

**ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ
РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА**К.А. Скобцова, А.А. Кудлацкая

Научные руководители: доцент, канд. хим. наук Наумова Л.Б.,

профессор, д-р физ.-мат. наук И.В. Соколова

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

Email: kudlatskayaaa@mail.ru**RESEARCH OF SPECTRAL AND LUMINESCENT PROPERTIES OF HUMIC ACIDS OF VARIOUS
GENESIS**K. A. Skobtsova, A. A. Kudlatskaya

Scientific Supervisor: PhD A/Professor, L.B.Naumova, Prof. I. V. Sokolova

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

Email: kudlatskayaaa@mail.ru

***Abstract.** The spectral-luminescent properties isolated by means of aqueous-alkaline extraction humic acids of various origin have been studied. A comparative analysis of humic acids obtained from brown coal with "Fluka" humic acids standard sample was carried out. It is shown that the obtained samples of humic acids have their own unique properties and differences due to the complexity of their structure.*

Введение. На сегодняшний день одной из наиболее актуальных проблем является защита окружающей среды от негативного влияния техногенных факторов. Постоянно ведется поиск и разработка новых, относительно недорогих и безопасных для окружающей среды способов борьбы с антропогенным воздействием химических токсикантов. Одним из таких способов является использование гуминовых веществ. Они представляют собой сложные смеси устойчивых к биодеструкции высокомолекулярных темноокрашенных органических соединения природного происхождения, образующихся при разложении растительных и животных остатков под действием микроорганизмов и абиотических факторов среды [1]. Наличие таких групп, как карбоксильная, гидроксильная, карбонильная в сочетании с присутствующими ароматическими структурами, дают возможность вступать в ионные и донорно-акцепторные взаимодействия, образовывать водородные связи, активно участвовать в сорбционных процессах. К гуминовым веществам относят гуминовые кислоты, фульвокислоты и гумин. Наиболее интересной и представительной группой гуминовых веществ являются гуминовые кислоты, обладающие высокой реакционной способностью. Гуминовые кислоты представляют собой группу высокомолекулярных азотсодержащих органических кислот, молекулы которых содержит ароматические группировки. Растворимость, химическая и биологическая активность гуминовых кислот напрямую зависит от условий их формирования, способов выделения из природного сырья, от размеров и конфигурации макромолекул [2]. Содержание гуминовых кислот может колебаться от 5 до 52%, при этом увеличиваясь от верхового типа торфа к низинному. Существует несколько

способов получения гуминовых кислот. Наиболее распространены методы извлечения растворами щелочей и щелочных солей, менее известны — способы извлечения органическими растворителями [2].

Исследование влияния УФ-облучения на свойства гуминовых веществ является актуальной задачей, так как позволяет понять процессы, происходящие в структуре молекул гуминовых соединений под влиянием облучения. Проанализировав многообразие литературных источников, было установлено, что данный вопрос изучен не в полной мере. Целью данной работы является выделение гуминовых кислот из образцов торфа месторождения «Ханымей» и исследование их спектрально-люминисцентных свойств.

Материалы и методы исследования. В качестве объектов исследования были выбраны гуминовые кислоты (ГК), выделенные из торфа, отобранного на ключевом участке «Ханымей». Образцы торфа, используемые в работе, взяты с различной глубины. В связи с этим их ботанический состав различен. *Образец 1:* глубина 0-10 см. Ботанический состав: сфагновые мхи (*Sphagnummagellanicum*) – 83%; кустарники (*Ledumpalustre*, в т.ч. листья и живые корни) – 10%; пушица влагалищная (*Eriophorumvaginatum*) – 5%, а также древесные остатки (кора хвойных, хвоинка сосны) и зеленые мхи (*Warnstorfiafluitans*, *Drepanocladusaduncus*, *Calliergonrichardsonii*). *Образец 2:* глубина 20-30 см. Ботанический состав: сфагновые мхи (*Sphagnummagellanicum*) – 20%; кустарники (в т.ч. корни и листья *Ledumpalustre*) – 5%; пушица (*Eriophorumsp.*) – 40%; осоки - 15% (*Carexrotundata* – 10, *Carexlimosa* – 5); древесные остатки (кора хвойных) и зеленые мхи (*Warnstorfiafluitans* – 10%, *Calliergonsp.*). Для сравнения был исследован стандартный образец гуминовых кислот, выделенных из бурого угля (образец фирмы «Fluka»; Code -130794430907051).

