

Таким образом, было показано формирование истинных монослоев азакраун-эфирных лигандов **1–5** с разным числом атомов кислорода в краун-эфирном макроцикле. Молекулы морфолинового и азакраун-3 эфирного производных **1** и **2** ориентировались вертикально относительно водной субфазы, тогда как азакрауны с 4 и 5 атомами кислорода в азакрауне (**3** и **4**) формировали горизонтально ориентированные молекулы в монослое. Высокие давления коллапса (>45 мН/м) и наличие петли гистерезиса указывают на формирование жесткого монослоя с сильными межмолекулярными взаимодействиями. Полученные монослои лигандов **1–5** были успешно перенесены на твердую подложку с факторами переноса, близкими к 1.

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН 24П.

Список литературы:

1. Alekseeva E.A., Basok S.S., Mazepa A.V., Luk'yanenko A.P., Snurnikova O.V., Gren' A.I. *p-tert-Butylcalix[4]arenes containing azacrown ether substituents at the lower rim as potential polytopic receptors* // Russian Journal of General Chemistry. – 2013. – V. 83. – P. 1738–1743.
2. Ariga K., Ji Q., Nakanishi W., Hill J.P., Aono M. Nanoarchitectonics: a new materials horizon for nanotechnology // Materials Horizons. – 2015. – V. 2. – P. 406–413.
3. Ariga K., Yamauchi Yu., Mori, T., Hill J.P. 25th Anniversary article: What can be done with the Langmuir-Blodgett method? Recent developments and its critical role in materials science // Advanced Materials. – 2013. – V. 25. – P. 6477–6512.
4. Ivanova E.A., Prokhorova P.E., Morzherin Yu.Yu., Lukyanenko A.P., Alekseeva E.A., Basok S.S.

4-*tert-Butylcalix[4]arenes* containing azacrown ether substituents at the narrow rim as membrane carriers // Russian Chemical Bulletin. – 2015. – V. 64. – P. 905–908.

5. Muravev A.A., Burilov V.A., Solov'eva S.E., Strel'nik A.G., Latypov S.K., Bazanova O.B., Sharafutdinova D.R., Antipin I.S., Konovalov A.I. Synthesis and fluorescent properties of thiacalix[4]arenes containing terpyridyl fragments at the lower rim // Russian Chemical Bulletin. – 2014. – V. 63. – P. 214–222.

6. Muravev A.A., Galieva F.B., Bazanova O.B., Sharafutdinova D.R., Solovieva S.E., Antipin I.S., Konovalov A.I. Thiacalix[4]monocrowns with terpyridine functional groups as new structural units for luminescent polynuclear lanthanide complexes // Supramolecular Chemistry. – 2016. – V. 28. – P. 589–600.

7. Muravev A.A., Knyazeva M.V., Safiullin R.A., Shokurov A.V., Solovieva S.E., Selektor S.L., Antipin I.S., Konovalov A.I. Nitrothiacalixarenes with alkyl groups at the lower rim: design, synthesis and aggregation behaviour at the air–water interface and in solution // Mendeleev Communications. – 2017. – V. 27. – P. 413–415.

8. Muravev A.A., Solovieva S.E., Kochetkov E.N., Mel'nikova N.B., Safiullin R.A., Kadirov M.K., Latypov S.K., Antipin I.S., Konovalov A.I. Azide–alkyne click approach to the preparation of dendrimer-type multi(thia)calix[4]arenes with triazole linkers // Macrocyclics. – 2013. – V. 6. – P. 302–307.

9. Solovieva S.E., Safiullin R.A., Kochetkov E.N., Melnikova N.B., Kadirov M.K., Popova E.V., Antipin I.S., Konovalov A.I. Langmuir monolayers and thin films of amphiphilic thiacalix[4]arenes. Properties and matrix for the immobilization of cytochrome c // Langmuir. – 2014. – V. 30. – P. 15153–15161.

