

И. Д. Твердов, Т. Н. Гришаева, А. Н. Маслий,  
Ан. М. Кузнецов, Г. В. Коршин

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВЛИЯНИЯ КАРБОНАТ-ИОНА НА ОКИСЛЕНИЕ АРСЕНИТА ГИДРОКСИЛ-РАДИКАЛАМИ.

Ключевые слова: теория функционала плотности, РСМ, арсенит, карбонат-ионы, механизм окисления.

*В рамках теории функционала плотности исследован механизм окисления арсенита гидроксил-радикалами, рассчитаны термодинамические и структурные характеристики исходных частиц, переходных состояний, а также пред- и постреакционных комплексов, которые формируются в этом процессе. Оценена энергия активации процесса окисления и показана каталитическая роль карбонат-ионов в окислении арсенита.*

Key words: density functional theory, РСМ, arsenite, carbonate ions, oxidation mechanism.

*The mechanism of oxidation of arsenite by hydroxyl radicals was examined via quantum-chemical simulations that employed the density functional theory. Structural and thermodynamic characteristics of reactants, transition states, pre- and post-reaction complexes which are formed in this process were determined as well. The activation energy of the oxidation process was estimated and a catalytic role of the carbonate ions in oxidation of arsenite was shown.*

### Введение

В настоящее время установлено, что мышьяк как токсикант окружающей среды содержится во многих водоемах по всему миру, особенно в ряде азиатских стран [1-5].

Среди форм, содержащих мышьяк, обычно присутствующих в грунтовых водах, мышьяковистая кислота  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  (арсенит) обладает более высокой токсичностью, чем мышьяковая кислота  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  (арсенат) [6,7]. Наряду с высокой токсичностью арсенита проблема состоит также в том, что поскольку он представляет собой очень слабую кислоту (кислотные показатели  $\text{pK}_1$ ,  $\text{pK}_2$  и  $\text{pK}_3$   $\text{H}_3\text{AsO}_3$  равны 9.2, 12.1 и 12.7 соответственно [8]), арсенит существует в форме  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  при pH, близком к нейтральному. Вследствие отсутствия заряда  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  значительно более мобилен, чем арсенат, существующий в грунтовых водах главным образом как анион  $\text{HAsO}_4^{2-}$  ( $\text{pK}_1$ ,  $\text{pK}_2$  и  $\text{pK}_3$   $\text{H}_3\text{AsO}_4$  равны 2.2, 6.8 и 11.5 соответственно). В противоположность арсениту, арсенат способен адсорбироваться и иммобилизоваться некоторыми минералами. Технология коагуляции и сорбции, применяемая при очистке питьевой воды, позволяет полностью удалять арсенат из воды, но оказывается менее эффективной в применении к арсениту [9-13].

Установлено, что окисление арсенита с помощью  $\text{OH}^\bullet$  радикалов, продуцируемых электрохимически с использованием анодов  $\text{PbO}_2$ , или прямом электрохимическом окислении на металлических электродах ускоряется в присутствии карбонат- или гидрокарбонат-ионов [14-17]. Предполагается, что этот эффект связан с образованием карбонат-арсенитного комплекса состава  $[\text{As}(\text{OH})_2\text{CO}_3]^-$ . Эксперименты EXAFS показали, что длина связей As-O в этом комплексе по сравнению с таковыми в  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  не претерпевает существенных изменений, что указывает на относительную слабость взаимодействия арсенит-карбонат. Этот результат согласуется с наблюдениями, основанными на данных по растворимости слабых карбонат-арсенитных комплексов [18].  $[\text{As}(\text{OH})_2\text{CO}_3]^-$  или подобные комплексы более быстро окисляются гидроксильными ради-

калами по сравнению с  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  [17], а электрохимическое окисление как  $[\text{As}(\text{OH})_2\text{CO}_3]^-$ , так и  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  протекает через образование нестабильного интермедиата As(IV), что также наблюдалось в экспериментах по радиолитизу [17,19,20].

