

**И.А. Кузнецова¹, К.Г. Боголицын^{1,2}, Н.С. Ларионов^{1,2}, Т.А. Бойцова¹,
И.А. Паламарчук¹, А.С. Аксенов¹**

¹ Институт экологических проблем Севера УрО РАН

² Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова

Кузнецова Ирина Андреевна родилась в 1987 г., окончила в 2009 г. Архангельский государственный технический университет, аспирант, младший научный сотрудник лаборатории химии растительных биополимеров ИЭПС УрО РАН. Имеет 5 печатных работ в области экологической химии.
E-mail: kia.iepn@gmail.com



Ларионов Николай Сергеевич родился в 1983 г., окончил в 2005 г. Архангельский государственный технический университет, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории химии растительных биополимеров ИЭПС УрО РАН, преподаватель кафедры теоретической и прикладной химии Северного (Арктического) федерального университета. Имеет более 20 печатных работ в области экологической химии.
E-mail: nikolay.larionov@gmail.com



ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ПО ОТНОШЕНИЮ К Cd(II) И Pb(II)*

Определен элементно-функциональный состав гуминовых кислот, изучена их сорбционная способность по отношению к ионам свинца и кадмия; проанализирована связь функционального состава гуминовых кислот с их сорбционной способностью.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, элементный состав, функциональный состав, молекулярная масса, сорбция, тяжелые металлы.

Одна из фундаментальных проблем химии растворов природных многоатомных молекул – установление взаимосвязи между их структурой и физико-химическими свойствами. Поэтому актуальной задачей является изучение макролигандных свойств гумусовых кислот, благодаря которым они играют важную роль в процессах самоочищения водных и почвенных экосистем, связывая как тяжелые металлы, так и органические экотоксиканты [7]. Гумусовые кислоты относятся к наиболее обширному и реакционноспособному классу природных соединений, входящих в состав органического вещества почв, природных вод и твердых горючих ископаемых. В химическом отношении гумусовые кислоты представляют собой смесь гуминовых (ГК) и фульвовых (ФК) кислот, отличающихся между собой элементным составом, растворимостью и диапазоном молекулярных масс. В процессах комплексообразования проявляется противоположная геохимическая роль фракций гумусовых кислот. ФК относятся к растворимой составляющей, поэтому миграционная способность металлов в форме фульватных комплексов возрастает. В отличие от ФК гуминовые кислоты растворимы только в щелочных растворах. В природных системах такие условия не встречаются, и ГК ведут себя как комплексообразующие сорбенты, удерживая и концентрируя элементы в почвах, взвесах вод, донных отложениях.

Свойства и состав гумусовых кислот зависят от химического состава растений-торфообразователей, прежде всего от содержания в них лигнина, поскольку он является главным источником ароматических фрагментов торфяных ГК. Чем больше лигнина содержится в растениях-торфообразователях, тем больше ароматических фрагментов в

* Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (ГК № 16.740.11.0159), программы Президиума РАН (№ 12-П-5-1021), программы межрегиональных и межведомственных фундаментальных исследований УрО РАН (№ 12-С-5-1017).

© Кузнецова И.А., Боголицын К.Г., Ларионов Н.С., Бойцова Т.А., Паламарчук И.А., Аксенов А.С.

составе гумусовых кислот торфа [1]. Соответственно гумусовые кислоты разных видов торфа будут различаться структурой и физико-химическими свойствами.

Цель работы – изучение сорбционной способности гуминовых кислот по отношению ионам свинца и кадмия.

Для исследований взят образец ГК, выделенный из верхового торфа Архангельской области в соответствии с методикой [6]. Функциональный анализ ГК проведен с использованием общепринятых методик [2, 3], элементный – на установке Elementar Vario Micro CUBE в лаборатории химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Для сравнения молекулярно-массовых характеристик выделенных препаратов использовали коммерческий образец ГК фирмы «Aldrich» (ГК-AL), полученный из леонардита.

