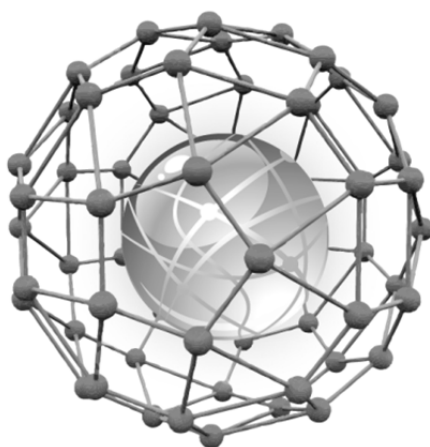


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Химический факультет

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

**Материалы Международной научной конференции
21–22 мая 2015 г.**

Том 3



**Томск
Издательский Дом Томского государственного университета
2015**

Список литературы

1. Вотяков С. Л. О процессах лазерного испарения и использования водных стандартов при ЛА-ИСП-МС-анализе ряда минералов / С. Л. Вотяков, Н. Н. Адамович // Литосфера. 2011. № 4. С. 56–69.
2. Федоров А. М. Новые данные о геохимии и механизме формирования кварцитов месторождения Бурал-Сарьдаг (Восточный Саян) / А.М. Федоров, В.А. Макрыгина, А.Е. Будяк, А.И. Непомнящих // Доклады Академии наук. 2012. Т. 442, № 2. С. 244–249.

References

1. Votyakov S. L. O processah lazernogo ispareniiya i ispol'zovaniya vodnyh standartov pri LA-ISP-MS-analize ryada mineralov / S. L. Votyakov, N. N. Adamovich // Litosfera. 2011. No 4. S. 56–69.
2. Fedorov A. M. Novye dannye o geohimii i mehanizme formirovaniya kvarцитов mestorozhdeniya Bural-Sar'dag (Vostochnyj Sayan) / A.M. Fedorov, V.A. Makrygina, A.E. Budyak, A.I. Nepomnyaschih // Doklady Akademii nauk. 2012. T. 442, No 2. S. 244–249.

УДК 577.33/34; 577.355

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Неволина Ксения Александровна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: deankura09@yandex.ru

Назарова Анастасия Игоревна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: anastasiya-nazarova-91@mail.ru

Соколова Ирина Владимировна, д-р. физ.-мат. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: sokolova@phys.tsu.ru

Наумова Людмила Борисовна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: naumovalb@mail.ru

Гуминовые вещества (ГВ) входят в состав органической массы торфа, углей, некоторых почв и лигносульфоната (побочный продукт переработки древесины). ГВ выполняют в биосфере множество важных функций: аккумулятивную, транспортную, регуляторную, протекторную, физиологическую и ряд других. ГВ – одна из наиболее сложных для изучения групп природных соединений и их многочисленные функции изучены еще недостаточно. Известно, что данные органические вещества в значительной степени компенсируют отрицательный эффект антропогенного воздействия, в качестве примера можно упомянуть снижение содержания подвижных форм некоторых тяжелых металлов, а также регуляцию влияния кислых атмосферных осадков. ГВ действуют многообразно: как сорбенты, как катализаторы на процессы гидролиза, как солибилизирующие агенты, влияют на микробиологические процессы, выступают как фотосенсибилизаторы и тушители. В данной работе исследованы спектрально-люминесцентные свойства гуминовых кислот (ГК), полученных из образцов верхового торфа Бакчарского месторождения Томской области, взятых с различной глубины. Выделение ГК из торфа проводили щелочным методом. Также был проведен сравнительный анализ данных кислот с образцом ГК, выделенным из бурого угля. Были изучены электронные спектры поглощения и флуоресценции. В ходе исследования определено, что каждый образец обладает своими характерными особенностями. ГК, выделенные из одного типа источника так же отличаются между собой. Данные отличия обусловлены сложностью строения исследуемых веществ.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, электронная спектроскопия, торф, бурый уголь.

RESEARCH OF SPECTRAL AND LUMINESCENT PROPERTIES OF HUMIC ACIDS OF VARIOUS ORIGIN

Ksenia A. Nevolina, Student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: deankura09@yandex.ru

Anastasia I. Nazarova, Student National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: anastasiya-nazarova-91@mail.ru

Irina V. Sokolova, D.Sc., Professor of Department of Physical and Colloidal Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: sokolova@phys.tsu.ru

Lyudmila B. Naumova, Ph.D., Associate Professor of Analytical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: naumovalb@mail.ru

