

УДК 544.52+544.526.2+547.32

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФУЛЬВОКИСЛОТЫ  
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ МЕТОДАМИ СТАЦИОНАРНОГО  
И ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ФОТОЛИЗА

© 2014 г. М. П. Макунина, И. П. Поздняков, В. П. Гривин, В. Ф. Плюснин

*Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН  
630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3**E-mail: yurkova@kinetics.nsc.ru*

Поступила в редакцию 13.12.2013 г.

Методами стационарного и наносекундного лазерного фотолиза (355 нм) изучена фотохимия фульвокислоты (ФК, Henan ChangSneng Corporation) в водных растворах. УФ-возбуждение приводит к образованию триплетного состояния ФК, характеризующегося широкой бесструктурной полосой с максимумом на 620 нм. Обнаружено, что выход триплетного состояния ФК зависит от pH: величина сигнала промежуточного поглощения максимальна в нейтральной (pH 6–7) и падает при переходе в щелочную и кислую среды. Кинетика гибели триплетного состояния не зависит от pH раствора и носит мультиэкспоненциальный характер с характерными временами  $t_1 = 4.3 \pm 2.2$  мкс,  $t_2 = 54 \pm 28$  мкс,  $t_3 = 830 \pm 240$  мкс.

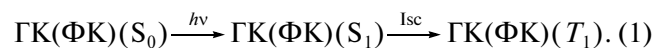
DOI: 10.7868/S0023119714030077

Гуминовые вещества (ГВ) составляют значительную долю органического вещества природных вод и представляют собой сложные смеси биохимически устойчивых высокомолекулярных соединений. Согласно общепринятой классификации, ГВ подразделяют на три составляющие: гумин – неизвлекаемый остаток, нерастворимый ни в щелочах, ни в кислотах; гуминовые кислоты (ГК) – фракция ГВ, растворимая в щелочах и нерастворимая в кислотах (при pH < 2); фульвокислоты – фракция ГВ, растворимая и в щелочах, и в кислотах [1, 2].

Наличие в молекулах ГВ ароматического каркаса, насыщенного функциональными группами, такими как карбоксильные, гидроксильные, карбонильные, азот и серосодержащие, обуславливает их способность активно участвовать в реакциях окисления-восстановления и комплексообразования. Указанные свойства определяют возможность практического применения ГВ в качестве редокс- и комплексообразующих агентов при проведении рекультивации загрязненных металлами сред [3].

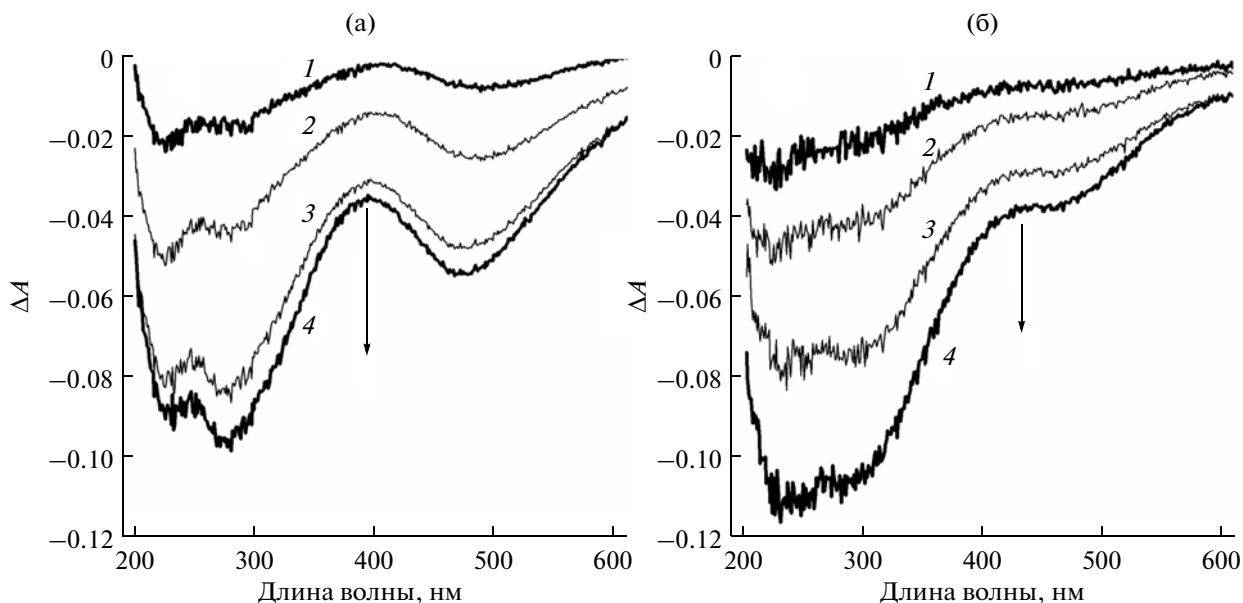
Фотохимические свойства ГК и ФК изучены недостаточно подробно. Их фотолиз приводит к уменьшению молекулярного веса и подавляется при удалении из раствора кислорода [4]. Также известно, что ГК и ФК могут переносить световую энергию к другим компонентам водных растворов, в ряде случаев сильно влияя на фотолиз загрязняющих веществ [5, 6]. При этом наибольшую эффективность показывают соединения с высоким содержанием ароматических и кислородсодержащих групп [7]. При облучении ГК и ФК УФ-светом предполагается образование их возбужденных три-

