

Օգտագործված է թթվածնի կլանման մեթոդը:

Հաստատված է, որ Ag^+ -ի կոնցենտրացիայի մեծացումը հասցնում է թթվածնի կլանման արագության փոքրացման, որը բացատրվում է Ag^+ իոնների մասնակցությամբ կինետիկական շղթայի հատման պրոցեսում: Իեակցիայի արագության մակրոկինետիկական օրենքն արտահայտվում է հետևյալ հավասարմով.

$$W = k_{\text{эф}} [\text{Ag}^+]^{1/2} [\text{P}]^0 [\text{O}_2]^0 [\text{A}]$$

Տրված է ռեակցիայի հարուցման ակտի հավանական մեխանիզմը: Իեակցիայի արդյունավետ ակտիվացման էներգիան հավասար է 28 կՋ/մոլ:

KINETIC REGULARITIES OF DIMETHYLAMINOETHANOL OXIDATION IN PERSULFATE-AMINE SYSTEM IN THE PRESENCE OF Ag^+ IONS

T. T. GHOUKASSIAN and R. P. MKHITARIAN

The kinetics of dimethylaminoethanol-potassium persulfate reaction in the presence of Ag^+ ions has been investigated by using oxygen absorption method. It has been determined that an increase of Ag^+ ions concentration results in a decrease of oxygen absorption rate. The macrokinetic law of the reaction rate could be expressed by the following equation.

$$W = k_{\text{ef}} [\text{Ag}^+]^{1/2} [\text{P}]^0 [\text{O}_2]^0 [\text{A}]$$

The probable mechanism of the initial act has been proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гукасян Т. Т., Мхитарян Р. П., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 12, стр. 897.
2. Бейлерян Н. М., Гукасян Т. Т., Чалтыкян О. А. — Арм. хим. ж., 1968, т. 21, № 3, стр. 225.

Армянский химический журнал, т. 42, № 3, стр. 146—153 (1989 г.)

УДК 574.6

МЕТОДИКА АНАЛИЗА РЕДОКС-СОСТОЯНИЯ И КАТАЛАЗНО- ПЕРОКСИДАЗНОЙ АКТИВНОСТИ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Г. П. ПИРУМЯН, Ю. И. СКУРЛАТОВ, А. Г. МХИТАРЯН,
Л. О. БАТОВСКАЯ и Е. В. ШТАММ

Ереванский государственный университет
Севанская гидробиологическая станция АН Армянской ССР
Институт химической физики АН СССР, Москва

Поступило 26 I 1987

Разработана методика анализа малых концентраций H_2O_2 в присутствии лавески донных отложений. С применением этой методики изучены окислительно-восстанови-

тельные свойства и каталитические особенности донных отложений оз. Севан в каталазно-пероксидазных процессах разложения H_2O_2 . Предложены новые параметры для оценки качественного состояния донных отложений.

Рис. 2. Библ. ссылок 13.

Донные отложения играют большую роль в формировании качества водной среды природных водоемов [1]. С одной стороны, захороненные в донных отложениях органические вещества служат источником питания для гетеротрофных организмов, с другой—служат местом ионов тяжелых металлов [2]. В случае металлов переменной валентности состояние их окисления зависит от редокс-характеристик донных отложений. Переход от окислительных к восстановительным условиям сопровождается восстановлением ионов металлов. При этом ионы $Fe(II)$, $Mn(II)$ могут переходить из донных отложений в водную среду, где они вновь окисляются до $Fe(III)$, $Mn(III, IV)$ [2] и в составе органо-минеральных взвешенных частиц оседают из водной толщи в донные отложения, оказывая существенное влияние на динамику внутриводоемных окислительно-восстановительных процессов с участием H_2O_2 и веществ восстановительной природы, участвующих в формировании редокс-состояния водной среды [3, 4].

В связи с этим редокс-состояние донных отложений, содержание и скорость образования в них веществ, эффективно взаимодействующих с H_2O_2 , каталитическая активность донных отложений в отношении процессов с участием H_2O_2 представляются важными параметрами при оценке экологического состояния водоема. Систематические наблюдения этих параметров в литературе отсутствуют, в то же время редокс-процессам в донных отложениях придается важное значение в механизме химической трансформации загрязняющих веществ [5].

