

УДК 631.417.2:54.04

ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА СВЯЗЫВАНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ГУМИНОВЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ И ГИМАТОМЕЛАНОВЫМИ КИСЛОТАМИ ТОРФОВ

Е.Д. Дмитриева, К.В. Сюдюкова, М.М. Леонтьева, Н.Н. Глебов

Тульский государственный университет, г. Тула, 300012, Россия

Аннотация

Методом потенциометрического титрования определены значения констант диссоциации кислых групп (–COOH и –OH) гуминовых веществ и гиматомелановых кислот. Показано, что гиматомелановые кислоты обогащены фенольными группами по сравнению с исходными гуминовыми веществами. Растворимость гуминовых веществ и гиматомелановых кислот при различных значениях pH не зависит от их происхождения. В отсутствие ионов металлов максимальное содержание гуминовых веществ в растворе при pH 4–5. Понижение pH резко снижает растворимость гуминовых веществ, полное осаждение макромолекул гуминовых веществ, происходит при $\text{pH } 3 \pm 1$. В присутствии ионов металлов содержание гуминовых веществ и гиматомелановых кислот в растворе уменьшается за счет образования комплексов гуминовое вещество – ионы металла. Максимальное связывание катионов металлов с гуминовыми веществами черноольхового низинного торфа наблюдается при pH 4–7, сфагнового переходного торфа – 3.5–4. Связывание гуминовых веществ с ионами свинца происходит в фазе осадка из-за выпадения в осадок нерастворимых гуматов свинца, а с ионами цинка преимущественно в фазе раствора с образованием растворимых гуматов. Дополнительное депротонирование фенольных групп, входящих в состав гиматомелановых кислот, с ростом pH увеличивает их связывающую способность в фазе раствора по отношению к ионам цинка.

Ключевые слова: гуминовые вещества, гиматомелановые кислоты, тяжелые металлы, сорбция, связывающая способность, влияние pH

Введение

Гуминовые вещества (ГВ) обладают различными функциями в биосфере: накапливают химические элементы, необходимые живым организмам, формируют геохимические потоки минеральных и органических веществ, преимущественно в водных средах, за счет образования устойчивых комплексов с катионами металлов, образуют почвенную структуру и определяют водно-физические свойства почв, связывают в труднодиссоциирующие соединения токсичные элементы. ГВ широко распространены в естественных объектах: в почвах, торфах, углях, сланцах, в морских и озерных отложениях [1, с. 56–63], поэтому по экологической важности они занимают центральное место в составе их органического вещества. Благодаря данным свойствам ГВ выполняют ряд важнейших функций: аккумулятивную, транспортную, протекторную, а также играют ключевую роль в процессах миграции тяжелых металлов, обеспечивая контроль их

геохимическим потокам в природной среде. Моделирование биогеохимических циклов тяжелых металлов, соответствующих реальным процессам, происходящим в окружающей среде, невозможно без учета взаимодействия с ГВ, которые представляют собой высокомолекулярные природные полимеры и отличающиеся своей полидисперсностью. Набор фракций с разной молекулярной массой, различающихся по своей комплексообразующей способности, и вносит различный вклад в комплексообразование нефракционированного препарата в целом [2]. Одной из таких фракций являются гиматомелановые кислоты (ГМК), выделяемые из свежесажженных гуминовых веществ этанолом. Они содержат метоксильные, карбонильные и гидроксильные группы; для них характерно высокое содержание углерода (более 60%) [3]. Отличительными особенностями ГМК считаются высокие значения атомного отношения водорода к углероду (H/C) – более единицы, высокая отрицательная степень окисленности, низкие коэффициенты экстинкции, высокая интенсивность поглощения в интервале 1700–1720 см^{-1} [3]. ГМК проявляют значительную биологическую активность по отношению к микроорганизмам [4], но их связывающая способность с ионами тяжелых металлов недостаточно освещена в литературе.

Молекулы ГВ являются полифункциональными полиэлектролитами: содержат карбоксильные, гидроксильные, карбонильные, азот и серосодержащие группы, то есть относятся к многоосновным кислотам, что в сочетании с наличием ароматических фрагментов определяет их высокую реакционную способность по отношению к ионам металлов [5]. Поэтому изучение связывающей способности гуминовых веществ с катионами металлов невозможно без количественной и качественной характеристики кислотно-основных свойств ГВ, а также их отдельных фракций (ГМК). Функциональные группы, входящие в состав ГВ, неравноценны по силе связывания с ионами металлов, поэтому в литературе используют термины «центры связывания» или «участки связывания» [6]. Кроме того, на реакционную способность функциональных групп с катионами металлов, связанных с бензольным кольцом, оказывает наличие расположенных в пара-положении электроотрицательных заместителей, оттягивающих на себя электронную плотность и повышающих кислотные свойства этих групп [6].

На связывание гуминовых веществ с ионами металлов большое влияние оказывает и рН среды [7–9], так как ГВ легко подвергаются конформационным изменениям, что может привести к инактивации части функциональных групп внутри макромолекулы за счет окружения их гидрофобными структурами и к образованию внутримолекулярных водородных связей [7].

Поэтому изучение влияния рН среды на связывание гуминовых веществ с катионами металлов, а также создание экологически чистых и безопасных сорбентов с известными свойствами, обладающих высокими константами связывания по отношению к ионам тяжелых металлов и достаточной сорбционной емкостью, на основе ГВ и ГМК является весьма актуальной.

Цель настоящей работы – определить связывающую способность гуминовых препаратов торфов различного генезиса и степени разложения по отношению к тяжелым металлам (на примере ионов Pb(II), Zn(II)) в широком диапазоне концентраций и рН.

1. Материалы и методы

Объектами исследования являлись гуминовые вещества черноольхового низинного (ЧНТ), сфагнового переходного (СПТ), сфагнового верхового (СВТ) и тростникового (ТТ) торфов [5, 10, 11].

