

Л. П. Олійник, Н. Л. Бернатська, В. В. Реутський, З. М. Комаренська
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра загальної хімії

ВИВЧЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ ГУМІНОВИХ КИСЛОТ З ІОНАМИ МЕТАЛІВ

О Олійник Л. П., Бернатська Н. Л., Реутський В. В., Комаренська З. М., 2018

Досліджено взаємодію іонів міді, кобальту та нікелю з гуміновими кислотами за різних значень рН середовища. Доведено, що розчинність гумінових кислот залежить від рН розчину. Показано, що вони фактично розчиняються за рН, близьким до 8. Наведено, що кількість зв'язаної міді(II) як і кобальту(II) та нікелю(II) з гуміновими кислотами зростає фактично лінійно зі збільшенням початкової концентрації солі. Збільшення рН суміші від 4,0 до 4,6 приводить до утворення солей цих металів з гуміновими кислотами. Встановлено, що гумінові кислоти та їхні солі взаємодіють з іонами двовалентних перехідних металів у водному розчині зі значенням рН у межах 3–5. Кількість зв'язаних іонів металу збільшується із збільшенням рН середовища від 4,0 до 4,6.

Ключові слова: гумінові кислоти; іони міді, кобальту і нікелю.

L. P. Oliynyk, N. L. Bernatska, V. V. Reutsky, Z. M. Komarenska

STUDY OF THE INTERACTION OF HUMIC ACIDS WITH IONS OF METALS

О Oliynyk L. P., Bernatska N. L., Reutsky V. V., Komarenska Z. M., 2018

The interaction of copper, cobalt and nickel ions with humic acids at various pH values of the medium was investigated. It was proved that the solubility of humic acids depends on the pH of the solution. It is shown that they are practically dissolved at a pH close to 8. The obtained results show that the amount of bound copper (II) as cobalt (II) and nickel (II) with humic acids increases almost linearly with an increase in the initial concentration of copper salt. The growth of the pH of the mixture from 4.0 to 4.6 leads to the formation of metal salts with humic acids. It was established that humic acids and their salts interact with ions of two-valency transition metals in an aqueous solution with a pH value of 3–5. The number of bound metal ions increases with an increase in the pH of the medium from 4.0 to 4.6. An analysis of the interaction of humic acids with trivalent metals is also presented.

Key words: humic acids; ions of copper, ions of cobalt and nickel.

Постановка проблеми та аналіз досліджень і публікацій. Вивченням гумінових речовин займається органічна хімія, хімія ґрунтів, біогеохімія, ґрунтознавство, агрономія, екологія та охорона біосфери, теорія мінерального живлення рослин тощо. Історія відкриття гумінових речовин бере свій початок у XVIII ст. Перші результати досліджень у цій області пов'язані з роботою Ф. Ахарда, який дією розчину луґу на ґрунт на торф отримав темно-бурий розчин. Багато уваги гуміновим кислотам приділив великий шведський хімік Я. Берцеліус [1, 2]. Сьогодні розроблені методи виділення ГК з різних природних об'єктів, визначений їх хімічний склад, усі найважливіші властивості, вивчено вплив на ґрунти, рослини, мікроорганізми, риби, тварини. Виявлено можливості використання ГК у промисловому виробництві і сільському господарстві [3–5].

Практичне значення ГК надзвичайно велике, насамперед у сільському господарстві [6–8], з гуміновими речовинами тісно пов'язана екологічна ситуація у будь-яких регіонах, від них залежить стійкість наземних і водних ландшафтів, ґрунтів.

