

УДК 661.183 + 628.528:66.074.34

О РОЛИ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ ТОРФА В СОРБЦИИ АММИАКА

¹Цыганов А.Р., ¹Томсон А.Э., ²Боголицын К.Г., ¹Соколова Т.В.,

¹Стригуцкий В.П., ¹Пехтерева В.С., ²Селянина С.Б.,

²Парфенова Л.Н., ²Труфанова М.В.

¹ГНУ «Институт природопользования НАН Беларуси», Минск, e-mail: nature@ecology.basnet.by;

²ФГБУН «Институт экологических проблем Севера УрО РАН»,
Архангельск, e-mail: smssb@yandex.ru

Известно, что количество газообразного аммиака, сорбируемого торфом, может в несколько раз превышать его ионообменную емкость. Авторы методами ИК- и ЭПР-спектроскопии изучили процесс сорбции аммиака на примере торфа верхового типа (пушицевого) со степенью разложения 40–45 %, его металлзамещенные формы – Ca-, Cu-, Fe- формы, а также торфа, последовательно лишённого отдельных компонентов органического вещества. Параметры спектров ЭПР аммонизированных образцов свидетельствуют о сверхтонком взаимодействии неспаренного электрона с магнитным ядром азота. Установлено, что сверхэквивалентная сорбция аммиака торфом обусловлена энергетически выгодным образованием его молекулами мостиковых водородных и донорно-акцепторных связей с полисопряженными фрагментами. Трансформация надмолекулярной структуры при сорбции ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} способствует образованию таких связей.

Ключевые слова: полимерная матрица торфа, сорбция, системы полисопряжения

ROLE OF PEAT POLYMER MATRIX IN AMMONIA SORPTION

¹Tsyganov A.R., ¹Tomson A.E., ²Bogolitsyn K.G., ¹Sokolova T.V., ¹Strigutskiy V.P.,

¹Pekhtereva V.S., ²Selyanina S.B., ²Parfenova L.N., ²Trufanova M.V.

¹Institute for Nature Management NAS of Belarus, Minsk, e-mail: nature@ecology.basnet.by;

²Institute of Environmental Problems of the North of the Ural Branch of RAS,
Arkhangelsk, e-mail: smssb@yandex.ru

The amount of ammonia gas in sorbed peat exceed by several times its ion-exchange capacity is known. Authors study the sorption of ammonia from upland peat (cotton grass) with the degradation degree 40–45 %, its metal substituted forms (Ca-, Cu-, Fe-forms) and the peat consistently deprived from the individual organic components were studied by IR- and EPR-spectroscopy methods. The parameters of the EPR spectra of ammoniated samples showed hyperfine interaction between the unpaired electron with the magnetic core of nitrogen. Extra equivalent ammonia sorption of peat due to energetically favorable formation of its bridging hydrogen molecules and the donor-acceptor bonds with polyconjugated fragments were determined. Transformation of the supramolecular structure due to the ions sorption (Cu^{2+} , Fe^{3+}) conduces to the formation such linkages.

Keywords: peat polymer matrix, sorption, polyconjugation system

Одним из достаточно эффективных и недорогих способов дезодорации воздуха является использование фильтрующих устройств, заполненных дешевыми поглощающими материалами природного происхождения (кора деревьев, картон, земля, торф). В литературе считается, что сорбционные свойства гуминовых веществ обусловлены исключительно наличием ионообменных групп, в первую очередь, карбоксильных [4, 14]. В то же время в [6] обнаружено, что количество газообразного аммиака, сорбируемого торфом, может в несколько раз превышать его ионообменную емкость.

В связи с этим целью данной работы является установление механизма сверхэквивалентного поглощения аммиака торфом. Для решения поставленной задачи использованы методы ИК- и ЭПР-спектроскопии. Информативность метода ЭПР объясняется тем, что парамагнетизм торфа и гуминовых кислот (ГК) обусловлен не классическими свободными радикалами той или иной природы, стабилизированными жесткой

матрицей, а выигрышем энергии при формировании надмолекулярных ассоциатов вследствие синергического эффекта взаимодействия ароматических фрагментов и водородных связей [10]. Подчеркнем, что в отличие от классических свободных радикалов, у которых неспаренный электрон находится в пределах изолированного молекулярного фрагмента, в рассматриваемых ассоциатах он делокализован по ряду молекул. Это обуславливает необычную стабильность сигнала ЭПР и высокую чувствительность его параметров к структуре полисопряженных систем. Как показано в [15], в рассматриваемых парамагнитных ассоциатах имеет место не миграция неспаренного электрона как частицы, а характерная для подобных низкоразмерных структур делокализация спиновой плотности. Именно последнее придает неспаренному электрону функцию «молекулярного репортера».