ГВ выделяли щелочной экстракцией 0.1 М NaOH, смесь кипятили в течение 2 ч при постоянном перемешивании и оставляли на 24 ч. Отстоявшуюся смесь фильтровали на складчатом фильтре. К фильтрату добавляли 10%-ный раствор HCl до pH 2. Полученный раствор фильтровали. Осадок ГВ сушили на воздухе и очищали с помощью диализа. Диализ проводили в мембранных мешках с размером пор 12–14 кДа [5, 6].

ГМК извлекали горячей этанольной экстракцией из исходных гуминовых веществ в соотношении 1 г навески на 200 см³ спирта. Раствор кипятили в течение 3–4 ч. Полученный экстракт фильтровали, фильтрат подвергали перегонке. Остаток фильтрата сушили 24 ч при комнатной температуре для получения твёрдых ГМК [4, 14].

Рабочие растворы ГВ и ГМК готовили растворением точных навесок препаратов в 0.1 М NaOH с последующим разбавлением раствора фоновым электролитом (0.1 М NaNO₃).

Кислотно-основные свойства КГ – значения констант диссоциации (pK₁ и pK₂) основных кислых групп, ответственных за связывание с ионами металлов, и их количество – определяли методом потенциометрического титрования на потенциометре Анион-4100 [7, 13].

ГВ (50 ± 2 мг) растворяли в 20 мл 0.05 н. NaOH (pH около 12), продували через раствор азот в течение 10 мин и оставляли на 12 ч в закрытом пластиковом стаканчике для полного растворения ГВ, за 1–1.5 ч до титрования раствор ГВ, а также растворы-титранты в закрытых стаканчиках помещали в термостат (t = 25 °C). Непосредственно перед титрованием раствор ГВ переливали в стеклянный стаканчик объемом 50 мл и регулировали значение pH 1 н. NaNO₃ или 0.5 н. HNO₃ до величины 11.50. Объем раствора доводили до 25 мл дистиллированной водой. Сначала проводили обратное ацидометрическое титрование (от pH 11.5 до 2.5, титрант 0.1 н. HCl, затем сразу прямое алкалиметрическое (от pH 2.5 до 11.5, титрант 0.1 н. NaOH). Показания прибора снимали после того, как значение pH оставалось неизменным в течение 1 мин. При ацидометрическом титровании в области pH от 8.5–9.0 до 6.0 на установление равновесия после добавления каждой новой порции титранта требовалось от 10 до 40 мин. Таким образом, обратное и прямое потенциометрическое титрование каждого препарата занимало около 7 ч [13, 14].

По полученным зависимостям pH – объем титранта строили интегральные и дифференциальные кривые титрования. Обработка дифференциальных кривых титрования проводилась методом линейной фильтрации по четырем точкам. По функции Грана учитывали объем щелочи и кислоты, пошедших на титрование их избытков (1 – ацидометрическое титрование, 2 – алкалиметрическое титрование):

$$(V_0 + V) \cdot [\text{OH}^-] = C_{\text{HCl}} \cdot (V_b - V), \quad (1)$$

$$(V_0 + V) \cdot [H^+] = C_{NaOH} \cdot (V_a - V), \quad (2)$$

где $[OH^-] = 10^{pH-14}$, $[H^+] = 10^{pH}$, V_0 – исходный объем титруемого раствора, V_b – объем титранта, необходимый для нейтрализации сильного основания (NaOH в титруемом растворе), V_a – объем титранта, необходимый для нейтрализации сильной кислоты (избытка HCl в титруемом растворе), C_{HCl} и C_{NaOH} – концентрация титранта (HCl или NaOH соответственно).

Для расчета значений констант диссоциации (pK_1 и pK_2) основных кислотных групп использовали модифицированное уравнение Гендерсона – Хассельбаха [15].

$$pK = pH - \lg\left(\frac{\alpha}{1 - \alpha}\right),$$

где α – степень ионизации функциональных групп, pH – величина, соответствующая $\alpha = 0.5$.

Содержание функциональных групп в составе гуминовых препаратов рассчитывали по разности объемов титранта, определяемых по максимумам на дифференциальных кривых титрования [16].

Сорбцию ионов металлов на ГВ изучали на системах гуминовое вещество – ионы металла, приготовленных в различных сочетаниях, в области pH 3–9. Исследование проводили в режиме зависимости сорбции от pH при постоянных начальных концентрациях металла. Значение pH регулировали 0.1 М HNO_3 . Концентрацию металла определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии [5], гуминовых веществ в растворе после наступления равновесия – фотометрически. Во всех точках измеряли равновесные значения pH на потенциометре Анион-4100. Все эксперименты проводили в шести повторностях.

2. Результаты и их обсуждение

Взаимодействие гуминовых веществ с ионами металлов обусловлено наличием в их составе основных функциональных групп: карбоксильных и фенольных. Функциональные группы, отвечающие за кислотно-основные свойства ГВ, распределены по всей длине молекул ГВ и могут быть связаны как с ароматическими соединениями, так и с алифатическими фрагментами. Наиболее значимыми из функциональных групп являются кислородсодержащие группы. Однако существуют определенные трудности в их определении, что отмечает и ряд авторов [1, 3, 7, 8].

Ион водорода в карбоксильных группах замещается основаниями при нейтральной реакции, тогда как ион водорода фенольных гидроксильных групп – лишь при щелочной реакции. Функциональные группы даже одной химической природы неравноценны по силе связывания протонов и ионов металлов, что обусловлено стерическими, электростатическими и другими эффектами [13]. Способность водорода карбоксильных и фенольных гидроксильных групп замещаться на катионы металлов определяет емкость катионного обмена, характерную для ГВ. Следовательно, невозможно однозначно ответить на вопрос, какие именно группы диссоциируют при данном значении pH или вступают в реакции с ионами металлов.

