



УДК 544.723.2: 547.556.9

Новые сорбенты с иммобилизованными гетарилформазановыми группировками

Маслакова Т.И., Первова И.Г., Скорых Т.В., Мелкозеров С.А.,
Главатских С. П., Липунов И.Н.

Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург

Поступила в редакцию 8.04.2009 г.

Аннотация

Методами БЭТ, ИК-, электронной спектроскопии диффузного отражения, масс-спектрометрии и сканирующей электронной микроскопии изучены состав и строение новых минеральных сорбентов на основе силикагеля ДИАСОРБ-100-ТА, полученных путем модифицирования его поверхности бензазолформазанами.

Ключевые слова: формазан, твердофазная матрица, модифицированные сорбенты, ИК-спектроскопия, электронная спектроскопия диффузного отражения, масс-спектрометрия и сканирующая электронная микроскопия.

The composition and structure of new mineral sorbents on the basis of silica gel DEASORB-100-TA modified by means of benzazolylformazanes are studied by BET method, IR spectroscopy, electronic spectroscopy of deffusion reflection, mass-spectrometry and scanning electronic microscopy.

Kew-words: formazane, hard-phase supporter, modified sorbents, IR spectroscopy, electronic spectroscopy of deffusion reflection, mass-spectrometry, scanning electronic microscopy

Введение

Разработка простых, доступных экспрессных методов определения ионов тяжелых токсичных металлов в различных объектах окружающей среды, по-прежнему, остается актуальной задачей, для решения которой успешно применяются интенсивно развивающиеся в последнее время сорбционно-спектроскопические методы. В качестве твердофазного носителя чаще всего используют иониты, хелатообразующие смолы, силикагели, целлюлозы, кремнеземы, пенополиуретаны и органополимерные сорбенты [1-9]. Улучшение структурных характеристик носителей путем закрепления комплексообразующих реагентов на поверхности носителей позволяет повысить чувствительность и селективность извлечения определяемых металлов.

Ранее [10] была выявлена возможность извлечения ионов тяжелых металлов с использованием комплексообразующих сорбентов, полученных модификацией анионита АН-18-10п с первичными аминогруппами сульфосодержащими бензазолформазанами. В продолжение работы над созданием новых сорбентов в

качестве полимерного носителя нами был использован силикагель ДИАСОРБ-100-ТА с триметиламмониевыми группировками (ТМАГ).

Поскольку в результате фиксации органический лиганд, благодаря геометрическим особенностям его закрепления на поверхности твердофазной матрицы, может изменять свои структурные характеристики, целью данной работы является исследование состава и строения новых минеральных сорбентов с иммобилизованными гетарилформазановыми группировками, представляющими интерес в качестве материалов с прогнозируемыми комплексообразующими свойствами.

Эксперимент

Приборы и материалы. В качестве твердофазной матрицы использовали силикагель ДИАСОРБ-100-ТА с триметиламмониевыми группировками (содержание ТМАГ составляет 0.32 Ммоль/г, дисперсность силикагеля 63-200 мкм).

Для модификации силикагеля были выбраны ранее синтезированные по методике [10] сульфофенилзамещенные бензазолилформазаны **I-VI** (табл. 1) общей формулы:

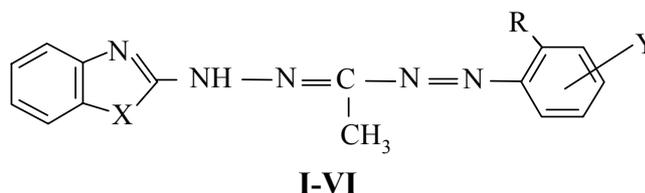


Таблица 1. Состав соединений I-VI

№ соед.	Название соединения	X	Y	R
I	1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(бензоксазол-2-ил)формазан	O	4-SO ₃ H	H
II	1-(2-гидрокси-5-сульфофенил)-3-метил-5-(бензоксазол-2-ил)формазан	O	5-SO ₃ H	OH
III	1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(1-бензилбензимидазол-2-ил)формазан	NCH ₂ -C ₆ H ₅	4-SO ₃ H	H
IV	1-(2-гидрокси-5-сульфофенил)-3-метил-5-(1-бензилбензимидазол-2-ил)формазан	NCH ₂ C ₆ H ₅	5-SO ₃ H	OH
V	1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(бензтиазол-2-ил)формазан	S	4-SO ₃ H	H
VI	1-(2-гидрокси-5-сульфофенил)-3-метил-5-(бензтиазол-2-ил)формазан	S	5-SO ₃ H	OH