Несмотря на потенциальную важность интермедиатов мышьяка (IV) и присутствие карбонатных эффектов окисления арсенита с помощью  $\text{OH}^\bullet$  микроскопические аспекты этих процессов адекватно не установлены. Эти аспекты могут быть раскрыты с помощью квантово-химических расчетов, которые позволяют выяснить структурные и термодинамические параметры, соответствующих участников реакций. Ряд работ с применением квантово-химических подходов ранее был выполнен по исследованию структурных и спектроскопических свойств арсенита и арсената, а также их реакций сульфидирования, метилирования и сорбции [21-31]. Например, в работе [23] была исследована структура внутренней сферы гидратированных форм As(III) и проведено сравнение квантово-химических структурных параметров с данными, полученными методом EXAFS. В работе [26] были выполнены расчеты методом функционала плотности структуры ряда поверхностных комплексов арсенита и арсената в сравнении с данными EXAFS. В работе [30] моделировалась адсорбция As(III) на оксидах марганца. Тоссель [25] провел квантово-химическое исследование стабильности комплексов арсенита с карбонат- и гидрокарбонат-ионами и исследовал адсорбцию гидрокарбоната на кластерах, моделирующих поверхность гидроксида алюминия. Эти расчеты были выполнены на уровне теории HF, MP2 и CCSD(T) с учетом эффектов растворителя в рамках самосогласованного реакционного поля (версия COSMO). Расчеты, представленные в [25], также дают важные оценки структур и энергий некоторых арсенит/карбонатных комплексов и соответствующие ЯМР сдвиги, ИК/КР и абсорбционные спектры.

Данная работа является завершением исследования, описанного ранее нами в работах [39, 40]. В полную постановку нашей задачи входит детальное квантово-химическое исследование каталитического

влияния карбонат-ионов на процессы окисления арсенита гидроксильными радикалами в водных растворах. В работе [39] был проведен первый этап этого исследования, где на квантово-химическом уровне были рассчитаны структурные и термодинамические характеристики различных форм комплексов, которые могут формироваться при взаимодействии  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  с ионами  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$ . Далее в работе [40] была исследована первая стадия непосредственного окисления арсенита гидроксил-радикалом, оценена энергия активации и установлен наиболее вероятный механизм этого процесса. В данной работе показано, что при образовании в водном растворе карбонат-арсенитного комплекса энергия активации окисления арсенита гидроксил-радикалами существенно снижается, что свидетельствует о каталитическом влиянии карбонат-иона на процесс окисления. Обсуждаются детальный механизм элементарного акта окисления и соответствующие ему структурные преобразования.

## 1. Методика исследования

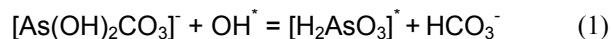
В наших предыдущих работах [39,40] квантово-химические расчеты проводились с помощью программного пакета Gaussian 09 [32] в рамках теории функционала плотности с использованием одного из наиболее популярных гибридных функционалов B3LYP [33,34] и гибридных функционалов второго поколения, включающих дальнедействующие поправки, а именно,  $\omega$ -B97X [35] и  $\omega$ -B97XD [36]. В качестве атомных базисных наборов использовались валентно-расщепленный базис 6-311++G(d,p) Попла с поляризационными орбиталями и диффузными гауссовыми функциями на всех атомах, а также электронно-коррелированный базисный набор Данинга (DZ-уровень) aug-cc-pVDZ, включающий диффузные примитивные гауссианы [37]. Полученные в [40] результаты количественно отличаются незначительно для различных комбинаций методов и базисных наборов, а поэтому в данной работе мы ограничились использованием расчетного уровня  $\omega$ -B97XD/aug-cc-pVDZ. Полная оптимизация молекулярной геометрии проводилась без каких-либо ограничений по симметрии. Влияние полярного растворителя (водный раствор) учитывалось в рамках модели поляризованного континуума PCM [38], в которой полость, содержащая растворенную частицу, строится из совокупности пересекающихся атомных сфер определенного радиуса. В качестве радиусов этих сфер использовался набор, определенный по методике UFF (Universal Force Field [38]).

Первоначально проводилась полная оптимизация геометрии систем и поиск переходных состояний в газовой фазе. Далее с использованием полученных геометрий в качестве стартовых полная оптимизация геометрии и поиск переходных состояний проводились с учетом влияния растворителя. Для подтверждения достижения истинного минимума или переходного состояния рассчитывались частоты нормальных колебаний. Отсутствие мнимых частот в колебательном спектре оптимизированной структуры означает, что

полученная структура отвечает минимуму на полной поверхности потенциальной энергии, а наличие одного колебания с мнимой частотой, имеющей относительно большое по абсолютной величине значение, – переходному состоянию (TS). Все найденные переходные состояния проверялись на соответствие исследуемым реакциям с помощью процедуры поиска пути реакции IRC (Intrinsic Reaction Coordinate), в рамках которой определялись также структуры пред- и постреакционных комплексов (PRE и POST). На основе полученного спектра частот нормальных колебаний проводился термодинамический анализ, необходимый для расчета полной энтальпии, энтропии и свободной энергии Гиббса частиц (при температуре 298.15 К и давлении 1 атм).