The Humic Substances (HS) are a part of organic mass of peat, coals, some soils and a lignosulfonate (a by-product of processing of wood). HS carry out a set of important functions in the biosphere: accumulative, transport, regulatory, tire-tread, physiological and some other. HS are one of the groups of natural connections, most difficult for studying, and their numerous functions are studied not enough. It is known that these organic substances substantially compensate a negative effect of anthropogenous influence, it is possible to mention decrease in the maintenance of mobile forms of some heavy metals, and also regulation of influence of a sour atmospheric precipitation as an example. HS work is diverse: as sorbents, as catalysts on hydrolysis processes as solubilizing agents, influence microbiological processes, act as photosensitizers and quenchers. In this work spectral and luminescent properties of the humic acids (HA) received from the samples of riding peat of the Bakcharsky field of the Tomsk region taken from various depth are investigated. Allocation of group of companies from peat was carried out by an alkaline method. Also the comparative analysis of these acids with the sample of group of companies allocated from brown coal was carried out. Electronic ranges of absorption and fluorescence were studied. During research it is defined that each sample possesses the characteristics. Groups of companies allocated from one type of a source also differ among themselves. These differences are caused by complexity of a structure of the studied substances.

Key words: humic acids, electronic spectroscopy, peat, brown coal.

Введение. Гуминовые вещества (ГВ) – это сложные смеси устойчивых к биодеструкции высокомолекулярных темноокрашенных органических соединений природного происхождения, образующихся при разложении животных остатков под действием микроорганизмов и абиотических факторов среды. В зависимости от растворимости в кислотах и щелочах выделяют три составляющие ГВ: гумин, гуминовые кислоты (ГК) и фульвокислоты. В отличие от фотосинтеза образование гуминовых веществ не направляется генетическим кодом, а идет по принципу естественного отбора – остаются самые устойчивые к биоразложению структуры.

Гуминовые кислоты являются наиболее реакционноспособной компонентой ГВ, активно участвующей в химических процессах, протекающих в экосистемах. По своей химической природе они представляют собой нерегулярные сополимеры ароматических оксиполикарбоновых кислот с включениями азотосодержащих и углеводных фрагментов. ГК выполняют целый набор важных биосферных функций: структурирование почвы, накопление питательных элементов и микроэлементов, регулирование геохимических потоков металлов в водных и почвенных экосистемах [1].

На сегодняшний день одной из основных проблем является химическое загрязнение окружающей среды, поэтому к ГК добавилась еще и протекторная функция. Дальнейшее исследование опасности загрязняющих веществ, скорости их накопления и времени жизни в окружающей среде невозможно без учета взаимодействия с ГК, которое существенно изменяет химическое поведение токсикантов [2].

Целью данной работы являлось выделение гуминовых кислот из образцов торфа различных месторождений Томской области и исследование их спектрально-люминесцентных свойств.

Экспериментальная часть. При выделении ГК пользуются основным свойством – способностью ГК растворяться в щелочах и образовывать осадки при подкислении среды.

В данной работе выделение ГК проводилось из образцов верхового торфа Бакcharского месторождения Томской области, взятых с различной глубины. Методика выделения описана в [3].

Так же, для сравнительного анализа, была исследована ГК, выделенная из бурого угля. Образец фирмы Fluka марки Code: 1307944 30907051.

Для приготовления матричного раствора навеску ГК массой 2,5 мг растворяли в 5 мл 0,1N раствора NaOH. Разбавлением матричного раствора дистиллированной водой получили растворы ГК с концентрацией $C = 0,07$ г/л. Спектрально-люминесцентные характеристики исследуемых растворов были зарегистрированы с помощью спектрофлуориметра Solar CM2203 (Беларусь).

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены спектры поглощения исследуемых кислот. По графику видно, что наибольшую интенсивность имеет образец ГК фирмы Fluka. Его спектр сдвинут в более длинноволновую сторону, по сравнению с остальными образцами. Данный факт может быть объяснен преобладанием ароматических фрагментов ГК над алифатическими. По спектрам так же ясно видно, что каждому образцу соответствуют свой максимум поглощения. Уширенная форма полос говорит о сложной структуре исследуемых соединений, наличии стабилизирующих межмолекулярных взаимодействий.

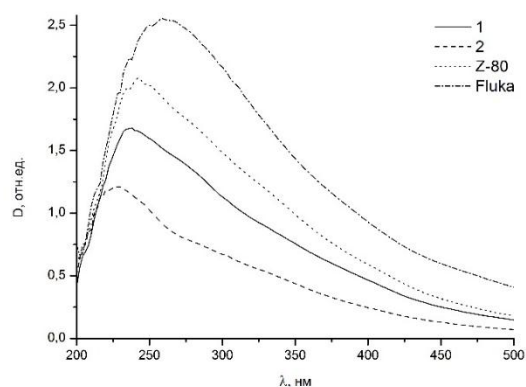


Рис. 1. Спектры поглощения исследуемых гуминовых кислот

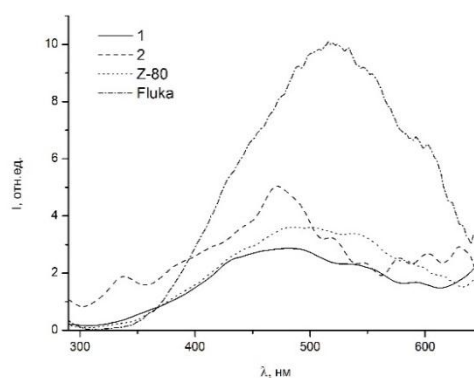


Рис. 2. Спектры люминесценции исследуемых гуминовых кислот

На рис. 2 представлены спектры флуоресценции. Представленные образцы обнаруживают слабое свечение в области от 400 до 600 нм. Так же, как и в спектрах поглощения образец фирмы Fluka обладает большей интенсивностью по сравнению с другими образцами.

