

УДК 544.632.2
МРНТИ 31.15.33

МОЛИБДЕН МЕН ГУМИНДІ ЗАТТАРДЫҢ МОДИФИКАЦИЯСЫ НЕГІЗІНДЕ ЭЛЕКТРОДТЫ МАТЕРИАЛДАРДЫ АЛУ

БУГЕМБАЕВА А.К., ДӘУЛЕТБАЙ А., СЕРИКБАЕВ Б.А.,
БАДАВАМОВА Г.Л., КАМЫСБАЕВ Д.Х.

ал-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті

Аңдатпа: Бұл жұмыста еліміздің Екібастұз елді мекенінің қоңыр көмір кен қалдықтарынан өндірілген гумин қышқылы мен молибдат ионы арасындағы әрекеттесу үдерісін зерттеу болып табылды. Кен орнынан алынған гуматтан гумин қышқылы синтездеп алынып, алынған гумин қышқылын молибдат ионының ерітіндісіне салынып, бір тәуліктен кейін қайта кептіріп, гумин қышқылы – молибдат жүйесі алынды.

Ион алмасу немесе кешенді қосылыс түзу гумин қышқылы-молибдат жүйесінде орын алуы ИҚ спектр жолақтарында жаңа жолақтардың пайда болуы және абсорбциялық жолақтардың өзгеруі ОН, С-Н және қос байланысы бар аймақтардың созылуы немесе деформациялануы болатындығын көрсетті. Бұл гумин қышқылының (ГҚ) мен молибдат иондарының әрекеттесуі иондық немесе электрон-донорлы комплекстену механизмі арқылы жүретіндігін анықтауға мүмкіндік берді.

Стационарлы шыны көміртек электроды пайдаланылды, оның беттігі әртүрлі қосылыстарымен түрлендіріліп, олардың электрохимиялық қасиеттері зерттелінді.

Гумин қышқылы – молибдат жүйесінің электрохимиялық зерттеу нәтижелері циклді вольтамперометриялық (ЦВА) талдау әдісі арқылы жүргізілді. Зерттеу нәтижелері гумин қышқылы мен молибдат иондарының арасында әрекеттесу болатындығын байқадық. Электрохимиялық зерттеулерде рН әсері де қарастырылды. Әрі электрод бетінде иммобилизацияланған молибден немесе молибденнің оксидті қосылыстарының электрохимиялық белсенділігі, ол түрлендірілген электрод арқылы электрокаталитикалық реакцияларды жүзеге асыруда қолдануға мүмкіндік береді.

Түйінді сөздер: гумин қышқылы, молибдат иондары, модификацияланған электродтар, циклді вольтамперометрия

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИКАЦИИ МОЛИБДЕНА И ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Аннотация: Данная работа является изучением процесса взаимодействия между ионом молибдата и гуминовой кислоты, добытой из бурых угольных месторождений Экибастузского населенного пункта страны.

Из гумата, добытого с месторождения, синтезируется гуминовая кислота, которая после помещается в раствор иона молибдата, через сутки пересушивается и получается система гуминовой кислоты и молибдата.

Ионообмен или комплексное соединение показали, что появление новых полос в ИК-спектре и изменение абсорбционных полос обусловлено растягиванием или деформацией зон с двойными связями ОН и С-Н. Это позволило определить, что взаимодействие гуминовой кислоты (ГК) и ионов молибдата происходит через механизм ионной или электрон-донорской комплексации.

В стационарном стекле использовался углеродный электрод, на поверхности которого были преобразованы различные соединения и изучены их электрохимические свойства.

Результаты электрохимических исследований гуминовой кислоты-молибдатной системы проводились методом циклического вольтамперометрического (ЦВА) анализа. Результаты исследования показали присутствие взаимодействия между ионами гуминовой кислоты и молибдата. В электрохимических исследованиях также рассматривался эффект pH. При этом электрохимическая активность оксидных соединений иммобилизованного молибдена или молибдена на поверхности электрода показывает возможность его применения в осуществлении электрокаталитических реакций посредством модифицированных электродов.

