

УДК 543.544.43 + 343.983.4

**К. Є. РУДНЄВА**

### **ВИЗНАЧЕННЯ МЕХАНІЗМУ ВЗАЄМОДІЇ $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ МЕТОДОМ ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЇ У СЕРЕДНІЙ ОБЛАСТІ**

Об'єктом дослідження є визначення взаємодії іонів міді та свинцю в водних слабокислих розчинах. Як показує аналіз сучасних наукових робіт, останнім часом не достатньо приділяється уваги дослідженню сорбційних властивостей гуматів після регенерації, тому для подальшого використання гумінових кислот як сорбентів у тому числі регенованих має значення отримання даних про стехіометричну взаємодію гумінових кислот з різними металами. В даній роботі гумінові кислоти виділялися з комерційного гумату калію виробництва Китай. При проведенні досліджень використовувалися модельні розчини сульфату міді (II) та ацетату свинцю (II). Точний вміст міді та свинцю для кінцевих розчинів, приготовлених з модельних з подальшою регенерацією комплексів гумат-метал визначався методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-AES). Регенерація здійснювалася за рахунок зниження кислотності шляхом додавання 1 н нітратної кислоти. Реєстрація спектрів проводилася методом ІЧ-спектроскопії в середній області. Інтерпретація спектрів вихідних гумінових кислот, гуматів калію, а також гуматів міді та свинцю здійснювалася коригуючись літературними даними. Дослідження структури гумінових кислот та гуматів металів таким методом показало активне залучення карбоксильних груп до утворення зв'язків гумат-метал. Гумінові кислоти після регенерації (відновлення) містять карбоксильні групи в димеризованому стані, на відміну від свіжоприготовлених гумінових кислот. В гуматах свинцю повторюється вищевказаний для гуматів міді загальний характер зміни спектральної картини від гумінових кислот до гуматів свинцю, що можливо пояснити в рамках загальної теорії ІЧ-спектроскопії збільшенням приведеної маси групи атомів, що приймають участь в коливаннях, за рахунок суттєво більшої атомної маси свинцю, у порівнянні з міддю. Також було встановлено, що сорбція відбувається в результаті стехіометричної реакції, за рахунок якої утворюються хелатні комплекси міді та свинцю шляхом взаємодії з атомами кисню в карбоксильних групах молекул гуматів.

**Ключові слова:** ІЧ-спектроскопія, гумати лужних металів, гумінові кислоти, сорбція металів, регенерація гуматів, виділення міді.

**К. Е. РУДНЕВА**

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЗМА ВЗАМОДЕЙСТВИЯ $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ В СРЕДНЕЙ ОБЛАСТИ**

Объектом исследования является определение взаимодействия ионов меди и свинца в водных слабокислых растворах. Как показывает анализ современных научных работ, в последнее время недостаточно уделяется внимания исследованию сорбционных свойств гуматов после регенерации, поэтому для дальнейшего использования гуминовых кислот в качестве сорбентов в том числе регенерируемых имеет значение получение данных о стехиометрическом взаимодействии гуминовых кислот с разными металлами. В данной работе гуминовые кислоты выделялись из коммерческого гумата калия производства Китай. При проведении исследований использовались модельные растворы сульфата меди (II) и ацетата свинца (II). Точное содержимое меди и свинца для конечных растворов, приготовленных из модельных с дальнейшей регенерацией комплексов гумат-металл определялся методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES). Регенерация осуществлялась за счет снижения кислотности путем добавления 1 н нитратной кислоты. Регистрация спектров производилась методом ИК-спектроскопии в средней области. Интерпретация спектров исходных гуминовых кислот, гуматов калия, а также гуматов меди и свинца осуществлялась, опираясь на литературные данные. Исследование структуры гуминовых кислот и гуматов металлов меди таким методом показало активное вовлечение карбоксильных групп к образованию связей гумат-металл. Гуминовые кислоты после регенерации (восстановления) содержат карбоксильные группы в димеризованом состоянии, в отличие от свежеприготовленных гуминовых кислот. В гуматах свинца повторяется вышеприведенный для гуматов меди общий характер изменения спектральной картины от гуминовых кислот к гуматам свинца, что поясняется в рамках общей теории ИК-спектроскопии увеличением приведенной массы группы атомов, которые принимают участие в колебаниях, за счет существенно большей атомной массы свинца, по сравнению с медью. Также было установлено, что сорбция происходит в результате стехиометрической реакции, за счет которой образуются хелатные комплексы меди и свинца путем взаимодействия с атомами кислорода в карбоксильных группах молекул гуматов.

**Ключевые слова:** ИК-спектроскопия, гуматы щелочных металлов, гуминовые кислоты, сорбция металлов, регенерация гуматов, выделение меди.