УДК 547.992

ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ НА ПРОЦЕСС МОДИФИКАЦИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Джусипбеков У.Ж.¹, Нурғалиева Г.О.¹, Мырзахметова Н.О.², Аргынбаева З.М.²

¹АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова», Алматы, Казахстан (050010 Казахстан, г. Алматы, ул. Ш.Уалиханова, 106), e-mail: N_gulzipa@mail.ru

²Казахский государственный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан (050000, Алматы, ул. Айтеке би, 99), e-mail: nmyrzahmetova64@mail.ru)

THE INFLUENCE OF TIME ON A PROCESS OF MODIFICATION OF HUMIC ACIDS

¹Dzhusipbekov U.Zh., ¹Nurgalieva G.O.,

¹Bayahmetova Z.K., Myrzakhmetova, ²N.O., Doszhanova² K.A.

¹JSC “Institute of chemical sciences named after A. B. Bekturov”, Almaty, Kazakhstan (050010 Kazakhstan, Almaty, street Shohan Ualikhanova, 106) e-mail: N_gulzipa@mail.ru

²«Kazakh State Women's Teacher Training University», Almaty, Kazakhstan (050000 Kazakhstan, Almaty, street Aiteke bi, 99) e-mail: nmyrzahmetova64@mail.ru

Настоящая статья посвящена исследованию закономерностей влияния времени на процесс модификации гуминовой кислоты разбавленными растворами серной и азотной кислот. В ходе проведенных экспериментальных работ установлено, что увеличение времени от 10 до 120 мин приводит к повышению выхода гуминовых кислот в модифицированных образцах до 55,48%, суммарного объема пор до 0,6028 см³/г, обменной емкости 19,82 мг-экв/г, содержания карбоксильных групп до 2,1242 мг-экв/г и фенольных

гидроксидов до 0,5629 мг-экв/г. Полученные результаты показали, что влияние времени больше наблюдается при обработке гуминовой кислоты азотной кислотой. На основании экспериментальных данных выявлено, что при обработке гуминовой кислоты растворами серной и азотной кислот происходит деминерализация и окисления органической части молекулы.

The present article is dedicated to the research of influence that time has on a process of modification of humic acids by diluted solutions of sulfuric and nitric acids. In the course of the conducted experimental works it is established that the time increment from 10 to 120 min leads to increase of humic acids yield in the modified samples up to 55,48 %, pore space up to 0,6028 sm^3/g , exchange capacity of 19,82 mg-eq/g, carboxyl groups content up to 2,1242 mg-eq/g and phenolic hydroxyl content up to 0,5629 mg-eq/g. The obtained results have shown that the influence of time is greater on humic acids in the course of nitric acid treatment. On the basis of experimental data it is revealed that while sulfuric and nitric acids' solutions treatment of humic acids demineralization and oxidations of an organic part of a molecule occur.

Ключевые слова: гуминовая кислота, азотная и серная кислота, модификация, суммарный объем пор, статическая обменная емкость

Keywords: humic acid, nitric and sulfuric acid, modification, a total pore volume, the static exchange capacity

Введение

Очистка сточных вод и почв от тяжелых металлов и токсичных органических соединений является важной социально-экономической и экологической проблемой. Большинство способов очистки малоэффективны, либо основаны на применении дорогостоящих неорганических и органических реагентов, связаны с расходом электроэнергии, созданием особых условий, либо с длительностью и многостадийностью процесса. Гуминовые соединения, благодаря наличию различных функциональных групп и высокой химической активности используются как сорбенты для очистки различных объектов [1, 10]. Химическая модификация способствует повышению их сорбционной способности. Модификацию гуминовых соединений проводят в основном с использованием синтетических полимеров и органических веществ [9, 8, 2]. Анализ научной и патентной литературы показал, что процессы модификации гуминовых соединений осуществляется при избытке модификатора и высокой температуре, присутствии катализаторов, электрохимическим и радиационным путем, при этом полученные продукты характеризуются низкой сорбционной способностью. Однако, не исследованы процессы модификации гуминовых соединений минеральными кислотами, а также возможности их целенаправленного использования с учетом специфики свойств получаемых продуктов.

Цель исследования: изучение влияния времени на процесс модификации гуминовой кислоты разбавленными растворами минеральных кислот и исследование состава и свойств модифицированных образцов гуминовой кислоты.