плетных состояний, участвующих в генерации активных кислородных соединений (1) [8, 9].



Как триплетные ( $T_1$ ) состояния ГК и ФК, так и активные соединения кислорода могут значительно ускорять фотодеграцию растворенных в природных водах органических загрязнителей [10, 11]. Необходимо отметить, что некоторое количество ГК и ФК присутствует даже в очищенной водопроводной воде, как это показали данные лазерно-индуцированной флуоресценции [12]. ФК являются более эффективными фотосенсибилизаторами, чем ГК [13]. Таким образом, ФК и ГК могут найти применение в фотохимическом методе очистки воды. Исследование фундаментальных закономерностей фотолиза ГК и ФК в водных средах чрезвычайно актуально, так как позволяет выяснить влияние оптических излучений естественного и техногенного происхождения на биосистемы и в целом на биосферу. Следует отметить, что сведения о короткоживущих интермедиатах фотолиза данных соединений, полученных с помощью времязрешенных методов, таких как метод лазерного импульсного фотолиза, весьма ограничены [14–16].

Данная работа посвящена изучению фотохимии ФК (Henan ChangSneng Corporation) в водных растворах методами наносекундного лазерного (355 нм) и стационарного фотолиза в широком диапазоне значений pH. Основное внимание уделено определению природы и спектрально-кинетических характеристик активных промежуточных частиц.



**Рис. 1.** (а) – Дифференциальные спектры поглощения при стационарном фотолизе ФК на воздухе, зарегистрированные через 1 (1), 3 (2), 9 (3), 14 (4) ч после начала облучения. (б) – Дифференциальные спектры поглощения при стационарном фотолизе ФК в насыщенном аргоном растворе, зарегистрированные через 0.75 (1), 3 (2), 10 (3), 18 (4) ч после начала облучения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ФК (С, 51.04%; Н, 5.22%; О, 39.13%; N, 4.62% [17]) (Henan ChangSneng Corporation) была использована без дополнительной очистки. Концентрация ФК в исходном растворе составляла  $15 \text{ мг л}^{-1}$ , естественный рН растворов кислоты был равен 4.5. Для изменения рН использовались концентрированные растворы химически чистых хлорной кислоты и гидроксида натрия. Измерения значений рН проводились на рН-метре АНИОН-4100 (Смоленск, Россия) с использованием комбинированного электрода ЭСК-10614.

УФ-спектры поглощения записывались на спектрофотометре Agilent 8453 (“Agilent Technologies”). Для стационарного фотолиза использовалась ртутная лампа высокого давления (ДРШ-500) с водным и стеклянными фильтрами для выделения ртутных линий на 313 и 365 нм.

Эксперименты по лазерному импульсному фотолизу проводились на описанной в [18] установке с возбуждением третьей гармоникой (355 нм) неодимового лазера LS-2137U производства ООО “Лотис ТИИ” (длительность импульса 5–6 нс, энергия в импульсе 1–20 мДж). Минимальное временное разрешение установки составляло 50 нс.

