

ISSN 2224-5286

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

2 (416)

**НАУРЫЗ – СӘУІР 2016 ж.
МАРТ – АПРЕЛЬ 2016 г.
MARCH – APRIL 2016**

1947 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1947 ГОДА
PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА
АЛМАТЫ, НАН РК
ALMATY, NAS RK

Б а с р е д а к т о р

ҚР ҰҒА академигі

М. Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Әдекенов С.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ғазалиев А.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ерғожин Е.Е.** (бас редактордың орынбасары); хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Пірәлиев К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Баешов А.Б.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Бүркітбаев М.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Жүсіпбеков У.Ж.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Итжанова Х.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Молдахметов М.З.**, техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Мырхалықов Ж.У.**; мед. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Рахымов К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Сатаев М.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Тәшімов Л.Т.**; хим. ғ. докторы, проф. **Мансұров З.А.**; техн. ғ. докторы, проф. **Наурызбаев М.К.**

Р е д а к ц и я к е ң е с і:

Беларусь Республикасының ҰҒА академигі **Агабеков В.Е.** (Беларусь); Украинаның ҰҒА академигі **Волков С.В.** (Украина); Қырғыз Республикасының ҰҒА академигі **Жоробекова Ш.Ж.** (Қырғызстан); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Мангашян А.А.** (Армения); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Туртэ К.** (Молдова); Әзірбайжан ҰҒА академигі **Фарзалиев В.** (Әзірбайжан); Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Халиков Д.Х.** (Тәжікстан); хим. ғ. докторы, проф. **Нараев В.Н.** (Ресей Федерациясы); философия ғ. докторы, профессор **Полина Прокопович** (Ұлыбритания); хим. ғ. докторы, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

Главный редактор

академик НАН РК

М. Ж. Журинов

Редакционная коллегия:

доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **С.М. Адекенов**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **А.М. Газалиев**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора); доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **К.Д. Пралиев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А.Б. Башов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.М. Буркитбаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **У.Ж. Джусипбеков**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Х.И. Итжанова**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.З. Мулдахметов**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Ж.У. Мырхалыков**; доктор мед. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **К.Д. Рахимов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.И. Сатаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Л.Т. Ташимов**; доктор хим. наук, проф. **З.А. Мансуров**; доктор техн. наук, проф. **М.К. Наурызбаев**

Редакционный совет:

академик НАН Республики Беларусь **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик НАН Украины **С.В. Волков** (Украина); академик НАН Кыргызской Республики **Ш.Ж. Жоробекова** (Кыргызстан); академик НАН Республики Армения **А.А. Манташян** (Армения); академик НАН Республики Молдова **К. Туртэ** (Молдова); академик НАН Азербайджанской Республики **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик НАН Республики Таджикистан **Д.Х. Халиков** (Таджикистан); доктор хим. наук, проф. **В.Н. Нараев** (Россия); доктор философии, профессор **Полина Прокопович** (Великобритания); доктор хим. наук, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии». ISSN 2224-5286

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2016

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,
Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail:orgcat@nursat.kz

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

Editor in chief

M. Zh. Zhurinov,
academician of NAS RK

Editorial board:

S.M. Adekenov, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.M. Gazaliev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **Ye.Ye. Yergozhin**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK (deputy editor); **K.D. Praliyev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.B. Bayeshov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.M. Burkhitbayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **U.Zh. Zhusipbekov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Kh.I. Itzhanova**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.Z. Muldakhmetov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Zh.U. Myrkhalykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **K.D. Rakhimov**, dr. med. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.I. Satayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **L.T. Tashimov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Z.A. Mansurov**, dr. chem. sc., prof.; **M.K. Nauryzbayev**, dr. eng. sc., prof.

Editorial staff:

V.Ye. Agabekov, NAS Belarus academician (Belarus); **S.V. Volkov**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **Sh.Zh. Zhorobekov**, NAS Kyrgyzstan academician (Kyrgyzstan); **A.A. Mantashyan**, NAS Armenia academician (Armenia); **K. Turte**, NAS Moldova academician (Moldova); **V. Farzaliyev**, NAS Azerbaijan academician (Azerbaijan); **D.Kh. Khalikov**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **V.N. Narayev**, dr. chem. sc., prof. (Russia); **Pauline Prokopovich**, dr. phylos., prof. (UK); **Marek Sikorski**, dr. chem. sc., prof. (Poland)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.
ISSN 2224-5286

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2016

Editorial address: Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky
142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22,
e-mail: orgcat@nursat.kz

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 63 – 70

**THE USE OF MINERAL ACIDS
FOR MODIFYING THE HUMIC ACIDS****G. O. Nurgalieva, Z. K. Bayakhmetova, U. Zh. Dzhusipbekov**

JSC “Institute of chemical sciences named after A. B. Bekturov”, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: N_gulzipa@mail.ru

Key words: humic acid, nitric and sulfuric acid, modification, oxidation, carboxyl and phenolic group.

