

ИЗВЛЕЧЕНИЕ Pb^{2+} СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ КРАУН-ЭФИРА И ФОСФОРИЛПОДАНДАДовгий И.И.^{1,2}, Баулин В.Е.^{3,4}, Баулин Д.В.⁴, Бежин Н.А.¹, Выдыш А.А.¹, акад. Цивадзе А.Ю.⁴¹ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»

ул. Университетская, 33, Севастополь, 299053, РФ

e-mail: nickbezhin@yandex.ru

²ФГБУН Морской гидрофизический институт РАН

ул. Капитанская, 2, Севастополь, 299011, РФ

e-mail: dovhyi.illarion@yandex.ru

³ФГБУН Институт физиологически активных веществ РАН

Северный проезд, 1, Черноголовка, Московская область, 142432, РФ

e-mail: mager1988@gmail.com

⁴ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН

Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071, РФ

Аннотация. Изучалось извлечение сорбция Pb^{2+} сорбентами импрегнированного типа на основе изодентатных органических лигандов - краун-эфира (4,4', (5')-ди(*трет*-бутил)дициклогексил-18-краун-6) и фосфорилподанда (1,8-бис[2-(дифенилфосфорилметил)фенокси]-3,6-диоксаоктана). Установлено количественное извлечение Pb^{2+} сорбентом на основе фосфорилподанда из слабокислых растворов, а также из солянокислых растворов сорбентами на основе краун-эфира. Для сорбентов на основе краун-эфира показано, что наиболее высокие степени извлечения достигаются при использовании в качестве носителя гидрофобизированного силикагеля.

Ключевые слова: сорбция, свинец, 1,8-бис[2-(дифенилфосфорилметил)фенокси]-3,6-диоксаоктан, 4,4',(5')-ди(*трет*-бутил)дициклогексил-18-краун-6.

SORPTION OF Pb^{2+} BY SORBENTS ON THE BASE OF CROWN ETHER AND PHOSPHORILPODANDDovhyi I.I.^{1,2}, Baulin V.E.^{3,4}, Baulin D.V.⁴, Bezhin N.A.¹, Vidysh A.A.¹, Tsivadze A.Yu.⁴¹Sevastopol State University

Universitetskaya str., 33, Sevastopol, 299053, Russia

e-mail: nickbezhin@yandex.ru

²Marine Hydrophysical Institute of RAS

Kapitanskaya str., 2, Sevastopol, 299011, Russia

e-mail: dovhyi.illarion@yandex.ru

³Institute of Physiologically Active Substances RAS

Severnyi proezd, 1, Chernogolovka, 142432, Russia

e-mail: mager1988@gmail.com

⁴Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS

Leninskii pr., 31, korp. 4, Moscow, 119991, Russia

Abstract. Studied the sorption Pb^{2+} by sorbents based on crown ether (4,4',(5')-di(*tert*-butyl)dicyclohexyl-18-crown-6) and phosphoryl podand (1,8-bis[2-(diphenylphosphorylmethyl)phenoxy]-3,6-dioxaoctane). A high degree of recovery of Pb^{2+} by sorbent based phosphoryl podand from weakly acidic solutions, as well as salt acid solutions by sorbents based on crown ether. For sorbents based on crown ether it shows that the highest degree of extraction is achieved by using as a support hydrophobized silica gel.

Key words: 4,4',(5')-di(*tert*-butyl)dicyclohexyl-18-crown-6, 1,8-bis[2-(diphenylphosphorylmethyl)phenoxy]-3,6-dioxaoctane, sorption, lead.

Изучение процессов взаимодействия металлов с синтетическими и природными полифункциональными соединениями является одной из задач биоорганической химии [1]. Одним из эффективных подходов к селективному связыванию неорганических катионов является использование эффекта «гость-хозяин», который лежит в основе образования координационных соединений между полидентатными органическими лигандами и биологически важными металлами. Комплексообразование металлов с органическими лигандами лежит в основе процессов экстракционного и сорбционного извлечения металлов. Данные процессы широко используются в аналитической химии и радиохимии для извлечения и концентрирования элементов. Селективное взаимодействие позволяет упростить методы анализа металлов.

