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН»

Распространённым фактором повреждения металлических конструкций, сооружений, технологического оборудования является биологическая коррозия – разрушение металла под действием внешних биологических факторов. Основным видом биокоррозии является бактериальная, обусловленная деятельностью анаэробных или аэробных бактерий. Биокоррозионное разрушение металла обусловлено как действием создаваемой бактериями агрессивной среды, так и стимулированием электрохимических коррозионных процессов. Микробиологическая коррозия оказывает большое влияние на широкий спектр промышленных операций. В процессе эксплуатации теплоэнергетического оборудования может происходить его обрастание различными биологическими структурами с участием микроорганизмов. Низкий поток воды или застойные условия делают системы водоснабжения более восприимчивыми к микробному росту [6]. В результате микробиологической коррозии ухудшается состояние системы тепло- и водоснабжения, что приводит к преждевременному выходу из строя металлических компонентов и всей системы в целом.

Разработка препаратов комплексного действия на основе ингибиторов коррозии, обладающих одновременно бактерицидными свойствами, является актуальной задачей. Принцип работы разрабатываемых ингибиторов заключается в бактериостатическом и бактерицидном действии цинковых комплексов нитрило-трис-метилефосфоновой кислоты на сульфат-восстанавливающие бактерии и цианобактерии. Преимуществами такого ингибитора являются одновременная защита металла от коррозии; ингибирование процессов солеотложения; устойчивость при транспортировке и стабильность в течение длительного срока годности.

Реагент комплексного действия – ингибитор коррозии, солеотложений и биообрастаний  $\text{Na}_4[\text{Zn}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  [1,2], синтезированный на основе отходов гальванических производств цинкования [3], был испытан на соответствие ТУ 20.59.52.193-004-07502963-2019 «Ингибитор коррозии и солеотложений ЭФИКС» по приведённым в них методикам. На заводе АО «ИЭМЗ «Купол» освоены методики создания и применения нитрило-трис-метилефосфонатных комплексов («ЭФИКС») [4], а также установлена бактерицидная активность цинкового комплекса нитрило-трис-метилефосфоновой кислоты с хелатной структурой [1], в отношении некоторых цианобактерий [5].

При исследовании эффективности бактерицидного действия ингибитора «ЭФИКС» в пробы воды, зараженной цианобактериями, добавляли реагент в концентрациях 1, 5, 10, 20 и 50 мг/дм<sup>3</sup>. В качестве контроля брали образец исходной воды без добавления ингибитора. Оценка развития микроорганизмов проведена через 7 дней и представлена на рисунке. Исследование образца с концентрацией **нитрило-трис-метиленфосфонатоцинката** 5 мг/дм<sup>3</sup> (рис.Б) показало в поле зрения всего 2 живые клетки и клетку с разрушенной оболочкой, что свидетельствует о бактерицидном действии реагента. Увеличение дозировки реагента более 5 мг/дм<sup>3</sup> (рис.В) приводит к снижению эффективности его действия – клеток становится все больше. Причиной снижения бактерицидных свойств с увеличением концентрации ингибитора, по нашему мнению, может служить попадание с ингибитором большего количества фосфонатов, азота, сульфатных групп, содержащихся в его составе. Данные компоненты служат причиной увеличения количества питательной среды, что является идеальным условием для роста и размножения.



Рис. Микрофотографии проб воды

А. Контрольный образец

Б. «ЭФИКС» 5 мг/дм<sup>3</sup>

В. «ЭФИКС» 20 мг/дм<sup>3</sup>

В ходе проведённых исследований установлено, что ингибитор  $\text{Na}_4[\text{Zn}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  дополнительно к ранее известным и документированным в ТУ на этот продукт способностям подавлять коррозию, солеотложения и биообрастания, перечисленным выше, обладает также и альгицидными свойствами.

### *Литература*

1 Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф. Структура ингибитора солеотложений и коррозии – тридекагидрата нитрилотриметилентрифосфонатоцинката тетранатрия  $\text{Na}_4[\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{Zn}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 1. С. 71-75. doi: 10.7868/S0023476113050123

2 Способ получения ингибитора коррозии / Р.В. Мустакимов, Н.М. Погудина, В.А. Яковлев, Н.Н. Пастухова, Ф.Ф. Чаусов // Патент РФ № 2773566, МПК С23F 11/167 (2006.01), опубл. 06.06.2022, бюл. № 16.

3 Петров В.Г., Суксин Н.Е. Утилизация твердых отходов гальванического производства по нанесению цинковых покрытий // Теоретическая и прикладная экология. 2020. №4. С.67-72. doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-106-110

4 Пастухова Н.Н., Погудина Н.М., Яковлев В.А., Жилин И.А., Тимербаева З.З., Мустакимов Р.В., Казанцева И.С., Чаусов Ф.Ф., Шумилова М.А. Получение реагентов комплексного действия – ингибиторов коррозии, солеотложений и бактерицидов на основе отходов гальванических производств // Технологии переработки отходов с получением новой продукции: материалы V Всероссийской научно-практической конференции. Киров: ВятГУ, 2023. С.42-46.

5 Пастухова Н.Н., Погудина Н.М., Яковлев В.А., Жилин И.А., Тимербаева З.З., Мустакимов Р.В., Казанцева И.С., Чаусов Ф.Ф., Шумилова М.А. Биоцидная активность цинкового комплекса нитрило-трис-метилефосфоновой кислоты (ингибитор «ЭФИКС») на примере биообрастаний в системе охлаждения ТЭЦ // Технологии переработки отходов с получением новой продукции: материалы V Всероссийской научно-практической конференции. Киров: ВятГУ, 2023. С.67-70.

6 Красникова Ю.В., Запрягаева Е.С. Микроорганизмы как причина коррозии теплообменного оборудования// Вестник науки, Омский государственный технический университет, Омск, 2023. Т. 2. № 6 (63). С.717-719.

# ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИИ ЛИТЬЕВЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ К МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ПОВЕРХНОСТЯМ

И.В. Тимиргалеев<sup>1</sup>, Шарипова А.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, ioanntimirgaleev@gmail.com*

<sup>2</sup>*ООО «НПФ «Полипласт», г. Ижевск*

Применение клеев повышает надёжность изделий, но основным преимуществом клеев является улучшение механических свойств соединяемых элементов, улучшение внешнего вида изделия. Производство клеев увеличивается с каждым годом в связи с широкой областью их применения. К большому сожалению, это, как правило, адгезивы иностранного производства. Востребованность в этих продуктах велика, но все-таки сдерживается введенными санкциями и непомерно высокой стоимостью ввозимого из-за рубежа продукта.

Поэтому на базе предприятия-производителя полиуретановых изделий, была предпринята попытка синтеза одно- и двухкомпонентного полиуретанового адгезива на основе диизоцианатов, сложных и простых полиэфиров и низкомолекулярных ди- и триолов [1]. Все вышеперечисленные компоненты являются исходным сырьем для синтеза полиуретановых материалов, а потому для синтеза клея не требуется дополнительных расходов для приобретения новых видов сырья.

Синтезированный клей является двухкомпонентным и состоит из компонентов А и Б. Компонент А представляет собой гидроксилсодержащую смесь, состоящую из полиэтиленбутилен-гликольадипината (ПЭБА) с молекулярной массой 2000 г/моль, диэтиленгликоля и этилацетата. Общее содержание ОН групп составляет 4,43 %. Компонент Б представляет собой продукт взаимодействия триметилпропана (ТМП) и 2,4-толуилендиизоцианата (2,4-ТДИ). Соотношение 2,4-ТДИ к ТМП составляет 3 моль к 1 моль.