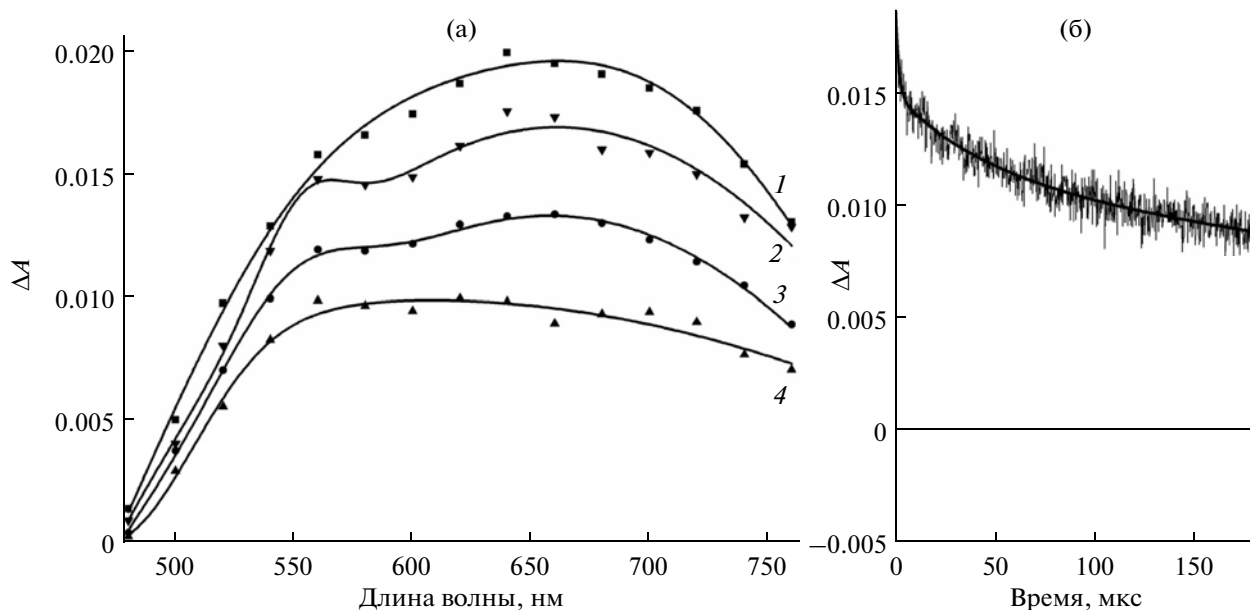
Если не оговорено особо, все эксперименты проводили в кювете с длиной оптического пути 1 см при нормальных условиях и в насыщенных кислородом или аргоном водных растворах при температуре 298 К.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а, б приведено изменение дифференциальных оптических спектров водного раствора ФК (рН 4.5) при стационарном облучении в насыщенных воздухом (концентрация кислорода равна  $2.8 \times 10^{-4} \text{ моль л}^{-1}$  [19]) или аргоном растворах. В обоих случаях характер спектральных изменений ФК практически одинаков и наблюдается исчезновение полос поглощения с максимумами в районе 280 и 470 нм (рис. 1а, б). Начальная скорость фотолиза также не зависит от присутствия кислорода в растворе. Результаты, предположительно, указывают на уменьшение ароматичности и сопряженности связей в молекуле ФК при фотолизе, что согласуется с данными [4].

Импульсное УФ-возбуждение водных растворов ФК при нейтральных значениях рН (6.5) приводит к образованию промежуточного поглощения, характеризующегося широкой полосой со слабо выраженным максимумом около 620 нм (рис. 2а). Сходное поглощение ранее регистрировалось для растворов ряда ГВ [14–16] и было отнесено к триплетному состоянию ФК ( $^3\text{ФК}$ ). Кинетика гибели промежуточного поглощения в обескислороженных растворах довольно сложна (рис. 2б) и хорошо описывается только при использовании трехэкспоненциального закона (2):  $\Delta A = A_1 \exp(-x/t_1) + A_2 \exp(-x/t_2) + A_3 \exp(-x/t_3)$ . (2)

Наличие нескольких времен жизни в кинетике гибели триплетных состояний ГВ регистрировалось в [15, 16]. Вероятно, оно указывает на возбуждение различных хромофорных фрагментов



**Рис. 2.** (а) – Спектры промежуточного поглощения, зарегистрированные через 0.05 (1), 0.8 (2), 22.4 (3) и 121.4 (4) мкс после лазерного возбуждения ФК в насыщенном аргонном растворе. (б) – Кинетическая кривая на 620 нм. Гладкая кривая – глобальная обработка по формуле (2) с временами, указанными в тексте.  $[\text{ФК}] = 15 \text{ мг л}^{-1}$ .