Экспериментальная часть

Основным объектом исследования являлись образцы торфа верхового типа (пуши-

цевого) со степенью разложения 40–45 %, его металлзамещенные формы – Са–, Си–, Fe– формы, полученные замещением ионов водорода карбоксильных групп ионами соответствующих металлов, а также образцы торфа, последовательно лишённые отдельных компонентов органического вещества по методике Инсторфа. Отдельно был выделен препарат гуминовых кислот (ГК). Обменную емкость образцов торфа и ГК определяли с помощью уксуснокислого кальция по стандартной методике. Содержание общего азота в исходном образце торфа составляло 0,9 % (0,6 мг-экв/г), в ГК – 0,4 % (0,3 мг-экв/г).

В качестве модельной системы был выбран синтетический волокнистый катионит ФИБАН К-4 (привитой сополимер полипропилена и акриловой кислоты), производимый Институтом физико-органической химии НАН Беларуси, поскольку, как и в торфе, его ионообменными центрами являются карбоксильные группы, но при этом отсутствуют системы полисопряжения. Сорбционную емкость волокна определяли по ГОСТ 20255.1–89. Для активации ионообменных центров исходное волокно обрабатывали 0,1 н. раствором соляной кислоты из расчета 1 л раствора на 1 г волокна.

Воздушно-сухие образцы (влажность 11,0–13,6 %) насыщали газообразным аммиаком в динамических условиях. Количество поглощенного аммиака оценивали, определяя содержание общего азота в исходном и аммонизированном образцах по методу Кьельдаля. Для определения прочности закрепления аммиака образцы подвергали сушке при 105 °С в течение 1 ч.

ИК-спектры образцов (в таблетках с бромистым калием) регистрировали с помощью автоматизированного комплекса на основе спектрофотометра «Спекорд-М80» и микро-ЭВМ.

В ИК-спектре исходного образца торфа наблюдаются типичные для верхних видов торфа полосы поглощения: 3400 см⁻¹ – ν OH, 2930–2850 см⁻¹ – ν CH₂, CH₃, 1715 см⁻¹ – ν C = O кислот, 1610 см⁻¹ – ν C = C полисопряженных ароматических систем, 1510 см⁻¹ – ν C = C моноароматических структур, 1040 см⁻¹ – ν C–OH спиртов, углеводов. Для ГК наблюдается подобный спектр: 3400–3200–2600 см⁻¹ – ν OH, ν NH, ν OH димеров кислот, 2920–2850 см⁻¹ – ν CH₂, CH₃, 1720 см⁻¹ – ν C = O кислот, 1630 см⁻¹ – ν C = C полисопряженных ароматических систем, 1250–1200 см⁻¹ – ν C–O кислот, фенолов.

В образцах торфа и ГК, обработанных аммиаком, наблюдается резкое уменьшение полосы свободных карбоксильных групп – 1720 см⁻¹ при появлении полос 3200 см⁻¹ – ν NH, 1410 см⁻¹ – ν NH₄⁺, 1600 см⁻¹ и 1400 см⁻¹ – ν COO⁻ и резком возрастании интенсивности полос 3400, 1640, 600 см⁻¹, соответствующих валентным и деформационным колебаниям OH-групп воды. Данные изменения свидетельствуют об образовании гуматов аммония.

Параметры спектров ЭПР исследованных образцов торфа и ГК (табл. 1) типичны для верхних видов торфа и свидетельствуют о практическом отсутствии азота в их ароматических системах полисопряжения. В образце же ФИБАН К-4 (из-за отсутствия систем полисопряжения) сигнал ЭПР не регистрируется.