## 2. Результаты и обсуждение

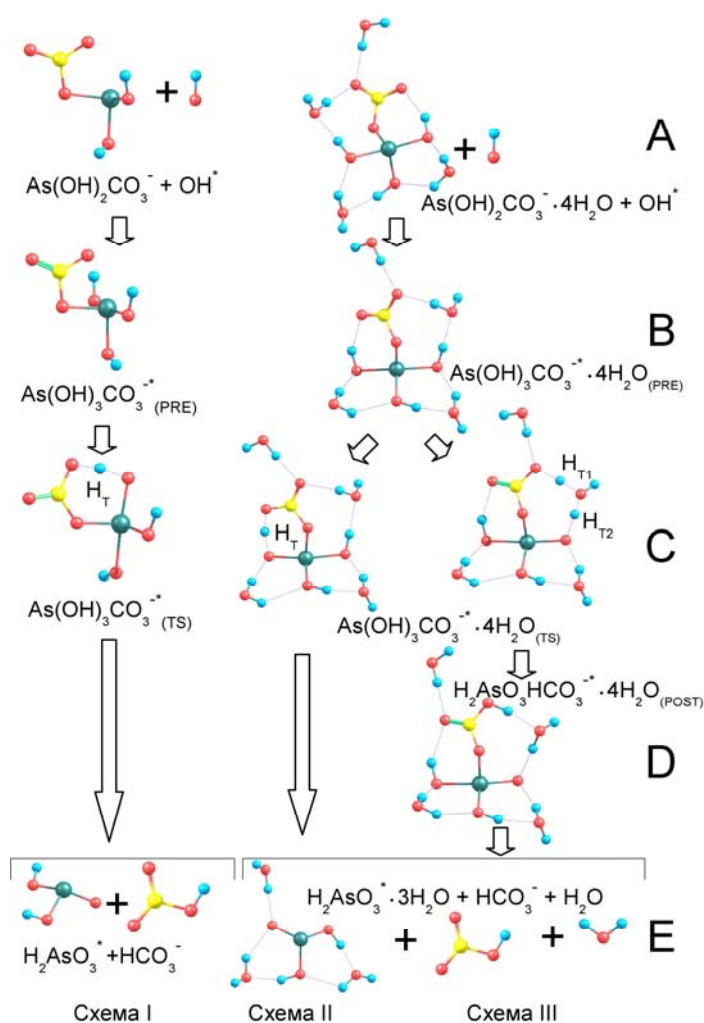
Как было показано в [39], в водных растворах при наличии арсенита  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  в присутствии карбонат- или гидрокарбонат-ионов с наибольшей термодинамической вероятностью образуется комплекс состава  $[\text{As}(\text{OH})_2\text{CO}_3]^-$ . Поэтому в данной работе мы исследовали взаимодействие именно этого аниона с гидроксильными радикалами в предположении, что механизм реакции его окисления гидроксил-радикалами аналогичен механизму окисления арсенита, рассмотренному в [40]. Первую (лимитирующую) стадию полного процесса окисления можно описать реакцией:



Как и в [40], для исследования механизма этой стадии использовались два подхода для учета влияния диэлектрической среды (водный раствор): континуальная модель растворителя и комбинированная молекулярно-континуальная модель. В первой модели проводился квантово-химический расчет всех частиц, участвующих в реакции, с учетом влияния растворителя как диэлектрического континуума с помощью модели PCM. В рамках второй, молекулярно-континуальной модели, в расчетную схему включались несколько молекул воды, составляющих ближайшее окружение растворенной частицы, а взаимодействие с дальнейшим окружением учитывалось в континуальном приближении. Рассмотрим результаты, полученные в рамках этих двух моделей.

### Континуальная модель

На первом этапе было исследовано взаимодействие комплекса  $[\text{As}(\text{OH})_2\text{CO}_3]^-$  с гидроксил-радикалом. Оказалось, что, как и в случае незакомплексованного арсенита [40], этот процесс протекает безбарьерно с образованием анион-радикала  $[\text{As}(\text{OH})_3\text{CO}_3]^\bullet$ , который можно рассматривать как предреакционный комплекс (PRE, Схема I).



