

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЛЕЙ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ С СОЛЯМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

С.Л.Хилько, Г.В.Таперко, М.И.Рогатко

## INTERACTION OF MODIFIED HUMIC ACIDS SALTS WITH TRANSITION METAL SALTS

S.L.Khil'ko, G.V.Taperko, M.I.Rogatko

*Институт физико-органической химии и углехими, им. Л.М. Литвиненко, Донецк, sv-hilko@yandex.ru*

Определена способность солей меди, никеля, кобальта, кадмия и марганца к образованию нерастворимых в воде комплексов с модифицированными гуматами натрия. Модификацию гуминовых кислот проводили методом твердофазного механохимического синтеза с полиэтиленгликолем или гидроперитом в вибрационном аппарате. Строение и физико-химические свойства их макромолекул изучены методами ИК-спектроскопии и кислотно-основного потенциометрического титрования. Показано, что модификация гидроперитом приводит к увеличению карбоксильных групп, а модификация полиэтиленгликолем приводит к внедрению этоксигрупп в структуру макромолекулы гуминовой кислоты. Обращается внимание на то, что для модифицированных образцов гуминовых кислот увеличивается концентрация солей металлов, участвующих в образовании комплексов.

**Ключевые слова:** *гуматы натрия; этоксилированные гуматы натрия; аминированные гуматы натрия; этиленгликоль; гидроперит; соли меди, никеля, марганца, кадмия; колориметрия*

**Для цитирования:** *Хилько С.Л., Таперко Г.В., Рогатко М.И. Взаимодействие солей модифицированных гуминовых кислот с солями переходных металлов // Вестник НовГУ. Сер.: Технические науки. 2021. №4(125). С.68-71. DOI: [https://doi.org/10.34680/2076-8052.2021.4\(125\).68-71](https://doi.org/10.34680/2076-8052.2021.4(125).68-71)*

The ability of copper, nickel, cobalt, cadmium and manganese salts to form water-insoluble complexes with modified sodium humates has been defined. The modification of humic acids has been carried out by the method of solid-phase mechanochemical synthesis with polyethylene glycol and hydroperite in a vibration apparatus. The structure and physicochemical properties of their macromolecules have been studied by IR spectroscopy and acid-base potentiometric titration. It is shown that modification with hydroperite leads to an increase in carboxyl groups, while modification with polyethylene glycol leads to the insertion of ethoxy groups into the structure of the humic acid macromolecule. Attention is drawn to the fact that for the modified samples of humic acids, the concentration of metal salts involved in the formation of complexes increases.

**Keywords:** *sodium humates; ethoxylated sodium humates; aminated sodium humates; ethylene glycol; hydroperite; salts of copper, nickel, manganese, cobalt, cadmium; colorimetry*

**For citation:** *Khil'ko S.L., Taperko G.V., Rogatko M.I. Interaction of modified humic acids salts with transition metal salts // Vestnik NovSU. Issue: Engineering Sciences. 2021. №4(125). P.68-71. DOI: [https://doi.org/10.34680/2076-8052.2021.4\(125\).68-71](https://doi.org/10.34680/2076-8052.2021.4(125).68-71)*

### Введение

Ионы переходных металлов являются основными загрязняющими веществами, которые содержатся в сточных водах предприятий цветной металлургии, машиностроения, приборостроения и др. Накопление во внешней среде ионов тяжелых металлов представляет опасность с точки зрения их биологической активности и токсических свойств. В этой связи развитие физико-химических методов очистки сточных вод предприятий от различных загрязняющих веществ является актуальной задачей [1].