Методика иммобилизации гетарилформазановых группировок на твердофазный носитель минеральной природы. Силикагель, предварительно выдержанный в течение 24 ч в 0,1 М растворе NaOH, отмывали водой до нейтральной реакции промывных вод. 0,1 г силикагеля в OH-форме подвергали взаимодействию с 100-150 мл 50%-ного водно-этанольного раствора с содержанием (0,2-1,5) · 10⁻⁴ моль/дм³ формазана. Реакционную смесь перемешивали при T 30-40⁰ в течение 3 часов. В результате взаимодействия силикагеля с формазаном

наблюдается изменение окраски частиц силикагеля от исходной белой до красно-желтой, красной или красно-фиолетовой. Модифицированные силикагели **I-6** отфильтровывали, промывали этанолом и водой, сушили на воздухе. Остаточную концентрацию формазана в растворе определяли спектрофотометрическим методом по предварительно построенному графику зависимости оптической плотности от концентрации органического реагента. Количество закрепленных формазановых группировок (**a**) на поверхности ДИАСОРБ-100-ТА оценивали по формуле:

$$a = V(C_0 - C)/m,$$

где C_0 и C – концентрация формазана в растворе до и после контакта с силикагелем, моль/дм³; V – объем раствора, дм³; m – масса сорбента, г.

Кислотность промывных вод и водно-этанольных растворов формазанов контролировали на иономере АНИОН-4100 со стеклянным электродом.

Электронные спектры поглощения образцов измеряли на спектрофотометре UV-5260 фирмы «Beckman». Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) в видимой области спектра регистрировали на спектрофотометре Spereord M-40 с приставкой диффузного отражения в виде фотометрического шара.

ИК-спектры пропускания образцов регистрировали на спектрофотометре IR-75 в вазелиновом масле с окнами KBr и ИК-Фурье спектрометре IFS-113v фирмы «Bruker». Образцы **I-6** растирались в агатовой ступке. Для получения информативных ИК-спектров окрашенную фракцию отбирали и растирали с 1-2 каплями вазелинового масла, помещали между окнами KBr и регистрировали ИК-спектры пропускания в области 4000-700 см⁻¹. Для идентификации и сравнения полос были сняты ИК-спектры формазанов **I-VI** в тех же условиях.

Спектры диффузного отражения образцов в ИК-области регистрировались на спектрофотометре IR Prestige фирмы Shimadzu (Япония). Программное обеспечение данного прибора позволяет нормировать измеряемые спектры с выдачей графического изображения, пересчитывая аналитический сигнал в величины функции Кубелки-Мунка.

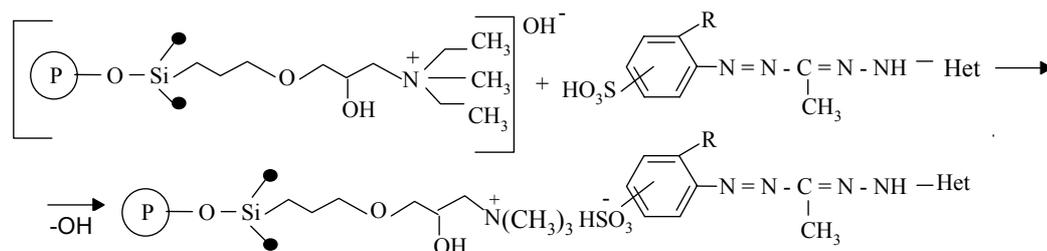
Масс-спектры образцов регистрировали на спектрометре фирмы Varian. Интерпретация спектров проводилась на основании закономерностей фрагментации формазанов при электронном ударе.

Полную удельную поверхность модифицированных сорбентов измеряли с помощью многоточечного метода БЭТ на приборе SoftSorbi-II ver. 1.0 фирмы «Сорби» (г. Новосибирск, Россия).