Далее было рассмотрено два варианта протекания процесса: либо, аналогично [40], атом водорода одной из гидроксо-групп внутримолекулярно переносится от этой гидроксо-группы к другой, либо атом водорода одной из гидроксо-групп переносится к атому кислорода карбонат-иона. В первом случае рассчитанная свободная энергия Гиббса активации составляет 27 ккал/моль, что практически совпадает с таковой в случае использования континуальной модели для незакомплексованного арсенита (27.83 ккал/моль, [40]), т.е. в этом случае присутствие карбонат-иона не оказывает никакого влияния на энергию активации окисления арсенита. Наиболее вероятным оказывается второй механизм переноса водорода. Именно для этого случая на схеме I показана структура переходного состояния (TS). Переносимый атом водорода обозначен как H<sub>T</sub>. Свободная энергия активации для такого варианта переноса атома водорода составляет 4.55 ккал/моль, что существенно ниже, чем в континуальной модели для незакомплексованного арсенита, и этот факт уже свидетельствует о каталитическом влиянии карбонат-иона на окисление арсенита.

Спуск по координате реакции из переходного состояния, показанного на схеме I, в обратном направлении приводит к структуре предреакционного комплекса [H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (PRE), а спуск в прямом направлении – к образованию конечных продуктов в виде радикала H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>+</sup> с

промежуточной степенью окисления мышьяка IV и гидрокарбонат-иона HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. При этом не обнаруживается какого-либо постреакционного комплекса. Как видно, в результате окисления комплекса [As(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> гидроксильным радикалом карбонат-ион из внутренней сферы комплекса возвращается в объем раствора в виде гидрокарбонат-иона, что представляется вполне разумным, поскольку именно этот анион доминирует в водном растворе вследствие гидролиза по карбонат-иону.

### Молекулярно-континуальная модель

В предыдущей работе [40] было показано, что использование молекулярно-континуальной модели для учета влияния среды при взаимодействии арсенита с гидроксильным радикалом приводит к снижению свободной энергии активации процесса окисления от 23.8 до 19.3 ккал/моль, т.е. почти на 5 ккал/моль, по сравнению с континуальной моделью, а механизм с синхронным переносом двух атомов водорода дает еще более заметное снижение (около 13.6 ккал/моль). Последнее значение мы будем использовать для сравнения с энергией активации окисления арсенита в присутствии карбонат-иона, т.е. окисления комплекса [As(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> гидроксильным радикалом.

Ближайшее гидратное окружение исходного комплекса [As(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, а также предреакционно-

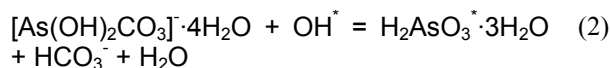
го комплекса  $[\text{As}(\text{OH})_3\text{CO}_3]^+$  можно смоделировать с помощью четырех молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , образующих максимально возможное число водородных связей с этими частицами. Структуры образующихся при этом частиц  $[\text{As}(\text{OH})_2\text{CO}_3]^- \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{As}(\text{OH})_3\text{CO}_3]^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{PRE})}$  показаны на схемах II и III.

Исходя из предреакционного комплекса  $[\text{As}(\text{OH})_3\text{CO}_3]^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{PRE})}$  нами были получены два переходных состояния: для внутрисферного переноса атома водорода  $\text{H}_\text{T}$  от ОН-группы на карбонат-ион, а также для синхронного переноса атомов водорода  $\text{H}_{\text{T1}}$  и  $\text{H}_{\text{T2}}$  (см. С, схемы II и III). Спуск в прямом направлении из первого переходного состояния приводит к продуктам реакции без формирования постреакционного комплекса, а из второго переходного состояния – к образованию постреакционного комплекса  $\text{H}_2\text{AsO}_3^- \cdot \text{HCO}_3^- \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{POST})}$ , (см. D, схемы II и III).

**Таблица 1 – Энтальпии, энтропии и свободные энергии Гиббса переходов в соответствии со схемами I – III, полученные на уровне  $\omega$ -B97XD/aug-cc-pVDZ с учетом влияния растворителя в модели PCM**

|                                         | Переходы |              |       |        |
|-----------------------------------------|----------|--------------|-------|--------|
|                                         | A→B      | B→C          | C→D   | D→E    |
| Схема I                                 |          |              |       |        |
| $\Delta \text{H}_{298}^0$<br>ккал/моль  | -22,41   | 3,98         |       | 11,17  |
| $\Delta \text{S}_{298}^0$<br>кал/моль·К | -33,79   | -1,90        |       | 44,04  |
| $\Delta \text{G}_{298}^0$<br>ккал/моль  | -12,33   | <b>4,55</b>  |       | -1,97  |
| Схема II                                |          |              |       |        |
| $\Delta \text{H}_{298}^0$<br>ккал/моль  | -18,79   | 2,58         |       | 16,25  |
| $\Delta \text{S}_{298}^0$<br>кал/моль·К | -34,35   | -0,75        |       | 77,41  |
| $\Delta \text{G}_{298}^0$<br>ккал/моль  | -8,54    | <b>2,80</b>  |       | -6,83  |
| Схема III                               |          |              |       |        |
| $\Delta \text{H}_{298}^0$<br>ккал/моль  | -18,79   | 9,12         | -2,33 | 12,04  |
| $\Delta \text{S}_{298}^0$<br>кал/моль·К | -34,35   | -6,41        | 4,79  | 78,28  |
| $\Delta \text{G}_{298}^0$<br>ккал/моль  | -8,54    | <b>11,03</b> | -3,76 | -11,30 |