Гуминовые кислоты (ГК) представляют собой совокупность крупных макромолекулярных структур с высокоароматическими сопряженными фрагментами, содержащими большое количество активных кислотных групп — карбоксильных и гидроксильных. Известно, что гуминовые кислоты являются эффективными комплексообразователями по отношению к солям тяжелых, переходных металлов [2-5], радионук-

лидам [6,7] и различным органическим экотоксикантам [8-10]. Соли щелочных металлов гуминовых кислот образуют нерастворимые агрегаты при взаимодействии с солями поливалентных металлов и выпадают в осадок при их пороговых концентрациях [11]. Введение в структуру макромолекул гуминовых кислот дополнительного количества функциональных групп должно способствовать возрастанию их комплексообразующей способности. Исследование особенностей взаимодействия солей гуминовых кислот и их модифицированных производных с катионами переходных металлов может оказаться полезным при разработке комплексной очистки сточных вод различных промышленных предприятий.

*Целью работы* было выявление способности модифицированных гуматов натрия к образованию комплексов с солями никеля, меди, кобальта, кадмия и марганца методом осаждения нерастворимых в воде комплексов гуминовых кислот после их взаимодействия с солями металлов.

### Экспериментальная часть

Гуминовые кислоты выделяли из образцов бурого угля Александрийского месторождения при однократной экстракции 0,1 н раствором NaOH при 100°C.

Модифицирование ГК осуществляли методом механохимического синтеза в реакции с полиэтиленгликолем (ПЭГ-6000) или гидроперитом в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ при частоте вибрации  $\nu = 50$  Гц и амплитуде  $A = 3,0 \div 5,0$  мм. После обработки смеси компонентов в механореакторе продукты реакции многократно промывали водой. При этом отделяли избытки водорастворимых непрореагировавших реагентов, гидроперита или ПЭГ-6000, а нерастворимые в воде производные гуминовой кислоты отделяли центрифугированием.

Регистрацию ИК-спектров проводили на спектрометре Bruker Tensor 37 FTIR Spectrometer в таблетках KBr. Количество активных кислых карбоксильных групп определяли методом кислотно-основного потенциометрического титрования. Значение pH растворов измеряли на прецизионном рН-метре (Metrohm 744 pH Meter, Швейцария). Точки эквивалентности определяли как максимумы на дифференциальных кривых  $\Delta pH/\Delta V = f(V_{\text{HCl}})$ .

Растворимость гуматов натрия ( $C_{\text{ГН}} = 0,2\%$  растворы) после их взаимодействия с солями металлов определяли путем построения зависимости отношения оптической плотности раствора гумата натрия при данной концентрации соли металла ( $A_x$ ) к оптической плотности исходного раствора гумата натрия ( $A_0$ ) от концентрации соли металла ( $C_M$ ):

$$A_x/A_0 \times 100 = f(C_M).$$

На графиках этих зависимостей имеются по два перегиба, по которым устанавливали первую пороговую концентрацию соли металла ( $C_1$ ), соответствующую началу процесса образования комплексов, и вторую пороговую концентрацию ( $C_2$ ), которая определяет окончание процесса. Пороговые характеристики получали при решении системы линейных уравнений, как абсциссы точек пересечения прямых, описывающих линейные участки зависимостей ( $A_x/A_0 = f(C_M)$ ).

### Результаты и их обсуждение

В ИК-спектре продукта взаимодействия ГК с гидроперитом (клатрат мочевины и перекиси водорода) регистрируется широкая полоса поглощения в области 1600–1700  $\text{см}^{-1}$  в результате наложения полос поглощения C=O гуминового фрагмента и деформационных колебаний  $\text{NH}_2$  группы мочевины. Кроме того, в области 1000–1200  $\text{см}^{-1}$  наблюдается изменение по сравнению с исходной гуминовой кислотой, также свидетельствующее о механохимическом взаимодействии ГК с гидроперитом (рис.1). В продукте механосинтеза гуминовой кислоты с гидроперитом уменьшается количество гидроксильных групп, что указывает на возможность взаимодействия субстратов по –ОН группам, и одновременно увеличивается количество –COOH, которое можно отнести за счет механохимического окисления фрагментов макромолекулы ГК (табл.1).