Abstract. The paper discusses the process of modifying the laws of humic acids, dilute solutions of sulfuric and nitric acids. When reacting with sulfuric and nitric acids, humic acids formed more active form, which undergo degradation more easily than not modified humic acid. An analysis of the data revealed that the treatment with mineral acids, humic acids reactions of oxidation and hydrolytic degradation and demineralization of organic molecule. The chemical analysis and methods of IRS, DTA and REM are to determine the composition and properties of the modified samples of humic acids. It is shown a complexity of the composition of the samples, calculated elemental analysis for values of H/C show appearance of a modified structure of humic acids of aliphatic structures. Changing the atomic ratio of O/C from 0,40 to 0,48 indicate that the samples are characterized by nitric modified high content of oxygen-containing groups modified than sulfuric acid. Based on functional analysis it is revealed that the content modification enhances carboxyl and phenolic hydroxyl groups. The results of the thermal analysis indicate that the modification of humic acid of sulfuric and nitric acids contributes to the formation of thermally more stable molecules.

УДК 547.992

**ПРИМЕНЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ
ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ****Г. О. Нурғалиева, З. К. Баяхметова, У. Ж. Джусипбеков**

АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова», Алматы, Казахстан

Ключевые слова: гуминовая кислота, азотная и серная кислота, модификация, окисление, карбоксильная и фенольная группа.

Аннотация. В работе рассмотрены закономерности процесса модификации гуминовых кислот разбавленными растворами серной и азотной кислот. При взаимодействии серной и азотной кислот с гуминовыми кислотами образуются более активные формы, которые значительно легче подвергаются деструкции, чем немодифицированная гуминовая кислота. В результате анализа полученных данных установлено, что при обработке гуминовых кислот минеральными кислотами протекают реакции окислительно-гидролитической деструкции и деминерализации органической молекулы. Химическим анализом и методами ИКС, ДТА и РЭМ определены состав и свойства модифицированных образцов гуминовых кислот. Показана сложность состава исследуемых образцов. Рассчитанные по результатам элементного анализа значения H/C показывают появления в структуре модифицированных гуминовых кислот алифатических структур. Изменение атомных отношении O/C от 0,40 до 0,48 свидетельствуют, что образцы, модифицированные азотной кислотой характеризуются большим содержанием кислородсодержащих групп, чем модифицированные серной кислотой. На основании данных функционального анализа выявлено, что модификация способствует повышению содержания карбоксильных и фенольных гидроксильных групп. Результаты термического анализа показывают, что модификация гуминовых кислот серной и азотной кислотами способствует образованию термически более устойчивых молекул.

Гуминовые вещества представляют группу сложных природных многофункциональных высокомолекулярных соединений, содержащих ароматические и гидроароматические структуры и периферийную часть. Благодаря высокой химической активности гуминовые соединения участвуют в различных реакциях. Вследствие этого гуминовые кислоты могут быть использованы в качестве сорбентов и детоксикантов неорганических и органических веществ [1-6], а химическая модификация способствует повышению их сорбционных и протекторных свойств [7-13]. Проведенный анализ научной литературы показал, что модификацию гуминовых соединений в основном осуществляют путем сополимеризации и сополиконденсации гуминовых кислот с синтетическими полимерами и органическими веществами в присутствии различных инициаторов. Для модификации применяют также методы озонирования, галогенирования и окисления азотной кислотой. Эти процессы осуществляются в «жестких условиях» с использованием высоких температур, концентрированных растворов и катализаторов. При этом большинство существующих методов модификации гуминовых соединений направлено на изучение их структуры. В связи с этим, важнейшей задачей является проведение процесса модификации в «мягких условиях» и получение модифицированных гуминовых веществ с заданными химическими свойствами.

Целью данной работы является исследование процесса модификации гуминовых кислот разбавленными растворами серной и азотной кислот и определение влияния природы кислотного реагента на состав и свойства модифицированных гуминовых кислот.

Материал и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали гуминовую кислоту, выделенную из бурых углей Ой-Карагайского месторождения (Алматинская обл.), которая имеет следующую характеристику, в мас. %: выход свободных гуминовых кислот (HA^{daf}) – 38,42; C^{daf} – 60,17; H^{daf} – 4,20; O^{daf} – 28,09; N^{daf} – 1,43. Для модификации гуминовой кислоты использовали 1% растворы серной и азотной кислот, процесс проводили в течение 120 мин при температуре 20°C и соотношении Т:Ж = 1:3.

ИК-спектроскопическое исследование проводили на ИК-Фурье-спектрометре модели «Thermo Electron» (фирма Nicolet 5700, США) в диапазоне волновых чисел 4000-400 cm^{-1} . Термогравиметрические анализы осуществляли на дериватографе Q-1000/D системы F. Paulik, J. Paulik и L. Erdey фирмы «МММ» (Будапешт) в воздушной среде в диапазонах температур от 20 до 1000°C, режим нагрева – динамический ($dT/dt = 10$ град/мин), эталонное вещество – прокаленный Al_2O_3 , навеска образца – 300 мг. Чувствительность измерительных систем прибора для всех проб устанавливалась одинаковой: $TG=100 \text{ мг}=500 \mu\text{V}$, $\text{DTA}=250 \mu\text{V}$, $\text{DTG}=500 \mu\text{V}$, $T=500 \mu\text{V}$. Микроструктуру полученных образцов исследовали на электронно-зондовом микроанализаторе «JXA-8230» фирмы JEOL (Япония) при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе электронного пучка до 100 нА.