Исследование поверхности полученных сорбентов проводили методом сканирующей (растровой) электронной микроскопии (СЕМ). Образцы исследовались без предварительной подготовки в режиме низкого вакуума на микроскопе (JSM-6390/LV, Япония) во вторичных и обратно-рассеянных электронах. Обработку изображений проводили программой ФемтоСкан.

Обсуждение результатов

Наличие в силикагеле триметиламмониевых группировок, а в формазане сульфогрупп позволило проводить закрепление новых функциональных группировок на поверхности твердофазной матрицы по ионному механизму:



Количество иммобилизованных формазановых группировок на минеральный твердофазный носитель находятся в пределах 0,003-0,034 Ммоль/г и зависит как от исходной концентрации формазана в растворе (рис. 1), так и от природы заместителей в молекуле формазана (табл. 2). Сорбенты **1**, **5**, модифицированные 4-сульфофенилзамещенными бензтиазолил-(**V**) и безоксазолилформазанами (**I**), имеют близкие значения **a** (табл. 2). Однако сорбент **3** на основе 4-сульфофенилпроизводного бензилбензимидазолилформазана **III**, содержащий в своей структуре высокоосновный гетероцикл, имеет минимальное значение **a**, равное 0,003 Ммоль/г (табл. 2). Введение гидроксигруппы (R=OH) в фенильный фрагмент формазанов оказало влияние на увеличение количества закрепленных группировок лишь для сорбентов **4,6**, полученных на основе бензтиазолил- и бензилбензимидазолилпроизводных (табл. 2). Значение **a** увеличивается в ряду сорбентов, модифицированных бензилбензимидазолил- < бензоксазолил- ≤ бензтиазолилформазанами (табл. 2). Так как количество закрепленных формазановых группировок значительно меньше, чем количество триметиламмониевых групп ДИАСОРБ-100-ТА, следовательно, иммобилизация органического реагента на силикагель происходит только на поверхности твердофазного носителя.

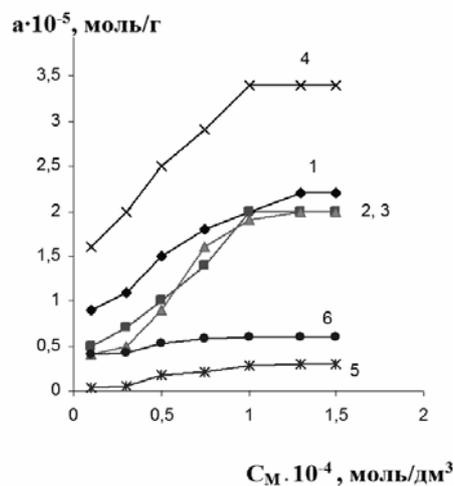


Рис. 1. Зависимость количества иммобилизованных формазановых группировок на поверхности ДИАСОРБ-100-ТА от исходной концентрации в растворе формазанов I (**1**), II (**2**), V (**3**), VI (**4**), III (**5**), IV (**6**) при pH 5.0±0.5

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в режиме вторичных электронов проведено исследование состояния поверхности исходного силикагеля и сорбента **4**, модифицированного 1-(2-гидрокси-5-сульфофенил)-3-метил-5-(1-бензилбензимидазол-2-ил)формазаном (рис. 2-3). Наблюдение и изучение морфологии частиц на изображении СЭМ показали, что частицы ДИАСОРБ-100-ТА

с триметиламмониевыми группировками представлены в виде гранул неправильной формы, имеющих однородную поверхность (рис. 2). Сравнение электронных микрофотографий образцов до (рис. 2) и после модификации формазанов **IV** (рис. 3) позволяет сделать вывод о сохранении морфологической структуры исходного силикагеля в полученных сорбентах. Однако следует отметить, что после взаимодействия ДИАСОРБ-100-ТА с формазановыми группировками наблюдается появление новых элементов структуры размером менее 0,2 нм (рис. 3). Хаотичное расположение частиц объясняет и непропорционально малое количество закрепленных формазановых группировок. При контакте 1-(2-гидрокси-5-сульфофенил)-3-метил-5-(1-бензилбензимидазол-2-ил)формазана с поверхностью ДИАСОРБ-100-ТА на 0,32 мМоль триметиламмониевых группировок приходится лишь 0,006 мМоль формазановых групп. По-видимому, формазан, имея большую по размеру молекулу и реагируя с меньшим по величине атомом азота триметиламмониевой группировки, закрывает другие, имеющиеся на поверхности силикагеля триметиламмониевые группировки, для доступа следующей молекулы органического реагента (рис. 3). После взаимодействия сорбента **4** с раствором нитрата никеля(II) в результате образования комплексного соединения можно наблюдать укрупнение структурных элементов на поверхности минеральной матрицы (рис. 4).