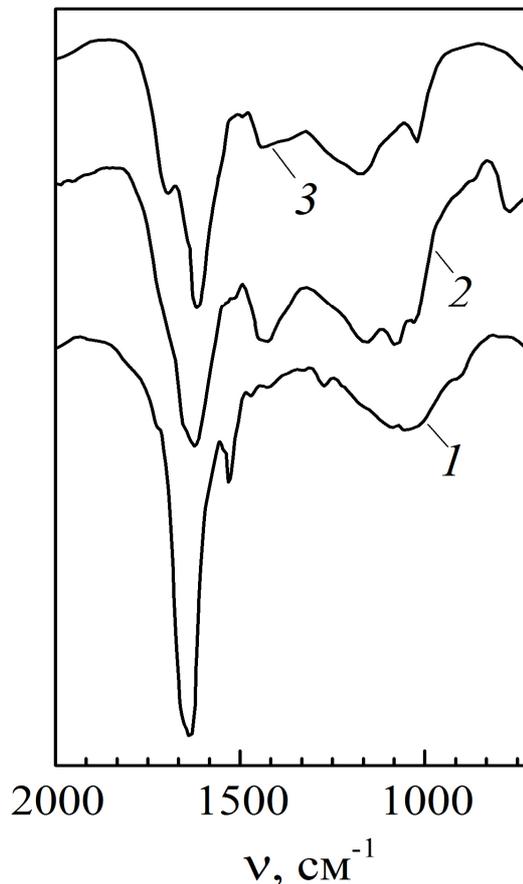


Рис.1. ИК-спектры: 1 — гидроперит, 2 — гуминовая кислота, 3 — аминокуминовая кислота

В ИК-спектре продукта механохимической реакции ГК с ПЭГ-6000 (рис.2) появляется полоса поглощения в области 1100  $\text{см}^{-1}$ , которая соответствует валентным колебаниям  $\nu_{\text{C-O}}$  эфирной группы (– $\text{CH}_2$ –O– $\text{CH}_2$ –). Эта интенсивная полоса поглощения наблюдается в ИК спектре ПЭГ-6000, но отсутствует в спектре исходного образца ГК. По сравнению с образцом ГК увеличивается интенсивность полосы поглощения в области 2950  $\text{см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям алифатических групп, что может указывать на увеличение доли алифатической составляющей в макромолекуле после присоединения этоксигрупп. При взаимодействии гуминовой кислоты с ПЭГ-6000 в продукте реакции количество –ОН групп не изменяется, тогда как количество –COOH уменьшается (табл.1). Можно предположить, что реакция этоксилирования ГК происходит по карбоксильной группе.

Таблица 1  
Количество функциональных групп в образцах гуминовых соединений

Образец	Количество функциональных групп, мг-экв/г	
	[ОН]	[COOH]
Исходный гумат натрия, ГН	3,2	3,2
ГН <sub>ГК</sub> + гидроперит	2,0	5,8
ГН <sub>ГК</sub> + ПЭГ-6000	3,2	2,4

Внедрение в структуру макромолекулы гуминовой кислоты аминогрупп с одновременным увеличением количества карбоксильных групп или внедрение олигомерных фрагментов этоксигрупп  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$  может способствовать увеличению комплексообразующей способности модифицированных продуктов.