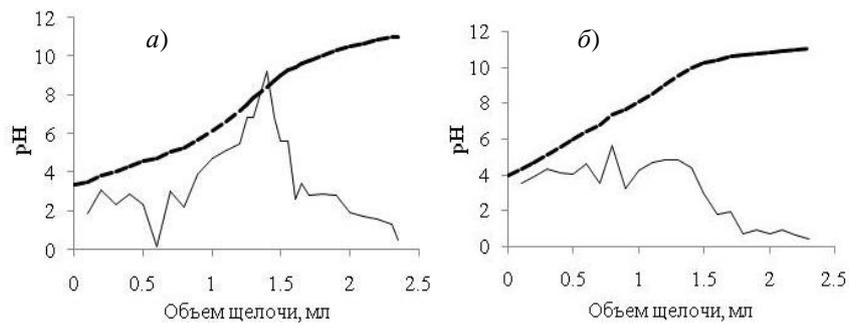


Рис. 1. Кривые алкаиметрического титрования: а) гуминовые вещества черноольхового низинного торфа; б) гиматомелановые кислоты черноольхового низинного торфа

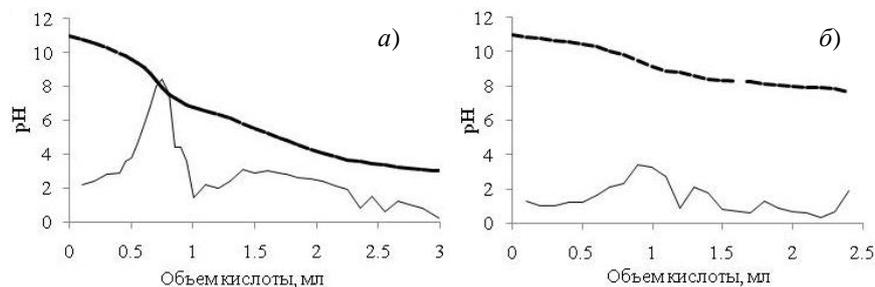


Рис. 2. Кривые ацидиметрического титрования: а) гуминовые вещества черноольхового низинного торфа; б) гиматомелановые кислоты

Потенциометрическое титрование гуминовых веществ. Концентрация ГВ подобрана экспериментально, так как при такой концентрации хорошо выражены перегибы на кривой титрования, разбавление пробы во второй точке эквивалентности не превышает 13%. В условиях эксперимента титрование необратимо – кривые прямого и обратного титрования не совпадают друг с другом. Полученные кривые титрования близки для всех изученных препаратов. На рис. 1–2 представлены типичные кривые титрования ГВ черноольхового низинного торфа и выделенных из них ГМК. На кривых алкаиметрического титрования скачок в области pH 8–9 для ГВ и 6–7 для ГМК хорошо выражен и соответствует концу титрования карбоксильных групп [17]. На кривых ацидиметрического титрования гуматов для ГВ наблюдается один ярко выраженный скачок, для ГМК нет четких перегибов.

Из-за отсутствия четко выраженных перегибов на кривых ГВ аппроксимация полученных данных затруднена и требуется дополнительная обработка. В связи с этим полученные кривые титрования аппроксимировали, используя функцию Грана и уравнение Гендерсона – Хассельбаха [7, 14].

Константы диссоциации основных кислых групп определяли графически, построив зависимость pH от $\lg(\alpha-1)/\alpha$ (рис. 3). Точка пересечения прямой с осью pH соответствует pK. Отклонение от прямолинейности вызвано наличием в составе ГВ различных функциональных групп.

Результаты расчета содержания протонодонорных и протонакцепторных групп ГВ и ГМК и их силовых показателей приведены в табл. 1.

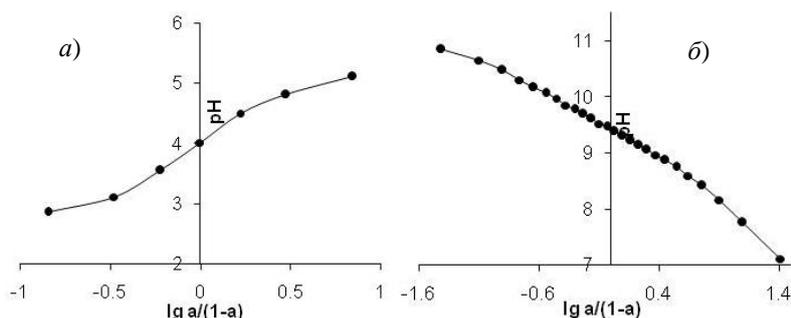


Рис. 3. Графики Гендерсона – Хассельбаха для ГМК: а) алкалометрическое титрование; б) ацидиметрическое титрование

Табл. 1

Содержание основных кислых групп в составе гуминовых веществ и их силовые показатели

Система	pK_1	pK_2	Кол-во –COOH-групп, ммоль/г	Кол-во –ОН-групп, ммоль/г
Исходные ГВ ЧНТ	6.2 ± 0.2	7.5 ± 0.1	2.5 ± 0.2	8.2 ± 0.3
Исходные ГВ СПТ	6.4 ± 0.2	7.9 ± 0.1	2.0 ± 0.1	7.4 ± 0.2
Исходные ГВ СВТ	4.4 ± 0.2	9.7 ± 0.1	4.7 ± 0.2	6.5 ± 0.2
Исходные ГВ ТТ	3.62 ± 0.02	9.52 ± 0.01	3.9 ± 0.1	5.2 ± 0.3
ГМК ЧНТ	4.0 ± 0.2	9.42 ± 0.09	4.4 ± 0.1	13.7 ± 0.1
ГМК СПТ	4.6 ± 0.3	9.68 ± 0.08	2.2 ± 0.1	11.2 ± 0.1

Величины констант диссоциации находятся в следующих пределах: pK_1 4.01–6.40; pK_2 7.51–9.73. По аналогии с белками считают, что при $pH < 7$ преимущественно диссоциируют карбоксильные группы различной степени кислотности, $pH > 9$ – фенольные, а в промежуточной области pH 7–8 частично титруются те и другие, а также азотсодержащие группы [14]. Поэтому можно предположить, что константа диссоциации pK_1 (область pH 3.5–7.0) относится к титрованию карбоксильных групп; pK_2 (pH 7.0–9.8) – фенольных групп. Общее количество основных функциональных групп, которые находили как разность в объемах титранта, умноженная на его нормальность, соизмеримо для всех ГВ и составляет 2.01–4.72 ммоль/г по результатам ацидиметрического титрования гуматов и 5.24–8.23 ммоль/г при алкалометрическом титровании.