Материал и методы исследования

В качестве источника гуминовых кислот использовали бурый уголь Ой-Карагайского месторождения (Алматинской обл.). Гуминовую кислоту

выделяли из бурого угля по известной методике [4], которая имеет следующую характеристику, в мас. %: выход свободных гуминовых кислот (HA^{daf}) – 38,42; зольность – 10,05; влажность – 14,46; C^{daf} – 60,17; H^{daf} – 4,20; O^{daf} – 28,09; N^{daf} – 1,43. Содержание функциональных групп в модифицированных образцах гуминовой кислоты определяли в соответствии с [3], статическую обменную емкость (СОЕ) по стандартной методике [6], суммарный объем пор по ГОСТ 17219-71 [7]. Модификацию гуминовой кислоты проводили 1% растворами серной и азотной кислот при температуре 20°C при соотношении Т:Ж=1:3.

ИК-спектры исследуемых образцов снимали в таблетках с KBr на ИК-фурье спектрометре модели «Thermo Electron» (фирма Nicolet 5700, США) в диапазоне от 4000 до 400 cm^{-1} . Отнесение полос поглощения полученных образцов проводили в соответствии с литературными данными [3, 5].

Результаты исследования и их обсуждение

Определено влияние времени (10-120 мин) на процесс модификации гуминовой кислоты растворами серной и азотной кислот. В ходе проведенных работ установлено, что увеличение времени модификации гуминовой кислоты серной и азотной кислотами приводит к возрастанию выхода гуминовых кислот (рисунок 1). Например, за 10 мин модификации гуминовой кислоты 1% раствором серной кислоты выход гуминовых кислот составляет 43,60%, через 120 мин достигает 53,30% (рисунок 1 а), а при модификации 1% раствором азотной кислоты за эти же промежутки времени соответственно – 48,57 и 55,48% (рисунок 1 б). Вероятно, увеличение продолжительности процесса способствует повышению скорости расщепления органических молекул гуминового сорбента и углублению окисления алифатических структур.

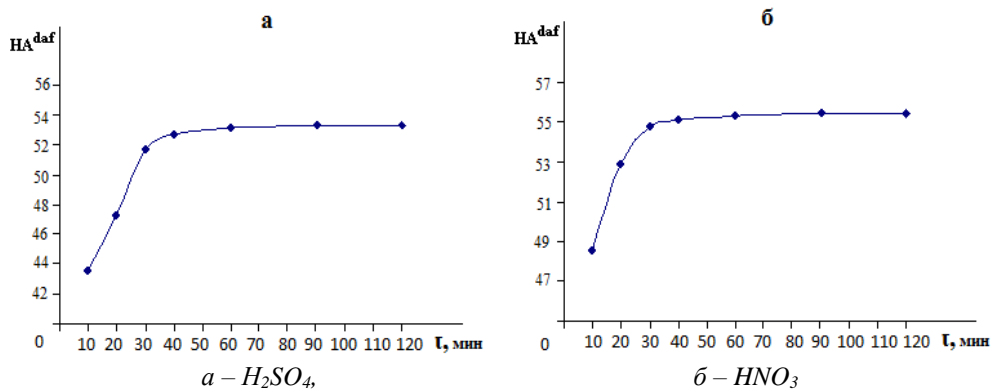


Рисунок 1 – Зависимость выхода гуминовых кислот от времени модификации

В таблице 1 представлены экспериментальные данные определения суммарного объема пор модифицированных образцов гуминовой кислоты [7]. Как видно из таблицы 1, повышение времени способствует росту суммарного объема пор модифицированных гуминовых кислот. Так, при увеличении времени от 10 до 120 мин при использовании для

модификации исследуемого образца серной кислоты объем пор возрастает от 0,4806 до 0,5510 см³/г, а при модификации азотной кислотой соответственно – от 0,5255 до 0,6028 см³/г. Вероятно, это связано с возрастанием скорости деминерализации (зольность снижается от 10,05 до 7,57-7,26%) и окисления органической части, что вызывает увеличение указанного показателя.