Экспериментальная часть

В основе предлагаемых методов анализа редокс-характеристик донных отложений лежит методика определения малых концентраций H_2O_2 , основанная на пероксидажном окислении лейко-оснований красителей кристаллического фиолетового (ЛКФ) [6] или F-замещенного малахитового зеленого (ЛМЗ) [7].

Суть метода заключается в появлении интенсивного поглощения света при длине волны 592 (ЛКФ) или 630 нм (ЛМЗ) при смешении проявляющего раствора (лейко-основание, пероксидаза хрена (ПХ), ацетатный либо фосфатный буфер, $pH=4,5$) с анализируемой пробой. Окраска появляется вследствие пероксидажного окисления лейко-оснований красителей.

Коэффициент молярного поглощения красителей близок к $10^5 M^{-1} cm^{-1}$, поэтому чувствительность метода достигает $\approx 10^{-7} M H_2O_2$.

Исходные растворы: ЛКФ (ЛМЗ)—50 мг в 100 мл 0,5% HCl ; ПХ—40 мг на 10 мл дистиллированной воды или 0,2 М ацетатного буфера; ацетатный буфер (АБ)—2М, $pH=4,5$; фосфатный буфер (ФБ)—0,1 М, $pH=4,3$.

При использовании ЛКФ возможно предварительное смешение всех компонентов «проявителя»: на 10 мл раствора берется 4 мл АБ, 0,5 мл ПХ и 1 мл ЛКФ. Обычно к 9 мл анализируемой пробы добавляется 1 мл «проявителя». При этом в силу малой растворимости ЛКФ содержание H_2O_2 в пробе не должно превышать $5 \cdot 10^{-6} \text{M}$. При использовании ЛМЗ к 10 мл пробы последовательно добавляются компоненты «проявителя»: 0,4 мл ФБ, 0,2 мл ЛМЗ, 0,1 мл ПХ. При использовании обоих красителей для определения вероятного фонового поглощения содержащихся в воде веществ-окислителей измеряют оптическую плотность пробы с добавкой всех компонентов проявителя, за исключением ПХ. По сравнению с ЛКФ окраска раствора в случае ЛМЗ устойчива и может сохраняться неизменной в течение долгого времени. Фиолетовая окраска, возникающая при пероксидажном окислении ЛКФ, неустойчива, особенно под действием УФ света.

Перед началом анализа необходимо построить калибровочный график. Для этого перекись водорода с известной концентрацией (устанавливается перманганатометрическим титрованием) последовательно разбавляется до концентраций 10^{-7} ; $3 \cdot 10^{-7}$; 10^{-6} ; $3 \cdot 10^{-6}$; $5 \cdot 10^{-6} \text{M}$ и после добавления к 9 мл полученных растворов по 1 мл «проявителя», измеряются величины оптической плотности в области поглощения красителей. Для регистрации оптической плотности может быть использован любой спектрофотометр или фотоколориметр. Погрешность определения H_2O_2 с применением фотоколориметрической методики составляет 3—10% (в зависимости от концентрации).

Для приготовления растворов брали стандартные химреактивы, за исключением синтезированного, как описано в [7], ЛМЗ. Лейко-основания эффективно сорбируются взвешенными частицами, в силу чего анализируемые пробы необходимо центрифугировать либо фильтровать через предварительно прокипяченные в дистиллированной воде микропористые стеклянные фильтры ($\leq 0,45 \text{ мкм}$).

Пробы донных отложений отбирали с помощью батометра. Анализу подвергали только верхний (2—3 см) слой ила. Анализировали либо свежееотобранные влажные пробы, либо высушенные. Результаты относили на сухой вес осадка.

Опыты проводили при комнатной температуре.