Таким образом, для обоих рассмотренных путей полная реакция описывается одним и тем же уравнением:



Для всех переходов между показанными на схемах I, II и III структурами в таблице 1 приведены рассчитанные термодинамические характеристики, а на рисунке показана энергетическая диаграмма

свободной энергии Гиббса. Изменение свободной энергии при переходе В→С из предреакционного комплекса в переходное состояние можно отождествить со свободной энергией активации прямой реакции  $\Delta \text{G}_{298, \text{act}}^0$ . Значения энергий активации  $\Delta \text{G}_{298, \text{act}}^0$  прямой и обратной реакций, полученные согласно трем описанным выше схемам, приведены в таблице 2.

**Таблица 2 – Свободные энергии активации  $\Delta \text{G}_{298, \text{act}}^0$  прямой и обратной реакции первой стадии окисления арсенита гидроксил-радикалом согласно схемам I – III (ккал/моль), полученные на уровне  $\omega$ -B97XD/aug-cc-pVDZ с учетом влияния растворителя в модели PCM**

|         | Прямая реакция | Обратная реакция |
|---------|----------------|------------------|
| Схема 1 | 4,55           | 1,97             |
| Схема 2 | <b>2,80</b>    | 6,83             |
| Схема 3 | 11,03          | 15,06            |

Из анализа полученных результатов следует, что в континуальной модели энергия активации первой стадии окисления арсенита в присутствии карбонат-иона составляет 4.55 ккал/моль для внутрисферного механизма переноса атома водорода  $\text{H}_\text{T}$  от ОН-группы на карбонат-ион (схема I). Использование более точной, молекулярно-континуальной модели, приводит к снижению энергии активации до 2.8 ккал/моль для того же механизма (схема II). В случае синхронного переноса двух атомов водорода  $\text{H}_{\text{T1}}$  и  $\text{H}_{\text{T2}}$  (схема III) энергия активации имеет существенно большее значение (около 11 ккал/моль). Следует отметить, что этот факт противоположен тому, что было установлено для окисления арсенита в водном растворе в отсутствие карбонат-иона [40]: внутрисферный одноатомный перенос энергетически менее выгоден по сравнению с синхронным двухатомным переносом (энергии активации равны 19.3 и 13.6 ккал/моль соответственно). По-видимому, такую закономерность можно объяснить тем, что в отличие от незакомплексованного арсенита присутствие карбонат-иона в комплексе арсенит-карбонат делает переходное состояние с синхронным переносом двух атомов водорода структурно более напряженным.

Таким образом, в результате проведенных исследований на квантово-химическом уровне показано, что образующиеся в водных растворах арсенит-карбонатные комплексы состава  $[\text{As}(\text{OH})_2\text{CO}_3]^-$  характеризуются существенно меньшей энергией активации первой стадии окисления под действием гидроксильного-радикала (2.8 ккал/моль) по сравнению с таковой для незакомплексованного арсенита  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  (13.6 ккал/моль). Полученные результаты объясняют экспериментально наблюдаемое ускорение окисления арсенита с помощью  $\text{OH}^\bullet$  радикалов, продуцируемых электрохимически, в присутствии карбонат- или гидрокарбонат-ионов [14-17].

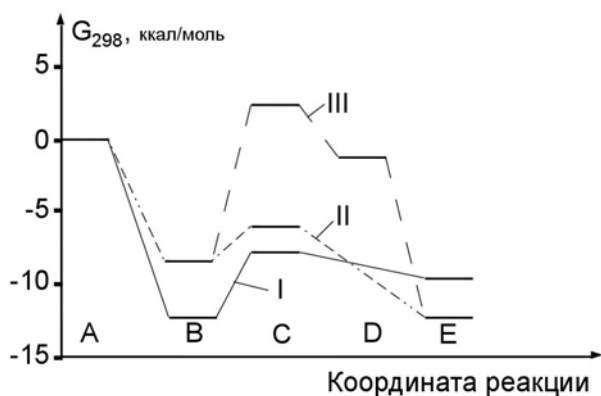


Рис. 1 - Энергетическая диаграмма свободной энергии Гиббса (за нуль принята полная энергия исходных реагентов) для переходов, представленных на схемах I, II и III, полученная на уровне  $\omega$ -B97XD/aug-cc-pVDZ с учетом влияния растворителя в модели PCM