Ключевые слова: гуминовая кислота, ионы молибдата, модифицированные электроды, цикловая вольтамперометрия

EXTRACTION OF ELECTRODE MATERIALS BASED ON MODIFICATION OF MOLYBDENUM AND HUMIC SUBSTANCES

Abstract: This work is a study of the interaction between the molybdenum Ion and humic acid extracted from the brown coal deposits of Ekibastuz region.

From the humin extracted from the deposit, humic acid is synthesized, which is then placed in a solution of the molybdenum ion, after a day it is dried and a system of humic acid and molybdenum is obtained.

Ion exchange or complex coupling showed that the appearance of new bands in the IR spectrum and changes in absorption bands are caused by stretching or deformation of zones with double OH and C-H bonds. This allowed us to determine that the interaction of humic acid (HA) and molybdenum ions occurs through the mechanism of ion or electron-donor complexation.

In stationary glass, a carbon electrode was used, on the surface of which various compounds were transformed and their electrochemical properties were studied.

The results of electrochemical studies of the humic acid-molybdenum system were carried out by the method of cyclic voltammetric (CVA) analysis. The results of the study showed the presence of an interaction between humic acid and molybdate ions. The pH effect was also considered in electrochemical studies. In this case, the electrochemical activity of oxide compounds of immobilized molybdenum or molybdenum on the surface of the electrode shows the possibility of its application in the implementation of electrocatalytic reactions by means of modified electrodes.

Key words: humic acid, molybdenum ions, modified electrodes, cyclic voltammetry

Кіріспе

Гуминді заттар (ГЗ) – микроорганизмдер мен ортаның абиотикалық факторларының әсерінен өсімдік және жануарлар қалдықтарының ыдырауы кезінде қалыптасатын табиғи жоғары молекулалық қара қоңыр түсті органикалық қосылыстардың биодеструкциясына төзімді күрделі қоспалар [1]. ГЗ топырақ және су экожүйелерінің органикалық заттарының макрокомпоненті, сондай-ақ қатты жанғыш қазбалар болып табылады. ГЗ жіктелуі қышқылдар мен сілтілерде ерігіштіктің айырмашылықтарына негізделген [2]. Осы жіктемеге сәйкес ГЗ үш түрге бөлінеді:

Гуминді заттар – сілтілерде де, қышқылдарда да ерімейтін табиғи қалыптасқан қалдық;

Гумин қышқылдары (ГК) – сілтілерде еритін, ал қышқылдарда ерімейтін ГЗ фракциясы (pH < 2 кезінде);

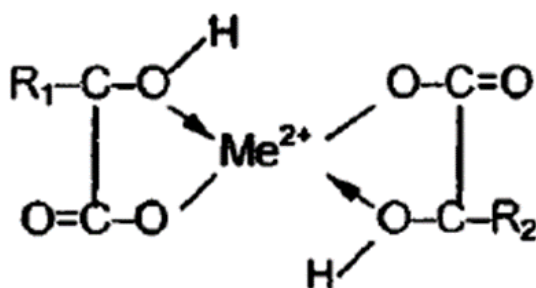
Фульвоқышқылдары (ФК) – сілтілерде де, қышқылдарда да еритін ГЗ фракциясы.

Гумин және фульвоқышқылдарын біртұтас жалпылама "гумус қышқылдары" деп атайды. Гумус қышқылдары экожүйелерде өтетін химиялық процестерге белсенді атсалысатын реакциялық қабілетке ие ГЗ-дың

негізгі бөлігі (компоненті) болып табылады [3].

ГҚ-ның құрамында әртүрлі (-COOH, -NH₂, -OH, -CHO, -SH, -NH- т.б.) функционалдық топтардың бар екендігі туралы көптеген ғалымдар өз еңбектерінде көрсеткен [4]. Сонымен қатар гумин қышқылдары ерекше беттік сипаттамаларға және кеуектілік қасиеттеріне ие, сондықтан да әркілі органикалық заттар мен бейорганикалық қосылыстарды адсорбциялауға, сіңіруге және селективті экстрагирлеуге қабілетті.