Обращает на себя внимание обогащенность фенольными группами гиматомелановых кислот по сравнению с нативными препаратами гуминовых веществ торфов. Данный факт можно объяснить полидисперсностью и конформационными изменениями молекул полиэлектролита, к которым относятся и ГВ, при изменении pH и доступностью функциональных групп при титровании. При высоких значениях pH молекулы ГВ имеют форму «вытянутого стержня» из-за сил электростатического отталкивания между ионизированными группами. В кислой среде молекулы ГВ – это глобулы [10], стабилизированные внутримолекулярными водородными связями, поэтому часть фенольных групп блокирована во внутреннем объеме исходных ГВ и неактивна.

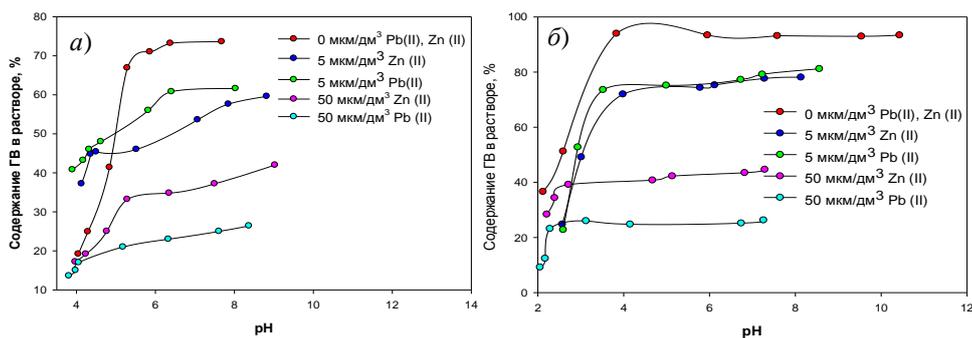


Рис. 4. Доля гуминовых веществ в растворе в отсутствие и присутствии ионов металлов: а) гуминовые вещества черноольхового низинного торфа; б) гуминовые вещества сфагнового переходного торфа

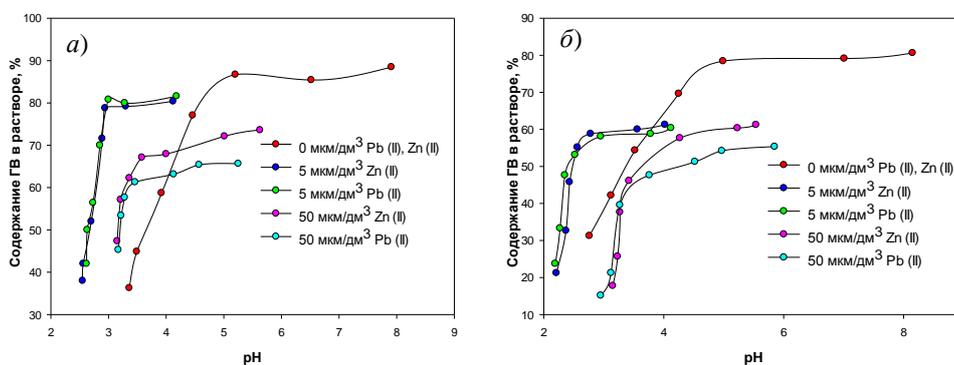


Рис. 5. Доля гиматомелановых кислот в растворе в отсутствие и присутствии ионов металлов: а) гуминовые вещества черноольхового низинного торфа; б) гуминовые вещества сфагнового переходного торфа

Гиматомелановые кислоты монодисперсны [3], имеют «вытянутую» форму, поэтому pH среды не оказывает существенного влияния на конформацию молекулы. Фенольные группы ГМК не заблокированы внутри молекулярного объема и практически полностью титруются при обратном титровании.

Таким образом, на устойчивость комплексов ГВ с ионами металлов будут оказывать существенное влияние pH-зависимые конформационные изменения ГВ. Снижение комплексообразующей способности ГВ по отношению к ионам металлов в кислой среде связано с низкой степенью ионизации функциональных групп, а также происходит за счет блокирования групп, обладающих сильной связывающей способностью, внутри объема молекулы.

Влияния pH на процесс сорбции ионов тяжелых металлов гуминовыми веществами и гиматомелановыми кислотами. Прежде всего была установлена зависимость между долей ГВ в растворе и pH при начальной концентрации ГВ 250 мг/л в отсутствие и в присутствии ионов Pb(II), Zn(II) (рис. 4, 5) в широком интервале pH и концентрации металла.

Из рис. 4, 5 видно, что в отсутствие ионов металлов в растворе, при понижении pH до 5 для ГМК и до 4 для ГВ происходит плавное уменьшение их растворимости. Дальнейшее понижение pH резко снижает растворимость ГВ. При pH меньше 3 в растворе остается лишь небольшое количество ГВ. Повышение

концентраций ионов водорода вызывает протонирование карбоксильных групп ГВ, приводящее к осаждению макромолекул ГВ при $\text{pH } 3 \pm 1$. Изменение pH раствора от 11 ± 1 до 2 ± 1 приводит к постепенным пространственным и конформационным переходам ГВ «вытянутый стержень – клубок – глобула» [10].