Кинетические исследования проводили при комнатной температуре ( $25 \pm 1$ )°С в растворителе – этилацетате. Выбор указанного режима обусловлен тем, что синтез и отверждение адгезива планировалось осуществлять при комнатной температуре. Исходные компоненты А и Б брались в количестве, обеспечивающем молярное соотношение гидроксильных и изоцианатных групп равное 1 : 2 соответственно, таким образом, чтобы конечное содержание NCO-групп составляло около 3 %.

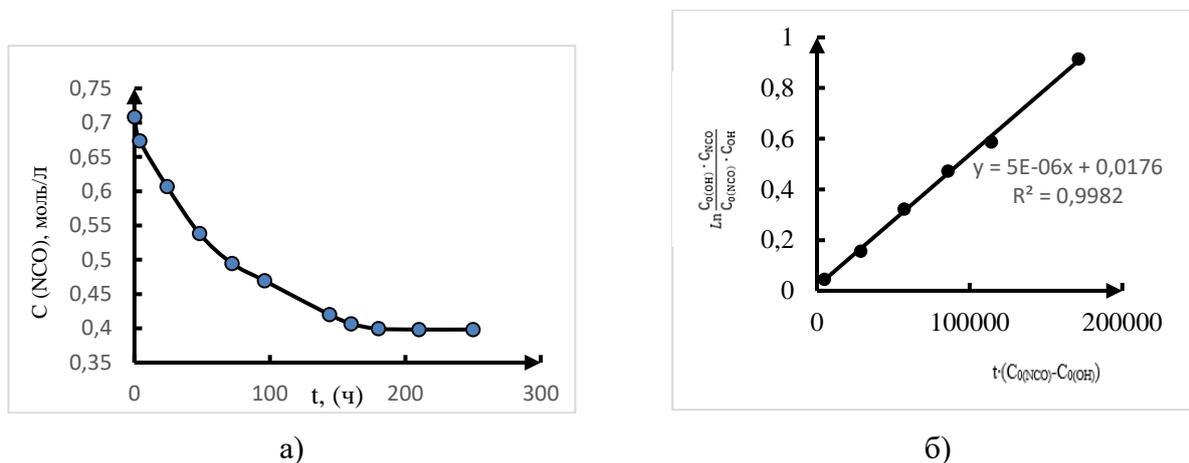


Рис. 1 Кинетическая кривая убыли концентрации NCO групп ( $C_{NCO}$ ) от времени ( $t$ ) в ходе реакции компонентов А и Б в этилацетате (а) и ее анаморфоза в координатах уравнения второго порядка (б)

Контроль за протеканием реакции осуществляли по расходу изоцианатных групп путем титрования проб реакционной смеси раствором диэтиламина в ацетоне. Анализ кинетической кривой, представленной на рис.1 а показывает, что реакция идет до содержания NCO-групп в системе 0,4 моль/л (3,3 %). 50 %-ная конверсия изоцианатных групп достигается в течение двух суток. Графическим путем был произведен анализ кривой и была определена константа второго порядка, которая составляет  $5 \cdot 10^{-6} \text{ л} / [\text{моль} \cdot \text{с}]$ .

Изучение кинетических закономерностей ПУ-адгезива показало, что наиболее технологически целесообразным является использование клея после двухдневной выдержки смеси компонентов А+Б в течении 7-10 дней после приготовления. Затем клей желируется, приобретая пространственную структуру, и становится непригодным для дальнейшего использования.

Испытание адгезионных свойств клея сводится к определению силы, необходимой для разделения двух склеенных поверхностей. Прочность связи с металлом проводили согласно ГОСТ 411. Для сравнительного анализа помимо синтезированного клея были использованы такие адгезивы, как Chemitac 141 (производитель - Испания) и Polilast 41 отечественного производства. Из таблицы 1, видно, синтезированный клей обеспечивает лучшую прочность связи ПУ с металлом, чем адгезивы Chemitac 141 и Polilast 41. Кроме того, характер разрушения при использовании промышленных клеев имеет адгезионную природу, а при использовании синтезированного клея в основном наблюдается когезионное разрушение, что говорит о хорошем качестве склеивания [2].

Таблица 1 Прочность связи с металлом различных марок полиуретана

Наименование адгезива	СКУ-ПФЛ-100 + 0,95 МОСА		СКУ-7Л + 0,95 МОСА	
	Прочность связи ПУ с металлом, Н/мм	Характер разрушения	Прочность связи ПУ с металлом, Н/мм	Характер разрушения
Chemitac 141	3,1	Адгезионный	4,5	Адгезионный
Polilast 41	9,5	Адгезионный	20,6	Адгезионный
Синтезированный клей (А+Б)	26,2	Когезионный	26,9	Когезионный

Таким образом, разработаны рецептура и технология получения двухкомпонентного ПУ адгезива для изделий из литьевых полиуретанов с металлической арматурой. Изучение кинетических закономерностей двухкомпонентного ПУ адгезива показало, что наиболее технологически целесообразным является использование клея после двухдневной выдержки смеси компонентов А+Б. В этом случае наблюдается 50%-ная конверсия функциональных изоцианатных групп и достигается максимальная прочность связи полиуретан-металл.

### *Литература*

- 1 Дж. Х. Саундерс, К.К. Фриш. Химия полиуретанов, перевод с англ. под ред. С.Г. Энтелеса – Москва, 1986. – 442 с.
- 2 А. Поциус. Клеи, адгезия, технология склеивания: пер. с англ. 3-го изд. – 384 с.

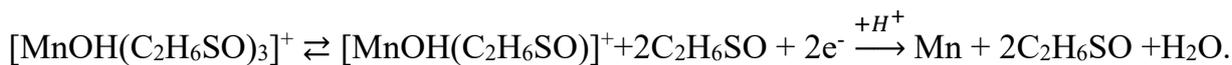
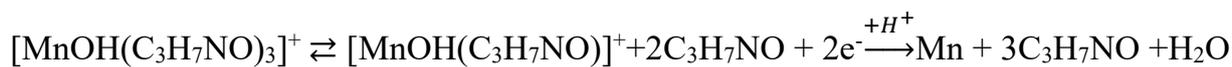
# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МАРГАНЦА И ЖЕЛЕЗА В СМЕШАННЫХ МИНЕРАЛЬНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ С ВЫСОКОЙ СОЛЬВАТИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ

А.В. Трубачев, Л.В. Трубачева

*Удмуртский государственный университет, г.Ижевск, [trub\\_av@mail.ru](mailto:trub_av@mail.ru)*

Минерально-органические электролиты находят широкое применение в различных областях науки, техники и производства, в т.ч. в аналитической химии с целью создания оптимальных условий для определения малых количеств веществ в растворах. В электроаналитической химии нашли применение смешанные минерально-органические фоновые среды, содержащие растворители с высокими значениями донорных чисел (диметилсульфоксид-ДМСО, диметилформамид-ДМФА, пиридин-Ру). Такие среды позволяют проводить селективное определение металлокатионов за счет образования в растворах смешанных минерально-органических комплексных частиц, состав которых зависит от соотношения компонентов фонового электролита. Ранее [1] было изучено электрохимическое поведение и предложены способы вольтамперометрического определения ионов некоторых р- и d-элементов с применением диметилсульфоксид-содержащих фоновых электролитов. В данной работе изучено вольтамперометрическое поведение марганца(II) и железа(II,III) в кислых диметилформамид-(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO)- и диметилсульфоксид-(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>SO)-содержащих средах.