Выход гуминовых кислот в исследуемых образцах определяли по стандартному методу [14], количество карбоксильных групп и фенольных гидроксидов устанавливали кальций-ацетатным и баритовым методами [15].

Результаты и их обсуждение

Химическими и физико-химическими методами установлен состав и свойства модифицированных серной и азотной кислотами образцов гуминовых кислот.

Из результатов элементного анализа (таблица 1) следует, что полученные образцы по содержанию С, Н, N и О не входят за рамки, установленные для гуминовых соединений [14, 17]. Данные элементного анализа показывают изменения, происходящие в структуре полученных образцов. Так, из результатов, приведенных в таблице 1 видно, что содержания углерода уменьшается. Это свидетельствует об углублении процессов окисления, протекающего как по алифатической, так и по ароматической части. Такая же закономерность в уменьшении содержания водорода обусловлена разной степенью гидролитических изменений, происходящих под действием серной и азотной кислот. Незначительное изменение содержания атомов азота обусловлено присутствием в гуминовых соединениях устойчивых азотсодержащих фрагментов. Установлено, что в образце

МСГК-1 атомное отношение Н/С составляет 0,81, а в образце МАГК-1 – 0,74. Увеличение этого показателя для модифицированных образцов свидетельствует о появлении в их структуре алифатических структур. Изменение атомного отношения О/С от 0,40 до 0,48 свидетельствует о различной степени окисленности полученных образцов и возрастании количества гидроксильных (спиртовых и фенольных), карбоксильных, хинонных и др. кислородсодержащих групп в их структуре.

Таблица 1 – Элементный анализ модифицированных образцов гуминовых кислот

Образцы	Весовые, %				Атомные, %				Атомные соотношение	
	С	Н	N	О	С	Н	N	О	Н/С	О/С
МСГК-1	58,25	3,90	1,55	31,10	44,91	36,12	1,02	17,97	0,81	0,40
МАГК-1	55,41	3,46	1,68	34,82	44,13	33,27	1,16	20,97	0,74	0,48

МСГК – модифицированная серной кислотой гуминовая кислота; МАГК – модифицированная азотной кислотой гуминовая кислота

На основании данных функционального анализа (таблица 2) установлено, что повышение суммарного содержания карбоксильных и фенольных гидроксильных групп, по-видимому, связано с увеличением глубины окислительно-гидролитической деструкции органической молекулы, заключающейся в разрыве ангидридных, эфирных и сложно-эфирных связей и деминерализацией гуминовых кислот при обработке минеральными кислотами [17]. Различное содержание карбоксильных групп, принадлежащих к алифатическим и ароматическим фрагментам, обладающих различной функциональной активностью может оказывать влияние на сорбционную способность модифицированных гуминовых кислот. Например, при модификации гуминовых кислот серной кислотой содержание карбоксильных групп и фенольных гидроксидов составляет соответственно 2,0516 и 0,5394 мг-экв на 100 г органической массы, а при использовании для модификации азотной кислоты соответственно – 2,1884 и 0,5736 мг-экв/г.

Таблица 2 – Изменение содержания функциональных групп в модифицированных образцах

Образцы	Содержание кислых групп, мг-экв/г		
	COOH	ОН _{фен.}	COOH+ОН _{фен.}
МСГК-1	2,0516	0,5394	2,5910
МАГК-2	2,1884	0,5736	2,7620

Как известно, число характеристических полос поглощения атомных групп, их интенсивность и положение максимумов, наблюдаемых на ИК-спектрах, дают представление о строении индивидуального соединения или о компонентном составе сложных веществ [15, 16, 18]. Например, анализ данных ИКС (рисунок 1) свидетельствует о многокомпонентности и сложности состава исследуемых образцов. Так, широкие интенсивные полосы с максимумом поглощения при 3420-3400 и 3140-3100 см⁻¹ обусловлены валентными колебаниями ОН-групп различного характера, связанных межмолекулярными водородными связями. Среди других групп в области 3140-3100 см⁻¹ заметным поглощением могут обладать группы N-H в структуре амида и аминов, связанных также водородными связями, однако их содержание в гуминовых кислотах мало по сравнению с ОН-группами и их роль в формировании данной полосы, вероятно, невелика. Полосы поглощения в области 1720-1700 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям -C=O-связей карбоновых кислот, при 1620-1600 см⁻¹ – валентным колебаниям сопряженных двойных связей С=C ароматических фрагментов, также С=О и COO-групп, в области 1400-1390 и 1260-1240 см⁻¹ – связям С-О карбоновых кислот, сложных эфиров, О-Н фенолов; при 1145-1140 см⁻¹ – деформационным колебаниям О-Н групп спиртов; в области 860-850, 620-610 см⁻¹ – деформационным колебаниям С-Н в гетероциклических ароматических соединениях. Из рисунка 1 видно, что модификация гуминовых кислот серной и азотной кислотами способствует увеличению интенсивности указанных полос поглощения.