Таблица 1

Изменение содержания суммарного объема пор гуминовой кислоты в зависимости от времени, см³/г

| Вид модификатора | Время, мин | | | | | | |
|--------------------------------|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 10 | 20 | 30 | 40 | 60 | 90 | 120 |
| H ₂ SO ₄ | 0,4806 | 0,4927 | 0,5015 | 0,5142 | 0,5324 | 0,5488 | 0,5510 |
| HNO ₃ | 0,5255 | 0,5518 | 0,5721 | 0,5809 | 0,5839 | 0,5992 | 0,6028 |

Из полученных результатов следует (таблица 2), что повышение продолжительности процесса оказывает такое же влияние на статическую обменную емкость модифицированных гуминовых кислот, т.е. наблюдается рост данного показателя [6]. Например, за 120 мин обработки серной кислотой

обменная емкость увеличивается до 19,68 мг-экв/г, а азотной кислотой – 19,82 мг-экв/г.

Таблица 2

Влияние времени модификации на статическую обменную емкость гуминовой кислоты, мг-экв/г

| Вид модификатора | Время, мин | | | | | | |
|--------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 10 | 20 | 30 | 40 | 60 | 90 | 120 |
| H ₂ SO ₄ | 18,64 | 18,80 | 18,97 | 19,20 | 19,36 | 19,44 | 19,68 |
| HNO ₃ | 18,78 | 18,87 | 19,18 | 19,26 | 19,43 | 19,60 | 19,82 |

Исследование влияние времени на содержание функциональных групп (таблица 3) показало, что с повышением длительности процесса модификации содержание карбоксильных и фенольных групп увеличивается [3]. Так, при 10 мин обработке гуминовой кислоты 1% раствором серной кислоты содержание карбоксильных групп составляет 1,7525 мг-экв/г, фенольных гидроксидов – 0,3826 мг-экв/г, а через 120 мин соответственно достигает – 1,9920 и 0,5306 мг-экв/г. В указанных условиях при модификации азотной кислотой содержание карбоксильных групп возрастает от 1,8036 до 2,1242 мг-экв/г, фенольных – от 0,4028 до 0,5629 мг-экв/г.

Анализ полученных данных показывает одинаковый характер зависимости содержания кислотных функциональных групп от времени модификации. Однако, использование в качестве модификатора азотной кислоты приводит к большему росту содержания как карбоксильных, так и фенольных групп. Это свидетельствует о разном характере влияния на процесс модификации гуминовой кислоты серной и азотной кислот.

Таблица 3 Изменение содержания функциональных групп в полученных образцах в зависимости от времени модификации

| Время, мин | Содержание кислых групп, мг-экв/г | | |
|-----------------|-----------------------------------|--------------------|-------------------------|
| | COOH | ОН _{фен.} | COOH+ОН _{фен.} |
| серная кислота | | | |
| 10 | 1,7525 | 0,3826 | 2,1351 |
| 20 | 1,7665 | 0,3894 | 2,1559 |
| 30 | 1,8624 | 0,4340 | 2,2964 |
| 40 | 1,8883 | 0,4512 | 2,3395 |
| 60 | 1,9100 | 0,4801 | 2,3901 |
| 90 | 1,9421 | 0,4935 | 2,4356 |
| 120 | 1,9920 | 0,5306 | 2,5226 |
| азотная кислота | | | |
| 10 | 1,8036 | 0,4028 | 2,2064 |
| 20 | 1,8310 | 0,4113 | 2,2423 |
| 30 | 1,8967 | 0,4649 | 2,3616 |
| 40 | 1,9128 | 0,4834 | 2,3962 |
| 60 | 1,9450 | 0,4987 | 2,4437 |
| 90 | 1,9856 | 0,5218 | 2,5074 |
| 120 | 2,1242 | 0,5629 | 2,6871 |

Исследуемые образцы гуминовых кислот содержат большой набор разнообразных атомных группировок, поэтому полосы поглощения часто составные, широкие и обусловлены колебаниями различных групп, вследствие этого положения максимумов могут быть промежуточными между максимумами составляющих компонентов. На рисунке 2 представлены ИК-спектры полученных образцов [3, 5]. В спектрах обнаружены широкие и сильные полосы валентных колебаний ОН-групп в полимерах и хелатных соединениях в области 3420-3400 см⁻¹, при 3140-3130 см⁻¹ - валентные колебания N-H групп, также связанных водородными связями. Валентные колебания карбонильной группы, которая может быть представлена кетонами, альдегидами, карбоновыми кислотами и их функциональными производными, характеризуются полосой пропускания с частотой 1720-1700 см⁻¹. Интенсивная полоса с максимумом поглощения при 1620-1600 см⁻¹