Таблица 1

Влияние сорбции аммиака на спектры ЭПР торфа

Образец	$\Delta H_{0,1 \text{ мВт}}$ Гс	$\Delta H_{50 \text{ мВт}}$ Гс	g-Фактор	I, 10 ¹⁷ сп/г	A/A ₀ *
Исходный торф	3,8	3,9	2,0031	5,5	3,52
Торф + NH ₃	5,4	5,6	2,0035	12	3,09
Торф + NH ₃ отмытый	5,2	5,2	2,0034	10	3,15
Торф без битумов	3,6	4,2	2,0035	5,2	3,60
Торф без битумов + NH ₃	4,7	4,9	2,0037	10,5	3,12
Торф без битумов и водорастворимых	3,8	3,9	2,0031	9,2	3,25
Торф без битумов и водорастворимых + NH ₃	5,2	5,4	2,0034	13	2,74
Торф без битумов, водорастворимых и легкогидролизующих	3,3	2,8	2,0028	7,6	3,42
Торф без битумов, водорастворимых и легкогидролизующих + NH ₃	4,2	3,1	2,0034	9,8	2,46
Гуминовые кислоты	2,9	3,6	2,0033	7,8	1,58
Гуминовые кислоты + NH ₃	4,3	5,4	2,0036	13	2,69

Примечание. * – отношение амплитуд сигналов, снятых при 50 и 0,1 мВт.

Обработка аммиаком приводит к существенному возрастанию интенсивности сигнала ЭПР, сопровождаемому его уширением, а в случае ГК и уменьшением степени насыщения сигнала СВЧ-мощностью (повышение параметра A/A_0) (см. табл. 1). Параметры спектров ЭПР аммонизированных образцов свидетельствуют о сверхтонком взаимодействии неспаренного электрона с магнитным ядром азота.

Принимая во внимание щелочные свойства аммиака, можно, казалось бы, объяснить данный факт генерацией семихинонных (СХ) анион-радикалов [12]. Однако в [2] было установлено, что обработка ГК раствором NH_4OH снижает интенсивность сигнала ЭПР на порядок, т.е. эффект устранения водородных связей одновалентными катионами NH_4^+ [18] превалирует над щелочным характером раствора. Более того, авторами установлено, что моделирование спектров ЭПР обработанных образцов торфа суперпозицией исходного сигнала и сигнала СХ-радикалов с параметрами последнего, установленными ранее для пушицевого торфа ($\Delta H = 5,5\text{--}6$ Гс и g -фактор = $2,0042\text{--}2,0043$ [12]), не согласуется с экспериментальными спектрами. Ширина спектров обработанных образцов (расстояние между экстремальными точками ΔH) не должна была бы в таком случае существенно отличаться от исходных. Должно было бы наблюдаться также их значительное уширение с повышением уровня СВЧ-мощности. Более того, отмывка дистиллированной водой не приводит к существенному падению концентрации ПМЦ и возвращению параметров спектров ЭПР к исходному образцу (см. табл. 1). По нашему мнению, характер изменения спектров ЭПР свидетельствует о том, что при обработке торфа аммиаком в нем (наряду с гуматами аммония) формируются также системы полисопряжения, обогащенные азотом.

Интенсивность сигнала ЭПР в обработанном аммиаком исходном образце торфа в течение 16 суток снижается в 2 раза при сужении его на 1 Гс. Через год хранения интенсивность и параметры сигнала практически совпадают с необработанным образцом. При этом значительная доля карбоксильных групп остается в замещенной форме.

Восстановление параметров сигнала ЭПР при длительном хранении не дает оснований утверждать, что происходит образование классических полисопряженных молекулярных фрагментов, обогащенных азотом. Принимая во внимание способность аммиака к образованию донорно-акцепторной и водородной связей, можно предпо-

