

Национальный исследовательский Томский государственный университет
Кафедра экологии, природопользования и экологической инженерии
Верхне-Обское бассейновое водное управление
Департамент природных ресурсов и охраны окружающей среды Томской области
ОГБУ «Облкомприрода»

ЭКОЛОГИЯ И УПРАВЛЕНИЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЕМ

**На пути к устойчивому развитию:
индикаторы устойчивого развития территорий**

Сборник научных трудов

Выпуск 3

Издательство
Литературное
бюро

Томск – 2020

УДК 502/504(045)
ББК 20.1я43
Э 400

Редакционная коллегия:
А.М. Адам, Н.И. Латтев, Н.П. Яблочкина
Л.П. Рихванов, Н.Н. Ильинских, М.В. Олюнова

Э 400 **Экология и управление природопользованием. На пути к устойчивому развитию: индикаторы устойчивого развития территорий: сборник научных трудов Третьей всероссийской научно-практической конференции с международным участием, г. Томск, 19 ноября 2019 г.; под ред. А.М. Адама. Вып. 3. – Томск: Литературное бюро, 2020. – 94 с.**

ISBN 978-5-6044280-1-6

Данный сборник – итог работы Третьей всероссийской научно-практической конференции с международным участием, проведенной кафедрой экологии, природопользования и экологической инженерии. Тема конференции – «На пути к устойчивому развитию: индикаторы устойчивого развития территорий». В сборнике рассматриваются актуальные вопросы управления природопользованием, сохранения биоразнообразия, устойчивого развития, состояния и рационального использования природных ресурсов, энергоэффективности и энергосбережения, непрерывного экологического образования, оценки рисков для здоровья населения. Представлены научные разработки ученых, специалистов-практиков, аспирантов, соискателей, магистрантов и студентов.

Для научно-учреждений, органов исполнительной власти, сотрудников природоохранных организаций, преподавателей высших и средних специальных учебных заведений, общеобразовательных школ, дошкольного образования.

Информация об опубликованных статьях представлена в системе Российского индекса научного цитирования (РИНЦ) по договору № 409-02/2017К от 20.02.2017 г.

Электронная версия сборника находится в свободном доступе на сайте: kafedra1.green.tsu.ru

УДК 502/504(045)
ББК 20.1я43

ISBN 978-5-6044280-1-6

© Кафедра экологии, природопользования
и экологической инженерии, 2020

Сложность определения дискретности природных ресурсов предопределена тем, что физически, в природе, они неразрывно и системно связаны с другими природными ресурсами, природными объектами и компонентами природы. Тем не менее такие объекты правоотношений возможно отграничить от других объектов. К примеру, месторождение полезных ископаемых включается в государственный кадастр месторождений и проявлений полезных ископаемых, где, в том числе, точно определяются его пространственные границы.

Таким образом, юридически такой объект является индивидуализированным и «отделимым» от других. Совокупность полезных ископаемых (как природных ресурсов) в пределах границ предоставленного горного отвода также будет ограничена. Однако, во-первых, в пределах месторождения количество полезных ископаемых определяется приблизительно и ресурс не может быть полностью отделен от природного объекта и изъят, а во-вторых, право не рассматривает такие ресурсы отдельно от участка недр. Следовательно, ни физически, ни юридически полезные ископаемые в составе недр не являются дискретными, поэтому не могут являться самостоятельными объектами гражданских прав.

Природные ресурсы обладают свойством юридической привязки, т.е. они могут быть закреплены за субъектами гражданского права. Они являются объектом отношений собственности и ограниченных прав, со спецификой, установленной природоресурсным законодательством. Например, лесные участки в составе земель лесного фонда находятся в федеральной собственности в силу прямого указания закона. На них также может устанавливаться право постоянного (бессрочного) пользования, право ограниченного пользования (сервитут, публичный сервитут), право аренды, а также право безвозмездного пользования [8, Ст. 8–9].

Как уже было затронуто при рассмотрении признаков дискретности, природные ресурсы тесно связаны между собой в силу своей природы. Как объекты правоотношений они обладают общими чертами правового режима. Это характеризует их системность. Также природные ресурсы связаны и с иными объектами гражданских прав,

образуют с ними общую систему. В литературе отмечается, что «в конечном счете подпадающее большинство отношений, регулируемых гражданским правом, так или иначе связаны с отношениями по поводу окружающей среды и связь эта является органической присущей данной системе и устойчивой» [5, С. 13].

Также большинство отраслевых природоресурсных законов устанавливает субсидиарное применение норм гражданского законодательства к имущественным отношениям в их сфере регулирования (например, Лесной кодекс РФ, Водный кодекс РФ), что свидетельствует о наличии гражданско-правового регулирования природных ресурсов как объектов гражданских прав.