Выделение гуминовых кислот проводили методом водно-щелочной экстракции с последующим осаждением в кислой среде. Подготовленные образцы торфа массой 2 г, предварительно просеянные через сито с диаметром отверстий 1мм, заливали 0,1 М раствором NaOH и нагревали 2 часа на водяной бане при периодическом перемешивании. Через сутки отстоявшийся прозрачный тёмноокрашенный щелочной раствор гуминовых веществ центрифугировали и отделяли декантацией. Для осаждения гуминовых кислот к раствору добавляли 0,1 М раствор HCl. Полученную суспензию фильтровали, промывали осадок до начала пептизации. Для дополнительного осаждения гуминовых кислот к коллоидному раствору добавляли 5 мл 0,1 М HCl, общий осадок фильтровали и сушили до постоянной массы.

Матричные растворы гуминовых кислот с концентрацией 0,5 г/л были приготовлены путем смешения навески сухого препарата с рассчитанным объемом 0,1 М NaOH и дальнейшим выдерживанием смеси в течение 30 минут в ультразвуковой ванне с подогревом до 45 °С. Затем матричный раствор разбавляли в 10 раз. (Исследуемая концентрация ГК равнялась 0,05 г/л). Облучение серий растворов происходило на расстоянии 10 см от источника излучения в течение 40 минут при постоянном перемешивании с помощью механической мешалки.

Результаты. Полученные электронные спектры имеют характерный для гуминовых кислот вид. На рис.1 представлены спектры поглощения исследуемых кислот. Проанализировав график, можно заметить, что образец ГК фирмы Fluka имеет наибольшую интенсивность. Его спектр сдвинут в более длинноволновую область по сравнению с другими образцами. Это свидетельствует о том, что преобладают ароматические фрагменты ГК по сравнению с алифатическими. Кроме того, каждый из исследуемых образцов имеет свой максимум поглощения. Уширенная форма полос говорит о сложной структуре исследуемых соединений, наличии стабилизирующих межмолекулярных взаимодействий.

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. Стоит отметить, что спектр каждого образца обладает своими особенностями, обусловленными различным соотношением ароматических структур, а также различием в функциональных группах.

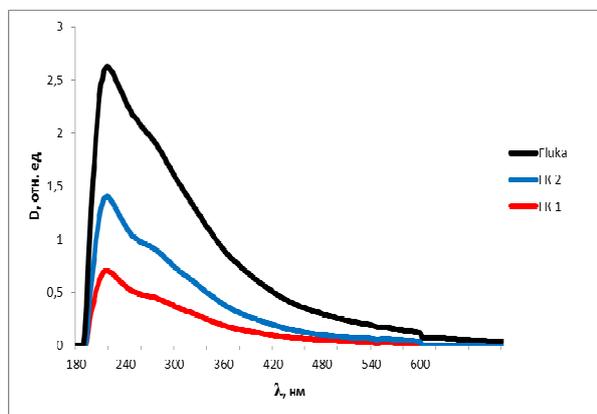


Рис. 1 - Спектры поглощения исследуемых гуминовых кислот

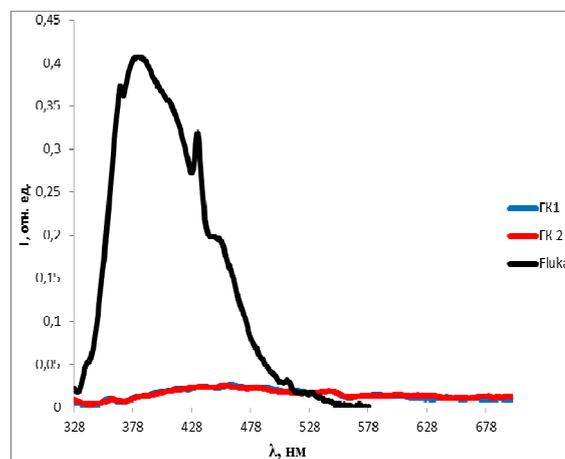


Рис. 2 - Спектры флуоресценции образцов ГК ($\lambda_{\text{возб}} = 318 \text{ нм}$)

Заключение. Таким образом, спектрально-люминесцентные свойства образцов, выделенных из торфа, существенно отличаются от свойств стандартного образца гуминовых кислот, полученных из бурого угля. При этом каждый образец гуминовых кислот имеет свои характерные особенности спектров поглощения и флуоресценции, обусловленные их строением. Методы, использующие ультрафиолетовое (УФ) излучение и его современные источники, позволяют выявить особенности фотопроцессов, происходящих с участием различных образцов гуминовых кислот.

Работа Скобцовой К. А. (Неволиной К. А.) выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ 16-33-00789 мол_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Неволина К.А., Назарова А.И., Соколова И.В., Наумова Л.Б. Исследование спектрально-соотношением ароматических структурлюминесцентных свойств гуминовых кислот различного происхождения //Полифункциональные химические материалы и технологии : материалы Международной научной конференции - г. Томск, 2015. - Т. 3. - С. 193-196.
2. Пузырева В. М., Демичева Ю. Л. Гуминовые вещества как природные сорбенты // Известия ТулГУ. Науки о Земле. - 2010. - №2. - с. 22-25.