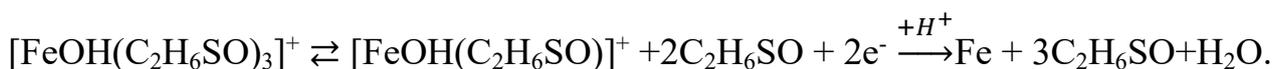
Известно, что в неводных органических растворителях марганец(II) восстанавливается на электроде, как правило, с участием двух электронов до металла, давая одну волну. В смешанных водно-органических электролитах на фоне 1,0 М раствора перхлората натрия (рН 3) в присутствии ДМФА Mn(II) образует максимум тока в области потенциалов от -1,42 до -1,46 В (нас.к.э.) при изменении концентрации ДМФА от 2 до 6 М. Найдено, что электродный процесс в данных условиях квазиобратим, протекает с участием двух электронов при диффузионном контроле предельного тока, который прямо пропорционален содержанию Mn(II) в растворе в области концентраций  $5,0 \cdot 10^{-5} \div 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л. В присутствии ДМСО электровосстановление марганца протекает также квазиобратимо в области потенциалов от -1,43 до -1,48 В с участием двух электронов, но при диффузионно-кинетическом контроле предельного тока (коэффициент Семерано принимает значения от 0,43 до 0,45 при изменении концентрации ДМСО от 2 до 6 М). Линейная зависимость предельного тока от содержания марганца(II) в растворе соблюдается в диапазоне его концентраций  $5,0 \cdot 10^{-5} \div 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л. На основании рассчитанных значений равновесных потенциалов и токов обмена марганца в зависимости от концентраций диметилформамида и диметилсульфоксида, с учетом того, что при рН=3 марганец(II) присутствует в растворе преимущественно в форме [MnOH]<sup>+</sup>, можно записать следующие уравнения электрохимических реакций, протекающих с участием Mn(II) в данных условиях:



Видно, что в объеме раствора в изучаемых условиях преобладают комплексные частицы марганца(II), включающие в состав координационной сферы три молекулы ДМФА (ДМСО), а на электроде в результате предшествующей диссоциации разряжаются частицы, включающие в состав координационной сферы по одной молекуле диметилформаида и диматилсульфоксида.

В неводных растворителях процессы электровосстановления ионов железа изучены, в основном, для электролитов, способных образовывать достаточно прочные комплексы, показано, что восстановление железа(III) и железа(II) происходит необратимо: первого – в две ступени, второго – одноступенчато, причем первая ступень восстановления Fe(III) не всегда истинная, поскольку оно часто наступает при потенциале более положительном, чем анодное растворение материала электрода.

В смешанных водно-органических средах железо(II) на фоне 1,0 М раствора перхлората натрия в ДМФА-содержащем электролите (рН 3) восстанавливается на электроде в области потенциалов от -1,30 до -1,40 В (нас.к.э.). Процесс протекает необратимо с участием двух электронов при диффузионно-кинетическом контроле предельного тока (коэффициент Семерано принимает значения от 0,42 до 0,48 при увеличении содержания ДМФА от 2 до 6 М). Линейная зависимость между значением предельного катодного тока Fe(II) и его концентрацией в растворе сохраняется в диапазоне  $2,0 \cdot 10^{-4} \div 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л. В ДМСО-содержащих электролитах электровосстановление протекает также необратимо с участием двух электронов, при этом предельный ток контролируется диффузией (коэффициент Семерано равен 0,51). Линейная зависимость между значением предельного катодного тока Fe(II) и его концентрацией в диметилсульфоксидсодержащем растворе сохраняется в диапазоне  $1,0 \cdot 10^{-4} \div 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л. На основании анализа зависимостей равновесных потенциалов и логарифмов токов обмена железа(II) от логарифмов концентраций ДМФА и ДМСО, а также с учетом того, что при рН = 3 железо(II) присутствует в растворе преимущественно в форме  $[\text{Fe}(\text{OH})]^+$ , можно записать следующие уравнения электрохимических реакций, протекающих в данных условиях:



Как следует из приведенных выше уравнений электрохимических реакций, в данных условиях в объеме раствора образуются комплексные частицы железа(II), включающие в состав координационной сферы три молекулы диметилформаида (диметилсульфоксида), а электрохимически-активные

частицы, образовавшиеся в результате предшествующей диссоциации, содержат по одной молекуле ДМФА (ДМСО) в координационной сфере

Изучение электровосстановления железа(III) в присутствии ДМФА и ДМСО затруднено вследствие того, что области рабочих потенциалов для ДМФА- и ДМСО-содержащих электролитов, где они электрохимически стабильны, не позволяют работать при анодных потенциалах, соответствующих первой ступени восстановления железа(III) в кислых средах (+0,70 ÷ +0,60 В). На фоне комплексообразующих оксалатных, цитратных и тартратных электролитов при различных значениях рН железо(III) восстанавливается на электроде в две стадии в весьма широкой области потенциалов, при этом добавление в растворы диметилформамида или диметилсульфоксида практически не оказывает влияния на характер вольтамперных кривых.

### *Литература*

1 Трубочев А.В., Трубочева Л.В. Минерально-органические электролиты с высокой сольватирующей способностью и возможности их применения в электроаналитической химии металлов // Химическая физика и мезоскопия, 2015, Т. 17, № 3, С.396-402.

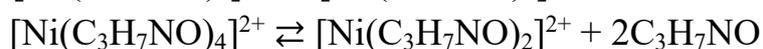
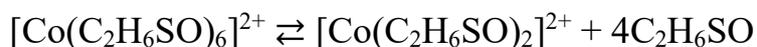
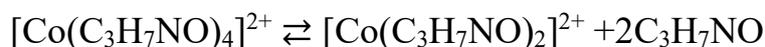
# ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II) В ДИМЕТИЛФОРМАМИД- И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДСОДЕРЖАЩИХ ФОНОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Л.В. Трубачева, А.В. Трубачев

*Удмуртский государственный университет, г.Ижевск, [trub\\_av@mail.ru](mailto:trub_av@mail.ru)*

Изучение вольтамперометрического поведения d-металлов на фоне минерально-органических растворителей с высокой сольватирующей способностью представляет интерес для электроаналитической химии. Данные фоновые электролиты позволяют проводить достаточно высокое селективное определение тех или иных катионов d-металлов в сложных по составу объектах без отделения компонентов основы, что делает их перспективными для анализа. В данной работе изучено вольтамперометрическое поведение ионов кобальта(II) и никеля(II) в перхлоратных и хлоридных средах, содержащих диметилформамид (ДМФА) и диметилсульфоксид (ДМСО).

Установлено, что на фоне 0,1 М NaClO<sub>4</sub> (рН 0,2), содержащего от 3 до 6 М ДМФА (ДМСО) Co(II) и Ni(II) восстанавливаются на электроде с образованием максимумов тока при потенциалах -1,15 ÷ -1,20 В и -0,95 ÷ -1,05 В (нас.к.э.) соответственно, при этом электродный процесс протекает необратимо с участием 2 электронов. Значения коэффициентов Семерано, найденные для данных условий электровосстановления кобальта(II) и никеля(II), составляют величины от 0,36 до 0,46 и от 0,32 до 0,44, что указывает на диффузионно-кинетический контроль предельного тока. На основании зависимостей равновесных потенциалов и логарифмов токов обмена от логарифмов концентраций ДМФА и ДМСО можно говорить о существовании в объеме раствора и разряжающихся на электроде комплексных частицах, включающих в состав координационной сферы молекулы ДМФА и ДМСО:



Значения максимумов катодных токов кобальта(II) и никеля(II) в данных условиях линейно зависят от их содержания в растворе в области концентраций  $2,0 \cdot 10^{-4} \div 2,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

На фоне 1 М раствора хлорида калия, содержащего от 3 до 6 М диметилформамида или диметилсульфоксида, кобальт(II) и никель(II) восстанавливаются на электроде, образуя максимумы тока в области потенциалов от -1,20 до -1,25 В и от -1,05 до -1,15 В соответственно. Электровосстановление протекает необратимо с участием двух электронов при диффузионно-кинетическом контроле предельного тока (значения

коэффициентов Семерано меньше 0,5). Зависимости равновесных потенциалов и логарифмов токов обмена кобальта и никеля от логарифмов концентраций ДМФА, ДМСО и хлорид-ионов показали, что собственно электродному процессу предшествует диссоциация комплексных частиц, образующихся в растворе, протекающая в соответствии с уравнениями реакций:



Прямо пропорциональные зависимости между максимальными значениями катодных токов кобальта(II) и никеля(II) и их содержанием в хлористоводороднокислых растворах диметилформаида и диметилсульфоксида наблюдаются в области концентраций  $8,0 \cdot 10^{-5} \div 2,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л Co(II) и  $6,0 \cdot 10^{-5} \div 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л Ni(II).

# ХЛОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ В ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ ДЛЯ ДЕТСКОГО ПИТАНИЯ: АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ

Н.Е. Федорова, Н.И. Добрева

*ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана»  
Роспотребнадзора, Московская область, город Мытищи,  
e-mail: analyt1@yandex.ru*

**Актуальность.** Проблема аналитического контроля остаточных количеств пестицидов в оценке безопасности пищевой продукции актуальна не только для препаратов, применяемых для защиты сельскохозяйственной продукции в текущее время, но и для целого ряда веществ, производство и применение которых запрещено большинством стран мирового сообщества почти два десятилетия тому назад. Среди таких веществ необходимо особо выделить хлорорганические пестициды (ХОП) – гексахлорбензол, альдрин, дильдрин, гептахлор и эндрин. Данные пестициды наряду с ДДТ и его метаболитами и ГХЦГ (изомеры  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -) и сегодня обнаруживаются не только в пищевой продукции и объектах окружающей среды, но и в детском питании и грудном молоке [1].

Для обеспечения максимальной чувствительности и точности методов определения ХОП в мировой практике получили распространение процедуры пробоподготовки QuEChERS в модификациях для биологических объектов (грудное молоко, молозиво, сыворотка крови, ткани) и продукции животного происхождения (молоко и молочные продукты, мясо и мясная продукция) в сочетании с тандемной масс-спектрометрией. Достигнутый предел количественного определения составляет около 1 мкг/л (или 1 мкг/кг), что почти на порядок ниже уровней определения классическими методами.

**Цель исследования** состояла в теоретическом обосновании и экспериментальной проверке работоспособности методики определения хлорорганических пестицидов (гексахлорбензола, альдрина, дильдрин, гептахлора и эндрин, а также ряда токсичных метаболитов) в различных группах пищевой продукции, предназначенной для детского питания, основанной на универсальной технологии многокомпонентного определения веществ QuEChERS в сочетании с тандемной хромато-масс-спектрометрией.

## **Материалы и методы**

Объектами исследования были 8 веществ (гептахлор и его метаболит гептахлор эпоксид, гексахлорбензол, альдрин, дильдрин, эндрин и его метаболит эндрин кетон) и 5 групп продукции детского питания.

Выбор и состав групп продукции и пищевого сырья для производства детского питания основывался на классификации, ингредиентному составу и пищевой ценности (белок, жир, углеводы), изложенных в Единых санитарно-эпидемиологических и гигиенических требованиях к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю) [2] и ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции» [3].

Разработка методики, ее апробация и сбор материала для оценки метрологических показателей по отдельным группам продукции были выполнены на ряде типичных представителей каждой группы, образцы которых были приобретены на потребительском рынке: смеси молочные с 0 и 6 месяцев (молоко и молочные смеси); молочная каша на основе сухого молока и цельнозерновой овсяной, ячменной и спельтовой муки (молочные каши); безмолочные злаковые каши (продукты на зерновой основе); детское пюре на основе плодов фруктов и овощей, а также с добавлением йогурта и цельнозерновой муки (плодоовощная продукция); крем-супы овощи-телятина или индейка, пюре из говядины или цыпленка, пюре из рыбы с добавлением лапши, сливок и брокколи (мясная и рыбная продукция).

В разработку было вовлечено 16 образцов пищевой продукции для детского питания. Сухие смеси, молочные и безмолочные каши перед анализом восстанавливали до состояния готового к употреблению в соответствии с рекомендациями, вынесенными на этикетку.

Измерения также выполнялись на тандемном трехкврупольном газовом хромато-масс-спектрометре «Agilent 7010B/7890B», с использованием колонки HP-5ms Ultra Inert (30м×0,25мм×0,25мкм) в условиях программирования температуры. Режим работы масс-спектрометра – мониторинг множественных реакций

Градуировочные характеристики, выражающие зависимость площадей пиков от концентраций действующих веществ, устанавливали методом матричной калибровки по 5-6 растворам для градуировки в диапазоне концентраций 0,0005 – 0,0100 мкг/см<sup>3</sup>.

**Результаты.** Для каждой группы продукции подобраны, модифицированы и экспериментально проверены этапы пробоподготовки по технологии QuEChERS.

Для обеспечения необходимого предела измерения использован прием ввода в испаритель хроматографа большого объема экстракта пробы (5 мкл) в режиме вентилирования растворителя.

Показана непригодность применения калибровки, построенной на основе анализа серии стандартных растворов, приготовленных на растворителе, обусловленное тем, что для отдельных веществ отмечается завышение результатов в десятки раз, что может привести к необоснованному вынесению заключения о том, что продукция не соответствует требованиям безопасности.

Даны рекомендации по приготовлению растворов для матричной калибровки и разведения образцов, возможности использования рабочей пробы в качестве холостого образца, предварительной подготовке образцов к испытаниям.

**Заключение.** Созданная методика позволяет определять в продукции детского питания остаточные количества 8 действующих веществ хлорорганических пестицидов (и их токсичных метаболитов), вынесенных в Приложение 10 «Пестициды, запрещенные для использования при производстве продовольственного (пищевого) сырья, предназначенного

для производства пищевой продукции для детского питания» к ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции» [3].

Нижние пределы количественного определения составляют от 0,8 до 3 мкг/кг, что соответствует критериям безопасности продукции для детей, признанном в мировом сообществе (3 – 5 мкг/кг).

Методика измерений удовлетворяет требованиям ГОСТ Р 8.563-09, в соответствии с Федеральным законом от 26 июня 2008 года № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» метрологически аттестована, внесена в Единый информационный фонд российской Федерации по обеспечению единства измерений. Аттестованные методики.

### **Литература**

1. Пивоваров Ю.П., Милушкина О.Ю., Тихонова Ю.Л., Аксенова О.И., Калиновская М.В. Загрязнение химическими веществами продуктов детского питания в Российской Федерации // Гигиена и санитария. – 2016. - 95(8). – с. 707-711.

2. Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю). Утверждены Решением Комиссии таможенного союза от 28 мая 2010 года № 299.

3. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции». Принят решением Таможенного союза от 09.12.2011, № 880.

# ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПИЩЕВОГО КРАСИТЕЛЯ E133 В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕВОЛОКОННОГО ЭЛЕКТРОДА

Е.И. Хамзина<sup>1</sup>, В.К. Тамошенко<sup>2</sup>, М.А. Бухаринова<sup>1</sup>, Н.Ю. Стожко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уральский государственный экономический университет,  
г. Екатеринбург

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург  
xei260296@mail.ru

Согласно международной системе классификации и нумерации пищевых добавок (INS) синтетическому пищевому красителю «синий блестящий FCF» присвоен код E133. Данный краситель используют при производстве безалкогольных газированных напитков, сиропов, лекарственных средств, конфет и кондитерских изделий для придания продуктам синей окраски, а также в сочетании с красными или желтыми красителями для получения фиолетового и зеленого цветов соответственно. По сравнению с натуральными красителями E133 имеет более низкую стоимость, более длительную устойчивость цвета окрашенной продукции, лучшую окислительную и термическую стабильность. Несмотря на то, что краситель синий блестящий FCF разрешен к применению в пищевой промышленности [1], большое содержание его в продуктах и напитках может повлиять на их качество и безопасность. Результаты научных исследований показывают, что чрезмерное и длительное потребление продуктов, содержащих краситель E133, может являться причиной аллергии, крапивницы, заболеваний печени или почек, и вызывать бессонницу [2, 3]. Таким образом, крайне важно осуществлять контроль содержания красителя синего блестящего FCF с использованием простых, точных и чувствительных методов с целью обеспечения здоровьесбережения и безопасности человека. Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) установила норму содержания красителя синий блестящий FCF в продуктах питания на уровне 12.5 мг/кг, а допустимую суточную норму его потребления – 6 мг/кг массы тела человека в день [4]. Чаще всего для обнаружения красителя синий блестящий FCF используют такие аналитические методы как высокоэффективная жидкостная хроматография, газовая хроматография, масс-спектрометрия и флуоресцентная спектроскопия [5].

Краситель синий блестящий FCF, структурная формула которого представлена на рисунке 1, относится к классу триарилметановых красителей, благодаря присутствию в его структуре фенильных колец.

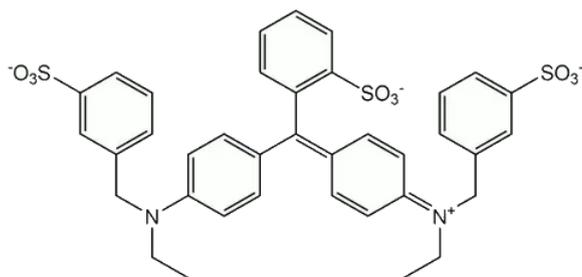


Рисунок 1 Структурная формула красителя синий блестящий FCF

Наличие в структуре красителя богатого электронами фрагмента и сопряженной системы обуславливает возможность его вольтамперометрического обнаружения. Разработка современных электрохимических сенсоров основывается на использовании разнообразных модифицирующих компонентов, в том числе наноматериалов, которые усиливают интенсивность сигнала и облегчают процесс переноса электронов. В настоящей работе для определения красителя синий блестящий FCF разработан новый сенсор на основе углеродного электрода (УВЭ), изготовленного из современного проводящего материала – углеродной вуали, модифицированной наноккомпозитом, в состав которого входит графен и фитосинтезированные наночастицы серебра (фито-AgНЧ). Модифицирование проводящей подложки позволило снизить перенапряжение процесса окисления красителя и увеличить пиковый ток окисления красителя почти в два раза (таблица 1).

Таблица 1 Вольтамперные характеристики окисления 10 мкМ красителя синий блестящий FCF на немодифицированном и модифицированных УВЭ. Фон: фосфатный буферный раствор pH 7,  $v=0.05$  В/с

Электрод	$E_p$ , В	$I_p$ , мкА
УВЭ	$0.98 \pm 0.01$	$1.7 \pm 0.08$
Графен/УВЭ	$0.98 \pm 0.009$	$2.1 \pm 0.04$
фито-AgНЧ/УВЭ	$0.96 \pm 0.01$	$2.7 \pm 0.03$
фито-AgНЧ–графен/УВЭ	$0.93 \pm 0.01$	$3.3 \pm 0.01$

$E_p$ ,  $I_p$  – потенциал и ток пика окисления красителя синий блестящий FCF

Аналитический сигнал красителя синий блестящий FCF линейно возрастает в диапазоне от 0.06 до 40 мкМ. Предел обнаружения красителя с помощью сенсора фито-AgНЧ–графен/УВЭ составляет 6.1 нМ.

На точность определения красителя синего блестящего FCF в продуктах питания и напитках могут оказывать мешающее действие другие компоненты состава реальных образцов. Проведено исследование влияния ряда сопутствующих пищевых добавок на определение красителя с помощью разработанного сенсора. Установлено, что определению красителя E133 не мешают пищевые добавки E102, E124, E331 и E950. Сенсор фито-AgНЧ–графен/УВЭ протестирован для количественного определения красителя в безалкогольных напитках и леденцах. Во всех анализах относительное

стандартное отклонение не превышало 7 %, а степень открытия красителя находилась в диапазоне 97 – 103 %.

### *Литература*

1. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 029/2012 «Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств». 2012. 308 с.
2. Silva M.M., Reboredo F.H., Lidon F.C. Food colour additives: A synoptical overview on their chemical properties, applications in food products, and health side effects // Foods. 2022. V. 11. Article 379.
3. Inetianbor J.E., Yakubu J.M., Ezeonu S.C. Effects of food additives and preservatives on man – A review // Asian J. Sci. Technol. 2015. V. 6. № 2. P. 1118–1135.
4. Safety evaluation of certain food additive: WHO Food additive series; 75, 2019.
5. Park J., Cho Y.S., Seo D.W., Choi J. Y. An update on the sample preparation and analytical methods for synthetic food colorants in food products // Food Chemistry. 2024. V. 459. 140333

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-23-00353.

## ПОДБОР РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ДЕСОРБЦИИ ИОНОВ КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II) В СИСТЕМЕ Me(II) – ХИТОЗАН

С.П. Чернова, Э.И. Валиева, С.О. Ахметгалиева

*Удмуртский государственный университет*  
426034, г. Ижевск, [cher\\_cveta@mail.ru](mailto:cher_cveta@mail.ru)

Техногенные нагрузки на окружающую среду привели к ее значительному загрязнению большим спектром вредных веществ, таких как тяжелые металлы, радионуклиды, нефтепродукты и т.д. Особую опасность представляют тяжелые металлы, т.к. они не разлагаются и имеют тенденцию к накоплению. Они включаются в биологический круговорот веществ на длительные периоды времени.

Актуальной технологической задачей в настоящее время является извлечение тяжелых металлов, концентрирование и дальнейшее безопасное хранение. Для её реализации можно применять сорбционные методы с использованием сорбентов различной природы. Сорбенты способны выдерживать действие агрессивных сред, высоких температур, механических воздействий, их можно регенерировать химическими и термохимическими процессами и многократно использовать.

Целью данной работы являлся подбор реагентов для десорбции ионов кобальта (II) и никеля(II) в системе Me(II) - хитозан.

Хитозан – это деацетилированное производное хитина, представляющее собой полимер, состоящий из  $\beta$ -D-глюкозаминовых звеньев. Полимер обладает высокой сорбционной активностью относительно ионов металлов за счет химических и электростатических взаимодействий [1]. С другой стороны, хитозан является биологически возобновляемым, биоразлагаемым и нетоксичным полимером.

Применяемый в работе хитозан имел молекулярную массу 500 кДа, степень деацетилирования 89,3%. Для определения ионов кобальта(II) и никеля(II) использовали фотометрический метод [2,3].

На первом этапе эксперимента получена зависимость степени сорбции от времени, т. к. время является одним из факторов, влияющих на сорбцию ионов металлов на хитозане (рис. 1). Из рисунка следует, что сорбционное равновесие для ионов Co(II) устанавливается через 5 мин, а для ионов Ni(II) – в течение 10 мин.