лагать, что молекулы аммиака, внедряясь между макромолекулами, образуют межмолекулярные мостиковые водородные и донорно-акцепторные связи между ними, например, вследствие взаимодействия с гидроксильными, кетонными, альдегидными и другими кислородсодержащими группами. Предложенное объяснение подтверждается появлением полосы водородных связей NH при 3200 см^{-1} . Известно, что водородные связи способствуют «включению» систем полисопряжения. Как показано в [5], именно водородные связи определяют высокий уровень парамагнетизма гуминовых веществ. Поскольку неспаренный спин ПМЦ, образовавшихся вследствие дополнительного привнесения водородных связей, частично локализован на атоме азота, сверхтонкое взаимодействие с его магнитным ядром N и объясняет отличие параметров спектров ЭПР обработанных образцов торфа от исходных. По сути дела действие молекул аммиака на парамагнетизм ГК аналогично непарамагнитным поливалентным катионам металлов [8]. И в этом случае удаление ионов металлов приводит к возвращению параметров спектров ЭПР ГК к исходному состоянию. Именно выигрыш энергии вследствие усиления степени полисопряжения, следующий из повышения концентрации ПМЦ [11], объясняет сверхэквивалентную сорбцию аммиака (табл. 2).

По той же причине даже при довольно жестких условиях сушки (105°C), содержание оставшегося аммиака превышает обменную емкость (табл. 2), несмотря на появление полосы свободных карбоксильных групп 1720 см^{-1} . Исчезновение полосы NH_4^+ (1410 см^{-1}) при сохранении полос 1400 и 1600 см^{-1} свидетельствует о переходе основной доли карбоксильных групп в амидную форму [1].

Для установления возможной роли зольной составляющей торфа в процессах сорбции аммиака были выполнены исследования и с его металлическими формами. Данные ИК- и ЭПР-спектроскопии свидетельствуют о замещении ионами металлов иона водорода основной части функциональных групп (табл. 1 и 3), что должно препятствовать образованию гуматов аммония. Действительно, в обработанных аммиаком образцах металлических форм торфа не наблюдается четкого проявления полосы NH_4^+ (1410 см^{-1}). Однако и в этом случае происходит сорбция аммиака, при этом для Cu - и Fe -форм она даже несколько выше, чем для неметаллических (табл. 2). В литературе считается, что при насыщении металлзамещенных образцов торфа газообразным аммиаком ионы NH_4^+ сначала

ла взаимодействуют со свободными функциональными группами, а затем вступают в реакцию обмена с катионами замещен-

ных групп [14]. Однако полученные нами данные ИК- и ЭПР-спектроскопии не подтверждают данную точку зрения.

Таблица 2

Поглощение аммиака торфом, его компонентами и их катионными формами

Образец	Обменная емкость (ОЕ), мг-экв/г	Содержание поглощенного азота, мг-экв/г	Содержание азота после сушки, мг-экв/г
Исходный торф, R = 45 %	1,1	5,4	2,3
Торф без битумов	1,6	5,6	2,3
Торф без битумов и водорастворимых	1,6	5,6	2,4
Торф без битумов, водорастворимых и легкогидролизуемых	1,9	6,6	2,9
ГК торфа	2,75	8,1	3,9
Са-форма торфа	0	4,9	3,6
Са-форма торфа без битумов	0	3,9	1,9
Са-форма торфа без битумов и водорастворимых	0	3,6	2,0
Са-форма торфа без битумов, водорастворимых и легкогидролизуемых	0	4,9	3,1
Си-форма торфа	0	5,6	3,3
Си-форма торфа без битумов	0	5,7	3,1
Си-форма торфа без битумов и водорастворимых	0	6,9	3,8
Си-форма торфа без битумов, водорастворимых и легкогидролизуемых	0	7,1	3,9
Fe-форма торфа	0	5,7	3,2
ФИБАН К-4	5,3	5,1	0,9

При обработке металлзамещенных форм торфа действительно наблюдается дальнейшее ослабление полосы 1720 см^{-1} , однако при этом не появляется полоса NH_4^+ при 1410 см^{-1} . Результаты же ЭПР-спектроскопии свидетельствуют не об ослаблении, а, наоборот, об усилении связи катионов металлов с органическим веществом. Повышение концентрации ПМЦ у обработанных аммиаком образцов Са-формы при уширении спектров и увеличении g-фактора свидетельствует о дополнительном образовании ионами Ca^{2+} мостиковых связей между функциональными группами [8]. Для объяснения полученного результата следует принять во внимание хорошо известный факт неполного использования своих валентностей существенной долей поливалентных ионов металлов, сорбированных гуминовыми веществами [9], т.е. часть ионов Ca^{2+} связана с ионообменными группами только одной валентностью, не образуя тем самым мостиковых связей между молекулярными фрагментами. Следовательно, они способствуют не повышению, а падению концентрации ПМЦ при сохранении параметров сигнала [8]. Упомянутые выше мостиковые водородные и донорно-акцепторные связи, образуемые молекулами аммиака, способствуют сближению