ГҚ-дары металл иондарымен берік кешенді қосылыстар түзуге бейім. Көптеген жағдайларда металл иондарымен тұйық бес немесе алты циклмен сипатталатын хелатты қосылыстар түзе алады [5].



Сирек элементтер, Cu [6], Fe(III) [7], Al(III), Pb(II), Ca(II), Mn(II), Mg(II), Fe(III) және өте аз мөлшердегі As(V), As(III) [8-13] т.б. көптеген металдар мен ГҚ-ның әрекеттесетіні туралы көптеген еңбектерде баяндалған.

Бұл зерттеу жұмысының мақсаты еліміздегі көмір кен өндірісінің қалдықтарынан алынған ГЗ-тан ГҚ синтездеп алу және алынған ГҚ-ның молибдат ионымен комплекс түзуінің физико-химиялық қасиеттерін, атап айтқанда, ИҚ және электрохимиялық қасиеттерін қарастыру болып табылады.

Тәжірибелік бөлім

Химиялық өңдеу үшін қолданылатын реагенттер және құрал-жабдықтар: Бидистілденген су, химиялық таза NaOH, H₂SO₄, HCl, 0.1 М Na₂SO₄, және 0.1 М Na₂MoO₄ тұздарының ерітіндісі, төмен кон-

центрлі молибдат ерітінділері алғашқы дайындалған стандартты ерітіндіні сұйылту арқылы дайындалынды (мысалы 10-8М, 10-7М т.б.); Спирт; Nafion 117 ерітіндісі (Sigma Aldrich), Байланыстырушы инертті химиялық тұрақты (концентрлі азот қышқылын қыздыруында тексерілген), 100°C-қа дейінгі температураға термиялық тұрақты және механикалық берік зат, әрі тоқ өткізгіш қасиетке ие полимерлі мембрана; электрод бетін өңдейтін алюминий (III) оксиді (ұнтақ күйінде 1мкм, 0,3мкм, 0,05мкм); мата «Buehler»; фильтр қағаздары; ИҚ-спектрометр (Фурь Spectrom 65) қондырғысы; Аналитикалық таразы (Pioneer PA214C, Ohaus); лабораториялық елгезер; Carr bravo тамшуры (2-20мкл, 10-100мкл, 100-1000мкл); ультрадыбыстық ванна EMAG Ultrasonic cleaner Emmi 20 Eco, зертханалық келі-келсап (ступка); зертханалық елек (Natest BS 410-1, 100 mic).

Электрохимиялық зерттеулер Nova 1.10 программасымен жабдықталған Autolab құрылғысымен жүргізілді. Талдауға дейін көмекші және жұмысшы электролиттерінің құрамындағы еріген оттегін тазарту үшін аргон (Ar) газымен айдау жүргізіледі. Электрохимиялық зерттеулерге үш электродты ұяшық пайдаланылды, жұмысшы электроды ретінде шыны көміртекті электроды (ШКЭ) (d = 3 мм, l = 5 см) және әркелкі қосылыстармен (нафион, нафион+ГҚ, нафион+ГҚ+молибдат) түрлендірілген ШКЭ, салыстырмалы электрод ретінде күміс хлоридті электроды (КХЭ), (потенциалы E = 0,22 В, T = 25°C кезінде, қателігі ± 0,2 мВ), ал көмекші электрод ретінде шыны көміртекті (d = 5 мм, l = 5 см) электродтар пайдаланылды. Жасалған зерттеулер әртүрлі потенциал берілу жылдамдықтарында жүргізілді (v=0.1v/s; 0.05v/s; 0.025v/s; 1v/s). Бүкіл үдерістер бөлме температурасында (T = 25°C ± 2°C) алынды. 0.1 М Na₂SO₄ ерітіндісі көмекші (фондық) электролит ерітіндісі ретінде қолданылды. Электролит ерітінділерінің рН ортасы NaOH және H₂SO₄ ерітінділерімен сәйкестендірілді.

