



УДК 542.87:621.359.7

Определение состава препаратов гуминовых кислот различной чистоты методами спектроскопии

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

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

Селеменев В.Ф., Карпов С.И., Лукин А.Н.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 02.09.2009 г.

Аннотация

Методами УФ- и ИК-спектроскопии исследован состав препаратов гуминовых кислот различной чистоты. Установлено наличие в составе препаратов ароматических фрагментов и функциональных групп различного строения. Показано, что препараты, полученные при электродиализе щелочных почвенных экстрактов с последующей промывкой водой, не содержат примесей экстрагентов – пирофосфатов.

Ключевые слова: гуминовая кислота, электродиализ, ионообменная мембрана, УФ-, ИК-спектроскопия

The content of preparations of humic acids of different purities was researched by UV- and IR-spectroscopy methods. Was found aromatic fragments and functional groups of different structure in content of preparations. It was shown that preparations, received by electro dialysis with subsequent water washing, do not content impurities extractants – pyrophosphate.

Key words: humic acid, electro dialysis, ionexchange membrane, UV-, IR-spectroscopy methods

Введение

Методы спектроскопии являются достаточно информативными при исследовании состава и строения природных и синтетических высокомолекулярных соединений. Одними из таких объектов являются важнейшие компоненты почвенного гумуса гуминовые кислоты (ГК). Установление строения и состава ГК позволяет с одной стороны целенаправленно проводить агротехнические мероприятия, а с другой получать информацию о химических и биологических процессах, протекающих в почвах [1].

Традиционным методом извлечения ГК из почв является экстракция раствором смеси пирофосфата и гидроксида натрия при pH около 13 с последующим осаждением минеральными кислотами до pH 1,5-2,0 [2]. Выделенные таким образом препараты вследствие соосаждения минеральных веществ обладают достаточно высокой зольностью, что вызывает значительные затруднения и погрешности при

идентификации ГК. Это требует введения дополнительных операций, позволяющих получать препараты повышенной чистоты (промывка, диализ и др.). Однако, сведения о конкретных методах снижения зольности препаратов ГК практически отсутствуют. Известно, что достаточно чистыми считаются ГК, остаток при прокаливании (ОПП) которых составляет несколько процентов [3].

Эффективным методом деминерализации растворов высокомолекулярных соединений является электродиализ с ионообменными мембранами [3]. Ранее нами [4,5] получены препараты ГК путем обработки щелочных почвенных экстрактов в электродиализаторе с чередующимися катионообменными МК-40 и анионообменными МА-40 мембранами с последующей промывкой дистиллированной водой. Комбинирование использованных приемов позволило получить препарат ГК с ОПП менее 1%. Было показано, что препараты, полученные с использованием электродиализа, обладали более однородным составом, а потенциометрическое определение функциональных групп давало более низкую погрешность определения, чем в случае ГК, полученных традиционным методом [4]. Однако следует сказать, что метод потенциометрии, хотя и позволяет выявить кислотно-основные свойства ГК, но не дает информации о химическом строении их молекул. Более полное представление об этом могут дать методы УФ- и ИК-спектроскопии.

Целью работы было выявление влияния приемов получения препаратов ГК на их состав методами спектроскопии.

Эксперимент

Объектами исследования были ГК, выделенные из целинного образца верхнего слоя чернозема выщелоченного 1) традиционным методом, 2) методом электродиализа щелочного экстракта, и 3) комбинированием метода электродиализа с последующей отмывкой дистиллированной водой по методике, описанной в работе [5].

ОПП образцов определялся сжиганием проб в муфельной печи при 900⁰С. Данные приведены в таблице 1.

Таблица 1. ОПП препаратов ГК

Способ получения	Традиционный	Электромембранный	
		без отмывки	с отмывкой водой
ОПП	18,9±2,9	10,0±1,2	0,95±0,05

Перед снятием УФ-спектров образцы ГК массой 0,94 мг растворялись в 100 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия. Спектры образовавшихся гуматов снимались на приборе СФ-26 в диапазоне длин волн 200-350 нм с шагом 5 нм. ИК-спектроскопическое исследование проводилось на приборе Spesord. Спектрограмму записывали в интервале частот 4000-400 см⁻¹. Анализ ИК спектров проведен в соответствии с данными работ [6-8]. Для сопоставления интенсивности колебаний, относимых к близким характеристическим частотам, использован метод базовой линии [6].