Далее изучали растворимость ГВ в присутствии ионов тяжелых металлов в зависимости от их концентрации в растворе, при этом учитывали, что в анализируемом диапазоне pH ионы свинца и цинка могут существовать в различных формах: при $\text{pH} < 6$ основная часть ионов свинца и цинка находится в растворе в виде гидратированных ионов; $\text{pH } 6.5\text{--}8$ в равных долях сосуществуют гидратированные ионы свинца и цинка и гидроксокатионы [18 с. 46; 19], которые также способны связываться с анионной частью молекулы ГВ, образуя устойчивые соединения [3].

Растворимость ГВ в присутствии ионов Pb(II) и Zn(II) уменьшается и зависит от начальной концентрации ионов металлов в растворе. Минимальная растворимость анализируемых образцов наблюдается при максимальной концентрации ионов металла. Уменьшение содержания гуминовых веществ и гиматомелановых кислот в растворе при добавлении в систему ионов металла связано с образованием комплексов гуминовое вещество – ионы металла, одновременно происходит сдвиг сорбционного процесса в кислую область, что доказывает ионный механизм взаимодействия.

Эксперимент показал, что максимальное связывание Pb(II) и Zn(II) в растворе с ГВ (ЧНТ) наступает при $\text{pH } 4\text{--}7$, для ГВ (СПТ) – при $\text{pH } 3.5\text{--}4$. При $\text{pH } 3.5\text{--}4$ происходит депротонирование карбоксильных групп, которые связывают ионы металлов, кроме того, в этой области начинает возрастать растворимость ГВ, следовательно, увеличивается концентрация потенциальных лигандов в растворе. Затем при $\text{pH } 5\text{--}7.5$ происходит постепенное депротонирование оставшихся функциональных групп (фенольных), что ведет к возрастанию комплексообразующей способности гуматов. Дальнейшее снижение концентрации металл-гуминовых комплексов обусловлено возрастанием гидролиза ионов металлов и выпадением в осадок продуктов гидролиза.

Внутрикомплексные соединения гуминовых веществ и катионов металлов в зависимости от pH среды приобретают большую подвижность [3]. В их образовании участвует ионная или координационная связь [3, 20, 21]. В этом случае гидратная оболочка иона металла частично или полностью разрушается, и функциональные группы лиганда входят в координационные позиции металла, замещая молекулы воды (рис. б). Вследствие большого набора донорных групп гуминовые вещества представляют собой моно-, би- или полидентатные лиганды, реакция протекает по типу лигандного обмена.

Для выявления стадий процесса сорбции ионов металлов на ГВ в различном диапазоне pH изучено удельное связывание ионов Pb(II) и Zn(II) в фазе раствора и в фазе осадка при начальной концентрации ионов металла 50 мкм/дм^3 . Удельное связывание металла с соответствующей фазой рассчитывали как отношение количества металла, поглощенного ГВ в этой фазе (в растворе или осадке), к массе ГВ в растворе или осадке соответственно.

В системе, содержащей ионы свинца, связывание ГВ с ионами Pb(II) происходит в осадке, раствор обеднен катионами свинца, что связано с выпадением

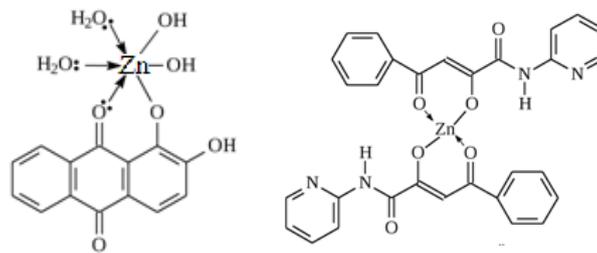


Рис. 6. Схема образования внутрисферных комплексов с ионами Zn(II)

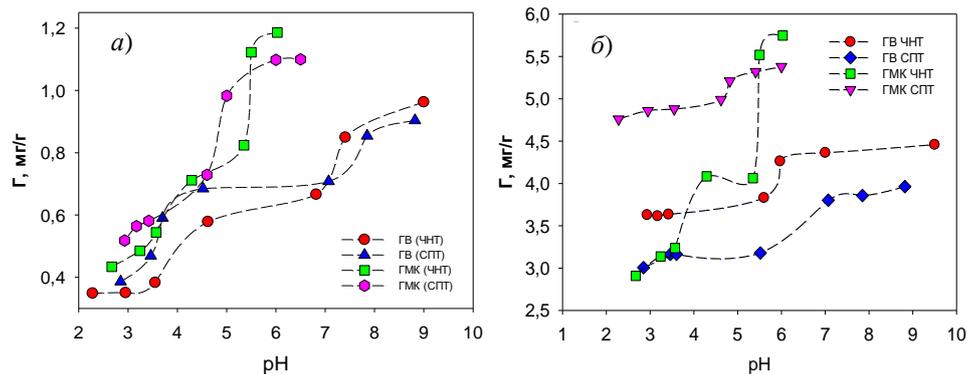


Рис. 7. Удельное связывание Pb(II) с гуминовыми веществами в фазе раствора (а); осадка (б)

в осадок нерастворимых гуматов свинца. С увеличением pH сорбция возрастает, для ГМК она выше, чем для исходных ГВ. В этом случае происходит не только замещение водорода карбоксильных групп на ионы металла, расположенных на поверхности молекулы ГВ, но и сорбция и седиментация ионов металла на уже образовавшемся нерастворимом гумате (вторичная сорбция) (см. рис. 7).

В присутствии ионов цинка осадок обеднен металлом, сорбируемость катионов металла на ГВ происходит преимущественно в растворе с образованием растворимых гуматов. Для исходных ГВ сорбция в фазе раствора не зависит от изменения pH (связывания в кислой области), ионы цинка связываются как с катионной, так и с анионной частью полиосновных ГВ. Углеводные части молекулы ГВ способствуют псевдохелатированию через взаимодействие боковых цепей [3] при этом связывание ионов цинка с простыми кислородсодержащими функциональными группами осуществляется по типу ионного обмена и ионно-ковалентному механизму. Связывание ионов Zn(II) с ГМК в фазе раствора возрастает с увеличением pH, что связано с дополнительным депротонированием фенольных гидроксидов (рис. 8).

