

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Сборник научных трудов
X Международной конференция студентов и молодых ученых

РОССИЯ, ТОМСК, 23–26 апреля 2013 г.

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

X INTERNATIONAL CONFERENCE OF STUDENTS AND YOUNG SCIENTISTS

RUSSIA, TOMSK, April 23–26, 2013

Томск 2013

7. Постников П.С., Трусова М.Е. и др. Арилдиазонийтозилаты как новые эффективные агенты ковалентной прививки ароматических групп к углеродным оболочкам металлических наночастиц. / 2010. – Т. 5. – № 7. – С. 15–16.
8. Singh R, Chawla V. et al, Synthesis and antimicrobial activity of some 2-phenyl-benzoxazole derivatives, 2010. – V. 2(4). – С. 206–212.
9. Seong-II Um., The synthesis and properties of benzoxazole fluorescent brighteners for application to polyester fibers // Dyes and Pigments. – 2007. – V. 75. – С. 185–188.
10. Заявка на изобретение №2013103310 приоритет от 24.01.13 Национального исследовательского Томского политехнического университета.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАФТАЛИНА С ГИМАТОМЕЛАНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Л.В. Нечаев, О.Н. Чайковская, И.В. Соколова, Е.В. Мальцева

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. О.Н. Чайковская

Томский государственный университет, Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: lvnechaev@rambler.ru

DETERMINATION OF THE INTERACTION CONSTANTS OF NAPHTHALENE WITH HYMATOMELANIC ACIDS

L.V. Nechaev, O.N. Tchaikovskaya, I.V. Sokolova, E.V. Maltseva

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.N. Tchaikovskaya

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: lvnechaev@rambler.ru

In this study were obtained hymatomelanic acids from lowland peat. On the basis of absorption and fluorescence spectra showed that hymatomelanic acids are independent fraction of humic substances. By the standard method were determined interaction constants of naphthalene and hymatomelanic acids. Based on these constants concluded about moderate interaction of naphthalene and hymatomelanic acids.

Гуминовые вещества (ГВ) – природные органические образования, широко распространённые в почвах и торфах, углях и сланцах, морских и озёрных отложениях, водах рек и озёр. Эти вещества являются продуктами разложения органических остатков, в основном растительного происхождения. К ГВ также относятся меланиновые (прогуминовые или парагуминовые) вещества, синтезируемые грибами и бактериями. ГВ являются главным компонентом органического вещества почвы. Они улучшают структуру почвы, регулируют водно-воздушный и тепловой режимы, накапливают необходимые для растений элементы. В целом, можно сказать, что содержание ГВ определяет плодородие почвы и устойчивость почвенных экосистем.

Термин «гуминовые вещества» имеет собирательное значение и применяется для названия тёмноокрашенных веществ, извлекаемых щёлочными растворами из органогенных объектов. Эти вещества представляют собой сложную смесь высокомолекулярных соединений, имеющих сходные структуры и близкие физико-химические свойства. К ГВ в первую очередь относятся гумусовые кислоты. Гумусовые кислоты – это комплекс органических соединений коричневого, бурого или жёлтого

цвета, выделяемый из органогенных объектов растворами щёлочей. Образующийся при обработке природного объекта экстракт представляет собой темноокрашенную гомогенную систему. Гуминовые кислоты (ГК) – фракция гумусовых кислот, выпадающая в осадок при подкислении (до pH 1-2) их раствора минеральными кислотами. Высушенный осадок ГК имеет почти чёрную окраску. Его можно снова растворить в щёлочи с образованием тёмно-бурого раствора. Фульвокислоты (ФК) – фракция гумусовых кислот, остающаяся в растворе после осаждения ГК. Раствор ФК имеет характерную окраску – от соломенно-жёлтой до тёмно-красной. Для выделения ФК из раствора используют их сорбцию на активированном угле. При этом получается сложная смесь, содержащая помимо макромолекул ФК индивидуальные органические соединения. Гиматомелановые кислоты (ГМК) – фракция ГК, выделяемая из свежесаждённых гуминовых кислот. Для экстракции ГМК используют этиловый спирт. ГМК в спиртовом растворе имеют тёмно-красную окраску.

Огромное значение имеет способность ГВ связывать катионы металлов и токсичные органические соединения. В почвах с высоким содержанием ГВ резко повышаются ПДК тяжёлых металлов, снижается неблагоприятное воздействие пестицидов на живые организмы. Такие почвы могут играть роль геохимического барьера, предупреждающего поступление в грунтовые воды токсичных веществ. С другой стороны, распределённые в водной фазе ГВ способны связывать гидрофобные органические соединения, увеличивая их содержание в воде и осуществляя, таким образом, их транспорт в окружающей природе. Таким образом, роль ГВ в связывании и миграции токсичных органических соединений неоднозначна. Отдельные фракции ГВ обладают различной адсорбционной способностью по отношению к гидрофобным органическим соединениям. Наиболее изучена ассоциация таких соединений с ГК и ФК. В то же время роль ГМК в процессах связывания токсичных веществ, таких, как полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), практически не выяснена. Это положение вещей представляется тем более неудовлетворительным, что связывающая способность ГВ по отношению к ПАУ пропорциональна содержанию углерода в соответствующей фракции, а ГМК характеризуются наибольшим количеством углерода (по массе) в сравнении с другими компонентами ГВ. В связи со сказанным выше, целью данной работы является исследование взаимодействия ГМК с типичным представителем гидрофобных органических соединений класса ПАУ – нафталином.