**K. E. RUDNIEVA**

### **DETERMINATION OF THE MECHANISM OF INTERACTION OF $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ + METHOD OF FTIR SPECTROSCOPY IN THE MIDDLE REGION**

The object of the study is to determine the interaction of copper and lead ions in aqueous weakly acidic solutions. According to the analysis of modern scientific works, recently not enough attention is paid to the study of sorption properties of humates after regeneration, so for further use of humic acids as sorbents, including regenerated, it is important to obtain data on stoichiometric interaction of humic acids with various metals. In this work, humic acids were isolated from commercial potassium humate produced in China. Model solutions of copper (II) sulfate and lead (II) acetate were used in the research. The exact content of copper and lead for the final solutions prepared from model with subsequent regeneration of humate-metal complexes was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). Regeneration was carried out by reducing the acidity by adding 1 n nitric acid. The spectra were recorded by FTIR spectroscopy in the middle region. Interpretation of the spectra of the starting humic acids, potassium humates, as well as copper and lead humates was carried out by adjusting the literature data.

Studies of the structure of humic acids and humates of metals and by this method have shown the active involvement of carboxyl groups in the formation of humate-metal bonds. Humic acids after regeneration (reduction) contain carboxyl groups in the dimerized state, in contrast to freshly prepared humic acids. In lead humates, the above general nature of changes in the spectral pattern from humic acids to lead humates is repeated for copper humates, which can be explained in the general theory of FTIR spectroscopy by increasing the reduced mass of a group of atoms involved in oscillations due to significantly higher atomic mass of pbs. compared to copper.

It was also found that sorption occurs as a result of stoichiometric reaction, due to which chelate complexes of copper and lead are formed by interaction with oxygen atoms in the carboxyl groups of humate molecules.

**Key words:** FTIR-spectroscopy, alkali metal humates, humic acids, metal sorption, humate regeneration, copper release

**Вступ.** Проведення бойових дій на сході та півдні України спричинило великомасштабні забруднення навколишнього середовища, які подекуди межують з тотальною екологічною катастрофою. Зруйновані технологічні об'єкти (заводи, склади, тощо) містять в своєму складі високі концентрації важких металів (Cu, Zn, Cd, Pb, Fe, Ni, Co, Be, As).

Взаємодія важких металів, які потрапляють в оточуюче середовище з природними водами (атмосферними опадами, поверхневими та підземними потоками) призводить до виникнення високомінералізованих техногенних розчинів з високими концентраціями важких металів, у тому числі першого класу небезпеки As, Hg, Pb, Zn, фонові значення яких перевищують гранично допустимі концентрації.

Гумінові речовини (ГР) здавна відомі як хімічно активні, біодоступні органічні сполуки, що формуються у ґрунтах, бурому вугіллі, торфі в результаті мікробіологічного розкладання рослинних залишків [1]. Гумінові кислоти (ГК), що входять до складу гумінових речовин, є досить відомим природним сорбентом важких металів [2]. Україна володіє великими запасами бурового вугілля як джерела гумінових кислот. Однак дані про повторне застосування гумінових кислот як сорбентів у літературі практично відсутні. Важливе значення при використанні гумінових кислот як сорбентів має отримання даних про стехіометричну взаємодію гумінових кислот з різними металами.

Для забезпечення екологічно безпечного майбутнього важливий пошук нових шляхів, та вдосконалення сучасних методів зниження негативного впливу важких металів, які б були економічно доцільними в умовах теперішнього часу.

**Аналіз основних досягнень і літератури.** На теперішній час використовуються багато технологій, щоб вирішити проблему забруднення важкими металами навколишнього середовища, наприклад, такі як хімічне осадження, іонний обмін, хімічне окислення або відновлення, екстракція розчинником, зворотний осмос, електролітична відновлення, коагуляція, адсорбція тощо. Вибір методу методи залежить від концентрації відходів і вартості обробки.

В сучасних наукових джерелах значно зросла увага до використання гумінових речовин в якості природних сорбентів.

Гумінові речовини являють собою полідисперсні, поліфункціональні поліелектроліти, які класифікуються на основі їх розчинності у воді на три окремі групи при різному рН: фульвокислоти (розчинні в лугах та кислотах), гумінові кислоти (розчинні в лугах і нерозчинні в кислотах), і гумін (нерозчинний у всьому діапазоні рН). Ці компоненти є найбільшими складовими ґрунтів і є значною частиною вуглецевого резерву планети [3].

Гумінові кислоти є одною із складових цієї групи та являють собою темнозбарвлені складні органічні сполуки які вилучаються слабкими розчинами лугів та випадають у осад при додаванні низько концентрованих мінеральних кислот.