Таким образом, можно сделать вывод, что полученные нами образцы, выделенные из торфа, существенно отличаются от выбранного нами стандартного образца ГК, полученного из бурого угля. Стоит отметить, что каждый образец ГК имеет свои характерные особенности, обусловленные сложностью строения. Изучение спектральных свойств данных объектов дает возможность различать их и позволяет делать вывод о преобладании ароматических, либо алифатических фрагментов в строении столь сложных структур.

Список литературы

1. Дьячков Г.С. Гуминовые кислоты торфа и методика их определения // Химия твердого топлива. 1979. № 2. С. 130–135.
2. Физика и химия торфа: Учеб. пособие. М: Недра, 1989. 304 с.

3. ГОСТ 9517 – 94 Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот. Введ. 1997-01-01. М.: Изд-во стандартов. 12 с.

References

1. D'yachkov G.S. Guminovye kisloty torfa i metodika ih opredeleniya // Himiya tverdogo topliva. 1979. No 2. S. 130–135.
2. Fizika i himiya torfa: Ucheb. posobie. M: Nedra, 1989. 304 s.
3. ГОСТ 9517 - 94 Toplivo tverdoe. Metody opredeleniya vyhoda guminovykh kislot. Vved. 1997-01-01. M.: Izd-vo standartov. 12 s.

УДК 544.52+544.526.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЗМА ФОТООКИСЛЕНИЯ As(III) В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ Fe(III)

Поздняков Иван Павлович, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Институтская, 3,
E-mail: pozdnyak@kinetics.nsc.ru

Фенг У, глава школы наук о ресурсах и окружающей среде, кафедра окружающей среды, университет г. Ухань, КНР, 430072, Ухань, Хубей, E-mail: fengwu@whu.edu.cn

Гривин Вячеслав Павлович, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Институтская, 3,
E-mail: grivin@kinetics.nsc.ru

Плюснин Виктор Федорович, д-р хим. наук, заведующий лабораторией института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Институтская, 3,
E-mail: plyusnin@kinetics.nsc.ru

Актуальность работы обусловлена большим научным интересом к химии и трансформации соединений мышьяка в окружающей среде, так как загрязнение мышьяком стало общемировой проблемой в связи с канцерогенными и токсичными эффектами данного элемента. Данная работа помогает понять механизмы фотоокисления As(III) до As(V) в условиях окружающей среды, когда присутствуют высокие концентрации ионов железа и арсенита.

Цель работы: заключалась в выяснении механизмов фотоокисления As(III) в присутствии ионов железа путем определения активных интермедиатов, констант скоростей элементарных стадий и построения детальной схемы фотопроцессов. Эта информация необходима для направленного поиска и модификации фотохимических способов детоксификации и удаления соединений мышьяка.

Методы исследования: оптическая спектроскопия, стационарный (308 нм) и импульсный (266 нм) фотолиз, атомно-флуоресцентная спектрометрия с генерацией гидридов, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Результаты: При низкой концентрации арсенита в растворе (< 1 мМ) окисление As(III) связано с $\bullet\text{OH}$ радикалом, генерируемым при фотолизе FeOH^{2+} комплекса. При высокой концентрации арсенита (> 10 мМ) происходит образование фотоактивного Fe(III)–As(III) комплекса ($\phi_{\text{phot}}^{308\text{nm}} = 0,012$). При всех концентрациях арсенита во время фотолиза As(III) в присутствии ионов Fe(III) наблюдается образование нерастворимого осадка арсената железа (FeAsO_4). Fe(III)–As(III) комплекс в твердом состоянии также демонстрирует фотоактивность под действием УФ-облучения. Эти результаты свидетельствуют, что Fe(III)–As(III) комплекс чувствителен к свету и As(III) подвергается окислению до As(V) в результате процесса переноса электрона в комплексе как в жидкой, так и твердой фазах. Данные наблюдения важны для понимания эволюции соединений As(III) в окружающей среде и для детоксификации загрязненных мышьяком водных систем.

Ключевые слова: арсенит, арсенат, $\bullet\text{OH}$ радикал, фотоокисление, лазерный импульсный фотолиз.