Гумин қышқылын алу

Еліміздің көмір кен орнынан алынған натрий гуматынан 40 грамм алынып, оны 0,1 н 100 мл HCl ерітіндісімен 30 минут бойы магнитті араластырғышта араластырылды. Араласқан ерітінді центрифугада 30 минут бойы айналдырылып, тұнба мен сұйықтық бір-бірінен бөліп алынады. Сұйықтыққа гумат құрамындағы тұздар мен карбоксигидраттар бөлініп кетеді.

Бөліп алынған қоймалжың үлгімен тәжірибе ары қарай жалғастырылды. Қоймалжың үлгінің рН-ы 7,79 тең болды. Қоймалжың үлгіден гумин қышқылын бөліп алу үшін, оны магнитті араластырғыштың көмегімен 0,1н NaOH ерітіндісімен араластыра отырып рН-ын 12,5 келтірілді.

рН-ы 12,5 тең ерітінді құрамындағы еріген оттегі газын ығыстыру үшін оны азот газымен 20 минут бойы бұрқылдатады. Азот газын жіберіп болған соң стаканның беті бірден жабылып, 24 сағатқа бақылауға қалдырылды.

24 сағат өткеннен кейін, қалдырылған ерітіндіні 20 мин центрифугада айналдырылып, тұнба мен сұйықтық бөлініп алынды. Сұйықтық бір стаканға жинақталып, осы сұйық ерітіндінің рН-ы 1,5 болғанша 0.1 М тұз қышқылы ерітіндісі құйылады.

рН-ы 1,5 келтірілген ерітіндіге 20 минут бойы азот газы жіберілді. Азот газын жіберіп болған соң, ерітіндінің бетін жауып 20 сағатқа бақылауға қалдырылды.

Бақылауға қалдырылған ерітіндіні 20 сағаттан кейін центрифугада айналдыру арқылы тұнба мен сұйықтық бір-бірінен бөлініп алынады. Бөліп алынған тұнбаның массасы тұрақты болғанша, муфель пешінде кептіріледі.

Түрлендірілген электродтарды алу

Жұмысшы электрод ретінде 4 түрлі электрод пайдаланылады. Оларды үдеріске дайындау келесідей. ШКЭ-ын қолданар алдында тазалаудан өткізіледі, ол үшін ұнтақ күйіндегі Al_2O_3 суспензиясына сегіз пішінді қалыптастыра отырып үйкелейміз, келесіде әбден шаймалап жүннен жасалған матада үйкелейміз, сосын сүзгі қағазында үйкелеп



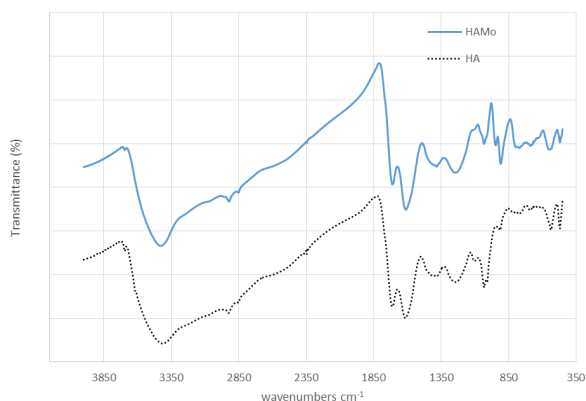
1 сурет – ШК электродын әртүрлі қосылыстармен түрлендіру