Гумінові кислоти завдяки своїй структурі з великою молекулярною масою можуть допомогти перенесенню поживних речовин рослинам і збільшенню утримання води в ґрунті. Крім того, вони також мають інші промислові застосування, такі як добавки для контролю швидкості осідання бетону, барвники для обробки шкіри, засоби в деревообробній промисловості, добавки для збільшення механічної міцності кераміки, а також медичне та екологічне застосування. Однак однією з найбільших цінних властивостей ГК є здатність до зв'язування з катіонами металів з утворенням стабільних комплексів. В останній час було проведено багато вітчизняних та мирових досліджень гумінових кислот ціллю яких було створення ефективних та економічних сорбентів-поглиначів, які б надавали змогу очищувати стічні води від важких металів, нафтопродуктів, барвників та інших шкідливих домішок [4-5].

Взаємодія іонів металів з гуматами не має єдиного чіткого механізму. Цьому сприяють складність та різноманітність структури ГК, а також різні умови протікання реакцій в лабораторних та природних умовах. Дослідження структури ГК та гуматів металів, міді тощо, методом ІЧ-спектрометрії показало активне залучення карбоксильних груп до утворення зв'язків гумат-метал (Г-Ме) [6-8]. Так, в зазначених роботах акцентується увага на зниженні інтенсивності (до зникнення) смуги поглинання близько  $1720\text{ см}^{-1}$ , специфічної для карбоксильних груп  $-\text{COOH}$  при поглинанні металів та збільшенні інтенсивності смуги при  $1640\text{ см}^{-1}$ , специфічної для групи  $-\text{COO}^-$ .

Підвищення ефективності сорбції при збільшенні концентрації ГК пов'язують зі збільшенням концентрації функціональних груп, що приймають участь в утворенні зв'язків з іонами металів [9-10]. В цій роботі пояснюється збільшення ефективності сорбції при високих значеннях рН – при переході від кислого до лужного середовища відбувається депротонування функціональних груп, що відповідають за утворення зв'язків з металами.

Дослідження структури та властивостей гуматів здійснюється різними методами, у тому числі молекулярними зокрема методом ІЧ-спектроскопії. Слід зазначити, що єдиного погляду стосовно ефективності ІЧ-спектрометрії для дослідження гуматів немає. В роботі [11] показано скептичне відношення щодо застосування методу ІЧ-спектроскопії при дослідженні гумінових речовин через складність розшифровки спектрів, хоча відмічено, що в деяких випадках такі спектри можуть мати цінність. Але в роботі [12] з використанням ІЧ-спектрометрії в середній області приведено пояснення механізму взаємодії та зміни структури гуматів при поглинанні іонів  $\text{Pb}^{2+}$ .

**Метою роботи** є перевірка та оцінка змін складу та (або) структури ГК (гуматів) на різних етапах циклів сорбції й десорбції по результатам ІЧ-спектрометрії в середній області.

В даній роботі зв'язування іонів металів проводилося при максимальній сорбційній ємкості гуматів. Для цього використовувалися розчини, які містили завідомо більшу кількість металів, ніж здатна поглинути взята навіска гуматів. Це необхідно для встановлення фактичної сорбційної ємкості гуматів.

**Методи дослідження.** Вибір металів для зв'язування. В даній роботі для дослідження використовувалися комплекси гумат-метал для міді та свинцю, іони яких утворюють найбільш стабільні сполуки з гуматами [13-14]

Експериментальна частина.

*Приготування модельних сумішей.*

При дослідженні використовувалися модельні розчини сульфату міді (II) та ацетату свинцю (II) з розрахунковою концентрацією в перерахунку на мідь та свинець близько 400 та 1000 мг/дм<sup>3</sup> відповідно. Розчин ацетату свинцю перед використанням фільтрувався. Точний вміст міді та свинцю визначався методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-AES) [15] для кінцевих розчинів, приготовлених з модельних.

*Приготування гуматів.*

Виділення гумінових кислот з сировинного матеріалу (комерційний гумат калію виробництва Китай) здійснювалося згідно з роботами [16-19].

Навіски гумату калію 50 мг китайського виробництва (в перерахунку на органічну складову) розчинялися в 2 см<sup>3</sup> деіонізованої води.

*Визначення вологості та зольності гумінових кислот.* Для дослідження використовували ГК, виділені з комерційного гумату калію. Враховуючи деякі відмінності в умовах досліджень в зазначених роботах, в даній роботі вологість визначалася ваговим методом при 105 °С на протязі 6 годин (до постійної маси), зольність – шляхом витримування в муфельній печі при 800 °С протягом 2 годин (до постійної маси). В подальших розрахунках використовувалися значення маси органічної частини ГК та гуматів калію.