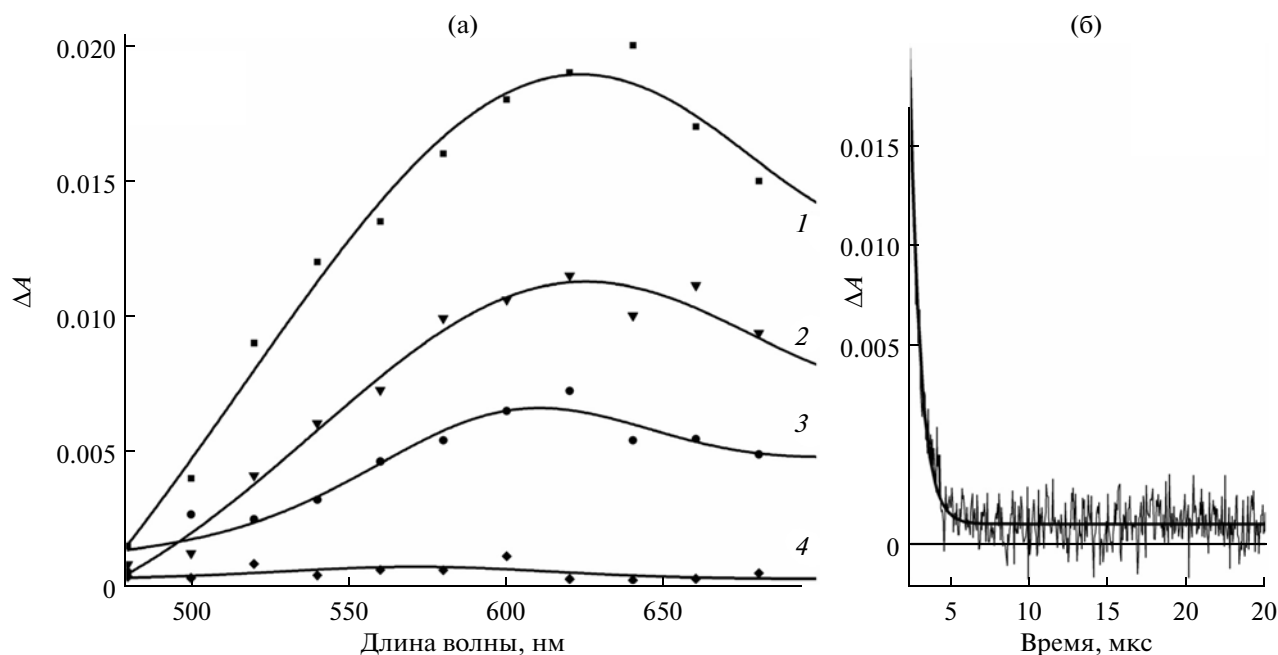
ФК и, возможно, на наличие процессов передачи триплетного возбуждения между различными фрагментами макромолекулы и самотушения.

Начальный выход поглощения  $^3\text{ФК}$  (620 нм) демонстрирует линейную зависимость от энергии лазерного импульса при низких значениях энергии возбуждения, что позволяет определить величину  $\varepsilon_T \phi_T = 330 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$ , где  $\varepsilon_T$  – коэффициент поглощения  $^3\text{ФК}$  на 620 нм,  $\phi_T$  – квантовый выход триплетного состояния. Аналогичный факт был отмечен в [14], но без определения величины  $\varepsilon_T \phi_T$ .