обусловлена плоскостными колебаниями сопряженных углерод-углеродных (ароматические) и углерод-кислородных связей (карбонилы, связанные водородными СВЯЗЯМИ) в ароматическом скелете и хинонах. Поглощения в области 1410-1400 см⁻¹ и 1280-1260 см⁻¹ определяются в основном валентными и деформационными колебаниями С-О-групп карбоновых кислот, сложных эфиров, О-Н групп фенолов. На ИК-спектрах также обнаружены полосы поглощения валентных колебаний С-О-связей спиртов, циклических и алифатических эфиров и деформационных колебаний ОН-групп в области 1140-1100 см⁻¹. В области волновых чисел от 850 до 610 см⁻¹ наблюдаются слабые полосы поглощения, возможно обусловленные внеплоскостными деформационными колебаниями в ароматических кольцах, имеющих два и более незамещенных атомов водорода.

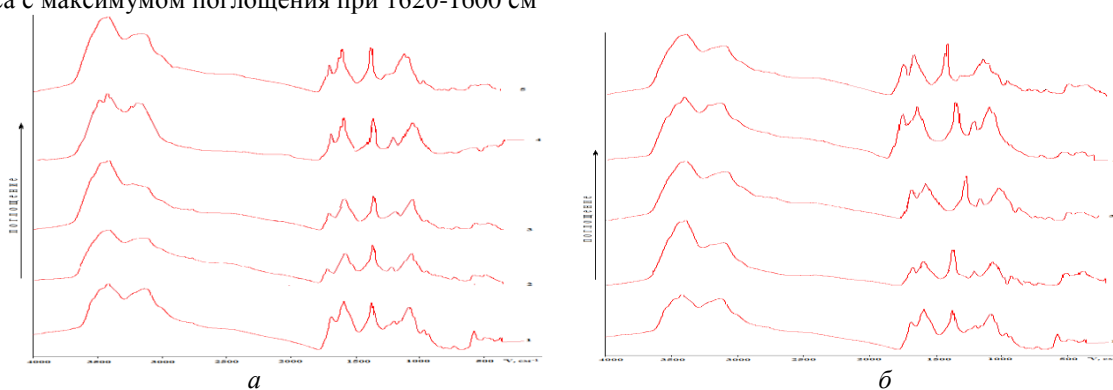


Рисунок 2 – ИК-спектры образцов гуминовых кислот, полученных при разных значениях времени а – H₂SO₄, б – HNO₃; 1 – немодифицированная гуминовая кислота; образцы модифицированных гуминовых кислот, полученные при времени обработки, мин: 2 – 10; 3 – 30; 4 – 60; 5 – 120

Выводы

На основании проведенных исследований установлена зависимость процесса модификации гуминовой кислоты серной и азотной кислотами от времени. Установлено, что увеличение времени

приводит к усилению процессов окисления и деструкции, а также структурных молекулярных преобразований и деминерализации органической части. Это способствует повышению выхода гуминовых кислот в модифицированных образцах до

55,48%, суммарного объема пор до 0,6028 см³/г, обменной емкости 19,82 мг-экв/г и содержания карбоксильных групп до 2,1242 мг-экв/г и фенольных гидроксильных до 0,5629 мг-экв/г. При этом влияние времени больше наблюдается при обработке гуминовой кислоты азотной кислотой.

Список литературы

1 Сорбция меди и цинка из модельных растворов гуминовыми кислотами / А.Д.Будаева, Е.В. Золотов, Г.И.Хантургаева, Б.С.Жамбалова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2008. – №16. – С.143-146.

2 Ветров О.В. Закрепление гуминовых кислот на поверхности силикагеля через слой полиметиленамида / О.В.Ветров, М.С.Бурметьева, М.А. Гавриленко // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322, – № 3. – С. 18-21.

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

4 Тайц Е.М. Методы анализа и испытания углей / Е.М.Тайц, И.А.Андреева. – М.: Недра, 1983. – 301 с.

5 Шакс И.А. Инфракрасные спектры ископаемого органического вещества / И.А.Шакс, Е.М.

