

Введение Основными носителями биологической активности в торфе являются гуминовые кислоты [1]. В настоящее время наблюдается рост числа исследований в области химии гуминовых кислот [2 - 5]. Это объясняется возможностью их применения во многих областях деятельности человека, в частности это связано со способностью гуминовых кислот образовывать хелатные соединения с металлами [6]. В хелатных соединениях, которые также называют комплексными соединениями, гуминовые кислоты несут функцию комплексообразователя. Они используются для доставки микроэлементов в органической форме в клетки тканей растений и животных, что увеличивает их усвояемость живыми организмами. На этом основано применение хелатных соединений гуминовых в животноводстве [7], растениеводстве [8], как детоксицирующего агента на загрязненных почвах [9, 10]. Кроме гуминовых кислот в качестве комплексообразователя применяют и другие вещества. Однако, при комплексной переработке торфа с одновременным получением других полезных продуктов, синтез хелатных соединений гуминовых кислот наиболее экономически выгоден. Основным способом получения хелатных соединений является химический способ, так как он наиболее прост в исполнении и возможен для реализации на небольших предприятиях. Химический способ осуществляется, как правило, механическим смешением солей микроэлементов с торфом или его экстрактом. При этом можно отметить ряд недостатков получения хелатных соединений этим способом. Химический способ не позволяет получать чистые хелатные соединения из-за присутствия избытка солей не вступивших в реакцию. Присутствие примесей, может быть неблагоприятным фактором при применении хелатосодержащих продуктов. Также, легко осуществимые процессы химического синтеза в небольших объемах, при укрупнении производства становятся высоко энергозатратными и экологически небезопасными [10 - 13]. Электрохимический способ получения хелатных соединений гуминовых кислот имеет ряд преимуществ по сравнению с химическим способом. Реализация электрохимического способа на практике не требует высоких концентраций щелочей и кислот, что снижает нагрузку на окружающую среду. Сущность способа получения заключается в диффузии с электродов ионов железа в экстракт гуминовых кислот под воздействием электрического поля [14]. При электрохимическом способе получения веществ их выход зависит от физико-химических параметров и продолжительности процесса [15]. Ранее авторами проводилось исследование образования хелатных соединений гуминовых кислот в зависимости от силы тока при электрохимическом синтезе. Установлено, что количество хелатных соединений увеличивается с повышением силы тока до определенного значения, которое взаимосвязано с содержанием гуминовых кислот в экстракте [16]. В настоящей работе определялось влияние продолжительности электрохимического синтеза на выход хелатных соединений гуминовых кислот с железом. Методическая

часть В экспериментах использовался верховой торф с территории Чувашской республики. Торф первоначально измельчался грубо, до максимального размера частиц 3 мм, затем просеивался и очищался от механических примесей.

Полученный проход далее измельчался в ступке до максимального размера частиц 0,5 мм. Из измельченного торфа экстрагировали гуминовые кислоты 1 % раствор КОН. Параметры экстракции: температура 25 °С, гидромодуль 1:100, продолжительность экстракции 60 минут. Экстракция проводилась при постоянном перемешивании. Затем центрифугированием от экстракта торфа отделяли лигнин и другие нерастворенные компоненты торфа.

Электрохимический синтез гуматов железа проводили на лабораторной установке. Рис. 1 – Схема электрохимической ячейки Установка для электрохимического синтеза состоит из блока питания и ячейки для электрохимического синтеза (рис.1), которая представляет собой емкость объемом 1500 млЗ, которую заполняли экстрактом гуминовых кислот. Electrodes изготовлены из конструкционной стали марки Ст 3. Два электрода, соединенные с блоком питания погружаются в экстракт гуминовых кислот, параллельно друг другу. Площадь электродов 3,5 x 5 см. Как указывалось выше, при подаче напряжения на электроды в экстракте создается электрическое поле, под действием которого с катода диффундируют свободные ионы железа в экстракт гуминовых кислот, которые обладая высокой реакционной способностью, образуют с ионами железа хелатные соединения. За основу метода определения содержания железа выбран метод с мокрым озолением исследуемого образца и последующим фотоколориметрическим определением железа [17].