*Методологія дослідження.*

Проведення експерименту здійснювалося поетапно:

1. По 50 см<sup>3</sup> модельних розчинів переносилося в колби на 250 см<sup>3</sup>, додавалося 150 см<sup>3</sup> деіонізованої води, потім додавалися розчини гуматів (див. нижче), об'єм розчину доводився водою до мітки й перемішувався. Значення рН розчину сульфату міді (до додавання гуматів) складало 4,40, ацетату свинцю – 5,94. Значення рН після додавання гуматів до розчину сульфату міді складало 4,5-4,6, після додавання до розчину ацетату свинцю – 6,0-6,18.

2. Отримані суміші витримувалися протягом 5 годин, потім відфільтровувалися при атмосферному тиску через паперові фільтри з розміром пор 3-5 мкм.

3. Гумінові залишки на фільтрах промивалися деіонізованою водою та змивалися в скляний стакан об'ємом ~ 200 см<sup>3</sup>, кислотність знижалася шляхом додавання 1 н HNO<sub>3</sub> до значення рН=2,1-2,2. Об'єм розчину доводився деіонізованою водою до об'єму 250 см<sup>3</sup>, розчин витримувався 5 годин, після чого відфільтровувався згідно наведеної вище методології. З фільтратів відбиралося по 50 см<sup>3</sup> для визначення вмісту виділених Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>. Залишок з фільтру кількісно переносився для проведення наступного циклу сорбції-десорбції.

Наведені етапи 1-3 складають один цикл сорбції та регенерації. Всього проводилося три циклу. Вихідні концентрації робочих розчинів складали: Cu<sup>2+</sup> – 84 мг/дм<sup>3</sup>, Pb<sup>2+</sup> – 216 мг/дм<sup>3</sup>.

#### **ІЧ-спектрометрія в середній області**

Реєстрація спектрів в середній ІЧ-області вихідних ГК, гуматів калію, а також гуматів міді та свинцю показало, коригуючись з літературними даними, наступне:

- основні зміни в спектрах гумінових кислот й гуматів калію спостерігалися у діапазоні хвильових чисел 1750-1500 см<sup>-1</sup> (см. рис. 1);

- у спектрі вихідних гумінових кислот присутня інтенсивна смуга (тут і далі – смуга поглинання) при 1720-1730 см<sup>-1</sup>, що характеризує вільну карбоксильну групу, а також інтенсивна смуга при 1600-1610 см<sup>-1</sup> (за рахунок наявності ароматичних сполук, присутніх в результаті біодеградації гумінових речовин);

- у спектрах гуматів натрію присутня слабка смуга у вигляді плеча при 1730 см<sup>-1</sup>, яка свідчить про наявність залишкових концентрацій вільних карбоксильних груп або їх появу в результаті гідролізу, а також тих, що залишилися після випаровування (всі спектри реєструвалися після висушування речовин (сумішей) при 60 °С). Враховуючи лужне середовище водних розчинів гуматів, найбільш ймовірною уявляється поява цієї смуги в результаті гідролізу. В спектрі також присутня інтенсивна смуга поглинання при 1550-1560 см<sup>-1</sup>, яка відноситься до карбоксил-аніону, що утворився. Смуги поглинання при 1660 см<sup>-1</sup> (характерно для карбоксил-аніону) і 1600-1610 см<sup>-1</sup> (ароматичні сполуки) відсутні (або маскуються інтенсивною смугою при 1550-1570 см<sup>-1</sup>). Наявність смуги при 1550-1570 см<sup>-1</sup> в спектрах гуматів металів відповідає хелатній координації при утворенні зв'язку –COOMe (де Me – іон металу), в який один іон металу зв'язаний з обома атомами кисню, що входять до однієї карбоксильної групи

