

УДК 562.417:636

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

**И.И. Лиштван, Ю.Г. Янута, А.М. Абрамец, Г.С. Монич,  
Н.С. Глухова, В.Н. Алейникова**

Институт природопользования НАН Беларуси, г. Минск

Поступила 06.12.2011 г.

*Исследованы механизм процессов взаимодействия гуминовых кислот с ионами тяжелых металлов, а также особенности структуры и свойств металл-гуминовых комплексов. При помощи метода выщелачивания HCl изучены устойчивость металл-гуминовых комплексов в водной среде и подвижность тяжелых металлов*

**Ключевые слова:** гуминовые кислоты, металл-гуминовые комплексы, сточные воды, тяжелые металлы.

**Введение.** Гуминовые кислоты (ГК) – системы высокомолекулярные, полифункциональные и полисопряженные. Состав их функциональных групп, структура молекулярных фрагментов зависят как от генезиса гуминового сырья, так и способа выделения и очистки [1, 2]. Исследование механизма взаимодействия ГК с ионами металлов (особенно поливалентными) является актуальным не только для прогнозирования процессов перераспределения гуминовых соединений, тяжелых металлов (ТМ) в окружающей среде, но и для разработки методов активного управления миграцией загрязняющих веществ в природных средах, получения новых материалов для охраны окружающей среды, обоснования направлений утилизации отработанных гуминовых сорбентов тяжелых металлов.

Цель данной работы – изучение механизма процессов, ответственных за взаимодействия ГК с ионами ТМ в водных средах, включая анализ физико-химических факторов, обуславливающих устойчивость металл-гуминовых комплексов (МГК) под воздействием тех или иных факторов.

**Методика эксперимента.** В качестве объектов исследования использованы ГК, полученные экстракцией их из верхового торфа водными растворами NaOH [3], которые предварительно были подвергнуты фрак-

© И.И. ЛИШТВАН, Ю.Г. ЯНУТА, А.М. АБРАМЕЦ, Г.С. МОНИЧ, Н.С. ГЛУХОВА,  
В.Н. АЛЕЙНИКОВА, 2012

ционированию [4] по параметрам молекулярно-массового распределения, физико-химическим свойствам, а также МГК, полученные путем взаимодействия в статических условиях ГК с ионами ТМ в моноионных растворах  $\text{MeSO}_4$  при  $\text{pH} \leq 4$ . Раствор  $\text{MeSO}_4$  и ГК, периодически перемешивая, выдерживали при  $20^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. Полученные нерастворимые МГК отделяли центрифугированием, осадок отмывали от свободных ионов ТМ дистиллированной водой, после чего МГК высушивали при  $25$  и  $105^\circ\text{C}$ . Содержание ионов ТМ в МГК определяли озолением [5] при  $700^\circ\text{C}$  с последующим растворением золы в концентрированной  $\text{HCl}$ .

Анализ активных центров на поверхности частиц порошкообразных МГК осуществляли индикаторным методом [6], основанным на способности кислотно-основных индикаторов изменять свою окраску при взаимодействии с активными центрами поверхности частиц. Исследуемые образцы массой  $0,02$  г помещали в водный раствор индикаторов. После установления равновесия МГК отделяли центрифугированием. О степени перехода индикатора в кислую или основную форму судили по изменению оптической плотности раствора индикатора. Для анализа использовали набор из 20 индикаторов.

Устойчивость МГК к растворению в воде и растворах  $\text{HCl}$  определяли в статических условиях. Концентрацию ионов ТМ в растворе рассчитывали по методике [5].

Термогравиметрические исследования ГК и МГК проводили на дериватографе ОД-103 в среде азота в интервале  $20 - 800^\circ\text{C}$ . Скорость нагрева –  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ , чувствительность ДТА –  $1/10$ , ТГ –  $500$ .

Для исследования структуры ГК и МГК использовали метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), что обусловлено его высокой чувствительностью к специфике строения органического вещества у соединений природных полимеров с металлами переменной валентности [7]. Следует отметить, что парамагнетизм ГК обусловлен не природой свободных радикалов, стабилизированных жесткой высокомолекулярной матрицей (как это считают некоторые исследователи [8, 9]), а выигрышем энергии при образовании надмолекулярных ассоциатов (вследствие синергического эффекта при взаимодействии ароматических фрагментов и функциональных групп ГК с участием водородных связей) [10]. Методика регистрации и обработки спектров ЭПР приведена в [11].