молекулярных фрагментов органического вещества торфа и создают тем самым стерические условия для полной реализации ионами Ca^{2+} своих валентностей. Повышение pH образцов торфа при обработке их аммиаком [14] – еще один фактор, способствующий взаимодействию свободных валентностей ионов Ca^{2+} с функциональными группами. Очевидно, что взаимодействие одновалентных катионов аммония со свободными карбоксильными группами и обмен их с двухвалентными катионами кальция должны были бы приводить к противоположному результату.

Обработка аммиаком Си- и Fe-форм торфа приводит к падению интенсивности сигнала ЭПР органических ПМЦ, что является, кстати, весомым аргументом против образования СХ-радикалов. И эти результаты объясняются более исчерпывающей реализацией катионами своих валентностей. При этом, естественно, будет иметь место уменьшение эффективного (среднестатистического) расстояния между парамагнитными ионами и органическими ПМЦ. Ввиду сильной зависимости их взаимодействия от расстояния – $1/r^6$ [13] (в случае одинаковых ПМЦ оно пропорционально $1/r^3$ [7]) – небольшие изменения в топологии взаимного расположения ионов и органических ПМЦ

приводят к дальнейшему падению сигнала органических ПМЦ у образцов Cu- и Fe-форм при сорбции аммиака (табл. 3), хотя содержание ионов, естественно, при этом не меняется. Заметим, что сужение спектра ЭПР ионов Cu^{2+} при сорбции аммиака (табл. 3) является прямым доказательством усиления энергии их взаимодействия с карбоксильными группами [3]. Для образца Fe-формы наблюдается существенное возрастание интенсивности сигнала в низких полях ($g = 4$), обусловленного соединениями Fe^{3+} с сугубо ионной формой связи [7]. Вследствие особенностей своей топологии первые оказывают более сильное воздействие на спектр ЭПР органического вещества по сравнению с соединениями железа,

ответственными за гораздо более интенсивный широкий спектр в области $g \sim 2$ [13]. Очевидно, что вытеснение парамагнитных ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} ионами аммония должно было бы приводить к повышению интенсивности сигнала органических ПМЦ, уширению и симметризации спектра ионов Cu^{2+} , а также исчезновению сигнала ионов Fe^{3+} в низких полях ($g = 4$). На наш взгляд, особенности трансформации надмолекулярной структуры органического вещества торфа при сорбции ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} , заключающиеся в сближении его молекулярных фрагментов, настолько благоприятствуют физико-химическому взаимодействию его с аммиаком, что оно полностью компенсирует «потерю» ионообменных групп.

Таблица 3

Влияние сорбции аммиака на спектры ЭПР Me-форм торфа

Образец	$\Delta H_{0,1\text{мВт}}$ Гс	$\Delta H_{50\text{мВт}}$ Гс	g-Фактор		$I, 10^{17}$ сп/г	A/A ₀	Cu ²⁺	
			0,1 мВт	50 мВт			$\Delta H, \text{Гс}$	$I_{\text{отн.}}, 10^8$
Са-форма исходного торфа	5,0	5,4	2,0037	2,0033	13,1	2,37	Отсутствует	
То же + NH ₃	6,1	6,3	2,0041	2,0039	40,2	2,77	2	
Са-форма торфа без битумов	4,6	4,4	2,0036	2,0027	11,3	2,76	2	
То же + NH ₃	5,7	5,9	2,0038	2,0036	21,3	3,50	2	
Са-форма торфа без битумов и водорастворимых	5,2	5,5	2,0048	2,0035	17,8	2,52	2	
То же + NH ₃	5,9	6,2	2,0037	2,0036	31,8	2,53	2	
Са-форма торфа без битумов, водорастворимых и легкогидролизующихся	4,8	2,5	2,0035	2,0037	20,8	2,21	2	
То же + NH ₃	6,3	3,6/5,3/10	2,0037	2,0030	25,9	2,19	2	
Cu-форма исходного торфа	4,1	3,3	2,0030	—	0,16	4,50	250	4,5
То же + NH ₃	Отсутствует						170	4,8
Cu-форма торфа без битумов	3,8	3,5	2,0030	—	1,6	4,72	230	3,9
То же + NH ₃	4,5	3,4	2,0031	—	1,4	4,27	190	3,1
Cu-форма торфа без битумов и водорастворимых	3,8	3,5	2,0030	—	0,77	6,53	240	4,2
То же + NH ₃	Отсутствует						170	5,9
Cu-форма торфа без битумов, водорастворимых и легкогидролизующихся	3,0	3,0	2,0028	2,0028	1,5	9,65	251	4,9
То же + NH ₃	2,7	1,8	2,0029	—	0,085	5,34	163	4,6
Fe-форма исходного торфа	4,4	4,2	2,0031	—	1,8	4,85	—	—
То же + NH ₃	4,7	5,0	2,0031	—	1,3	4,83	—	—