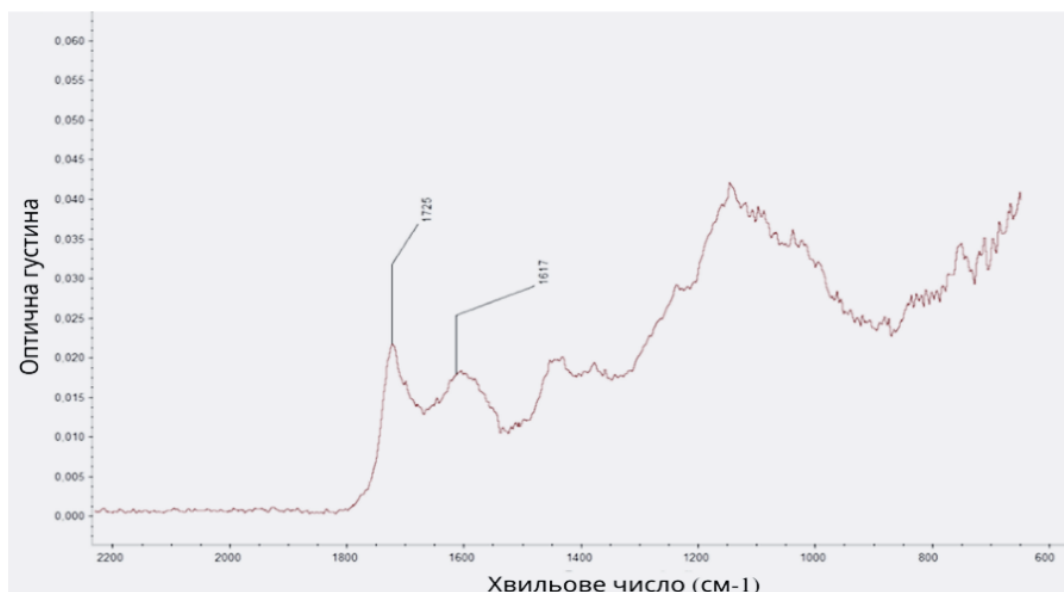


Рис. №1. ІЧ-спектр гумінової кислоти

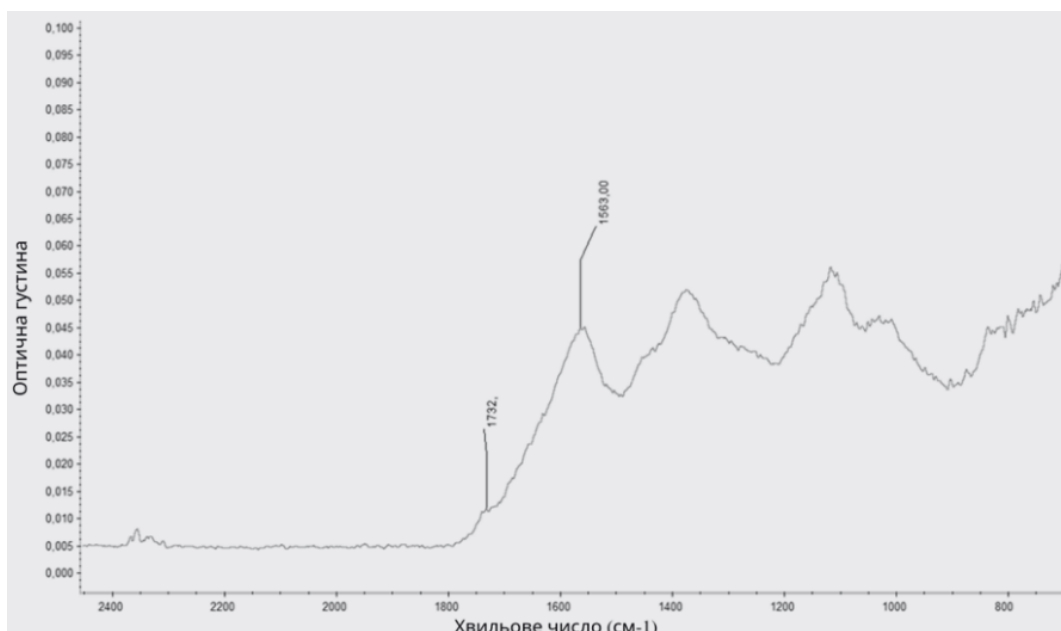


Рис. №2. ІЧ-спектр гумату калію

- ІЧ-спектри гуматів калію в діапазоні  $1750-1500\text{ см}^{-1}$  мають дві слабкі смуги у вигляді «плеча» при  $1730$  та  $1700\text{ см}^{-1}$  (вільні та димеризовані за рахунок водневих зв'язків карбоксильні групи, відповідно);

- в гуматах міді в діапазоні  $1750-1500\text{ см}^{-1}$  спостерігається наявність слабкої смуги при  $1700\text{ см}^{-1}$ , характерної для димеризованих карбоксильних груп, а також інтенсивної широкої смуги поглинання з максимумом при  $1570-1550\text{ см}^{-1}$ , що повторює спектральну картину, характерну для гуматів натрію, що знаходяться в хелатній координації з утворенням зв'язків з атомами кисню однієї карбоксильної групи (рис. 3); - в гуматах свинцю повторюється вищенаведений для гуматів міді загальний характер зміни спектральної картини від гумінових кислот до гуматів свинцю. Зсув смуги  $1550-1570\text{ см}^{-1}$  до  $1530-1540\text{ см}^{-1}$  можливо пояснити в рамках загальної теорії ІЧ-спектроскопії збільшенням приведеної маси (reduced mass) групи атомів, що приймають участь в коливаннях, за рахунок суттєво більшої атомної маси свинцю, у порівнянні з міддю;

- в спектрах гумінових кислот, виділених після проведення циклу сорбції-десорбції, присутня інтенсивна смуга близько  $1700\text{ см}^{-1}$ , характерна для димеризованих карбоксильних груп. Полоса при  $1720-1730\text{ см}^{-1}$  не спостерігалася (може маскуватися через незначну інтенсивність смугою  $1700\text{ см}^{-1}$ ).

