

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ С 4d-ЭЛЕМЕНТАМИ**К.Е. Мархаева<sup>1</sup>, А.В. Савельева<sup>2</sup>

Научный руководитель: н.с., к.б.н. А.В. Савельева, доцент, к.т.н. О.Е. Мойзес

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

<sup>2</sup>Институт химии нефти СО РАН, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634021E-mail: [ks.hitsugaya@mail.ru](mailto:ks.hitsugaya@mail.ru)**MODEL OPERATION OF INTERACTION OF HUMIC ACIDS WITH 4 d- ELEMENTS**К.Е. Markhayeveva<sup>1</sup>, A.V. Savelyeva<sup>2</sup>Scientific Supervisor: Ph.D. in Biology A.V. Savelyeva<sup>2</sup>, associate Professor O.E. Moises<sup>1</sup><sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050<sup>2</sup>Institute of Petroleum Chemistry SB RAS<sup>1</sup>, 4, Akademichesky Ave., 634021Tomsk, RussiaE-mail: [ks.hitsugaya@mail.ru](mailto:ks.hitsugaya@mail.ru)

*It is shown that mechanochemical modification of humic acids in the presence of heavy metals promotes solid-state reactions by increasing of phenol and carboxyl groups in combination with aliphatic mixtures. When in aromatic ring the process of decreasing of carboxyl groups is stated. At the same time the intensity of polo absorbtion of Me-O connections is increasing.*

Химические превращения гуминовых кислот (ГК) каустобиолитов протекают на поверхности раздела фаз, и их скорость лимитируется диффузионными ограничениями. Применение механохимических воздействий снимает диффузионные затруднения и делает внутреннюю структуру гуминовых веществ доступной для последующей химической модификации. Решение этой задачи приобретает интерес в связи с комплексообразующими свойствами ГК. Значительное содержание в структуре ГК различных ионогенных групп определяет такое их специфическое свойство, как явление многоцентрового взаимодействия с ионами комплексообразователями. [1].

Целью данной работы является моделирование процесса комплексообразования гуминовых кислот с 4d- элементами в процессе твердофазной реакции.

В качестве объектов исследования были выбраны ГК верхового торфа месторождения Темное Томской области. Модифицирующими реагентами служили соли тяжелых металлов 1 и 3 мас. % (NiSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>, CdSO<sub>4</sub>), также было показано влияние концентрации MgSO<sub>4</sub> (0,5, 1, 2, 3%) на процесс механоактивации. Механообработку ГК проводили на установке АГО-2М с частотой вращения барабанов в переносном движении 1820 об/мин, время измельчения материала 2 мин., ускорение 600 м/с<sup>2</sup>. После проведения механохимического воздействия ГК очищали от не прореагировавших солей методом переосаждения в 0.1 н растворе NaOH.

С помощью потенциметрического титрования растворов модифицированных ГК было определено количество кислородсодержащих групп.

На полученных кривых титрования были выявлены три четких перегиба в области рН 10 ÷ 11 (фенольные гидроксилы), рН 6,5 ÷ 9,5 (карбоксильные группы при ароматическом кольце), рН 2,5 ÷ 6,5 (карбоксильные группы при углеводородных цепочках). Результаты титрования приведены на рисунке 1.