Основним органічним компонентом ґрунту є гумінові кислоти, вони являють собою полідентатні ліганди, які містять карбоксильні, гідроксо- і аміногрупи. У гумінових кислотах домінуючим є вміст карбоксильних груп, які утворюють зв'язки з катіонами металів, зокрема, з іонами важких металів. Тому важливим з екологічної точки зору є дослідження впливу умов середовища на взаємодію гумінових кислот з іонами металів. Під час дослідження взаємодії іонів двозарядних металів з гуміновими кислотами встановлено, що кількість зв'язаного іону металу залежить від його природи [9]. Кількість зв'язаних іонів кадмію і свинцю збільшується фактично лінійно із ростом їх концентрації у воді, тоді як зв'язування іонів цинку відбувається через максимум. Йони металів з фрагментами гумінових кислот утворюють хелатні сполуки, які містять карбоксильні і аміногрупи [10, 11]. Зі збільшенням початкової концентрації солей міді у воді і рН середовища концентрація іонів міді (II), зв'язаних з гуміновими кислотами, зростає [12]. Дослідження адсорбції іонів міді біовідходами, що містять гумінові кислоти, показали [5, 6], що концентрація іонів міді, зв'язаних з гуміновою кислотою, зменшується, коли рН суміші зростає. Кількість іонів міді, зв'язаної з органічними речовинами, лінійно зростає із збільшенням початкової концентрації іонів міді [13]. Здатність гумінових кислот утворювати зв'язок з вільними іонами металу у дуже розбавлених водних розчинах зменшується у порядку Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} [14]. Це пов'язано із активністю хелатів фенольних і карбоксильних груп гумінових кислот та активністю координуваних іонів металу.

Мета роботи – дослідити взаємодію гумінових кислот і їх натрієвих солей з іонами двовалентних металів.

Експериментальна частина. Дослідження взаємодії гумінових кислот з іонами двозарядних металів за різних значень рН середовища здійснювали методом потенціометричного титрування та спектрофотометрично. Для цього використовували $CuSO_4$, $CoCl_2$, $NiSO_4$ марки х.ч., гумінові кислоти Олайнського заводу хімічних реактивів, ТУ 10П 316-69. Залежно від величини рН розчинність гумінових кислот у воді зростає зі збільшенням рН середовища від 3 до 8, досягаючи максимуму. Зменшення рН, нижче 3, приводить до незначного збільшення розчинення, що, очевидно, зумовлено наявністю аміногруп у її структурі. Крива титрування гумінових кислот розчином луґу показує наявність як вільних кислотних груп, які відтитровуються до рН = 7, так і зв'язаних з аміногрупами гумінових кислот, які відтитровуються до рН 11. За рН = 7 на кривій зворотного титрування амонієвої солі гумінових кислот спостерігається точка перегину. Розрахована кількість вільних кислотних груп становить $1.9 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$, зв'язаних – $1.7 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ гумінових кислот.

Під час дослідження взаємодії гумінових кислот з іонами металів дисперсію гумінових кислот або розчин їх натрієвих солей змішували з розчином солі металу і витримували протягом однієї доби, перемішуючи. Одержану суміш центригували 20 хв при 8000 с^{-1} і відділяли розчин солі металу з гуміновими кислотами. Концентрація гумінових кислот у розчині за рН < 5 після центрифугування не перевищувала похибки експерименту. Концентрацію іонів металу у розчині після відділення осаду солей металів з гуміновими кислотами визначали спектрофотометруванням аміачних комплексів міді(II) і кобальту(II) за довжин хвиль 540 і 490 нм, відповідно. За різницею початкової концентрації іонів металів у суміші і концентрації іонів металів у розчині після відділення осаду визначали концентрацію зв'язаних іонів металів.

Результати та їх обговорення. У водній дисперсії гумінові кислоти мають іоннообмінні властивості. Під час змішування їх дисперсії з розчином $NaCl$ або $CaCl_2$ величина рН дисперсії помітно знижується. Значення рН розчину після відділення осаду гумінових кислот близьке до величини рН дисперсії. Очевидно, це вказує про зв'язок частинок гумінових кислот з іонами

металу. Титрування розчином NaCl або CaCl₂ у воді дисперсії гумінових кислот показує (рис. 1), що точка перегину кривої потенціометричного титрування відповідає максимальному зв'язуванню металу гуміновими кислотами і досягає за відношення маси хлориду металу до маси гумінових кислот в суміші 7.9 і 25 ммоль·г⁻¹ гумінових кислот для іонів натрію і кальцію, відповідно.

