

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

4 (60)

ОКТЯБРЬ – ДЕКАБРЬ 2017 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2017

У. Ж. ДЖУСИПБЕКОВ, Г. О. НУРГАЛИЕВА,
З. К. БАЯХМЕТОВА, Д. ДУЙСЕНБАЙ, А. О. ЖУМАДУЛЛАЕВА

АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ РЕЖИМ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ГУМАТА С ИОНАМИ КОБАЛЬТА

Аннотация. Изучены процессы взаимодействия модифицированного гумата натрия с ионами кобальта. Экспериментальные данные показали, что с повышением концентрации ионов кобальта от 0,005 до 0,5% массовая доля кобальта возрастает от 0,08 до 2,03%. Установлено, что увеличение концентрации ионов кобальта до 0,07% приводит к возрастанию выхода гуминовых веществ до 38,12%, а дальнейшее повышение концентрации до 0,5% к уменьшению выхода гуминовых кислот до 11,57%. Методами химического и физико-химического анализа установлено образование комплексных соединений гуминовых веществ с ионами кобальта.

Ключевые слова: модифицированный гумат натрия, нитрат кобальта (II), комплексообразование, выход гуминовых кислот, массовая доля кобальта, карбоксильная группа, фенольные гидроксилы.

Полифункциональный характер гуминовых соединений определяет их широкое применение в качестве ионообменников, сорбентов и комплексообразователей. В настоящее время, в связи с возрастающим загрязнением многих почв, природных и промышленных вод тяжелыми металлами, одной из важнейших реакций, способствующих очистке, можно считать образование устойчивых металлгуминовых комплексов [1-5]. Следует отметить, что гуминовые вещества не являются индивидуальными соединениями, а представляют собой сложную смесь макромолекул переменного состава и нерегулярного строения. Данная особенность требует проведения исследований процессов взаимодействия гуминовых веществ с ионами переходных металлов для каждого конкретного месторождения.

Материал и методы исследования

В работе использовали модифицированный этилендиамином гумат натрия, следующего состава, мас. %: выход свободных гуминовых кислот (HA^{daf}) – 41,02; зольность (A^{a}) – 21,40; влажность (W^{a}) – 12,97, а также нитрат кобальта (II). Опыты проводили в течение 60 мин при соотношении Т:Ж = 0,5÷100 с использованием 0,005–0,5% растворов нитрата кобальта (II) при температуре 20°C.

Выход гуминовых кислот определяли по ГОСТ 9517-94 [6], содержание функциональных групп – по методике [7], массовую долю кобальта – по ГОСТ 26628-85 [8].

Запись инфракрасных спектров (ИК-спектров) поглощения производили на ИК-фурье-спектрофотометре модели Nicolet 5700 «Thermo Electron» (США) в области 200–4000 см⁻¹. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах проводили в соответствии с литературными данными [7, 9]. Микроструктуру образцов исследовали на электронно-зондовом микроанализаторе «JXA-8230» фирмы JEOL (Япония) при ускоряющем напряжении 25 кВ, токе электронного пучка меньше 1 нА и апертурной диафрагме №3 [10].

Результаты и их обсуждение

Установлено, что повышение концентрации нитрата кобальта (II) от 0,005 до 0,07% приводит к возрастанию выхода гуминовых веществ (рисунки 1, а) от 23,75 до 38,12%, а дальнейшее повышение концентрации до

