

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ
ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ
Қ. И. СӘТБАЕВ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ
ТЕХНИКАЛЫҚ ЗЕРТТЕУ УНИВЕРСИТЕТІ

СӘТБАЕВ
УНИВЕРСИТЕТІ



ХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ БИОЛОГИЯЛЫҚ
ТЕХНОЛОГИЯЛАР ИНСТИТУТЫ

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ЗАТТАРДЫҢ
ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯСЫ КАФЕДРАСЫ



«Қорғауға жіберілді»
БЗХТ кафедра меңгерушісі
Н.М.Жунусбекова

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Фосфат-гуминді сорбенттер алуда жаңа тәсілдерін әзірлеу»

5B072000 – «Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы» білім
беру бағдарламасы бойынша

Орындаған

Л.М. Уйрекбаева

Ғылыми жетекшісі

Ш.Н. Кубекова
тех.ғыл.канд., доцент

Норма бақылау

Ш.У. Мырзабекова

Алматы 2019

РЕФЕРАТ

Дипломдық жұмыстың көлемі 46 бет; оның құрамы 15 сурет, 4 кесте, 1 сызба материал және 58 әдебиеттер тізімінен тұрады.

Түйінді сөздер: гумин қышқылы, магний гидрофосфат, фосфат-гумин, сорбент.

Жұмыстың мақсаты: магний гидрофосфаты мен гумин қышқылын түрлендіру арқылы сорбциялық қасиеті жоғары фосфат-гуминді сорбент алу үрдісін зерттеу.

Жұмыстың міндеттері:

- фосфат-гумин құрамды сорбенттің түзілуіне гумин қышқылы мен магний гидрофосфат концентрациясының әсері;
- фосфат-гумин құрамды сорбенттің түзілу үрдісіне уақыттың әсерін анықтау;
- фосфат-гумин құрамды сорбенттің түзілуіне температураның әсерін зерттеу;
- алынған фосфат-гумин құрамды сорбенттің қасиеттерін анықтау.

Пайдаланылған әдістер: статистикалық алмасу сыйымдылығы (САС), инфрақызыл спектроскопия (ИҚС), элементтік талдау.

Қондырғылар: термостат «LOIP LT-316a», араластырғыш «IKA EUROSTAR 20digital», сандық бюретка «Behrotest® DIT 50», «Universal 320» маркалы центрифуга, Nicolet 5700 «Thermo Electron» моделді «ИҚ-фурье-спектрофотометр», элементтік анализ сканерлейтін электронды микроскопы «JSM6610LV, JOEL».

Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде, фосфат-гумин құрамды сорбент алу үрдісінің оңтайлы жағдайлары анықталды: гумин қышқылының концентрациясы 10 г/л және магний гидрофосфат концентрациясы 1,0 г/л, үрдіс ұзақтылығы 60 минут, температура 20 °С.

РЕФЕРАТ

Объем дипломной работы составляет 46 страницы; ее состав состоит из 15 рисунков, 4 таблиц, 1 схема и 58 списка литературы.

Ключевые слова: гуминовая кислота, магний гидрофосфат, фосфат-гумин, сорбент.

Цель работы: изучение процесса получения фосфат-гуминового сорбента с высоким сорбционным свойством путем преобразования гидрофосфата магния и гуминовой кислоты.

Задачи работы:

- влияние концентрации гуминовой кислоты и гидрофосфата магния на образование фосфатно-гуминсодержащего сорбента;
- определение влияния времени на процесс образования фосфат-гуминсодержащего сорбента;
- определение влияния температуры на образование фосфатно-гуминсодержащего сорбента;
- определение свойств полученного фосфат-гуминсодержащего сорбента.

Использованные методы: статистический обмен емкости (COE), инфракрасная спектроскопия (ИК), элементный анализ.

Установки: термостат «LOIP LT-316a», мешалка «IKA EUROSTAR 20digital», цифровая бюретка «Behrotest® DIT 50», центрифуга «Universal 320», ИК-фурье-спектрофотометр Nicolet 5700 «Thermo Electron», сканирующий электронный микроскоп элементного анализа «JSM6610LV, JOEL».

В результате проведенных исследований выявлены оптимальные условия процесса получения фосфат-гуминсодержащего сорбента: концентрация гуминовой кислоты 10 г/л и концентрация магния гидрофосфата 1,0 г/л, продолжительность процесса 60 минут, температура 20°C.

ABSTRACT

The volume of the thesis is 46 pages; its composition consists of 15 figures, 4 tables, 1 scheme and 58 references.

Keywords: humic acid, hydrogen phosphate, phosphate-humin, sorbent.

The purpose of the work: study of the process of obtaining phosphate-humin sorbent with high sorption property by converting magnesium hydrophosphate and humic acid.

Work tasks:

- influence of humic acid and magnesium hydrophosphate concentration on the formation of phosphate-humin sorbent;
- research of the effect of time on the formation of phosphate-humin sorbent;
- research of the effect of temperature on the formation of phosphate-humin sorbent;
- research of the properties of the resulting phosphate-humin sorbent.

Methods used: statistical exchange of capacitance (SOE), infrared spectroscopy (IR), elemental analysis.

Settings: thermostat «LOIP LT-316a», mixer «IKA EUROSTAR 20digital», digital burette «Behrotest® DIT 50», centrifuge «Universal 320», IR-spectrophotometer Nicolet 5700 «Thermo Electron», scanning electron microscope elemental analysis «JSM6610LV, JOEL».

As a result of the studies, the optimal conditions for the process of obtaining phosphate-humin sorbent were identified: the concentration of humic acid 10 g/l and the concentration of magnesium hydrophosphate 1.0 g/l, the duration of the process 60 minutes, the temperature 20°C.

МАЗМҰНЫ

	Кіріспе	6
1	Әдебиеттік шолу	8
1.1	Гуминді қосылыстардың жалпы сипаттамалары және олардың қолданылуы	8
1.2	Гуминді қосылыстың сорбциялық қасиеттері	13
1.3	Гуминді қосылыстардың әртүрлі металл иондарымен комплекстүзілу ерекшеліктері	15
1.4	Әдебиеттік шолу қорытындысы	22
2	Зерттеу жүргізудің әдістері мен әдістемелері	24
2.1	Зерттеу объектілерінің сипаттамасы	24
2.2	Фосфат-гуминді сорбент алудың әдістемесі	24
2.3	Фосфат-гуминді сорбенттердің сорбциялық қасиетін анықтаудың химиялық және физика-химиялық әдістері	25
2.3.1	Химиялық әдістер	25
2.3.2	Физика-химиялық әдістер	30
3	Нәтижелер мен оларды талқылау	32
3.1	Фосфат-гумин құрамды сорбенттің түзілуіне гумин қышқылы мен магний гидрофосфаты тұзының концентрациясының әсері	32
3.2	Фосфат-гумин құрамды сорбенттің түзілу үрдісіне уақыттың әсерін анықтау	33
3.3	Фосфат-гумин құрамды сорбенттің түзілуіне температураның әсерін зерттеу	35
3.4	Алынған фосфат-гумин құрамды сорбенттің қасиеттерін зерттеу	37
3.5	Фосфат-гумин құрамды сорбент алудың принципіалды сызба – нұсқасы	41
	Қорытынды	42
	Пайдаланған әдебиеттер тізімі	43

КІРІСПЕ

Жұмыстың өзектілігі

Қазіргі уақытта дүние жүзі ғалымдарын толғандыратын мәселелердің бірі - ауыр металдардың тірі ағзаларға әсерін әлсірету болып табылады. Ауыр металдардың қоршаған ортаға ауқымды мөлшерде таралуы тек табиғи жағдайда ғана емес, сонымен қатар жасанды жолмен де жоғарғы қарқынмен жүзеге асып жатыр. Ауыр металдар ең көп таралған және аса қауіпті ластауыш болып табылады, сонымен қатар олардың қоршаған ортаға таралуы белгіленген санитарлық мөлшерден асып кетсе, тірі ағзаларға ауыр металл иондары кері әсер етеді. Сондықтан ауыр метал иондарынан қоршаған ортаны тазарту жолдарын зерттеу өзекті мәселелердің бірі.

Ағынды суларды ауыр металдардан тиімді әрі қауіпсіз тазарту үшін әртүрлі әдістер қолданылады десек болады, мысалы сұйықтықтық экстракция әдісі, ион алмасу әдісі, сұйық мембрана әдісі, кері осмос әдістері, нанофльтрация әдісі және түрлі сорбенттермен адсорбциялау тәсілдері кездеседі. Аталған әдістердің ішіндегі, экономикалық жағынан тиімді, әрі қарапайымдығымен ерекшеленетін адсорбция әдісі кеңінен қолданылып келеді.

Суды сорбциялық үрдістер арқылы ауыр металл иондарынан тазарту өте перспективті болып табылады. Ауыр металдардың иондарын сулы ортадан терең тазарту үшін сорбциялық қабілеті жоғары сорбенттерді таңдай білу өте маңызды болып келеді. Мұндай міндеттерді шешу үшін ұсынылатын синтетикалық сорбенттер өте қымбат, сондықтан жаңа арзан және тиімді сорбенттерді ойлап табу қажет. Бұл мәселенің шешімдерінің бірі экологиялық таза және арзан өнімдер болып табылатын гумин қышқылдары сияқты табиғи сорбенттерді пайдалану мүмкіндігі.

Гумин тәріздес заттардың табиғи детоксиканттар ретінде қол жетімділігіне қарамастан (олардың шикізат қоры үлкен), олар қазіргі заманғы жерді қайта құнарландыру технологияларында іс жүзінде пайдаланылмайды. Бұл гуминді заттардың құрылымдық гетерогендігі олардың қасиеттерін дәл әрі тұрақты бақылауға мүмкіндік бермейтіндігіне байланысты.

Нарыққа түсетін гуминді препараттар шикізаттың түріне, препаратты өндіру тәсіліне және дайын өнімнің түріне байланысты өзінің қасиеттері бойынша айтарлықтай ерекшеленеді. Сондықтан осы препараттарды қолдану салаларын кеңейту қазіргі уақытта гумин тәрізді қосылыстардың құрылымы мен қасиеттерін сандық сипаттау мәселелеріне және олардың әрекет ету механизмдеріне арналған теориялық зерттеулердің жетіспеушілігімен шектеледі.

Осыған байланысты металдардың кейбір катиондарына қатысты әртүрлі текті гумин қышқылдарының сорбциялық қабілетін зерттеу орынды деп саналды.

Жұмыстың мақсаты:

Магний гидрофосфаты мен гумин қышқылын түрлендіру арқылы сорбциялық қасиеті жоғары фосфат-гуминді сорбент алу үрдісін зерттеу.

Жұмыстың міндеттері:

- фосфат-гумин құрамды сорбенттің түзілуіне гумин қышқылы мен магний гидрофосфат концентрациясының әсері;
- фосфат-гумин құрамды сорбенттің түзілу үрдісіне уақыттың әсерін анықтау;
- фосфат-гумин құрамды сорбенттің түзілуіне температураның әсерін зерттеу;
- алынған фосфат-гумин құрамды сорбенттің қасиеттерін анықтау.

Зерттеу нысандары: гумин қышқылы және магний гидрофосфаты ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$).

Жұмыстың ғылыми жаңалығы:

Дипломдық жұмыста алғаш рет магнийдің гидрофосфаты мен гумин қышқылын әрекеттесуі арқылы комплексті сорбент алынды. Осы сорбенттің сорбциялық қасиеттері тереңнен зерттеліп, фосфат-гуматты сорбент алудың оңтайлы жағдайлары анықталды және оны алудың қарапайым әдістері жасалды.

Жұмыстың тәжірибелік маңыздылығы:

Гумин қышқылымен магний гидрофосфатын әрекеттестіру арқылы алынған сорбентке жүргізілген талдау оны сулы орталарды ауыр металл иондарынан тазарту үшін тиімді, қол жетімді және зиянды әсерсіз сорбент ретінде ұсынуға мүмкіндік беретіндігін көрсетті.

Дипломдық жұмыстың тақырыбы бойынша жарияланымдар:

Зерттеу нәтижесінде отандық және халықаралық ғылыми-практикалық конференциялардың еңбек жинақтарында 2 тезис жарияланды.

1 Әдебиеттік шолу

1.1 Гуминді қосылыстардың жалпы сипаттамалары және олардың қолданылуы

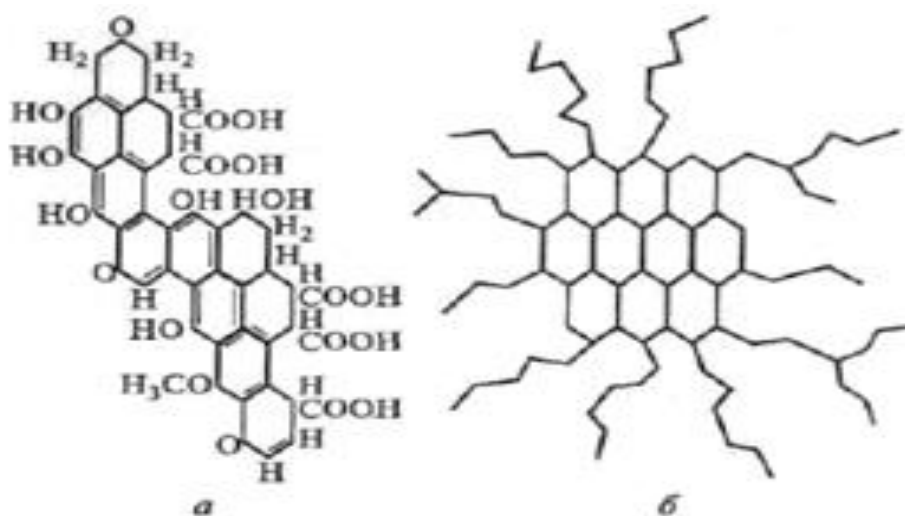
Қазіргі заманда маңызды проблемалардың бірі қоршаған ортаны зиянды өнеркәсіптік қалдықтардан тазарту болып табылады. Ең көп таралған және улы заттарға ауыр металдардың қосылыстары жатады [1]. Ауыр металдар топырақта және гидросферада жиналып, адамдар мен жануарлардың денсаулығына қолайсыз әсер етеді [2-3]. Ауыр металдар ең көп таралған және қауіпті ластаушы болып табылады, себебі олардың техногендік жиналуы қоршаған ортада неғұрлым жоғары қарқынмен жүріп жатыр. Осыған байланысты ауыр металдардың қосылыстары терең тазартылуы тиіс. Суды сорбциялық үрдістер арқылы ауыр металл иондарынан тазарту өте перспективті болып табылады. Гуминді заттар құрылымында функционалдық топтардың едәуір көп санын қамтитын ширатылған полимерлік тізбектің құрылымы бар, мұндай топтардың ароматты құрылымдармен үйлесімді болуы, гуминді қосылыстардың донорлық-акцепторлық, иондық өзара әрекеттесуге түсу қабілетін қамтамасыз етеді, сутекті байланыстарын қалыптастырады және сорбциялық үрдістерге белсенді қатысады [4].

Гуминді заттар (ГЗ) табиғи супрамолекулалық ансамбльдер болып табылады, олар тотықтырып ыдырау кезінде және өсімдік қалдықтары мен басқа да тірі организмдердің құрамына кіретін биомакромолекулалардың екіншілік синтезі кезінде пайда болады: лигнин, танниндер, ақуыздар және т.б. [5, 6]. ГЗ топырақ, көмір, шымтезек және су экожүйелерінің маңызды құрамдас бөлігі болып табылады [7, 8]. Жалпы қабылданған ГЗ-тың классификациясы қышқылдар мен сілтілерде ерігіштіктің айырмашылықтарына негізделген. Бұл жіктемеге сәйкес ГЗ үш құрамдас бөлікке бөлінеді: гумин – бөлініп алынбайтын қалдық, сілтілерде, қышқылдарда ерімейді; гумин қышқылдары (ГҚ) – сілтілерде еритін және қышқылдарда ерімейтін ГЗ фракциясы ($\text{pH} < 2$ кезінде); фульвоқышқылдар (ФҚ) – сілтілерде және қышқылдарда еритін ГЗ фракциясы. Түзілу ерекшелігіне байланысты ГЗ құрамына органикалық және органикалық емес компоненттер кіреді. Бірақ ГЗ-тің элементтік құрамы деп көміртегі, сутегі және оттегі атомдарының салыстырмалы санымен түзілген органикалық бөлігінің құрамы болып табылады [10]. Маңызды минорлы элемент ретінде азот, ал барлық препараттарда күкіртте анықталады [11, 12]. Бұл ретте ГЗ әртүрлі шығу тегі элементтік құрамы бойынша айтарлықтай ерекшеленеді [10]. Сондай-ақ ГЗ элементтік құрамы мен фракциялары әртүрлі. Әр түрлі текті ГЗ көміртек мөлшері 45-тен 65 %-ға дейін өзгереді.

Тас көмірден [13, 14] бөлініп алынған ГҚ құрылымдық формуласын алғаш рет сипаттаған және құрастырған В. Фукс. Бұл формула циклді полимерлі көміртек түрінде ұсынылған және онда көмірсулар мен полипептидтермен қалыптасқан перифериялық тізбектердің қатысуы көрсетілмеген.