Выводы

Сверхэквивалентная сорбция аммиака торфом обусловлена энергетически выгодным образованием его молекулами мостиковых водородных и донорно-акцепторных

связей с полисопряженными фрагментами. Обработка металлических форм торфа газообразным аммиаком приводит не к замещению катионов металлов, связанных с функциональными группами, ионами аммония, а, наоборот, к усилению связи их с органи-

ческим веществом. Трансформация надмолекулярной структуры при сорбции ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} способствует образованию указанных выше связей, что компенсирует «потерю» ионообменных групп.

Работа выполнена при поддержке ФФИ РБ (проект X 12P-147), РФФИ (проект 12-03-90018-Бел_а) и Программы ММФИ УрО РАН (проект 12-С-5-1017).

Список литературы

1. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: Мир, 1963. – 285 с.
2. Васильев Н.Г., Сулейманов С.П., Влияние ионов переходных металлов на спектры ЭПР гуминовых кислот // Химия твердого топлива. – 1986. – № 3. – С. 26–31.
3. Вишневецкая Г.П., Молочков А.С., Сафин Р.Ш. ЭПР ионитов. – М.: Наука, 1992. – 165 с.
4. Горювая А.И., Орлов Д.С., Щербенко О.В. Гуминовые вещества. Строение, функции, механизмы действия, протекторные свойства, экологическая роль. – Киев: Наук. думка, 1995. – 304 с.
5. О роли водородных связей в формировании парамагнетизма гуминовых кислот / В.М. Дударчик, С.Г. Прохоров, Т.П. Смыччик и др. // Коллоидный журнал. – 1997. – Т. 59. – № 3. – С. 313–316.
6. Новые аспекты получения и применения адсорбционных материалов на основе торфа / В.К. Жуков, А.Э. Томсон, А.С. Самсонова и др. // Природопользование. – 2002. – Вып. 8. – С. 167.
7. Ингрэм Д. Электронный магнитный резонанс в биологии. – М.: Мир, 1972. – 296 с.
8. Роль непарамагнитных ионов металлов в формировании парамагнетизма полисопряженных структур / Б.И. Лиогонький, И.И. Лиштван, Л.С. Любченко и др. // Докл. АН СССР. – 1986. – Т. 288. – № 6. – С. 1411–1415.
9. Лиштван И.И., Круглицкий Н.Н., Третинник В.Ю. Физико-химическая механика гуминовых веществ. – Минск: Наука и техника, 1976. – 264 с.
10. Лиштван И.И., Стригущий В.П. Ассоциативная природа парамагнетизма гуминовых кислот // Коллоидная химия в решении проблем экологии: тез. докл. Межд. конф. – Минск, 1994. – С. 136–139.
11. Исследование свойств полимеров дифенилзамещенных ацетиленов методом электронного парамагнитного резонанса / Л.С. Любченко, В.М. Мисин, Е.С. Черепанова, М.И. Черкашин // III. Механизм возникновения парамагнитных центров в полисопряженных системах // Журн. физ. химии. – 1995. – Т. 59. – № 12. – С. 3085.
12. Навоша Ю.Ю., Стригущий В.П., Лиогонький Б.И. О вкладе семихионных ион-радикалов в парамагнетизм гуминовых кислот // ХТТ. – 1982. – № 2. – С. 24–26.
13. Стригущий Л.В. Влияние центров с короткими временами релаксации на спектры ЭПР углеродных материалов: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Минск: Белорус. гос. ун-т, 1999. – 21 с.
14. Тишкович А.В. Теория и практика аммонизации торфа. – Минск: Наука и техника, 1972. – 169 с.
15. Erchak D.P., Efimov V.G., Stelmakh V.F. ESR of the lowdimensions systems // Phys. Status Solidi. B. – 1997. – Vol. 203. – № 2. – P. 529–548.