Содержание карбоксильных групп в ГК и МГК определяли барий-ацетатным методом [12].

**Результаты и их обсуждение.** Полученные данные свидетельствуют, что статическая обменная емкость (СОЕ) для фракций ГК по отношению к  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  при  $\text{pH}$  среды  $\leq 4$  находится в прямой зависимости от содержания карбоксильных групп в ГК (рис. 1), т.е. при отсутствии образования гидроксидов ионов этих поливалентных металлов [13].

Согласно рис.1 при таких условиях значения COE для  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  практически идентичны.

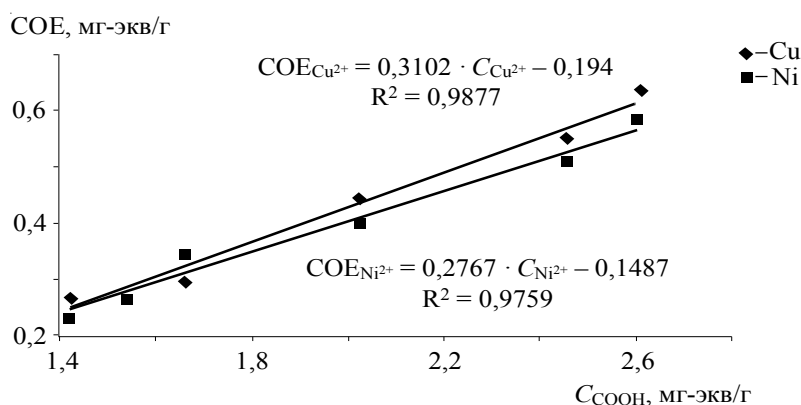


Рис. 1. Зависимость содержания карбоксильных групп во фракциях гуминовых кислот от величины их COE для ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  при  $\text{pH} \leq 4$ .

Методом адсорбции кислотно-основных индикаторов на поверхности частиц порошкообразных МГК установлено, что ионы  $\text{Cu}^{2+}$  взаимодействуют как с сильнокислыми, так и слабокислыми функциональными группами ГК (рис. 2).

Низкая селективность функциональных групп ГК при взаимодействии с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  объясняется высокой комплексообразующей способностью последних даже в кислой среде. Данное обстоятельство характерно и для  $\text{Cr}^{3+}$ . При этом ионы  $\text{Cu}^{2+}$  способны образовывать органоминеральные соединения как с карбоксильными, так и гидроксильными группами ГК [14, 15]. У ионов  $\text{Ni}^{2+}$  более четко выражена селективность во взаимодействии с ГК. Первоначально они взаимодействуют с функциональными группами, имеющими низкие значения  $\text{pK}_a$ , и лишь незначительно — с функциональными группами, имеющими высокое значение  $\text{pK}_a$ . Интенсивность регистрации функциональных групп, для которых  $\text{pK}_a$  находится в интервале от 4 до 8, изменяется незначительно. Согласно данным рис. 2 ионы  $\text{Co}^{2+}$  способны взаимодействовать лишь с карбоксильными группами ГК, имеющими низкие значения  $\text{pK}_a$ . Кроме того, следует отметить, что порошки сухих МГК содержат достаточно вакантных центров сорбции, особенно со значением  $\text{pK}_a > 9$  (см. рис. 2). По наличию свободных обменных центров исследованные порошки гуминовых препаратов можно расположить в следующий ряд: Н-ГК > Со-ГК > Ni-ГК > Cr-ГК  $\geq$  Cu-ГК.

Прочность взаимодействия внутри комплексных металлоорганических соединений, к которым относятся МГК, а также ГК, можно оценить по их термической устойчивости методом ДТА.