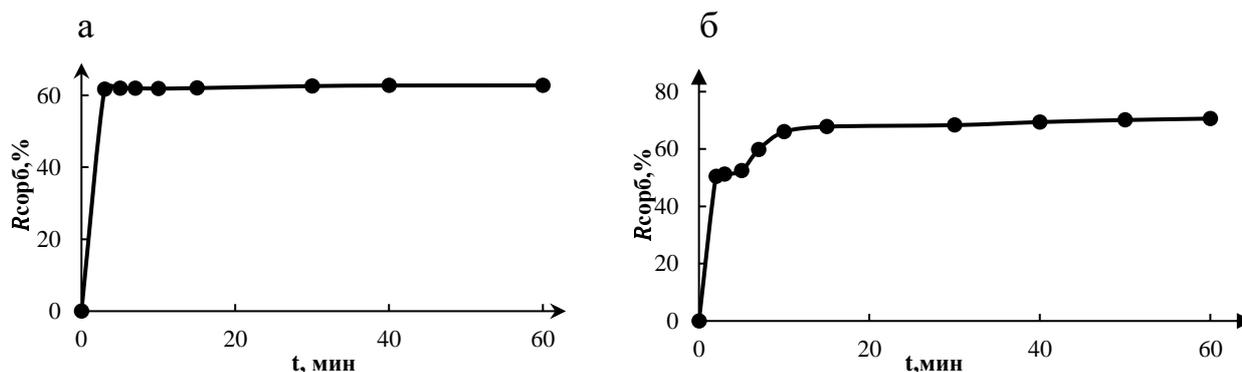


Рис. 1 Кинетические кривые сорбции ионов кобальта(II) (а) и никеля(II) (б),  
 $C_{\text{Co(II)}} = 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>, pH ~ 7,  $C_{\text{хитозана}} = 1$  г/дм<sup>3</sup>

Десорбция является второй стадией сорбционного процесса, в котором сорбированные ионы вытесняются из сорбента растворами элюентов. При этом происходит регенерация сорбента, и он приобретает ту же форму, какая была при сорбции, т. е. может быть возвращен в процесс без дополнительной обработки.

В качестве элюентов могут быть использованы неорганические и органические кислоты [4,5]. Нами для десорбции ионов Co(II) и Ni(II) в статических условиях выбраны неорганические (соляная, серная, азотная) и органические (уксусная, щавелевая, лимонная) кислоты. При проведении эксперимента навески хитозана ( $m = 0,025$  г) выдерживали в растворе нитрата кобальта(II) и нитрата никеля(II). Далее после сорбции на хитозане определяли остаточную концентрацию ионов кобальта(II) и никеля(II) в растворе по методикам [2,3]. После этого приливали раствор элюента соответствующей концентрации, проводя десорбцию в течение определенного времени.

Среди неорганических кислот серная кислота показала наибольший процент десорбции по отношению к проценту сорбции: для ионов Co(II) (73,3%,  $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>) и ионов Ni(II) (34,23%,  $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5$  моль/дм<sup>3</sup>). Данный результат, возможно, объясняется устойчивостью хитозана в серной кислоте и более высокой устойчивостью сульфатных комплексов кобальта(II) и никеля(II).

Установлено, что из исследованных органических кислот наиболее эффективным реагентом для десорбции является лимонная кислота (рис.2), что возможно связано с большей устойчивостью цитратных комплексов Co(II) и Ni(II).

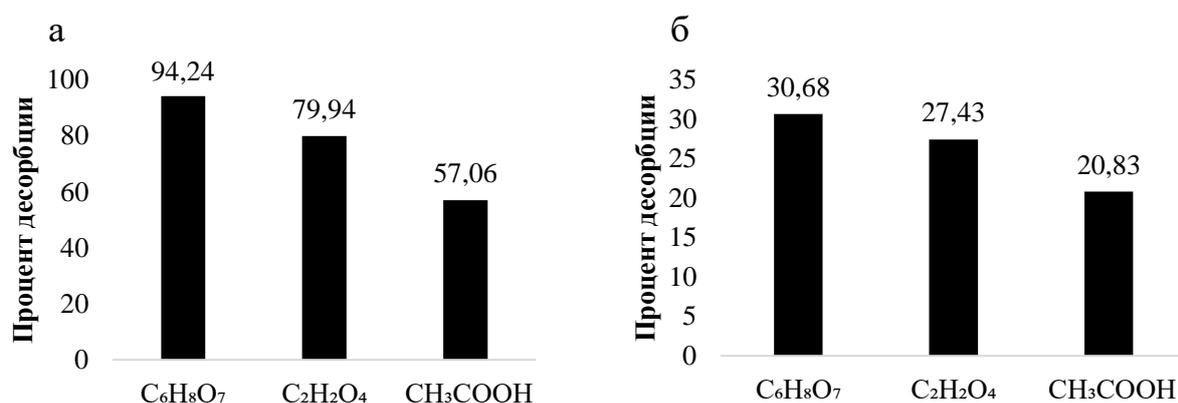


Рис. 2 Диаграммы эффективности выбранных реагентов с концентрацией  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> для десорбции ионов кобальта(II),  $t=40$  мин (а) и никеля(II),  $t=30$  мин (б)

### Литература

1. Камская, В.Е. Хитозан: структура, свойства и использование // Научное обозрение. Биологические науки. – 2016. – № 6. – С. 36 – 42.
2. ПНД Ф 14.1:2.44-96 Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов кобальта в природных и сточных водах фотометрическим методом с нитрозо-R-солью [Электронный ресурс] // Gostrf.com. Госты. Нормативы. – 2016. – 16 с.
3. ПНД Ф 14.1.46-96 Методика выполнения измерений массовой концентрации никеля в сточных водах фотометрическим методом с диметилглиоксимом [Электронный ресурс] // Gostrf.com. Госты. Нормативы. – 2004. – 15 с.
4. Тимофеев, К.Л. Селективная десорбция amino-карбоксильных амфолитов/ К.Л. Тимофеев, С.С. Набойченко, А.Б. Лебедь, Л.Ф. Акулич // Современные проблемы науки и образования. – 2012. - №2. – 6 с.
5. Rossi. D.T. Automating solid-phase extraction: current aspects and future prospects / D.T. Rossi // J. Chromatogr. A – 2000. – V.885. – P. 97-113.

# ПРИМЕНЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ МОДЕЛЕЙ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ НИКЕЛЯ ПОЧВОЙ УДМУРТИИ

М.А.Шумилова

*Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, г.Ижевск,  
e-mail: shumilovama@udman.ru*

Целью представленной работы является изучение поглощения ионов никеля почвами Удмуртии с использованием различных сорбционных моделей, что позволит оптимизировать мероприятия по предотвращению распространения ионов металла в природных средах с учётом особенностей его поведения в гумусированном слое почвы.

В качестве объектов исследования адсорбции никеля выбраны гумусовые горизонты (0-20 см) дерново-сильнопodzолистой слабосмытой, дерново-карбонатной выщелоченной слабосмытой и серой лесной оподзоленной почв, широко распространённых в Удмуртии [1]. Для обеспечения сопоставимых условий взаимодействия ионов никеля с почвенным поглощающим комплексом (ППК) и минимизации влияния обменных реакций на сорбцию почвы исследования проводили на фоне 0,01 М раствора  $\text{CaCl}_2$  квалификации «ч.» с рН 6,8, при соотношении почва : раствор = 1 : 10.

Экспериментально полученные точки зависимости сорбции катионов никеля тремя типами почв хорошо укладываются в прямолинейную зависимость линеаризованной формы модели Лэнгмюра  $C_{\text{адс}} = A_{\text{max}} \frac{K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C}$ , где  $K_L$  – константа адсорбции Лэнгмюра,  $C_{\text{адс}}$  – количество компонента, адсорбированного твёрдой фазой, отнесённое к её массе (моль/кг);  $A_{\text{max}}$  – максимум адсорбции, или ёмкость монослоя Лэнгмюра, (моль/кг);  $C$  – равновесная концентрация компонента в растворе (моль/дм<sup>3</sup>) [2]. Значения параметров модели представлены в таблице 1. Согласно уравнению, хорошие сорбенты характеризуются высокими значениями  $A_{\text{max}}$  и низкими –  $K_L$ , поэтому лучшим сорбентом ионов никеля является дерново-подзолистая почва, а более слабым поглотителем – серая лесная, дерново-карбонатная занимает промежуточное положение. Высокие значения коэффициентов аппроксимации (0,99) свидетельствуют о хорошем соответствии модели Ленгмюра для описания сорбции ионов никеля исследуемыми типами почв.