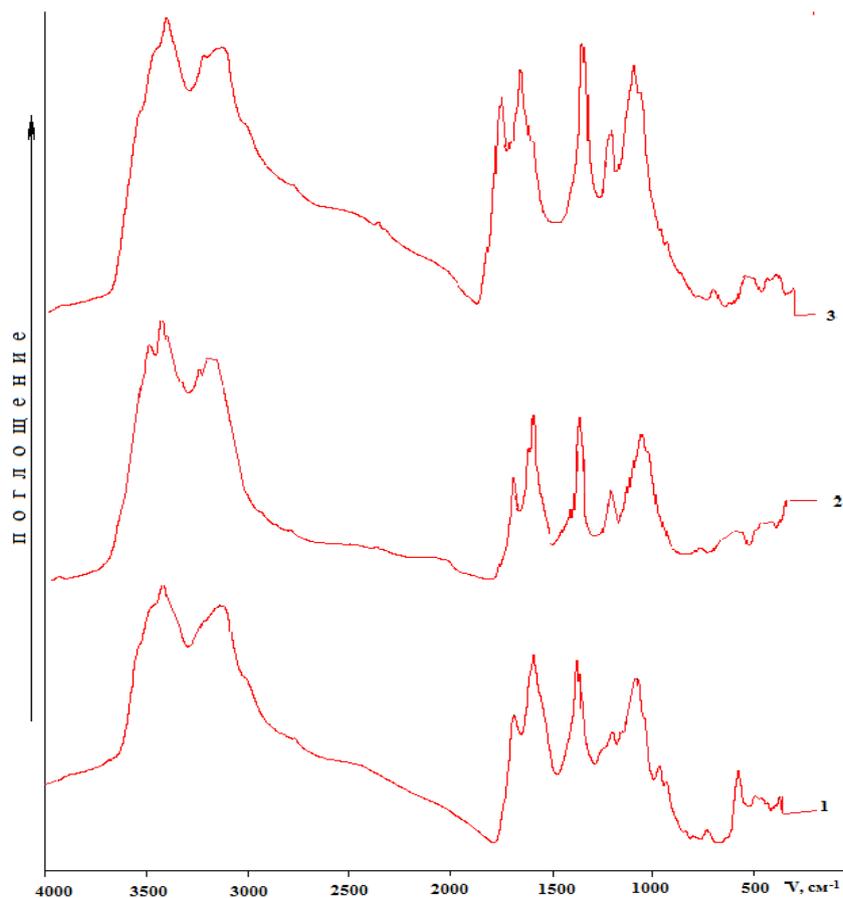


Рисунок 1 – ИК-спектры немодифицированных (1), модифицированных серной (2) и азотной (3) кислотами образцов гуминовых кислот

Методом термического анализа изучено влияние модификации минеральными кислотами на структуру гуминовых кислот (рисунок 2). Установлено, что обработка гуминовой кислоты серной и азотной кислотами изменяет общий характер термических кривых. На кривых модифицированных образцов имеются пять пиков: на начальных стадиях нагрева до $<200^{\circ}\text{C}$ протекают дегидратационные процессы, экзотермический эффект в интервале $400-440^{\circ}\text{C}$ связан расщеплением макромолекулы гуминовых кислот и частичным окислением алифатических структур. Характерной для этого интервала является термическая деструкция кислородсодержащих фрагментов гуминовых кислот, в частности, различных функциональных групп [19, 20], тепловые эффекты при $550-570$ и $600-650^{\circ}\text{C}$ обусловлены со вторичными процессами ароматизации и конденсации, деструкцией скелетных углерод-углеродных и углерод-кислородных мостичных структурных связей. Кривые потери веса указанных образцов зафиксировали выброс в атмосферу от ~ 63 до $\sim 83\%$ углекислого газа. Тепловые эффекты при $800-810$ и $900-920^{\circ}\text{C}$ связаны разрушением минеральной части и образованием оксидов металлов. Полученные данные свидетельствуют, что модификация гуминовых кислот серной и азотной кислотами приводит к изменению не только минеральной, но и органической части, т.е. меняется величина пиков, происходит смещение их максимумов в более высокотемпературную область.

На рисунке 3 приведены электронно-микроскопические снимки исследуемых образцов, которые представлены зернами различной величины. Структура и внешний вид модифицированных образцов (рисунок 3 б и в) значительно различаются по сравнению с немодифицированным образцом гуминовой кислоты (рисунок 3 а). Модифицированные образцы состоят из более мелких частиц. Форма частиц преимущественно неправильная. Наблюдаются редкие крупные частицы, имеющие игольчатую форму.