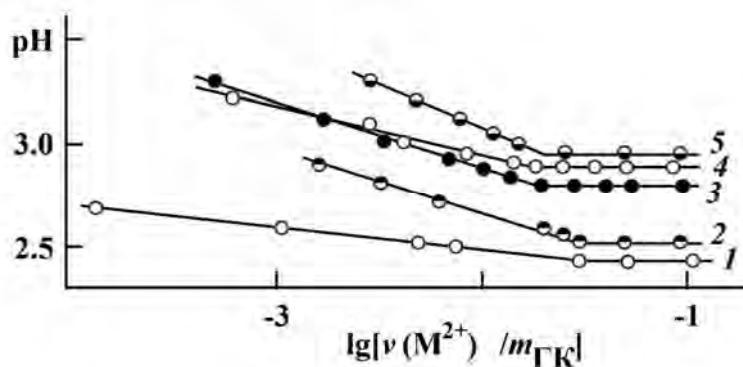
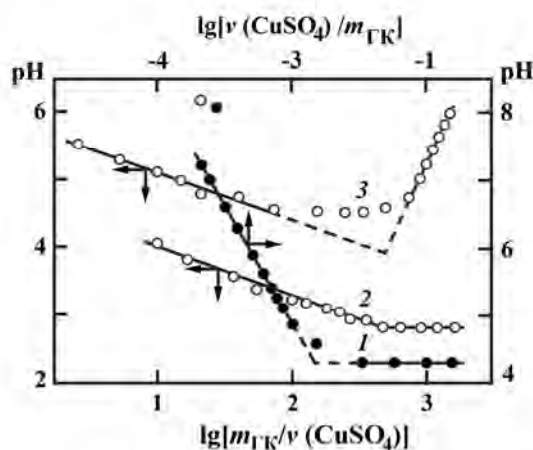


Рис. 1. Криві потенціометричного титрування розчинами CaCl₂ (1,2,5) і NaCl (3,4) $v(M^{2+})/m_{ГК}$ (моль·г⁻¹) дисперсії гумінових кислот. Концентрація хлориду металу – 10 (%). Концентрація дисперсії гумінових кислот (%): 1–10; 2, 3–5; 4, 5–2

За рН суміші, близької до 3, очевидно, утворюються змішані солі кальцію з карбоксильними групами гумінових кислот і хлорид іоном R-COOCaCl. Необхідно зазначити, що не усі кислотні групи гумінових кислот взаємодіють з іонами металів у розчинах солей натрію і кальцію, оскільки загальна кількість кислотних груп, які визначалися титруванням гідроксидом натрію, становить 3.6 ммоль·г⁻¹.

Титрування дисперсією гумінових кислот розчину CuSO₄ з рН 2.8 показує, що мінімальне значення рН фактично дорівнює початковій величині рН дисперсії гумінових кислот (рис. 2, крива 2). Точка перегину кривої потенціометричного титрування відповідає значенню $v(\text{CuSO}_4)/m_{ГК}=1.6$ ммоль·г⁻¹, що вище, ніж для NaCl і CaCl₂. Необхідно зазначити, що точка перегину кривої потенціометричного титрування не залежить від початкового значення рН дисперсії гумінових кислот і розчину їх солей (рис. 2, криві 2, 3), хоча з ростом початкового значення рН гумінових кислот мінімальне значення рН на кривій потенціометричного титрування збільшується. Мінімальна величина рН під час титрування розчину натрієвих солей гумінових кислот із значенням рН 7.9 розчином CuSO₄ близька до величини рН розчину міді(II) досягається за гідролізу солі у воді та змінюється у межах 3,8–4,6, але значення $v(\text{CuSO}_4)/m_{ГК}$ дорівнює раніше наведеному значенню у точці перегину кривої потенціометричного титрування. У точці перегину кривої спостерігається випадання осаду солі міді з гуміновими кислотами.

Рис. 2. Криві потенціометричного титрування розчину натрієвих солей гумінових кислот (рН 7.8) розчином CuSO₄ (1), розчину CuSO₄ дисперсією гумінових кислот (10 %, рН 2.8) (2) і розчином натрієвих солей гумінових кислот (рН 7.6) (3). $v(\text{CuSO}_4)/m_{ГК}$ – відношення кількості молей CuSO₄ до маси (г) гумінових кислот. Концентрація CuSO₄ (%): 1–7.9; 2–1.9; 3–3.95. Концентрація розчину натрієвих солей гумінових кислот (%): 1–1.2, 3–5



Під час дослідження залежності кількості іонів міді(II), зв'язаних з гуміновими кислотами після центрифугування осаду гуматів, від початкової концентрації CuSO_4 у суміші встановлено, що фактично кількість зв'язаної міді(II) зростає лінійно зі збільшенням початкової концентрації солі міді. На рівноважний характер процесу вказує лінійна залежність концентрації зв'язаних іонів міді(II) від їх концентрації у розчині (рис. 3). Збільшення рН суміші від 4,0 до 4,6 призводить до зміщення процесу в бік утворення солей міді з гуміновими кислотами. Про це вказує збільшення тангенса кута нахилу прямої з ростом величини рН суміші (рис. 3, криві 1, 2).