[15] жұмыста В.И. Касаточкин ГҚ "ядрасы" үшін көміртек тізбекті циклдік полимерлеу идеясын сақтай отырып және әртүрлі функционалдық топтары

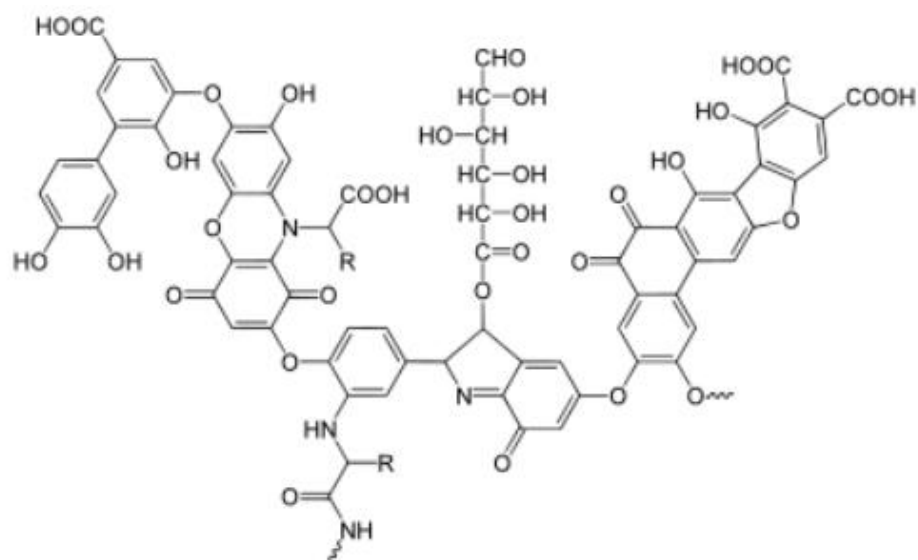
бар сызықтық полимерленген көміртектің молекулалық тізбектері түрінде бүйірлік радикалдарды енгізе отырып, формуладағы кемшіліктерді түзеді (1.1-сурет). Бұл формула схемалық, бірақ бұл формула топырақтық гумус химиясын зерттеу мен дамытуда өте үлкен рөл ойнады.



a – В.Фукс формуласы бойынша; *б* – В.И. Каксаточкин формуласы бойынша

Сурет 1.1. Гуминді заттың құрылысы

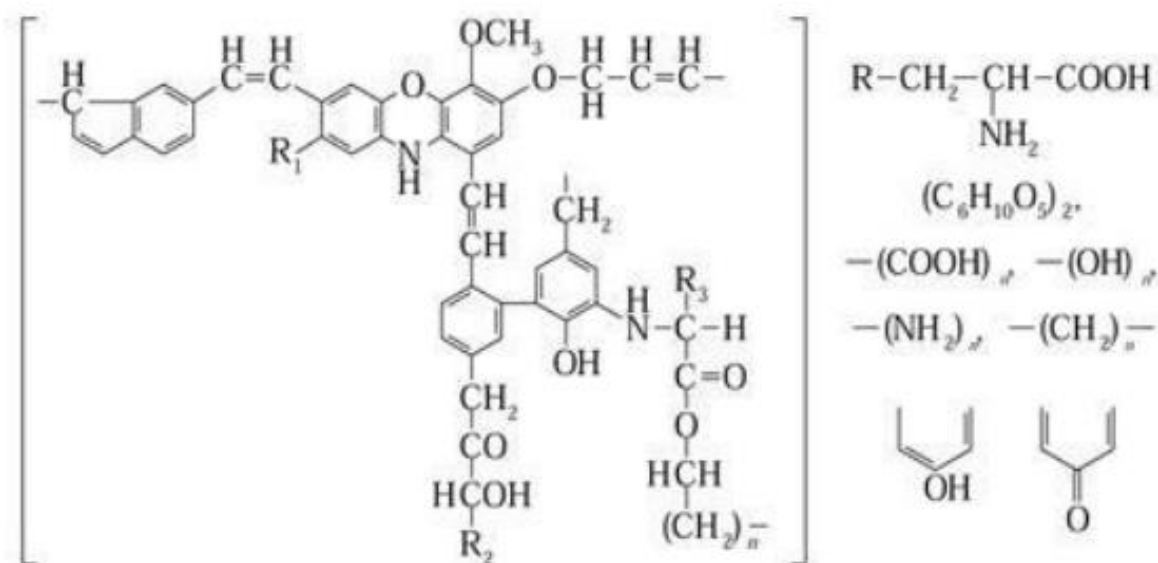
1.2-суретте көрсетілген ГҚ гипотетикалық құрылымында бос және байланысқан фенолды ОН-топтар мен азот және оттегі арқылы байланысқан бензол сақиналары бар, олар СООН-топтарының ароматты сақиналарына әртүрлі түрде бекітілген және құрамында хионды структуралары [16] бар.



Сурет 1.2. Ф.Дж.Стивенсон бойынша ГЗ-тың гипотетикалық құрылысы

ГҚ құрамы мен қасиеттері туралы деректер Д.С. Орлов [14] формуласында барынша толық ескерілді. Ол барлық маңызды құрылымдық

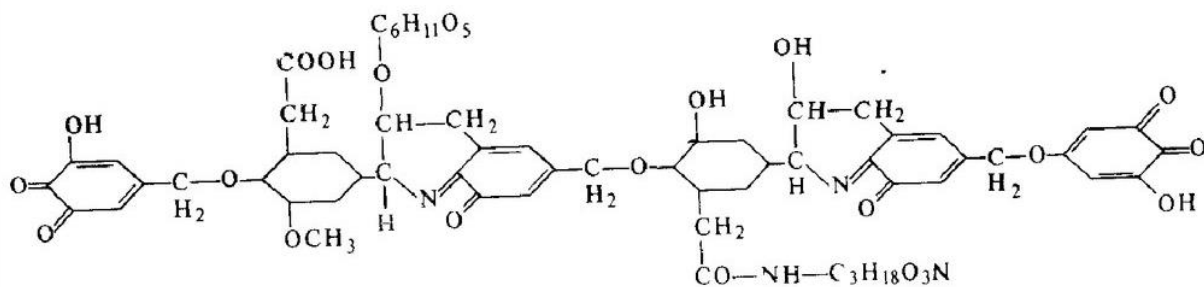
бірліктерден тұратын молекуланың ең аз фрагменті болып табылатын ГҚ құрылымдық ұяшығы туралы түсінік енгізді. Д.С. Орловтың ықтималдық схемасында (1.3-сурет) ГҚ молекулалық салмағы азоттың 4 атомында 1500 бірлікті құрайды, олардың біреуі гидролизденетін, ал екіншісі гидролизденбейтін аминқышқылға жатады, қалғандары гетероциклді табиғатқа ие. Ұяшықтың гидролизденетін бөлігі препарат салмағының 45 %-ын құрайды және 6 %-ын амин қышқылдары, 25 %-ға дейін көмірсулар мен ФҚ түріндегі қалдықтарды қамтиды. Алтымүшелі циклдер негізінен үш және төрт құрылымдармен берілген. Алтымүшелі циклдар қос байланыстағы көпірлермен біріктірілген. Мұндай схема созылыңқы формасы бар және үздіксіз түйісу жүйесін көрсетеді [17].



Сурет 1.3. Д.С. Орлов бойынша ГЗ-тың құрылымдық ұяшық формуласы

2004 жылғы [18] жұмыста автор Д.С. Орловтың блок-схемасының басқа аяқталған нұсқасын ұсынды. Олардың пікірінше, эксперименталдық деректер негізінде және И.Д. Комиссаровтың құрылымдық формуласында көрсетілгендей, ГҚ "ядрасы" ароматты көміртегінің жоғары полимеризленген формасын қамтиды.

ГЗ-тың негізгі компоненттеріне ГҚ кіреді және оның құрамында гидрофильді және функциональды группалары бар гидрофобты фрагменттер кіреді, оларға карбон, фенол, карбонильді және гидроксильді топтар жатады. С.С. Драгунов ұсынған ГҚ формуласы [19] берілген, онда ароматты ядролар сызықты орналасқан және ароматты циклдердің салыстырмалы жоғары дәрежесімен сипатталады (1.4-сурет).

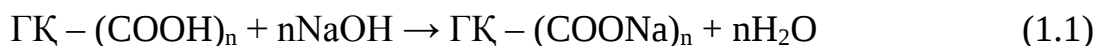


Сурет 1.4. С.С. Друагунов бойынша ГҚ-дың формуласы

ГЗ (лат. тілінен аударғанда humus – жер) алғаш рет [20] 1786 жылы неміс ғалымы Ф. Ахард шымтезектен бөліп алған. Осыдан кейін гуминді заттың толық анықталуын профессор Д.С. Орлов ұсынды. Д.С. Орловтың пікірінше, ГЗ – бұл көп немесе аз мөлшерде қараға боялған қышқылдық қасиеті басымдырақ келетін құрамында азотты бар жоғары молекулалы қосылыс. Кейінірек ГЗ көздері ретінде топырақ, қоңыр көмір және сапропель қолданыла бастады. Гумификация үрдісі фотосинтез үрдісінен кейін екінші үрдіс болып саналады. Әр түрлі деректер бойынша, жыл сайын гумификация үрдісіне $0,6-2,5 \cdot 10^9$ т көміртек қатысады.

ГЗ бөлінуінің негізгі әдісі – калий немесе натрий гидроксидтерінің немесе аммиак ерітіндісінің қатысындағы сілтілі экстракция болып табылады. Мұндай өңдеу кезінде ГЗ суда еритін тұздарға – натрий немесе калий гуматтарына жоғары биологиялық белсенділікке ие бола отырып, өзгереді [21].

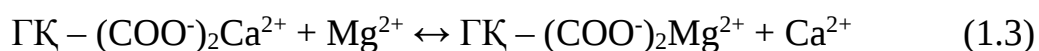
ГҚ бейтраптану реакциясына гумат түзіле отырып қатысады (1.1):



Протондардың орын басуы ортаның реакциясына байланысты карбоксильді және сондай-ақ фенолдық топтар бойынша да жүреді. Мұндай тұздардың жалпы схемасы (1.2) формуламен көрсетілген:



мұндағы Me – Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} және оның аналогтары. Тұздардың түзілуі тек қана бейтраптану реакциясында ғана емес, сонымен қатар, формулада көрсетілгендей (1.3) катионды алмасу арқылы жүруі мүмкін:



Ерімейтін кальций гуматы тұнбаға түсіп, гранулометриялық фракциялардың бетінде пленка түзуі мүмкін. Мұндай пленкалар адгезиялық күштер есебінен топырақтың минералды компоненттерімен берік байланысқа түседі [22].

ГЗ маңызды сипаттамаларына оның химиялық қасиеттерін жатқызуға болады, яғни оның басқа қосылыстармен реакцияға түсу қабілеті. Өзінің күрделі және үлкен құрылысының арқасында ГЗ-тың реакцияға түсу спектрлері өте кең болып келеді. ГҚ ГЗ-тің реакцияға қабілеттірек бөлігі болып саналады. ММУ-нің химия факультетінің ғалымдары ГЗ қасиеттерін сипаттау үшін ГҚ-да бар қасиеттерді ұсынды (1.5-сурет). Өзінің функционалдық топтарының арқасында ГҚ донорлық-акцепторлық, иондық және гидрофобтық өзара әрекеттесуге түсе алады [23].

Структуралық тобы	Әрекеттесу типі
COOH	иондық алмасу
$\text{CA}_r - \text{OH}$	комплектүзуші
$>\text{C}=\text{O}$	тотығу-тотықсыздану
C_6H_6	донорлы-акцепторлы
$-\text{CH}_n$	гидрофобты әрекеттесу

Сурет 1.5. ГҚ-дың химиялық қасиеттері

Шымтезектен, сапропельден және қоңыр көмірден алынған ГЗ ауыл шаруашылығындағы жануарлар мен өсімдіктерді қоректендіру үшін пайдаланылады. Өсімдік шаруашылығында ГЗ өсімдіктердің өсуін тездеткіш ретінде немесе микроэлементтері бар микротыңайтқыш ретінде жиі қолданылады. "Гермивит", "Гувитан – С", "Витапдин", "Супергумат" препараттарының құрамында амин қышқылдары, полисахаридтер, көмірсулар, витаминдер және микроэлементтер бар [24]. Олар өсімдіктердің зат алмасуына әсер етеді, өсімдіктер үшін қол жетімді түрде қоректік элементтер мен микроэлементтердің жинақталуын және қоректік заттардың игерілуін қамтамасыз етеді, өсімдіктердің әртүрлі ауруларға, құрғақшылыққа, шамадан тыс ылғалдануға қарсы тұру қабілетін арттырады, топырақ құрылымын жақсартады. Гумус топырақтың алмасу және буферлік орталығы болып табылады. Мал шаруашылығында гуминді препараттар иммуномодуляторлық қасиеттері басым жемшөп қоспалары ретінде пайдаланылады. Олардың жоғары экологиялық қауіпсіздігі және ерекше қасиеттері зат алмасуды жақсартады, жасушалардың энергетикасын арттырады. Сондай-ақ, гуминді препараттар медицинада қолданылады. ГЗ негізіндегі фармакологиялық препараттар адам үшін зиянсыз деп саналады, себебі аллергиялық анафилактика және канцерогенді қасиеттері жоқ, әсіресе ас қорыту органдарының ауруларын емдеуге және зат алмасуының бұзылуын емдеуге жақсы жарамды. Гуминді препараттардың бұл қасиеттері адамдар үшін экологиялық таза препараттар жасауға мүмкіндік береді.

Өнеркәсіп орындарында ГЗ су мен топырақты тазалау үрдісінде қолданылады; ұңғымаларды (мұнай және газ) бұрғылау кезінде жуу сұйықтықтарындағы компонент ретінде; ластанған су сорғыш горизонттардан ароматты мұнай көмірсутектерін жою үшін; бұрғылау ерітінділерінің компоненттері ретінде ("Полигум-К", "Полигум-Л1" препараттары); аккумуляторларды өндіру кезінде қышқылға төзімді толықтырғыштар залалсыздандырады; тау-кен ісі мен құрылыста, крахмал концентрациясын төмендету және қағаз маталарды шлихтаудың тиімділігін арттыру үшін шлихталаушы композицияларындағы крахмалды құрамдас бөлігі ретінде пайдаланылады [25].

ГЗ органикалық заттармен және мұнай өнімдерімен [26], сондай-ақ ауыр металдармен табиғи детоксиканттардың рөлін орындай отырып ластанған аумақтарды тазалау және қайта құнарландыру үшін жиі қолданылады. Қазіргі уақытта ГЗ негізінде қатты сорбенттер ойлап табылған және пайдалануда.

Табиғи сулардағы металдардың химиялық формалары су көздерінің сапасына әсер етеді. ГЗ металл иондарын берік комплекске және су мен топырақтағы органикалық экотоксиканттарды байланыстырады. Бірқатар жұмыстарда [27] құрамында OH^- және карбоксильді топтары көп, белсенді комплекс құраушы агент ретінде ГҚ және ФҚ маңызды мәнге ие болады. Әртүрлі мәліметтер бойынша [28, 29] ГЗ-тың молекулалық массасы 700-ден 200000-ға дейін Дальтонды (Да) құрайды. Олардың ерігіштігі, әртүрлі металдардың иондарын байланыстыру және қоныс аудару қабілеті олардың мөлшері мен бөлшектерінің конфигурациясына байланысты. Жұмыста [30] ГЗ комплекс түзуге, соның ішінде кадмийды байланыстыруға қабілеттілігі қарастырылды. 1000-10000 Да молекулалық массасы бар ГЗ фракциясы кадмий иондарының негізгі бөлігін байланыстырады.

Комплекс түзілген кезде комплекс құрамындағы металдың уыттылығы бос кезіндегі жағдаймен салыстырғанда ерекшеленеді. Сонымен қатар, комплекс түзілу жинақталу деңгейіне, сондай-ақ уытты металдарды сол немесе басқа ортадан шығаруға әсер етуі мүмкін. Металл-иондардың комплекс түзілуі олардың қоршаған ортада шоғырлануы, биотадағы металл-иондардың қол жетімділік деңгейін арттыруда немесе төмендеуде маңызды рөл атқарады. ГҚ бар ауыр металдар иондарының комплексті түзілуін зерттеу экологиялық проблеманы шешу үшін маңызды болып табылады.

1.2 Гуминді қосылыстардың сорбциялық қасиеттері

Қазіргі заманда маңызды проблемалардың бірі қоршаған ортаны зиянды өнеркәсіптік қалдықтардан қорғау болып табылады. Ең көп таралған және улы заттарға ауыр металдардың қосылыстары [28] жатады. Ауыр металдар топырақта және гидросферада жиналып, адамдар мен жануарлардың денсаулығына қолайсыз әсер етеді [29, 30]. Ауыр металдар ең көп таралған және қауіпті ластаушы болып табылады, өйткені олардың техногендік жиналуы қоршаған ортада неғұрлым жоғары қарқынмен жүріп жатыр. Осыған байланысты ауыр металдардың қосылыстары терең тазартылуы тиіс. Суды

сорбциялық үрдістер арқылы ауыр металл иондарыннан тазарту өте перспективті болып табылады.

Су көздерін тазалау үшін сорбенттер ретінде табиғи және жасанды сорбенттер қолданылады: саз, құм, ағаш, белсендірілген көмір, шымтезек, ион алмастырғыш шайырлар және т.б. синтетикалық сорбенттер [31]. Олардың арасында ГЗ аса перспективті адсорбенттер болып табылады, өйткені олар экологиялық таза және арзан өнімдер болып саналады және табиғи детоксиканттардың рөлін атқарады.

ГЗ құрылымында функционалдық топтардың едәуір көп санын қамтитын ширатылған полимерлік тізбектің структурасы бар, мұндай топтардың ароматты құрылымдармен үйлесімді болуы ГҚ-дың донорлық-акцепторлық, иондық өзара әрекеттесуге түсу қабілетін қамтамасыз етеді, сутегі байланыстарын қалыптастырады және сорбциялық үрдістерге белсенді қатысады. ГЗ макромолекулалары иондар мен бөгде заттардың молекулаларын өзара әрекеттесудің әртүрлі түрлері бойынша сақтауға қабілетті [4]. Бір жағынан, жоғары молекулалық қосылыстар ретінде ГЗ адсорбцияға қабілетті, ал екінші жағынан ГЗ құрамында оттегі және азотты бар функционалдық топтардың болуы есебінен хелатты лигандтардың қасиеттерін көрсете отырып, комплекс түзу үрдісіне түсе алады.

ГҚ карбоксильді және фенолды топтар есебінен ауыр металдармен өзара әрекеттеседі [32]. Өзара әрекеттесу еритін және ерімейтін гуматтардың пайда болуымен жүреді. Қатты ГҚ-да металдар сорбциясы болуы мүмкін. 0,1 н КОН ерітіндісімен өңдеу ГҚ-дың функционалдық топтарын тежейді. Co, Zn, Cu, Ti және ішінара Ni және Fe-ге қатысты ГҚ-дың сорбциялық сыйымдылығы құрамында хиноидты және азоты бар гетероциклдерге негізделген, оларға өңдеу іс жүзінде әсер етпейді.

Гуминді заттар қоршаған ортадағы заттар айналымының табиғи өнімі және табиғи қорғаныс механизмінің маңызды компоненті болып табылады. Өмір сүру уақыты жүздеген және мыңдаған жылдарға есептелінетін ГЗ-дың синтезі қоршаған ортадағы биологиялық ыдырауға неғұрлым төзімді құрылымы табиғи іріктеу принципі бойынша жүреді [33].