Таблица 2. Характеристики полученных модифицированных сорбентов

Модифицированный сорбент	Мономерный лиганд	a , ммоль/г	Величина удельной поверхности, м ² /г	Удельный объем монослоя, мл НТГ/г	Константа БЭТ
1	I	0,022	243.3 ± 2.2	55.86	47
2	II	0,020	248.0 ± 2.2	58.70	49
3	III	0,003	229.9 ± 2.2	52.78	29
4	IV	0,006	222.1 ± 2.2	51.00	47
5	V	0,020	212.8 ± 2.2	48.87	40
6	VI	0,034	231.7 ± 2.2	53.20	46
ДИАСОРБ-100-ТА		0,320	226.6±2.2	52.02	40

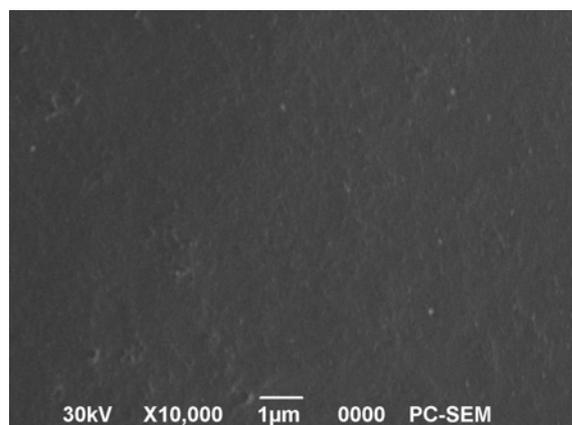


Рис. 2. Микрофотография поверхности исходного силикагеля с триметиламмониевыми группами

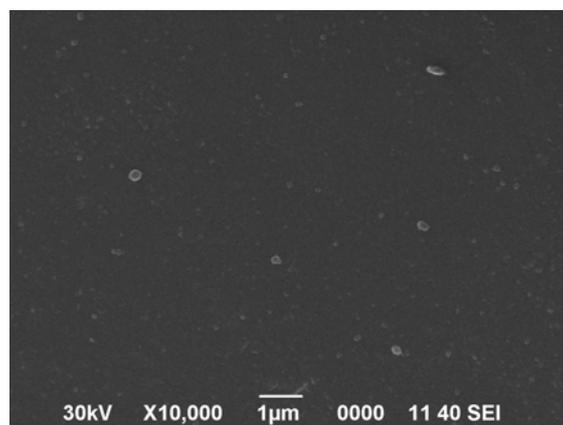


Рис. 3. Микрофотография поверхности сорбента **4**, модифицированного 1-(2-гидрокси-5-сульфофенил)-3-метил-5-(1-бензилбензимидазол-2-ил)формазаном

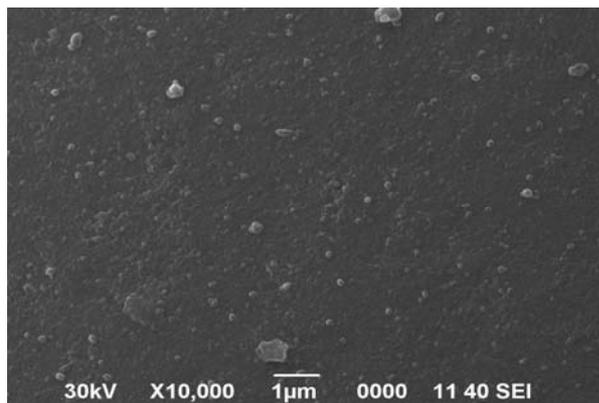


Рис. 4. Микрофотография поверхности сорбента **4**, модифицированного 1-(2-гидрокси-4-сульфофенил)-3-метил-5-(1-бензилбензимидазол-2-ил)формазаном, после взаимодействия с раствором соли нитрата никеля(II)

