



УДК 542.87:621.359.7

Электромембранная очистка и кислотно-основные свойства гуминовых кислот чернозема выщелоченного

Ненахов Д.В., Котов В.В., Стекольников К.Е.

Воронежский государственный аграрный университет имени К.Д.Глинки, Воронеж

Поступила в редакцию 10.03.2009 г.

Аннотация

Электродиализом с ионообменными мембранами из щелочных экстрактов целинного образца чернозема выщелоченного получены препараты гуминовых кислот (ГК) повышенной чистоты. Потенциометрическим титрованием препаратов выявлено количественное содержание в них протонодонорных функциональных групп различного типа и значения их силовых показателей.

Ключевые слова: гуминовая кислота, электродиализ, кислотно-основные свойства, ионообменная мембрана

The high-purity preparations of humic acids is received by the electrodialysis with ionexchange membranes from alkaline extracts of the virgin soil sample of leached chernozem. The quantitative content in them proton-donor functional groups of various type and value of their power indicators is revealed by potentiometry.

Keywords: humic acid, electrodialysis, acid-base, ionexchange membrane

Введение

Гуминовые кислоты (ГК) являются важнейшим компонентом гумуса, в значительной степени определяющим почвенное плодородие. Входящие в строение молекул ГК функциональные группы (карбоксильные, фенольные гидроксилы и др.) придают им ионообменные свойства, которые, в зависимости от рН, могут проявляться в различной степени. Основная роль ГК как ионообменникам принадлежит карбоксильным группам. Известные данные [1,2] указывают на наличие в молекулах ГК карбоксильных групп с константами ионизации, изменяющимися в достаточно широком интервале. Определенную роль в ионообменных процессах, проходящих при повышенных значениях рН, проявляют фенольные гидроксо-группы.

Информация о количестве и кислотно-основных свойствах функциональных групп ГК позволяет прогнозировать поглощательную способность почв и производить соответствующие мелиоративные мероприятия. Кроме того, выявление особенностей строения и свойств молекул этих природных высокомолекулярных

соединений позволяет расширить и углубить знание о строении вещества. Получение таких данных возможно при наличии препаратов ГК, максимально очищенных от примесей.

Существующие методы получения препаратов ГК основаны на щелочной обработке почвенных образцов. Одним из наиболее эффективных приемов является экстракция гуматов действием раствора смеси гидроскида и пирофосфата натрия при pH около 13 [3]. Введение в раствор пирофосфата способствует более полному извлечению гуматов вследствие разрыва их связей с ионами поливалентных металлов, в основном кальция, за счет образования пирофосфатных комплексов этих металлов. Образующиеся при щелочной экстракции растворы обрабатываются далее минеральными кислотами, в результате чего из них осаждаются ГК. Последние содержат определенное количество минеральных примесей, которые при последующем анализе ГК вносят значительные погрешности в его результаты. Поэтому необходимым этапом при получении чистых препаратов ГК является предварительное удаление минеральных примесей.

Перспективными методами деминерализации растворов являются мембранные. Ранее нами [4] исследован процесс диализной очистки щелочных почвенных экстрактов с использованием инертных мембран, и выявлена достаточно низкая скорость процесса деминерализации. Экспрессность процесса может быть достигнута использованием метода электродиализа с ионообменными мембранами [5] с регулированием интенсивности мембранного массопереноса электрическими параметрами. Представляется, что введение в процесс получения препаратов ГК стадии электромембранной деминерализации щелочных почвенных экстрактов позволит добиться их повышенной чистоты. Методом анализа и идентификации протонодонорных и протоноакцепторных функциональных групп в молекулах органических соединений является потенциметрическое титрование. Этот метод используется при анализе состава и свойств ГК [2,6].

Целью данной работы было совершенствование процесса получения чистых препаратов ГК путем введения стадии электромембранной очистки щелочных почвенных экстрактов и выявление влияния этой стадии на состав и кислотно-основные свойства полученных препаратов.

Эксперимент

Объектом исследования были гуминовые кислоты, выделенные из целинного образца чернозема выщелоченного по стандартной методике [3]. Навеска почвы обрабатывалась 0,1 М раствором пирофосфата натрия в 0,1 М гидроксиде натрия в течение 24 часов при комнатной температуре. Полученный экстракт центрифугированием отделялся от твердой фазы и разделялся на две части. Из первой действием раствора хлороводородной кислоты до pH 1,5-2,0 осаждались ГК, которые далее также центрифугированием отделялись от раствора и высушивались на воздухе. Другая часть щелочного экстракта подвергалась деминерализации путем электродиализа с ионообменными мембранами в аппарате, схема которого показана на рис. 1.