### Заклучение

Согласно проведенным расчетам можно сделать вывод о наиболее вероятном механизме протекания первой стадии процесса окисления комплекса  $[\text{As}(\text{OH})_2\text{CO}_3]$  гидроксильными радикалами с образованием интермедиата в виде радикала  $\text{H}_2\text{AsO}_3^+$ . Этот механизм представляется следующим: сначала комплекс  $[\text{As}(\text{OH})_2\text{CO}_3]$  взаимодействует с гидроксил-радикалом с образованием комплексного ион-радикала  $[\text{As}(\text{OH})_3\text{CO}_3]^+$ , а далее протекает внутримолекулярный перенос H от одной из гидроксильных групп радикала к одному из атомов кислорода в карбонат-ионе с последующим отщеплением молекулы воды и свободного гидрокарбонат-иона. Показано, что использование комбинированной молекулярно-континуальной модели учета влияния диэлектрической среды приводит к более адекватным результатам по сравнению с континуальной моделью. В данной работе перенос атомов водорода рассматривался в классическом приближении без учета возможных эффектов их туннелирования через потенциальный барьер. Фактор туннелирования входит в предэкспоненциальный множитель в формуле для константы скорости реакции. Приближенно его можно считать одинаковым для всех рассмотренных выше переходных состояний. Его учет в принципе должен способствовать увеличению константы скорости, но вряд ли способен в корне изменить обнаруженные нами эффекты каталитического влияния карбонат-ионов на окисление арсенита гидроксильными радикалами. Другие альтернативные механизмы переноса водорода (спаренный или последовательный электрон-протонный перенос) могут составить предмет наших последующих исследований данной системы.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение 14.B37.21.1939).

### Литература

1. Smedley, P. L. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. / Smedley, P. L.; Kinniburgh, D. G. // *Appl. Geochem.* - 2002, -Vol. 17. -P. 517-568.
2. Rahman, A. Arsenic Exposure and Risk of Spontaneous Abortion, Stillbirth, and Infant Mortality. / Rahman, A.; Persson, L.A.; Nermell, B.; El Arifeen, S.; Ekstrom, E.C.; Smith, A.H.; Vahter, M. // *Epidemiology.* -2010, -Vol. 21. - P. 797-804.
3. Berg M. Arsenic contamination of groundwater and drinking water in Vietnam: a human health threat. / Berg M.; Tran, H. C.; Nguyen, T. C.; Pham H. V.; Schertenleib, R.; Giger, W. // *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35 (13), 2621-2626.
4. Mao, G.Y. Prevalence of disability in an arsenic exposure area in Inner Mongolia, China. / Mao, G.Y.; Guo, X.J.; Kang, R.Y.; Ren, C.S.; Yang, Z.P.; Sun, Y.S.; Zhang, C.W.; Zhang, X.J.; Zhang, H.T.; Yang, W. // *Chemosphere.* -2010, -Vol. 80. -P. 978-981.
5. Kumar, M. Arsenic enrichment in groundwater in the middle Gangetic Plain of Ghazipur District in Uttar Pradesh, India. / Kumar, M.; Kumar, P.; Ramanathan, A.L.; Bhattacharya, P.; Thunvik, R.; Singh, U.K.; Tsujimura, M.; Sracek, O. // *J. Geochemical Exploration.* -2010. -Vol. 105. -P. 83-94.
6. Le, X. C. Determination of monomethyl arsonous acid, a key arsenic methylation intermediate, in human urine. / Le, X. C.; Ma, M.; Lu, X.; Cullen, W. R.; Aposhian, V.; Zheng, B. // *Environ. Health Perspect.* -2000. -Vol. 108. -P. 1015-1018.
7. Le, X. C. Speciation of key arsenic metabolic intermediates in human urine. / Le, X. C.; Lu, X.; Ma, M.; Cullen, W. R.; Aposhian, H. V.; Zheng, B. // *Anal. Chem.* -2000. -Vol. 72. -P. 5172-5177.
8. Benjamin, M.M. *Water Chemistry* // McGraw Hill. -2002.
9. Bissen, M. Arsenic-A Review. Part II. Oxidation of arsenic and its removal in water treatment. / Bissen, M.; Frimmel, F. H. // *Acta Hydrochim.Hydrobiol.* -2003. -Vol. 31. -P. 97-107.
10. Deschamps, E. Removal of As(III) and As(V) from water using a natural Fe and Mn enriched sample. / Deschamps, E.; Ciminelli, V.S.T.; Holl, W.H. // *Water Res.* -2005. -Vol. 39. -P. 5212-5220.
11. Zhang, G.S. Preparation and evaluation of a novel Fe-Mn binary oxide adsorbent for effective arsenite removal. / Zhang, G.S.; Qu, J.H.; Liu, H.J.; Liu, R.P.; Wu, R.C. // *Water Res.* - 2007. -Vol. 41. -P. 1921-1928.
12. Chen, W.F. Arsenic removal by iron-modified activated carbon. / Chen, W.F.; Parette, R.; Zou, J.Y.; Cannon, F.S.; Dempsey, B.A. // *Water Res.* -2007. -Vol. 41. -P. 1851-1858.
13. Zhang, G.S. Removal mechanism of As(III) by a novel Fe-Mn binary oxide adsorbent: Oxidation and sorption. / Zhang, G.S.; Qu, J.H.; Liu, H.J.; Liu, R.P.; Li, G.T. // *Env. Sci. Technol.* -2007, 41 (13), 4613-4619.
14. Korshin, G. V. Development of an Electrochemical System for Arsenite Oxidation in Drinking Water; / Korshin, G. V.; Kim, J.; Velichenko, A. B. // *Awwa Research Foundation: Denver, CO.* -2004.
15. Zhou, W. Mesoporous  $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ : Bifunctional Composites for Effective Elimination of Arsenite Contamination through Simultaneous Photocatalytic Oxidation and Adsorption. / Zhou, W.; Fu, H.G.; Pan, K.; Tian, C.G.; Qu, Y.; Lu, P.P.; Sun, C.C. // *J. Phys. Chem. A.* -2008. -Vol. 112. -P. 19584-19589.
16. Moore, K.W. Arsenic removal using oxidative media and nanofiltration. / Moore, K.W.; Huck, P.M.; Siverns, S. // *J. American Water Works Assoc.* -2008. -Vol. 100. -P. 74-83.
17. Korshin, G.V. Electrochemical and XAFS study of effects of carbonate in oxidation of arsenite. / Korshin, G.V., Kim,