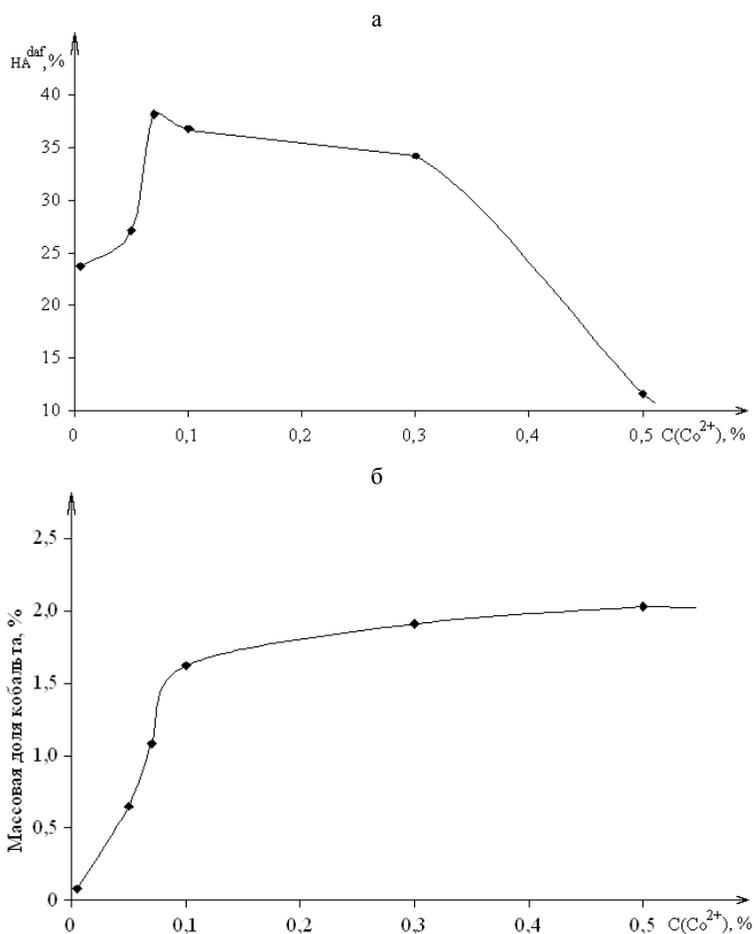


Рисунок 1 – Изотерма зависимости выхода гуминовых кислот и массовой доли кобальта от концентраций ионов кобальта

0,5% к снижению выхода – до 11,57%. Видимо, это связано с кристаллизацией ионов кобальта на поверхности гумата с образованием трудно-проницаемых пленок, что затрудняет дальнейшее взаимодействие исходных компонентов. Как видно из рисунка 1, б, с увеличением концентрации нитрата кобальта массовая доля кобальта повышается. Например, через 60 мин взаимодействия 0,005% раствора нитрата кобальта с гуматом натрия массовая доля кобальта составляет 0,08%, а при использовании 0,5% раствора соответственно – 2,03%.

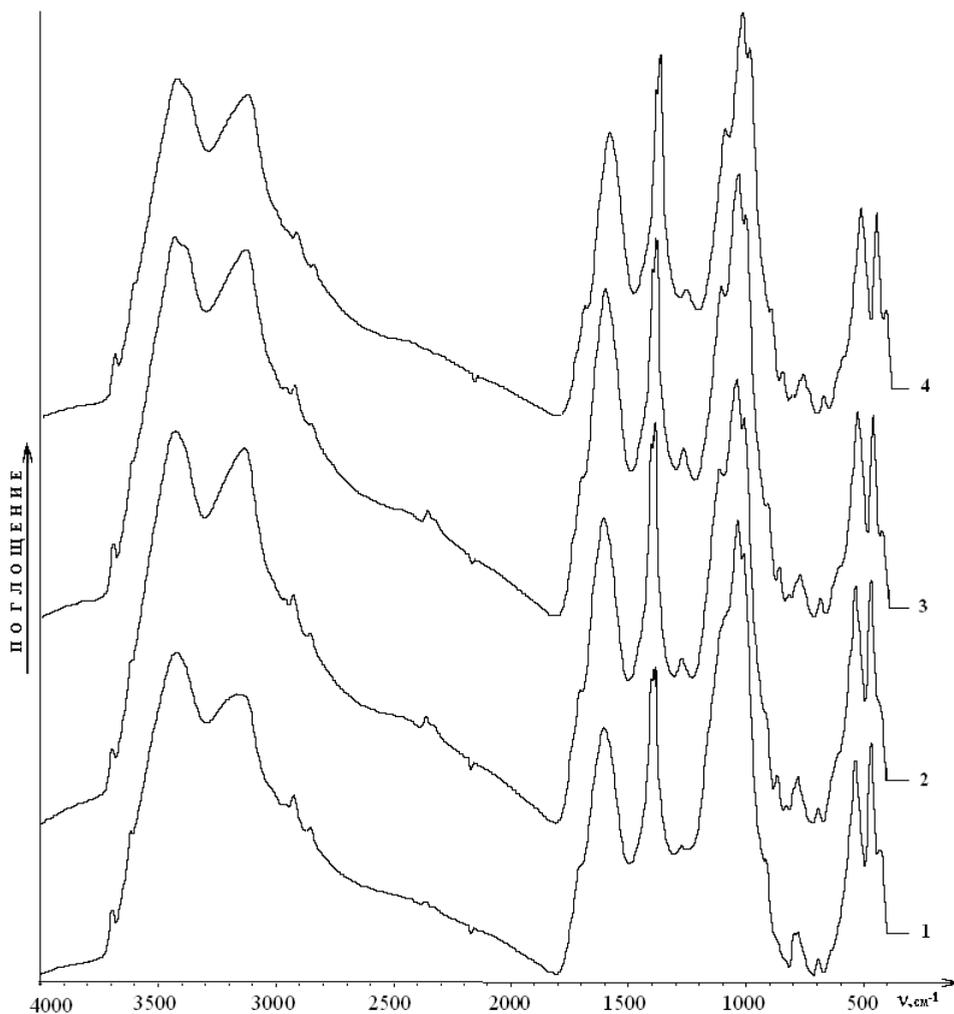
Гуминовые соединения образуют комплексы с ионами d-переходных металлов, характерным для процесса комплексообразования является смещение pH в кислую сторону. Установлено, что с увеличением концентрации нитрата кобальта происходит снижение pH от 9,52 до 5,81. Это свидетельствует об образовании комплексных соединений гуминовых веществ с ионами кобальта.