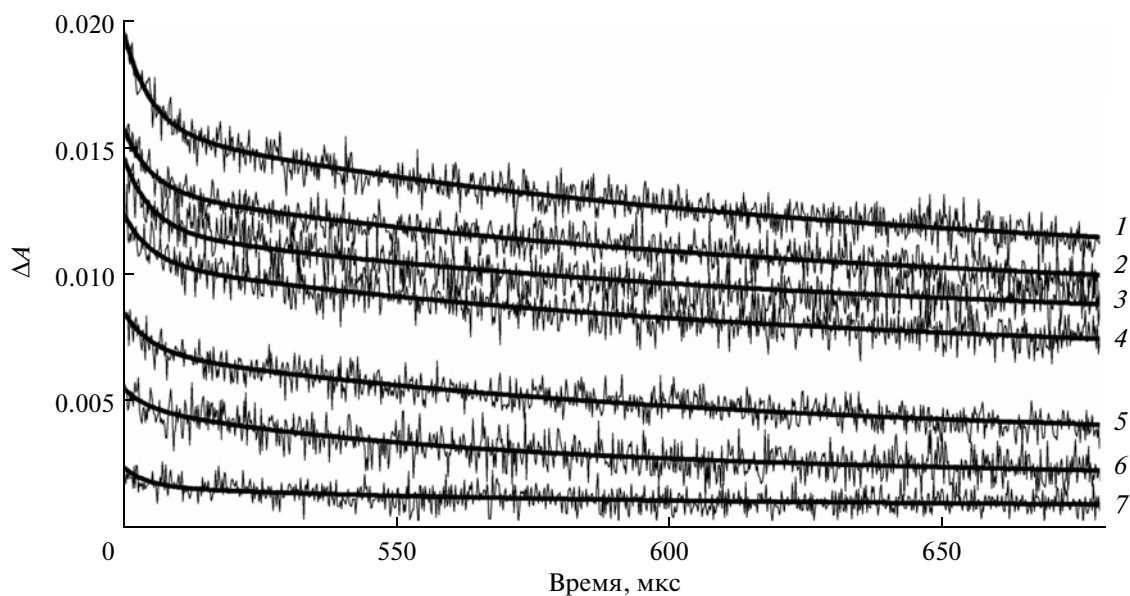
Введение в систему кислорода сопровождается резким сокращением времени жизни промежуточного поглощения (рис. 3б), что подтверждает вывод об образовании триплетных состояний в результате фотовозбуждения ФК. Гибель  $^3\text{ФК}$  в насыщенных кислородом растворах описывается кинетикой псевдопервого порядка, что позволяет определить бимолекулярную константу скорости тушения кислородом –  $7 \times 10^8 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$ . Полученное значение лежит в диапазоне, характерном для ФК и ГК [14–16] и несколько ниже типичных величин констант скорости тушения триплетных состояний обычных органических и неорганических молекул молекулярным кислородом в водных растворах. Данный факт можно объяснить экранированием триплетных хромофоров ФК и низкой диффузионной подвижностью макромолекулы [20–22]. Затрудненное тушение кислородом триплетных состояний в биомacroмолекулах и других сложных молекулярных системах представляет собой распространенное явление, наблюдавшееся в [23, 24]. Тушение основной части

$^3\text{ФК}$  молекулярным кислородом осуществляется, по-видимому, путем переноса энергии с образованием синглетного кислорода. Также в результате тушения наблюдается (рис. 3а, кривая б) малоинтенсивное долгоживущее поглощение, которое, по-видимому, связано с появлением радикальных состояний в ходе переноса электрона с  $^3\text{ФК}$  на растворенный кислород [16].

Кинетика гибели  $^3\text{ФК}$  слабо зависит от рН среды (2–10), однако амплитуда сигнала промежуточного поглощения максимальна в нейтральной (6–7) и падает при переходе в щелочную и кислую среды (рис. 4, рис. 5а). Скорее всего, этот факт объясняется существованием кислотно-основных равновесий для хромофоров в составе ФК, а также тушением возбужденных синглетных состояний хромофоров протонами среды, что влияет на эффективность процесса интеркомбинационной конверсии. Сходное поведение наблюдалось для ряда ГВ в [14]. Глобальная обработка массива кинетических кривых в диапазоне 50–800 мкс по формуле (2) позволила определить характерные времена гибели триплетного состояния ФК:  $t_1 = 4.3 \pm 2.2 \text{ мкс}$ ,  $t_2 = 54 \pm 28 \text{ мкс}$ ,  $t_3 = 830 \pm 240 \text{ мкс}$ . Данные времена очень близки по величинам к параметрам, определенным при изучении гибели триплетных состояний фульвокислот, экстрагированных из торфяного месторождения Таган (Томская обл.) [16]. Следует отметить, что относительный вклад двух первых компонент падает с увеличением рН среды, а третьего – возрастает (рис. 5б), что связано, по-видимому, с вышеупомянутыми процессами.