Для селективного извлечения радионуклидов широкое применение находят макроциклические соединения, в частности, краун-эфиры [2, 3] и синтетически более доступные их ациклические аналоги поданды. Сорбенты на основе 4,4',(5')-ди(*трет*-бутил)дициклогексил-18-краун-6 (ДТБДЦГ18К6) (см. рис. 1) для селективного извлечения свинца широко изучены [4] и коммерчески доступны (Triskem Int., Франция). Сорбенты Sr Resin, Pb Resin используются для извлечения Pb^{2+} из кислых сред, ТК-101 из нейтральных. Фосфорилподанд 1,8-бис[2-(дифенилфосфорилметил)фенокси]-3,6-диоксаоктан (ФП) (см. рис. 2) использовался для изготовления мембранного свинец-селективного электрода [5].

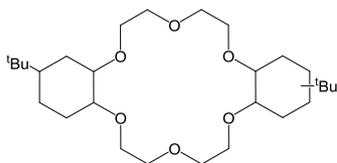


Рисунок 1 – Структура 4,4',(5')-ди(*трет*-бутил)дициклогексил-18-краун-6 (ДТБДЦГ18К6)

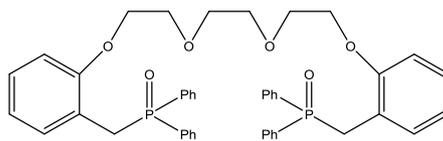


Рисунок 2 – Структура 1,8-Бис[2-(дифенилфосфорилметил)фенокси]-3,6-диоксаоктана (ФП)

Целью работы является сравнение условий и эффективности сорбции Pb^{2+} сорбентом на основе фосфорилподанда – 1,8-бис[2-(дифенилфосфорилметил)фенокси]-3,6-диоксаоктан для которого ранее была установлена селективность по отношению к ионам Pb^{2+} с сорбентами на основе краун-эфира ДТБДЦГ18К6. При получении сорбентов на основе краун-эфиров в качестве разбавителя впервые было предложено использовать спирт-теломер n3 (1,1,7-тригидрододекафторгептанол).

Материалы и методы. Использовался ДТБДЦГ18К6 (более 98 % чистоты), гидрофобизированный силикагель (ГС), ФП и сорбент на основе ФП и носителя LPS-500 производства ООО «Сорбент-Технологии», г. Москва. Стирол-дивинилбензолные носители LPS-500 (150-250 мкм) производства АНО «Синтез полимерных сорбентов», г. Москва; «Поролас-Т» (315-800 мкм) производства ГП «Смоля», г. Днепродзержинск.

Для приготовления растворов использовались реактивы, имеющие квалификацию чда. Для приготовления растворов свинца использовали МСО 0526:2003.

Методика получения сорбентов на основе ДТБДЦГ18К6. 1 г высушенного носителя перемешивают в роторном испарителе при температуре 60 °С в течение 2 ч с раствором 242 мг ДТБДЦГ18К6 в 10 мл хлороформа с добавлением 0,5 мл спирт-теломера n3. Далее отгоняют хлороформ, повышая температуру в роторном испарителе до 65-70 °С. После продукт сушат при комнатной температуре (20-25 °С) до установления постоянной массы.

Сорбционное извлечение свинца в статических условиях. 10 мл исследуемого раствора смешивали с 0,1 г полученного сорбента. Полученные системы, периодически перемешивая, выдерживали в течение 48 ч. Время установления равновесия, было определено предварительно. После этого сорбент и исследуемый раствор разделяли фильтрованием. Каждый опыт повторяли не менее трех раз.