Олардың фундаментальды қасиеттері – құрылыстың жүйеленбеуі, құрылымдық элементтердің гетерогендігі және полидисперстілік болып табылады [34]. Осыған сәйкес гуминді заттар өзара сутекті немесе π - π байланыстармен, сондай-ақ поливалентті катиондармен қосылған шағын өлшемді молекулалардан тұратын супрамолекулярлы құрылым туралы көзқарасқа негізделген ГЗ-ды молекулалық ұйымдастырудың жаңа тұжырымдамасы бұрын ұсынылған болатын. Гуминді заттардың молекулаларының ішінде гидрофобты аумақ және сыртқы гидрофильді аймақтар болған кезде гуминді заттардың супрамолекулярлы құрылысы туралы гипотеза олардың сулы ортада ұйымдастырылуының мицеллярлы моделіне негізделініп, әкелінеді [35].

Осылайша, олар үшін молекула ұғымы жоқ, оларға молекулалық ансамбль тән, онда әрбір параметр үлестірумен сипатталынады.

Алайда, гуминді заттардың әртүрлі шығу көздеріне қарамастан, мұнайдан, лигниндер мен көмірлерден асып кететін құрылымның бірыңғай

және ең күрделі қағидаттары болады: каркас бөлігінің болуы, яғни алкильді және функционалдық топтармен ауыстырылған ароматты көміртекті қаңқа, олардың арасында карбоксильді, гидроксильді және метоксильді, және полисахаридті және полипептидті фрагменттермен байытылған перифериялық бөлім басым.

Құрылыстың күрделілігіне байланысты гуминді заттардың өзара әрекеттесу спектрі кең, әсіресе олардың реакциялық қабілетті бөлігіне –гумин қышқылдарына (гуматтарға) байланысты. Карбоксиль, гидроксиль, карбониль сияқты топтардың ароматты құрылымдармен үйлесімді болуы олардың иондық, донорлық-ацепторлы және гидрофобтық өзара әрекеттесуге, сутегі байланыстарын қалыптастыруға, сорбциялық үрдістерге белсенді қатысу қабілетін қамтамасыз етеді [33].

ГЗ-тың комплекс түзуші және сорбциялық қасиеттерін зерттеуге арналған ғылыми әдебиеттерге [36] шолу жасалды. Қарастырылған жұмыстарда әртүрлі әдістерді (ИҚС, ЭПР, ЯМР, электрохимиялық, термографиялық) қолдана отырып, әртүрлі металдармен ГЗ комплексті қосылыстардың түзілуі расталды, олардың құрылысы мен әртүрлі орталардағы тұрақтылығы зерттелді. ГЗ комплекс түзуші қабілеті келесі қатарда азаяды: $\text{Fe}^{2+} > \text{Pb}^{2+} = \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} = \text{Cd}^{2+}$.

1.3 Гуминді қосылыстардың әртүрлі металл иондарымен комплекстүзілу ерекшеліктері

Соңғы жылдары металл иондарымен гуминді қосылыстардың комплекс түзілу үрдістеріне қызығушылық артып келеді. Бұл көптеген биологиялық, биохимиялық және геохимиялық үрдістерге гуминді қосылыстардың қатысумен байланысты. Гуминді қосылыстардың кешентүзілу қасиеттерін зерттеу оларды табиғи объектілердегі ауыр металдардың құрамын азайту үшін пайдалану мақсатында жүргізіледі [37].

Гуминді қосылыстар олардың комплекстүзуші қасиеттерін зерттеу кезінде арнайы көзқарасты талап ететін күрделі полифункционалды лигандалар болып табылады. Осыған байланысты металл иондарын ГЗ функционалдық топтарымен байланыстыруды, сондай-ақ түзілетін комплекстердің тұрақтылығын бағалау әдістерін неғұрлым дұрыс сипаттайтын модельді таңдау маңызды мәнге ие.

ГЗ-мен металл иондарының қосылыстарының пайда болуы иондық, коваленттік, координациялық, сутекті, электростатикалық, Ван-дер-Ваальс күші және гидрофобтық өзара іс-қимыл сияқты энергия бойынша әртүрлі байланыстардың қатысуымен жүзеге асырылады. ГЗ металл иондарымен қосылыстарының пайда болуына барлық көрсетілген байланыс түрлері қатыса алады [38]. Металл-органикалық қосылыстардың қалыптасуына қатысты негізгілерді иондық және үйлестіру байланыстары есептеуге болады. Иондық байланыстар негізінен ГЗ функционалдық топтары мен сілтілі және сілтілі жер металдарының катиондары арасында пайда болады. Координациялық байланыстар ГҚ металдардың екі және үшвалентті иондарымен

байланыстыруда маңызды рөл атқарады, көбінесе бұл ауыр металдар. ГҚ-да электрондардың бөлінбеген буының донорлары оттегі, азот және құрамында күкірті бар функционалдық топтар бола алады. ГҚ моно-, би- немесе полидентті лигандалар ретінде қарастырады.

Иондық және координациялық байланыс сфераішілік комплекстердің пайда болуы кезінде үлкен рөл атқарады. Бұл жағдайда металл ионының гидратты қабығы ішінара немесе толық бұзылады және ГҚ лигандасының функционалдық топтары су молекулаларын ауыстыра отырып, металдың координациялық позицияларына кіреді. Бұл процесс лигандалық алмасу түрі бойынша өтеді. Мұндай комплекстер Fe (III), Cr (III), Al (III), Cu (III) және басқа да ауыр металдарды құруы мүмкін [38, 39]. Электростатикалық және сутегі байланыстары ГҚ карбоксильді тобымен өзара әрекеттескен кезде метал ионы өзінің гидратты қабығын сақтағанда сыртқы сфералық комплекстердің пайда болуына қатысады. Мысал ретінде ГҚ бар Mn (II) кешені, кез келген басқа қосылыстар сияқты, негізінен электростатикалық күштер есебінен (ион-иондық және ион-дипольдық өзара әрекеттесу) бола алады. ГҚ-Me өзара әректтесу түрі металдың табиғатымен, ГҚ қасиеттерімен, сондай-ақ, олардың қалыптастыру шарттарымен анықталады. Кейбір металдардың бір бөлігі барлық валенттік байланыстармен тығыз байланысты болуы мүмкін, ал басқа бөлігі ион алмасу реакцияларына қабілетін сақтайды. Катиондарды сіңірудің қалдық алмасу сыйымдылығы ГҚ молекулаларында функционалдық топтардың болуына байланысты және олардың кеңістікте орналасуы оларға комплекс түзілу реакцияларына қатысуға мүмкіндік бермейді.

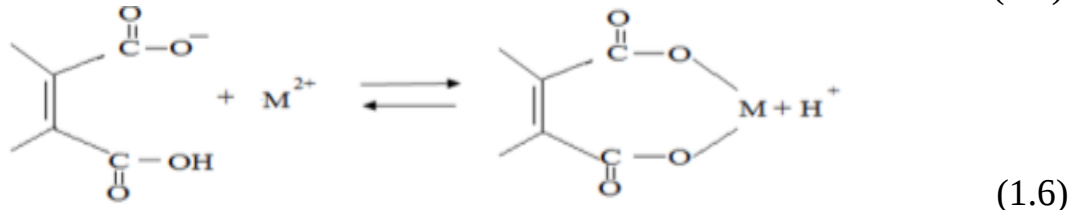
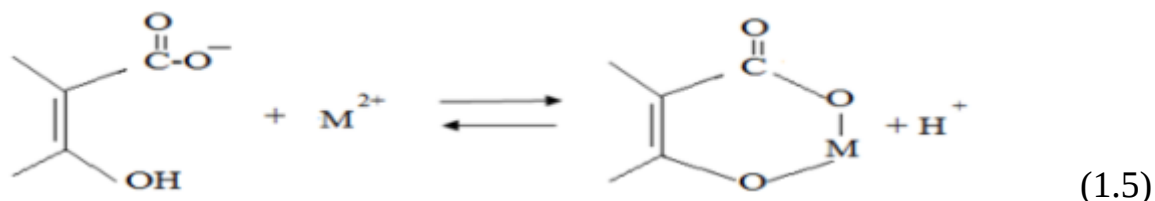
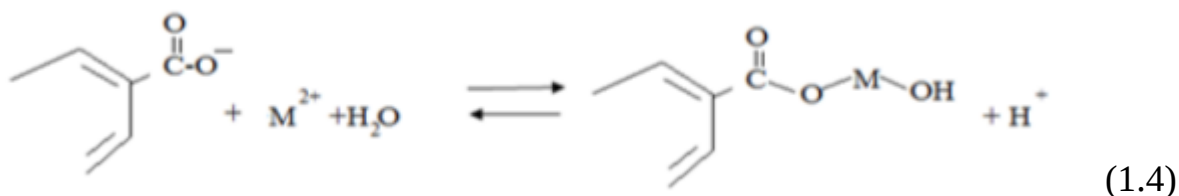
ГҚ-ның d-металл иондарымен өзара әрекеттесуіне бірқатар зерттеулер арналған [40]. Бұл иондардың сыртқы қабықтарында d- электрондардың әртүрлі саны болуы мүмкін, d- электрондар зарядты s- және p- электрондарға қарағанда әлсіз экрандайды, сондықтан d- элементтердің акцепторлы орбиталдарының энергиясы s- және p- элементтердің иондарына қарағанда айтарлықтай төмен. Осы себепті d- элементтердің ионы координациялық қосылыстардың пайда болуына ерекше бейімділік танытады.

Оттегі, аминді азоттың донорлық атомдарымен координациялық қосылыстардың тұрақтылығы немесе осы атомдардың үйлесімі металл иондарының қатарында мынадай тәртіппен өзгеретіні белгілі: $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$.

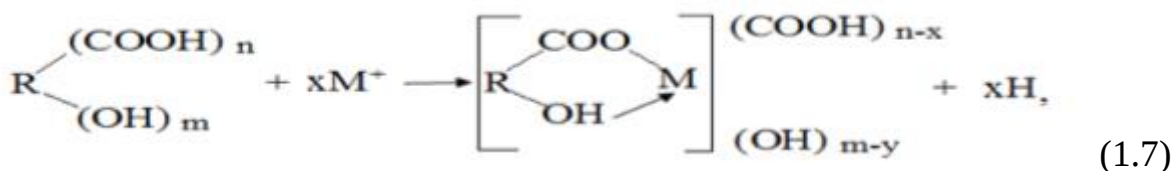
ГҚ бар комплекстердің тұрақтылық қатары осы иондардың орналасуы негізінен сақталады [41]. Ca және Mg кейбір жерлерде өзгереді. ГҚ π -дативті байланыс құруға қабілетсіз, осы себепті мырыш иондары кобальт иондарымен салыстырғанда анағұрлым берік комплекстер құрайды. Zn және Cd иондарында бос d-орбитальдары (nd^{10} -катиондар) жоқ, бірақ d^{10} -қабықшаның экрандаушы әсерінен олар бос s- және p- орбитальдарының донорлық - акцепторлық өзара әрекеттесуі есебінен берік комплекстер береді.

[42] жұмыста автор қарапайым суда еритін комплекстердің түзілуімен, рН8 кезінде екі және үшвалентті металл иондарымен ГҚ өзара әрекеттесуінің мүмкін механизмдерін құрастырды. (1.4) теңдеу бойынша COOH - тобы органикалық тұз немесе монодентат комплексін құра отырып, металл иондарымен жауап береді. (1.5) теңдеу бидентат комплексі немесе хелат

түзілген көрші COOH - және OH - топтардың реакциясын сипаттайды. (1.6) теңдеу бойынша екі көршілес COOH - топтар бидент хелатын құрайды. Келтірілген реакциялардың кемшіліктеріне құрамында азотты лигандтар мен металл иондарының гидратты суының қатысуы ескерілмегенін жатқызуға болады. $\text{pH} > 5$ кезінде су ерітінділерінде d-элементтердің барлық иондары аквакомплекс түрінде бар, сондықтан олардың реакциялары лигандтық алмасу механизмі бойынша тез өтуі тиіс.

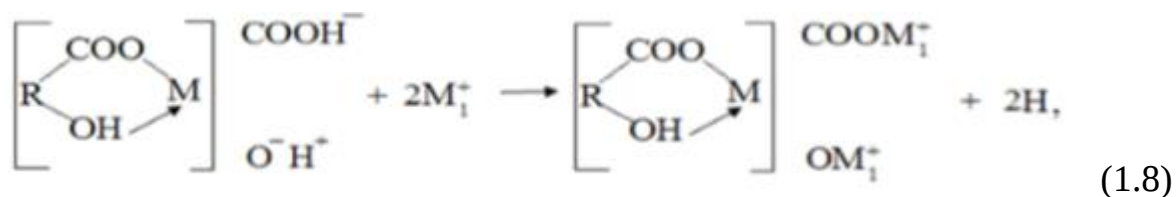


Автордың ұсынысына сәйкес [43] метал молекуланың анионды бөлігіне кіретін және келесі құраммен сипатталған (1.7) формула берілген:



мұндағы, $\text{M} = \text{Fe}(\text{OH})_2^+, \text{Fe}(\text{OH})^{2+}, \text{Al}(\text{OH})_2^+, \text{Al}(\text{OH})^{2+}$.

Мұндай комплексті қосылыстың еркін карбоксильді және фенолдық топтары бар және сондықтан қарапайым гетерополярлы тұздардың одан әрі пайда болуына (1.8) әсер етуі мүмкін:

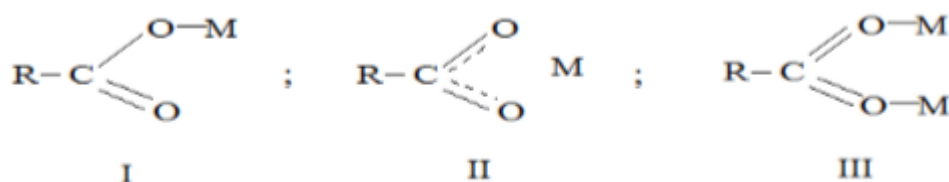


Мұнда $\text{M}_1 = \text{Na}^+, \text{K}^+$ мықты негіздерінің катиондарын білдіреді. Осы позицияда $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}$ катиондары болуы мүмкін.

Бұл реакция бойынша бір карбоксиль тобы екі ионды металл байланыстыра алады деп айтуға болады. Бұл фактіні ішкі және сыртқы сфералық комплекстер туралы түсінік негізінде түсіндіруге болады. Мұндай комплекстерде иондық алмасуда тек сыртқы саладағы катиондар ғана қатысады, ал карбоксильді топтардың бөлігі металл катиондарымен берік қоршалған және алмасу катиондық сыйымдылықтың мәніне әсер етпейді, яғни бір функционалдық топқа екі металл иондары келуі мүмкін.

Мұндай қос табиғат қосылыстары кешенді-гетерополярлы тұздар деп аталады, олар молекуланың анион бөлігінде де, катионның диссоциациясына қабілетті түрінде де болады.

ГҚ карбоксильді топтары металдарды үш жолмен байланыстыруы мүмкін (1.9):



(1.9)

Байланыстардың бірінші және екінші түрлері ГҚ молекулалары мен металл иондарының арасындағы өзара әрекеттесуді көрсетеді. ГҚ органо-минералды туындыларын қалыптастыру кезінде орын алған байланыстардың үшінші түріне табиғаты күрделі және алуан түрлі молекулааралық байланыстар жатады. Бұл байланыстар агрегаттардың немесе мицеллалардың түзілуіне себепші болады, оның бетінде сорбирленген ГҚ және олардың тұздары бар минералды бөлшектерден, сондай-ақ ГЗ өздерінің ассоциаттарынан тұрады. Бұл түрге сутегі атомдары мен бір немесе әртүрлі молекулалардың электр теріс атомдары арасында түзілетін сутегі байланысы, электростатикалық күштер есебінен тұрақты дипольдар арасында пайда болатын поляризациялық байланыс жатады. Топырақтағы және басқа да шөгінді түзілімдердегі байланыстардың молекулааралық типі есебінен құрамы бойынша күрделі және біртекті емес микро- және макроагрегаттардың қалыптасуын негіздейтін өте кең таралған құбылыстар жүзеге асырылады.

Авторлар [44] үлкен молекулалық массасы және түрлі функционалдық топтары бар ГҚ күрделі құрылым болып табылатындығын анықтаған. pH ортасына және катиондардың концентрациясына байланысты әртүрлі өзара әрекеттесе алады. Комплекстүзілу екі режимде өтуі мүмкін: бірінші және ең маңызды режим металдарды фенольді гидроксилдермен және карбоксильді топтармен байланыстыруды болжайды, ал екінші режим – тек COOH - топтармен. ГЗ функционалдық құрамы олардың әртүрлі металл иондарын (Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} , Zn^{+2} және т. б.) байланыстыру қабілетін анықтайды. Экология тұрғысынан олардың ластаушы заттардың қауіпті сыныптарының бірі болып табылатын радионуклидтермен және ауыр металдармен өзара әрекеттесуі үлкен қызығушылық тудырады. ГЗ комплекстерінің пайда болуы ауыр металдар мен радионуклидтерді уыттылығы аз қозғалмалы қалыпқа ауыстырады. ГЗ металдармен өзара әрекеттесудің барлық спектрін ГЗ-металл

байланыс сипаты бойынша түзілетін қосылыстарда үш негізгі түрге бөлуге болады [4, 45]:

1) ГЗ анионы мен металдың катионы (сілтілі, сілтілі жер металдарының гуматтары мен фульваттары) арасында иондық байланысы бар тұз түріндегі қосылыстардың пайда болуы;

2) ГЗ-метал байланысының коваленттік сипаты басым қосылыстардың пайда болуы. ГЗ осы түрі бойынша балшық бөлшектерінің құрылымына кіретін поливалентті катиондармен (Al, Fe, Si) байланысады;

3) ГЗ-металл координациялық байланысы бар комплексті қосылыстардың пайда болуы.

ГЗ-пен байланыстырудың бұл түрі өтпелі металдарға тән.

Жалпы жағдайда лигандпен (L) металдың комплекстүзілу реакциясы келесі теңдеумен сипатталады (1.10):



мұндағы m және n – стехиометриялық коэффициенттер.

Тұрақтыны есептеу үшін m , n [Me], [L], [Me_mL_n] анықтау қажет. Бұл ретте n және m анықтамасы қағидатты болып табылады, өйткені оларға тұрақтылық константаның өлшемдігі байланысты. m және n қарапайым лигандтар үшін, әдетте, оңай анықталады, сондықтан константаларды есептеу үшін тиісті тепе-теңдік молярлық концентрацияларды анықтау жеткілікті.