В фазе осадка сорбция для всех гуминовых препаратов возрастает с ростом pH и имеет примерно одинаковые значения. Для ГМК связывание ионов цинка происходит только в кислой области, что может быть связано со способностью катионов цинка образовывать хелаты (внутрикомплексные циклические соединения) с доступными фенольными гидроксидными и карбоксигруппами ГМК с образованием четырех членных циклов.

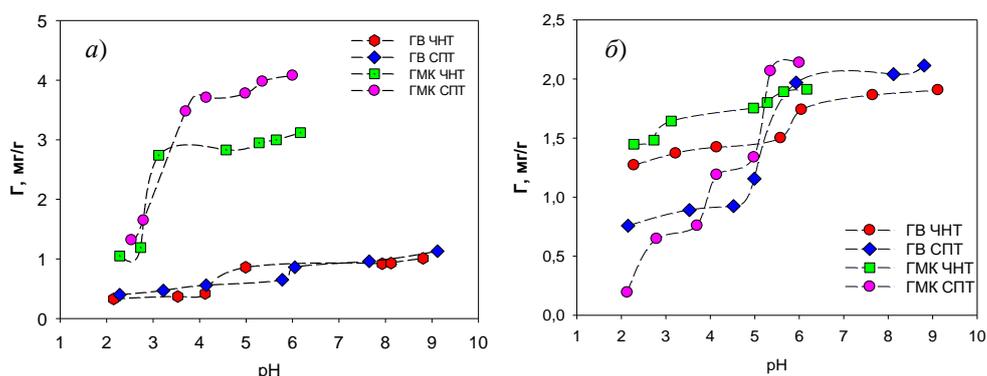


Рис. 8. Удельное связывание Zn(II) с гуминовыми веществами в фазе раствора (а); осадка (б)

Заключение

Определены константы диссоциации основных кислых групп ГВ и ГМК торфов различного происхождения методом потенциометрического титрования. Доказано, что ГМК обогащены фенольными группами по сравнению с исходными ГВ. Данный факт объясняется полидисперсностью и конформационными изменениями молекул полиэлектролита, к которым относятся гуминовые вещества, происходящими при изменении рН растворов, и доступностью функциональных групп при титровании. При высоких значениях рН молекулы ГВ линейны из-за сил электростатического отталкивания между ионизированными группами. В кислой среде ГВ – это глобулы, стабилизированные внутримолекулярными водородными связями. В результате этого часть фенольных групп может блокироваться за счет водородных связей во внутреннем объеме исходных ГВ и становится нереакционноспособной. ГМК монодисперсны, имеют «вытянутую» форму, поэтому рН среды не оказывает существенного влияния на конформацию молекулы. Фенольные группы ГМК не заблокированы внутри молекулярного объема и практически полностью титруются при обратном титровании.

Установлена зависимость между долей ГВ и ГМК торфов в растворе и величиной рН в отсутствие и в присутствии ионов Pb(II), Zn(II) в широком интервале рН и концентрации металла. Показано, что растворимость ГВ и ГМК торфов при различных значениях рН независимо от их происхождения в отсутствие ионов металлов протекает по всей области рН 2–11.

Выявлено, что связывание ГВ с ионами Pb(II) происходит в фазе осадка, раствор обеднен катионами свинца. С увеличением рН сорбция ионов Pb(II) возрастает. Для ГМК она выше, чем для исходных ГВ. В присутствии ионов цинка осадок обеднен металлом. Сорбируемость катионов металла на ГВ и ГМК происходит преимущественно в растворе с образованием растворимых гуматов. Для исходных ГВ сорбция в фазе раствора не зависит от изменения рН (связывание происходит в кислой области).

Благодарности. Работа выполнена в рамках гранта «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» (У.М.Н.И.К.) № 12167ГУ/2017.

Литература

1. Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере // Сорос. образ. журн. –1997. – № 2. – С. 56–63.
2. Заварзина А.Г. Взаимодействие гуминовых кислот различного происхождения с ионами металлов и минеральными компонентами почв: Автореф. ... канд. хим. наук. – М., 2000. – 23 с.
3. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2004. – 248 с.
4. Патент № 2122414 РФ. Способ получения препарата на основе гиматомелановых кислот низкоминерализованных иловых сульфидных грязей для физиотерапии / Ф.Н. Гильмиярова, А.И. Агапов, Н.П. Авакумова. – № 97106909, заявл. 18.04.1997, опубл. 27.11.1998, Бюл. № 33.
5. Siundiukova K.V., Dmitrieva E.D., Goryacheva A.A., Muzafarov E.N. Sorption ability of humic substances from different origin peats of the Tula region in relation to Pb(II) // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т. 16, № 6. – С. 788–796
6. ГОСТ 27593-88. Почвы. Термины и определения. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 11 с.
7. Заварзина А.Н. Взаимодействие гуминовых кислот различного происхождения с ионами металлов и минеральными компонентами почв: Дис. ... канд. хим. наук. – М., 2000. – 133 с.
8. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гуминовых кислот: Дис. ... д-ра хим. наук. – М., 2000. – 359 с.
9. De Paolis F., Kukkonen J. Binding of organic pollutants to humic and fulvic acids: influence of pH and the structure of humic material // Chemosphere. – 1997. – V 34, No 8. – P. 1693–1704.
10. Dmitrieva E., Efimova E., Siundiukova K., Perelomov L. Surface properties of humic acids from peat and sapropel of increasing transformation // Environ. Chem. Lett. – 2015. – V. 13, No 2. – P. 197–202. – doi: 10.1007/s10311-015-0497-3.
11. Бойкова О.И., Волкова Е.М. Химические и биологические свойства торфов Тульской области // Изв. Тул. гос. ун-та. Естеств. науки. – 2013. – № 3. – С. 253–264.
12. Платонов В.В., Дмитриева Е.Д., Проскураков В.А., Сыпченко А.Я., Хадарцев А.А. Биологическая активность сапропеля и препаратов на его основе. – ТГПУ-СПб., 2003. – 20 с. Деп. В ВИНТИ 03.07.2003. № 1262 В.
13. Заварзина А. Г., Демин В. В. Кислотно-основные свойства гуминовых кислот различного происхождения по данным потенциометрического титрования // Почвоведение. – 1999. – № 10. – С. 1246–1254
14. Ненахов Д.В., Котов В.В., Стекольников К.Е., Селеменев В.Ф., Карпов С.И., Лукин А.Н. Определение состава препаратов гуминовых кислот различной чистоты методами спектроскопии // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9, Вып. 5. – С. 665–670.
15. Соколова С.А., Цыплаков С.Е., Котов В.В., Дьяконова О.В., Зяблов А.Н. Определение концентрационных констант устойчивости комплексов ионов тяжелых металлов с гумусовыми кислотами // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т. 13, № 2. – С. 162–172.
16. Ненахов Д. В., Котов В. В., Стекольников К. Е. Электромембранная очистка и кислотно-основные свойства гуминовых кислот чернозема выщелоченного // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9, № 2. – С. 301–307.
17. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. – М.: Высш. шк., 2002. – 351 с.