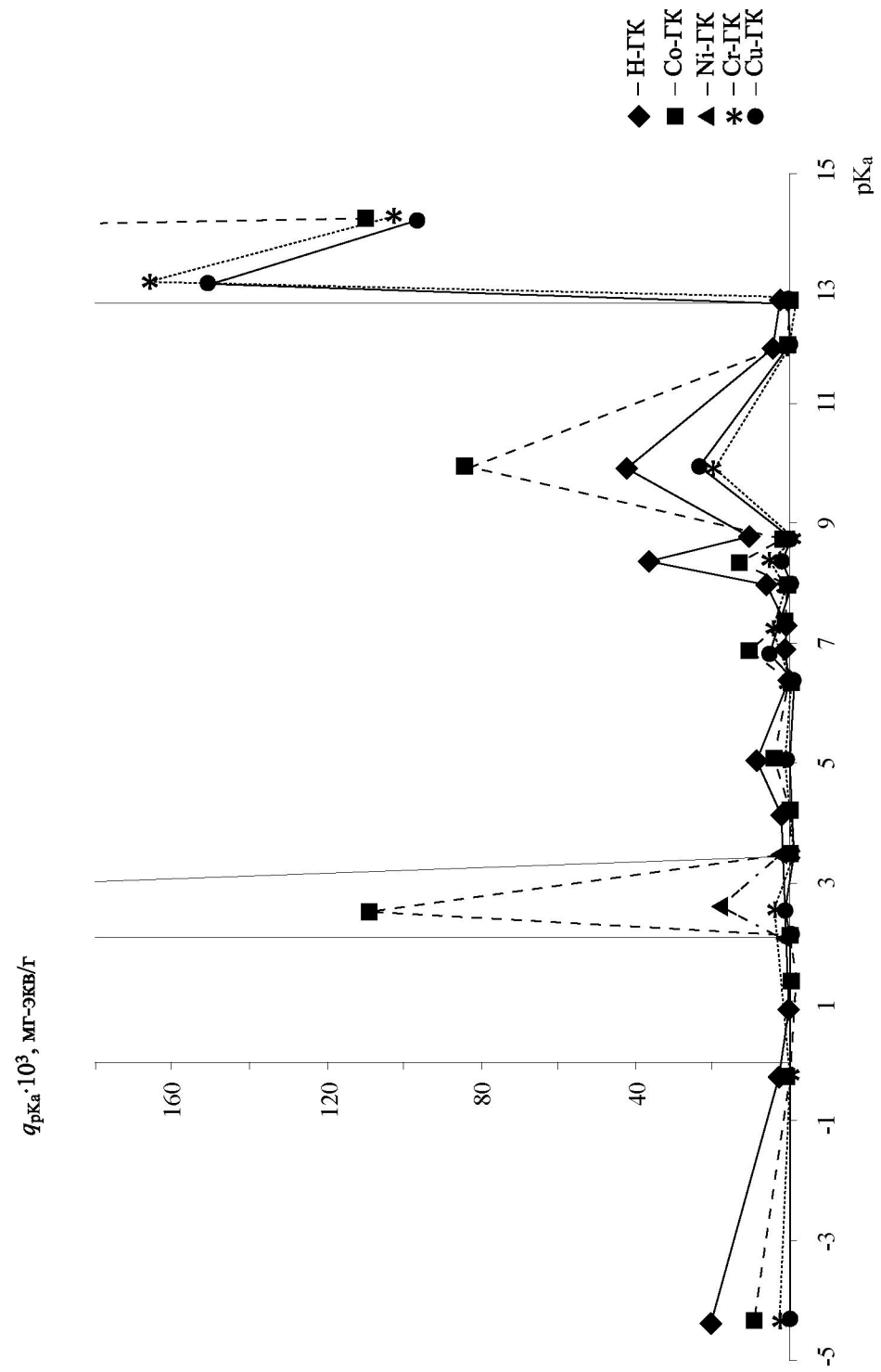


Рис.2. Спектры распределения кислотно-основных центров на поверхности частиц порошков МК.