Методом БЭТ были определены значения удельных поверхностей и константы БЭТ модифицированных сорбентов. Оказалось, что величины удельных поверхностей полученных сорбентов **3-5** сопоставимы с величиной удельной поверхности ДИАСОРБ-100-ТА (табл. 2). Сорбенты **1-2**, содержащие бензоксазолил- и 1-(2-гидрокси-5-нитрофенил)-бензтиазолилформазаны, имеют величину удельной поверхности на 5-12 м²/г больше, чем немодифицированный силикагель.

Объяснение данного явления, по-видимому, состоит в природе межфазного взаимодействия на поверхности раздела фаз «ДИАСОРБ-100-ТА / водно-этанольный раствор формаза», что проявляется в реализации неионизированной, моно- или дианионной форм лиганда. Согласно данным спектров диффузного отражения новых сорбентов **1-6** полосы поглощения модифицированных незамещенными сульфофенилформазанами силикагелей **3-6** практически совпадают с максимумами поглощения растворов соответствующих формазапов **III-VI** в неионизированной форме. Однако сорбенты **1, 2** окрашены в красно-желтый цвет, что соответствует полосам поглощения бензоксазолилформазанов **I, II** в ионизированной форме (табл. 3), которая обусловлена поляризующим действием поверхности силикагеля на NH- и OH-группы молекул лигандов.

О сохранении общей структуры формазапов, иммобилизованных на ДИАСОРБ, свидетельствуют данные ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах сорбентов **1, 2** и **5, 6**, модифицированных бензоксазолил- и бензтиазолилформазанами соответственно, наблюдаются полосы в области 3350-3360 см⁻¹ (табл. 3), которые соотнесены с валентными колебаниями аминогруппы соответствующего формаза $\nu_{\text{NH}} = 3340-3360 \text{ см}^{-1}$. В случае образцов **2, 3** регистрируется полоса в области 3430 см⁻¹, которая по положению и интенсивности идентична полосе поглощения иминогруппы бензилбензимидазолилзаместителя формазапов [11]. Правильность отнесения этой полосы подтверждена данными ИК-спектра бензилбензимидазолилформазаната никеля, иммобилизованного на твердофазной матрице: полоса поглощения в области 3430 см⁻¹ исчезает, свидетельствуя об участии азота гетероцикла в образовании металлокомплекса [12].

Сопоставление ИК-спектров образца **1** и соответствующего формаза **I**, полученных на спектрометре IR-75 и ИК-Фурье спектрометре IFS-113v, доказали корректность отнесения полос на основании их идентичности. Следует лишь отметить большее разрешение и интенсивность полос, полученных на ИК-Фурье спектрометре. Например, в ИК-спектрах диффузного отражения образца **4** также

наблюдается полоса в области 3430 см^{-1} , интенсивность которой значительно уменьшается при регистрации спектра комплексного соединения.

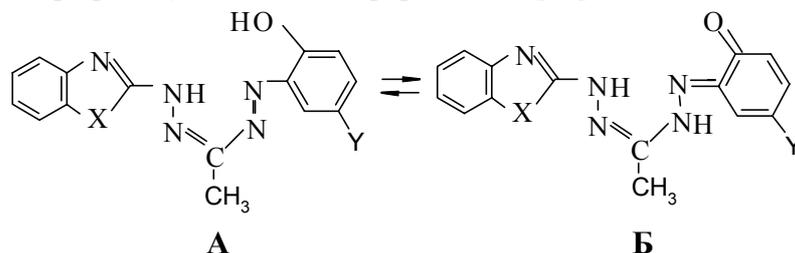
Таблица 3. Данные ИК- и электронных спектров сорбентов и формазанов