бидистеленген сумен шайып, кептіреміз. Түрлендірілген электродтар келесі тәртіппен дайындалады. Синтезделген ГҚ 1г мөлшері 10 мл 0.1 М Na_2MoO_4 тұздарының ерітіндісіне салынып бір тәулікке қалдырылады. Келесі күні алынған кешенді қосылысты 3 рет бидистілденген сумен шаймалап муфельді пеште тұрақты массаға келгенше кептіріледі. Кептіріліп алынған ГҚ мен ГҚ+молибдат кешенді қосылыстарын зертханалық келіде ұнтақтап, бірдей өлшемді ұнтақтарды алу мақсатында 100мкм-лік зертханалық електен өткізіледі. Електен өткізілген ұнтақтың 10мг-ын 10мкл нафион мен 10мкл спирт ерітіндісіне салынып, ультразвук қондырғысының көмегімен гомогенді суспензиялық ерітінді түзгенге дейін араластырылады. Араластырылған ерітінділерден тамшуыр көмегімен 5мкл алынып, тазалаудан өткен ШКЭ-ның бетіне тамызылады (1-сурет). Электрод бетіне тамызылған ерітінді 10 минут бойы табиғи кебуге қалдырылады.

Алынған нәтижелер және оларды талдау

ГҚ мен ГҚ-молибдат қосылыстарының ИҚ талдауы

Еліміздің көмір кен орындарынан алынған ГЗ-дан синтездеп алынған ГҚ -ның және ГҚ-молибдат кешенді қосылыстарының ИҚ спектр талдау нәтижелері алынды (2-сурет). Синтездеп алынған ГҚ -ның спектр талдау нәтижелері әдеби мәндермен негізінен бірдей. Аздаған айырмашылықтар жергілікті орынның табиғатына байланысты болса керек. Негізінен ГҚ құрамындағы функционалдық топтар иондармен (катион не анион) әрекетке түседі. 2-суретте ГҚ және ГҚ-молибдат қосылыстарының ИҚ спектрі келтірілген. 3000-3500 cm^{-1} аймағында ГҚ спектрінің шыңы биік, әрі өте кең жолақты болып, шамамен 3420 cm^{-1} орналасқан. Бұл жолақ сумен байланысқан ОН созылуына және НА құрылымындағы кейбір ОН топтарына, 1720 cm^{-1} орналасқан диапазон карбон қышқылдарының $\text{C}=\text{O}$ тобының созылымына, сонымен қатар 1615 cm^{-1} және 1400 cm^{-1} аймақ аралығы асимметриялық және симметриялы ($\text{COO}-$) топтарының созылуына және 1300-1240 аймақ аралығы ОН топтарына жауап береді. 1100-1030 cm^{-1} біріншілік спирттерге, 915-905 cm^{-1} ($\text{HRC}=\text{CH}_2$) байланыстарына, 770-690 cm^{-1} $\text{C}-\text{H}$ байланысына тән. ГҚ-молибдат қосылысының ИҚ спектрінде соңғы аталған үш түрлі созылықы аймақтың тепе-теңдік ығысуы байқалады.