18. *de Melo B.A.G., Motta F.L., Santana M.H.A.* Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments // *Mater. Sci. Eng.: C.* – 2016. – V. 62. – P. 967–974. – doi: 10.1016/j.msec.2015.12.001.
19. *Wang S., Hu J., Li J., Dong Y.* Influence of pH, soil humic/fulvic acid, ionic strength, foreign ions and addition sequences on adsorption of Pb (II) onto GMZ bentonite // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – V. 167, No 1–3. – P. 44–56. – doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.12.079.
20. *Oltra R., Maurice V., Akid R., Marcus P.* Local probe techniques for corrosion research. – Woodhead Publ., 2014. – 208 p.
21. *Каюгин А.А.* Распределение кадмия в модельных системах, содержащих каолинит и гуминовые кислоты: Дис. ... канд. хим. наук. – Тюмень, 2009. – 151 с.

Поступила в редакцию
07.02.17

Дмитриева Елена Дмитриевна, кандидат химических наук, доцент кафедры химии

Тульский государственный университет
пр. Ленина 92, г. Тула, 300012, Россия
E-mail: dmitrieva_ed@rambler.ru

Сюндюкова Кристина Викторовна, ассистент кафедры химии

Тульский государственный университет
пр. Ленина 92, г. Тула, 300012, Россия
E-mail: kristina-syundyukova@yandex.ru

Леонтьева Мария Михайловна, магистрант кафедры химии

Тульский государственный университет
пр. Ленина 92, г. Тула, 300012, Россия
E-mail: mani.leontyeva@gmail.com

Глебов Николай Николаевич, магистрант кафедры химии

Тульский государственный университет
пр. Ленина 92, г. Тула, 300012, Россия
E-mail: nikolay.glebov.94@mail.ru

ISSN 2542-064X (Print)
ISSN 2500-218X (Online)

UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA. SERIYA ESTESTVENNYE NAUKI
(Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series)

2017, vol. 159, no. 4, pp. 575–588

**The Effect of pH on the Binding of Heavy Metal Ions
with Humic Substances and Hymatomelanic Acids of Peats**

E.D. Dmitrieva^{*}, *K.V. Siundiukova*^{**}, *M.M. Leontieva*^{***}, *N.N. Glebov*^{****}
Tula State University, Tula, 300012 Russia
E-mail: ^{*}dmitrieva_ed@rambler.ru, ^{**}kristina-syundyukova@yandex.ru,
^{***}senara07@gmail.com, ^{****}nikolay.glebov.94@mail.ru

Received February 7, 2017

Abstract

The values of the dissociation constants (–COOH and –OH) of humic substances and hymatomelanic acids have been determined by the potentiometric titration method. It has been shown that hymatomelanic acids are enriched in phenolic groups compared with the original humic substances. The solubility

of humic substances and humatomelanic acids at various pH values is not influenced by their origin. The maximum concentration of humic substances in the absence of metal ions has been observed at pH 4–5. The reduction of pH inhibits dramatically the solubility of humic substances; complete subsidence of macromolecules of humic substances occurs at $\text{pH } 3 \pm 1$. The content of humic substances and humatomelanic acids in the presence of metal ions in the solution decreases due to the formation of humic substance – metal complexes. The maximum binding of metal cations with humic substances of black-alder fen peat and sphagnum transition peat has been found at pH 4–7 and 3.5–4, respectively. The binding of humic substances with lead ions takes place in the sludge phase due to the precipitation of insoluble lead humates, and the binding of humic substances with zinc ions takes place preferentially in the solution phase with the formation of soluble humates. Additional deprotonation of phenolic groups contained in humatomelanic acids with the increasing of pH enhances their binding capacity in the solution phase in relation to zinc ions.

Keywords: humic substances, humatomelanic acids, heavy metals, sorption, binding capacity, effect of pH

Acknowledgments. This study was supported by the project “Participant of the Youth Innovation and Research Competition” (UMNIK) no. 12167GU/2017.

Figure Captions

- Fig. 1. Alkalimetric titration curves: *a*) humic substances of black-alder fen peat; *b*) humatomelanic acids black-alder fen peat.
- Fig. 2. Acidimetric titration curves: *a*) humic substances of black-alder fen peat; *b*) humatomelanic acids.
- Fig. 3. Henderson–Hasselbach graphs for humatomelanic acids: *a*) alkalimetric titration; *b*) acidimetric titration.
- Fig. 4. The content of humic substances in the solution in the absence and presence of metal ions: *a*) humic substances of black-alder fen peat; *b*) humic substances of sphagnum transition peat.
- Fig. 5. The content of humatomelanic acids in the solution in the absence and presence of metal ions: *a*) humic substances of black-alder fen peat; *b*) humic substances of sphagnum transition peat.
- Fig. 6. Scheme showing the formation of intraspheric complexes with Zn(II) ions.
- Fig. 7. Specific binding of Pb(II) with humic substances in the phase of solution *a*); precipitation (*b*).
- Fig. 8. Specific binding of Zn(II) with humic substances in the phase of solution *a*); precipitation (*b*).