Модифицированный сорбент	Мономерный лиганд	Электронные спектры			ИК-спектры сорбентов	
		Сорбент $\lambda_{\text{макс.}}, \text{нм}$	формазан		$\nu_{\text{NH}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{OH}} (\nu_{\text{CO}}), \text{см}^{-1}$
			$\lambda_{\text{макс.}}, \text{нм}$	$\lambda_{\text{макс.}}, \text{нм}$ МОНОАНИОН		
1	I	460	400	450	3340^x	-
2	II	470	430	470	3350^x	3180 (1650)
3	III	470	470	500	3410	-
4	IV	495	495	520	3440	3170 (1670)
5	V	405	405	505	3330	-
6	VI	445	445	530	3340	3180 (1680)

^x полоса поглощения имеет малую интенсивность.

Установлено, что в результате модификации изменяется и строение исходной минеральной матрицы. В процессе закрепления формазановых группировок на поверхности ДИАСОРБ-100-ГА наблюдается образование водородных связей между ОН-функциональными группами ДИАСОРБ-100-ГА и формазанов, о чем свидетельствует (табл. 3) смещение характеристических полос гидроксильной группы (3600 см^{-1}) в более длинноволновую область (3180 см^{-1}) [5, 11].

Следует отметить особенность иммобилизации *o*-гидроксибензилсодержащих бензилбензимидазол- и бензтиазол-формазанов, проявляющуюся в увеличении удельных поверхностей модифицированных этими соединениями сорбентов (табл. 2). Подобный факт может быть связан с дополнительным химическим взаимодействием формазановых молекул с ОН-группами матрицы силикагеля вследствие присутствия хинониминной таутомерной формы Б, характерной для 1-(2-гидрокси-5-нитрофенил)замещенных формазанов [13].

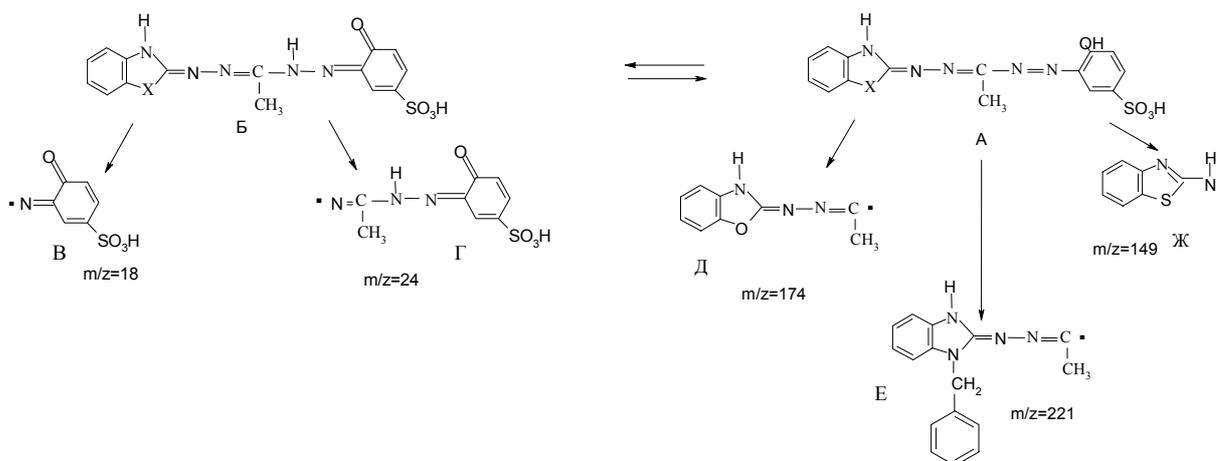


Поскольку молекулы формазанов конформационно и таутомерно подвижны, причем виды изомеров зависят от природы входящих в молекулы лиганда заместителей, нами с целью установления реализующихся при иммобилизации таутомерных форм формазанов были изучены масс-спектры силикагелей **2-4, 6** в сравнении с исходным носителем ДИАСОРБ-100-ГА. Выявлено, что при использовании метода электронного удара в широком интервале температур фрагментация модифицированных силикагелей идентична фрагментации индивидуальных соединений. Однако ионизация органических лигандов с поверхности силикагеля происходит при большей (в 10-15 раз) массе образца и

повышенной температуре (200°C) по сравнению с соответствующими формазанами, ионизация которых начинается с 80 °С. Кроме того, ионы, регистрируемые в масс-спектрах образцов **2-4, 6**, отсутствуют в масс-спектрах исходного ДИАСОРБ-100-ТА, который характеризуется большим числом незначительных по интенсивности пиков.