Исследование сорбции ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} (особо опасные тяжелые металлы, относящиеся к *d*- и *p*-элементам соответственно и имеющие разную сорбцию в различных областях pH) из водных растворов их солей проводили в статических условиях при соотношении сорбент – модельный раствор 1 : 200 и pH 3,0. Диапазон концентраций ионов Cd^{2+} составлял 11 ... 1000 мг/л, а ионов Pb^{2+} – 9 ... 910 мг/л. Равновесную концентрацию ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} в растворах определяли атомно-абсорбционным методом на спектрометре novAA 315 (Analytik Jena AG).

Для изучения поведения макромолекул гумусовых кислот навеску ГК растворяли в небольшом количестве 0,1 н NaOH. Полученный раствор гумата натрия (ГNa) доводили дистиллированной водой до pH 7.

Химические свойства ГК определяются составом и содержанием функциональных групп, (карбоксильных, фенольных и алифатических гидроксильных, карбонильных и др.). Наибольшее значение имеют способные ионизироваться карбоксильные и фенольные функциональные группы. Атомные соотношения Н/С и О/С позволяют оценить структуру полимера, содержание ненасыщенных фрагментов и кислородсодержащих функциональных групп. Так, при соотношении Н/С < 1,0 в структуре ГК преобладают ароматические фрагменты. Чем меньше это соотношение, тем больше вклад гидрофобного ароматического каркаса в структуру ГК и тем более гидрофобным является препарат. Если это соотношение находится в диапазоне 1,0...1,4, то структура ГК имеет преимущественно алифатический характер [5].

В соответствии с вышесказанным и данными табл. 1 атомное соотношение Н/С для ГК составляет 1,09, т. е. в структуре исследуемых образцов ГК присутствуют как ароматические, так и алифатические фрагменты линейного строения.

Для объяснения и прогнозирования химического поведения ГК и их реакционной способности по отношению к полярным и ионным соединениям необходимо получить информацию о количественном содержании основных функциональных групп. Данные табл. 1 показывают, что ГК характеризуются высоким содержанием функциональных групп.

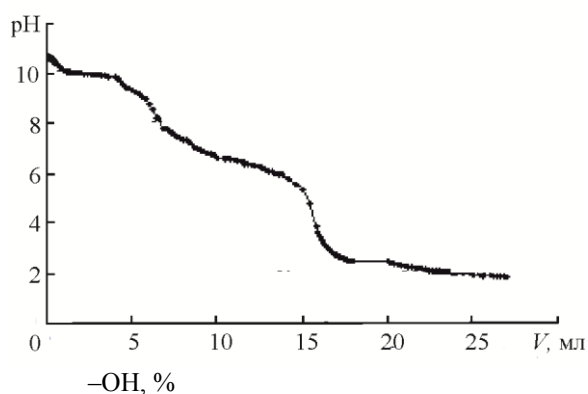
Потенциометрические измерения проводили на pH-метре 211 производства фирмы «Hanna instruments» с комбинированным стеклянным электродом HI 1131В в качестве измерительного.

На рисунке приведен график обратного потенциометрического титрования раствора гумата натрия.

Наличие двух точек эквивалентности в слабокислой и слабощелочной среде на кривой потенциометрического титрования свидетельствует о присутствии в макромолекуле ГNa различных по природе и силе функциональных групп (–COOH и –OH). Основные области диссоциации карбоксильных и фенольных гидроксильных групп характеризуются значениями рК 4,4 и 9,2 (см. рисунок), что соответствует литературным данным.

Таблица 1

Характеристика ГК	
Показатель	Значение показателя
Среднемассовая ММ, а. е. м.	36 700
Элементный состав ГК, %:	
N	2,3±0,2
C	51,5±3,9
H	4,7±0,2
S	2,1±0,1
O	39,4±0,2
Атомное соотношение:	
H/C	1,09
O/C	0,57
Содержание функциональных групп, %	
–COOH + –ОН, %	13,17±1,10
–COOH, %	4,81±0,40



8,36±0,83

Потенциометрическое
титрование гумата натрия
раствором
HCl (концентрация 0,1 н)

Известно, что взаимодействие тяжелых металлов с гумусовыми кислотами происходит преимущественно по механизму образования комплексных соединений с координационной связью «гумусовая кислота – металл» [4]. Координация осуществляется через атом кислорода донорных групп (метоксильных, карбоксильных, фенольных) гумусовых кислот. Возможен обмен и за счет ионов водорода кислородсодержащих функциональных групп. Кислотные и полиэлектролитные свойства определяют реакционную способность гумусовых кислот, которые играют важную роль в процессах миграции тяжелых металлов, радионуклидов и органических экотоксикантов, контролируя их геохимические потоки в окружающей среде.