Согласно данным рис. 3 в интервале 20÷350°C для исследованных гуминовых препаратов максимальной устойчивостью к термической деструкции обладают Н-ГК, а МГК располагаются в ряд Со-ГК > Ni-ГК > Cr-ГК > Cu-ГК. При сопоставлении полученных результатов с данными рис. 2 можно сделать вывод, что, чем больше содержание свободных ионообменных (функциональных) центров в МГК, тем выше его термическая устойчивость. На рис. 3, кривые 1 – 5 (ДТА) показан небольшой эндотермический эффект в интервале 80 – 140°C. Для Н-ГК (кривая 1) он связан с удалением физически и, частично, химически связанной влаги. Относительно МГК он также имеет место, однако его максимум смещен и зависит от катиона входящего в состав МГК. Изменение положения эндотермического максимума, согласно [16], объясняется разрушением кристаллогидратов. Стадия интенсивной потери массы наблюдается со 170°C (см. рис. 3) и ее скорость достигает максимума при 255°C.

По данным [17], в интервале 150 – 190°C потеря массы обусловлена протеканием первичных реакций разложения органических веществ. Удаление из ГК воды в результате декарбоксилирования может протекать вплоть до 200°C [18]. В этом температурном интервале преобладает процесс декарбоксилирования ГК. При 370°C практически заканчивается деструкция алифатических составляющих периферических фрагментов ГК, а также декарбоксилирование. Согласно [18] фенольные группы более устойчивы, однако и они полностью разрушаются при < 400°C. Выше 400°C процессы термодеструкции протекают в "ядре" ГК. Интенсивная потеря массы МГК заканчивается при 500°C. Дальнейшее повышение температуры не приводит к существенному изменению массы образца, что объясняется завершением стадии активного пиролиза и его протеканием при более высоких температурах в углеродном скелете, либо минеральной составляющей.

Взаимодействие водорастворимых фракций ГК с ионами ТМ в водной среде приводит к образованию седиментационно-неустойчивых МГК, выпадающих, как правило, в осадок. МГК представляют собой влагонасыщенные ( $W = 70 \div 90$  масс. %) гели со слабокислой или нейтральной средой. Известно, что устойчивость комплекса Ме-ГК определяется кислотностью среды. Чем она выше, тем меньше прочность связи данного комплекса, а значит, растет подвижность металла и его склонность к миграционному переносу вместе с влагой в сопредельные среды.