Таким образом, природные ресурсы обладают всеми свойствами, присущими объектам гражданских прав.

Список литературы

1. Гражданский кодекс Российской Федерации. Часть первая: Федеральный закон от 30 ноября 1994 г. № 51-ФЗ (в ред. от 18.07.2019 г. № 34-ФЗ) // КонсультантПлюс: справ.-правовая система. Неком. версия. М., 2019.
2. Шорников Д.В. Еще раз о признаках объектов гражданских прав // Сибирский юридический вестник. 2007. № 1. С. 40–44.
3. Суханов Е.А. Российское гражданское право: учеб. пособие. М., 2011. Т. 1. 958 с.
4. Лапач В.А. Система объектов гражданских прав: Теория и судебная практика. СПб.: Юридический центр Пресс, 2002. 544 с.
5. Шорников Д.В. Природные ресурсы как объекты гражданских прав: автореф. дис. ... канд. юрид. наук. Иркутск, 2005.
6. Об охране окружающей среды: Федеральный закон от 10.01.2002 № 7-ФЗ (в ред. от 27.12.2018 г. № 538-ФЗ) // КонсультантПлюс: справ.-правовая система. Неком. версия. М., 2019.
7. Калинин И.Б. Природоресурсное право: учеб. пособие. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2009. 350 с.
8. Лесной кодекс Российской Федерации: Федеральный закон от 04.12.2006 № 200-ФЗ (в ред. от 27.12.2018 г. № 538-ФЗ) // КонсультантПлюс: справ.-правовая система. Неком. версия. М., 2019.

Применение катионитов марки Токем для тест-определения ионов хрома в водных растворах

Жаркова В.В., Липилина Ю.А., Бобкова Л.А.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, г. Томск

Исследована возможность определения ионов хрома(III) в питьевой воде с помощью тест-индикаторной трубки, заполненной макропористым карбоксильным катионитом (Токем-200) или сульфокатионитом (Токем-100) гелевой структуры, находящимися в Na-форме. Показано, что ионы Cr^{3+} избирательно сорбируются из разбавленных растворов (~10–3 моль/л) с ионной силой 0,1 при pH ~4. Коэффициенты распределения ионов составляют ~103 мл/г. При сорбции Cr^{3+} в динамическом режиме ионит окрашивается в сине-зеленый цвет, что позволяет проводить определение ионов. Наименьший предел обнаружения хрома(III) получен на катионите Токем-200 и составляет 0,07 мг/л. Предлагаемым способом проведен анализ водопроводной воды на содержание Cr^{3+} . Правильность определения доказана методом «введено – найдено».

Ключевые слова: сорбция, катиониты, избирательность, ионы хрома(III), тест-системы.

Ионы хрома являются одними из опасных загрязнителей природной среды. Их содержание строго регламентируется в природных, питьевых и сточных водах.

В загрязненных водах хром находится в виде ионов и соединений Cr(III) и Cr(VI) . Предельно допустимая концентрация хрома(III) в питьевой воде составляет

0,5 мг/л. Для сточных вод, которые сбрасываются в водоемы после очистки, рекомендованная ПДК составляет 0,1 мг/л [1]. Определение хрома в водных растворах проводится чаще всего с использованием реакции Cr(VI) с дифенилкарбазидом (ДФК), который восстанавливает Cr(VI) до Cr(III) . Реагент ДФК в окисленной форме образует комплексы красно-фиолетового цвета с ионами Cr(III) . На основе данной реакции разработаны тест-системы – трубки, таблетки, пластинки [2, 3], которые используются для анализа воды. В этих средствах реагент иммобилизован в твердую матрицу, например пенополиуретановую, или полиметакрилатную. Известно [4], что ионы Cr(III) в растворах образуют окрашенные катионные комплексы. Хотя состав комплексов зависит от состава раствора, но в условиях, обеспечивающих стабильность состава, после сорбции катионных комплексов катионитом и окисления ионообменного концентрата возможно тест-определение ионов хрома(III). Простой и недорогой тест-системой может быть индикаторная трубка, заполненная ионитом. Отмечено [4], что при определении Cr(III) в морской воде использовали сорбцию ионов на карбоксильном катионите КБ-4-П2. Литературные данные о тест-системах для определения хрома(III) в водных растворах нами не найдены.