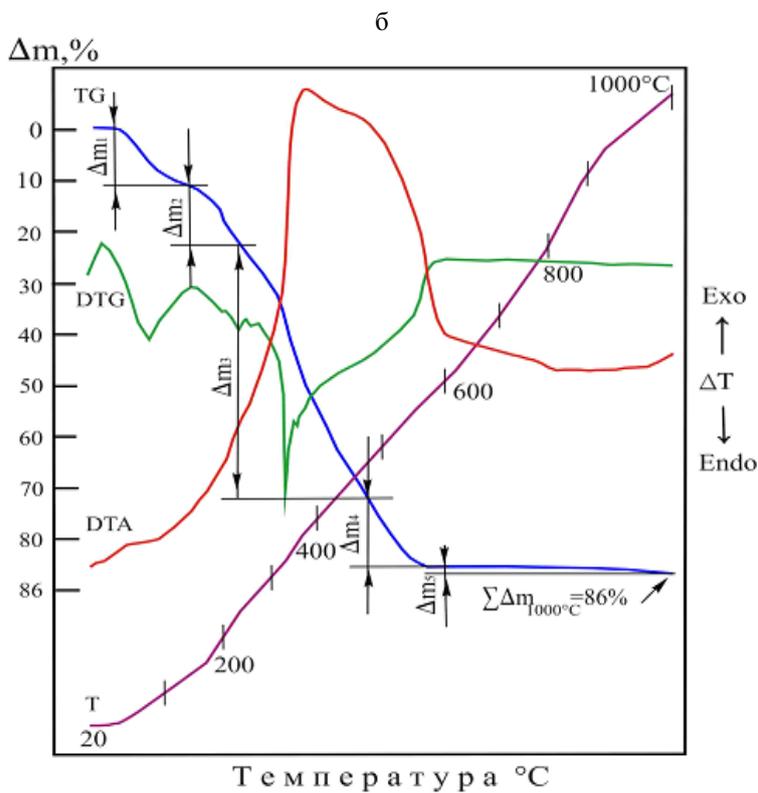
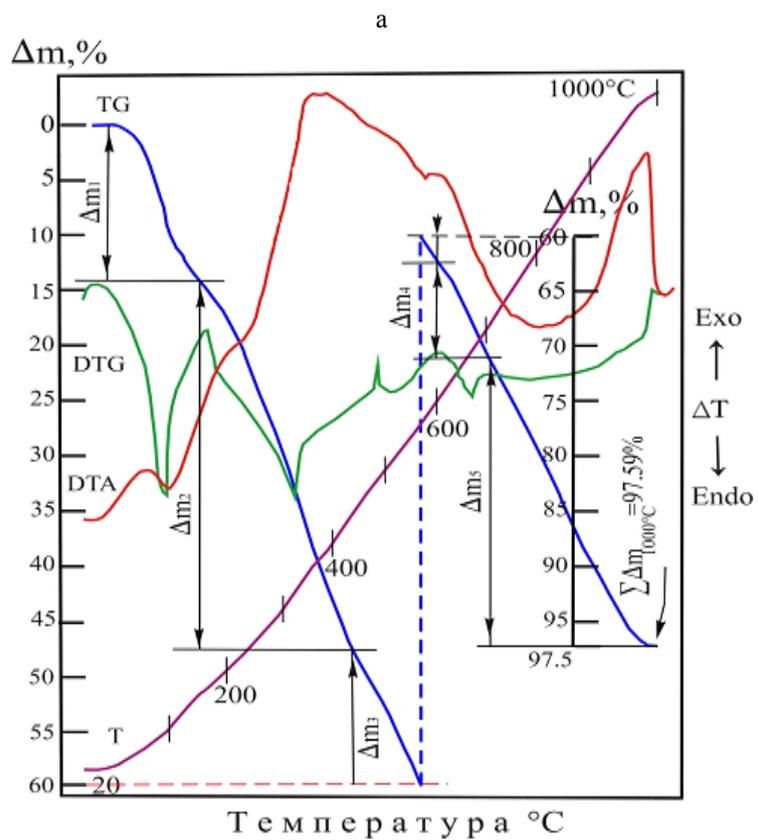


Рисунок 2 – Термограммы образцов гуминовых кислот, полученных при модификации серной (а) и азотной (б) кислотами

