

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ С ИОНАМИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Ю.Г. Янута¹, А.М. Абрамец¹, Г.С. Монич¹, В.Н. Марцуль²
(¹ИПИПРЭ НАН Беларуси, ²БГТУ, г. Минск)

Гуминовые кислоты (ГК) представляют собой группу природных высокомолекулярных азотсодержащих органических кислот, молекулы которых содержат ароматические фрагменты. В настоящее время в ряде работ [1] доказана неоднородность и поликомпонентность ГК. Эти вещества не являются индивидуальными соединениями, характеризующимися строгим постоянным составом, а, следовательно, и химической формулой. Их можно представить как смесь относительно построенных молекул переменного состава. Состав ГК определяется целым рядом факторов, основными из которых, являются растения – гумусообразователи, трофность объекта в котором проходил процесс гумификации, механизм биохимических реакций, сопровождающих процесс формирования ГК, а также условиями их трансформации. По наличию функциональных групп, ГК относят к амфолитам, с преобладанием кислотных (в первую очередь карбоксильных и гидроксильных групп). Известно, что гуминовые кислоты являются основным компонентом, входящим в почвенный поглощающий комплекс и отвечающим за сорбцию тяжелых металлов.

Целью исследований является выяснение закономерностей в образовании комплексов тяжелый металл – ГК.

ГК были выделены методом обратной щелочной экстракции без предварительной обработки соляной кислотой. Метод выделения ГК описан в [2]. Характеристики фракционированных ГК представлены в таблице 1.

Методом гель-хроматографии были определены молекулярно-массовые характеристики фракций 3-6. В качестве геля был выбран Sephadex G-75. Элюентом служил 0,1 н HCl. Для калибровки колонки использовали стандартные растворы лигносульфонатов. Образцы растворялись в буферном растворе с рН 9,18. Результаты анализа свидетельствуют, что с уменьшением

9,18. Результаты анализа свидетельствуют, что с уменьшением рН выделения уменьшается молекулярная масса фракции (таблица 2).

Таблица 1 – Элементный состав фракций гуминовых веществ

Номер фракции	Элементный состав, %					
	C	H	N	S	O	C/H
Исходный торф	58,06	6,78	2,80	0,8	31,56	0,71
1	65,42	8,03	2,64	0,9	23,01	0,68
4	60,96	5,95	1,75	0,9	30,44	0,85
5	60,34	6,80	1,14	1,0	30,72	0,74
6	48,95	4,75	2,19	1,0	43,11	0,86

Установлено, что емкость сорбции тяжелых металлов возрастает в случае использования ГК в солевой форме, хотя величина сорбции ионов зависит от заряда противоиона, а также ионной силы раствора. Так, емкость сорбции Cu^{2+} (из моноионного раствора) гуминовых препаратов (ГП) в солевой форме (натриевая форма ГК) превышает в 1,3–1,7 раза статическую обменную емкость ГК в Н-форме, и зависит, в значительной степени, как от рН при котором они были выделены, так и от реакции среды при которой проводилась сорбция. Это объясняется пространственной структурой ГК, т.к. в кислой среде большинство групп способных к ионному обмену инактивируется за счет флокулообразования. С ростом молекулярной массы ГК ее способность к комплексообразованию уменьшается. Данный факт справедлив для кислых и слабощелочных сред.

Таблица 2 – Массовая доля гуминовых кислот различной молекулярной массы в исследуемых образцах фракций ГК

Номер фракции	Массовая доля			M_w а. е. м.	M_n а. е. м.
	> 15 000 а. е. м.	15 000–1 500 а. е. м.	< 1 500 а. е. м.		
3	0,6555	0,2454	0,0991	2246	29510
4	0,6138	0,2860	0,1002	2154	26755
5	0,3874	0,4220	0,1906	1209	17097
6	0,2759	0,4785	0,2456	943	12325

Для определения механизма связывания ионов тяжелых металлов с функциональными группами ГК проводили исследования, позволяющие получить спектры распределения кислотно-основных центров гуминовых кислот и ГК с адсорбированными

ионами металлов. Природу активных центров в объеме ГК устанавливали, используя набор 24 кислотно-основных индикаторов с диапазоном pK_a от -0,29 до 12,0. Данный метод основан на способности поверхности ГК, содержащей активные функциональные группы, переводить адсорбированные молекулы индикатора в сопряженную кислую или основную форму, в результате чего изменяется окраска раствора.

Проведенные исследования показали, что статическая обменная емкость ГП снижается в ряду Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} . Причем, ионы меди взаимодействуют как с карбоксильными группами, так и гидроксильными. Для ионов Ni^{2+} , Co^{2+} имеет место селективность их взаимодействия, т.е. взаимодействие между ионом тяжелого металла и функциональной группой ГП коррелирует с величиной константы диссоциации последней. Кроме того, известно, что ионы меди способны образовывать циклические органоминеральные соединения, как с карбоксильными, так и с гидроксильными группами ГК [3], у ионов Ni^{2+} данные комплексы менее устойчивы. По данным метода поверхностно-активных центров ионы Co^{2+} способны к образованию связей лишь с карбоксильными группами ГК имеющими низкую pK_a . Ионы Cr^{3+} взаимодействуют с ГК аналогично ионам Cu^{2+} .

ЛИТЕРАТУРА

1 Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по биохимии гумуса. Изд. Моск. ун-та, 1981. – 249 с.

2 И.И. Липшван, А.М. Абрамец, Ю.Г. Янута, Г.С. Монич, И.И. Гулецкая Гуминовые препараты. Взаимодействие с ионами металлов и процессы переноса в почве // Природопользование, выпуск 9. – 2002. С.151-154.

3 Жоробекова Ш.Ж. Макролигандные свойства гуминовых кислот. Алма-Аты: Ильм, 1987. – 194 с.