Методика определения редокс-состояния донных отложений

Для определения редокс-состояния донных отложений к анализируемой пробе добавляли H_2O_2 и с помощью пероксидазной методики измеряли количество H_2O_2 , участвующее в пероксидажном окислении лейко-основания красителя. При этом возможны две ситуации. Одна — когда в донных отложениях присутствуют восстановители (например, сорбированные ионы металлов в восстановленной форме), относительно быстро взаимодействующие с H_2O_2 . Вводя разные добавки H_2O_2 , можно эти восстановители оттитровать. Другая ситуация — в водной среде присутствуют субстраты пероксидажной реакции, конкурирующие с лейко-основанием красителя. При наличии такой конкуренции в пробе по сравнению с дистиллированной водой изменяется наклон кали-

бровочного графика «добавки H_2O_2 —регистрируемая окраска». Если же субстраты в пробе более эффективны, чем лейко-основание, то в калибровочном графике появится отрезок, отсекаемый на оси абсцисс: до той поры, пока субстраты не будут полностью окислены, перекись водорода в пробе не регистрируется (не участвует в окислении лейко-основания).

Используемые в работе лейко-основания обладают различной реакционной способностью в отношении пероксидазной реакции: ЛКФ гораздо более реакционноспособно, чем ЛМЗ. Поэтому при их совместном использовании можно судить о субстратных свойствах содержащихся в пробе органических веществ.

На практике может встретиться и такая ситуация, когда часть вводимой в пробу H_2O_2 быстро взаимодействует с сорбированными восстановителями (содержащиеся в воде конкурентные субстраты пероксидазной реакции) и, кроме того, перекись водорода каталитически распадается в относительно медленных каталазно-пероксидазных процессах.

Возможность присутствия в донных отложениях сильных окислителей, способных окислить H_2O_2 до O_2 , также не исключается.

Эта возможность проверена с помощью тех же лейко-оснований в присутствии окислителя. В опыте без добавок пероксидазы и H_2O_2 окраска появляется [8].

Практическое применение методики сводится к следующему. Навески 100—500 мг (либо заданный объем влажной пробы) донных отложений вносят в 9 мл дистиллированной воды и в условиях тщательного перемешивания с помощью магнитной мешалки добавляют в полученную взвесь определенное количество H_2O_2 (10^{-7} — 10^{-4} М), доводя объем до 10 мл. Время контакта H_2O_2 со взвесью фиксируют. В зависимости от введенного количества H_2O_2 анализируют весь раствор, либо часть его после разбавления дистиллированной водой до 10 мл так, чтобы содержание H_2O_2 в анализируемой пробе не превышало $5 \cdot 10^{-6}$ М. После центрифугирования смеси к 9 мл надосадочной жидкости добавляют 1 мл «проявителя» (единовременно либо последовательными добавками компонентов). Центрифугирование проводят через различные времена контакта H_2O_2 со взвесью донных отложений с тем, чтобы экстраполировать наблюдаемые значения остаточного содержания H_2O_2 на «нулевой» момент времени. Такая экстраполяция необходима, если при контакте с донными отложениями уменьшение регистрируемого с помощью ЛКФ и ЛМЗ содержания H_2O_2 происходит не только за счет присутствия веществ восстановительной природы, но и за счет каталитических свойств самих донных отложений. Типичные калибровочные графики титрования донных отложений перекисью водорода приведены на рис. 1.

Видно, что вещества восстановительной природы в донных отложениях в случае ЛМЗ приводят к отсечению отрезка на оси абсцисс. Величина отрезка дает численное значение содержания в донных отложениях субстратов пероксидазной реакции более эффективных, чем ЛМЗ. В условиях рис. 1 это содержание соответствует $5 \cdot 10^{-7}$ г-экв/г

сухого осадка. Величина отрезка, отсеченного на оси абсцисс, пропорциональна количеству донных отложений.

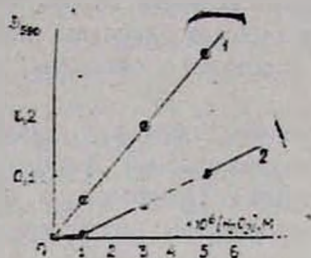


Рис. 1. Калибровочные графики: зависимость D от концентрации H_2O_2 . пр. 1 — в дистиллированной воде, пр. 2 — определение H_2O_2 с применением ЛМЗ для навески донных отложений 20 мг/10 мл. (Высушенная проба донных отложений взята в районе впадения р. Арпа в оз. Севан, глубина — 5 м, сентябрь 1986 г.). Ширина кюветы — 1 см.