Экстракт помещался в центральную секцию 4, ограниченную катионообменной МК-40 и анионообменной МА-40 мембранами. В секции 1, 3, 5, 7 заливалась дистиллированная вода, а в буферные 2 и 6 – 2 М раствор нитрата калия. Аппарат включался в цепь постоянного тока и процесс электролиза проводился в гальваностатическом режиме при плотности тока 100 А/м^2 . Под действием градиента

электрического потенциала катионы из секции 4 через мембрану МК-40 переносились в секцию 5, а анионы через мембрану МА-40 - в секцию 3, в результате чего проходила деминерализация экстракта. Процесс вели до момента, когда вследствие увеличения степени деминерализации достигалась предельная плотность тока, в результате чего раствор секции 4 подкислялся до pH 1,5-2,0, а ГК выпадали в осадок. Далее центрифугированием осадок отделялся от раствора и высушивался на воздухе.

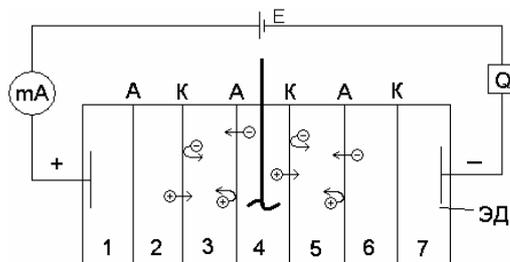


Рис. 1. Схема установки для электродиализа. ЭД- электродиализатор, 1-7 – секции электродиализатора, А-анионообменные, К-катионообменные мембраны, E -источник постоянного тока, Q-кулономер, mA-миллиамперметр, ⊕-катионы, ⊖-анионы

Образцы ГК анализировались методом потенциометрического титрования на иономере рН-150. К 50 мг образца добавлялись 20 мл дистиллированной воды, 2,5 мл 1 М раствора KNO_3 , и при постоянном перемешивании проводилось алкаиметрическое титрование 0,1 М раствором NaOH с фиксированием рН после добавления каждой порции титранта объемом 0,1 мл. После достижения рН около 11,5 титрование прекращали и полученный раствор титровали ацидиметрически 0,1 М раствором HCl до рН около 2,5. По полученным зависимостям «рН – объем титранта» строили интегральные и дифференциальные кривые титрования. Обработка дифференциальных кривых титрования проводилась методом линейной фильтрации по трем точкам. Учет объемов щелочи и кислоты, пошедших на титрование их избытков, проводили с использованием функции Грана [2].

1. ацидиметрическое титрование: $(V_0+V)[OH^-]=C_{HCl}(V_b-V)$,

2. алкаиметрическое титрование: $(V_0+V)[H^+]=C_{NaOH}(V_a-V)$,

где $[OH^-]=10^{pH-14}$, $[H^+]=10^{pH}$, V_0 – исходный объем титруемого раствора, V_b – объем титранта, необходимый для нейтрализации сильного основания (NaOH в титруемом растворе), V_a – объем титранта, необходимый для нейтрализации сильной кислоты (избытка HCl в титруемом растворе), C_{HCl} и C_{NaOH} – концентрация титранта (HCl или NaOH соответственно).

Содержание функциональных групп в ГК определяли по разности объемов титрантов, определяемых по максимумам на дифференциальных кривых титрования, а рК функциональных групп – по уравнению Гендерсона-Хассельбаха [7]:

$$pK = pH - \lg(\alpha/1 - \alpha),$$

где α – степень ионизации функциональных групп, рН – величина, соответствующая $\alpha = 0,5$

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 и 3 показаны кривые титрования препаратов ГК, полученных осаждением из щелочного экстракта хлороводородной кислотой (рис. 2) и

выделенных при их электромембранной деминерализации (рис. 3). На кривых алкаиметрического титрования ГК, полученных кислотным осаждением (рис. 2а), наблюдается несколько скачков, некоторые из которых весьма незначительны. Однако скачок в области рН 8-9 достаточно хорошо выражен и соответствует концу титрования карбоксильных функциональных групп [8]. Сравнение данных для ГК, не прошедших и прошедших электромембранную очистку экстрактов показывает, что в последнем случае (рис. 3а) количество скачков снижается до четырех, и они, за исключением последнего, выражены более четко. На кривых ацидиметрического титрования гуматов (рис. 2б, 3б) в обоих случаях наблюдается по два явно выраженных скачка, однако для ГК, полученных при электродиализе экстрактов, они также более четко выражены. Следует отметить, что на рисунках 2 и 3 показаны данные, полученные в трехкратной повторности и кривые титрования более близко расположены в случае, когда ГК получены с использованием электродиализа щелочных экстрактов.