Предварительно уточнена методика мокрого озоления. В реакционную колбу вместимостью 50 мл вносили 10 мл исследуемого образца. Затем в колбу добавляли 10 мл 30 % раствора перекиси водорода и 1 мл концентрированной серной кислоты. Далее образец в колбе нагревали до температуры кипения. В этих условиях озоление происходит в течение 5 - 6 минут. Полноту озоления оценивают по цвету реакционной смеси. При кипении реакционной смеси, неполное озоление проявляется окрашиванием пены. В этом случае необходимо добавить 3 - 5 мл перекиси водорода. После окончания мокрого озоления содержимое колбы охлаждают и количественно переносят в мерную колбу. Концентрацию железа в растворе определяют фотоколориметрическим методом с применением сульфосалициловой кислоты [18]. Для определения содержания железа фотоколориметрическим методом построен калибровочный график (рис.2). Калибровочный график построен на основе данных колориметрирования растворов FeCl₃ различной концентрации. Коэффициент корреляции составил - 0,95. Рис. 2 – Калибровочный график для определения железа фотоколориметрическим методом: 1 – экспериментальные данные, 2 – линия тренда Применение метода определения общего железа с сульфосалициловой кислотой возможно при нейтральном или слабощелочном pH исследуемого образца.

Образцы обладающие после мокрого озоления кислой реакцией доводили до требуемого рН раствором щелочи КОН. После нейтрализации объем исследуемого образца доводили до 50 мл в мерной колбе. После отбирали по 10 мл раствора, к которому добавляли 5 мл 10 % раствора сульфосалициловой и 5 мл раствора аммиака разбавленного (2 : 3), затем раствор перемешивали и через 10 минут измеряли оптическую плотность при длине волны 490 нм.

Электрохимический синтез хелатных соединений гуминовых кислот проводили в течение 10 часов. Пробы из ячейки отбирались каждый час. По завершении эксперимента, во всех пробах определяют содержание железа фотоколориметрическим методом При проведении предварительных экспериментов, после четырех часов синтеза, в объеме экстракта наблюдалось появления осадка. В этой связи исследовалось содержание общего железа в осадке и его влияние на содержание железа в жидкой части. По завершению эксперимента, образовавшийся осадок отделяли на центрифуге, в при 8000 об/мин течении 15 мин. Содержание железа определяли в осадке и в надосадочной жидкости. Осадок высушивали и разделяли на две части, чтобы содержание общего железа и его водорастворимых соединений. Для определения содержания водорастворимых соединений железа в осадке, одну часть осадка промывали дистиллированной водой, затем определяли содержание железа в промывной воде. Обсуждение результатов Полученные результаты исследований представлены в таблице 1 и на рисунке 3. Таблица 1 - Накопление железа в гуминовых кислотах, в зависимости от продолжительности электролиза

Продолжительность электролиза, мин	Содержание железа, мкг/л
0	0,36
45	0,95
60	1,13
120	2,43
180	6,9
240	9,2
300	15
600	18

Как видно из представленных данных содержание общего железа в экстракте увеличивается с увеличением продолжительности электрохимического синтеза. За время электролиза содержание общего железа увеличилось 50 раз. На графике, отражающем изменения содержания железа в гуминовых кислотах, в зависимости от продолжительности электрохимического синтеза (рис.3), по достижению 5 часов электрохимического синтеза появляется точка перегиба, после которой график приобретает пологую форму, что может свидетельствовать о насыщении раствора гуминовых кислот железом. Рис. 3 - Зависимость содержания железа в гуминовых кислотах зависимости от продолжительности электролиза Исследование содержания общего железа в образовавшемся осадке показало что, непромытый осадок содержал 13,49 мкг/г железа. Оставшийся после отделения осадка экстракт содержал 0,3 мкг/л железа, что соответствует начальному содержанию железа в экстракте торфа до начала электролизной обработки. Осадок промытый дистиллированной водой содержал 13,2 мкг/г железа. Содержание железа в промывной воде - 0,43 мкг/л. Из полученных данных можно сделать вывод, о том, что с началом образования осадка в экстракте снижается содержание железа в растворенной форме.

Следует отметить, что образование осадка гуминовых кислот с железом в результате электрохимической обработки нельзя назвать отрицательным явлением. Из осадков возможно получение порошкообразных продуктов, которые можно использовать в качестве сухой кормовой добавки для животных. Хелатные соединения гуминовых кислот с железом в жидкой форме целесообразнее применять для обработки почв и посевного материала в сельском хозяйстве. Выводы Установлена зависимость образования хелатных соединений железа с гуминовыми кислотами от продолжительности электрохимического синтеза. Показано, что при увеличении продолжительности электрохимического синтеза происходит насыщение экстракта гуминовых кислот ионами железа с последующим образованием осадка и увеличением выхода.