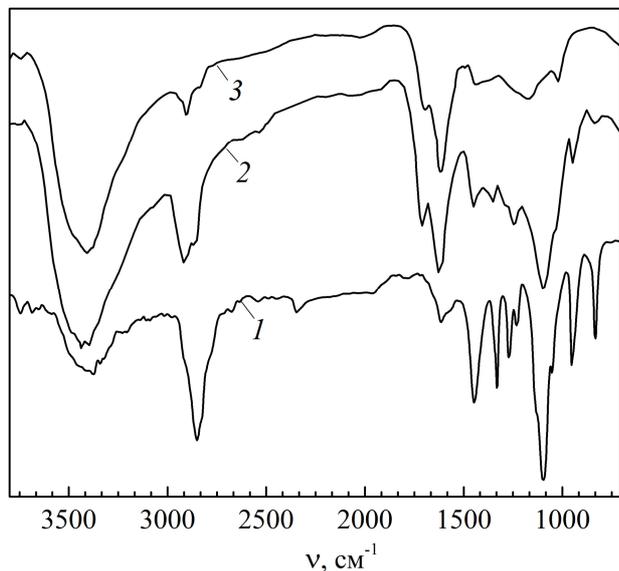


Рис.2. ИК-спектры: 1 — ПЭГ-6000, 2 — этоксигуминовая кислота, 3 — гуминовая кислота

На рис.3 и 4 в качестве примера приведены зависимости изменения растворимости комплексов гуматов натрия от концентрации добавленных солей никеля и марганца, а в табл.2 — пороговые характеристики систем с солями металлов.

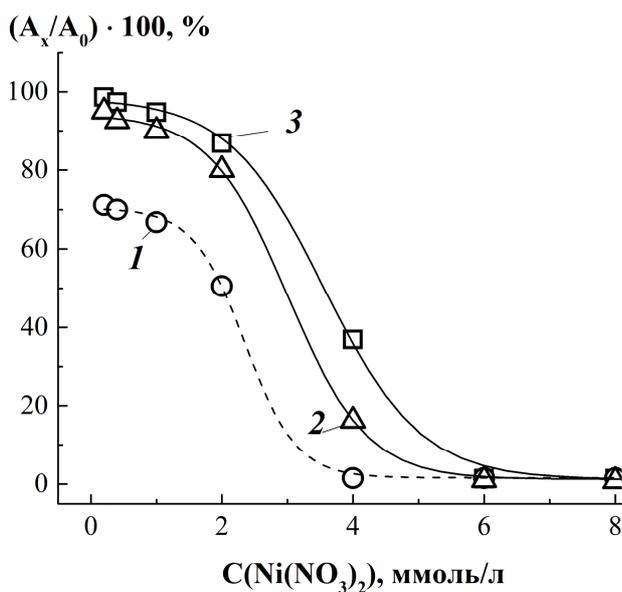


Рис.3. Изменение оптической плотности растворов гумата натрия от концентрации  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . 1 — гумат натрия, 2 — ГНГК+ПЭГ-6000, 3 — ГНГК+гидроперит

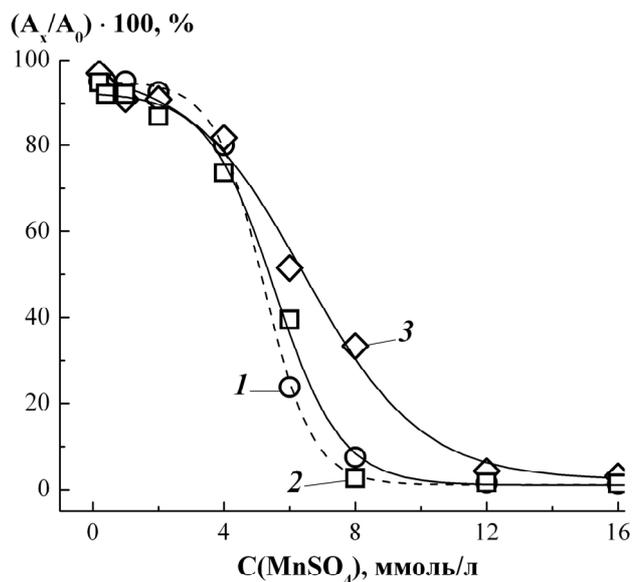


Рис.4. Изменение оптической плотности растворов гумата натрия от концентрации  $\text{MnSO}_4$ . 1 — гумат натрия, 2 — ГНГК+ПЭГ-6000, 3 — ГНГК+гидроперит