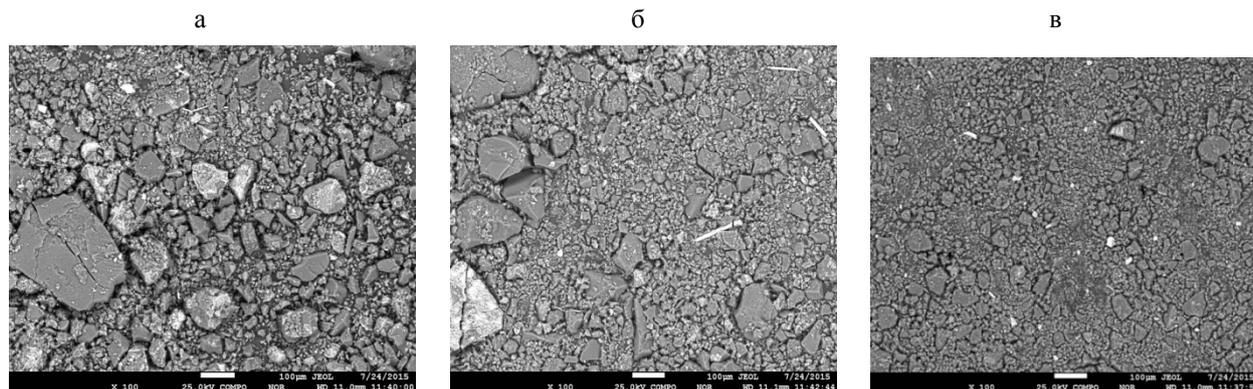
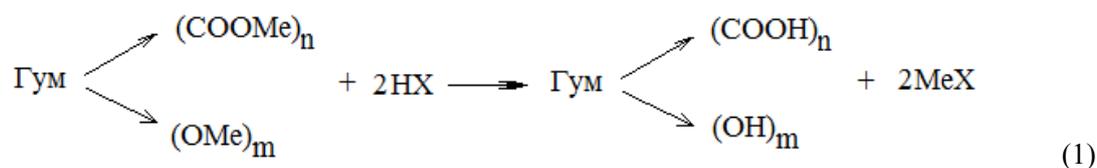


Рисунок 3 – Электронно-микроскопический снимок немодифицированных (а), модифицированных серной (б) и азотной (в) кислотами образцов гуминовых кислот

Гуминовые соединения характеризуются сложностью состава, наличием разнообразных функциональных групп при ароматических ядрах и алифатических цепях [1-6]. Молекулярное строение гуминовых веществ отличается резко выраженной гетерогенностью, нерегулярностью, большим набором структурных фрагментов. Вследствие этого трудно представить химизм процесса модификации гуминовых кислот разбавленными растворами минеральных кислот. Однако, исходя из вышеизложенного, а также на основании результатов химических и физико-химических исследований можно предположить, что в результате взаимодействия серной и азотной кислот с активными центрами, имеющимися в гуминовых кислотах происходит изменение силы меж- и внутримолекулярных связей органической молекулы. При этом образуются более активные формы, которые значительно легче подвергаются деструкции, чем исходная немодифицированная гуминовая кислота. При обработке гуминовых кислот возможно протекание комплекса реакций: окисления, гидролитической деструкции, деметилирования, электрофильного замещения боковых цепей органической молекулы. Вероятно, оксидеструкция органической молекулы гуминовых кислот приводит к образованию кислородсодержащих функциональных групп: $R-R_1-CH_3 \rightarrow R-R_1-COOH$, $R-R_1-CH_2-R_2 \rightarrow R-R_1-CO-R_2$ или $R-R_1-CO-O-R_2$, $Ar-H \rightarrow Ar-OH \rightarrow Ar=O$ (хинон) и др.

Гуминовые кислоты содержат большое количество карбоксильных и фенольных групп, в которых активный водород в той или иной степени замещен металлами, главным образом поливалентными (Ca, Mg, Fe и др.). При обработке гуминовых кислот разбавленными растворами серной и азотной кислот зольность снижается от 10,05 до 7,12%, что свидетельствует о разрушении органо-минеральных связей. Деминерализацию гуминовых кислот можно представить следующим уравнением:



где Гум – гуминовые соединения, состоящие из алифатических и ароматических молекул; Me – Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и др. металлы; X – NO_3^- , SO_4^{2-} .

Выводы. Химическими и физико-химическими методами установлен состав и свойства модифицированных серной и азотной кислотами гуминовых кислот. Выявлено, что состав и свойства исследуемых образцов зависит от природы модификатора. Изменение атомного отношения O/C от 0,40 до 0,48 свидетельствует о различной степени окисленности модифицированных образцов и возрастании количества гидроксильных (спиртовых и фенольных), карбоксильных, хинонных и др. кислородсодержащих групп в их структуре. Повышение суммарного содержания карбоксильных и фенольных гидроксильных групп, принадлежащих к алифатическим и ароматическим фрагментам, может оказывать влияние на сорбционную способность модифицированных гуминовых кислот. Результаты ИКС, ДТА и РЭМ показывают изменения структуры модифи-