Сорбент, выбранный для тест-систем, должен обладать высокой избирательностью, достаточной емкостью и скоростью сорбции, иметь слабую собственную окраску зерен. Для сорбции ионов d-металлов хорошо зарекомендовали себя катиониты, производимые российским предприятием – Кемеровским ООО ПО «ТОКЕМ» – и доступные потребителю [5]. Согласно результатам наших исследований [6], для сорбции хрома(III) можно использовать как слабокислотные карбоксильные катиониты Токем-200 и Токем-250 в Na-форме, так и сильнокислотный сульфокатионит Токем-140 в H-форме. Карбоксильные катиониты представляют собой сферические зерна практически белого цвета. Зерна сульфокатионитов в водородной форме окрашены в желто-коричневый цвет, но при переводе в Na-форму становятся слегка желтоватыми. Ослабление окраски зерен, вероятно, происходит за счет разрушения внутримолекулярных водородных связей в ионите, увеличения набухаемости и, как следствие, расстояния между полимерными цепями катионита. Для исследования сорбции хрома(III) нами был выбран сульфокатионит Токем-100, имеющий более мелкие зерна и неинтенсивную окраску по сравнению с Токем-140.

Цель работы – исследование влияния pH растворов на избирательность сорбции ионов Cr^{3+} катионитами Токем-100 и Токем-200 для использования ионитов в тест-индикаторных трубках для анализа питьевой воды.

Природа функциональных групп, состав и тип структуры полимерной матрицы ионитов показаны в табл. 1.

Таблица 1
Характеристика состава и структуры ионитов

Катионит	Функциональные группы	Матрица	Тип структуры
Токем-200	$-\text{COOH}$	Акрил-дивинил-бензольная	Макропористая
Токем-100	$-\text{SO}_3\text{H}$	Стирол-дивинил-бензольная	Гелевая

Полную обменную емкость катионитов определяли по методике ГОСТ 20255-1-89. Сорбцию Cr^{3+} изучали на растворах нитратов на Na-форме катионитов Токем-100 и Токем-200 в статических условиях. Для определения сорбционной емкости по ионам хрома(III) использовали раствор с начальной концентрацией 0,02 моль/л, pH – 4 и 3. Избирательность сорбции исследовали в интервале концентраций Cr^{3+} $(1+6) \times 10^{-3}$ моль/л, ионной силы растворов 0,1 и pH – 4. Содержание хрома(III) в равновесных растворах определяли спектрофотометрически по поглощению их комплексов с ЭДТА [7] на спектрофотометре ПЭ-5400уф «ЭКРОС».

Значения полной обменной емкости и сорбционной емкости катионитов по ионам хрома(III) при разных значениях pH представлены в табл. 2.

Данные табл. 2 показывают, что сорбционная емкость катионитов Токем-100 и Токем-200 по ионам Cr^{3+} зависит от pH раствора. В изученных условиях ее значение находится в интервале 2,3–3,9 ммоль-экв/г и составляет соответственно 48 и 35% от ПОЕ. Более высокая емкость по Cr^{3+} достигается при pH – 4 для обоих сорбентов. Снижение СЕ с уменьшением pH до – 3, вероятно, связано с возрастанием роли конкурирующей реакции – сорбции ионов H^+ . Возможно, изменяется состояние хрома(III) в растворе, в частности, состав координационной сферы, размер и заряд ионов, что сильнее отражается на их сорбции катионитом гелевой структуры Токем-100.

Таблица 2
Полная обменная емкость и сорбционная емкость катионитов по ионам Cr^{3+} , ммоль-экв/г

Катионит	СЕ		ПОЕ
	pH = 3	pH = 4	
Токем-200	3,43	3,9	11,13
Токем-100	2,33	3,36	4,81

Примечания. ПОЕ – полная обменная емкость, СЕ – сорбционная емкость.

Избирательность поглощения Cr^{3+} катионитами Токем-200 и Токем-100 оценивали по изотермам сорбции (рис.) и значениями коэффициентов распределения ионов (табл. 3).

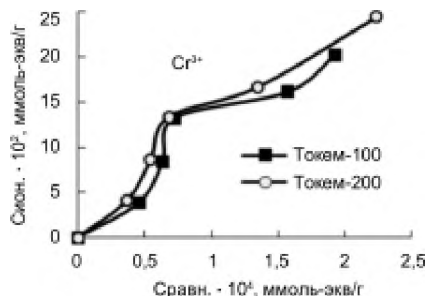


Рисунок. Изотермы сорбции ионов Cr^{3+} катионитами Токем-100 и Токем-200

Как видно из рисунка, кривые изотерм имеют ступенчатый ход: линейные начальные участки (в более разбавленных растворах) с переходом в выпуклую форму в средней части. Выпуклый характер изотерм сорбции отражает высокую избирательность поглощения ионов хрома(III).

