- по интенсивности свечения контрольного и опытного растворов за 10с и последующим расчетом индекса токсичности пробы:

$T = (S' - S) / S' * 100$,

где T – индекс общей токсичности;

S и S' – интенсивность свечения исследуемой и контрольной пробы соответственно.

При T < 20 образец не токсичен; 20 < T < 50 токсичен; T >50 – сильно токсичен;

- по наличию афлатоксина B_1, хлор- и фосфорсодержащих пестицидов (метод тонкослойной хроматографии) по методикам Минздрава 2278-80; 4082-86; 3157-84 и 3222-85.

В результате проведенных исследований установлено, что в составе семян амаранта и выделенного из них пастообразного белоклипидного комплекса фосфор-, хлорорганические пестициды (бромистый метил, дихлорэтан, карбофос и четыреххлористый углерод), афлатоксин B_1 не найден.

Массовая доля токсичных элементов семян амаранта и белоклипидного комплекса из них значительно ниже их предельно допустимых концентраций. Результаты по общей токсичности показали, что исследуемые пробы не токсичны, так как их индекс составил 7,5 % при норме (-10 %) – (+20 %) и они отвечают требованиям МУ №01-19/16-17 от 26.02.96г.

Взаимодействие кислорода и одноатомных алифатических спиртов C_2-C_4 с поверхностью серебряного катализатора

Самохвалова С.М., Водянкина О.В., Курина Л.Н.
Томский государственный университет, Томск

Одним из промышленных методов получения альдегидов и кетонов является окисление соответствующих спиртов кислородом воздуха. Таким способом синтезируют формальдегид, ацетон, масляный и изо-масляный альдегиды, метилэтилкетон и ряд других. В качестве катализаторов предложены массивные и нанесенные на различные носители серебряные и медные системы [1]. Наибольшей активностью, селективностью и длительностью работы обладают массивные серебряные катализаторы. Согласно литературным данным [2] среди серебряных контактов в процессе парциального окисления этиленгликоля хорошие результаты были получены для поликристаллического Ag, синтезированного электролизом расплава нитратов солей. С целью выяснения роли различных кислородсодержащих центров поверхности кристаллов серебра в механизме образования основных (альдегидов и кетонов) и побочных продуктов при окислении одноатомных алифатических спиртов в работе методами термодесорбции (ТПД) и температурно-программированной реакции (ТПР) проведён комплекс исследований по изучению взаимодействия реагентов: кислорода и спирта с поверхностью массивного Ag, приготовленного по методике [2].

Адсорбция кислорода на поверхности серебряного катализатора осуществлялась при варьировании температуры и времени обработки. Показано, что обработка Ag кислородом при 473 К в течение 1 мин. приводит к образованию на поверхности атомарно-адсорбированной формы кислорода в виде поверхностного оксида $Ag_2{}^sO$ (T_{max} десорбции = 545 К), а также кислорода, глубоко растворённого в объёме кристаллической решётки серебра (O_β, O_γ) (T_{max} = 923 К). При увеличении времени обработки поверхности до 15 минут при 473 К в ТПД спектре появляется дополнительный пик десорбции кислорода (T_{max} = 688 К), который может быть отнесён к атомарной форме (O_α), возникающей в результате кислород-индуцированной перестройки поверхности серебра. При $T_{адс}O_2$ = 773 К в течение 15 мин. наблюдается исчезновение пика десорбции атомарно-адсорбированного кислорода $Ag_2{}^sO$, устойчивого до 573 К.

Для изучения роли различных форм кислорода, образующихся на Ag, в процессе окисления спиртов проведены исследования взаимодействия этанола, пропанола и бутанола нормального и изостроения, а также втор-бутанола ($T_{адс}$ спиртов 423 К) с предварительно окисленной в различных условиях поверхностью катализатора. На неокисленном серебре адсорбция спиртов незначительна. Предобработка серебра кислородом меняет наблюдаемую картину, при этом характер взаимодействия одноатомных спиртов зависит от прочности связи кислорода с поверхностью катализатора. Анализ продуктов ТПР спектров показал, что образование альдегидов и кетонов протекает параллельно с участием O_α и O_γ форм адсорбированного кислорода в результате окисления и по реакции дегидрирования, соответственно. При взаимодействии спиртов с поверхностным оксидом Ag_2O^s происходит глубокое окисление с образованием CO_2, а также, в случае бутанолов, деструкция углеводородного скелета по С-С связи. В продуктах десорбции обнаружены формальдегид, ацетальдегид, низкомолекулярные спирты, CO_2.

Список литературы:

1. Брайловский С.М., Темкин О.П., Трофимова П.В. // Проблемы кинетики и катализа т.19 с.146-172.

2. Самойленко В.Н., Петров Л.А., Боронин А.И., Мурзахметов К.Т., Кощеев С.В. и др. // Журн. физ. химии. 2001. Т.75. №10. С.1759-1766.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ № МД-243.2003.03 и гранта МО РФ № Е02-5.0-340.