цированных образцов и сложность их состава. Из данных термического анализа следует, что модификация способствует образованию термически более устойчивых молекул. На основании проведенных исследований установлены закономерности процессов, протекающих при модификации гуминовых кислот разбавленными растворами серной и азотной кислот. Выявлено, что при обработке гуминовых кислот серной и азотной кислотами происходит окислительно-гидролитическая деструкция органической молекулы, разрушение органо-минеральных связей, приводящие к изменению функционального и элементного состава, а также структуры и свойств немодифицированного образца.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Будаева А.Д., Золтоев Е.В., Хантургаева Г.И., Жамбалова Б.С. Сорбция меди и цинка из модельных растворов гуминовыми кислотами // Химия в интересах устойчивого развития. – 2008. – № 16. – С. 143-146.
- [2] Yulin Tang, Song Liang, Shuili Yu, Naiyun Gao, Jun Zhang, Haicheng Guo, Yilong Wang. Enhanced adsorption of humic acid on amine functionalized magnetic mesoporous composite microspheres // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2012. – Vol. 406. – P. 61–67.
- [3] Сивакова Л. Г., Лесникова Н. П., Ким Н. М., Ротова Г. М. Физико-химические свойства гуминовых веществ // Вестник Кузбасского гос. техн. университета. – 2007. – № 2. – С. 88-91.
- [4] Chon J.K., Lee K.J., Yun J.I. Sorption of cobalt (II) on soil: effects of birnessite and humic acid // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2012. – № 2. – P. 511-517.
- [5] Демичева Ю.Л., Пузырева В.М. Гуминовые вещества как природные сорбенты // Известия Тульского государственного университета. Науки о земле. – 2010. – № 2. – С. 32-36.
- [6] Перминова И. В. Гуминовые вещества - вызов химикам XXI века // Химия и жизнь. – 2008. – № 1. – С. 25-30.
- [7] Deng Sh., Bai R.B. Aminated polyacrylonitrile fibers for humic acid adsorption: behaviors and mechanisms // Environ. Sci. Technol. – 2003. – Vol. 37. – P. 5799-5805.
- [8] Pingxiao Wu, Qian Zhang, Yaping Dai, Nengwu Zhu, Zhi Dang, Ping Li, Jinhua Wu, Xiangde Wang. Adsorption of Cu (II), Cd (II) and Cr (III) ions from aqueous solutions on humic acid modified Ca-montmorillonite // Geoderma. – 2011. – Vol. 164. – P. 215-219.
- [9] Яркова Т.А. Химическая модификация торфяных гуминовых кислот как метод повышения их комплексообразующих свойств и биологической активности: автореф... канд. хим. наук.: 17.05.07. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. – 19 с.
- [10] Малышенко Н.В., Демина Е.А., Жеребцов С.И., Смотрина О.В., Исмагилов З.Р. Сорбция катионов цинка из водных растворов нативными и модифицированными гуминовыми кислотами // Химическая технология. – 2003. – № 19. – С. 39-45.
- [11] 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.
- [12] Janos P., Kormunda M., Novak F., Zivotsky O., Fuotova J., Pilarova V. Multifunctional humate-based magnetic sorbent: Preparation, properties and sorption of Cu (II), phosphates and selected pesticides // React. and Funct. Polym. – 2013. – Vol. 73, № 1. – P. 46-52.
- [13] Andre C., Thomassin M., Berthelot A. A stepwise stoichiometric representation to confirm the dependence of pesticide/humic acid interactions on salt concentration and to test the performance of a silica bonded humic acid column. // Anal. Chem. – 2006. – Vol. 78. – P. 873-882/
- [14] ГОСТ 9517-1994. Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот. Введ. 1997-01-01. – Минск: Изд-во стандартов, 1996. – 8 с.
- [15] Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. – М.: МГУ, 1981. – 271 с.
- [16] Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 325 с.
- [17] Днепровский А.С., Темникова Т.К. Теоретические основы органической химии. – Л.: Химия, 1991. – 559 с.
- [18] Tan K.H. Humic Matter in Soil and the Environment. – N.Y.-Basel: Marcel Dekker Inc., 2003. – 386 p.
- [19] Кундель Х.А., Иоонас Р.Э., Ефимов В.М., Биттер Л.А. Дериватографическое исследование процесса термического разложения горючих сланцев // Химия твердого топлива. – 1981. – № 1. – С. 65-71.
- [20] Сапунов В.А., Кучеренко В.А., Братчун В.И. Термическая деструкция ископаемых углей в присутствии гидроксида калия // Химия твердого топлива. – 1986. – № 6. – С. 51-54.

REFERENCES

- [1] Budaeva A.D., Zoltoev E.V., Hanturgaeva G.I., Zhambalova B.S. Himija v interesah ustojchivogo razvitija, **2008**, 16, 143-146 (in Russ.).
- [2] Yulin Tang, Song Liang, Shuili Yu, Naiyun Gao, Jun Zhang, Haicheng Guo, Yilong Wang. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **2012**, 406, 61-67 (in Eng.).
- [3] Sivakova L. G., Lesnikova N. P., Kim N. M., Rotova G. M. Vestnik Kuzbasskogo gos. teh. universiteta, **2007**, 2, 88-91 (in Russ.).
- [4] Chon J.K., Lee K.J., Yun J.I. J. Radioanal. Nucl. Chem., **2012**, 2, 511-517 (in Eng.).