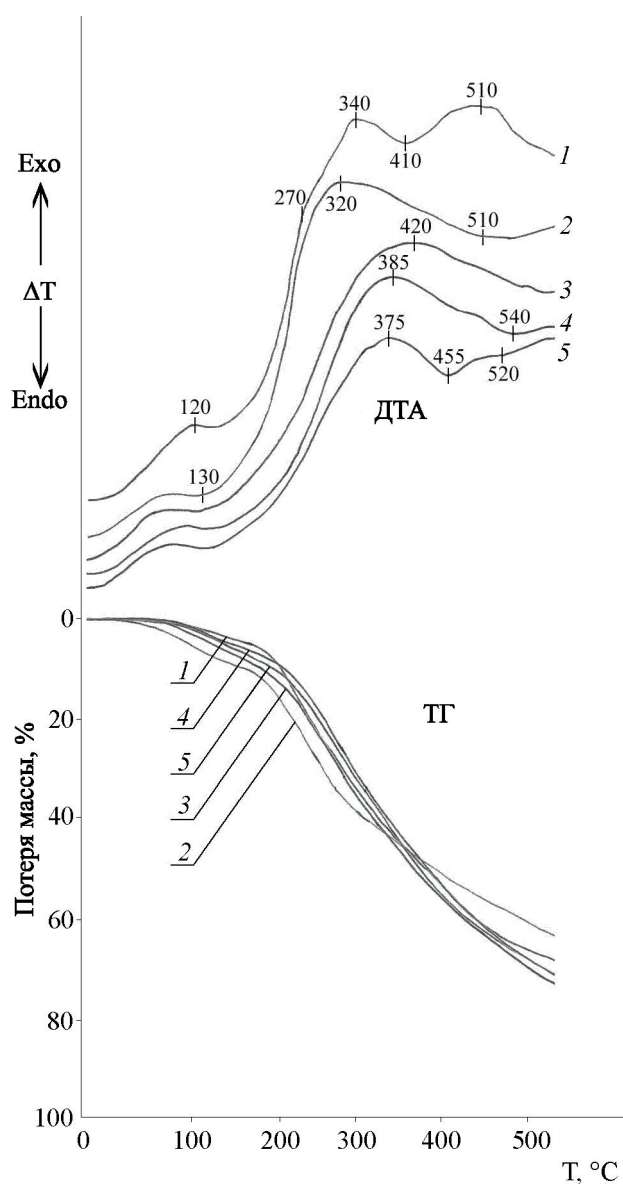


Рис. 3. Дериватогаммы гуминовых кислот в Н-форме (1) и металл-гуминовых комплексов с  $\text{Cu}^{2+}$  (2),  $\text{Co}^{2+}$  (3),  $\text{Cr}^{3+}$  (4),  $\text{Ni}^{2+}$  (5).

Ионы  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  образуют по сравнению с  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  менее устойчивые МГК, которые более склонны к разрушению в водных средах. Процесс перехода ТМ из МГК в раствор заканчивается при достижении равновесия, после чего практически не зависит от кислотности раствора (рис. 4). Из исследованных МГК наиболее устойчивые комплексы свойственны для  $\text{Zn}$  (см. рис. 4), что согласуется с данными [19, 20].

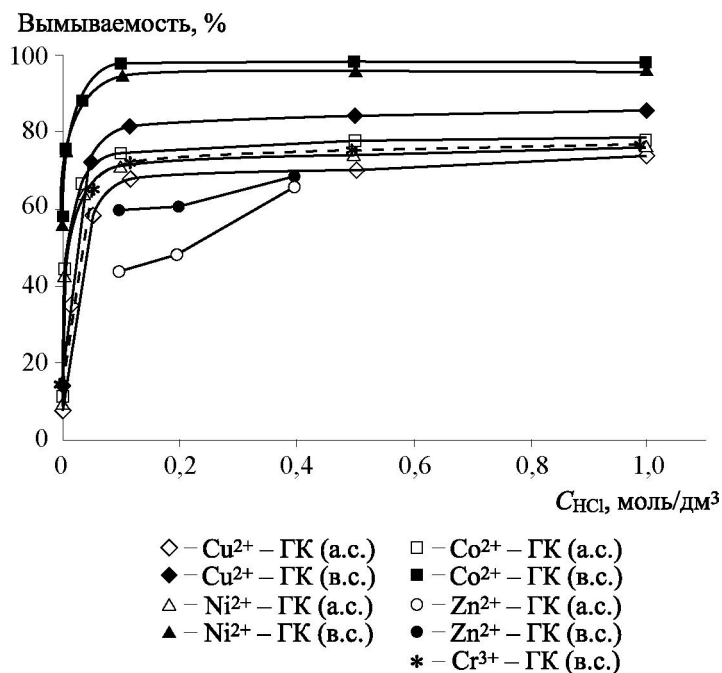


Рис. 4. Вымываемость тяжелых металлов из металлогуминовых комплексов водными растворами HCl (а.с. – абсолютно сухой, в.с. – воздушно-сухой материалы).

В работе [20] методом ультрафильтрации показано, что для ряда фракций ГК константы устойчивости комплексов Zn-ГК выше, чем Cu-ГК. В результате по устойчивости к разрушению МГК (вымыванию ТМ) в кислой среде изученные металлы можно расположить в ряд: Zn > Cr ≥ Cu > Ni ≥ Co.

Повышение температуры сушки препаратов МГК снижает вымываемость из них ионов ТМ (см. рис. 4). При этом наблюдаются принципиальные отличия МГК с металлами переменной (Cu, Cr, Ni) и постоянной (Zn) валентности. Для первых при всех концентрациях растворов HCl имеет место существенное влияние условий сушки. В случае же МГК, содержащих Zn при высокой концентрации HCl, происходит нивелирование влияния температуры сушки.

При исследованных температурах сушки гуминовых препаратов значительного изменения в составе функциональных групп ГК [21] не происходит. Поэтому для объяснения полученных результатов был использован метод ЭПР-спектроскопии.