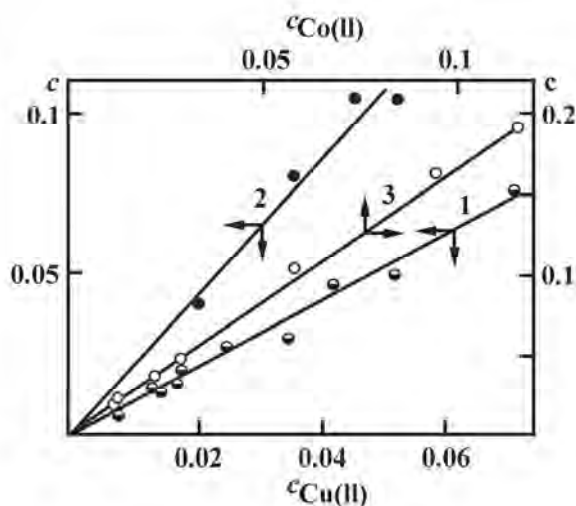


Рис. 3. Вплив зв'язаних гуміновими кислотами іонів міді(II) $c_{\text{Cu(II)}}$ (1,2) і кобальту $c_{\text{Co(II)}}$ (моль·(дм³)⁻¹) в 1 л дисперсії на концентрацію їх іонів у розчині c (моль·(дм³)⁻¹).

Початкова концентрація гумінових кислот α ·(дм³)⁻¹: 1, 3–2,5; 2–1,25.
Величина рН суміші: 1–4,0; 2, 3–4,6

Подібний характер з кривою титрування сульфату міді(II) (рис. 4) мають криві потенціометричного титрування розчинів солей кобальту(II) і нікелю(II) натрієвою сіллю гумінових кислот з початковим значенням рН 7.6. За малої концентрації гумінових кислот значення рН суміші знижується, що, очевидно, зумовлено взаємодією іонів металів з вільними кислотними групами і частковим комплексоутворенням іонів металу з аміногрупами гумінових кислот, які супроводжуються витісненням у водний розчин аніонів кислот і іонів водню. Далі спостерігається стале значення величини рН суміші, причому мінімальне значення рН суміші збільшується у ряді іонів металів, у якому зростає величина рН переходу солей металів в їх гідроксиди у воді: іони міді(II), кобальту(II), нікелю(II). Проте точка перегину кривої потенціометричного титрування близька для усіх кривих, значення $\nu(\text{M}^{2+})/m_{\text{ГК}}$ дорівнює 1,6; 2,0 і 1,4 для іонів міді(II), кобальту(II), нікелю(II), відповідно. Сталу область рН на кривій потенціометричного титрування, очевидно, зумовлено утворенням основних солей металів з гуміновими кислотами. Подальше збільшення концентрації натрієвих солей гумінових кислот у суміші приводить до збільшення рН суміші.

Дослідження залежності кількості зв'язаного іона кобальту(II) від його концентрації у водному розчині при рН 4,6 натрієвими солями гумінових кислот показало, що вона описується прямою (рис. 3, крива 3), як і для іонів міді(II).