- [5] Demicheva Ju.L., Puzyreva V.M. Izvestija Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Nauki o zemle, **2010**, 2, 32-36 (in Russ.).
- [6] Perminova I. V. Himija i zhizn', **2008**, 1, 25-30 (in Russ.).
- [7] Deng Sh., Bai R.B. Environ. Sci. Technol., **2003**, 37, 5799-5805 (in Eng.).
- [8] Pingxiao Wu, Qian Zhang, Yaping Dai, Nengwu Zhu, Zhi Dang, Ping Li, Jinhua Wu, Xiangde Wang. Geoderma, **2011**, 164, 215-219 (in Eng.).
- [9] Jarkova T.A. Himicheskaja modifikacija torfjanyh guminovyh kislot kak metod povysheniya ih kompleksoobrazujushih svojstv i biologicheskoy aktivnosti: avtoref... kand.him.nauk.: 17.05.07. M.: RHTU im. D. I. Mendeleeva, **2007**, 19 (in Russ.).
- [10] Malysenko N.V., Demina E.A., Zherebcov S.I., Smotrina O.V., Ismagilov Z.R. Himicheskaja tehnologija, **2003**, 19, 39-45 (in Russ.).
- [11] Vetrova O.V., Burmet'eva M.S., Gavrilenko M.A. Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta, **2013**, 3, 18-21 (in Russ.).
- [12] Janos P., Kormunda M., Novak F., Zivotsky O., Fuotova J., Pilarova V. React. and Funct. Polym., **2013**, 73, 1, 46-52 (in Eng.).
- [13] Andre C., Thomassin M., Berthelot A. Anal. Chem., **2006**, 78, 873-882 (in Eng.).
- [14] GOST 9517-1994. Solid fuel. Methods of determination of the humic acids yield. Vved. 1997-01-01. Minsk.: Izd-vo standartov, **1996**, 8 (in Russ.).
- [15] Orlov D.S., Grishina L.A. Practical course in humus chemistry. M.: MGU, **1981**, 271 (in Russ.).
- [16] Orlov D.S. Acid soils and have a general theory of humification. M.: Izd-vo MGU, **1990**, 325 (in Russ.).
- [17] Dneprovskij A.S., Temnikova T.K. Theoretical bases of organic chemistry. L.: Himija, **1991**, 559 (in Russ.).
- [18] Tan K.H. Humic Matter in Soil and the Environment. N.Y.-Basel: Marcel Dekker Inc., **2003**, 386 p (in Eng.).
- [19] Kundel' H.A., Ioonas R.Je., Efimov V.M., Bitter L.A. Himija tverdogo topliva, **1981**, 1, 65-71 (in Russ.).
- [20] Sapunov V.A., Kucherenko V.A., Bratchun V.I. Himija tverdogo topliva, **1986**, 6, 51-54 (in Russ.).

МИНЕРАЛДЫ ҚЫШҚЫЛДАРДЫ ГУМИН ҚЫШҚЫЛДАРЫН ТҮРЛЕНДІРУГЕ ҚОЛДАНУ

Г. О. Нұрғалиева, З. К. Баяхметова, Ө. Ж. Жүсіпбеков

«Ә. Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

Түйін сөздер: гумин қышқылы, күкірт және азот қышқылдары, түрлендіру, тотығу, карбоксил және фенол топтары.

Аннотация. Жұмыста гумин қышқылдарын күкірт және азот қышқылдарының сұйытылған ерітінділерімен түрлендіру үрдісінің заңдылықтары қарастырлығын. Күкірт және азот қышқылдары гумин қышқылымен әрекеттескенде түрлендірілмеген гумин қышқылына қарағанда деструкцияға оңай түсетін белсенді түрлері түзіледі. Алынған нәтижелерді талдау арқылы гумин қышқылдарын минералды қышқылдармен өңдегенде органикалық молекуланың тотығу-гидролитикалық деструкция және минералсыздану реакциялары жүретіндігі анықталды. Химиялық талдау, ИҚС, ДТА және РЭМ әдістерімен түрлендірілген гумин қышқылдарының үлгілерінің құрамы мен қасиеттері анықталды. Зерттелген үлгілердің құрамының күрделілігі айқындалды. Элементтік талдау нәтижелері бойынша есептелген Н/С атомдық қатынасы түрлендірілген гумин қышқылдарының құрылымында алифаттық құрылымдардың пайда болғандығын көрсетеді. О/С қатынасының 0,40-тан 0,48-ге дейін өзгеруі азот қышқылымен түрлендірілген үлгілердің күкірт қышқылымен түрлендірілгенге қарағанда құрамында оттегі бар топтардың мөлшерінің көптігімен сипатталатындығын көрсетеді. Функционалдық талдау нәтижелері негізінде түрлендіру үрдісінің карбоксил және фенол топтарының мөлшерінің артуына ықпал ететіндігі айқындалды. Термиялық талдау нәтижелері гумин қышқылдарын күкірт және азот қышқылдарымен түрлендіру термиялық тұрақты молекулалардың түзілуіне әсер ететіндігін көрсетті.

Поступила 14.03.2016г.

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

<http://www.chemistry-technology.kz/index.php/ru/>

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 08.04.2016.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
9,7 п.л. Тираж 300. Заказ 2.