

УДК 547.992+661.872+661.873

ВЛИЯНИЕ НОРМЫ СУЛЬФАТА ЦИНКА НА ПРОЦЕСС КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

¹Джусипбеков У.Ж., ¹Нурғалиева Г.О., ¹Баяхметова З.К.,

²Мырзахметова Н.О., ²Муханова Г.Р.

²Казахский государственный женский педагогический университет, Алматы,

e-mail: nmyrzahmetova64@mail.ru;

¹АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, e-mail: N_gulzipa@mail.ru

Изучено влияние нормы соли цинка на процесс комплексообразование при взаимодействии гумата натрия с сульфатом цинка. Установлено, что увеличение нормы сульфата цинка от 0,5 до 2,5 г способствует возрастанию количества связанного с гуминовой кислотой цинка до 10,18 г-экв и уменьшению выхода гуминовых кислот до 29,02%. Данные функционального анализа показывает, что увеличение нормы сульфата цинка приводит к снижению содержания связанных с цинком карбоксильных групп и к увеличению замещенных цинком фенольных гидроксидов.

Ключевые слова: гумат натрия, сульфат цинка, комплексообразование, функциональные группы

THE INFLUENCE OF A ZINC SULFATE COMPLEX FORMATION PROCESS ON GUMIN SUBSTANCES

¹Dzhusipbekov O.Z., ¹Nurgalieva G.O., ¹Bayakhmetova Z.K.,

²Myrzakhmetova N.O., ²Mukhanova G.R.

²Kazakh state women's teacher training university, Almaty, e-mail: nmyrzahmetova64@mail.ru;

¹«Institute of chemical sciences named after A.B. Bekturov», Almaty, e-mail: N_gulzipa@mail.ru

The influence of norms of zinc salts investigated on process in the interaction of sodium gumat with zinc sulfate. It has been established that the increase in the rate of zinc sulfate from 0.5 to 2.5 g facilitates increasing amounts associated with gumat acid to 10.18 g of zinc and reduce the of gumat acids to 29.02%. These functional analysis shows that the increase in the rate of zinc sulfate leads to a reduction of the content associated with the zinc to carboxyl groups and increase the phenol hydroxyl groups substituted with zinc.

Keywords: Sodium sulfate, zinc sulfate

Известно, что гуминовые соединения благодаря карбоксильным, карбонильным и ароматическим фрагментам обладают разносторонним связывающим потенциалом и вступают в ионные, донорно-акцепторные и гидрофобные взаимодействия. В работе [8] отмечено, что гуминовые кислоты в зависимости от pH среды и концентрации катионов вступают в разнообразные взаимодействия. Комплексообразование может протекать в двух режимах: первый режим предполагает связывание металлов фенольными гидроксидными группами, а второй режим – только СООН-группами. В статье [7] исследованы сорбционные свойства двухвалентных Me^{2+} (Cu, Pb и Zn) и трехвалентных катионов Me^{3+} (Fe, Al) с гуминовыми кислотами из окисленных углей (Хазро, Турция) в водном растворе. Изучено влияние pH, концентрации ионов металлов и гуминовых кислот на процесс взаимодействия металла с гуминовыми кислотами. Установлено, что сорбционная способность гуминовых кислот возрастает с ростом pH и концентрации гуминовых кислот, уменьшается при повышении концентрации металлического иона. Авторами работы [1] изучена зависи-

мость степени извлечения ионов Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} от расхода гуматов калия, натрия и аммония при pH 2–3 для различных концентрациях указанных солей и определены оптимальные расходы сорбента. Установлено, что при взаимодействии катионов железа с гуматами достигается высокая степень очистки воды (до 99%), тогда как катионы меди, никеля и цинка связываются с гуматами слабее (до 80%).

Таким образом, гуминовые соединения способны связывать различные классы экотоксикантов, они являются своеобразными посредниками, смягчающими действие токсинов на живые организмы. Поэтому изучение их комплексообразующих свойств с металлами вызывает несомненный интерес.

Цель исследования

Установить влияние нормы солей цинка на процесс комплексообразование в гетерогенной системе «сульфат цинка – гумат натрия».