Таблица 1 Параметры Лэнгмюра, Фрейндлиха и Темкина для адсорбции ионов никеля почвой

Тип почвы	Уравнение Лэнгмюра		Уравнение Фрейндлиха		Уравнение Темкина	
	$A_{\max}$ , моль/кг	$K_L$ , дм <sup>3</sup> /моль	$K_F$ , дм <sup>3</sup> /моль	1/n	$A_{Te}$ , дм <sup>3</sup> /моль	$b_{Te}$ кДж/моль
Дерново-подзолистая	0,0562	2075,19	4,915	0,704	33702,2	144,303
Дерново-карбонатная	0,0289	14766,47	4,040	0,618	147582	265,925
Серая лесная	0,0192	19474,48	3,398	0,621	133642	313,869

Модель Фрейндлиха  $C_{\text{адс}} = K_F \cdot C^{1/n}$  (где  $K_F$ , – константа адсорбции Фрейндлиха,  $C$  – равновесная концентрация компонента в растворе (моль/дм<sup>3</sup>);  $n$  – константа изотермы Фрейндлиха, характеризующая неоднородность поверхности) [3]. Анализ данных (табл. 1) свидетельствует, что исследуемые почвы характеризуются неоднородностью сорбционных центров ( $1/n < 1$ ) [4]: наименьшим числом различных центров обладает дерново-подзолистая почва, в то время как дерново-карбонатная и серая лесная почвы характеризуются несколько большим разнообразием таких центров среди исследуемых типов почв. Исходя из корреляции между  $K_F$  и  $A_{\max}$  моделей сорбции Фрейндлиха и Лэнгмюра [5], данная модель также указывает на более высокую сорбционную способность дерново-подзолистой почвы по отношению к ионам никеля по сравнению с серой лесной почвой и промежуточную сорбционную способность у дерново-карбонатной почвы (табл. 1).

Поскольку экспериментально полученные точки неудовлетворительно согласуются с линеаризованной формой модели Тёмкина  $C_{\text{адс}} = \frac{RT}{b_{Te}} \ln(A_{Te}C)$  [6], (где  $A_{Te}$ , – константа адсорбции Тёмкина,  $C$  – равновесная концентрация компонента в растворе (моль/дм<sup>3</sup>),  $b_{Te}$  – константа, связанная с теплотой сорбции, (Дж/моль)), и коэффициенты аппроксимации имеют невысокие значения (~0,8), это свидетельствует об отсутствии взаимодействия между адсорбированными частицами и энергетической гетерогенности адсорбционных центров.

Построение изотерм сорбции в линейных координатах показало применимость модели Дубинина-Радушкевича  $C_{\text{адс}} = A_{D-R} \exp(-K_{D-R}\epsilon^2)$  (где  $K_{D-R}$  – константа адсорбции Дубинина-Радушкевича,  $C_{\text{адс}}$  – количество компонента, адсорбированного твёрдой фазой, отнесённое к её массе (моль/кг);  $A_{D-R}$  – теоретическая ёмкость сорбента (моль/кг);  $\epsilon$  – потенциал Поляни [7] при  $R^2 \sim 0,99$ ) для описания сорбции ионов  $Ni^{2+}$  из водных растворов ППК, что позволяет определить величины констант уравнения  $A_{\max}$  и  $k$  для исследуемых типов почв с достаточной точностью (табл. 2).

Таблица 2 Параметры модели Дубинина-Радушкевича

Тип почвы	$A_{\max}$ , моль/кг	$k$ , моль <sup>2</sup> /кДж	$R^2$	$E$ , кДж/моль
Дерново-подзолистая	0,3311	0,0072	0,999	8,33
Дерново-карбонатная	0,2461	0,0055	0,989	9,55
Серая лесная	0,1888	0,0054	0,996	9,63

Согласно полученным данным для всех почв (табл. 2) имеет место хемосорбция, поскольку  $8 < E < 16$  кДж/моль [8] и процесс протекает по ионообменному механизму, причём у серой лесной и дерново-карбонатной почв практически с одинаковой величиной средней свободной энергии адсорбции, в то время как дерново-подзолистая имеет несколько меньшее значение этого показателя.

### *Литература*

- 1 Ковриго В.П. Почвы Удмуртской Республики. Ижевск: РИО ИЖГСХА, 2004. 490 с.
- 2 Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids // J. Am. Chem. Soc. 1916. V. 38. No. 11. P. 2221–2295.
- 3 Freundlich H.M.F. Over the adsorption in solution // J. Phys. Chem. 1906. V. 57. P. 385–471.
- 4 Соколова Т.А., Трофимов С.Я. Сорбционные свойств почв. Адсорбция. Катионный обмен: учебное пособие по некоторым главам химии почв. Тула: Гриф и К, 2009. 172 с.
- 5 Riffaldi R., Levi-Minzi R., Soldatini G. F. Pb adsorption by soils. II. Specific Adsorption // Water, Air and Soil Pollution. 1976. V. 6. No. 1. P. 119–128.
- 6 Темкин М.И., Пыжёв В.А. Кинетика синтеза аммиака на промотированном железном катализаторе // ЖФХ. 1939. Т. XIII. Вып. 7. С. 851–867.
- 7 Дубинин М.М., Радушкевич Л.В. К вопросу об уравнении характеристической кривой для активных углей // Доклады АН СССР. 1947. Т. 55. С. 331–334.
- 8 Farooq U., Kozinski J.A., Khan M.A., Athar M. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – a review of recent literature // Bioresource Technology. 2010. V. 101. P. 5043–5053. doi: 10.1016/j.biortech.2010.02.030

## СОДЕРЖАНИЕ

ВКЛАД РОССИЙСКИХ УЧЕНЫХ В РАЗВИТИЕ МИРОВОЙ ХИМИЧЕСКОЙ НАУКИ А.В. Трубачев	4
СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСА L- АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ С м-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ С.М. Ахметшин, И.С. Черепанов	9
ИНСЕКТОАКАРИЦИД ГРУППЫ ТЕТРАМИНОВЫХ КИСЛОТ: КОНТРОЛЬ В ИМПОРТИРУЕМОЙ ПРОДУКЦИИ В.В. Белицкая	12
МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕСТИЦИДА ГРУППЫ ПИРАЗОЛКАРБОКСАМИДА В СИСТЕМЕ ПОЧВА-РАСТЕНИЕ, НА ПРИМЕРЕ БЕНЗОВИНДИФЛУПИРА Л.Г. Бондарева, Н.Е. Федорова	15
СОЗДАНИЕ «ДЕРЕВА»-МОДЕЛИ МЕХАНИЗМОВ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПЕСТИЦИДОВ КЛАССА СУЛЬФОНИЛТИОМОЧЕВИН НА ВОДНЫЕ ЭКОСИСТЕМЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕЧЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ Л.Г. Бондарева	18
ОБРАЗОВАНИЕ ПЯТИСЛОЙНЫХ И ТРЕХСЛОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ В СИСТЕМЕ $Y_2Ba_3Fe_{5-x}Co_xO_{13+\delta}$ А. В. Брюзгина	21
ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ $\frac{1}{2} Y_2O_3 - BaO - \frac{1}{2} Fe_2O_3$ А. В. Брюзгина, А. С. Урусова, В. А. Черепанов	24
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ АГРОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ СУБСТРАТОВ НА МИГРАЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПОДВИЖНОГО МАРГАНЦА ИЗ СУБСТРАТОВ В РАСТЕНИЯ А. И. Гатценбиллер, С.Ю. Лоханина	27
ЭФФЕКТ МАТРИЦЫ. ПРОБЛЕМА И ПУТИ РЕШЕНИЯ НА ПРАКТИКЕ ПРИ РАЗРАБОТКЕ МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ М.С. Гречина	29
ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ ДИЦИАНАМИДЫ В ЭКСТРАКЦИИ ПЛАТИНЫ В.Р. Губанова, С.И. Нифталиев, Н.Я. Мокшина	32
ДИОКСИД ТИТАНА КАК ФОТОКАТАЛИЗАТОР ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ Дидик М.В., Деветиарова Р.М.	35
ОСОБЕННОСТИ ПРЕПОДАВАНИЯ «ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ» У СТУДЕНТОВ НАПРАВЛЕНИЯ ПОДГОТОВКИ 19.03.01 БИОТЕХНОЛОГИЯ Дидик М.В.	38
ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОМ СИНТЕЗЕ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$ Е. С. Добрыненко, А. В. Брюзгина, И. В. Иванова, Н. А. Зайцева, Р. Ф. Самигуллина, Т. И. Красненко	41
К ВОПРОСУ О НОВЫХ АНАЛИТИЧЕСКИХ ПОДХОДАХ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИЙ С-МЕТОЛАХЛОРА В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ О.Е. Егорченкова	44
ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ МЕФЕНОКСАМА В СМЫВАХ С КОЖНЫХ ПОКРОВОВ РАБОТАЮЩИХ О.Е. Егорченкова, Е. Н. Михеева	47
ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ КАРМУАЗИНА НА УГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ КАТИОННЫМ ПАВ	50