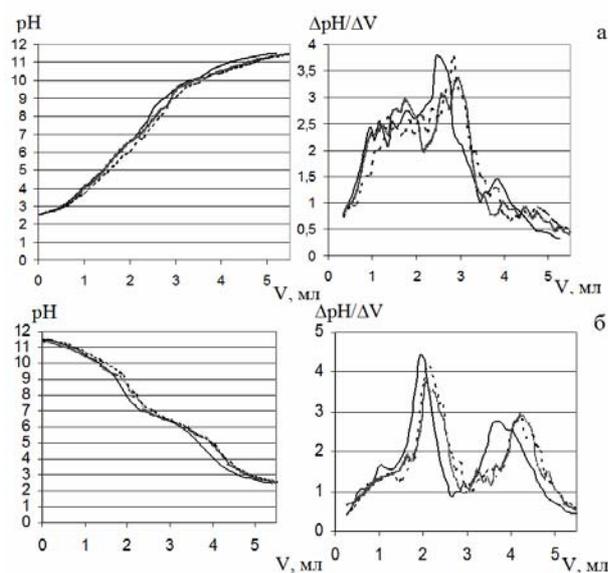


Рис. 2. Кривые алкаиметрического (а) и ацидиметрического (б) титрования ГК полученных осаждением из щелочного экстракта хлороводородной кислотой

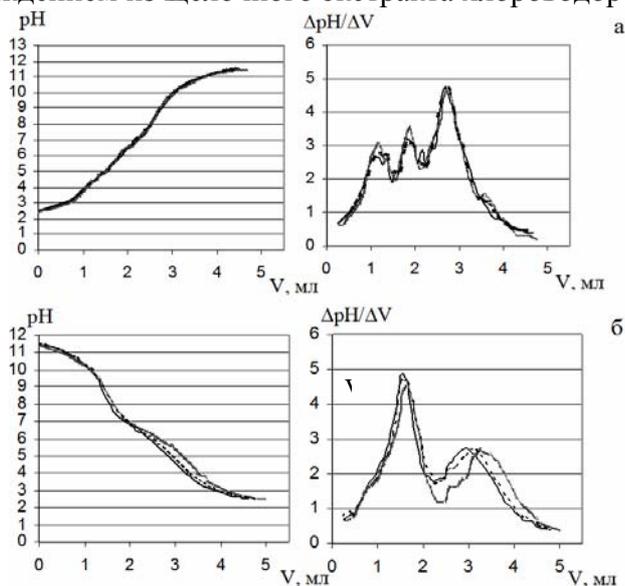


Рис. 3. Кривые алкаиметрического (а) и ацидиметрического (б) титрования ГК полученных электродиализом щелочных экстрактов

Таблица 1. Содержание протонодонорных и протоноакцепторных групп ГК (Е, ммоль/г) и их силовые показатели

Титрование	ГК без очистки		ГК очищенные электродиализом	
	pK	Е, ммоль/г	pK	Е, ммоль/г
алкалиметрическое	3,81±0,05	0,37±0,12	3,80±0,08	0,63±0,02
	4,16±0,02	0,48±0,09	4,94±0,04	1,34±0
	4,77±0,12	0,45±0,14	7,07±0,08	1,63±0,04
	5,41±0,25	0,53±0,12	9,98±0,01	1,66±0,05
	6,67±0,27	1,37±0,34		
	8,41±0,63	0,91±0,18		
ацидиметрическое	9,95±0,18	1,73±0,30		
	9,77±0,20	2,20±0,19	9,66±0,06	1,48±0,12
	6,36±0,18	3,99±0,31	6,36±0,07	2,99±0,28

В табл. 1 приведены результаты расчета содержания протонодонорных и протоноакцепторных групп ГК и их силовых показателей. Сравнение данных для ГК, выделенных кислотным осаждением из экстрактов и при их электролизе позволяет сделать вывод о том, что во втором случае из экстракта удаляется часть веществ, содержащих кислотные группы. По-видимому, они принадлежат низкомолекулярным веществам, которые образуются при гидролитическом отщеплении боковых цепей ГК (аминокислоты, глюконовые кислоты). Кроме того, при электролизе экстрактов из смеси удаляются кислые соли экстрагента – пирофосфорной кислоты.