Материалы и методы исследования

В работе использовался гумат натрия, следующего состава, мас. %: выход гуминовых кислот – 55,14; влажность – 19,15; зольность – 37,48; содержание

карбоксильных групп – 0,8754 мг-экв, содержание фенольных гидроксильных групп – 1,9866 мг-экв. Опыты осуществляли при постоянном значении концентрации гумата натрия – 1,0%, времени – 60 мин и температуры – 20°С.

Запись инфракрасных спектров поглощения производили на двухлучевом спектрофотометре «Spesord M-80» в области 200–4000 см⁻¹. Выход гуминовых кислот в исследуемых образцах определяли по ГОСТ 9517-76, содержание функциональных групп – по методике [2].

Результаты исследования и их обсуждение

В ходе проведенных работ установлено (табл. 1), что повышение нормы сульфата цинка приводит к уменьшению выхода гуминовых веществ. Например, при температуре 20°С через 60 мин взаимодействия 1% раствора гумата натрия с 0,5 г сульфата цинка выход гуминовых веществ состав-

ляет 52,12%, а при взаимодействии с 2,5 г уменьшается до 29,02%.

Наличие в макромолекуле гуминовых соединений множества атомных группировок и их взаимное расположение, а также большой набор различающихся по степени кислотности функциональных групп позволяет отнести гуминовых веществ к полидентатным лигандам [3–5]. Известно, что гуминовые соединения образуют комплексы с ионами d-переходных металлов [6]. Характерным для процесса комплексообразования является смещение рН в кислую сторону. Полученные результаты показали, что с увеличением нормы сульфата цинка происходит снижение рН от 7,23 до 6,84 (табл. 1). Это свидетельствует об образовании комплексных соединений гуминовых веществ с ионами цинка.

Таблица 1

Влияние нормы сульфата цинка на характеристику полученных образцов

Норма сульфата цинка, г	рН	Выход гуминового вещества, %
0,5	7,23	52,12
1,0	7,10	49,12
1,5	6,95	41,66
2,0	6,90	35,18
2,5	6,84	29,02

Экспериментальные данные свидетельствуют (рис. 1), что с ростом нормы сульфата цинка от 0,5 до 2,5 г количество связанного с гуминовой кислотой цинка увеличивается. Так, при взаимодействии 1% раствора гумата натрия в течение 60 мин с сульфатом цинка при температуре 20°С количество связанного цинка увеличивается от 6,09 до 10,18 г-экв.

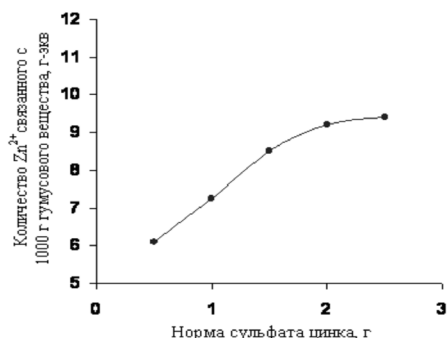


Рис. 1. Зависимость количества связанного с гуминовой кислотой цинка от нормы сульфата цинка

Как видно из табл. 2, увеличение нормы сульфата цинка приводит к уменьшению содержания связанных с цинком карбоксильных групп. Например, при взаимодействии

гумата натрия с 0,5 г сульфата цинка количество связанных с цинком карбоксильных групп составляет 0,4371 мг-экв (49,93%), а с 2,5 г – 0,1707 мг-экв на 100 г органической массы (19,50%). В указанных условиях содержание замещенных цинком фенольных гидроксильных групп возрастает от 0,4449 до 0,7533 мг-экв на 100 г органической массы (от 22,39 до 37,92%).

Результаты ИКС (рис. 2) свидетельствует, что с увеличением нормы сульфата цинка интенсивность полос поглощения исследуемых образцов усиливается. Широкие полосы поглощения в области 3420–3410 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям гидроксильных групп, дублет в области 2920–2910 и 2810–2800 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям –СН₃-, –СН₂- и СН-групп алифатических структур, сильные колебания при 1590–1580 и 1390–1380 см⁻¹ – валентным колебаниям карбоксилатных групп, при 1130–1120 и 1050–1040 см⁻¹ – деформационным и валентным колебаниям С-О-групп спиртов. Широкие полосы средней интенсивности в области 3200 см⁻¹ характерны для валентных колебаний ОН-групп в хелатных соединениях, а полосы при 830–820 и 620–605 см⁻¹ под-

тверждает образование связи Me-O в комплексах гуминовых соединений, их интен-

сивность с повышением нормы сульфата цинка увеличивается.