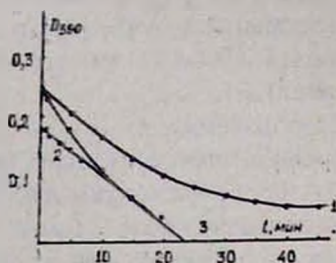


Рис. 2. Кинетические кривые разложения H_2O_2 на взвесьях донных отложений оз. Севан: кр. 1, 2 — $[H_2O_2] = 10^{-5} M$, кр. 3 — $[H_2O_2] = 10^{-4} M$. Навеска сухого вещества донных отложений в случае кр. 1, 2 — 10 мг/мл, кр. 3 — 20 мг/мл; разбавление проб дистиллированной водой в отношении кр. 1 — 1:2, кр. 2 — 3:10, кр. 3 — 1:20. (Пробы в случае кр. 1, 3 взяты в районе впадения р. Арпа в оз. Севан, глубина — 5 м; пробы кр. 2 взяты в районе бухты Арланиш, глубина — 30 м). $T = 20^\circ$, ширина кюветы — 1 см.

При наличии в донных отложениях катализаторов процессов пероксидазного окисления (например, иммобилизованных пероксидаз) при контакте со взвесью перекиси водорода может окислять ЛКФ или ЛМЗ и без участия ПХ «проявителя».

Методика определения каталазно-пероксидазной активности донных отложений

Для измерения каталазной активности донных отложений до последнего времени применялся метод, основанный на измерении объема выделившегося кислорода [9]. Недостаток этого метода связан с применением высоких ($\geq 10^{-2} M$) концентраций H_2O_2 , приводящих к разрушению органо-минерального комплекса донных отложений и гибели микроорганизмов. Нами предложена методика с применением малых исходных концентраций H_2O_2 , основанная на изучении кинетики распада H_2O_2 при контакте со взвесью донных отложений в дистиллированной воде или буферном растворе. Через определенные промежутки времени отбирали пробы по 10 мл (при $[H_2O_2] \leq 5 \cdot 10^{-6} M$) или соответственно разбавленные (при больших $[H_2O_2]$), в которых после центрифугирования определяли остаточную концентрацию H_2O_2 . Типичные кинетические кривые приведены на рис. 2. Воспроизводимость кинетических данных составляет 5—10%.

При используемых в экспериментах относительно низких концентрациях взвешенных частиц скорость реакции не зависит от интенсив-

ности перемешивания, что указывает на протекание процесса в кинетической области. При 3-кратной отмывке в дистиллированной воде каталитическая активность донных отложений сохраняется.

Из рис. 2 видно, что в зависимости от типа донных отложений встречаются две ситуации—когда кинетика разрушения H_2O_2 описывается экспоненциальной кривой (первый порядок реакции по $[\text{H}_2\text{O}_2]$), или прямой (нулевой порядок). В любом случае начальная скорость пропорциональна массе навески донных отложений.

Добавки NaN_3 ингибируют процесс разрушения H_2O_2 , что указывает на участие в механизме процесса гемсодержащих ферментов—каталазы и пероксидазы.

Добавки метанола—субстрата каталазной реакции—также оказывают ингибиторное действие на реакции первого порядка по H_2O_2 . Для реакции нулевого порядка ингибиторное действие метанола выражено гораздо слабее. По-видимому, метанол конкурирует с H_2O_2 , причем соотношение концентраций $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ при уменьшении скорости реакции вдвое $(1,5\text{--}2,0) \cdot 10^{-4}$ коррелирует с отношением констант скоростей соединения каталазы с H_2O_2 ($\sim 2 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) и с CH_3OH ($\sim 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) [10]. Это согласие свидетельствует о каталазном механизме процесса, скорость которого пропорциональна концентрации H_2O_2 .