Обращают на себя внимание следующие закономерности. Во-первых, общее содержание протонодонорных функциональных групп в ГК, полученных с использованием электродиализа, снижается, что подтверждает предположение об удалении из экстрактов низкомолекулярных веществ кислотного характера, а во-вторых, гораздо большая точность анализов в этом случае. Так, пересчет относительных стандартных отклонений показанных в таблице 1, в проценты при определении содержания функциональных групп в ГК, полученных кислотным осаждением колеблется в пределах 17,5-32,5, а при электролизе 0-3,2 %. Аналогичный расчет для pK показывает – 0,6-7,5% для ГК, полученных кислотным осаждением и 0,1-2,1% - при электролизе экстрактов. Полученные ацидиметрическим титрованием гуматов данные также говорят о снижении содержания функциональных групп в ГК, полученных с использованием электродиализа (табл.1).

Качественный анализ полученных результатов представляет большие трудности. Известно, что ГК имеет очень сложное строение. Взаимное влияние атомов в их молекулах, электронные эффекты значительно влияют на кислотно-основные свойства ГК. Поэтому простое сравнение pK их функциональных групп с аналогичными величинами для низкомолекулярных соединений вряд ли может быть корректным и не позволяет определить, к какому конкретному фрагменту в молекуле относится данная функциональная группа. Однако с достаточной достоверностью можно утверждать, что определяемые алкалиметрическим титрованием функциональные группы в очищенных препаратах являются карбоксильными, что соответствует известным данным [2, 6].

Возникает вопрос, к каким фрагментам ГК относятся функциональные группы с pK 9,98, в очищенных электродиализом препаратах, полученные при алкалиметрическом титровании (табл. 1). Известно, что близкими к этим значениям

pK обладают фенолы различного строения [9]. Полученные ацидиметрическим титрованием гуматов значения pK (9,66) также близки к этой величине, а достаточно близкое количественное содержание этих групп, определенное при титровании, как щелочью, так и кислотой, позволяет считать, что эти группы относятся к фенольным гидроксогруппам. Следует отметить также, что суммарное содержание функциональных групп с pK 4,94 и 7,07, (2,97 ммоль/г) (табл. 1), определенных алкалометрически, практически совпадает с содержанием функциональных групп, определяемых по второму скачку на кривой ацидиметрического титрования (2,99 ммоль/г). При этом группы с pK 3,80 как достаточно сильно диссоциированные, ацидиметрически не определяются (рис. 3б).

Заключение

1. Установлено, что применение электродиализа с ионообменными мембранами при деминерализации щелочных экстрактов чернозема выщелоченного позволяет выделять из них препараты ГК повышенной чистоты.

2. Методом потенциометрического титрования выявлено содержание в препаратах ГК функциональных групп различной кислотности и определены их силовые показатели.

3. Установлено наличие в очищенных препаратах ГК трех типов карбоксильных групп, а также фенольных гидроксогрупп.

Список литературы

1. Орлов Д.С. Химия почв: М.: МГУ, 1992.-400 с.
2. Заварзина А.Г., Демин В.В. Кислотно-основные свойства гуминовых кислот различного происхождения по данным потенциометрического титрования // Почвоведение, 1999, №10. – С. 1246-1254.
3. Практикум по почвоведению /Под ред. И.С. Кауричева. – М.: Агропромиздат, 1986. – 336 с.
4. Котов В.В. и др. / Диализ щелочных почвенных экстрактов с использованием целлофановых мембран // Сорбционные и хроматографические процессы, 2008, Том 8. Выпуск 5. – С. 732-738.
5. Шапошник В.А. Кинетика электродиализа. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. – 176 с.
6. Стекольников К.Е. и др. / Изменение кислотно-основных свойств гуминовых кислот под воздействием удобрений и меллиорантов // Почвоведение, 2004, №6. – С. 713-718.
7. Гельферих. Иониты. Основы ионного обмена. М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. – 491 с.
8. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. М.: Высш. шк., 2002. – 351 с.
9. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1967.-392 с.

Ненахов Дмитрий Владимирович – аспирант кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета имени К.Д. Глинки, Воронеж, тел. (4732)537678

Nenahov Dmitriy V. – postgraduate student of chemistry department of Voronezh State Agricultural University, Voronezh, -mail: dmitry-nen@mail.ru

Котов Владимир Васильевич - д.х.н., профессор кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета имени К.Д. Глинки, тел. (4732)537678

Стекольников Константин Егорович – кандидат сельскохозяйственных наук, заведующий кафедрой почвоведения Воронежского государственного аграрного университета имени К.Д. Глинки, Воронеж, тел. (4732)537172

Kotov Vladimir V. – doctor of chemical sciences, professor of chemistry department of Voronezh State Agricultural University

Stekolnikov Konstantin E. – candidate of agricultural sciences, manager of soil science department of Voronezh State Agricultural University, Voronezh, e-mail: soil@agrochem.vsau.ru