References

1. Orlov V.D. Humic substances in the biosphere. *Soros. Obraz. Zh.*, 1997, no. 2, pp. 56–63. (In Russian)
2. Zavarzina A.G. Interaction of humic acids of various origin with metal ions and mineral components of soil. *Extended Abstract of Cand. Chem. Sci. Diss.* Moscow, 2000. 23 p. (In Russian)
3. Popov A.I. Humic Substances: Properties, Structure, Formation. St. Petersburg, Izd. S.-Peterb. Univ., 2004. 248 p. (In Russian)
4. Gil'miyarova F.N., Agapov A.I. Avakumova N.P. Method of obtaining a preparation based on humatomelanic acids of low-mineralized silt sulfide mud for physiotherapy. Patent RF no. 97106909, 1998. (In Russian)
5. Siundiukova K.V., Dmitrieva E.D., Goryacheva A.A., Muzafarov E.N. Sorption ability of humic substances from different origin peats of the Tula region in relation to Pb(II). *Sorbts. Khromatogr. Protsessy*, 2016, vol. 16, no. 6, pp. 788–796.
6. State Standard 27593-88. Soil. Terms and Definitions. Moscow, 1988. 11 p. (In Russian)
7. Zavarzina A.G. Interaction of humic acids of various origin with metal ions and mineral components of soil. *Cand. Chem. Sci. Diss.* Moscow, 2000. 133 p. (In Russian)
8. Perminova I.V. Analysis, classification, and prediction of humic acid properties. *Doct. Chem. Sci. Diss.* Moscow, 2000. 359 p. (In Russian)
9. De Paolis F., Kukkonen J. Binding of organic pollutants to humic and fulvic acids: Influence of pH and the structure of humic material. *Chemosphere*, 1997, vol. 34, no. 8, pp. 1693–1704. doi: 10.1016/S0045-6535(97)00026-X.

10. Dmitrieva E., Efimova E., Siundiukova K., Perelomov L. Surface properties of humic acids from peat and sapropel of increasing transformation. *Environ. Chem. Lett.*, 2015, vol. 13, no. 2, pp. 197–202. doi: 10.1007/s10311-015-0497-3.
11. Boikova O.I., Volkov E.M. The chemical and biological features of peat in Tula region. *Izv. Tul. Gos. Univ., Estestv. Nauki*, 2013, no. 3, pp. 253–264. (In Russian)
12. Platonov V.V., Dmitrieva E.D., Proskuryakov V.A., Sypchenko A.I., Hadarcev A.A. Biological Activity of Sapropel and Products Based on It. Available from VINITI. TGPU-St. Petersburg, 2003, no. 1262 V. 20 p. (In Russian)
13. Zavarzina A.G., Demin V.V. Acid-base properties of humic acids of different origin as seen from the potentiometric titration data. *Eurasian Soil Sci.*, 1999, vol. 32, no. 10, pp. 1115–1122.
14. Nenakhov V.D., Kotov V.V., Stekol'nikov K.E., Selemenev V.F., Karpov S.I., Lukin A.N. Detection of different purity humic acids preparations by spectroscopy method. *Sorbts. Khromatogr. Protsessy*, 2009, vol. 9, no. 5, pp. 665–670. (In Russian)
15. Sokolova S.A., Tsyplakov S.E., Kotov V.V., D'yakonova O.V., Zyablov A.N. Determination of the concentration constants of stability of ion complexes of heavy metals with humus acids. *Sorbts. Khromatogr. Protsessy*, 2013, vol. 13, no. 2, pp. 162–172. (In Russian)
16. Nenakhov V.D., Kotov V.V., Stekol'nikov K.E., Electro-membrane clearing and acid-base properties of humic acids of leached chernozem. *Sorbts. Khromatogr. Protsessy*, 2009, vol. 9, no. 2, pp. 301–307. (In Russian)
17. Zolotov Yu.A. Fundamentals of Analytical Chemistry. Moscow, Vyssh. Shk., 1999. 351 p. (In Russian)
18. de Melo B.A.G., Motta F.L., Santana M.H.A. Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. *Mater. Sci. Eng.: C*, 2016, vol. 62, pp. 967–974. doi: 10.1016/j.msec.2015.12.001.
19. Wang S., Hu J., Li J., Dong Y. Influence of pH, soil humic/fulvic acid, ionic strength, foreign ions and addition sequences on adsorption of Pb (II) onto GMZ bentonite. *J. Hazard. Mater.*, 2009, vol. 167, nos. 1–3, pp. 46–56. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.12.079.
20. Oltra R., Maurice V., Akid R., Marcus P. Local Probe Techniques for Corrosion Research. Woodhead Publ., 2014. 208 p.
21. Kayugin A.A. Distribution of cadmium in model systems containing kaolinite and humic acids. *Cand. Chem. Sci. Diss.* Tyumen, 2009. 151 p. (In Russian)

Для цитирования: Дмитриева Е.Д., Сюндюкова К.В., Леонтьева М.М., Глебов Н.Н. Влияние pH среды на связывание ионов тяжелых металлов гуминовыми веществами и гиматомелановыми кислотами торфов // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2017. – Т. 159, кн. 4. – С. 575–588.

For citation: Dmitrieva E.D., Siundiukova K.V., Leontieva M.M., Glebov N.N. The effect of pH on the binding of heavy metal ions with humic substances and hymatomelanic acids of peats. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2017, vol. 159, no. 4, pp. 575–588. (In Russian)