Металл иондарының ГҚ-мен өзара әрекеттесуінде макромолекулалық лигандтардың координациялық химиясы саласында екі үрдіс бөлінеді: "микрокоординация" – Me_mL_n құрамының координациялық тораптарын құра отырып, жекелеген функционалдық топтардың металл ионымен байланыстыру; "макрокоординация" – макромолекулалық кешендердің түзуімен металл иондарын макромолекулалық құлпыншақпен байланыстыру.

pH<4 кезінде ГҚ-да полимерлі тізбектің елеулі деформациясы және функционалдық топтардың геометриялық орналасуының өзгеруі екіталай. pH>4 ерітінділерінде ГҚ макромолекулалары макроиондарға айналады, икемді және конформацияны қабылдауға қабілетті, MeL₂ құрамының координациялық түйіндерінің түзілуі үшін энергетикалық тиімді.

ГЗ пен металдар арасындағы өзара әрекеттесу ион алмасу, хелат түзілу, сорбция, коагуляция және пептизация құбылыстарының көмегімен сипатталуы мүмкін. Әрбір катион үшін ерекше позициялардың болуы оңай емес екенін ескеру қажет, себебі бұл катион түрлі молекулаларда екі немесе көп лиганд санымен байланысты болуы мүмкін. Органикалық заттар мен катиондар арасындағы барлық реакциялар суда еритін және/немесе ерімейтін комплекстердің пайда болуына әкеледі. Жұмыста [46] табиғи суларда органикалық лигандтары бар микроэлементтердің комплекс түзілуі мен хелат түзілуіне зерттеу жүргізілді. Бұл зерттеулерден ГҚ-ң Ni, Cd, Cu, Fe, Co және Mn комплекстерінің ерігіштік шамалары органикалық емес комплекстер туралы деректер бойынша болжанғанға тікелей қарама-қарсы әрекет етеді. ГҚ

бар осы иондардың комплекстелуі төмен рН (1-3) кезінде шөгуге және жоғары рН (3-9.5) кезінде еруге әкеп соғады.

Ауыр металдар иондарының арасында мыспен ГҚ реакциялары зерттелген. [47] жұмыста потенциометриялық титрлеу қолданылды, мыстың иондарын байланыстыруға ГҚ қабілеті зерттелді. ГҚ-мен реакцияға карбоксильді және фенолгидроксильді топтар кірді. Авторлар [48] мынадай қорытындыға келді: Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} тек карбоксиль топтарымен байланыстырылады. Металл иондарының (II) көпшілігі төмен рН кезінде ГҚ-мен сыртқы сфералық қосылыстарды құрайды және тек Cu (II) сфераішілік комплекстерді құрайды. Алайда, Mn (II), Fe (III) үшін ЯМР әдісімен ішкі сфералық комплекстер, ал Ni (II), Co (II), Cd (II) үшін – сыртқы сфералық комплекстер түзілетіндігі анықталған.

[49] жұмыста ауыр металдар мен радионуклидтердің ГЗ-мен өзара әрекеттесуі солюбилизацияда, металдардың шөгінділерінде және шоғырлануында көрініс беретіні анықталды. Металл иондары үшін ГҚ және ФҚ байланыстырушы қабілеті 2-ден 10-ға дейін г-экв/кг құрайды. Бұл шаманың шамамен 1/3 катион алмасу топтарымен, 2/3 – комплекс құраушы топтармен байланысты. Кейбір металдар бойынша ГҚ сыйымдылығы (мг/г): 9- Cd ; 16- Au ; 18- Cu ; 34- Pb . ГҚ ион алмасу және комплекстүзілу нәтижесінде топырақтағы және түптік тұнбалардағы ауыр металдардың шоғырлануына ықпал етеді, ал суда еритін ФҚ элементтердің шоғырлану қабілетін күрт арттырады.

Авторлардың [50] пайымдауынша ГҚ мырыш иондарына қарағанда қорғасын иондарымен комплекс түзуге үлкен қабілетке ие, бұл олардың экологиялық мәнін анықтайды. Еркін металл иондарының уытты әсері комплекске байланысты қарағанда көп болғандықтан, ал Pb уыттылығы Zn уыттылығына қарағанда жоғары. Металл иондарына қатысты ГҚ-ның әлеуетті ең жоғары комплекстүзуші қабілеті олармен өзара әрекеттескен кезде толық көлемде іске асырылған жоқ. Қорғасын және мырыш иондарымен ГҚ комплекстелуі рН 5,0 кезінде пайда болды. Тыңайған жерлердің альфегумус топырақтарының ГҚ жыртылған жерлердің топырақтарымен салыстырғанда қорғасын және мырыш иондарымен комплекс түзуге, олардың құрамындағы қышқыл функционалдық топтар мен металдармен комплекс түзуге неғұрлым қолайлы топырақ реакциясы салдарынан үлкен қабілетін көрсетті.

Металдарды ГҚ-мен байланыстыру жөніндегі деректерді талқылау үшін қатты және жұмсақ қышқылдар мен негіздердің (ҚЖҚН) конценциясы қолданылуы мүмкін, соған сәйкес металл иондары (қышқылдар) мен донорлық лигандалар (негіздер) қатты және жұмсақ топтарға бөлінеді [51]. Олардың кейбіреулері шарттарға байланысты екі сыныпқа да (аралық) қатысты болуы мүмкін. ГҚ әдетте донорлық атомдардың екі түрін қамтиды: ГҚ және аминді, амидті, амидазолды және пептидті топтардың құрамына кіретін азот және спирт, карбоксилді, фенолды, кетонды, хинонды функционалдық топтарының құрамына кіретін оттегі. ГҚ жалпы массасына қайта есептегенде күкірт мөлшері соншалықты аз, бұл күкірт атомдарының комплекс түзілу үрдістеріне қатысуы іс жүзінде қарастырылмайтынын көрсетеді. Оттекті донорлық атомдар макромолекулалар мен ГҚ

макроиондарының "қатты" орталықтарын құрады, демек, олардың H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} "қатты" қышқылдарымен өзара әрекеттесуге бейімділігін туындатады.

Азот атомдары оттегінің донорлық атомдарымен салыстырғанда металл иондарымен донорлық-акцепторлық байланыстардың пайда болуына бейім. Азот атомдары қатты және жұмсақ негіздер арасында аралық орын алады, сондықтан Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} иондарымен үйлестіруге бейім. Соңғылары оттегі атомдарына ұқсас, алайда осы элементтердің қатарында реттік нөмірдің жоғарылауымен құрамында азот бар топтармен үйлестіру үрдісі артады және түзілетін комплекстердің беріктігі артады. ГҚ ауыр металдар иондары бар, әсіресе Fe(III) бар теріс зарядталған комплекстерді құрайды. ҚЖҚН-дің мыс (II) және қорғасын (II) теориясына сәйкес оттегі мен азот көмегімен тұрақты комплекстердің пайда болуымен ГҚ иондармен әрекет етеді.

Металл-гуматты комплекстердің тұрақтылығы қоршаған ортада ауыр металдардың мобильділігі мен биожиналуын анықтайтын маңызды фактор болып табылады. [52] жұмыста ГҚ және бензой және салицил қышқылы сияқты гумин-ұқсас лигандалармен Cu(II) және Pb(II) комплекс түзілу үрдістері зерттелді. Тәжірибе рН 4, 25°C температурада және 0,01 моль дм⁻³ (NaCl) иондық күшінде жүргізілді. Тұрақтылық константалары Шуберт әдісі бойынша эксперименталды деректерден есептелген. Алынған деректер көрсеткендей, гумин және бензой қышқылдары Cu(II) және Pb(II) бар мононуклеарлық комплекстер түзеді, ал салицил қышқылы мыс және қорғасын иондары бар полиядролық комплекстер түзеді. Pb(II) Cu(II) қарағанда ГҚ лигандаларымен байланыстырудың жоғары қабілеті бар екені анықталды.

Б.В. Левинский комплексті гуминді тыңайтқыш алу тәсілін ұсынды [53]. Тыңайтқыштарды алу үшін сілтілі металдардың гуматтарын темір, мыс, марганец, мырыш және кобальт сульфаттарымен, сондай-ақ бор қышқылымен және рН 7,0-7,8 кезінде молибден қышқылының тұздарымен араластырады. Сульфат түрінде қосылатын металдардың миллиграмм-эквиваленттерінің жиынтық саны сілтілі металл гуматы ерітіндісінің айырбас сыйымдылығы шамасынан 30% аспауы тиіс және мынадай формула бойынша анықталады:

$$C = (4100 - C_0) * C_r, \quad (1.11)$$

мұндағы: C – сілтілі металл гуматы ерітіндісіне қосылатын металдардың миллиграмм-эквиваленттері сомасының ең жоғары рұқсат етілген саны, мг-экв/кг;

C_0 – сілтілі металл гуматының бастапқы ерітіндісінде болатын көпвалентті металдардың миллиграмм-эквиваленттер саны, мг-экв/кг;

C_r – бастапқы ерітіндідегі сілтілі металл гуматының концентрациясы.

Бұл ретте микроэлементтер сульфаттарының ерітінділерін, сондай-ақ бор қышқылы қажет болған жағдайда натрий гуматы ерітіндісіне тұрақты араластыру және рН бақылау кезінде біртіндеп енгізеді, оны ұстап тұру үшін қоспаға көрсетілген шектердің астыңғы жағына рН жақындау сәтінде

көрсетілген аралықта рН мәнін ұстап тұруға мүмкіндік беретін мөлшерде калий карбонатын қосады. Әдіс тыңайтқыш ретінде тиімді пайдалануға болатын көпвалентті металдары бар ГҚ суда еритін хелат комплекстерін алуға мүмкіндік береді. А.А. Богуш және т.б. авторлармен қара және түсті металлургия, химия өнеркәсібі кәсіпорындарында өндірістік ағынды суларды тазарту үшін, мысалы, ауыр металдардың жоғары құрамы бар қышқыл және әлсіз қышқыл ағынды сулардан ауыр металдарды алу үшін пайдаланылуы мүмкін өнертабыс ұсынылған. Әдісті жүзеге асыру үшін сұйық сілтілі шымтезек препаратымен ағынды суларды ерітіндіге қатысты 1:100-ден 1:1000-ға дейін өңдейді. Металл органикалық комплекстердің пайда болған тұнбалары тазартылған техногендік ерітінділерден бөлінеді және 450-600 °C температурада тұнбаны күйдірумен термиялық байытуға ұшырайды. Техникалық нәтиже өнеркәсіптік сарқынды суларды экологиялық қауіпті элементтерден – ауыр металдардан тиімді тазартуды және пайдалы компоненттерді алуды қамтамасыз ету, яғни өнеркәсіптік сарқынды суларды кешенді өнеркәсіптік қайта өңдеуді жүзеге асыру болып табылады.

[54] жұмыста Томск облысының оңтүстік бөлігіндегі торфты кен орындары және оларды қайта өңдеу өнімдері бойынша радионуклидтердің бөлінуі зерттелді. Техногенді радионуклидтермен негізінен шымтезек шоғырының тек жоғарғы қабаты 20-30 см тереңдікке дейін байып, кейіннен мазмұны бойынша фондық мәндерге дейін төмендетіледі. Әртүрлі кен орындары үшін тік бөлу нақты шекаралары жоқ, бұл әртүрлі гидрологиялық қалыптасу жағдайларына байланысты. Уран – 238, 235 және тория – 232 табиғи радионуклидтерінің таралуы мен өту дәрежесі ГҚ концентрациясының қандай да бір модификацияларын пайдалануға байланысты екендігі көрсетілген. Кен орнының типінен шығу тәуелділігі анықталды, бұл зерттелетін радионуклидтердің ГҚ бөлінетін концентраттарында болуының химиялық түріне байланысты.

Табиғи ГҚ UO_2^{2+} , PuO_2^+ NpO_2^+ комплекстерін құратыны белгілі. ГҚ макромолекулаларының құрылымында хиноидті фрагменттердің болуына байланысты олар актинидтердің иондарын An (III, IV) формасына дейін қалпына келтіруге қабілетті, онымен одан да берік комплекстер құрайды. Осылайша, табиғи ГҚ Pu (V) және Pu (VI) салыстырмалы түрде аз қозғалатын Pu (IV) формасына дейін қалпына келтіруге қабілетті екенін бірнеше рет көрсетті. Алайда, нептуний мен уранды қалпына келтіру электрондар донорының үшінші компонентінің қатысуымен ғана мүмкін болады.

1.4 Әдебиеттік шолу қорытындысы

Гуминді заттар топырақта, суда және тіпті терең құнарсыз жер асты жүйелерінде болады. Гуминді заттардың шығу тегі мен жасына байланысты молекулалық массаларының әртүрлілігі, көміртекті қаңқаның сипаты, функционалдық топтардың типтері, жағдайлары мен салыстырмалы саны бір-бірінен ерекшеленеді. Ұсынылған бөлімде ГЗ химиялық және физикалық қасиеттері зерттелген мәліметтерге және гетерогенді жүйелердегі металдарды

байланыстырудағы олардың рөліне қатысты жасалған тәжірибелерге қысқаша шолу көрсетілді.

Гуминді заттар сулардағы беткейлік қатты бөлшектерге сорбцияланады және меншікті коллоидтар құруы мүмкін. Су жүйелерінің көпшілігінде ГЗ-тің гумин және фульвоқышқылдары сияқты түрлері металдардың комплекс түзілуіне арналған лигандтардың маңызды резерві болып табылады. Шөгінділерде, топырақтарда және табиғи суларда болатын гуминді заттардың басым фракциясы ретінде гуминді қышқылдар органикалық көміртектің айналуының негізгі компоненті және көп функциялы экологиялық материал болып табылады.

Аталып кеткен бөлімдерден дипломдық жұмыстың мақсаттары мен міндеттері анықталды. Осы тиімді жүзеге асырылуы үшін келесі тапсырмаларды орындау қажет:

- фосфат-гумин құрамды сорбенттің түзілуіне гумин қышқылы мен магний гидрофосфаты тұзының концентрациясының әсері;
- фосфат-гумин құрамды сорбенттің түзілу үрдісіне уақыттың әсерін анықтау;
- фосфат-гумин құрамды сорбенттің түзілуіне температураның әсерін зерттеу;
- алынған фосфат-гумин құрамды сорбенттің қасиеттерін анықтау.

2 Зерттеу жүргізудің әдістері мен әдістемелері

2.1 Зерттеу объектілерінің сипаттамасы

Гуминді заттар құрылымында функционалдық топтардың едәуір көп санын қамтитын ширатылған полимерлік тізбектің құрылымы бар, мұндай топтардың ароматты құрылымдармен үйлесімді болуы, гуминді қосылыстардың донорлық-акцепторлық, иондық өзара әрекеттесуге түсу қабілетін қамтамасыз етеді, сутекті байланыстарын қалыптастырады және сорбциялық үрдістерге белсенді қатысады.

Қоңыр көмірден бөліп алынған гумин қышқылына жасалған элементті анализ нәтижесі мен атомдық қатынас мәндері 2.1-кестеде көрсетілген (күлсіз сынамаға есептелген % мөлшері). Атомдық қатынастар Н/С және О/С мәндері гумин қышқылы құрылымындағы қаныққан фрагменттермен қышқылдық функцияларды анықтауға мүмкіндік береді. Ұсынылып отырған жұмыста алынған гумин қышқылында $H/C < 1$ -ге тең, бұл оның ароматты топтарға бай екендігін көрсетеді.

Кесте 2.1 – Гумин қышқылының элементтік құрамы (% мөлшерімен) және атомдық қатынасы

C	O	H	N	S	H/C	O/C
56,68	33,19	3.24	0.75	5.36	0,63	0,46

Ғылыми зерттеу жұмыстарымызда келесі реактивтер қолданылды: 0,5 н сірке қышқылды кальций $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ ерітіндісі, 0,02 н-ді натрий гидроксиді (NaOH) ерітіндісі, 0,1 н-ді натрий гидроксиді, 0,5 %-дық барий хлориді ($BaCl_2$) ерітіндісі, 0,1 н-ді HCl фиксаналы, 1% натрий гидроксиді, Вагнер ерітіндісі және 25 %-дық NH_3 ерітіндісі, концентрленген қою тұз қышқылы (HCl) және азот қышқылы (HNO_3), KBr тұзы, фильтр қағазы (көк лента). Ерітіндіні дайындау үшін дистильденген су пайдаланылды.

2.2 Фосфат-гуминді сорбент алудың әдістемесі

Гумин қышқылы мен магний гидрофосфат тұзымен комплекс түзілу үрдісінің қондырғысы 2.1-суретте көрсетілген.

Үрдіс барысында тұрақты температураны қамтамасыз ететін термостат «LOIP LT-316a» (Ресей) жалғанған айналу жиілігін реттеп отыруға болатын және ол үздіксіз жылдамдықпен ұзақ уақыт бойы жұмыс жасауға мүмкіндік беретін жоғарғы доңғалақты араластырғыш «IKA EUROSTAR 20digital» (Германия) аппаратында жүргізілді.

Дистилденген суға (1л) белгілі бір қатынаста (Қ:С) гумин қышқылы мен магний гидрофосфат тұзы салынды (3). Термостаттың (1) көмегімен

температураны тұрақты ұстау қадағаланады. Араластыру үрдісі (2) бастапқы заттарды араластыру және біртектілікті қамтамасыз етеді.



1 – термостат; 2 – араластырғыш; 3 – құбыр-құбырлы термостатикалық химиялық стакан

Сурет 2.1. Фосфат-гумин құрамды өнімнің түзілу үрдісінің қондырғысы

2.3 Фосфат-гуминді сорбенттердің сорбциялық қасиетін анықтаудың химиялық және физико-химиялық әдістері

2.3.1 Химиялық әдістер

Күлділігін анықтау

Тигель тазаланып, жуылады, кептіріледі. Муфель пешінде 810 °C-та 30-40 минут уақыт бойы күйдіріледі. Одан кейін эксикаторда суытылады, суығаннан кейін салмағы өлшенеді. Әр үлгіден 1 г сынама салынады, өлшенеді (тигельдің ішінде). Тигель муфель пешіне салынады және 30 минут аралығында 50 °C-тан 250 °C-қа көтереді. 250 °C-тан 500 °C-қа дейін 30 минут аралығында көтереді. 1 сағат ішінде 810 °C-қа көтереді. 810 °C-та 1 сағат бойы ұсталынады, пештен алып эксикаторда суытылады. Суығаннан кейін тигель массасы өлшенеді. Нәтижесі келесі теңдеу бойынша есептеледі:

$$A = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} * 100 \quad (2.1)$$

мұндағы: m_1 – тигель массасы, г;
 m_2 – сынама салынған тигель массасы, г;
 m_3 – суыған тигель массасы, г.