Обсуждение результатов

На рис. 1 показаны УФ-спектры гуматов, выделенных традиционным методом (кривая 1) и при электродиализе щелочных почвенных экстрактов (кривая 2). Спектральные кривые имеют максимумы соответственно при 237 и 240 нм, что указывает на присутствие в составе ГК ароматических фрагментов и отвечает известным данным, в соответствии с которыми главная цепь молекул ГК построена из фрагментов фенилкарбоновых кислот [1]. Отсутствие максимумов в более длинноволновой области указывает на их перекрытие вследствие сложной структуры молекул ГК. Увеличение оптической плотности растворов гуматов, полученных при электромембранной деминерализации экстрактов, по сравнению с полученными традиционным методом, указывает на повышение чистоты препаратов в связи с удалением балластных веществ неорганической и неароматической природы при электродиализе.

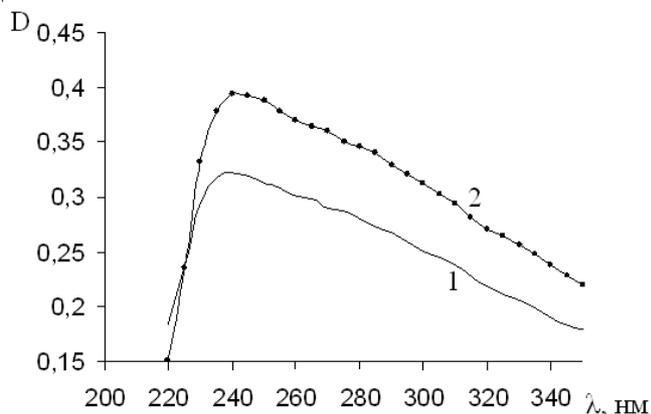


Рис. 1. УФ-спектры гуматов. ГК, выделенные традиционным методом (1) и при электродиализе экстрактов (2)

ИК-спектры ГК разной степени чистоты приведены на рис. 2. На спектре ГК, выделенных из щелочных экстрактов кислотным осаждением (кривая 1), электромембранной деминерализацией экстрактов (кривая 2) и электродиализом с последующей отмывкой (кривая 3) четко выделяется по два участка. Первый из них в области частот колебаний $700-1800\text{ см}^{-1}$ соответствующий различным видам колебаний фрагментов молекул ГК, и $2600-3700\text{ см}^{-1}$, соответствующий колебаниям ОН-связей.

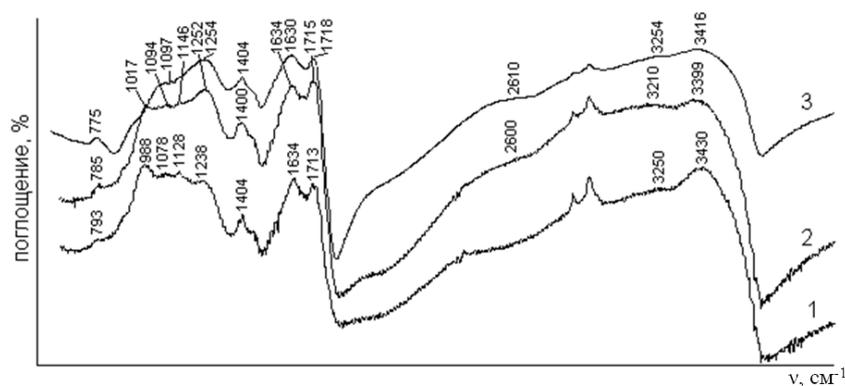


Рис. 2. ИК-спектры ГК выделенных 1 – кислотным осаждением, 2 - электромембранной деминерализацией экстрактов, 3 – электродиализом с последующей отмывкой

В области колебаний ОН-связей проявляются полосы 2600-2610 см^{-1} , характеризующие образование димеров за счет водородных связей между недиссоциированными карбоксильными группами или $-\text{COO}^-\cdots\text{HOH}$; 3250, 3210 и 3254 см^{-1} , относимые к валентным колебаниям ОН-связей в гидратных оболочках функциональных групп, а также 3430, 3399 и 3416 см^{-1} , указывающие на наличие в образцах ГК воды с нормальной сетью водородных связей. Характерным для всех спектров является отсутствие полос в области 3500-3700 см^{-1} , указывающих на наличие воды с разупорядоченной структурой.