- J.; Velichenko, A.B.; Frenkel, A.I. // *Env. Sci. Technol.* - 2006. -Vol. 40. -P. 228-234.
18. *Neuberger, C.S.* Arsenic(III) carbonate complexing. / *Neuberger, C.S.; Helz, G.R.* // *Applied Geochemistry.* -2005. - Vol. 20. -P. 1218-1225.
19. *Klaning, U.K.* Arsenic (IV) – a pulse radiolysis study. / *Klaning, U.K.; Bielski, B.H.J.; Sehested, K.* // *Inorg. Chem.* - 1989. -Vol. 28. -P. 2717-2724.
20. *Mustafa, I.A.* Some specific features of the electrochemical behavior of arsenite ions at a rotating platinum electrode studied by cyclic voltammetry. / *Mustafa, I.A.; Igumnov, M.S.; Rysev, A.P.* // *J. Anal. Chem.* -1997. -Vol. 52. -P. 987-991.
21. *Tossell, J.A.* Theoretical studies on arsenic oxide and hydroxide species in minerals and in aqueous solution. / *Tossell, J.A.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* -1997. -Vol. 61. -P. 1613-1623.
22. *Tossell, J.A.* Calculation of the visible-UV absorption spectra of hydrogen sulfide, bisulfide, polysulfides, and As and Sb sulfides, in aqueous solution. / *Tossell, J.A.* // *Geochem. Transactions.* -2003. -Vol. 4. -P. 28-33.
23. *Ramirez-Solis, A.* Experimental and theoretical characterization of arsenite in water: Insights into the coordination environment of As-O. / *Ramirez-Solis, A.; Mukopadhyay, R.; Rosen, B.P.; Stemmler, T.L.* // *Inorg. Chem.* -2004. -Vol. 43. -P. 2954-2959.
24. *Dombrowski, P.M.* Thermodynamic analysis of arsenic methylation. / *Dombrowski, P.M.; Long W., Farley, K.J.; Mahony, J.D.; Capitani J.F.; Di Toro, D.M.* // *Env. Sci. Technol.* -2005. -Vol. 39. -P. 2169-2176
25. *Tossell, J.A.* Calculations of interactions of bicarbonate with arsenites in aqueous solution and with the surfaces of Al hydroxide minerals. / *Tossell, J.A.* // In: *Advances in Arsenic Research.* American Chemical Society of Symposium Series. - 2005. ACS, Washington, DC. Chapter 9. -P.118-128.
26. *Kubicki, J.D.* Surface complex structures modelled with quantum chemical calculations: carbonate, phosphate, sulphate, arsenate and arsenite. / *Kubicki, J.D.; Kwon, K.D.; Paul, K.W.; Sparks, D.L.* // *European J. Soil Science.* -2007. - Vol. 58. -P. 932-944.
27. *Helz, G. R.* Thermodynamic model for arsenic speciation in sulfidic waters: A novel use of ab initio computations. / *Helz, G. R., Tossell, J. A.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* -2008. - Vol. 72. -P. 4457-4468.
28. *Tossell, J. A.* Calculation of the structures, stabilities, and vibrational spectra of arsenites, thioarsenites and thioarsenates in aqueous solution. / *Tossell, J. A., Zimmermann, M. D.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* -2008. -Vol. 72. -P. 5232-5242.
29. *Zimmermann, M.D.* Acidities of Arsenic (III) and Arsenic (V) Thio- and Oxyacids in Aqueous Solution using the CBS-QB3/CPCM Method. / *Zimmermann, M.D.; Tossell, J.A.* // *J. Phys. Chem.* -2009. -Vol. 113. -P. 5105-5111.