2 сурет – ГҚ және ГҚ-молибдат қосылыстарының ИҚ спектрі

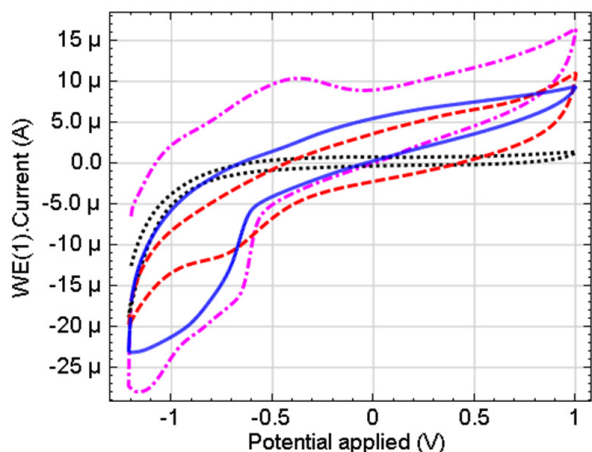
Электрoхимиялық зерттеу нәтижелері

Әдетте органикалық заттардың құрамындағы карбоксил, гидроксил, карбонил жә-

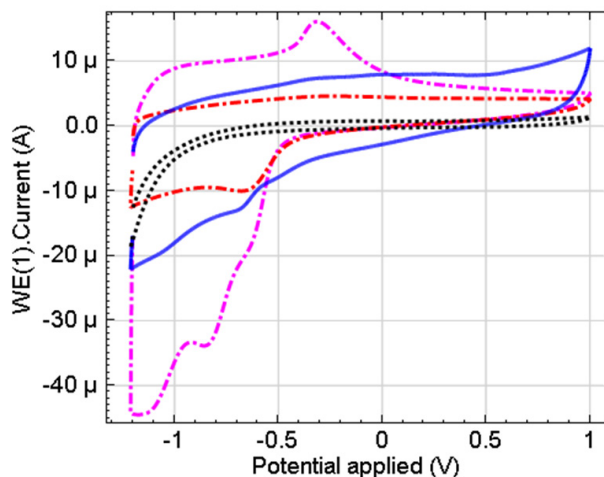
не бензол секілді функционалдық топтармен металл немесе қышқыл қалдық (металл құрамды оттекті аниондар) иондары байланысқа түсетіні белгілі. Ал ГҚ-ның құрамында осы аталған функционалдық топтардың барлығы кездеседі. Молибдат ионының ГҚ байланысқа түскенін анықтау мақсатында ГҚ-молибдат қосылысымен түрлендірілген электродтың 0.1М натрий сульфатты қосымша электролитінің әртүрлі рН ортала-рында -1.2В және 1В аралығында 50мВ/с потенциал берілу жылдамдығында циклді вольтамперометриялық қисықтары алынды (3, 4, 5, 6-сурет).

Бұл суреттерден рН ортасының тым қуатты әсер беретіндігі көрінеді. Мәселен, ШКЭ-да төменгі рН мәнінде электролит құрамындағы еріген оттектің тотықсыздануы анодтық аймақта байқалмайтынын, ал сутектің бөліну үдерісі -1В потенциалдан бастап қарқынды бөліне бастайтындығын көруге болады (3-сурет а қисығы). Нафион және нафион құрамды электродтарда электролит құрамындағы еріген оттектің анодтық аймақта тотықсыздау шыңдары шамамен -0.5В потенциалдан кейінгі аймақта байқалады (3-сурет б, с, д қисықтар). 3-сурет с және д қисықтарында оттектің анодтық аймақта қарқынды тотықсызданатындығы мен қосымша өнімдер пайда болатындығын көруге болады. Ол электродтың бертіндігі ГҚ-нан бөлінген өнімдер болуы мүмкін. Дегенмен 3-сурет д қисығының катодтық -0.4В потенциал аймағында тотығу шыңы пайда болады. Бұл электрод құрамындағы молибдат иондарының немесе молибден қосылыстарының -0.65В пен -1.2В потенциалдан аралығында, тотықсыздану нәтижесінде пайда болған молибден оксидті қосылыстардың катодтық аймақта тотыққан түрі.

Электролит ерітіндісінің рН мәні 4,5 болғанда, ШКЭ электрод үшін сутектің бөлінуі -1В потенциалдан төмен мәнде жүретіні байқалады (4-сурет а қисығы). Нафион электродында еріген оттектің тотықсыздануы -0,5В шамасында байқалса (4-сурет б қисық), ал ГҚ электродында 0,25В-тан кейінгі потенциал аймақтарында белгісіз тотықсыздану



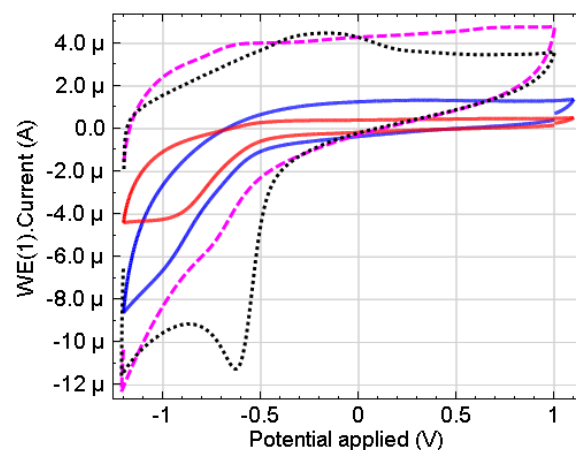
3 сурет – 0,1 М Na_2SO_4 электролит ерітіндісіндегі әртүрлі электродтардың ЦВА қисықтары, потенциал берілу жылдамдығы 50мВ/с, рН=3,5