На основании экспериментальных данных установлено (таблица 1), что рост концентрации нитрата кобальта приводит к уменьшению содержания связанных с кобальтом карбоксильных групп и к увеличению содержания фенольных гидроксильных групп. Так, в указанных условиях количество связанных с кобальтом карбоксильных групп уменьшается от 0,220 до 0,160 мг-экв/г, а содержание замещенных кобальтом фенольных гидроксильных групп возрастает от 1,750 до 1,830 мг-экв/г.

Таблица 1 – Влияние концентрации ионов кобальта на содержание функциональных групп в полученных образцах

Концентрация ионов Co^{2+} , %	Содержание кислых групп, мг-экв/г		
	COOH	ОН _{фен.}	COOH+ ОН _{фен.}
0,005	0,220	1,750	1,970
0,05	0,210	1,750	1,960
0,07	0,200	1,750	1,950
0,1	0,190	1,810	2,000
0,3	0,180	1,817	1,997
0,5	0,160	1,830	1,990

Идентификация полученных образцов осуществлялась сопоставлением результатов ИКС с литературными данными [7, 9]. Результаты ИКС (рисунок 2) свидетельствуют, что с увеличением концентрации ионов кобальта интенсивность полос поглощения исследуемых образцов усиливается. Широкие и сильные полосы поглощения в области 3435–3430, 3170–3130 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям гидроксильных групп, образующих межмолекулярные водородные связи и валентным колебаниям ОН-групп в комплексных соединениях, интенсивность данной полосы с ростом концентрации ионов кобальта увеличивается. Как видно из рисунка 2, в области 1610–1600 см^{-1} происходит наложение полос поглощения карбоксилат-ионов



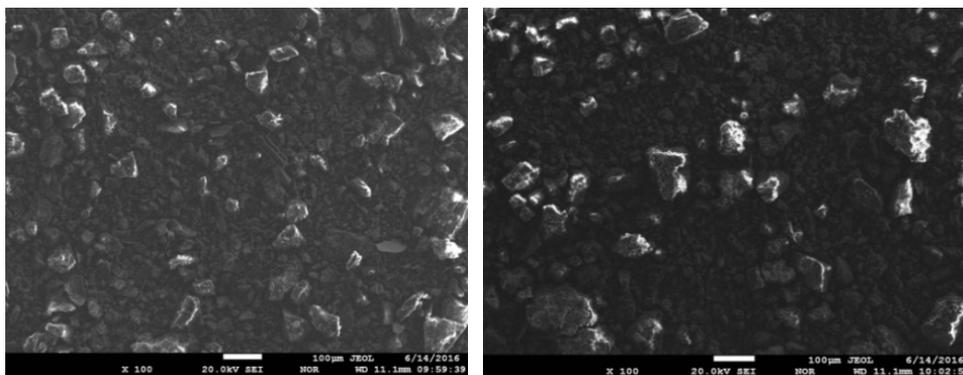
Продукты, полученные при разной концентрации нитрата кобальта, %:
1 – 0,005; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,5