Т.А. Елмашев, Т.Н. Кропачева	
ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ МЕДИ И ЛАТУНИ В АТМОСФЕРЕ СЕРНИСТОГО ГАЗА И УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННОЙ ВЛАЖНОСТИ ПОКРЫТИЯМИ НА ОСНОВЕ ИНДУСТРИАЛЬНОГО МАСЛА	52
И.В. Зарапина, А.Ю. Осетров, С.А. Каночкин, А.С. Чиркина	
СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$	55
И. В. Иванова, Н. А. Зайцева, Р. Ф. Самигуллина, Т. И. Красненко	
ПРИМЕНЕНИЕ БЕНТОНИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ	58
М.С. Игумнов, С. И. Нифталиев, К.Б. Ким, Н.Я. Мокшина	
ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНОГО АЛЮМИНИЯ В ПОЧВЕ С ПОМОЩЬЮ АЛИЗАРИНОВОГО КРАСНОГО С (S)	61
Е.С. Колдомова, С.Ю. Лоханина	
ДИНАМИКА СОДЕРЖАНИЯ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ МЕФЕНОКСАМА В ЛУКЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ РОССИИ	63
К.С. Курпединов	
ОТБОР ПРОБ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ: СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ПОГЛОТИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА	66
М.В. Ларькина	
ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ $TiO_2$ ФОСФОНОВЫМИ КОМПЛЕКСОНАМИ	69
Ложкин А.С., Кропачева Т.Н.	
МОРФОЛОГИЧЕСКИЙ И СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЦИФРОВЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА-12	72
Н.Я. Мокшина, О.А. Пахомова, Е.А. Андропов	
ЗАЩИТА СТАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ ОТ КОРРОЗИИ НИКЕЛЕВЫМИ ПОКРЫТИЯМИ С ДОБАВЛЕНИЕМ КОЛЛОИДНОГО ГРАФИТА	75
А.Ю. Осетров, И.В. Зарапина, А.С. Чиркина, С.А. Каночкин	
ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ МАРГАНЦА(II) С ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ	78
Н.Б. Перевошикова, Э.Э. Российских	
СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОНАТА $Cu(II)$ С ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ	81
Н.Б. Перевошикова, Г.Д. Рябчиков	
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА В ВИЗУАЛЬНЫХ ТЕСТ-МЕТОДАХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (III) В ВОДНЫХ СРЕДАХ	83
А.А. Полуэктова, Е.В. Батуева, А.С. Новокшонова	
НОВЫЙ РЕАГЕНТ НА ОСНОВЕ 2-АМИНО-4-АРОИЛ-6-ГАЛОГЕНПИРИДИН-3,5-ДИКАРБОНИТРИЛА ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ РТУТИ(II)	86
Е.Н. Рамская, А.Ю. Алексеева, И.Н. Бардасов	
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КРС ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРАХЛОРИДА ВАНАДИЯ С ЖИДКИМ ХЛОРОМ	89
А.Б. Салюлев, Э.Г. Вовкотруб	
ПОЛУЧЕНИЕ ГЕКСАХЛОРООСМАТОВ(IV) ПРИ ХЛОРИРОВАНИИ ОСМИЯ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ	92
А.Б. Салюлев, Э.Г. Вовкотруб	
РАЗВИТИЕ ХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ В ИЖГТУ	95
Семакина Н.В., Плетнев М.А.	

ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ БИЦИКЛОПИРОНА В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ И СМЫВАХ С КОЖНЫХ ПОКРОВОВ РАБОТАЮЩИХ Н.А.Степанова	97
ЭФФЕКТИВНОСТЬ НИТРИЛО-ТРИС-МЕТИЛЕНФОСФОНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ 3d-МЕТАЛЛОВ КАК ИНГИБИТОРОВ БИОКОРРОЗИИ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ Тимербаева З.З., Пастухова Н.Н., Шумилова М.А., Чаусов Ф.Ф.	100
ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИИ ЛИТЬЕВЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ К МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ПОВЕРХНОСТЯМ И.В. Тимиргалеев, Шарипова А.Г.	103
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МАРГАНЦА И ЖЕЛЕЗА В СМЕШАННЫХ МИНЕРАЛЬНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ С ВЫСОКОЙ СОЛЬВАТИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ А.В. Трубачев, Л.В. Трубачева	106
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II) В ДИМЕТИЛФОРМАМИД-И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДСОДЕРЖАЩИХ ФОНОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ Л.В. Трубачева, А.В. Трубачев	109
ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ В ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ ДЛЯ ДЕТСКОГО ПИТАНИЯ: АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ Н.Е. Федорова, Н.И. Добрева	111
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПИЩЕВОГО КРАСИТЕЛЯ E133 В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕВОЛОКОННОГО ЭЛЕКТРОДА Е.И. Хамзина, В.К. Тамошенко, М.А. Бухаринова, Н.Ю. Стожко	114
ПОДБОР РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ДЕСОРБЦИИ ИОНОВ КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II) В СИСТЕМЕ Me(II) – ХИТОЗАН С.П. Чернова, Э.И. Валиева, С.О. Ахметгалиева	117
ПРИМЕНЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ МОДЕЛЕЙ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ НИКЕЛЯ ПОЧВОЙ УДМУРТИИ М.А.Шумилова	120

*Научное издание*

**II Всероссийская конференция по фундаментальной  
и прикладной химии  
«Химия-XXI век»  
(24-25 октября 2024 г.)**

Сборник тезисов

*Авторская редакция  
Компьютерная верстка Н.Б. Перовоцикова*

Подписано в печать 27.11.2024. Формат 60x84 1/8  
Усл. печ. л. 28.13. Уч.-изд. л. 7,16.  
Тираж 27 экз. Заказ № 2151

Издательский центр «Удмуртский университет»  
426034, г. Ижевск, ул. Ломоносова, 4б, каб. 021  
Тел.: +7(3412)916-364, E-mail: editorial@udsu.ru

Типография Издательского центра «Удмуртский университет»  
426034, УР, г. Ижевск, ул. Университетская, 1, корп. 2.  
Тел. 68-57-18