Таблица 3
Значение коэффициента распределения ионов Cr^{3+} , мл/г

$D \cdot 10^3$	
Токем-100	Токем-200
1,21	1,40

Согласно рассчитанным значениям D ионов Cr^{3+} (см. табл. 3), избирательность карбоксильного катионита Токем-100 намного выше, чем сульфокатионита. Это можно объяснить соизмеримыми размерами диаметров гидратированных ионов Cr^{3+} и пор в зернах этого сорбента и образованием более устойчивых ионитных комплексов. Учитывая высокий уровень значений D , оба катионита могут использоваться в тест-индикаторных трубках.

В качестве трубки использовали стеклянную колонку диаметром 0,5 см, заполненную на длину 4 см катионитом Токем-100 или Токем-200 в Na-форме. Через трубку пропускали определенный объем раствора (рН = 4) со скоростью 1 мл/мин. После сорбции Cr^{3+} ионит окрашивался в сине-зеленый цвет. Измеряли длину окрашенной зоны и находили содержание ионов в растворе с использованием предварительно полученных градуировочных графиков. Уравнения графиков приведены в табл. 4.

Таблица 4
Уравнения градуировочных графиков

Катионит	Уравнения градуировочных графиков $y = ax + b$	y – длина окрашенного слоя ионита, мм; x – концентрация ионов в растворе, мг/л; a – коэффициент, мл/ммг; b – постоянная величина, мм
Токем-200	$y = 7,42x + 0,27$	
Токем-100	$y = 12,53x + 1,49$	

Аналитические характеристики разработанных способов определения хрома(III) приведены в табл. 5. Предел обнаружения (ПО) рассчитывали по 3 σ -критерию, диапазон определяемых содержаний устанавливали для объема пробы 25 мл. Тест-трубка с катионитом Токем-200 отличается более низким ПО – 0,07 мг/л.

Таблица 5
Аналитические характеристики способов определения ионов Cr^{3+} с помощью тест-индикаторных трубок

Катионит	Диапазон определяемых содержаний, мг/л	Предел обнаружения, мг/л
Токем-200	0,104–0,78	0,07
Токем-100	0,13–0,78	0,24

Проверку правильности определения Cr^{3+} в модельных растворах и реальном объекте (водопроводной воде) проводили методом хаведено – найдено». Значимость систематической погрешности оценивали по 1-критерию (табл. 6).

Таблица 6
Результаты проверки правильности определения ионов Cr^{3+} с помощью тест-индикаторных трубок ($n = 3$, $p = 0,95$)

Ионит	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	Относительное стандартное отклонение ($S_x = S/C_{\text{вв}}$)
Модельный раствор			
Токем-200	0,26	0,26 0,06	± 0,05
Токем-100		0,27 0,06	± 0,05
Водопроводная вода, г. Томск			
Токем-200	0,26	0,27 0,09	* 0,08
Токем-100		0,28 0,03	* 0,03

Таким образом, предлагаемые способы определения хрома(III) характеризуются удовлетворительной воспроизводимостью, низким пределом обнаружения ионов – на уровне $\sim 0,1$ (Токем-200) + 0,5 (Токем-100) ПДК и могут использоваться для тестового и попуколического определения ионов Cr^{3+} в питьевых водах.

Список литературы

- Назизвнец Б.И., Сухан В.В., Калезина Л.В. Аналитическая химия природного сырья. Киев: Лебедь. 1996. 304 с.
- Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Эдиториал УРСС. 2002. 304 с.
- Саранчина Н.В., Михеев И.В., Гавриленко Н.А., Прокурник М.А., Гавриленко М.А. Определение хрома(VI) с использованием 1,5-дифенилкарбазида, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18, № 1. С. 105–111.
- Лаврушина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. М.: Наука, 1979. 219 с.
- Жаркова В.В., Бобкова Л.А. Одновременное определение ионов меди(II) и кобальта(II), меди(II) и марганца(II) в питьевой воде с использованием индикаторных тест-трубок на основе карбоксильных катионитов // Журнал аналитической химии. 2019. Т. 74, № 7. С. 527–533.
- Жаркова В.В., Киносатор А.О., Бобкова Л.А. Сорбция ионов хрома(III, VI) из водных растворов ионитами марки Токем // Экология и управление природопользованием. Стратегия использования природного капитала в интересах устойчивого развития Актики и регионов: сб. науч. тр. Второй Всерос. науч.-практ. конф. с международ. участием, г. Томск, 23–24 ноября 2017 г. Томск: Литературное бюро, 2018. Вып. 2. С. 32–34.
- Рудомиткина Т.Ф., Иванов В.М. Фотометрическое определение хрома в природных и промышленных объектах в форме ацилацетата/ацетата // Вестник Московского университета. Химия. Сер. 2. 2013. Т. 54, № 3. С. 164–167.