Ылғалдылықты анықтау

Бюкс аналитикалық таразыда өлшенеді. Өлшенген бюкс кептіргіш пеште 160°C-та 20 минут кептіріледі. Кепкен бюкс эксикаторда суытылады. Суыған бюкстің аналитикалық таразыда массасы өлшенеді. Өлшенген бюкс қайтадан кептіргіш пеште 160°C-та 20 минут кептіріледі, суытылады, өлшенеді. Бюкске 1 г сынама салып, кептіргіш пеште 160°C-та 10 минут кептіріледі, суытылады, өлшенеді. Нәтижесі 2.2-теңдеумен есептеледі:

$$W = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} * 100 \quad (2.2)$$

мұндағы: m_1 – бюкс массасы, г;
 m_2 – сынама салынған бюкс массасы, г;
 m_3 – суыған бюкс массасы, г.

Карбоксильді топты анықтау.

Титрометриялық талдау, реакция үшін талап етілетін реактивтің мөлшерін, нақты белгілі концентрациясы бар ерітінді көлемін өлшеуге негізделген сандық талдау әдісі. Титрометриялық талдауда тұндыру реакциялары, қышқылды-негізді, тотығу-тотықсыздану, комплекстүзілу және т.б. қолданылады. Титрометриялық талдауда қолданылатын реакцияларға қойылатын негізгі талаптар – реакцияға түсуі жылдам, стехиометриялық қатынаста, талдаудың нәтижелеріне әсер ететін жағымсыз реакцияларсыз жүру қажет. Титрометриялық талдауда бірнеше әдіс бар.

Тікелей титрлеу эквиваленттік нүктесіне дейін талданатын заттың сынамасы стандартты ерітіндімен немесе титрантпен титрленетіндіктен, стандартты ерітіндінің мөлшері осы реакция үшін химиялық теңдеуге сәйкес анықталатын заттың санына баламалы болатын сәттен тұрады.

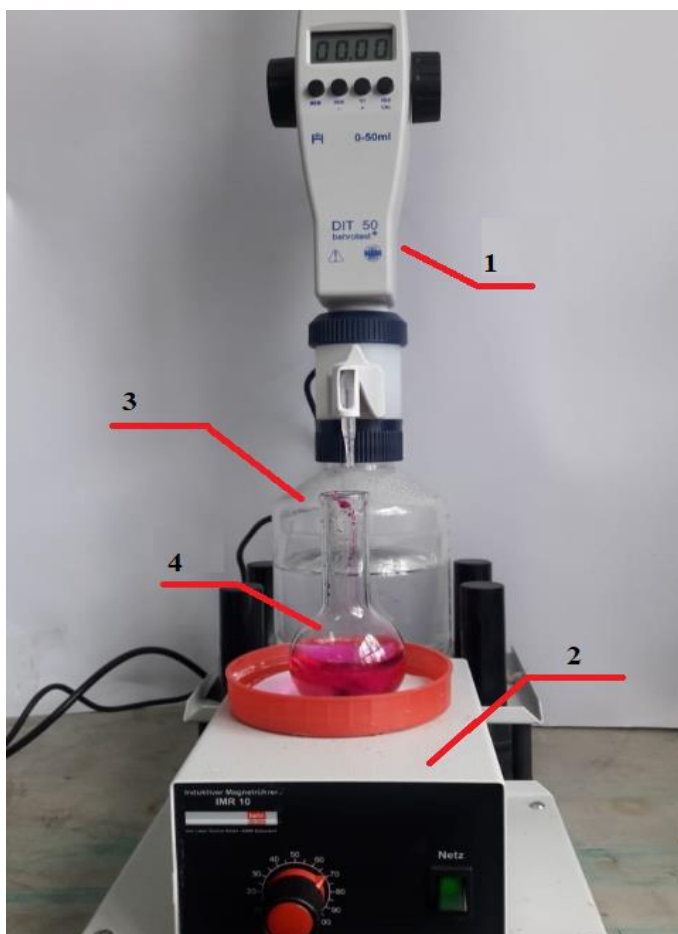
Карбоксилді функцияналды топты және статистикалық алмасу сыйымдылығын анықтау титрометриялық әдіс арқылы анықталды, жұмыс сандық бюретка «Behrotest® DIT 50»-да жасалды (2.2-сурет).

«НТИ 1» маркалы қолмен жүргізілетін титратор сандық индикаторы бар бюреткадан (1) және ОХТ анықтау үшін шыны ыдыстарға есептелген магнитті араластырғыштан (2) тұрады. Ыдыстың артында түссіз экран орналастырылады, ол пайдаланушыға титрлеу соңында бояудың түсін ауыстыру нүктесін дәл анықтауға мүмкіндік береді.

Карбоксильді функцияналды топты анықтау үшін 0,2-0,3г сынама өлшеп алынады. 200-250 мл өлшеуіш колбаға салып, 50 мл сірке қышқылды кальций құйылады. 4 күн тұрады. 4 күн өткеннен кейін фильтр қағазымен сүзіледі. Сүзгеннен кейін 10мл аликвот алынады. Аликвотқа 1 тамшы фенолфталеин тамызылады. Оны 0,02н NaOH ерітіндісімен титрленеді. Нәтижесі келесі теңдеумен есептеледі:

$$w = \frac{V_{\text{титр}} * 0,02n}{m_{\text{сынама}}} \quad (2.3)$$

мұндағы: V титр – ерітіндіні титрлеуге кеткен титрант көлемі;
 $m_{\text{сынама}}$ – титрлеуге алынған сынама массасы.



1 – сандық индикаторы бар бюретка; 2 – магнитті араластырғыш; 3 – титрлеуге пайдаланатын ерітінді; 4 – аликвот

Сурет 2.2. Сандық бюретка

Қышқылдық функционалды топтардың мөлшерін анықтау

0,1 г сынама өлшеп алынады, 100 мл өлшеуіш колбаға салынады. Өлшеп алған соң 20 мл 0,1 н NaOH ерітіндісі құйылады, 30 минут тыныштықта тұрады. 30 минуттан кейін 10 мл 0,5% BaCl₂ ерітіндісі құйылады. Құйғаннан кейін белгіге дейін дистилденген H₂O құйылады. 1 күн тыныштықта тұрады. 1 күннен кейін оны фильтр қағазымен сүзіледі. Сүзгеннен кейін 20 мл аликвот алынады. Аликвотқа 1 тамшы фенолфталеин тамызылады. Оны 0,1н HCl ерітіндісімен титрленеді. Нәтижесі келесі теңдеу бойынша есептелінеді:

$$x = \frac{\text{титр}}{m_{\text{сынама}}} \quad (2.4)$$

$$V = \frac{x * 20}{\text{титр} * 100} \quad (2.5)$$

мұндағы: $V_{\text{титр}}$ – ерітіндіні титрлеуге кеткен титрант көлемі;
 $m_{\text{сынама}}$ – титрлеуге алынған сынама массасы;
100 – аликвот көлемі.

Статистикалық алмасу сыйымдылығын(САС) анықтау

Үлгіден 0,1 г дәлдікпен өлшенген сынама алынады, 25 мл өлшеуіш колбаға тамшуырман 20 мл 0,1 н HCl құйылады. Колбаның аузын берік етіп жабылады және 24 сағат тұндырылады. Тұндырылғаннан кейін 5 мл фильтрат 0,1 н NaOH-пен титрленеді. САС мәнін 2.6 теңдеу бойынша анықталады:

$$E = \frac{20-4V}{10g} \quad (2.6)$$

мұндағы: V – титрлеуге кеткен 0,1н NaOH көлемі;
 g – сынаманың массасы.

Гуминді қышқылдың жалпы шығымын анықтау

250 колбаға 1 г сынама алынады. 100 мл натрий пирофосфоты құйылады. Бір сағат бойы шейкерде шаймаланылады. Ерітінді центрифуга аппараттының бөтелкесіне құйылады. 15 минутқа центрифугаға (2.3-сурет) салынады. Болған ерітінді таза 500 мл колбаға (жалпы көлем) құйылады. Кейін бастапқы 250 мл колба 100 мл 1% NaOH-пен шайылып, қайтадан центрифуга аппаратының бөтелкесіне құйылады. 15 минутқа центрифугаға салынады. Болған ерітінді бастапқы 250 мл колбаға құйылады. Центрифуга аппаратының бөтелкесін 100 мл 1% NaOH-пен шайылып, 250 мл колбаға құйылады. Дайын ерітіндіні 80°C-та ыстық суға 2 сағатқа қойылады. 2 сағаттан кейін ерітіндіні толықтай суытамыз. Суыған ерітінді центрифуга аппаратының бөтелкесіне құйылады. 15 минутқа центрифугаға салынады. Болғаннан кейін бөтелкедегі ерітінді бастапқы 500 мл колбаға (жалпы көлем) құйылады. 250 мл колба 100 мл 1% NaOH-пен шайылып, центрифуга аппаратының бөтелкесіне құйылады. 15 минутқа центрифугаға салынады. Шыққан ерітінді 500 мл колбаға (жалпы көлем) құйылады. Жалпы көлемнің мөлшері өлшенеді. Жалпы көлемнен 100 мл аликвот алып, 60 мл 5% HCl ерітінді құйылады. 30 минут тұрады. Фильтр қағазы белгіленіп, өлшенеді. Ерітінді сүзіледі. Гумин қышқылын тұндыру және күлділігін анықтау. Тигель тазаланып, жуылады, кептіріледі. Муфель пешінде 810°C-та 30 минут күйдіріледі. Одан кейін эксикаторда суытылады, суығаннан кейін салмағы өлшенеді. Тигельге мұқият кепкен фильтр қағазы бүктеп салынады, тигельмен қоса өлшенеді. Кептіргіш пешке 80°C-та 20 минут кептіріледі. Болған соң эксикаторда суытылады, суығаннан кейін өлшенеді. 2-ші рет 80°C-та кептіргіш пеште 1 сағат кептіріледі. Болған соң эксикаторда суытылады, суығаннан кейін өлшенеді. Муфель пешке 610°C-қа 2 сағат күйдіріледі. Болған соң эксикаторда суытылады, суығаннан кейін өлшенеді.

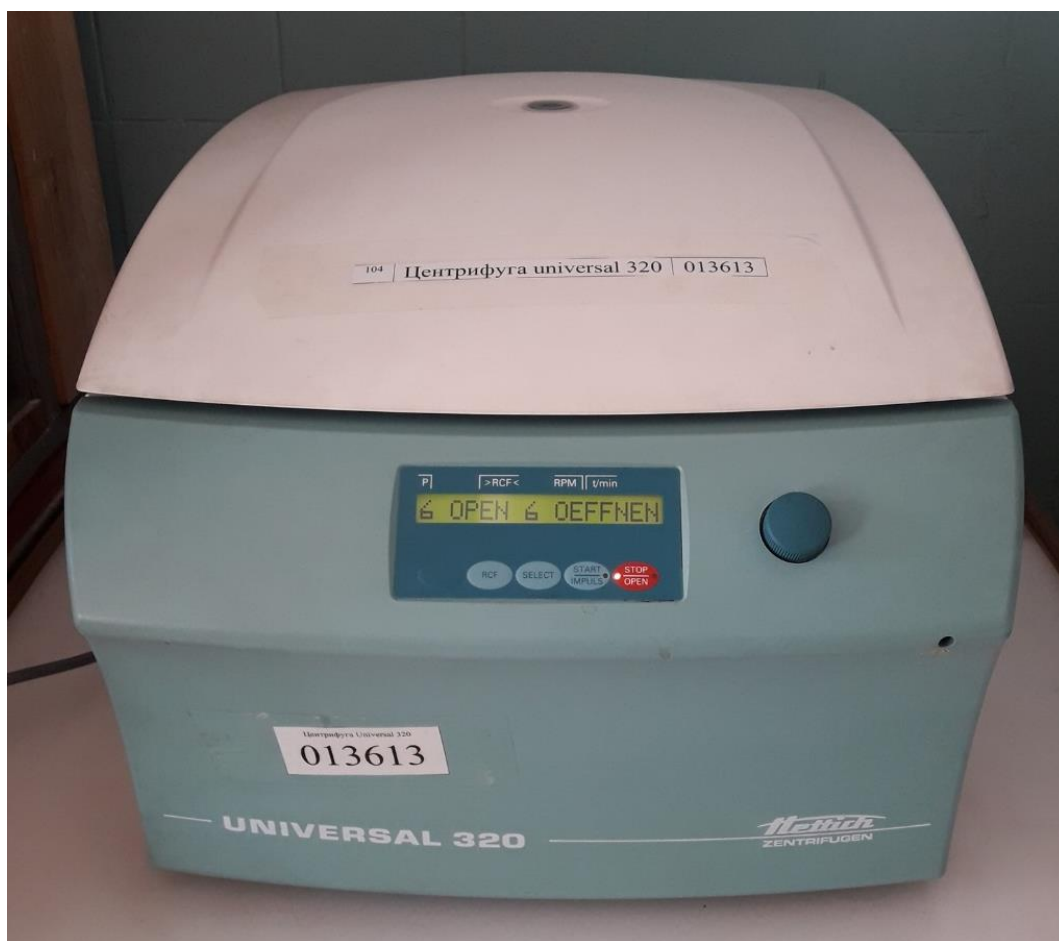
Гуминді қышқылдың жалпы шығысы $(\text{HA})_t^{\text{daf}}$ және «бос» гуминді қышқылдың шығысы $(\text{HA})_f^{\text{daf}}$ формула бойынша анықталады:

$$(\text{HA})^{\text{daf}} = \frac{(m_1 - m_2) * V * 100}{V_1 * m_3} \quad (2.7)$$

мұндағы: m_1 – кептірілген гуминді қышқылдың массасы, г;
 m_2 – гуминді қышқылдың күлі, г;
 V – негіздік ерітіндінің жалпы көлемі, см³;
 V_1 – іріктеліп алынған негіздік ерітіндінің көлемі, 100 см³ тең;
 m_3 – құрғақ күлсіз күйіне қайта есептегендегі сынаманың массасы, г, төмендегі формула бойынша есептеледі:

$$m_3 = m_4 * \frac{100 - (W^a + A^a)}{100} \quad (2.8)$$

мұндағы: m_4 – сынаманың массасы;
 W^a – аналитикалық сынамадағы ылғалдықтың массалық үлесі,
 %;
 A^a – аналитикалық сынамадағы күлділілік, %.



Сурет 2.3. «Universal 320» маркалы центрифуга

Жалпы P₂O₅-ті анықтау

Әр пробадан 1 г сынама өлшеніп алынады, 250-300 мл термотұрақты стаканға 50 мл патша арағы құйылады және электр плитада 30 минут

қайнатылады. 30 минут өткеннен кейін 250 мл өлшеуіш колбаға құйылады, суытылады. Кейін белгіге дейін дистилденген су құйылады. 1-2 рет шайқап, фильтр қағазымен сүзіледі. 25 мл аликвот алынып, 250 мл стаканға құйылады. Оған 1 г лимон қышқылы, 2-3 тамшы фенолфталеин, 25 мл Вагнер ерітіндісі және 25 %-дық NH_3 ерітіндісі құйылады (таңқурай түске айналғанша дейін) және 1 күнге қалдырылады. 1 күн өткеннен кейін 1-2 тамшы фенолфталеин және 25 %-дық NH_3 ерітіндісі құйылады (таңқурай түске айналғанша дейін), араластырылып 30 минутқа қойылады.

Осы кезде тигель тазаланып, жуылады, кептіріледі. Муфель пешінде 810°C -та 30-40 мин уақыт бойы күйдіріледі. Одан кейін эксикаторда суытылады, суығаннан кейін салмағы өлшенеді.

30 минуттан кейін ерітіндіне 250 мл конусты колбаға фильтр қағазымен сүзіледі. Егер стаканның ішінде кристалдар шоғырланса, онда фильтр қағазымен сүртіледі және NH_3 қосылған сумен шайылады. Өлшенген тигельдерге фильтр қағаздары салынып, электр плитасында күйгенше қойылады, күйгеннен кейін 1010°C -та 1 сағатқа муфель пешіне салынады. 1 сағаттан кейін тигельдерді алынып, суытылады, өлшенеді (2.9).

$$\%P_2O_5 = \frac{a \cdot 0.816 \cdot 250 \cdot 100\%}{g \cdot V} \quad (2.9)$$

мұндағы: а – күлдің массасы;

0,816 – $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -нің P_2O_5 -ке қайта есептегендегі коэффициенті;

g – сынаманың массасы;

V – анализ үшін алынған ерітіндінің көлемі.

2.3.2 Физика-химиялық әдістер

Зерттеу объектісі ретінде гумин қышқылы және $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ алынды. Гумин қышқылының Б-АП-А-Г құрамы, мас. %: гуминді қышқылдың шығымы (HAdaf) – 88,48; ылғалдылық (W) – 10,1; күлділілік (A) – 10,3.

Ғылыми зерттеу жұмыстарымызда келесі реактивтер қолданылды: 0,5 н сірке қышқылды кальций $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ерітіндісі, 0,02 н-ді натрий гидроксиді (NaOH) ерітіндісі, 0,1 н-ді натрий гидроксиді, 0.5 %-дық барий хлориді (BaCl_2) ерітіндісі, 0,1 н-ді HCl фиксаналы, 1% натрий гидроксиді, Вагнер ерітіндісі және 25 %-дық NH_3 ерітіндісі, концентрленген қою тұз қышқылы (HCl) және азот қышқылы (HNO_3), KBr тұзы, фильтр қағазы (көк лента). Ерітіндіні дайындау үшін дистильденген су пайдаланылды.

Түзілген өнімнің табиғатын анықтау үшін химиялық және физика-химиялық (элементті, ИҚ-спектрлік) анализ әдістері мен қондырғылары пайдаланылды.

ИҚ-спектрлері жиілігі $200\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ болатын Nicolet 5700 «Thermo Electron» (АҚШ) моделді «ИҚ-фурье-спектрофотометрінде» жүргізілді. Зерттеуге арналған үлгілер стандартты әдіс бойынша KBr-мен нығыздаумен

дайындалды. ИҚ-спектріне зерттелетін нысанды түсірмес бұрын, оған 0,7 мг калий бромиді енгізіледі.