*Резюмуючи результати ІЧ-спектрометрії, можливо запропонувати наступний основний механізм взаємодії гуматів різного походження з іонами міді (II) й свинцю (II) та структуру сполук:*

- вихідні гумінові кислоти містять переважно вільні карбоксильні групи;

- ГК після регенерації (відновлення) містять карбоксильні групи в димеризованому стані, на відміну від свіжоприготовлених ГК;

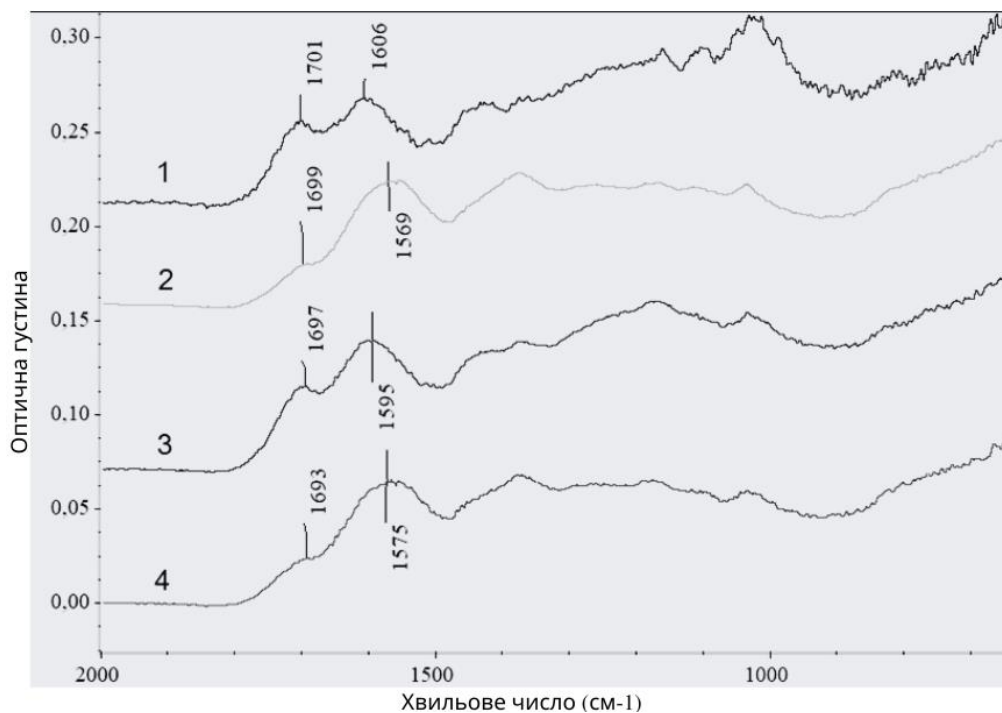


Рис. № 3. ІЧ-спектри ГК після регенерації після циклів 1 і 2 (спектри 1, 3) та гумати міді, отримані під час циклів 2 і 3 (спектри 2, 4)

- при переході від ГК до гуматів лужних металів в водному середовищі (після випаровування при 65 °С) відбувається утворення хелатних зв'язків  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  з атомами кисню карбоксильної групи. При цьому в суміші, що утворилася, присутня залишкова кількість вільних карбоксильних груп. В гуматах калію присутня також залишкова кількість димеризованих карбоксильних груп;

- внаслідок сорбції міді та свинцю утворюються хелатні комплекси типу  $-\text{COOMe}$ , а залишкові карбоксильні групи присутні в димеризованій формі. Враховуючи, що сорбція відбувається в слабкокислому середовищі, збереження спектральної картини при переході від лужних розчинів гуматів натрію (калію) до слабкокислих гуматів міді (свинцю) свідчить про те, що тип сполуки, яка утворилася, не є наслідком первісної реакції ГК з лугом, а є кінцевим продуктом сорбції  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ;

- після видалення іонів  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  за рахунок подальшого зниження рН хелатні комплекси руйнуються, а утворюються ГК з димерними формами карбоксильних груп  $-\text{COOH}$ . В результаті руйнування комплексів в ІЧ-спектрі з'являється смуга при 1600-1610  $\text{cm}^{-1}$ , яка раніше маскувалася інтенсивною смугою хелатного комплексу.

**Висновки.** Проведені дослідження показали, що запропонований механізм сорбції  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  гуматами включає, як мінімум, відтворення стехіометричної хімічної реакції, в результаті якої утворюється хелатний комплекс типу  $-\text{COOMe}$  (де  $\text{Me} - \text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ), в якому катіон зв'язаний з двома атомами кисню, що містяться в складі карбоксильного аніону.