Хотя в масс-спектрах образцов **2-4, 6** и соответствующих формазанов **II-IV, VI** пик молекулярного иона отсутствует, по характеру фрагментации можно сделать выводы о закономерностях реализации конкретной таутомерной формы иммобилизованной формазановой группировки. Так, о присутствии хинон-иминной таутомерной формы **Б** свидетельствует наличие фрагментов **В** и **Г** с m/z 186 и 242 как в масс-спектрах модифицированных силикагелей **2-4, 6**, так и исходных формазанов **II, IV, VI** (табл. 4). Смещение равновесия в сторону образования хинонгидразонной формы наблюдается в ряду бензтиазолил- <бензоксазолил- <бензимидазолилпроизводных сорбентов.

Кроме того, в дополнении к уже приведенным данным ИК-спектроскопии при ионизации модифицированных силикагелей **2-4, 6** установлено, что прототропное равновесие между возможными таутомерными формами для бензоксазолил- и бензилбензимидазолилформазансодержащих сорбентов **2, 3, 4** сдвинуто в сторону преимущественного присутствия имино-форм **Д, Е**, т.к. в масс-спектрах регистрируются ионы с соответствующими m/z 173 и 222 (табл. 4). При ионизации образца **6**, содержащего бензтиазолилформазан, отмечен ион с m/z 149, что указывает на закрепление в процессе иммобилизации лиганда в amino-форме **Ж**.



Установлено, что модификация минеральной матрицы – силикагеля ДИАСОРБ-100-ТА – бензоксазолилформазановыми группировками приводит как к изменению состава и строения твердофазного носителя, так и в силу действия различных конкурирующих факторов (стерических требований заместителей в формазановой молекуле, химических взаимодействий иммобилизованных группировок с силикагелем) способствует реализации определенной формы иммобилизованного реагента. Так, 1-(4-сульфофенил)замещенные формазаны «закрепляются» в неионизированной форме, а 1-(2-гидрокси-5-сульфофенил)формазаны – в частично ионизированном виде в хинонгидразонной форме. Выявленные особенности конфигурации иммобилизованных функциональных группировок имеют важное значение для синтеза модифицированных материалов с заданными свойствами и их практического применения в сорбционно-хроматографических (сорбционно-аналитических) процессах.

Таблица 4. Данные масс-спектров формазанов и модифицированных сорбентов

Модифицированный сорбент	Мономерный лиганд	m/z (I, %) мономерный лиганд	m/z (I, %) модифицированный сорбент
2	II	81(8,07), 105(1,26), 13(1,07), 123(1,24), 139(2,32), 155(4,23), 173(2,84), 186(1,22), 224(4,42), 242(2,21)	81(4,28), 113(1,27), 118(1,27), 123(1,12), 139(4,56), 156(72,85) 173(3,42), 186(6,36), 224(2,28), 242(4,39)
3	III	81(1,78), 105(3,38), 110(1,74), 117(1,31), 132(4,91), 142(5,69), 156(24,02), 207(1,45), 222(1,32), 262(5,03)	81(12,97), 105(2,88), 110(4,23), 117(1,13), 132(1,75), 142(11,50), 156(11,66), 222(1,16), 236(1,34)
4	IV	81(6,54), 105(1,05), 134(1,08), 149(3,38), 207(2,34), 222(1,81), 242(1,35), 263(5,03)	81(6,18), 93(1,62), 105(1,05), 134(1,08), 149(3,38), 186(2,35), 207(2,34), 222(3,44), 242(4,85) 263(5,03)
6	VI	81(6,54), 102(2,37), 104(9,08), 117(2,13), 149(37,62), 159(2,93), 173(2,54), 186(1,98), 201(3,15), 242(4,70), 256(2,77)	81(4,99), 105(1,08), 117(1,10), 134(1,01), 149(1,86), 159(3,29), 173(1,72), 186(2,63), 242(2,16)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 07-03-12050офи и № 08-03-13512офи_ц).