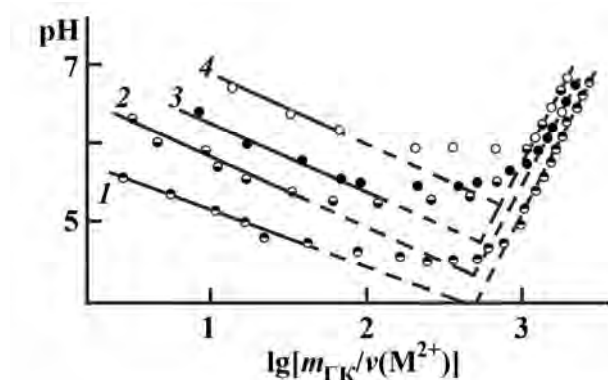


Рис. 4. Криві потенціометричного титрування розчинів CuSO_4 (1), CoCl_2 (2,3) і NiSO_4 (4) розчином натрієвих солей гумінових кислот з початковим рН 7.6 $m_{\text{ГК}}/\nu(\text{M}^{2+})$ (моль·г⁻¹).
Концентрація (%): CuSO_4 – 0,395 (1).
 CoCl_2 – 2,0 (2) і 0,25 (3), NiSO_4 – 0,25 (4),
натрієвих солей гумінових кислот – 5 (1) і 10 (2–4)

Для іонів кобальту(II) тангенс кута нахилу прямої дорівнює 1,67, що нижче, ніж для іонів міді(II). Останнє вказує, що розпад основних солей кобальту з гуміновими кислотами протікає у більшому ступені, ніж солі міді за однакових величин рН середовища. Такий характер залежностей узгоджується зі збільшенням рН переходу солей кобальту(II) і міді(II) в їх гідроксиди у воді та підтверджує раніше сформульовану думку про утворення основних солей металів з гуміновими кислотами.

Аналізуючи результати цих досліджень та результати досліджень, проведених раніше [15], можна стверджувати, що розчинність гумінових кислот залежить від рН розчину. З додаванням розчину гідроксиду натрію до дисперсії гумінових кислот за рН близько 3 розчинність гумінових кислот збільшується і вони фактично розчиняються за рН, близького до 8, досягаючи максимуму. Зменшення рН нижче 3 приводить до незначного збільшення розчинення, що зумовлено наявністю аміногруп в її структурі.

Гумінові кислоти у водній дисперсії мають йонообмінні властивості. Значення рН розчину після відділення осаду гумінових кислот близьке до величини рН дисперсії. Це вказує про зв'язок іонів металу з частинками гумінових кислот.

Дослідження залежності кількості іонів міді(II), зв'язаних з гуміновими кислотами, показало, що кількість зв'язаної міді(II) зростає фактично лінійно зі збільшенням початкової концентрації солі міді, що вказує на рівноважний характер процесу. Збільшення рН суміші від 4,0 до 4,6 призводить до зміщення процесу в бік утворення солей міді з гуміновими кислотами.

Заи рН, близького до 7, і низьких концентрацій солей міді утворюються водорозчинні солі гумінових кислот, осадити які неможливо. За більших концентрацій солей міді(II) і рН, близького до 7, з суміші випадають гідроксид міді(II) і солі гумінових кислот. Надлишок зв'язаних іонів міді(II) порівняно із вмістом кислотних груп у гумінових кислотах вказує про утворення малорозчинних основних солей міді.

Для розчинів солей кобальту(II) і нікелю(II) за малої концентрації гумінових кислот значення рН суміші знижується, що, очевидно, зумовлено взаємодією іонів металів з вільними кислотними групами і частковим комплексоутворенням іонів металу з аміногрупами гумінових кислот, які супроводжуються витісненням у водний розчин аніонів кислот та іонів водню. Далі спостерігається стає значення величини рН суміші, причому мінімальне значення рН суміші збільшується у багатьох іонів металів, у яких зростає величина рН переходу солей металів в їх гідроксиди у воді: іони міді(II), кобальту(II), нікелю(II).

Дослідження залежності кількості зв'язаного натрієвими солями гумінових кислот йона кобальту(II) від його концентрації у водному розчині за рН 4,6 показало, що вона описується прямою, як і для йонів міді(II). Розпад основних солей кобальту з гуміновими кислотами протікає у більшому ступені, ніж солі міді за однакових величин рН середовища. Такий характер залежностей узгоджується зі збільшенням рН переходу солей кобальту(II) і міді(II) у їх гідроксиди у воді та підтверджує раніше сформульовану думку про утворення основних солей металів з гуміновими кислотами.