#### Список літератури

1. Perminova, I.V., Frimmel, F.H., Kudryavtsev, A.V., Kulikova, N.A., Abbt-Braun, G., Hesse, S., Petrosyan, V.S, Molecular Weight Characteristics of Humic Substances from Different Environments As Determined by Size Exclusion Chromatography and Their Statistical Evaluation Environ. Sci. Technol., 2003, 37 (11), 2477–2485.
2. Tipping E. Cation binding by humic substances Cambridge 2004
3. Ivana S. Kostić, Tatjana D. Anđelković, Ružica S. Nikolić 1 Comparative study of binding strengths of heavy metals with humic acid Hem. ind. 67 (5) 773–779 (2013)
4. da Silva R. Lucena G. Spectroscopic and elementary characterization of humic substances in organic substrates Comunicata Scientiae 9 (2): 264-274, 2018
5. Очищення стічних вод // Словник-довідник з екології : навч.-метод. посіб. / уклад. О. Г. Лановенко, О. О. Остапшина. — Херсон : ПП Вишемирський В. С., 2013. — С. 134.
6. Л.А. Кульский. Основы химии и технологии воды. - Киев: Наук.думка, 1991.-568 с.
7. Очищення стічних вод природними дисперсними сорбентами : [монографія] / М. С. Мальований, І. М. Петрушка ; М-во освіти і науки, молоді та спорту України, Нац. ун-т "Львів. політехніка". – Л. : Вид-во Львів. політехніки, 2012. – 180 с. : іл. – Бібліогр.: с. 160-174 (171 назва).
8. Humic Consortium for Carbon Sequestration. Why use Humic Substances for Carbon Sequestration. 2008 [retrieved in October 2013], available online from <http://ihccs.org/humic.htm>.

- 9 Tatzber, M., Stemmer, M., Spiegel, H., Katzberger, C., Haberhauer, G., Mentler, A. & Gerzabek, M. H. 2007 FTIR-spectroscopic characterization of humic acids and humin fractions obtained by advanced NaOH, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> extraction procedures. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 170, 522–529.
10. Terkhi, M. C., Taleb, F., Gossart, P., Semmoud, A. & Addou, A. 2008 Fourier transform infrared study of mercury interaction with carboxyl groups in humic acids. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 198 (2–3), 205–214.
11. Amir, S., Jouraiphy, A., Meddich, A., Gharous, M. E., Winterton, P. & Hafidi, M. 2010 Structural study of humic acids during composting of activated sludge-green waste: elemental analysis, FTIR and C NMR. *Journal of Hazardous Materials* 177 (1–3), 524–529.
12. wang2016 Wang S., Liu Y., Fan Q., Zhou A., Fan L., Mu Y.. Removal of Hg(II) from aqueous solution using sodium humate as heavy metal capturing agent // *Water Science & Technology*.2016.
13. kim2005 H. Kim, K.Baek, B. Kim, J. Yang. Humic substance-enhanced ultrafiltration for removal of cobalt // *Journal of Hazardous Materials*. 2005 V. 122. P. 131-136.
14. Tuhkanen2018 T. Tuhkanen, A. Ignatev. Humic and Fulvic Compounds // 2018. *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*. 2005. P.288-298.
15. ДСТУ ISO 11885:2005 Якість води. Визначання 33 елементів методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою. / Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України Дата початку дії 01.01.2008. – 18 с.
16. Li J 2019(2020) Li, J., Ding, Y., Wang, K., Li, N., Qian, G., Xu, Y., Zhang, J., Comparison of humic and fulvic acid on remediation of arsenic contaminated soil by electrokinetic technology, *Chemosphere* (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125038>.
17. liu2000 A. Liu, R. D. Gonzalez. Modeling Adsorption of Copper(II), Cadmium(II) and Lead(II) on Purified Humic Acid // *Langmuir*. 2000 V. 16 P. 3902 - 3909.
18. Waller2015 P.A. Waller, W.F. Pickering. The lability of zinc humate species // *Chemical Speciation & Bioavailability*. 2015.V. 3 P. 9-21.
19. Chu2010 C. Mo, H. Zhanbin, X. Bang, F. Tao, D. Hui. Preparation, characterization and salt-resistance of a coal based super absorbent composite// *MINING SCIENCE AND TECHNOLOGY*.2010. V. 20, P. 0864–0871.