Таблица 2

Изменение содержания функциональных групп в зависимости от нормы сульфата цинка

Норма сульфата цинка, г	Содержание кислых групп, мг-экв/г		
	COOH	OH _{фен.}	COOH+OH _{фен.}
0,5	0,4383	1,5417	1,9800
1,0	0,5007	1,4593	1,9600
1,5	0,5311	1,4189	1,9500
2,0	0,5647	1,3753	1,9400
2,5	0,7047	1,2333	1,9380

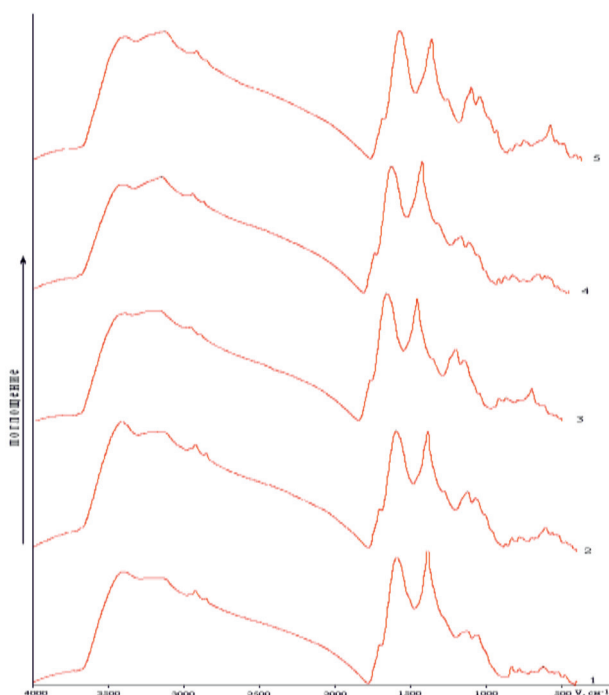


Рис. 2. ИК-спектры полученных образцов: продукты, полученные при разной норме сульфата цинка (II), г: 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 1,5; 4 – 2,0; 5 – 2,5

Выводы

Результаты проведенных работ свидетельствуют, что повышение нормы сульфата цинка способствуют уменьшению выхода гуминовых кислот и увеличению количества связанного с гуминовой кислотой цинка. Данные функционального анализа показывают, что увеличение нормы сульфата цинка приводит к снижению содержания связанных с цинком карбоксильных групп и к увеличению замещенных цинком фенольных гидроксидов. Методом ИКС подтверждено образование комплексных соединений гуминовых веществ с цинком.

Список литературы

1. Будаева А.Д., Золтоев Е.В., Бодоев Н.В., Бальбурова Т.А. Сорбция ионов тяжелых металлов гуматами аммо-

ния, натрия и калия // *Фундаментальные исследования*. – 2005. – № 9. – С. 112–113.

2. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. – М.: МГУ, 1981. – 271 с.

3. Гуминовые вещества в биосфере / Под ред. Д.С. Орлова. М.: МГУ, 1993. – 237 с.

4. Жоробекова Ш.Ж. Макролигандные свойства гуминовых кислот. Фрунзе: Илим, 1987. – 196 с.

5. Лиштван И.И., Круглицкий Н.Н., Третинник В.Ю. Физико-химическая механика гуминовых веществ. Минск: Высшая школа, 1976. – 264 с.

6. Anirudhan T.S., Suchithra P.S. Adsorption characteristics of humic acid-immobilized amine modified polyacrylamide/bentonite composite for cationic dyes in aqueous solutions // *Journal of environmental sciences*. – 2009. – № 21. – P. 884–891.

7. Erdogan S., Baysal A., Akba O., Hamamci C. Interaction of metals with humic acid isolated from oxidized coal // *Polish J. of Environ. Stud.* – 2007. – № 5. – P. 671–675.

8. Novak J., Kozler J., Janus P., Cezikova J., Tokarova V., Madronova L. Humic acids from coals of the North-Bohemian coal field preparation and characterization // *React. Funct. Polym.* – 2001. – № 47. – P. 101–109.