Количественный анализ свинца в растворах. Точное значение концентрации свинца в исходном и конечном растворах определяли атомно-абсорбционным методом в пламени «ацетилен-воздух» на атомно-абсорбционном спектрофотометре Сатурн-4 ЭПАВ. Градуировочные растворы концентрацией 1,3 и 5 мг/л также готовили из стандартного образца раствора металла МСО 0526:2003. Использовались те же компоненты, как и для исследуемого раствора с той разницей, что добавлялось различное количество стандартного раствора свинца. Формулы для расчета параметров сорбции приведены в [6].

Результаты. Параметры сорбции свинца из растворов различного состава представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения параметров сорбционного извлечения свинца и характеристики сорбционной системы

Сорбент (лиганд/носитель)	Исходный раствор	Параметр сорбции		
		K_p , мл/г	R , %	Γ , ммоль/г
ДТБДЦГ18К6/Поролас	2 М HCl	200,35	65,22	0,00156
ДТБДЦГ18К6/LPS	2 М HCl	251,66	71,27	0,00169
ДТБДЦГ18К6/ГС	2 М HCl	303,58	75,22	0,00179
ФП/LPS	2 М HCl	5,91	5,48	0,00014
ФП/LPS	pH 5,85	–	100	0,00216

Обсуждение. Из полученных данных видно, что для сорбентов на основе ФП и ДТБДЦГ18К6 условия сорбционного извлечения свинца различаются. Для сорбции свинца сорбентами на основе ДТБДЦГ18К6 в качестве среды исходного раствора была выбрана 2 М HCl, поскольку эти условия указаны в существующей методике определения Pb-210 и Po-210 в воде Eichrom method OTW01 2.0 для сорбентов Sr Resin, Pb Resin. Содержание краун-эфира в наших сорбентах и Sr Resin, Pb Resin одинаково (около 14 %). Они представляют собой 1 М раствор ДТБДЦГ18К6 в спирте-теломере n3, импрегнированный в носитель. В Sr Resin, Pb Resin используются соответственно октанол и изодеканол. Спирт-теломер n3 использовался поскольку ранее, при сравнении разбавителей [7], было установлено, что сорбенты на его основе более эффективны, чем на октанол. Было установлен следующий ряд эффективности сорбции для сорбентов на основе различных носителей: гидрофобизированный силикагель (ГС) > LPS-500 > Поролас-Т. Количественное извлечение в изученных условиях достигнуто не было, однако был сделан вывод об эффективности использованных носителей.

В случае сорбента на ФП было установлено, что сорбция из кислых растворов (2 М HCl) практически не протекает (степень извлечения менее 10 %). Поэтому были изучены слабокислые растворы, приготовленные по навеске нитрата свинца, с последующим разбавлением. pH исходного раствора равен 5,85. Было установлено, что в данных условиях извлечение ионов Pb^{2+} количественное.

Выводы.

1. Сорбент ФП/LPS является перспективным для прямого концентрирования Pb-210 из нейтральных и слабокислых растворов в целях радиоаналитического анализа. В настоящее время проводится изучение других аспектов сорбции свинца данным сорбентов кинетики, сорбции в динамических условиях, селективности, экспериментов с выделением радиоактивного изотопа Pb-210 из природных сред.

2. Сорбенты на основе ДТБДЦГ18К6 могут использоваться для извлечения Pb²⁺ из сильноокислых сред. При их получении наиболее целесообразно использование гидрофобизированного силикагеля в качестве носителя, поскольку при его использовании получены наиболее высокие значения параметров сорбции.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-03-02995), программы Президиума РАН № 1.8П (подпрограмма «Физико-химические проблемы поверхностных явлений»), а также НИИР по теме «Разработка сорбентов на основе краун-эфиров для извлечения стронция из ОЯТ» при финансировании ФГБУ «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» победителя конкурса «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» («У.М.Н.И.К.»).