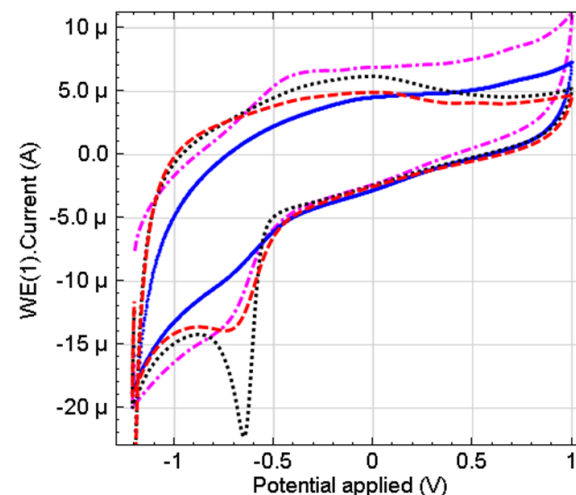
4 сурет – 0,1 М Na_2SO_4 электролит ерітіндісіндегі әрқилы электродтардың ЦВА қисықтары, потенциал берілу жылдамдығы 50мВ/с, рН=4,5

өнімдерінің пайда болатындығымен сипатталады (4-сурет с қисық). Ол ГҚ тотығу өнімдері болуы мүмкін. ГҚ-молибдат электродында (4-сурет д қисық) -0,5В потенциалдан кейінгі -1,2В дейінгі теріс потенциал аймағында бірнеше тотықсыздану аймақтары бар. Мұндағы алғашқы -0,5В мен -0,7В потенциал аралығында электрод құрамындағы молибдат иондарының тотықсыздану өнімі немесе электролит құрамындағы еріген оттегі молекулаларының каталитикалық тотықсыздану өнімдері болуы хақ, ал -0,7В пен -0,9В аралығындағы потенциал мәндерінде электрод құрамындағы молибдат иондарының тотықсыздануы жүруі мүмкін, сонымен қатар -0,9В пен -1,2В потенциал аралығында электрод бетінде атомарлы сутектің түзілуі артып, молибдат иондарының тотықсыздануына каталитикалық әсер көрсетуі мүмкін деген тұжырым жасауға болады. Себебі катодтық аймақта молибден өнімдерінің тотығу интенсивтілігін айқын байқауға болады (4-сурет д қисық).

Бұл рН мәнінің артуына байланысты алынатын ЦВА қисықтары да ерекшеленеді. Мысалы 0,1 М Na_2SO_4 электролит ерітіндісіндегі ШКЭ электролит ерітіндісінің құрамындағы еріген оттектің тотықсыздану үдерісі қарқынды жүретіндігін байқаймыз (5 және 6 – сурет а қисығы). Бірақ нафионды және ГҚ электродтарда мұндай қарқынды анодтық интенсивтілік болмайды



5 сурет – 0,1 М Na_2SO_4 электролит ерітіндісіндегі сан түрлі электродтардың ЦВА қисықтары, потенциал берілу жылдамдығы 50мВ/с, рН=5,5



6 сурет – 0,1 М Na_2SO_4 электролит ерітіндісіндегі әрқилы электродтардың ЦВА қисықтары, потенциал берілу жылдамдығы 50мВ/с, рН=6,5

(5 және 6 – сурет б, с қисығы). Себебі электрод бетіне оттегі молекуласының тотықсыздануына немесе адсорбциялануына нафион мен ГҚ тосқауыл жасайды деп болжау жасаймыз. Сонымен қатар олардың тосқауылдық қабілеті ортаның рН тәуелді. Ал ГҚ-молибдат электродының құрамындағы молибдат иондарының анодтық аймақта тотықсыздануға өте шашар ұшырайтындығын байқауға болады, өйткені катодтық аймақта ток интенсивтілігінің шамасы тым аз. (5 және 6 – сурет д қисығы).