References

1. Bellami L. Infrakrasnye spektry slozhnyh molekul. M.: Mir, 1963. 285 p.
2. Vasil'ev N.G., Sulejmanov S.P., Vlijanie ionov perehodnyh metallov na spektry JePR guminovyh kislot // Himija tverdogo topliva. 1986, no. 3. pp. 26–31.
3. Vishnevskaja G.P., Molochkov A.S., Safin R.Sh. JePR ionitov. M.: Nauka, 1992. 165 p.
4. Gorovaja A.I., Orlov D.S., Shherbenko O.V. Guminovye veshhestva. Stroenie, funkci, mehanizmy dejstva, protektornye svojstva, jekologicheskaja rol'. Kiev: Nauk. dumka, 1995. 304 p.
5. Dudarchik V.M., Prohorov S.G., Smychnik T.P. i dr. O roli vodorodnyh svyazej v formirovanii paramagnetizma guminovyh kislot. // Kolloidnyj zhurnal, 1997. T. 59. no. 3. pp. 313–316.
6. Zhukov V.K., Tomson A.Je., Samsonova A.S. i dr. Novye aspekty poluchenija i primenenija adsorbicnyh materialov na osnove torfa // Prirodopol'zovanie. 2002. Vyp. 8. pp. 167.
7. Ingrjem D. Jelektronnyj magnitnyj rezonans v biologii. M.: Mir, 1972. 296 p.
8. Liogon'kij B.I., Lishtvan I.I., Ljubchenko L.S. i dr. Rol' neparamagnitnyh ionov metallov v formirovanii paramagnetizma polisoprijazhennyh struktur. // Dokl. AN SSSR. 1986. T. 288. no. 6. pp. 1411–1415.
9. Lishtvan I.I., Kruglickij N.N., Tretinnik V.Ju. Fiziko-himicheskaja mehanika guminovyh veshhestv. Minsk: Nauka i tehnika, 1976. 264 p.
10. Lishtvan I.I., Striguckij V.P. Associativnaja priroda paramagnetizma guminovyh kislot // Tez. dokl. Mezhd. konf. «Kolloidnaja himija v reshenii problem jekologii». Minsk. 1994. pp. 136–139.
11. Ljubchenko L.S., Misin V.M., Cherepanova E.S., Cherkashin M.I. Issledovanie svojstv polimerov difenilzameshennyh acetenov metodom jelektronnogo paramagnitnogo rezonansa. III. Mehanizm vzniknovenija paramagnitnyh centrov v polisoprijazhennyh sistemah // Zhurn. fiz. himii. 1995. T. 59. no. 12. pp. 3085.
12. Navosha Ju.Ju., Striguckij V.P., Liogon'kij B.I. O vklade semihinonnyh ion-radikalov v paramagnetizm guminovyh kislot // HTT. 1982. no. 2. pp. 24–26.
13. Striguckij L.V. Vlijanie centrov s korotkimi vremenami relaksacii na spektry JePR uglerodnyh materialov: Avtoref. dis. ...kand. fiz.-mat. nauk: Minsk: Belarus. gos. un-t, 1999. 21 p.
14. Tishkovich A.V. Teorija i praktika ammonizacii torfa. Mn.: Nauka i tehnika, 1972. 169 p.
15. Erchak D.P., Efimov V.G., Stelmakh V.F. ESR of the lowdimensions systems // Phys. Status Solidi. B. 1997. Vol. 203. no. 2. pp. 529–548.

Рецензенты:

Канарский А.В., д.т.н., профессор, Казанский государственный технологический университет, г. Волжск;

Богданович Н.И., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой лесохимических производств, Северный (Арктический) федеральный университет, г. Архангельск.

Работа поступила в редакцию 29.01.2013.