Полосы 988 и 1017 см^{-1} , проявляющиеся в длинноволновой области спектра, характеризуют колебания фрагментов ароматического ядра, а также валентные и деформационные колебания связей Р=О и Р-ОН в пирофосфатах, которые, по-видимому, сосаждаются из раствора в процессе образования осадка ГК. Полосы 1078, 1094 и 1097 см^{-1} (соответственно на кривых 1,2 и 3) могут быть отнесены к колебаниям связей Р=О, а также $-\text{COO}^-\cdots\text{HOH}\cdots\text{NH}_3$. Наличие двух максимумов 988 и 1078 см^{-1} в спектре ГК, полученных традиционным способом и 1017 и 1094 см^{-1} при электродиализе, указывает на присутствие, в препаратах солевых форм фосфатов, и их взаимодействие с водой [7].

Характеристические частоты 1128 и 1146 см^{-1} также указывают на колебания связей Р=О. Полосы 1238, 1252 и 1254 см^{-1} характеризуют колебания связей С-О и деформационные колебания О-Н в недиссоциированных карбоксильных группах. Спектры содержат также полосы 1400 и 1404 см^{-1} , относящиеся к симметричным валентным колебаниям карбоксилат-ионов, а также 1634 и 1630 см^{-1} , характеризующие их асимметричные колебания. Последние могут быть также отнесены к колебаниям С-Н связей в ароматических фрагментах ГК. Спектры содержат также частоты 1713, 1715, 1718 см^{-1} , указывающие на валентные колебания связей С=О в недиссоциированных карбоксильных группах. Выявленные характеристические частоты соответствуют известным данным [1,2], согласно которым молекулы ГК содержат карбоксильные, гидроксо-группы и ароматические фрагменты.

Сравнение спектров ГК проведено методом базовой линии [6]. В качестве стандартных полос взяты: 2926, 2930 и 2934 см^{-1} , характеризующие валентные колебания связей С-Н в алифатических фрагментах ГК (рис. 2). Сопоставление полос 988 и 1017 см^{-1} , указывает на некоторое снижение содержания пирофосфата в образцах ГК, полученных при электродиализе по сравнению с традиционным способом, а отмывка водой препарата, полученного электродиализом, приводит к полному их удалению, что подтверждается отсутствием соответствующих характеристических полос в областях спектра 988-1017 см^{-1} и 1126-1146 см^{-1} . Обращает на себя внимание увеличение относительных высот характеристических максимумов в областях 1238-1254; 1400-1404; 1630-1634 и 1713-1718 см^{-1} , в ряду препаратов, полученных традиционным методом, электродиализом и электродиализом с последующей отмывкой. Это указывает на постепенное снижение содержания поливалентных металлов, образующих солевые “мостики” между карбоксильными группами молекул ГК, что уменьшает амплитуду их колебаний. На протекание такого процесса косвенно указывают полосы 2600-2610 см^{-1} , характеризующие образование димеров между карбоксильными группами. Они отсутствуют в препарате, полученном традиционными методом и максимальны в препарате, отмытом водой. Следует отметить также снижение в данном ряду максимумов в области 3399-3430 см^{-1} характеризующих “свободную” воду, которая, по-видимому, перераспределяется в гидратные оболочки функциональных групп.