Электродтың бетін ГҚ-молибдат қосылысымен түрлендіру арқылы алынған нәтижелер беттікте иммобилизацияланған молибден немесе молибденнің оксидті қосылыстарының электрохимиялық белсенділігін көрсетеді. Бұл белсенділік рН=4,5 болған ортада айқын байқалады. Сондықтан электрод бетін ГҚ-молибдат қосылысымен түрлендіру, болашақта электрокаталитикалық реакцияларды жүзеге асыруға мүмкіндік береді деп тұжырымдауға болады.

Алғыс

Бұл жұмыс Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің қолдауымен жүзеге асырылды (гранттық жоба AR 05133881).

Қорытынды

Металл құрамды оттекті анионы мен ГҚ жүйесінің маңызды үдерістері сорбция және кешенді қосылыстар түзу болып табылады. ИҚ спектр нәтижесінен, ГҚ мен молибдат ионының өзара байланысын көрсетеді. Молибдат ионы ГҚ құрамындағы функционалдық –COOH, –C — OH, > C = O, -OH топтармен, немесе қос байланысы бар орындармен иондық немесе электрон-донорлы кешенді механизмі арқылы жүзеге асады деген қорытындыға алып келеді. Ал ЦВА қисықтары арқылы алынған мәліметтер электрод бетінде иммобилизацияланған молибден немесе молибденнің оксидті қосылыстарының электрохимиялық белсенділігі, электрокаталитикалық реакцияларды ГҚ-молибдат электрод арқылы іске асыруға мүмкіндігін тудырады.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

1. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 325 с.
2. Ваксман С.А. Гумус: происхождение, химический состав и его значение в природе. – М.; Л., 1937. – 470 с.
3. Попов А.И., Бурак А.Ю. Коллоидно-химические свойства гуминовых веществ// Сб. науч. трудов С.-Петербург. гос. аграрн. ун-та. – СПб, 1998. – 243 с.
4. Cook R.L., Langford C.H. A Biogeopolymeric View of Humic Substances with Application to Paramagnetic Metal Effects on ¹³C NMR// Understanding Humic Substances. Advanced Methods, Properties and Applications/ Eds E. A. Ghabbour, G. Davies. Cambridge, 1999, – P. 580-587.
5. Чарыков А.К., Осипов Н.Н. Карбоновые кислоты и карбоксилатные комплексы в химическом анализе – Л.: Химия, 1991. – 240 с.
6. Zharebtsov S.I., Malysenko N.V., Bryukhovetskaya L.V. , Lyrschikov S.Yu. IZR. Sorption of Copper Cations from Aqueous Solutions by Brown Coal and Humic Acids. Solid Fuel Chem. 2015; -P. 30-39 (Russian).
7. Redman AD, Macalady DL, Ahmann D. Natural organic matter affects Arsenic speciation and sorption onto hematite. Environ. Sci. Technol. 2002; -P. 2889-2896.

8. Buschmann J, Sigg L. Antimony(III) binding to humic substances: Influence of pH and type of humic acid. *Environ. Sci. Technol.* 2004;38:4535-4541.
9. Lin HT, Wang MC, Li GC. Complexation of arsenate with humic substance in water extract of compost. *Chemosphere.* 2004;56:1105-1112.
10. Bauer M, Blodau C. Mobilization of arsenic by dissolved organic matter from iron oxides, soils and sediments. *Sci. Total Environ.* 2006;354:179-190.
11. Ritter K, Aiken GR, Ranville JF, et al. Evidence for the aquatic binding of arsenate by natural organic matter-suspended Fe(III). *Environ. Sci. Technol.* 2006;40:5380-5387.
12. Kar S, Maity JP, Jean JS, et al. Role of organic matter and humic substances in the binding and mobility of arsenic in a Gangetic aquifer. *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* 2011;46:1231-1238.
13. Warwick P, Inam E, Evans N. Arsenic's interaction with humic acid. *Environ. Chem.* 2005;2:119-124.