Файзуллина. – М.: Недра, 1974. – 131с.

6 ГОСТ 10897-74. Методика определения обменной емкости катионного гидрогеля. – Введ. 1974-01-07. – М.: Госстандарт СССР: Изд-во стандартов, 1974. – 5 с; ил.

7 ГОСТ 17219-71: Угли активные. Метод определения суммарного объема пор по воде. – Введ. 1988-03-08 – М.: Госстандарт СССР: Изд-во стандартов, 1988. – 4 с; ил.

8 Anirudhan T.S. Amine-modified polyacrylamide-bentonite composite for the adsorption of humic acid in aqueous solutions / T.S.Anirudhan, P.S.Suchithra, S. Rijith // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2008. – V. 326. – P. 147–156.

9 Klucakova M. Complexation of copper (II) with humic acids studied by ultrasound spectrometry // Hindawi Publishing Corporation Org. Chem. Intern. – 2012. – №12. – P.3-9.

10 Influence of pH, ionic strength and humic acid on competitive adsorption of Pb (II), Cd (II) and Cr(III) onto titanate nanotubes / Ting Wang, Wen Liu, Lin Xiong, Nan Xu, Jinren Ni // Chemical Engineering Journal. – 2013. – V. 215–216. – P. 366–374.

ЭКОЛОГО-ХИМИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ВОДОПРОВОДНОЙ ВОДЫ Г. БРЯНСКА

Родина Елена Андреевна,
студент, кафедры химии БГУ,

РФ, г. Брянск

E-mail: jarczeva.lena@yandex.ru

Белов Сергей Петрович

научный руководитель, канд. хим. наук, доцент БГУ,

РФ, г. Брянск

E-mail: bsp1111@mail.ru

Употребление качественной водопроводной воды является важным аспектом современной жизни человека, особенно данный вопрос касается детей. Исходя из этого можно сделать вывод о том, что проблема анализа водопроводной воды является главенствующей в аналитической химии. Авторами предложены некоторые методы исследования качества водопроводной воды.

В качестве объектов исследования были выбраны два образца водопроводной воды из разных районов г. Брянска.

Для проверки качества водопроводных вод выбраны следующие показатели: рН, общая

жесткость, содержание ионов кальция и магния, устранимая и остаточная жесткость, общая щелочность, содержание катионов железа, содержание хлорид-ионов, перманганатная окисляемость. Проводимые методики анализа соответствуют [2-9]. Практическая значимость заключается в получении в ходе исследования данных, которые позволяют контролировать качество водопроводной воды.

В ходе анализа были получены следующие результаты [1].

Таблица 1.

| Анализируемые показатели | Образец 1 | | | Образец 2 | | | СанПиН, не более |
|---|-----------|------|-------|-----------|-------|------|------------------|
| | min | max | Ср. | min | max | Ср. | |
| рН | 7,3 | 7,4 | 7,37 | 7,35 | 7,49 | 7,48 | 6-9 |
| Щелочность, ммоль-экв/л | 6,18 | 6,23 | 6,2 | 6,31 | 6,35 | 6,32 | - |
| Общая жесткость, ммоль-экв/л | 4,51 | 5,07 | 4,91 | 2,96 | 3,78 | 3,51 | 7,0 (10) |
| Устранимая жесткость, ммоль-экв/л | 3,11 | 3,15 | 3,13 | 1,6 | 1,66 | 1,63 | - |
| Концентрация хлорид ионов, ммоль-экв/л | 1,2 | 1,28 | 1,25 | 2,7 | 2,85 | 2,79 | 350 |
| Концентрация ионов кальция, ммоль-экв/л | 0,48 | 0,63 | 0,58 | 1,1 | 1,4 | 1,27 | - |
| Концентрация ионов магния, ммоль-экв/л | 4,02 | 4,45 | 4,32 | 1,85 | 2,39 | 2,24 | - |
| Суммарная концентрация ионов железа, мг-экв/л | 0,73 | 0,85 | 0,79 | 0,69 | 0,73 | 0,7 | 0,3 (1,0) |
| Окисляемость, мг/л | 1 | 1,2 | 1,098 | 1,53 | 1,653 | 1,59 | 5,0 |