Список литературы / References:

1. Овчинников Ю.А. *Биоорганическая химия*. М.: «Просвещение», 1989, 815 с. [Ovchinnikov Yu.A. *Bioorganic chemistry*. Moscow: «Prosveschenie», 1989, 815 p. (In Russ.)]
2. Nesterov S.V. Crown ethers in radiochemistry. *Advances and prospects. Russ. Chem. Rev.*, 2000, vol. 69, no. 12, pp.769-782.
3. Bezhin N.A., Dovhyi I.I. Sorbents on the base of crown ethers: preparation and use for sorption of strontium. *Russian chemical reviews*, 2015, vol. 84, no. 12, pp. 1279-1293.
4. Horwitz E.Ph., Dietz M.L., Rhoads S., Felinto C., Gale N.H., Houghton J.A lead-selective extraction chromatographic resin and its application to the isolation of lead from geological samples. *Analytica Chimica Acta*, 1994, vol. 292, no. 3, pp. 263-273.
5. Копытин А.Н., Ильин Е.Г., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю., Цветков Е.Н., Буслаев Ю.А. *Мембрана свинец-селективного электрода*. Патент РФ №2054666, Приоритет от 23.09.95. Дата публикации 20.02.1996. [Kopytin A.N., Il'in E.G., Baulin V.E., Civadze A.Yu., Tsvetkov E.N., Buslaiev Yu.A. *Pb-selective electrode membrane*. Patent RU № 2054666, 23.09.1995. (In Russ.)]
6. Guba L.V., Dovhyi I.I., Lyapunov A.Yu., Grishkovets V.I. Physicochemical characteristics of cesium recovery with a sorbent based on dibenzo-24-crown-8. *Radiochemistry*, 2015, vol. 57, no. 5, pp. 518-521.
7. Bezhin N. A., Dovhyi I. I., Lyapunov A. Yu. Sorption of strontium by sorbents on the base of di-(tert-butylcyclohexano)-18-crown-6 with use of various diluents. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2016, in Press.

ВЛИЯНИЕ ЭФИРНОГО МАСЛА ОРЕГАНО НА СОСТАВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В МОЗГЕ СТАРЕЮЩИХ МЫШЕЙ

Мишарина Т.А., Теренина М.Б., Крикунова Н.И., Фаткуллина Л.Д., Бурлакова Е.Б.
Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля РАН
ул. Косыгина, 4, г. Москва, 119334, РФ
e-mail: tmish@rambler.ru

Аннотация: Методом капиллярной газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии изучено изменение состава жирных кислот в липидах мозга мышей линии Balb с увеличением возраста от 1 до 24 месяцев. Найдено, что в процессе старения мышей доля насыщенных кислот монотонно снижалась, мононенасыщенных увеличивалась, полиненасыщенных достигала максимума в 4 мес., затем снижалась. При ежедневном приеме малых доз эфирного масла орегано в мозге мышей в возрасте 24 мес. сохранялся высоким уровень полиненасыщенных жирных кислот, в том числе докозагексаеновой кислоты, которая отвечает за сохранение и поддержание ряда жизненно важных функций мозга. Обнаружено, что средняя продолжительность жизни мышей, принимающих эфирное масло, увеличивалась на 120 дней.

Ключевые слова: жирные кислоты, мозг, мышцы, газовая хроматография.

EFFECT OF OREGANO ESSENTIAL OIL ON THE FATTY ACID COMPOSITION IN AGING MOUSE BRAIN

Misharina T.A., Terenina M.B., Krikunova N.I., Fatkullina L.D., Burlakova E.B.
Emanuel Institute of Biochemical Physics Russian Academy of Science
Kosygina str., 4, Moscow, 119334, Russia
e-mail: tmish@rambler.ru

Abstract: Changes of fatty acids composition in the brain lipids of intact mice of Balb line with age increasing from 1 to 24 months were studied by capillary gas-liquid and gas chromatography-mass spectrometry. It was found, that occurred with age the content of saturated acids was decreased monotonically, but the content monounsaturated acids was increased, and the content of polyunsaturated acids reached a maximum at 4 months and then decreased. As a