**Рис. 3** (а) – Спектры промежуточного поглощения, зарегистрированные через 0.05 (1), 0.4 (2), 0.8 (3) и 21 (4) мкс после лазерного возбуждения ФК в насыщенном кислородом растворе. (б) – Кинетическая кривая на 560 нм. Гладкая кривая – глобальная обработка по формуле  $A_1 \exp(-x/t_1) + A_0$  с временем  $t_1 = 0.7$  мкс.  $[\text{ФК}] = 15 \text{ мг л}^{-1}$ .



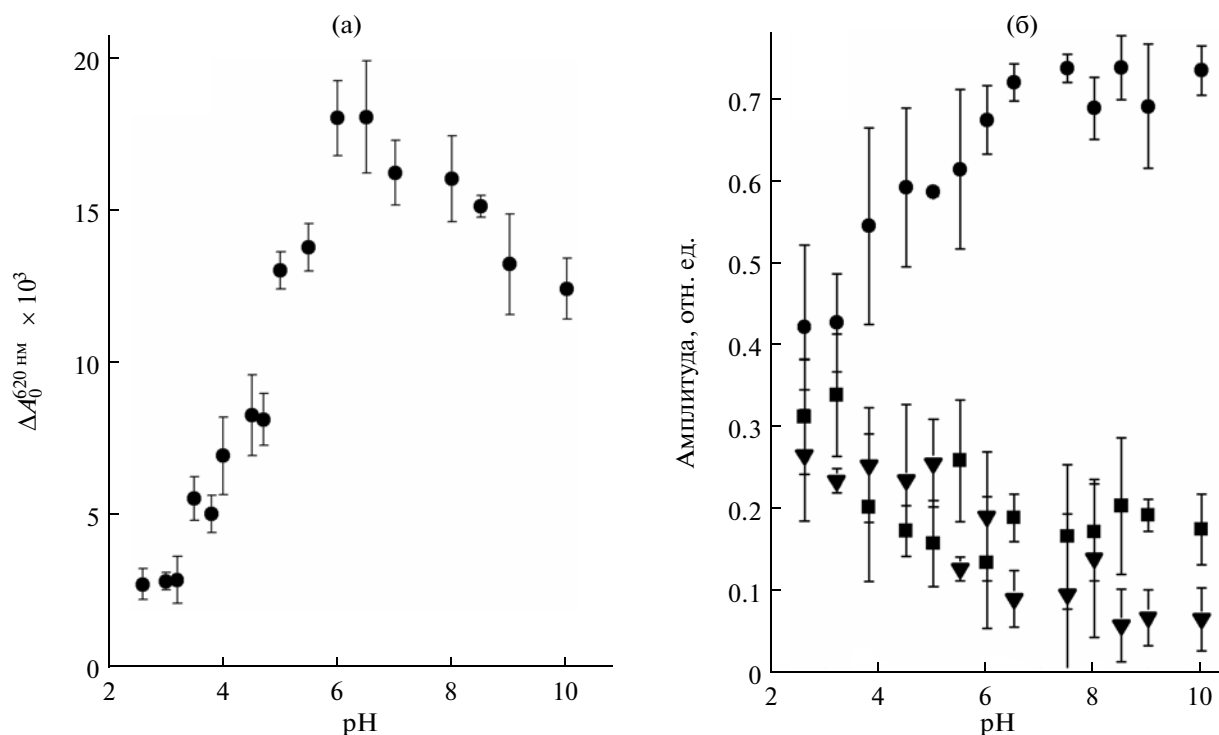
**Рис. 4.** Кинетические кривые гибели  $^3\text{ФК}$  на 620 нм в насыщенном аргоном растворе при различных значениях рН: 6.5 (1), 7.5 (2), 8 (3), 9 (4), 5 (5), 3.8 (6), 2.6 (7). Гладкие кривые – глобальная обработка по формуле (2) с временами, указанными в тексте.  $[\text{ФК}] = 15 \text{ мг л}^{-1}$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом наносекундного импульсного фотолиза показано, что возбуждение ФК приводит к образованию триплетных состояний, выход которых зависит от рН среды. Определены характер-