Элементік анализ сканерлейтін электронды микроскопына «JSM6610LV, JOEL» (Жапония) орнатылған INCA-Energy 450 энергодисперсиялық жүйесінде энергодисперсиялық-рентгенофлуоресценттік спектроскопияның көмегімен жүргізілді.

3 Нәтижелер мен оларды талқылау

3.1 Фосфат-гумин құрамды сорбенттің түзілуіне гумин қышқылы мен магний гидрофосфаты тұзының концентрациясының әсері

Егер уытты ауыр металдар мен радиоактивті элементтердің концентрациясының шоғырлануы белгілі бір шектерден асып кетсе, онда олар өсімдіктерге, жануарларға және адамға теріс әсер етеді. Металдардың ерекшелігі, олар органикалық уытты заттар сияқты ыдырау үрдістеріне ұшырамайды, қайта бөлінеді.

Гумин қышқылдары – негізгі табиғи сорбенттердің бірі, ауыр металдар мен бағалы металл мен радионуклидтермен ластанған әртүрлі ортаны және топырақты тазалау үшін пайдаланылуы мүмкін. Металдарды гумин қышқылдарымен байланыстырудың ерекшеліктерін біле отырып, биосферадағы улы элементтердің шоғырлану және жинақталу механизмдерін түсінуге және олардың тазарту дәрежесін арттыруға болады [13, 19].

Дипломдық жұмыста, фосфат-гуминді сорбенттің түзілу үрдісін зерттеу барысында гумин қышқылының концентрациясын 10 г/л тұрақты ұстай отырып ауыспалы фактор ретінде магний гидрофосфат концентрациясының әсері 0,5-7,0 г/л аралығында зерттелді.

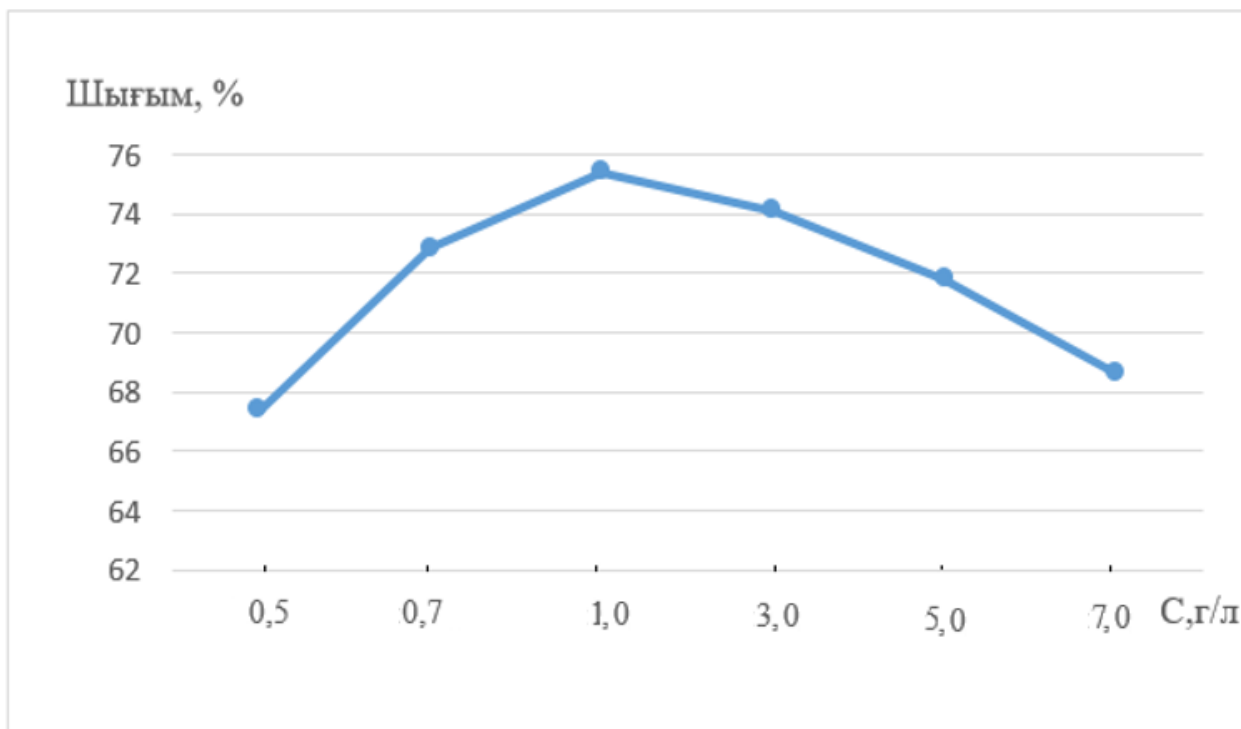
Әртүрлі концентрацияда түзілген өнімге сапалық және сандық талдау жасалды, талдау нәтижелері 3.1-кестеде көрсетілген.

Кесте 3.1 – Магний гидрофосфатының әртүрлі концентрацияда түзілген өнімге жасалған талдау нәтижелері

Концентрация, (г/л)	0,5	0,7	1,0	3,0	5,0	7,0
Ылғалдығы(%)	4,95	6,09	7,44	10,56	10,46	7,32
Күлділігі(%)	1,44	1,45	1,45	3,02	5,13	11,1
Карбоксильді тобы	0,8	0,79	0,76	0,58	0,35	0,27
Функционалды тобы	2,0	1,98	2,0	2,0	1,98	1,99
Фенол тобы	1,20	1,19	1,24	1,42	1,63	1,72

Эксперименталды деректер негізінде, магний гидрофосфат концентрациясының өсуі карбоксильді топтардың мөлшерінің азаюына және фенолды гидроксильді топтардың мөлшерінің артуына әсер ететіндігі анықталды. Мысалы, көрсетілген жағдайларда карбоксильді топтардың мөлшері 0,80-ден 0,27 мг-экв/г-ға дейін азаяды, ал фенолды гидроксильді топтар 1,20-ден 1,72 мг-экв/г-ға дейін өседі.

3.1-суретте көріп тұрғанымыздай, гумин қышқылдарының максималды шығымы магний гидрофосфат концентрациясы 1,0 г/л кезінде 75,40 %-ға дейін жетеді, ал одан әрі магний гидрофосфат концентрациясын 7,0 г/л-ге дейін біртіндеп көтерген кезде гумин қышқылының шығымы төмендейді. Осының себебі, гумат бетіндегі фосфат иондарының кристалдануына байланысты қиын өтімді пленкалардың пайда болуымен байланысты, бастапқы компоненттердің одан әрі өзара әрекеттесуін қиындатады.



Сурет 3.1. Алынған өнімнің құрамындағы гумин қышқылының шығымына концентрацияға тәуелділігі

Жүргізілген зерттеу нәтижелері, фосфат-гуминді сорбенттің түзілуіне оңтайлы жағдайы, магний гидрофосфатының концентрациясы 1,0 г/л болатындығы анықталды.

3.2 Фосфат-гумин құрамды сорбенттің түзілу үрдісіне уақыттың әсерін анықтау

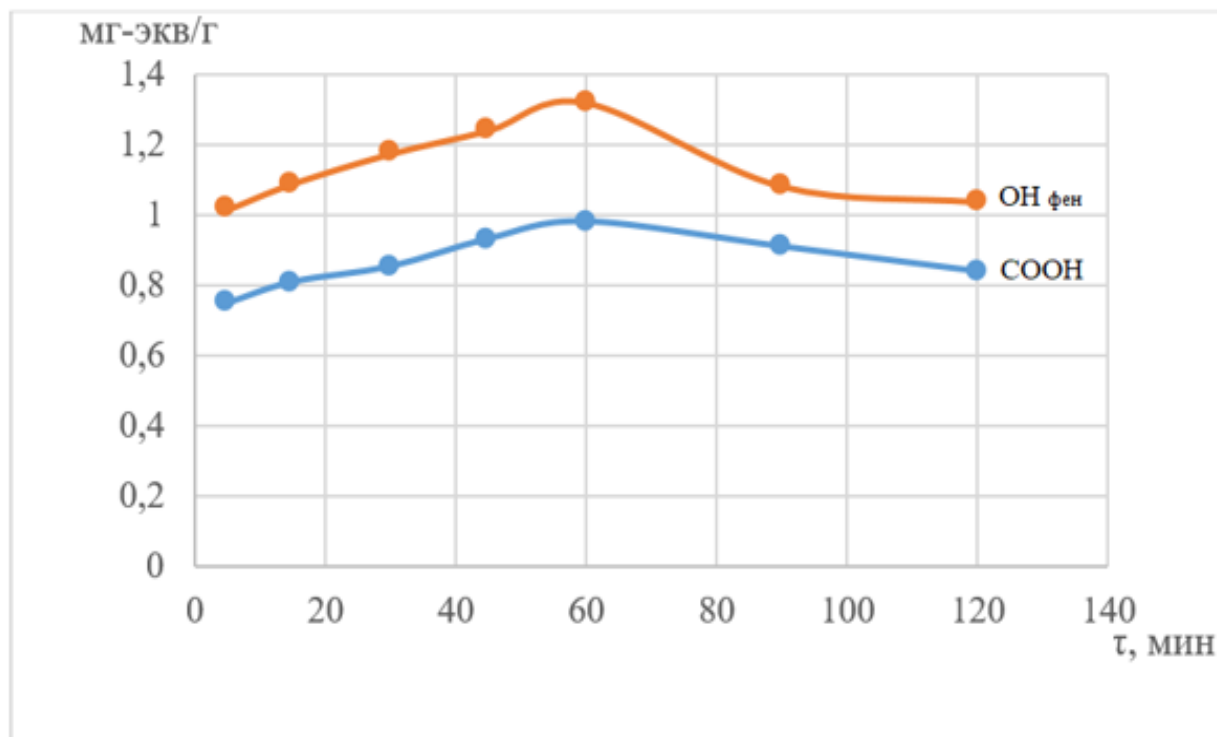
Гуминді қосылыстардың ионды алмасуға және комплекс түзуге қабілеттілігі оларды топырақты, суды және сұйық қалдықтарды тазарту, тұз қоспаларын селективті бөлу үшін пайдалану мүмкіндігін тудырады. Бұл ретте гумин қосылыстары экологиялық таза және арзан өнімдер болып табылады [55].

Жоғарғы бөлімде айтылып кеткендей, гуминді қосылыстар олардың комплекс түзілу қасиеттерін зерттеу кезінде арнайы көзқарасты талап ететін күрделі полифункционалды лигандалар болып табылады.

Бұл тәжірибеде ауыспалы фактор ретінде уақыт (5-120 мин) өзгертіліп отырылды. Гумин қышқылы мен магний гидрофосфатын әрекеттесу үрдісіне уақыттың әсері 5-120 минут аралығында, магний гидрофосфатының концентрациясы 1,0 г/л және температура 20°C кезінде жүргізілді.

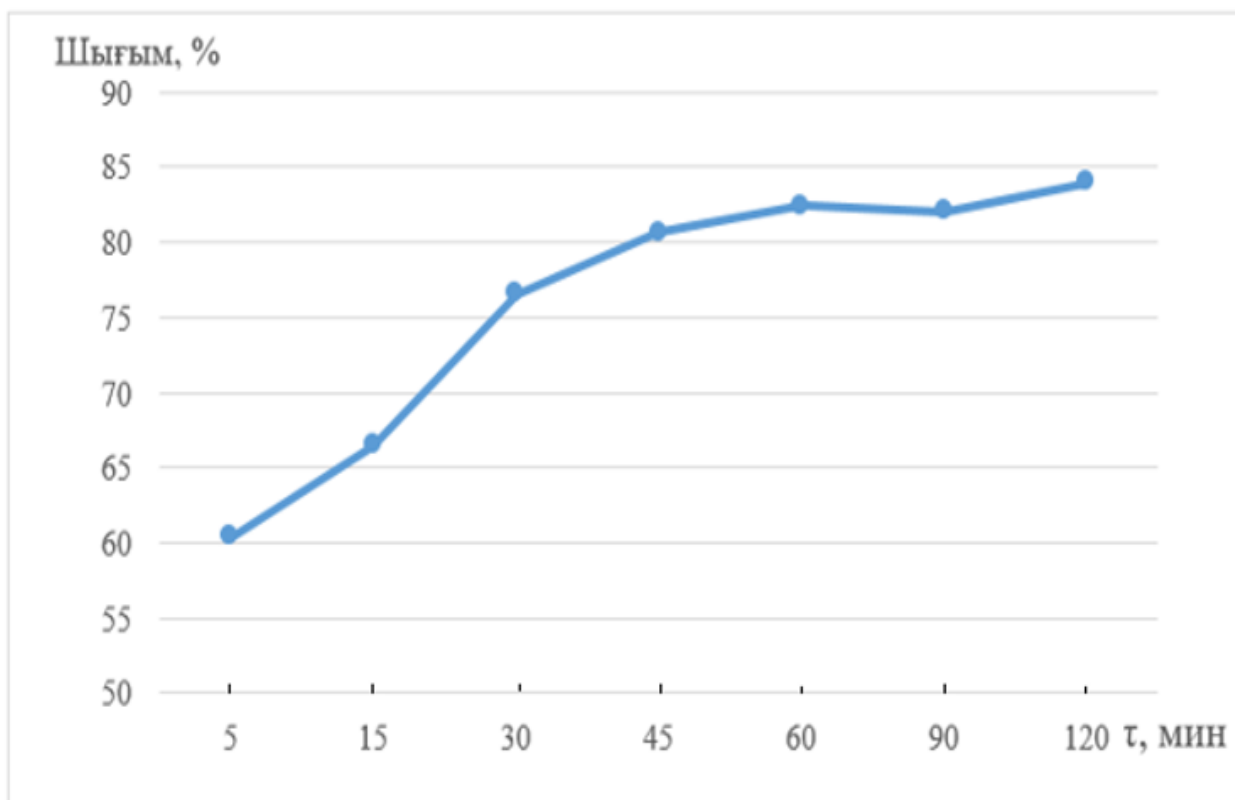
3.2-суретте көрсетілгендей, 5-60 мин аралығында түзілген қосылыс құрамындағы қышқылдық топтардың мәні, фенолдық топтар үшін 1,02-тен 1,32 мг-экв/г-ға дейін, ал карбоксильді топтардың мәндері 0,75-тен 0,98 мг-экв/г-ға дейін артты. Үрдіс уақытын одан әрі 120 мин-қа дейін жоғарлатқан сайын карбоксильді және фенолды гидроксильді топтардың мәні төмендейді,

яғни, алынған нәтижелер мәндеріне сүйене отырып, гумин қышқылы мен магний гидрофосфатының әрекеттесу үрдісіне карбоксильді және фенолды топтар қатысатындығы анықталды.



Сурет 3.2. Сорбент құрамындағы қышқылдық топтарға уақыттың әсері

Алынған өнімнің құрамындағы гумин қышқылының шығымына уақыттың әсері 3.3-суретте көрсетілген. Көрініп тұрғандай фосфат-гуминді өнімнің құрамындағы гумин қышқылының шығымы алғашқы уақыттарында біртіндеп өскендігін, яғни 5 минут кезінде гумин қышқылының шығымы 60,4 %-ды көрсетсе, ал 60 минутта шығымы 82,4 %-ды құрады. Үрдістің ұзақтығын 120 минутқа дейін ұзартқанда алынған өнімнің гумин қышқылының шығыны (~83,96 %) тұрақты мәнге жақын екендігі анықталды. Бұл сорбент түзілу үрдісінде фосфат иондарының гумин қышқылындағы функциональды топтармен әрекеттесіп, комплекстүзілуі 60 минут уақытта максималды жүзеге асатындығын түсіндіреді. Үрдіс уақытын ұзартқан сайын гумин қышқылының шығымы тұрақты мән көлемінде жүруінің себебі, үрдістің алғашқы уақыттарында қышқылдық топтардың көп бөлігінің үрдіске қатысуынан болуы мүмкін.



Сурет 3.3. Алынған өнімнің құрамындағы гумин қышқылының шығымына уақыттың әсері

Сондықтан, фосфат-гумат сорбенттің түзілуінің оңтайлы уақыты 60 минут екендігі анықталды.

3.3 Фосфат-гумин құрамды сорбенттің түзілуіне температураның әсерін зерттеу

Гумин қосылыстары әртүрлі органикалық заттар мен кейбір бейорганикалық қосылыстарды адсорбциялауға, абсорбциялауға және селективті экстрагирлеуге қабілетті екені белгілі. Осы қасиеттердің арқасында, олар сорбент ретінде қолданылады. Гуминді заттардың молекулаларындағы функционалдық топтар мен фрагменттердің алуан түрлілігі, сондай-ақ полидисперстілігі олардың жоғары белсенділігін тудырады [56].

Жоғары бөлімдерде жасалған тәжірибелік жұмыстардың нәтижелеріне сүйене отырып, гумин қышқылы мен магний гидрофосфатының концентрациясы ара қатынасы 10:1 (г/л) 60 минут уақыт кезінде сорбенттің түзілуіне температураның әсері 20-80°C аралығында қарастырылды (3.2-кесте).