#### References (transliterated)

1. Perminova, I.V., Frimmel, F.H., Kudryavtsev, A.V., Kulikova, N.A., Abbt-Braun, G., Hesse, S., Petrosyan, V.S, Molecular Weight Characteristics of Humic Substances from Different Environments As Determined by Size Exclusion Chromatography and Their Statistical Evaluation *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37 (11), 2477–2485.
2. Tipping E. Cation binding by humic substances Cambridge 2004
3. Ivana S. Kostić, Tatjana D. Anđelković, Ružica S. Nikolić 1 Comparative study of binding strengths of heavy metals with humic acid *Hem. ind.* 67 (5) 773–779 (2013)
4. da Silva R. Lucena G. Spectroscopic and elementary characterization of humic substances in organic substrates *Comunicata Scientiae* 9 (2): 264-274, 2018
5. Ochyschennia stichnykh vod // *Slovník-dovidnyk z ekolohii : navch.-metod. posib. / uklad. O. H. Lanovenko, O. O. Ostapishyna. — Kherson : PP Vyshemyrskyi V. S., 2013. — S. 134.*
6. L.A. Kul'skyi. *Osnovy khymyy u tekhnolohyy vody. - Kyev: Nauk.dumka, 1991.-568 s.*
7. Ochyschennia stichnykh vod pryrodnymy dyspersnymy sorbentamy : [monohrafiia] / M. S. Malovanyi, I. M. Petrushka ; M-vo osvity i nauky, molodi ta sportu Ukrainy, Nats. un-t "Lviv. politekhnika". – L. : Vyd-vo Lviv. politekhniky, 2012. – 180 s. : il. – Bibliohr.: s. 160-174 (171 nazva).
8. Humic Consortium for Carbon Sequestration. Why use Humic Substances for Carbon Sequestration. 2008 [retrieved in October 2013], available online from <http://ihccs.org/humic.htm>.
9. Tatzber, M., Stemmer, M., Spiegel, H., Katzberger, C., Haberhauer, G., Mentler, A. & Gerzabek, M. H. 2007 FTIR-spectroscopic characterization of humic acids and humin fractions obtained by advanced NaOH, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> extraction procedures. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 170, 522–529.
10. Terkhi, M. C., Taleb, F., Gossart, P., Semmoud, A. & Addou, A. 2008 Fourier transform infrared study of mercury interaction with carboxyl groups in humic acids. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 198 (2–3), 205–214.
11. Amir, S., Jouraiphy, A., Meddich, A., Gharous, M. E., Winterton, P. & Hafidi, M. 2010 Structural study of humic acids during composting of activated sludge-green waste: elemental analysis, FTIR and C NMR. *Journal of Hazardous Materials* 177 (1–3), 524–529.
12. wang2016 Wang S., Liu Y., Fan Q., Zhou A., Fan L., Mu Y.. Removal of Hg(II) from aqueous solution using sodium humate as heavy metal capturing agent // *Water Science & Technology*.2016.
13. kim2005 H. Kim, K.Baek, B. Kim, J. Yang. Humic substance-enhanced ultrafiltration for removal of cobalt // *Journal of Hazardous Materials*. 2005 V. 122. P. 131-136.
14. Tuhkanen2018 T. Tuhkanen, A. Ignatev. Humic and Fulvic Compounds // 2018. *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*. 2005. P.288-298.
15. DSTU ISO 11885:2005 Yakist vody. Vyznachannia 33 elementiv metodom atomno-emisiinoi spektrometrii z induktyvno-zv'iazanoiu plazmoiu. / Instytut stsyntylatsiinykh materialiv NAN Ukrainy Data pochatku diyi 01.01.2008. – 18 s.
16. Li J 2019(2020) Li, J., Ding, Y., Wang, K., Li, N., Qian, G., Xu, Y., Zhang, J., Comparison of humic and fulvic acid on remediation of arsenic contaminated soil by electrokinetic technology, *Chemosphere* (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125038>.
17. liu2000 A. Liu, R. D. Gonzalez. Modeling Adsorption of Copper (II), Cadmium (II) and Lead (II) on Purified Humic Acid // *Langmuir*. 2000 V. 16 P. 3902 - 3909.
18. Waller2015 P.A. Waller, W.F. Pickering. The lability of zinc humate species // *Chemical Speciation & Bioavailability*. 2015.V. 3 P. 9-21.
19. Chu2010 C. Mo, H. Zhanbin, X. Bang, F. Tao, D. Hui. Preparation, characterization and salt-resistance of a coal based super absorbent composite// *MINING SCIENCE AND TECHNOLOGY*.2010. V. 20, P. 0864–0871.

#### *Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

##### **Руднева Катерина Євгенівна (Руднева Екатерина Евгеньевна, Rudneva Kateryna Yevhenivna)**

– старший судовий експерт сектору фізичних та хімічних досліджень лабораторії криміналістичних досліджень Національний науковий центр «Інститут судових експертиз ім. Засл. проф. М.С. Бокаріуса», Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; м. Харків, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7676-749X>; e-mail: rudneva770@ukr.net.