Параметры сигнала ЭПР ГК (таблица) типичны для ГК верховых торфов [11]. Сорбция Zn<sup>2+</sup> приводит к некоторому уширению спектра сигнала и сдвигу g-фактора, что обусловлено частичной локализацией неспа-

ренного электрона на ионе  $Zn^{2+}$  [22]. Сорбция же ГК металлов переменной валентности приводит к уменьшению интенсивности сигнала ЭПР МГК. Ряд исследователей объясняют это химическим взаимодействием свободных радикалов с ионами ТМ [23 – 25]. Однако трансформация параметров сигнала ЭПР свидетельствует, что его "гашение" связано с особенностями физического (магнитного диполь-дипольного) взаимодействия органических парамагнитных центров (ПМЦ) с  $Me^{n+}$  [26, 27]. Неодинаковая степень их влияния обусловлена существенным различием времен релаксации  $Me^{n+}$ , что проявляется в ЭПР спектрах последних (см. таблицу).

*Параметры спектров ЭПР гуминовых кислот и металлгуминовых комплексов*

Образец	Свойства материала образца	Содержание ТМ в МГК, мг-экв/г	Органические ПМЦ					Ионы металлов	
			$\Delta H_{0,1 мВт}$	$\Delta H_{50 мВт}$	g-фактор	$A/A_0^*$	$I \cdot 10^{17}$ , сп/г	$\Delta H, Гс$	$I_{отн} \cdot 10^8$
			Гс						
Н-ГК	в.с.	–	3,8	4,3	2,0034	2,5	4,8	Не регистрируется	
	а.с.		3,2	4,0	2,0031	1,9	8,5	То же	
Zn-ГК	в.с.	0,47	4,1	4,3	2,0036	1,6	4,9	" – "	
	а.с.		4,3	5,3	2,0034	1,7	9,5	" – "	
Cu-ГК	в.с.	0,63	4,9	5,2	2,0030	4,9	0,3	280	10,5
	а.с.		5,4	6,0	2,0029	5,4	1,2	290	5,0
Cr-ГК	в.с.	0,45	5,4	6,1	2,0033	5,3	1,7	510	2,7
	а.с.		6,7	7,0	2,0033	10,0	2,3	810	3,9
Ni-ГК	в.с.	0,57	3,8	4,3	2,0036	5,3	3,9	Не регистрируется	
	а.с.		4,1	4,5	2,0033	6,5	3,6	То же	
Co-ГК	в.с.	0,43	3,6	4,1	2,0034	5,3	2,6	" – "	
	а.с.		3,8	4,5	2,0035	4,5	9,1	" – "	

\*  $A/A_0$  – отношение амплитуд сигналов ЭПР, снятых при 50 и 0,1 мВт.

Повышение температуры сушки МГК увеличивает интенсивность сигнала ЭПР Н-ГК и ее Zn-ГК почти в два раза, что связано, вероятно, с формированием более компактных надмолекулярных структур [28]. Для МГК с металлами переменной валентности в процессе дегидратации наблюдается трансформация спектров как органических ПМЦ, так и ионов металлов.



В литературе снижение интенсивности сигнала ЭПР Cu-форм карбоксильных катионитов и ГК объясняют переходом  $\text{Cu}^{2+}$  в диамагнитное состояние [27, 28]. Однако, как показано в [24, 25], это обусловлено образованием групп близкорасположенных ионов  $\text{Me}^{n+}$  ("обменных карманов"), характеризующихся очень короткими временами релаксации, что приводит к нерегистрируемому уширению спектра ЭПР ионов и ослаблению их влияния на сигнал органических ПМЦ. Очевидно, что разрушение гидратных оболочек с повышением температуры сушки [29] способствует образованию таких групп и в случае МКГ остальных металлов переменной валентности.