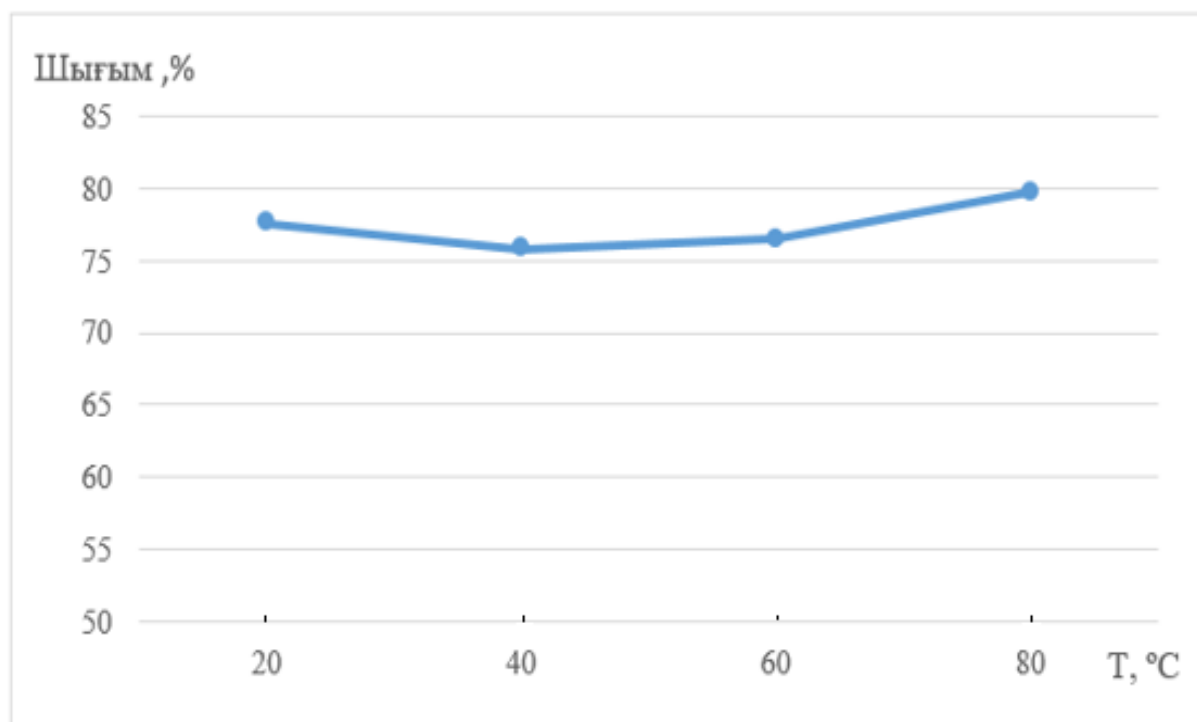
3.2 кестеде көріп тұрғанымыздай, 20-80°C температура аралығында түзілген сорбент құрамындағы қышқылдық топтар, яғни карбоксильді және фенолды топтар тұрақты мәнге жуық екендігі көрсетілген. Бұл магний

гидрофосфатымен гумин қышқылының комплекстүзе сорбент алыну үрдісіне температураның әсері болмайтындығын көрсетеді.

Кесте 3.2 – Фосфат-гуминді сорбент құрамындағы қышқылдық топтарға температураның әсері

Температура, °С	20	40	60	80
Карбоксильді тобы	1,04	0,964	0,96	0,99
Функционалды тобы	2	2	2	1,99
Фенол тобы	0,96	1,036	1,04	1

Алынған фосфат-гуминді сорбенттің құрамындағы гумин қышқылдарының шығымына температураның әсері анықталды (3.4-сурет). Талдау нәтижесінде көрініп тұрғандай, зерттелетін жүйелерде өзара әрекеттесу үрдісі 20°С кезінде өте толық жүреді.



Сурет 3.4. Алынған өнімнің құрамындағы гумин қышқылының шығымына температураның әсері

Сонымен, жүргізілген зерттеу нәтижесінде фосфат-гумин құрамды сорбент алу үрдісінің оңтайлы жағдайлары анықталды: гумин қышқылы мен магний гидрофосфат концентрациясының ара қатынасы 10:1 (г/л), үрдіс ұзақтылығы 60 минут, температура 20°С.

3.4 Алынған фосфат-гумин құрамды сорбенттің қасиеттерін зерттеу

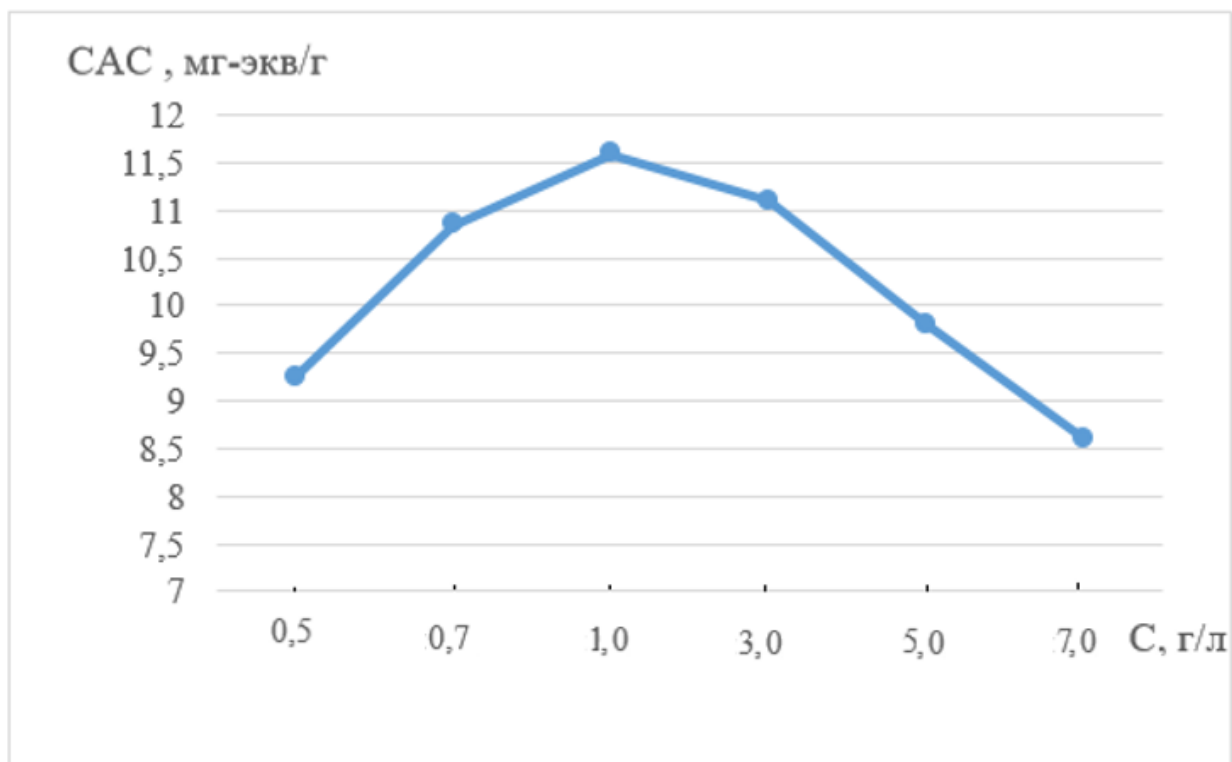
Гумин қышқылдары мен олардың тұздарының практикалық маңыздылығы физика-химиялық сипаттамаларымен түсіндіріледі. Бұл сипаттамаларға ионалмастырғыштық, сорбциялық және гидрофильді қасиеттері жатады. Гуминді қосылыстардың суда еритін тұздары гидрофобты және гидрофильді фрагменттері арқылы фазалар бөлінуінің әртүрлі беттерінде адсорбцияға қабілетті және беттік активті заттар сияқты қасиет көрсетеді. Сол себепті сілтілік, сілтілік жер металдардың гуматтары құрылымдық-механикалық қасиеттерді реттеуші және өндірістік маңызды дисперсті жүйелер мен материалдарды тұрақтандырушы ретінде қолданылады.

Алынған фосфат-гумин құрамды сорбенттің қасиеттеріне химиялық және физика-химиялық әдістермен зерттелді. Химиялық және физика-химиялық талдау әдістеріне статистикалық алмасу сыйымдылығы (САС), инфрақызыл спектроскопия (ИҚС) жатады. Осы аталған әдістер ішінде статистикалық алмасу сыйымдылығы алынған өнімнің сорбциялық қасиеттін, ал ИҚ-спектроскопия өнімнің комплексті қосылыс екендігін растайтын ақпаратты әдістердің бірі болып табылады [57]. Әр түрлі факторлардың әсерінен түзілген сорбенттің статистикалық алмасу сыйымдылығын зерттей отырып, сорбциялық қабілеті жоғары сорбенттің түзілуінің оңтайлы жағдайы анықталды. Талдау нәтижелері 3.5-суретте көрсетілген.

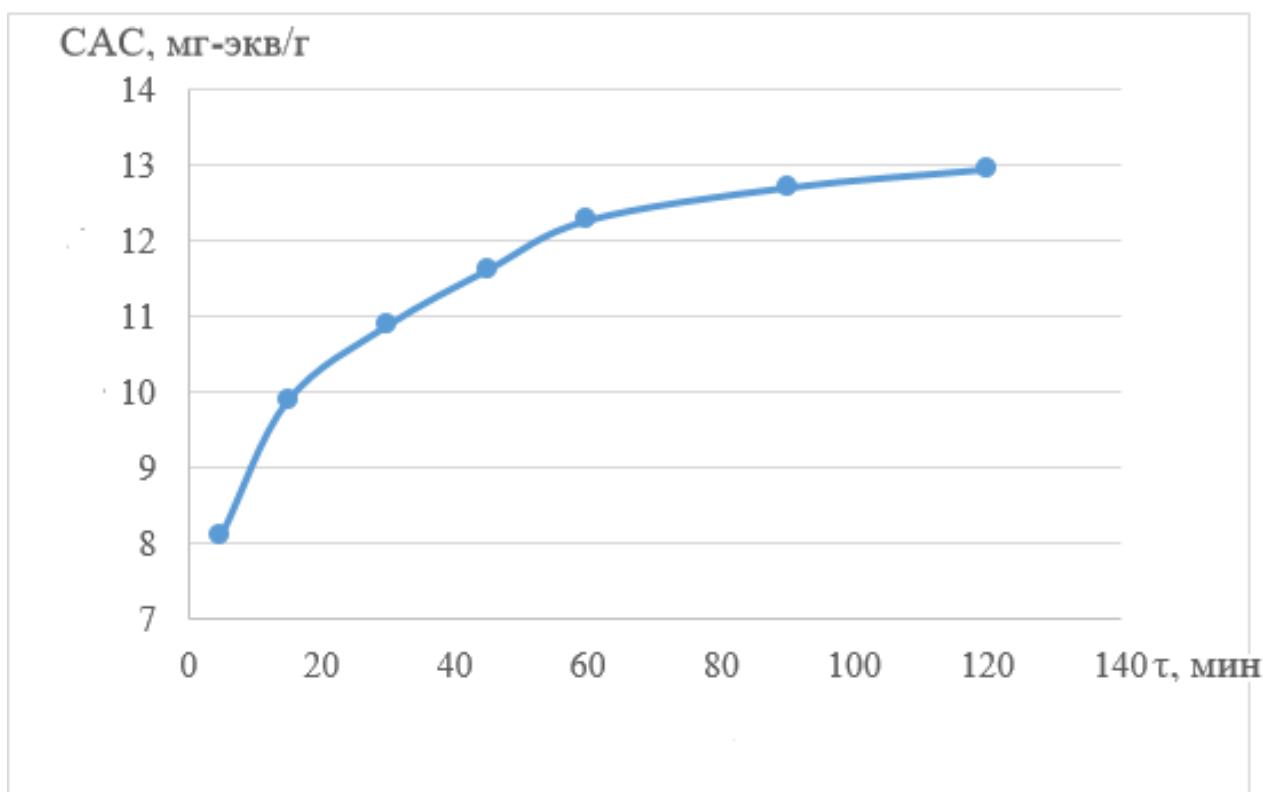
3.5-суреттен түзілген сорбенттің сорбциялық қабілетін уақытқа байланысты қарастырғанда 5-60 мин аралығында САС-тың мәні 8,11-12,26 мг-экв/г дейін біртіндеп жоғарылайды, алайда процесс уақытын ары қарай ұзартқанда САС-мәндері 12,93 мг-экв/г дейін тұрақты мәнге жуықтайды. Сондай-ақ гуминді минералды сорбенттердің сыйымдылығының жоғары болуы олармен комплекске түскен магний фосфатының мөлшері (3.4 а-сурет) аз болған кезде (1,0 г/л) жүзеге асқанын атап өткен жөн, себебі бейорганикалық тасымалдағыштың бетінде наноөлшемді күйдегі гуминді сорбенттердің қабаты қосылған тұрақты және беттік-белсенді жоғары дисперсті фазасының қалыптасуына негізделуі мүмкін.

3.5-суреттен түзілген сорбенттің сорбциялық қабілетін уақытқа байланысты қарастырғанда 5-60 мин аралығында САС-тың мәні 8,11-12,26 мг-экв/г дейін біртіндеп жоғарылайды, алайда үрдіс уақытын ары қарай ұзартқанда САС-мәндері 12,93 мг-экв/г дейін тұрақты мәнге жуықтайды. Сондай-ақ, гуминді минералды сорбенттердің сыйымдылығының жоғары болуы олармен комплекске түскен магний фосфатының мөлшері (3.5 а-сурет) аз болған кезде (1,0 г/л) жүзеге асқанын атап өткен жөн. Өйткені, бейорганикалық тасымалдағыштың бетінде наноөлшемді күйдегі гуминді сорбенттердің қабаты қосылған тұрақты және беттік-белсенді жоғары дисперсті фазасының қалыптасуы мүмкін.

Температурының әсерінен түзілген фосфат-гумин құрамды сорбенттің сорбциялық қасиеттеріне жасалған талдау нәтижелері 3.3-кестеде көрсетілген.



(a)



(б)

Сурет 3.5. Статистикалық алмасу сыйымдылығына (C_{AC}) магний гидрофосфатының концентрациясы (a) мен уақыттың (б) әсері

Кесте 3.3 – Фосфат құрамды сорбенттің сорбциялық қасиеттеріне температураның әсері

Температура, °С	20	40	60	80
САС, мг-экв/г	11,68	11,72	11,72	11,73

Температураның әсерін зерттеу, алынған сорбенттің сорбциялық қасиеттіне температураның аз ғана әсер ететіндігі анықталды.

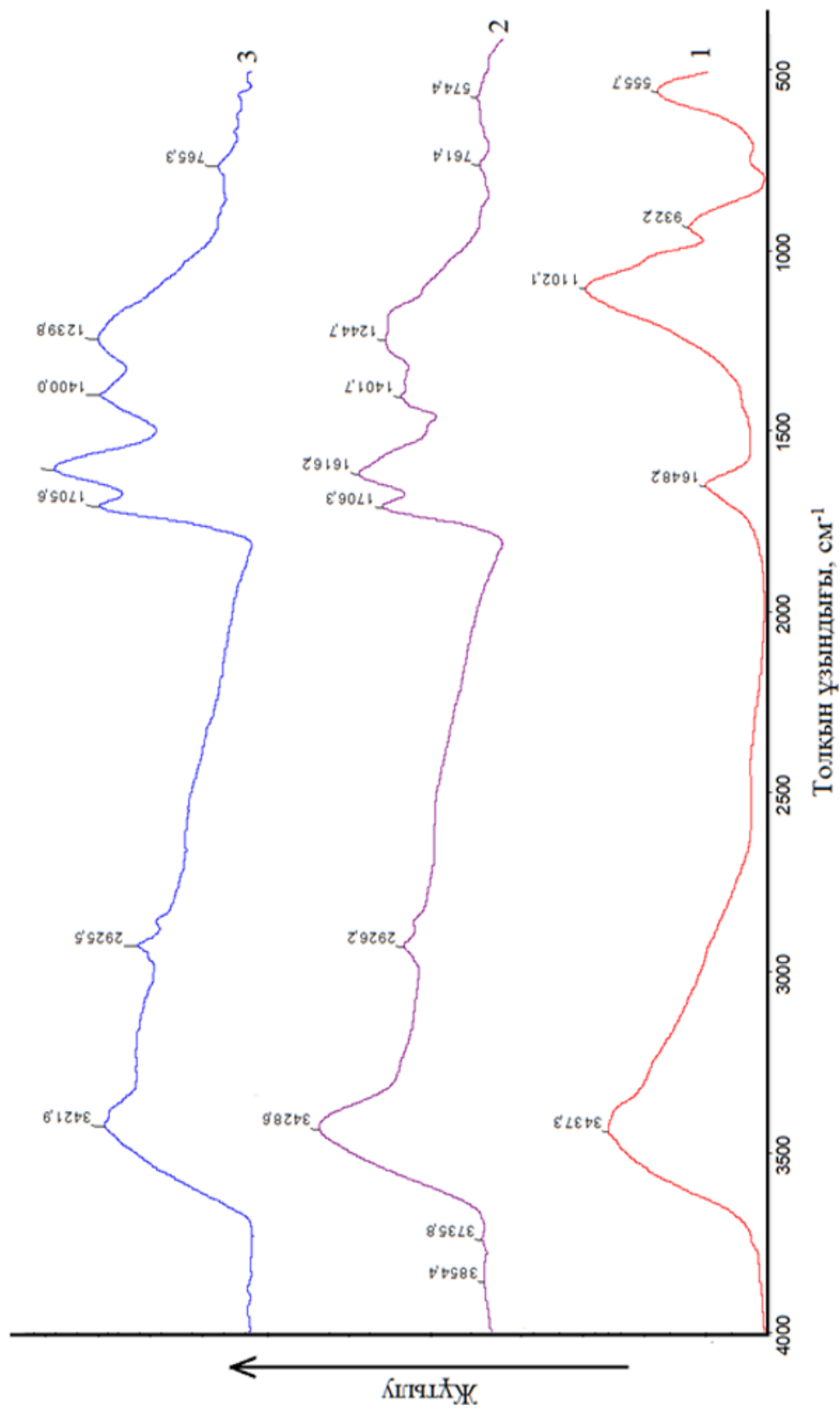
ИҚ-спектроскопия әдісі – адсорбциялау және қышқылдық өңдеу кезінде сорбенттердің адсорбцияланған молекулалардағы химиялық байланыстардың және беттік топтарының қасиеттерінің өзгеретіндігі туралы тікелей мәліметтер алуға мүмкіндік береді. Осыған байланысты магний гидрофосфатымен гумин қышқылының комплекстүзіле алынған сорбенттің ИҚ-спектрлеріне салыстырмалы талдау жасалды (3.6-сурет).

Зерттелген гумин қышқылы (3) үшін жұтылу жолақтары 1000-1800 см^{-1} аймағында орналасқан. Әдеби деректерге сәйкес, 1250 см^{-1} кезінде максимумдары бар жұтылу жолақтары қарапайым эфирлердің С-О байланыс тербелістерімен және оларға ұқсас қосылыстармен негізделген [58]. 1420 см^{-1} кезінде жұтылу жолағы CH_2 топтарында С-Н байланысының деформациялық тербелістеріне жатқызылуы мүмкін. 1700 см^{-1} кезіндегі максимум еркін карбоксил тобына – COOH тиесілі. Карбоксил тобындағы сутек ионын ауыстыру кезінде жұтылу жолақтары пайда болады. Бұл жұтылу жолағының қарқындылығы молекуладағы карбоксильді топтардың құрамына тікелей байланысты екені белгілі. 3300-3500 см^{-1} облысындағы күшті жолақтар молекулааралық сутегі байланыстары бар спирттік топтардың болуымен байланысты.