-

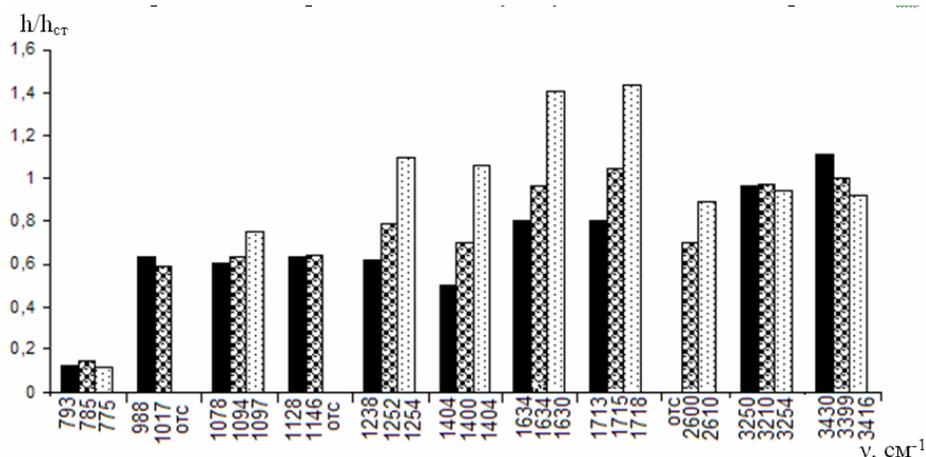


Рис. 3. Относительные высоты пиков ИК-спектров препаратов ГК полученных: ■ - кислотным осаждением, ▨ - электродиализом щелочных экстрактов, ▤ - электродиализом с последующей промывкой.

На наличие в молекулах ГК ионов поливалентных металлов указывает значение разности $\Delta\nu$ между максимумами, характеризующими асимметричные (ν_{as}) и симметричные (ν_s) валентные колебания диссоциированной карбоксильной группы $\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$.

Согласно [9] эта разность указывает на степень ковалентности связи металла с кислородом карбоксильной группы. При $\Delta\nu < 225 \text{ см}^{-1}$ эта связь является преимущественно ионной, а при $\Delta\nu > 225 \text{ см}^{-1}$ – преимущественно ковалентной. Из полученных спектров следует, что минимальное значение $\Delta\nu$ (226 см^{-1}) соответствует препарату, полученному при электромембранной очистке с последующей отмывкой. Можно полагать, что предварительная электромембранная очистка экстрактов, способствует образованию в экстракте относительно более растворимых и хорошо диссоциирующих веществ, которые при последующей промывке препаратов удаляются гораздо интенсивнее.

Список литературы

1. Орлов Д.С. Химия почв, М.: Изд-во МГУ, 1992,- 400 с.
2. Зырин Н.Г. Физико-химические методы исследования почв / Н.Г. Зырин, Д.С. Орлов.-М.: МГУ, 1980.- 382 с.
3. Котов В.В., Науменко Л.Ф. Высокомолекулярные соединения. Ионнообменные и мембранные процессы. Воронеж, ФГОУ ВПО ВГАУ, 2007. – 150 с.
4. Ненахов Д.В. и др. / Электромембранная деминерализация щелочных почвенных экстрактов. // Материалы конференции. Ионный перенос в органических и неорганических мембранах. Электромембранные технологии на базе фундаментальных исследований явлений переноса. Туапсе 2008 стр. 182-184.
5. Ненахов Д.В. и др / Электромембранная очистка и кислотно-основные свойства гуминовых кислот чернозема выщелоченного // Сорбционный и хроматографические процессы. – 2009. – Том 9. выпуск 2 – С. 301-307.
6. Углянская В.А., Чикин Г.А., Селеменов В.Ф., Завьялова Г.А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж, изд-во ВГУ, 1989. – 208 с.
7. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: 1972 – 406 с.

8.Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: 1971 – 264 с.

9.Эллиот А. Инфракрасные спектры и структура полимеров. М.: 1972 – 160 с.

Ненахов Дмитрий Владимирович – аспирант кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета имени К.Д. Глинки, Воронеж, тел.: 8(4732)537678

Котов Владимир Васильевич – д.х.н., профессор кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета имени К.Д. Глинки, Воронеж, тел.: 8(4732)537678

Стекольников Константин Егорович – к.с.х.н., зав. кафедрой почвоведения Воронежского государственного аграрного университета имени К.Д. Глинки, Воронеж, тел.: 8(4732)537172

Селеменов Владимир Федорович – д.х.н., проф., зав. кафедрой аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Карпов Сергей Иванович – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Лукин Анатолий Николаевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур Воронежского государственного университета, Воронеж

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

Kotov Vladimir V. – doctor of chemical sciences, professor of chemistry department of Voronezh State Agricultural University, Voronezh, tel.: 8(4732)537678

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

Selemenev Vladimir F. - doctor of chemical sciences, professor of analytical chemistry department of Voronezh state university, Voronezh

Karpov Sergey I. - candidate of chemical sciences, associate professor of analytical chemistry department of Voronezh state university, Voronezh

Lukin Anatoliy N. - candidate of mathematical-physical sciences, associate professor of solid state physics and nanostructures of Voronezh state university, Voronezh