Повышение устойчивости МКГ при высоких температурах сушки обусловлено компактной агрегацией надмолекулярной структуры МКГ, удалением молекул воды, что создает стерические затруднения для вымывания ионов ТМ. При этом для Zn-МКГ устойчивость к "выщелачивающему" действию кислоты (с повышением ее концентрации) обусловлена стерическими факторами структуры, нивелирующими влияние условий сушки на вымываемость ионов из МКГ. Сохранение же различий в устойчивости МКГ с металлами переменной валентности при всех концентрациях НСГ обусловлено разрушением гидратных оболочек ТМ, что способствует их сближению, вследствие создания возможности для обменного взаимодействия парамагнитных ионов. Указанное взаимодействие удерживает ионы  $\text{Me}^{n+}$  друг возле друга. Одновременно увеличение эффективного заряда образовавшихся обменных ассоциатов усиливает их взаимодействие с отрицательно заряженными участками радикалов ГК, что создает стерические препятствия для вымывания ТМ из МКГ.

Полученные данные свидетельствуют, что величина СОЕ ГК по отношению к ионам ТМ ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) находится в прямой зависимости от содержания в ГК  $\text{COOH}$ -групп. Максимальной сорбционной способностью Н-МКГ по отношению к ионам ТМ обладают карбоксильные группы ее алифатических фрагментов ( $\text{pK}_a \sim 2,56$ ), несколько менее активны – карбоксильные группы ароматических структур ( $\text{pK}_a \sim 5$ ) и гидроксилы фенолов ( $\text{pK}_a \sim 8,4$ ) и еще менее активны спиртовые алифатические гидроксилы ( $\text{pK}_a \sim 13$ ). Наименьшую способность к комплексообразованию с ионами ТМ проявляют функциональные группы с  $\text{pK}_a \sim 10$ , которые можно отнести к гидроксилам фенолов с донорными заместителями в бензольном кольце [30].

Экспериментально показано, что прочность связи комплексов Ме-МКГ определяется преимущественно механизмом взаимодействия иона ТМ с функциональными группами ГК. Термическая устойчивость МКГ находится в прямой зависимости от содержания в них свободных центров сорбции (прежде всего  $\text{COOH}$ -групп), которые располагаются в ряд  $\text{H-МКГ} > \text{Co-МКГ} > \text{Ni-МКГ} > \text{Cr-МКГ} > \text{Cu-МКГ}$ . Влияние условий сушки на устойчивость комплексов Ме-МКГ к вымыванию зависит от свойств иона.

**Выводы.** В прикладном аспекте полученные данные позволяют направленно подходить к обоснованию регламентов технологических процессов как производства сорбционных материалов, так и очистки сточных вод промышленных предприятий от ионов ТМ с использованием ГК и сорбентов на их основе, а также новых приемов их применения в качестве геохимических барьеров, блокирующих миграционный перенос ТМ с грунтовыми водами в сопредельные среды, например, вокруг мест складирования промышленных и бытовых отходов, содержащих ТМ.

**Резюме.** Досліджено механізм процесів взаємодії гумінових кислот з іонами важких металів, а також особливості структури і властивостей металлогумінових комплексів. За допомогою методу вилуговування HCl вивчені стійкість металлогумінових комплексів у водному середовищі, а також рухливість важких металів

*I.I. Lishtvan, Yu.G. Yanuta, A.M. Abramets,  
G.S. Monich, N.S. Glukhova, V.N. Aleynikova*

## HUMIC ACIDS AND THEIR INTERACTION WITH IONS OF METALS IN WATER MEDIUM

### Summary

The mechanism of interaction humic acids with ions of heavy metals and also features of structure and properties metal-humic complexes are investigated. The method lixiviation HCl studies stability metal-humic complexes in the water medium and mobility of heavy metals.

### Список использованной литературы

- [1] *Горова А.И., Орлов Д.С., Щербенко О.В.* Гуминовые вещества. Строение, функции, механизм действия, протекторные свойства, экологическая роль. – Киев: Наук. думка, 1995. – 260 с.
- [2] *Лиштван И.И., Круглицкий Н.Н., Третинник В.Ю.* Физико-химическая механика гуминовых веществ. – Минск: Наука и техника, 1976. – 264 с.
- [3] *Лиштван И.И., Абрамец А.М., Скоропанова Л.С. и др.* // Природопользование. – 1996. – № 1. – С. 4 – 10.
- [4] *Лиштван И.И., Капуцкий Ф.Н., Янута Ю.Г. и др.* // Весці НАН Беларусі, Сер. хім. навук. – 2005. – №2. – С. 108 – 115.
- [5] *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – М.: Химия, 1969. – Ч. 2. – 1206 с.
- [6] *Танабе К.* Твердые кислоты и основания. – М.: Мир, 1973. – 154 с.
- [7] *Верту Дж., Болтон Дж.* Теория и практическое применение метода ЭПР. – М.: Мир, 1975. – 148 с.