Рисунок 2 – ИК-спектры исследуемых образцов

и сопряженных двойных связей $C=C$ ароматических фрагментов, что приводит к уширению и смещению указанной полосы в более низкочастотную область спектра. Интенсивность полосы поглощения асимметричных валентных колебаний карбоксилат-ионов в области $1385\text{--}1380\text{ см}^{-1}$ с повышением концентраций ионов кобальта увеличивается. Полосы при $1275\text{--}1270$ и $1040\text{--}1030\text{ см}^{-1}$ относятся к деформационным колебаниям связей $-C-H$, $-C-O$ и $-OH$ -спиртов. Поглощения в области $780\text{--}775$, $540\text{--}530$ и $475\text{--}470\text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям связи $Me-O$ в комплексах гуминовых соединений. Усиление их интенсивности с повышением концентраций ионов

кобальта, а также уменьшение при этом рН подтверждает образования комплексов гуматов кобальта.

На рисунке 3 представлены фотографии микроструктуры поверхности образцов, полученных при взаимодействии модифицированного гумата с нитратом кобальта. Структура образцов неоднородная, составлена из различных частиц, скрепленных достаточно плотно и равномерно распределенных по всей структуре, между частицами присутствуют щелевидные поры, на микрофотографиях видны светлые частицы кобальта.



а

б

Концентрация нитрата кобальта, %: а – 0,07; б – 0,5

Рисунок 3 – Электронно-микроскопический снимок исследуемых образцов

Таким образом, результаты проведенных работ показывают сложную зависимость выхода гуминовых кислот и массовой доли кобальта от концентрации ионов кобальта, что свидетельствует о протекании различных процессов. Установлено, что с повышением концентрации ионов кобальта от 0,005 до 0,5%, массовая доля кобальта возрастает от 0,08 до 2,03%. Увеличение концентрации ионов кобальта до 0,07% приводит к возрастанию выхода гуминовых веществ до 38,12%, а дальнейшее повышение концентрации до 0,5% способствует кристаллизации ионов кобальта на поверхности гумата и образованию труднопроницаемых пленок, что приводит к уменьшению выхода гуминовых кислот до 11,57%. Химические и физико-химические исследования показали образование комплексных соединений гуминовых веществ с ионами кобальта.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Yang R., Constant M. G., Van den Berg. Metal complexation by humic substances in seawater // *Environ. Sci. Technol.* – 2009. – N 43. – P. 7192-7197.

[2] Kostic I., Andelkovic T., Nikolas R., Bojic A., Blagojenic S. Copper (II) and lead (II) complexation by humic acid and humic-like ligands // *J. Serb. Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 76, N 9. – P. 1325-1336.

- [3] Калиниченко И.Е., Демущая Л.Н., Выщеревич И.В. Комплексообразование Cu (II) с гуминовыми кислотами в водных растворах // Укр. хим. ж. – 2013. – Т. 79. – С. 3-4.
- [4] Дерхам Х.М., Мотузова Г.В., Матинян Н.Н. Взаимодействие ионов свинца и цинка с гуминовыми кислотами агростратоземов альфегумусовых. – М.: Наука, 2011. – С. 81-88.
- [5] Жернакова З.М., Деева Н.Н., Печерских Е.Г., Поляков Е.В. Гуминовые вещества, их взаимодействие с металлами. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009. – 20 с.
- [6] ГОСТ 9517-1994. Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот. – Введ. 1997-01-01. – Минск: Изд-во стандартов, 1996. – 8 с.
- [7] Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. – М.: МГУ, 1981. – 271 с.
- [8] ГОСТ 26628-85. Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Метод определения кобальта. – Введ. 1985-10-10. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 15 с.
- [9] Сильверстейн Р.С., Басслер Г.В., Меррил Т.Г. Спектрометрическая идентификация органических соединений. – М.: Наука, 1977. – 308 с.
- [10] Рид С.Д. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. – М.: Техносфера, 2008. – 232 с.