Таблица 2

Пороговые характеристики комплексов гуминовых кислот с солями металлов

ГН	ГНГК+ПЭГ-6000	ГНГК+гидроперит
$\text{CuCl}_2$ , ммоль/л		
$C_1 = 0,89$	$C_1 = 1,15$	$C_1 = 2,10$
$C_2 = 3,94$	$C_2 = 4,06^3$	$C_2 = 4,10$
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , ммоль/л		
$C_1 = 1,15$	$C_1 = 1,35$	$C_1 = 1,67$
$C_2 = 4,13$	$C_2 = 5,60$	$C_2 = 5,92$
$\text{CdSO}_4$ , ммоль/л		
$C_1 = 1,03$	$C_1 = 1,17$	$C_1 = 1,14$
$C_2 = 2,64$	$C_2 = 4,15$	$C_2 = 4,12$
$\text{CoCl}_2$ , ммоль/л		
$C_1 = 1,86$	$C_1 = 2,88$	$C_1 = 2,93$
$C_2 = 5,87$	$C_2 = 5,90$	$C_2 = 5,99$
$\text{MnSO}_4$ , ммоль/л		
$C_1 = 3,00$	$C_1 = 3,62$	$C_1 = 3,65$
$C_2 = 7,97$	$C_2 = 8,15$	$C_2 = 11,72$

Из приведенных данных следует, что пороговые характеристики комплексов этих металлов существенно различаются. Для всех систем образование комплексов с модифицированными гуматами натрия происходит при больших концентрациях солей металлов, что указывает на положительное влияние модификации гуминовых кислот на их комплексообразующую способность. Особенно выделяется способность к поглощению катионов металлов и образованию нерастворимых в воде комплексов у модифицированных гуматов натрия с катионами марганца и кадмия, которые происходят при значительно больших концентрациях солей металлов по сравнению с исходными гуматами натрия. Такое поведение может быть связано с разной комплексообразующей способностью катионов металлов.