30. *Zhu, M.Q.* Quantum Chemical Study of Arsenic (III, V) Adsorption on Mn-Oxides: Implications for Arsenic (III) Oxidation. / *Zhu, M.Q.; Paul, K.W.; Kubicki, J.D.; Sparks, D.L.* // *Env. Sci. Technol.* -2009. -Vol. 43. -P. 6655-6661.
31. *Hernandez-Cobos, J.* Aqueous solvation of As(OH)<sub>3</sub>: A Monte Carlo study with flexible polarizable classical interaction potentials. / *Hernandez-Cobos, J.; Vargas, MC; Ramirez-Solis, A; Ortega-Blake, I.* // *J. Chem. Phys.* -2010. -Vol. 133. -P. 114501.
32. *M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, N. Rega, P. Salvador, J.J. Dannenberg, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, and J.A. Pople, Gaussian 98, Revision A.11.2, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001*
33. *Becke, A.D.* Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. / *Becke, A.D.* // *J. Chem. Phys.* - 1993. -Vol. 98. -P. 5648-5652
34. *Lee, C.* Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / *Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G.* // *Phys. Rev. B.* -1988. -Vol. 37. -P. 785-789.
35. *Chai, J.-D.* Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals. / *J.-D. Chai and M. Head-Gordon* // *J. Chem. Phys.* -2008. -Vol. 128. -P. 84-106
36. *Chai, J.-D.* Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. / *J.-D. Chai and M. Head-Gordon* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2008. -Vol. 10. -P. 6615-6620.
37. *Dunning Jr., T. H.* Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. / *T. H. Dunning Jr.* // *J. Chem. Phys.* -1989. -Vol. 90. -P. 1007-1023.
38. *Barone, V.* Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model / *Barone, V.; Cossi, M.* // *J. Phys. Chem. A.* -1998. -Vol. 102. -P. 1995-2001.
39. *Маслий, А.Н.* Квантово-химическое исследование комплексообразования в системе  $\text{H}_3\text{AsO}_3\text{—CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ — $\text{H}_2\text{O}$  / *А.Н. Маслий, Ан.М. Кузнецов, Г.В. Коршин* // *Вестник Казанск. Технол. Унив.* -2012. -Т.15, -N.15, -С.7-11.
40. *Бусыгина, А.А.* Квантово-химическое исследование механизма окисления арсенита гидроксил-радикалами / *А.А. Бусыгина, Т.Н. Гришаева, А.Н. Маслий, Ан.М. Кузнецов, Г.В. Коршин* // *Вестник Казанск. Технол. Унив.* - 2012. -Т.15, -N.22, -С.22-27.

© **И. Д. Твердов** – студ. КНИТУ; **Т. Н. Гришаева** – асс. каф. неорганической химии КНИТУ; **А. Н. Маслий** – к.х.н., доц. каф. неорганической химии КНИТУ, masliy@kstu.ru; **Ан. М. Кузнецов** – д.х.н., проф., зав. каф. неорганической химии КНИТУ, am\_kuznetsov@kstu.ru; **Г. В. Коршин** – проф., Department of Civil and Environmental Engineering, Box 352700, University of Washington, Seattle, WA 98195-2700, United States, korshin@uw.edu.