Додавання розчину солі тривалентного металу до дисперсії гумінових кислот зменшує його розчинність. Гумінова кислота фактично розчинна за рН вище від 10, за присутності солі алюмінію. Це, очевидно, пов'язано з утворенням алюмінату натрію і гумату натрію у цій області рН. За присутності солі заліза розчинність гумінових кислот зростає за рН вище від 7, але частина розчинних гумінових кислот становить не більше 60 % за рН 11. Дослідження взаємодії іонів металів з гуміновою кислотою за рН 3,2 показали, що концентрація іонів металу, зв'язаних з гуміновою кислотою, пропорційна до концентрації іонів металу у розчині. За низької вихідної концентрації іонів заліза у суміші концентрація його у розчині близька до нуля. Початкове значення рН гумінових кислот в діапазоні 3–6,8 фактично не залежить від концентрації іонів заліза, зв'язаного гуміновою кислотою.

Концентрація іонів хрому, зв'язаних з гуміновими кислотами, нижча, ніж іонів заліза. Відмінність між реакцією гумінових кислот з іонами хрому і іонами заліза може бути пов'язана з різницею у ступені гідролізу їх солей.

Висновок. Гумінові кислоти і їх солі зв'язують йони двозарядних перехідних металів у водному розчині кислотністю від 3 до 5 рН. Кількість зв'язаного іона металу збільшується зі збільшенням рН середовища від 4,0 до 4,62.

Дослідження розчинності гумінових кислот під час додавання солей алюмінію, хрому, заліза, з рН 6,8 показало, що за низьких концентрацій солей утворюється дисперсія. Збільшення концентрації солі приводить до збільшення концентрації дисперсії. Відношення концентрації солі металу у суміші до концентрації кислотних груп гумінових кислот близьке до 3.

1. Горова А. І., Орлов Д. С., Щербенко О. В. Гумінові речовини. – К.: Наук. думка, 1995. – 304 с.
2. Гумінові речовини в біосфері / під ред. Д. С. Орлова. – М.: Наука, 1993. – 238 с.
3. Мала гірнича енциклопедія : у 3 т. / за ред. В. С. Білецького. — Д. : Східний видавничий дім, 2004–2013.
4. Саранчук В. І., Ляшів М. О., Ошовський В. В., Білецький В. С. Хімія і фізика горючих копалин. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. – С. 600.
5. Лозановська І. М. та ін. Екологія и охрана биосферы во время химического загрязнения. – М.: Высш. шк., 1998. – 287 с.
6. A. H. M. Veeken, B. V. M. Hamelers, in: J. Drozd, S. S. Gonet, N. Senesi, J. Weber (Eds.), *The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection*.// PTSH. – Wroclaw, (Poland), 1997. – P. 779.
7. A.H.M. Veeken, B.V.H. Hameles, in: J. Drozd, S. S. Gonet, N. Senesi, J. Weber (Eds.), *The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection*, PTSH. – Wroclaw, (Poland), 1997. – P. 817.
8. G. Szabo, J. Guzi, R. A. Bulman, in: J. Drozd, S. S. Gonet, N. Senesi, J. Weber (Eds.), *The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection*, PTSH. – Wroclaw, (Poland), 1997. – P. 9.
9. G. Ricca, C. Pastorelli, F. Severini, in: J. Drozd, S.S. Gonet, N. Senesi, J. Weber (Eds.), *The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection*, PTSH. – Wroclaw, (Poland), 1997. – P. 175.
10. E Tipping – *The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides*. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1981. – Vol. 45. – N 1. – P. 191–199
11. H Xu, J Ephraim, A Ledin, B Allard -*Effects of fulvic acid on the adsorption of Cd (II) on alumina* // *Science of the total environment*. – 1989. – V. 81/82. – N3. – P. 653–660.
12. Bibak A. *Cobalt, copper, and manganese adsorption by aluminium and iron oxides and humic acid* // *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* – 1994. – Vol. 25. – 3229 p.
13. Y Cao, M Conklin, E Betterton -*Competitive complexation of trace metals with dissolved humic acid* // *Environmental health perspectives*. – 1995. – Vol. 103, N 1 – P. 29–32.
14. MF Benedetti, CJ Milne, DG Kinniburgh. *Metal ion binding to humic substances: application of the non-ideal competitive adsorption model* // *Environmental*. – 1995. – Vol. 29, N 2. – P. 446–457.
15. Олійник Л. П. Дослідження взаємодії гумінових кислот з іонами феруму, алюмінію, хрому // *Вісник Національного університету “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”*. – 2017. – № 868. – С. 45–51.