## References

1. Алексеев Е.В. Физико-химическая очистка сточных вод. М.: Ассоциация строительных вузов, 2007. 248 с.
2. Covelo E.F., Andrade M.L., Vega F.A. Heavy metal adsorption by humic umbrisol: selectivity sequences and competitive sorption kinetics // *J. Colloid and Interface Sci.* 2004. Vol.280(1). P.1-8. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.07.024>
3. Baker H., Khalili F. A study of complexation thermodynamic of humic acid with cadmium (II) and zinc (II) by Schubert's ion-exchange method // *Analytica Chimica Acta.* 2005. Vol.542(2). P.240-248. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.04.008>
4. Akbour R.A., Douch J., Hamdani M., Schmitz P. Transport of kaolinite colloids through quartz sand: influence of humic acid,  $Ca^{2+}$ , and trace metals // *J. of Colloid and Interface Sci.* 2002. Vol.253 (1). P.1-8. DOI: <https://doi.org/10.1006/JCIS.2002.8523>
5. Cao Y., Conklin M., Betterton E. Competitive complexation of trace metals with dissolved humic acid // *Environmental Health Perspectives.* 1995. Vol.103. P.1-10. DOI: <https://doi.org/10.1289/ehp.95103s129>
6. Takahashi Y., Minai Y. The Effect of  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ , and  $Ca^{2+}$  ions on the formation of Eu(III)-humate complex // *J. Nuclear and Radiochemical Sci.* 2004. Vol.5(2). P.37-44. DOI: <https://doi.org/10.14494/jnrs2000.5.37>
7. Reiller P., Moulin V., Casanova F., Dautel C. On the study of Th(IV)-humic acid interactions by competition sorption studies with silica and determination of global interaction constants // *Radiochim. Acta.* 2003. Vol.91 (9). P.513-524. DOI: <https://doi.org/10.1524/ract.91.9.513.20000>
8. Mishima S., Nakagawa T. Effect of non-covalent interactions between organic compounds and humic substances on analytical pervaporation // *J. Membrane Sc.* 2004. Vol.228 (1). P.1-4. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.07.013>
9. Nègre M., Schulten H.-R., Gennari M., Vindrola D. Interaction of imidazolinon herbicides with soil humic acids. Experimental results and molecular modeling // *J. Environmental Sci. and Health, Part B.* 2001. Vol.36. №2. P.107-125. DOI: <https://doi.org/10.1081/PFC-100103738>
10. Fukushima M., Terashima M., Yabuta H., Tanaka F., Tatsumi K. Evaluation of interaction between hydrophobic organic pollutants and humic substance (Review) // *Humic Substances Research.* 2005. Vol.2. P.9-25.
11. Лиштван И.И., Круглицкий Н.Н., Третинник В.Ю. Физико-химическая механика гуминовых веществ. Минск: Наука и техника, 1976. 264 с.
1. Alekseev E.V. Fiziko-himicheskaja oshistka stochnyh vod [Physicochemical wastewater treatment]. Moscow, Assotsiatsiya stroitelnyh vuzov Publ., 2007. 248 p.
2. Covelo E.F., Andrade M.L., Vega F.A. Heavy metal adsorption by humic umbrisol: selectivity sequences and competitive sorption kinetics. *J. Colloid and Interface Sci.*, 2004, vol. 280(1), pp.1-8. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.07.024>
3. Baker H., Khalili F. A study of complexation thermodynamic of humic acid with cadmium (II) and zinc (II) by Schubert's ion-exchange method. *Analytica Chimica Acta*, 2005, vol. 542, pp. 240-248. doi: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.04.008>
4. Akbour R.A., Douch J., Hamdani M., Schmitz P. Transport of Kaolinite Colloids through Quartz Sand: Influence of Humic Acid,  $Ca^{2+}$ , and Trace Metals. *J. of Colloid and Interface Sci.*, 2002, vol. 253, no. 1, pp. 1-8. doi: <https://doi.org/10.1006/JCIS.2002.8523>
5. Cao Y., Conklin M., Betterton E. Competitive Complexation of Trace Metals with Dissolved Humic Acid. *Environmental Health Perspectives*, 1995, vol. 103, pp. 1-10. doi: <https://doi.org/10.1289/ehp.95103s129>
6. Takahashi Y., Minai Y. The Effect of  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ , and  $Ca^{2+}$  Ions on the Formation of Eu(III)-Humate Complex. *J. Nuclear and Radiochemical Sci.* 2002, vol. 5, no. 2, pp. 37-44. doi: <https://doi.org/10.14494/jnrs2000.5.37>
7. Reiller P., Moulin V., Casanova F., Dautel C. On the study of Th(IV)-humic acid interactions by competition sorption studies with silica and determination of global interaction constants. *Radiochim. Acta*, 2003, vol. 91, pp. 513-524. doi: <https://doi.org/10.1524/ract.91.9.513.20000>
8. Mishima S., Nakagawa T. Effect of non-covalent interactions between organic compounds and humic substances on analytical pervaporation. *J. Membrane Sci.*, 2004, vol. 228, pp. 1-4. doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.07.013>
9. Nègre M., Schulten H.-R., Gennari M., Vindrola D. Interaction of imidazolinon herbicides with soil humic acids. Experimental results and molecular modeling. *J. Environmental Sci. and Health, Part B*, 2001, vol. 36, no. 2, pp. 107-125. doi: <https://doi.org/10.1081/PFC-100103738>
10. Fukushima M., Terashima M., Yabuta H., Tanaka F., Tatsumi K. Evaluation of interaction between hydrophobic organic pollutants and humic substance (Review). *Humic Substances Research*, 2005, vol. 2, pp. 9-25.
11. Lishtvan I.I., Kruglickij N.N., Tretinnik V.Yu. Fiziko-himicheskaja mehanika guminovyh veshhestv [Physicochemical mechanics of humic substances]. Minsk, Nauka i tehnika Publ., 1976. 264 p.