В качестве объектов исследования использовали природные образцы ГМК низинного торфа и нафталин. Подготовленный образец почвы (торфа) просеивали через сито с диаметром отверстий в 1 мм. Для декальцирования почву перенесли в стакан ёмкостью 600 мл и залили 0,05 н. HCl, наполнив стакан доверху. В течение дня содержимое стакана неоднократно перемешивали стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Всплывающие на поверхность корешки удаляли кусочком фильтровальной бумаги. На другой день отстоявшийся прозрачный раствор отфильтровали через стеклянный тигель в колбу Бунзена при помощи водоструйного насоса, погружая тигель в раствор над осадком почвы и постепенно опуская его по мере отфильтровывания раствора. При этом не допускали взмучивания осадка. Обработку повторяли до тех пор, пока реакция на Ca^{2+} в фильтрате не становилась отрицательной. После удаления Ca^{2+} ион Cl^- из почвы отмыли 0,1 н. H_2SO_4 . Для последующего извлечения гумусовых веществ использовалась целиком вся подвергшаяся декальцированию навеска почвы (во влажном состоянии). Почву после декальцирования залили 0,1 н. раствором NaOH и оставили при периодическом перемешивании на 4 часа. Затем туда же для коагуляции илистой фракции внесли около 50 г мелко истолчённого сульфата натрия и энергично перемешали для его растворения. Через 20 часов отстоявшийся прозрачный тёмноокрашенный щелочной раствор гумусовых веществ отфильтровали через тигель тем же приёмом, как и при декальцировании почвы. Щелочные вытяжки из почвы содержали ГК и ФК, к разделению их приступили сразу по окончании отфильтровывания каждой порции. Для этого прозрачный щелочной раствор перенесли в стакан и добавили

концентрированной H_2SO_4 из расчёта 4 мл на 500 мл вытяжки (рН раствора 2-3). Раствор перемешали и нагрели на песчаной бане до 80 °С. При подкислении и нагревании произошла коагуляция ГК, при охлаждении они осели на дно стакана в виде тёмного осадка; ФК остались в растворе, который имел оранжевую окраску. Для окончательного оседания геля ГК стакан оставили до следующего дня. Отстоявшийся раствор ФК осторожно отфильтровали через тигель, не взмучивая осадка ГК. Осадок ГК три раза промыли в стакане дистиллированной водой, давая гелю хорошо осесть. Затем к влажному осадку ГК добавили этанол и оставили при периодическом перемешивании на 2-3 часа. Отстоявшийся прозрачный раствор ГМК отфильтровали через тигель тем же приёмом, как и при декальцировании почвы.

После определения концентрации ГМК исходный раствор разбавили этанолом в 10, 100 и 1000 раз. Были сняты спектры поглощения и флуоресценции всех растворов ГМК. Для исследования взаимодействия нафталина с ГМК был приготовлен ряд его растворов в этаноле. Растворы ГМК и нафталина были смешаны в таких соотношениях, что концентрация нафталина во всех полученных смесях составляла 10^{-4} моль/л, а концентрация ГМК изменялась от $3 \cdot 10^{-4}$ до $3 \cdot 10^{-1}$ г/л. Были сняты спектры поглощения и флуоресценции полученных смесей. Константы равновесия K_b взаимодействия ГМК и нафталина были рассчитаны по уравнению

$$F_0/F = 1 + K_b[\text{ГМК}],$$

где F_0 – интенсивность флуоресценции нафталина в максимуме излучения, F – интенсивность флуоресценции нафталина в максимуме излучения при добавлении ГМК, $[\text{ГМК}]$ – концентрация ГМК, г/л. Метод основан на определении константы тушения флуоресценции нафталина в присутствии ГМК.

Спектры поглощения ГМК отличаются от соответствующих спектров поглощения ГК. Они имеют два максимума поглощения на длинах волн 230 и 270 нм. Характер спектров поглощения позволяет утверждать, что ГМК являются самостоятельной фракцией гумусовых кислот, природа которой отлична от природы ГК. К аналогичному выводу приводит сравнение спектров флуоресценции ГМК, обладающих ясно выраженным максимумом на длине волны 370 нм, и спектров флуоресценции ГК.

Значения констант взаимодействия K_b для ряда концентраций ГМК приведены в таблице 1.

Таблица 1

Константы взаимодействия K_b нафталина и ГМК

С (ГМК), г/л	K_b , л/г
0,0003	34,795
0,003	28,144
0,03	24,958
0,3	20,786

Полученные величины на несколько порядков ниже констант взаимодействия нафталина с ГК соответствующих концентраций, которые были определены нами в предыдущих исследованиях. Этот факт не позволяет утверждать, что ГМК – фракция гумусовых кислот, обладающая наибольшей сорбционной способностью по отношению к нафталину. Однако вклад ГМК во взаимодействие с нафталином не следует недооценивать. Измерения констант взаимодействия для ГМК и ГК проводились в различных растворителях (этанол и водный раствор NaOH), что, несомненно, оказало существенное влияние на их величины. Уменьшение величины константы при повышении концентрации ГМК хорошо коррелирует с аналогичными изменениями констант взаимодействия нафталина и ГК при увеличении концентрации последних. Это изменение обусловлено, возможно, образованием макромолекулярных ансамблей ГМК при повышении их концентрации и пространственными затруднениями для ассоциации неполярных молекул нафталина с ароматическими фрагментами в составе ГМК.