Отсутствие субстратного насыщения характерно для каталаз. Напротив, для пероксидаз характерно «кинетическое насыщение», выражающееся в запределивании зависимостей скорости реакции от концентраций H_2O_2 и субстрата [11]. В биологических системах скорость пероксидазных реакций не зависит от концентрации H_2O_2 (реакция имеет нулевой порядок) и определяется скоростью притока в систему восстановительных эквивалентов (главным образом, в виде восстановленного никотинамидадениндинуклеотидфосфата—НАДФ·Н) в результате метаболических процессов [12, 13].

Независимо от конкретного механизма, приводящего к нулевому порядку реакции по $[\text{H}_2\text{O}_2]$, при низких концентрациях перекиси водорода пероксидазная реакция может приводить к формированию на границе раздела вода—донные отложения восстановительных условий. Действительно, если скорость поступления H_2O_2 из толщи воды в донные отложения составляет W_d , а кинетика разложения H_2O_2 в донных отложениях описывается суммой уравнений нулевого и первого порядка по $[\text{H}_2\text{O}_2]$:

$$W_0 = (k_0 + k_1 [\text{H}_2\text{O}_2]) [C], \quad (1)$$

то в стационарных условиях ($W_0 = W_d$) находим:

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = (W_d - k_0 [C]) / k_1 [C], \quad (2)$$

где k_1 —эффективная константа скорости каталазной реакции донных отложений, k_0 —константа скорости нулевого порядка для пероксидазной реакции (удельная скорость образования реакционноспособных в отношении H_2O_2 восстановительных эквивалентов), $[C]$ (г/л)—содержание сухого вещества в поверхностном слое донных отложений.

Величина k_0 в выражении (1) имеет размерность $\text{моль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, величина $k_1 [\text{C}]$ — с^{-1} . В условиях рис. 2 $k_1 \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ л} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_0 = 7 \cdot 10^{-10} \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Чем больше вклад пероксидазной реакции в скорость разложения H_2O_2 , тем больше влияние донных отложений и на внутриводоемные редокс-процессы за счет формирования потока восстановительных эквивалентов в толщу воды.

Таким образом, наряду с определением содержания в донных отложениях веществ восстановительной природы, по зависимости скорости разложения перекиси водорода от ее концентрации можем разделить поток восстановительных эквивалентов и каталазную активность донных отложений. Последняя может служить относительной мерой биомассы донных микроорганизмов. Представляет интерес провести сопоставление предложенных параметров с экологическими характеристиками водной среды оз. Севан. Эти же характеристики могут быть использованы и для анализа донных отложений других водоемов, а также при анализе состояния почвенных экосистем.

ՀԱՏԱԿԱՅԻՆ ՆՍՏՎԱԾՔԱԳՈՅԱՑՈՒՄՆԵՐԻ ՌԵԴՕՔՍ-ՎԻՃԱԿԻ ԵՎ ԿԱՏԱԼԱԶԱՆՊԵՐՕՔՍԻԴԱԶԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇՄԱՆ ԱՆԱԼԻԶԻ ՄԵԹՈԴԻԿԱ

Գ. Պ. ՓԻՐՈՒՄՅԱՆ, ՅՈՒ. Ի. ՍԿՈՒՐԼԱՏՈՎ, Ա. Հ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ,
Լ. Օ. ԲԱՏՈՎՍԿԱՅԱ ԵՎ Ե. Վ. ՇՏԱՄ

Առաջարկված է հատակային նստվածքազոյացումների ռեդոքս-բնութագրերի անալիզի մեթոդիկա, նպատակ ունենալով անցկացնել Սևանա լճի ջրային ավազանի պարամետրերի փոփոխության սխեմատիկ հետազոտություններ կապված հիդրոքիմիական և կենսաքանական ցուցանիշների հետ:

A METHOD FOR DETERMINATION OF REDOX-CONDITION AND CATALASE-PEROXIDASE ACTIVITY OF THE BOTTOM SEDIMENTS

G. P. PIROUMIAN, You. I. SKOURLATOV, A. H. MKHITARIAN,
L. O. BATOVSKAYA and E. V. SHTAMM

A method of analysis of redox-characteristics of the bottom sediments of Sevan lake, in order to carry out a systematical examination of correlation between determinate parameters and hydrochemical as well as biological characteristics of aqueous medium, has been suggested.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мизандронцев И. Б. — В сб. Лимнология горных водоемов. Ереван, АН Арм.ССР, 1984, с. 168.
2. Стумм В. — В сб. Экологическая химия водной среды (материалы I всес. школы). Кишинев, 1985, с. 38.
3. Скурлатов Ю. И., Эрнестова Л. С., Штамм Е. В., Шпотова Т. В., Калинин В. Б. — ДАН СССР, 1984, т. 276, № 4, с. 1014.

4. Скурлатов Ю. И., Дука Г. Г., Эрнестова Л. С. — Изв. АН Молд. ССР. сер. биол. и хим. наук, 1983, № 5, с. 3.
5. Liu D., Starchan W. M. J. — Water. Res., 1981, v. 15, p. 353.
6. Mottola H., Simpson B., Gorina G. — Anal. Chem., 1970, v. 42, № 3, p. 410.
7. Авт. свид. 1286995 (1986), СССР/Власова Г. В., Кузнецова Н. А., Скурлатов Ю. И., Эрнестова Л. С. — Бюлл. изобр. 1987, № 4.
8. Job D., Dunford H. B. — J. Biochem., 1976, v. 66, p. 607.
9. Нечесов Н. А., Нечесова О. И. — В. сб. Лимнология горных водоемов. Ереван. АН Арм.ССР, 1984, с. 188.
10. Метелица Д. И. — Моделирование окислительно-восстановительных ферментов. Минск, Наука и техника, 1984, с. 34.
11. Cormier M. J., Richard P. M. — J. Biol. Chem., 1968, v. 243, № 18, p. 4706.
12. Лукьянова Л. Д., Балмуханов Б. С., Уголев А. Т. — Кислородзависимые процессы в клетке и ее функциональное состояние. М., Наука, 1982, с.
13. Tel-or E., Hufstet M., Packer L. — Biochem. and Biophys. Res. Commun., 1985, v. 12, № 2, p. 533.

Армянский химический журнал, т. 42, № 3, стр. 153—160 (1989 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.422+541.183.

ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ И АДсорбЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КАРБОНИЗИРОВАННЫХ ФОРМ АМОРФНОГО ГИДРОМЕТАСИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ

Б. С. АРУТЮНЯН, К. Б. ОГАНЕСЯН, Г. Ш. ОВСЕПЯН,
К. А. ЩЕПАЛИН и Э. Б. ОГАНЕСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 31 III 1987

Методами ИК спектроскопии и адсорбции воды изучены продукты карбонизации аморфного гидрометасиликата кальция, содержащие ~10, 15, 20 и 25 масс.% CO_2 . Установлено, что в процессе карбонизации гидрометасиликат кальция постепенно переходит в аморфную двуокись кремния и карбонат кальция в виде кальцита и арагонита. В своем предельно карбонизированном состоянии силикатный материал состоит из аморфной двуокиси кремния, в том числе и в кальцевой форме, и карбоната кальция. При карбонизации отмечается постепенное уменьшение влагоемкости силикатного материала и его адсорбционной способности по отношению к воде.

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылок 21.

Настоящая работа является продолжением ранее начатого исследования по изучению адсорбционно-структурных характеристик и свойств карбонизированных форм аморфного гидрометасиликата кальция—адсорбентов для тонкослойной хроматографии [1—3].

Объекты исследования—аморфный гидрометасиликат кальция $\text{CaSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (образец 1) и его карбонизированные формы, содержащие ~10, 15, 20 и 25 масс.% CO_2 , что эквивалентно ~23, 34, 45 и 57 масс.% CaCO_3 (образцы 2—5, соответственно; условия получения образца 1 и его карбонизация изложены в [1, 4]).

Методы исследования: ИК спектроскопический и адсорбционный. ИК спектры образцов 1—5 снимали на UR-20 в области 400—1800 см^{-1} .