Предельную сорбционную способность ГК по отношению к ионам Cd^{2+} и Pb^{2+} рассчитывали с помощью уравнений изотерм Фрейндлиха, Ленгмюра (теория мономолекулярной адсорбции) и математического аппарата теории БЭТ (Брунауэра, Эммета и Теллера), описывающей полимолекулярную адсорбцию. Использование для обработки экспериментальных данных разных уравнений обусловлено неоднородностью сорбционных центров и характером изотерм сорбции гумусовых кислот.

Основные области диссоциации карбоксильных и фенольных гидроксильных групп характеризуются следующими значениями рК: 3,5...4,0 и 8,5...9,0 соответственно [8].

Следовательно, изотерма сорбции вряд ли может быть однородной во всем диапазоне насыщения гумусовых кислот ионами металла. При этом в реальных условиях возможно наложение зависимостей, характеризующих сорбцию ионов металлов с участием функциональных групп разных типов. Предельная сорбция (G_{∞} , β и Am) и коэффициенты (k и n) уравнений изотерм сорбции представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 1 и 2, для исследованных образцов наблюдается хорошее соответствие результатов определения карбоксильных групп и сорбционных характеристик гумусовых кислот, рассчитанных по уравнению Ленгмюра ($R^2 = 0,4634$ – умеренная корреляция) и согласно теории БЭТ ($R^2 = 0,9972$ – значимая корреляция).

Таблица 2

Параметры сорбции катионов Cd^{2+} и Pb^{2+} гуминовых кислот в статических условиях при температуре 296 К

Ион металла	Уравнение Ленгмюра		Уравнение Фрейндлиха		Уравнение теории БЭТ	
	G_{∞} , г/г	k	β , мг/г	n	Am , мг/г	k
Pb^{2+}	89,286	0,034	4,988	0,435	54,35	31,6
Cd^{2+}	20,576	0,407	3,592	0,422	23,36	21,4

Таким образом, количественные характеристики процесса сорбции ионов тяжелых металлов гумусовыми кислотами позволяют характеризовать их как высокоактивные природные сорбенты и применять в качестве сорбентов приоритетных неорганических поллютантов – тяжелых металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гостищева М.В., Федько И.В., Щеголихина А.И. Оценка молекулярных параметров гуминовых кислот торфов, полученных разными способами // Новые достижения в создании лекарственных средств: материалы Всерос. науч.-практ. конф. Томск, 2006. С. 71 – 74.
2. Закус Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига: Зинатне, 1987. 230 с.
3. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. 224 с.
4. Куликова Н.А. Защитное действие гуминовых веществ по отношению к растениям в водных и почвенных средах в условиях абиотических стрессов: автореф. дисс. ... докт. биол. наук. М., 2008. 32 с.
5. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв. М.: МГУ, 1974. 177 с.
6. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И. Химия почв. М.: Высш. шк., 2005. 558 с.
7. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: автореф. дисс.... докт. хим. наук. М., 2000. 50 с.
8. Стокс Р., Робинсон Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 647 с.

Поступила 20.10.11

I.A. Kuznetsova¹, K.G. Bogolitsyn^{1,2}, N.S. Larionov^{1,2}, T.A. Boytsova¹, I.A. Palamarchuk¹, A.S. Aksenov¹

¹Institute of Ecological Problems of the North, Ural Division, Russian Academy of Sciences

²Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov

Research in Sorption Properties of Humic Acid with Cd (II) and Pb (II)

Defined element-functional composition of humic acids studied by sorption capacity of humic acids in relation to ions of lead and cadmium; analyzed the functional relationship of the humic acids and their sorption capacity.

Keywords: humic acid, elemental composition, functional composition, molecular weight, sorption, and heavy metals.