ные времена гибели триплетных состояний в обескислороженных и насыщенных кислородом растворах, показано, что они слабо зависят от рН среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследова-



**Рис. 5.** (а) – Зависимость начальной амплитуды сигнала Т-Т-поглощения на 620 нм от рН среды. (б) – Зависимость относительного вклада амплитуд, рассчитанных по формуле (2), от рН среды. (■) –  $A_1/(A_1 + A_2 + A_3)$ , (▼) –  $A_2/(A_1 + A_2 + A_3)$ , (●) –  $A_3/(A_1 + A_2 + A_3)$ .

ний (проекты 11-03-00268, 12-03-00482, 12-03-91153-ГФЕН, 14-03-31003\_мол\_а).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stevenson F.J.* // Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. / New York: John Wiley & Sons, 1982. P. 443.
2. *Орлов Д.С.* Химия почв. М.: Изд-во МГУ, 1992. С. 259.
3. *Гусева Т.В., Молчанова Я.П., Заика Е.А., Виниченко В.Н., Аверочкин Е.М.* Гидрохимические показатели состояния окружающей среды. Справочные материалы. М.: “Эколайн”, 2000. С. 87.
4. *Lou T., Xie H.* // Chemosphere. 2006. V. 65. I. 11. P. 2333.
5. *Mekkaoui M., Elizzouzi M., Bouhaouss A. et al.* // Intern. Journal of Photoenergy. 2000. V. 2. P. 55.
6. *Si Y., Zhou J., Chen H., Zhou D., Yue Y.* // Chemosphere. 2004. V. 56. I. 10. P. 967.
7. *Ou X., Chen S., Quan X., Zhao H.* // Chemosphere. 2008. V. 72. I. 6. P. 925.
8. *Stochel G., Brindell M., Macyk W., Stasicka Z., Szacilowski K.* // Bioinorganic Photochemistry / John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, United Kingdom. 2009. P. 377.
9. *Paul A., Hackbarth S., Vogt R.D., Burnison B.K., Steinberg C.E.V.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2004. V. 3. № 3. P. 273.
10. *Zepp R.G., Schlotzhauer P.F., Merritt R.* // Environ. Sci. Technol. 1985. V. 19. № 1. P. 74.
11. *Stangroom S.J., Macleod C.L., Lester J.N.* // Water Res. 1998. V. 32. № 3. P. 623.
12. *Майоров Ф.А., Мешалкин Ю.П., Политова Ю.А.* // Оптика атмосф. и океана. 2000. Т. 13. № 10. С. 914.
13. *Chen Y., Hu C., Hu X., Qu J.* // Environ. Sci. Technol. 2009. V. 43. № 8. P. 2760.
14. *Fischer A.M., Kliger D.S., Winterle J.S., Mill T.* // Chemosphere. 1985. V. 14. P. 1299.
15. *Чайковская О.Н., Левин П.П., Сульtimoва Н.Б., Соколова И.В., Кузьмин А.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 2. С. 300.
16. *Сульtimoва Н.Б., Левин П.П., Чайковская О.Н., Соколова И.В.* // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. № 6. С. 514.
17. *Chen Y., Li H., Wang Z., Li H., Tao T., Zuo Y.* // Water Res. 2012. V. 46. P. 2965.
18. *Pozdnyakov I.P., Plyusnin V.F., Grivin V.P., Vorobyev D.Y., Bazhin N.M., Vauthey E.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2006. V. 181. I. 1. P. 37.
19. *Battino R., Rettich T.R., Tominaga T.* // J. Phys. Chem. Ref. Data 12. 1983. P. 163.
20. *Zang X., Rodgers A.J.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. I. 34. P. 12797.
21. *Tanielan C., Wolff C., Esch M.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. I. 16. P. 6555.
22. *Elgouch J., Catastini C., Lavedrine B., Guyot G., Sarahka M.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2002. V. 1. I. 7. P. 514.
23. *Аниковский М.Ю., Татиколов А.С., Шведова Л.А., Кузьмин В.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 7. С. 1134.
24. *Balzani V., Ceroni P., Juris A., Venturi M., Campagna S., Puntoriero F., Serroni S.* // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 219–221. P. 545.