- [8] *Jeziński A., Czechowski F., Jerzykiewicz M., Drozd F.* // Appl. Magnetic Resonance. – 2000. – 1, N18. – P. 35 – 40.
- [9] *Гончарук В.В., Соболева Н.М., Носонович А.А.* // Химия в интересах устойчивого развития. – 2003. – №6. – С. 795 – 805.
- [10] *Лиштван И.И., Стригуцкий В.П.* // Тез. докл. Междунар. конф. "Коллоид. химия в решении проблем охраны окруж. среды" (Минск, 1994 г.). – Минск, 1994. – С. 136 – 137.
- [11] *Стригуцкий В.П., Бамбалов Н.Н., Прохоров С.Г., Смирнова В.В.* // Химия твердого топлива. – 1996. – № 6. – С. 29 – 35.
- [12] *Сиггиа С., Хана Дж. Г.* Количественный органический анализ по функциональным группам. – М.: Химия, 1983. – С. 180.
- [13] *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. – М.: Госхимиздат, 1962. – 288 с.
- [14] *Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д.* Комплексообразующие иониты (комплекситы). – М.: Химия, 1980. – 246 с.
- [15] *Бранд М., Доллимор Д., Балвей А.* Реакции твердых тел. – М.: Мир, 1983. – 212 с.
- [16] *Фалюшин П.Л., Ткачева Т.П.* Физические, технологические и химические свойства торфа. – Минск: Наука и техника, 1973. – 190 с.
- [17] *Мазина О.И., Жуков В.К., Лукошко Е.С. и др.* // Весці АН БССР, Сер. хім. навук. – 1982. – № 1. – С. 85 – 87.
- [18] *Чухарева Н.В., Шимина Л.В., Новикова А.А.* // Химия твердого топлива. – 2003. – №6. – С. 37.
- [19] *Гамаюнов Н.И., Масленников Б.И., Шульман Ю.А. и др.* // Тез. докл. 5-ой Укр. республ. конф. по физико-химии, технологии получения и применения промывочных жидкостей, дисперсных систем и тампонажных растворов. (Полтава, 1981 г.). – Полтава, 1981. – С. 41 – 42.
- [20] *Nifant'eva T.I., Virba P., Fedorova O. et al.* // Talanta. – 2001. – N 53. – P. 1127 – 1130.
- [21] *Гайдук К.А.* // Дис. ... канд. хим. наук. – М., 1961. – 208 с.
- [22] *Люгоцкий Б.И., Лиштван И.И., Любченко Л.С. и др.* // Докл. АН СССР. – 1986. – 6, №288. – С. 1411 – 1420.
- [23] *Чуков С.Н.* Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия. – СПб.: Изд-во Санкт-Петербург. ун-та, 2001. – С. 180.
- [24] *Стельмах В.Ф., Стригуцкий Л.В.* // Журн. прикл. спектроскопии. – 1998. – 2, №65. – С. 224 – 230.
- [25] *Стригуцкий Л.В.* // Дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Минск, 1999. – 210 с.
- [26] *Лыч А.М.* Гидрофильность торфа. – Минск: Наука и техника, 1991. – 130 с.
- [27] *Вишневская Г.П., Молочков Л.С., Сафин Р.Ш.* ЭПР в ионитах металлов. – М.: Наука, 1992. – 56 с.
- [28] *Бабанин В.Ф., Ефимов С.С., Морозов В.В. и др.* // Почвоведение. – 1983. – № 7. – С. 115 – 119.
- [29] *Свойства неорганических соединений* /Под ред. А.И. Ефимова. – Л.: Химия, 1983. – 360 с.
- [30] *Закис Г.Ф.* Функциональный анализ лигнинов и их производных. – Рига: Зинатне, 1987. – 182 с.