Гумин қышқылдары периодтық жүйенің s-элементтерімен өзара әрекеттесіп ионды тұздар мен комплексті қосылыстар түзеді. Бұл ИҚС нәтижелерімен расталды (3.6-сурет).

Тәжірибе барысында алынған сорбентке (2) жасалған ИҚ-спектр нәтижесінде, ИҚ-сіңіру жолақтары 1210-1237 және 1012-1026 см^{-1} кезінде алифатикалық аминдердің С-N байланысының тербелісіне жатады және зерттелетін үлгілерде аминотоптардың болуына дәлел болады.

ИҚС мәліметтеріне сәйкес, металдың координациясы карбоксиль тобы бойынша жүреді, себебі келесілер: $\nu_{\text{C}} = \text{O}$ -байланыс (1702-1617 см^{-1}) жолағының қарқындылығы азайғаны байқалады және 1400-1360 см^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ и 1590-1580 см^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ аралығында жолақ пайда болуы, ал 995-763 см^{-1} облысындағы жолақтар гуматтар комплекстерінде Me-O байланысының пайда болуын растайды.



3.6 сурет – ИҚ-спектр нәтижелері:

1 – магний гидрофосфат, 2 – онтайлы жағдайда түзілген өнім,
3 – гумин қышқылы

Үрдістің оңтайлы жағдайында алынған (гумин қышқылы мен магний гидрофосфат концентрациясының ара қатынасы 10:1 (г/л) , үрдіс ұзақтылығы 60 минут, температура 20°C) фосфат-гуминді сорбенттің құрамындағы P_2O_5 -тің мөлшеріне жалпы талдау жасалды. Бұл салмақтық анализ негізінде жүзеге асырылды. Алынған нәтижелер негізінде, P_2O_5 -тің мөлшері 3,5 %-ға тең екендігін анықталды. Бұл сараптамалар фосфат ионының гумин қышқылының функционалды топтарына сорбция әсеріне қонуы негізінде фосфат-гуминді құрамды комплексті сорбенттің түзілгендігінің тағы бір айғағы болып табылады.

3.5 Фосфат-гумин құрамды сорбент алудың принципіалды сызба – нұсқасы

Фосфат-гумин құрамды алудың принципіалды сызба-нұсқасы 3.7-суретте көрсетілген.

Қоңыр көмірден тұнбаға түсіру арқылы гумин қышқылы алынады. Осы алынған гумин қышқылын магний гидрофосфат сулы ерітіндісімен 60 минут, температура 20 °C-та араластырылады. Бір сағат уақыттан кейін түзілген комплексті ерітінді фильтр қағазы көмегімен сүзіледі. Осы сүзілген тұнбаны кептіргіш пеште 80 °C температурада кептіріліп, дайын өнім алынады.



Сурет 3.7. Фосфат-гумин құрамды сорбент алудың принципіалды сызба – нұсқасы

ҚОРЫТЫНДЫ

Берілген жұмыста гумин қышқылы мен магний гидрофосфатымен әрекеттесу арқылы сорбент алудың оңтайлы жағдайлары қарастырылды. Зерттеу нәтижелерін қорытындылай келгенде:

1. Фосфат-гуминді сорбенттің түзілуіне әсер етуші факторлардың бірі болып табылатын концентрацияның әсері, гумин қышқылы мен магний гидрофосфатының концентрациясының қатынасы 10:1 (г/л) оңтайлы болатыны анықталды.

2. Анықталған оңтайлы жағдайды пайдалана отырып, гумин қышқылы мен магний гидрофосфат концентрациясының қатынасы 10:1 (г/л) фосфат-гуминді сорбенттің түзілуіне уақыттың әсері қарастырылды. Фосфат-гуматты сорбент түзілу үрдісінде фосфат иондарының гумин қышқылындағы функциональды топтармен әрекеттесіп, комплекс түзілуі 60 минут уақытта максималды жүзеге асатындығы дәлелденді.

3. Зерттеу нәтижелері, магний гидрофосфатымен гумин қышқылының комплекстүзе сорбент алыну үрдісіне температураның әсері болмайтындығын көрсетті. Яғни, алынған сорбенттің сорбциялық қасиеттіне температураның әсері болмайтындығы анықталды.

4. Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде, фосфат-гумин құрамды сорбент алу үрдісінің оңтайлы жағдайлары анықталды. Гумин қышқылы мен магний гидрофосфат концентрациясының қатынасы 10:1 (г/л), үрдіс ұзақтылығы 60 минут, температура 20°C екендігі анықталды.

5. ИҚС мәліметтеріне сәйкес фосфат иондары гумин қышқылындағы функционалдық топтарға отырып, фосфат-гуминді сорбенттің түзілгендігі анықталды.

Берілген міндеттердің толықтай орындалуына баға беру. Жұмыста берілген тапсырмалар толықтай орындалды, яғни магний гидрофосфаты мен гумин қышқылын түрлендіру арқылы алынған фосфат-гуминді сорбент алу үрдісіне тұз концентрациясы, уақыт және температураның әсері зерттелді.

Алынған нәтижелердің шынайылығына баға беру. Бастапқы заттар мен алынған өнімге заманауи химиялық (САС) және физика-химиялық әдістер (ИҚС, элементтік талдау) арқылы зерттеулер жүргізіліп, алынған нәтижелердің шынайылығы расталды.

ПАЙДАЛАНҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

Кітаптар мен монографиялар тізімі

- 1 Портнова А.В., Вольхин В.В. Изменение структуры почвенной микрофлоры при увеличении содержания меди в почве // Материалы XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Москва, 2007. – С. 182-184.
- 3 Белюченко И.С. Экология Кубани. Краснодар: Изд-во КГАУ, 2005. – Ч. 2. – С. 470.
- 4 Безносиков В.А. Лодыгин Е.Д. Высокомолекулярные соединения в почвах// Известия Коми научного центра УРО РАН. – 2010. – № 1. – С. 24-30.
- 5 MacCarthy P. The principles of humic substances // Soil Sci. – 2001. – V. 166. – № 11. – P. 738– 751.
- 6 Schnitzer M., Kahn S.U. Humic substances in the environment / M. Dekker, – 1972.
- 7 Thurman E.M. Organic Geochemistry of Natural Waters. / Dordrecht: Springer, – 1985.
- 9 Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации / М.: Изд-во Моск. Унта, – 1990. – С. 324.
- 11 Кононова М.М. Органическое вещество почвы, его природа, свойства и методы изучения. Изд-во Академии наук СССР, – 1963.
- 12 Орлов Д.С. Химия почв: учебник / М.: Изд-во Моск. Ун-та, – 1985. – С. 376.
- 13 Попов А.И. Гуминовые вещества-свойства, строение, образование /С.Петербургский университет. – СПб. – 2004. – С. 248.
- 14 Орлов Д.С. Химия почв. – М.: Высш. Шк., – 2005. – С. 558.
- 15 Касаточкин В.И., Ларина Н.К. Исследование строения гуминовых кислот ископаемых углей// ДАН СССР. – 1957. – № 1. – С. 12-18.
- 16 Stevenson F.J. Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions. – N.Y.: John Wiley& Sons. – 1982. – С. 443.
- 17 Орлов Д.С. Химия почв. – М.: Изд-во МГУ. – 1992. – С. 259.
- 18 Орлов Д.С., Чуков С.Н. Гуминовые кислоты: функции и особенности строения/ Сб. тезисов IV съезда Докучаевского общества почвоведов. – Новосибирск. – 2004. – Т.1. – С. 323.
- 19 Драгунов С.С. Химическая природа гуминовых кислот// Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. – Киев. –1962. – С. 32-36.
- 23 Перминова И. В. Гуминовые вещества - вызов химикам XXI века// Химия и жизнь. – 2008. – №1. – С.25-30.
- 26 Демичева Ю.Л., Пузырева В.М. Гуминовые вещества как природные сорбенты// Известия Тульского государственного университета. Науки о земле. – 2010. – № 2. – С. 32-36.
- 30 Славинская Г.В., Селеменев В.Ф. Фульвокислоты природных вод. – Воронеж: Наука, – 2001. – С. 156.
- 34 Перминова И.В. Гуминовые вещества – вызов химикам XXI века // Химия и жизнь. – 2008. – № 1.

- 45 Орлов Д.С. Свойства и функции гуминовых веществ// В сб.: Гуминовые вещества в биосфере. – М.: Наука, – 1993. – С. 298.
- 46 Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. – М.: Мир, – 1973. – С. 359.
- 49 Кузнецов А. Е. Научные основы экобиотехнологии. – М.: Наука, – 2006. – С. 156.
- 50 Дерхам Х.М., Мотузова Г.В., Матинян Н.Н. Взаимодействие ионов свинца и цинка с гуминовыми кислотами агростратоземов альфегумусовых. – М.: Наука, – 2011. – С. 81-88.
- 53 Пат. 2378235 РФ. Способ получения комплексных гуминовых удобрений / Левинский Б.В.; опубл. 10.10.2004, Бюл. – № 2. – С. 3.
- 58 Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. – М., – 1981. – С. 270.

Мерзімді басылымдар тізімі

- 2 Anuradha V., Nair S., Kumar N. Humic acids from the sediments of three ecologically different estuarine systemsa comparison// International Journal of Environmental sciences. – 2011. – №2 (1). – С. 174 -184.
- 8 Stevenson F.J. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions, Second Edition (Stevenson, F. J.) // J. Chem. Educ. – 1995. – V. 72. – № 4. – P. A93.
- 10 Rice J.A., MacCarthy P. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances // Org. Geochem. – 1991. – V. 17. – № 5. – P. 635–648.
- 20 Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере// Соросовский образовательный журнал. – 1997. – №2. – С.56-63.
- 21 Перминова И.В., Жилин Д.М. Гуминовые вещества в контексте зеленой химии// Зеленая химия в России. – М., – 2004. – С. 148.
- 22 Постникова М.А. Использование гуминовых кислот почвенными бактериями: дис. канд. биол. наук: 03.00.07. – М., – 2007. – С. 125.
- 25 Кочкина Н. Е. Обоснование применения гуминовых препаратов для повышения эффективности шлихтования хлопчатобумажной пряжи: дис. канд. техн. наук: 05.19.02. – Иваново. – 2004. – С. 168.
- 27 Соркина Т.А. Взаимодействие гуминовых веществ и их производных с ионами плутония в различных степенях окисления: дипл. работа. – М., – 2004. – С. 52.
- 28 Данченко Н.Н. Функциональный состав гумусовых кислот: определение и взаимосвязь с реакционной способностью: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03. – М.: МГУ, – 1997. – С. 135.
- 29 Perminova I.V., Frimmel F.H., Kudryavtsev A.V., Kulikova N.A., AbbtBraun G., Hesse S., Petrosyan S. Molecular weight characteristics of humic substances from different environments as determined by size exclusion chromatography and their statistical evaluation // Environ. Sci. Technol. – 2003. – Vol. 37. – P. 2477-2481.
- 31 Ветрова О.В., Бурметьева М.С., Гавриленко М.А. Закрепление гуминовых кислот на поверхности силикагеля через слой полиметиленгуанидина// Известия Томского политехнического университета. – 2013. – № 3. – С. 18-21.

32 Платонов В.В., Проскуряков В.А., Савченков В.Е., Таран Н.А., Брандина Л.М., Кузнецов А.А., Братченкова В.Г., Сурасинха С. Гуминовые кислоты - эффективные сорбенты тяжелых металлов // Тульский государственный педагогический университет. – Тула, – 2003. – С. 2.

33 Пузырева В.М., Демичева Ю.Л. Гуминовые вещества как природные сорбенты // Известия Тульского Государственного университета. Науки о Земле. – 2010. – № 2.

35 Ришар К., Гийо Ж., Агуер Ж.-П., Халле А., Трубецкая О. Е., Трубецкой О.А. Роль фракционирования при изучении фотохимических свойств гумусовых веществ // Российский химический журнал. – 2008. – Т. LII. – № 1.

36 Жернакова З.М., Деева Н.Н., Печерских Е.Г., Поляков Е.В. Взаимодействие ионов металлов с гуминовыми веществами в природных средах // Вода: химия и экология. – 2011. – № 6. – С. 76-81. 39

37 Баженова Л.Н., Жернакова З.М., Сулейманова Н.А. Спектрометрические характеристики растворов гумуса. Исследование их комплексообразования с металлами// Тезисы VII конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока. – 2004. – С. 12.

38 Бушуев Н. Н. Тяжелые металлы в органическом веществе дерновоподзолистых почв при различном сельскохозяйственном использовании: дис. ... канд. биол. наук: 03.00.27 – М., 2004. – 228 с.

39 Bloom P.R., McBride M.B. Metal ions binding and exchange with hydrogen ions in acid-washed peat // Soil Sci. Soc. Amer. J. – 1979. – Vol.43, – №4. – P.687692.

40 Guy R.D., Chakrabarti A. Studies of metal-organic interactions in model system pertaining to natural waters// Can. J. Chem. – 1976. – Vol.54. – P. 2600-2611.

41 Schnitzer M., Kerndorf H. Reactions of humic acid with metal ions// Water, air and soil pollutions. – 1981. – №5. – P.97-108.

42 Schnitzer M. Humic substance: chemistry and reactions. – Amsterdam: Soil organic matter, – 1981. – С. 64.

43 Данченко Н.Н. Функциональный состав гуминовых кислот, определение взаимосвязь с реакционной способностью: дис. ... канд.хим.наук: 23.12.97. – М.: МГТУ, – 1997. – С. 138.

44 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.

47 Khanna S.S., Stevenson F.J. Metallo-organic complexes in soil // Soil. sci. J. – 1962. – Vol.93, – № 4. – P.298-305.

48 Gamble D.S., Lanford C.H., Tong J.P. The structure and equilibria of a manganese (II) complexes of fulvic acid studied by ion exchange and nuclear magnetic resonance // Can. J.Chem. – 1976. – Vol.55, – №2. – P.1239-1245.

51 Pearson R.G. Hard and soft acids and bases// Surv.Prog.Chem. – 1969. – Vol.5. – P.1-52.

52 Kostic I., Andelkovic T., Nikolic R., Bojic A., Purenovic M., Blagojevic S. Copper(II) and lead(II) complexation by humic acid and humic-like ligands // J. Serb. Chem. Soc. – 2011. – №76. – P.1325-1336.

54 Cervinka R., Stamberg K., Havlova V., Noseck U. Humic substance extraction, characterization and interaction with U (VI) at Ruprechtov site //Radiochim.acta. – 2011. – Vol.99, – №3. – P.167-178.

55 Куликова Н.А. Связывающая способность и детоксицирующие свойства гумусовых кислот по отношению к атразину // Дисс. ... канд. биол. наук: 03.00.27. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, – 1999. – С. 171.

56 Laor Y., Zolkov Ch., Armon R. Immobilizing humic acid in a sol-gel matrix: a new tool to study humic-contaminants sorption interactions. //Environ. Sci. Technol. – 2002. – V. 36. – P. 1054 -1060.

57 Тоқтар Г., Нұрғалиева Г.О., Жүсіпбеков Ө.Ж , Жумадуллаева А.Ө., Уйрекбаева Л.М., Абдибекова А.У. Фосфат-гумат құрамды сорбент алудың жағдайларын анықтау. Қ.И. Сәтбаев атындағы ҚазҰТЗУ

Ғаламтор сілтеме тізімі

24 Гуминовые кислоты// [http:// www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org). Кіру мерзімі 24.03.2019

Протокол анализа Отчета подобия Научным руководителем

Заявляю, что я ознакомился(-ась) с Полным отчетом подобия, который был сгенерирован Системой выявления и предотвращения плагиата в отношении работы:

Автор: Уйрекбаева Л.М.

Название: Фосфат-гуминді сорбенттер алудың жаңа тәсілдерін әзірлеу

Координатор: Шолпан Кубекова

Коэффициент подобия 1: 3,9

Коэффициент подобия 2: 0,6

Тревога: 32

После анализа Отчета подобия констатирую следующее:

- ☒ обнаруженные в работе заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. В связи с чем, признаю работу самостоятельной и допускаю ее к защите;
- ☐ обнаруженные в работе заимствования не обладают признаками плагиата, но их чрезмерное количество вызывает сомнения в отношении ценности работы по существу и отсутствием самостоятельности ее автора. В связи с чем, работа должна быть вновь отредактирована с целью ограничения заимствований;
- ☐ обнаруженные в работе заимствования являются недобросовестными и обладают признаками плагиата, или в ней содержатся преднамеренные искажения текста, указывающие на попытки сокрытия недобросовестных заимствований. В связи с чем, не допускаю работу к защите.

Обоснование:

Обнаружено в рукописной работе студента
И.О. Угренбаева Л.М. не обнаружено оригиналов
иллюстраций. На основании вышеизложенного
рекомендуется работу сдать в печать и защитить
диссертацию

03.05.2019



Дата

Подпись Научного руководителя

Протокол анализа Отчета подобия

заведующего кафедрой / начальника структурного подразделения

Заведующий кафедрой / начальник структурного подразделения заявляет, что ознакомился(-ась) с Полным отчетом подобия, который был сгенерирован Системой выявления и предотвращения плагиата в отношении работы:

Автор: Уйрекбаева Л.М.

Название: Фосфат-гуминді сорбенттер алудың жана тәсілдерін әзірлеу

Координатор: Шолпан Кубекова

Коэффициент подобия 1:3,9

Коэффициент подобия 2:0,6

Тревога:32

После анализа отчета подобия заведующий кафедрой / начальник структурного подразделения констатирует следующее:

- ☒ обнаруженные в работе заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. В связи с чем, работа признается самостоятельной и допускается к защите;
- ☐ обнаруженные в работе заимствования не обладают признаками плагиата, но их чрезмерное количество вызывает сомнения в отношении ценности работы по существу и отсутствием самостоятельности ее автора. В связи с чем, работа должна быть вновь отредактирована с целью ограничения заимствований;
- ☐ обнаруженные в работе заимствования являются недобросовестными и обладают признаками плагиата, или в ней содержатся преднамеренные искажения текста, указывающие на попытки сокрытия недобросовестных заимствований. В связи с чем, работа не допускается к защите.

Обоснование:

Коэффициент подобия не превышает допустимый уровень. В связи с этим работа допускается к защите

03.05.2019

Дата

Подпись заведующего кафедрой /

начальника структурного подразделения

Окончательное решение в отношении допуска к защите, включая обоснование:

Диссертационная работа студентки Уфрекаевой Л.
допускается к защите

03.05.2019

Подпись

Дата

Подпись заведующего кафедрой /

начальника структурного подразделения