REFERENCES

- [1] Yang R., Constant M.G., Van den Berg. Metal complexation by humic substances in seawater // Environ. Sci. Technol. 2009. N 43. P. 7192-7197.
- [2] Kostic I., Anđelković T., Nikolas R., Bojic A., Blagojenic S. Copper (II) and lead (II) complexation by humic acid and humic-like ligands // J. Serb. Chem. Soc. 2011. Vol. 76, N 9. P. 1325-1336.
- [3] Kalinichenko I.E., Demuckaya L.N., Vyshcherevich I.V. Kompleksoob-razovanie Cu (II) s guminovymi kislotami v vodnyhrastvorah // Ukr. him. zh. 2013. Vol. 79. P. 3-4.
- [4] Derham H.M., Motuzova G.V., Matinyan N.N. Vzaimodejstvie ionov svinca i cinka s guminovymi kislotami agrostratozemov al'fegumusovyh. M.: Nauka, 2011. P. 81-88.
- [5] Zhernakova Z.M., Deeva N.N., Pecherskih E.G., Polyakov E.V. Guminovye veshchestva, ih vzaimodejstvie s metallami. Ekaterinburg: UGTU-UPI, 2009. 20 p.
- [6] GOST 9517-1994. Toplivotverdoe. Metody opredeleniya vyhoda guminovyh kislot. Vved. 1997-01-01. Minsk: Izd-vo standartov, 1996. 8 p.
- [7] Orlov D.S., Grishina L.A. Praktikum po himiigumusa. M.: MGU, 1981. 271 p.
- [8] GOST 26628-85. Rudy zheleznye, koncentraty, aglomeraty i okatyshi. Metod opredeleniya kobal'ta. Vved. 1985-10-10. M.: Izd-vo standartov, 1986. 15 p.
- [9] Sil'verstejn R.S., Bassler G.V., Merril T.G. Spektrometricheskaya identifikaciya organicheskikh soedinenij. M.: Nauka, 1977. 308 p.
- [10] Rid S.D. Elektronno-zondovyy mikro analiz i rastrovayaehl ektronnaya mikroskopiya v geologii. M.: Tekhnosfera, 2008. 232 p.

Резюме

*Ө. Ж. Жүсіпбеков, Г. О. Нұрғалиева,
З. К. Баяхметова, Д. Дүйсенбай, А. О. Жұмадуллаева*

ТҮРЛЕНДІРІЛГЕН ГУМАТТЫҢ КОБАЛЫТ ИОНДАРЫМЕН КОМПЛЕКС ТҮЗУІНІҢ КОНЦЕНТРАЦИЯЛЫҚ РЕЖИМІ

Түрлендірілген гуматтың кобальт нитратымен әрекеттесу үрдісіне кобальт иондарының концентрациясының әсері зерттелді. Кобальт иондарының концентрациясын 0,5%-ке дейін жоғарлатқанда кобальттың массалық үлесі 2,03% артаындығы және гумин қышқылдарының шығымы 11,57% кемитіндігі анықталды.

Химиялық және физика-химиялық талдау әдістерімен гуминді заттардың кобальт иондарымен кешенді қосылыс түзетіндігі айқындалды.

Түйін сөздер: түрлендірілген натрий гуматы, кобальт (II) нитраты, кешен түзу, гумин қышқылдарының шығымы, кобальттың массалық үлесі, карбоксилді топ, фенолды гидроксилдер .

Summary

*U. Zh. Dzhusipbekov, G. O. Nurgalieva,
Z. K. Bayakhmetova, D. Duisenbai, A. O. Zhumadullaeva*

CONCENTRATION MODE OF COMPLEX FORMATION OF MODIFIED HUMATE WITH COBALT IONS

The effect of cobalt ion concentration on the interaction of modified sodium humate with cobalt nitrate was studied. It was found that an increase in the concentration of cobalt ions to 0.5% leads to an increase in the mass fraction of cobalt to 2.03% and a decrease in the yield of humate acids to 11.57%. By the methods of chemical and physicochemical analysis, the formation of complex compounds of humate substances with cobalt ions has been established.

Key words: modified sodium humate, cobalt (II) nitrate, complexation, yield of humate acids, mass fraction of cobalt, carboxyl group, phenolic hydroxyls.