Список литературы

1. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / З.Марченко, М. Бальцежак; Пер. с польск. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 711 с.
2. Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавская Н.М. Вода. Индикаторные системы. М: "ЭКОНИКС", 2002. 265 с.
3. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Едиториал УРСС, 2002. 304 с.
4. Медвецкий А.В., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Сорбционно-спектроскопическое определение фосфатов в водах в виде молибденовых гетерополикислот // Журн. аналит. химии. 2003. Т.58. Вып. 9. С. 944 - 947.
5. Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Пенополиуретаны в химическом анализе: сорбция различных веществ и ее аналитическое применение // Успехи химии. 2002. Т. 71. Вып.2. С. 180-197.
6. Химия привитых поверхностных соединений / Под. ред. Лисичкина Г.В. М: ФИЗМАТЛИТ, 2003. 592 с.
7. Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В. Имобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей // Успехи химии. 1997. Т.66. Вып. 7. С. 702-712.

8. Бузыкин Б.И., Липунова Г.Н., Сысоева Л.П., Русинова Л.И. Химия формазанов. М: Наука, 1992. 376 с.
9. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Лисичкина Г.В. М.: Химия, 1986. 247 с.
10. Первова И.Г., Юшкова О.Г., Липунов И.Н., Маслакова Т.И., Липунова Г.Н. Сорбционные свойства анионита АН-18-10п, модифицированного гетарилформазанами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т.1. Вып.1. С. 6-11.
11. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 216 с.
12. Резинских З.Г., Первова И.Г., Липунова Г.Н., Маслакова Т.И., Горбатенко Ю.А., Липунов И.Н., Сигейкин Г.И. Синтез и спектральные характеристики 1-арил-3-арил(алкил)-5-(бензтиазол-2-ил)формазанатов Ni(II) // Координационная химия. 2008. Т. 34. № 9. – С. 663-668.
13. Липунова Г.Н., Кривоногова Т.И., Марина Н.В., Гарновский А.Д., Дариенко Е.П. Синтез и кислотно-основные свойства 1-(2-окси-4(5)-нитрофенил)-5-бензазоллилформазанов // Журн. общей химии. 1987. Т. 57. Вып. 12. С. 2780-2785.

Маслакова Татьяна Ивановна – к.х.н., доцент кафедры физико-химической технологии защиты биосферы Уральского государственного лесотехнического университета, тел. (343) 262-96-50

Maslakova Tatiana I. – senior lecturer Chair of Physico-Chemical Technology of environmental protection, Ural state forest engineering university, Ekateriburg, e-mail: biosphera@usfeu.ru

Первова Инна Геннадьевна – д.х.н., проф. кафедры физико-химической технологии защиты биосферы Уральского государственного лесотехнического университета

Pervova Inna G. – Dr.Sci.Chem, professor Chair of Physico-Chemical Technology of environmental protection, Ural state forest engineering university, Ekateriburg

Скорых Татьяна Владимировна – аспирант кафедры физико-химической технологии защиты биосферы Уральского государственного лесотехнического университета

Skorych Tatiana V. – post graduate student Chair of Physico-Chemical Technology of environmental protection, Ural state forest engineering university, Ekateriburg

Мелкозеров Сергей Александрович - аспирант кафедры физико-химической технологии защиты биосферы Уральского государственного лесотехнического университета

Melkozzerov Sergey A. – post graduate student Chair of Physico-Chemical Technology of environmental protection, Ural state forest engineering university, Ekateriburg

Главатских Степан Петрович – старший инженер лаборатории физико-химических методов анализа минерального вещества, Институт геологии и геохимии УрО РАН.

Glavatskih Stepan P. - senior engineer laboratory of physical-chemical methods for the analysis of mineral substance, Institute of Geology and Geochemistry Ural Division of RAS

Липунов Игорь Николаевич – профессор, зав. кафедры физико-химической технологии защиты биосферы Уральского государственного лесотехнического университета

Lipunov Igor N. – professor, Head of Chair of Physico-Chemical Technology of environmental protection, Ural state forest engineering university, Ekateriburg