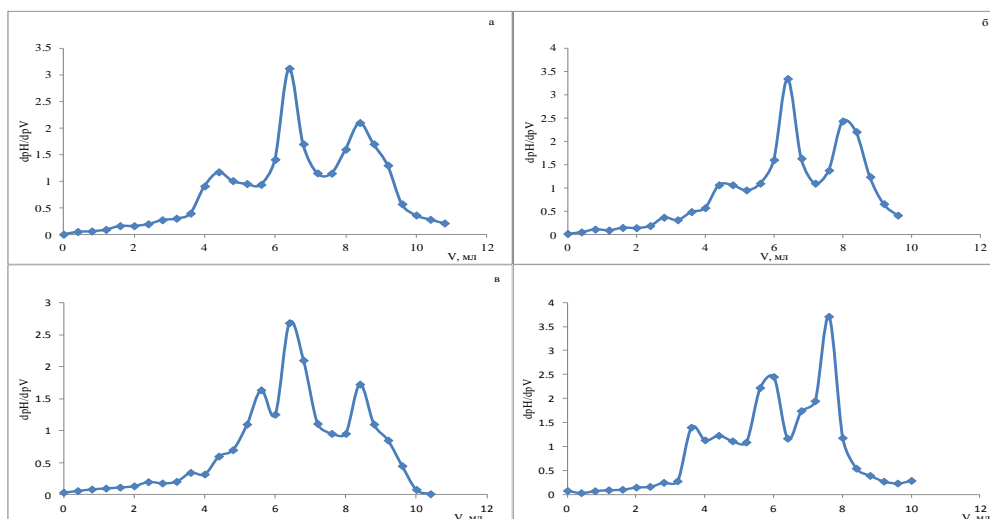


Рис. 1. Дифференциальные кривые потенциометрического титрования модифицированных гуминовых кислот с сульфидом магния: а – 0.5 мас. %  $MgSO_4$ ; б – 1 мас. %  $MgSO_4$ ; в – 2 мас. %  $MgSO_4$ ; г – 3 мас. %  $MgSO_4$ .

Дифференциальные кривые титрования имеют общий вид, однако отмечено, что увеличение концентрации солей магния способствует изменению в содержании кислородсодержащих групп. Наиболее активными группами, участвующими в процессах комплексообразования, являются фенольные и карбоксильные при алифатическом заместителе. Параллельно процессу комплексообразования идет окисление, в результате чего повышается общая кислотность ГК, которая изменяется в ряду:  $ГК + 3 \text{ мас. \% } MgSO_4 > ГК + 2 \text{ мас. \% } MgSO_4 > ГК + 1 \text{ мас. \% } MgSO_4 > ГК + 0.5 \text{ мас. \% } MgSO_4$ .

С помощью ИК – спектроскопии дана качественная и количественная оценка функциональных групп (рис.2). По набору полос судили о качественном составе ГК, структуре макромолекул [2], типах связей и атомных группировок, а по степени поглощения – о количестве вещества [3]. Относительное содержание функциональных групп оценивали с помощью расчета оптической плотности по формуле Бугера-Бера [4]. В спектрах ГК были обнаружены интенсивные полосы поглощения при длинах волн 3500–3400, 2920, 2870, 1780–1720, 1625–1610, 1510, 1470–1460, 1380, 1270, 1150, 1070, 730–720  $см^{-1}$ . По данным ИК-спектроскопии установлено существенное уменьшение интенсивности полос поглощения в области 1710-1730  $см^{-1}$  и 1260  $см^{-1}$ , соответствующих валентным колебаниям карбоксильных групп, и появляются полосы поглощения при 771 и 460  $см^{-1}$ , характерные для Me-O связей. (рис. 2) Количественная оценка содержания карбоксильных групп в ГК дана на основании отношений оптической плотности полосы поглощения  $D_{1710}$  к оптической плотности  $D_{1610}$ , соответствующей ароматическим полисопряженным системам. Максимальное снижение величины отношений  $D_{1720}/D_{1610}$  и увеличение количество связанных ионов  $Cu^{+2}$  с 47 до 56% отмечается для образца ГК, модифицированного в присутствии 1 мас. %  $CuSO_4$ . Изменение интенсивности полос поглощения при длинах волн 771 и 469  $см^{-1}$  (Me-O) свидетельствует о различном характере связывания  $Cu^{+2}$  с модифицированными гуминовыми кислотами. Такие же изменения очевидны и при взаимодействии с солями кадмия и никеля. Модификация ГК с солями магния увеличивает содержание C-O- при длине волны 1200  $см^{-1}$ . Для образцов а, б, в на рис. 2 наблюдаются различия в интенсивности полос при длине волны 771  $см^{-1}$ . при одинаковой интенсивности полосы поглощения при 469, что может быть связано с природой иона, встраиваемого в структуру гуминовых кислот.

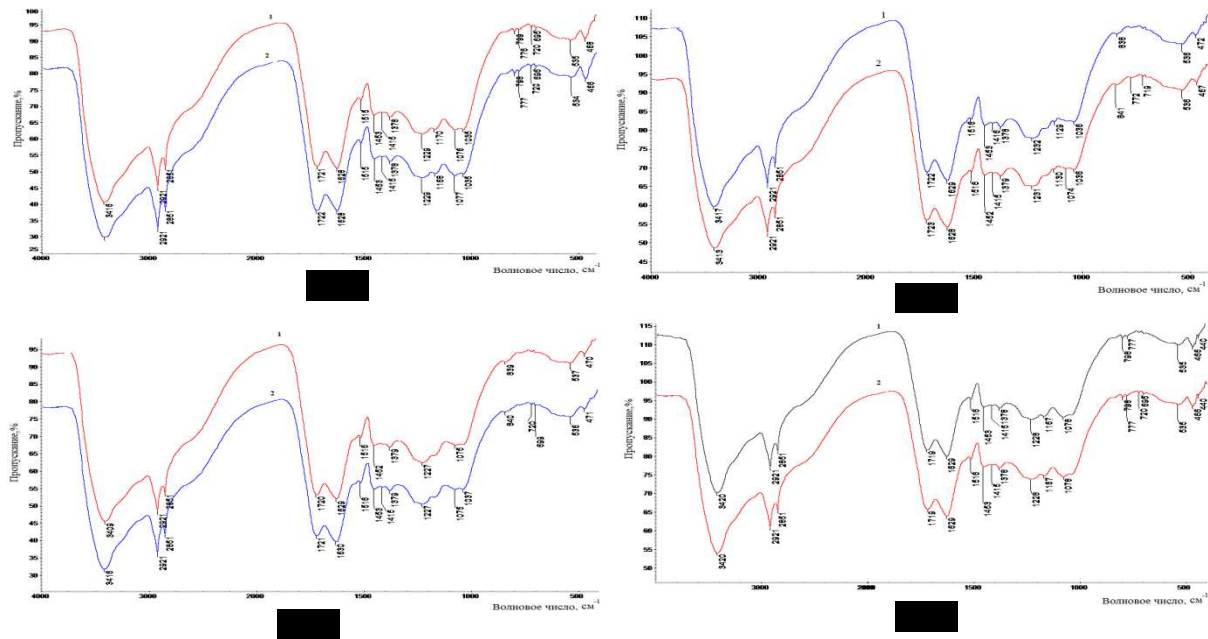


Рис. 2 ИК – спектры модифицированных гуминовых кислот а) 1 – ГК + 1 мас. %  $CdSO_4$ , 2 – ГК + 3 мас. %  $CdSO_4$ ; б) 1 – ГК + 1 мас. %  $CuSO_4$ , 2 – ГК + 3 мас. %  $CuSO_4$ ; в) 1 – ГК + 1 мас. %  $MgSO_4$ , 2 – ГК + 3 мас. %  $MgSO_4$ ; г) 1 – ГК + 1 мас. %  $NiSO_4$ , 2 – ГК + 3 мас. %  $NiSO_4$ .

Таким образом, следует отметить, что ГК торфов, благодаря наличию значительного количества функциональных групп связывают токсичные металлы. Для оценки структурных изменений в ГК проведено исследование механизма их взаимодействия с ионом магния в различных концентрациях. Установлены формы связи иона меди с ионогенными группами ГК, отмечено уменьшение интенсивности полос поглощения при  $1710-1730$  и  $1260\text{ см}^{-1}$ , соответствующих валентным колебаниям карбоксильных групп и появлению полос поглощения при  $771$  и  $460\text{ см}^{-1}$ , характерных для  $Me-O$  связи. Максимальное увеличение количества связанных  $Cu^{+2}$  – до 56 % и снижение содержания карбоксильных групп и отмечается для гуминовых кислот торфа, обработанного с перкарбонатом натрия.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schnitzer M., Khan S.U. Humic substances in the environment. N.Y., 1972.
2. Юркевич Е.А. Методы получения инфракрасных спектров некоторых компонентов торфа // Химия твердого топлива. – 1970. – № 6. – С. 36–38.
3. Камнева А.И., Бакирова Е.В., Паволоцкая З.В. О связи с гуминовыми кислотами в бурых углях Бородинского месторождения // Химия твердого топлива. – 1972. – № 3. – С. 33–36.
4. Бабушкин А.А., Бажулин П.А., Королев Ф.А., Левшин Л.В., Прокофьев В.К., Стриганов А.Р. Методы спектрального анализа. – Изд-во МГУ. – 1962. – 509 с.