

С.Л. Хилько /к.х.н./, М.И. Рогатко

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко» (Донецк)

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Методом потенциометрического титрования исследованы свойства гуминовых и гиматомелановых кислот из бурого угля. Количество карбоксильных и гидроксильных групп определено при титровании растворов солей гуминовых веществ раствором соляной кислоты измерением величины pH и окислительно-восстановительного потенциала. Количество гидроксильных групп в макромолекулах гиматомелановых кислот, которое может быть определено потенциометрическим методом, выше, чем в гуминовых кислотах. Общее содержание кислых групп (COOH и OH) зависит от концентрации раствора и больше при низких концентрациях гуминового вещества.

Ключевые слова: соли гуминовых кислот, соли гиматомелановых кислот, кислотно-основная реакция среды, окислительно-восстановительный потенциал, показатель редокс-потенциала, потенциометрия.

Постановка проблемы

Гуминовые вещества (ГВ) являются наиболее устойчивой формой органических соединений углерода вне живых организмов. В настоящее время ГВ признаны одним из перспективных направлений «зеленой» химии в качестве возобновляемых, экономически выгодных и экологически безопасных источников сырья для получения химически важных продуктов, таких как поверхностно-активные и биологически активные вещества, сорбенты, редокс-полимеры, ингибиторы коррозии металлов, антиоксиданты, основа для получения лекарств, биологически активные добавки.

Интерес к гуминовым соединениям обусловлен их составом. В составе макромолекул гуминовых веществ содержится большое количество активных кислых групп – карбоксильных и гидроксильных, которые определяют их реакционную способность и физико-химические свойства. Поэтому надежное определение количества этих функциональных групп в структуре макромолекул является актуальной задачей. Важной характеристикой ГВ являются их потенциометрические характеристики, поскольку, используя способность к протонированию и депротонированию ГВ, возможно определение количества функциональных групп в структуре их макромолекул.

Анализ последних исследований и публикаций

Гуминовые и гиматомелановые кислоты считаются наиболее химически активными частями органогенного субстрата (уголь, торф, сапропель, горючие сланцы) [1,2], что делает их уникальными объектами для решения химически важных задач различного плана. Гиматомелановые кислоты по способу получения представляют собой спирто растворимую фракцию гуминовых кислот, которые, в свою очередь, являются растворимой в щелочах и нерастворимой в кислотах фракцией гумусовых веществ.

Высокая биологическая активность гуминовых веществ связана с их выраженным сродством к биологическим мембранам, участием в ионном транспорте, влиянием на активность ферментов [3-6]. В технических направлениях важными являются поверхностно-активные, комплексообразующие, окислительно-восстановительные свойства ГВ [7-10].

В литературе нет единства мнений относительно стандартной методики определения общей кислотности гуминовых кислот. Наиболее распространенным методом определения количества активных функциональных групп кислотного характера (карбоксильные и гидроксильные группы) признан метод кислотно-основного титрования, где также возможны различные варианты его осуществления [11 и цит. там лит.]. В одних случаях к водной суспензии твердого образца ГК добавляется раствор щелочи (гетерогенное титрование) [12]. В других работах [13] количество кислых групп определяют добавлением к раствору гумата натрия раствора кислоты (гомогенное титрование) заданной концентрации. Точку эквивалентности определяют титрованием до фиксированного значения pH [14].

При определении количества карбоксильных и гидроксильных групп в гуминовых кислотах

разными методами возможно получение несовпадающих результатов при титровании одного и того же образца. В работе [11] показано, что результаты кислотно-основного потенциометрического титрования и количество определяемых кислотных групп зависят от способа титрования (гомогенное или гетерогенное), концентрации гуминового вещества в растворе, времени установления равновесного значения pH титруемого раствора. Установлено, что титрование гомогенных систем (соль гуминовой кислоты + раствор HCl) является предпочтительным при исследовании кислотно-основных свойств гуминовых кислот.

Цель (задачи) исследования

Целью настоящей работы является исследование гуминовых веществ из бурого угля методом гомогенного потенциометрического титрования растворов солей гуминовых и гиматомелановых кислот раствором соляной кислоты при измерении двух величин – кислотно-основной реакции среды (pH) и окислительно-восстановительного потенциала (E); на основании данных титрования двух видов – $pH=f(V_{HCl})$ и $E=f(V_{HCl})$ – сопоставление количества определяемых карбоксильных и гидроксильных групп в образцах гуминовых веществ.

Основной материал исследования

Гуминовые кислоты (ГК) получали из аналитической пробы бурого угля Александрийского месторождения (Украина) однократной экстракцией раствором NaOH ($C_{NaOH}=0,1$ н) при соотношении твердой и жидкой фаз 1:8 и температу-

ре 20 и 100 °C. Затем из «сырого» экстракта получали нерастворимые в воде гуминовые кислоты осаждением 5 %-ным раствором HCl, который добавляли при постоянном перемешивании до pH 1-2. Выпавший осадок ГК отделяли от на-досадочной жидкости центрифугированием. Осадок промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции среды (pH 6-7). Промытые гуминовые кислоты сушили в сушильном шкафу при $t=80$ °C до постоянной массы. Соли гуминовых кислот (гуматы натрия, ГН) получали растворением сухих гуминовых кислот в 0,1 н NaOH.

Натриевые соли гиматомелановых кислот (ГМН) выделяли этиловым спиртом из общей фракции сухих гуминовых кислот, которые были выделены при 100 °C. ГМК были экстрагированы из ГК при двух температурах – $t_{ext}=20$ и 80 °C.

При потенциометрическом титровании отбиралась аликвота 1 %-ного раствора соли гуминового вещества объемом 5 мл, к которой добавляли 20 мл 0,1 н NaOH и 20 мл дистиллированной воды. При этом объем титруемого раствора составлял 50 мл, а концентрация гумата натрия в титруемом растворе 0,1 %. Титрование проводили 0,1 н раствором HCl (V_{HCl} , мл) до pH=2,0 при 20 °C. Раствор 1 %-ного гумата натрия получали растворением навески сухих гуминовых кислот в 0,1 н растворе NaOH. После добавления каждой порции титранта систему перемешивали на магнитной мешалке в течение 3 мин. Аналогично было проведено титрование растворов NaOH без гуминового вещества, содержащих такое же количество щелочи, как и в растворах гумата на-

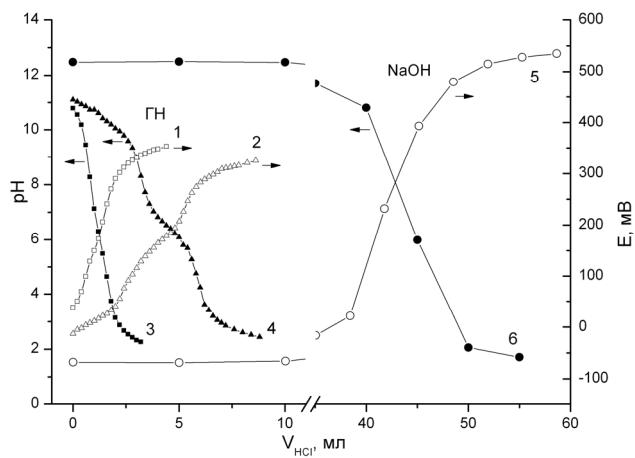


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования 0,05 %-ных растворов солей гуминовых кислот: $E=f(V_{HCl})$ (1,2), $pH=f(V_{HCl})$ (3,4), экстрагированных при двух температурах, и 0,1 н раствора NaOH (5,6), t_{ext} , °C: 1,3 – 20; 2,4 – 100

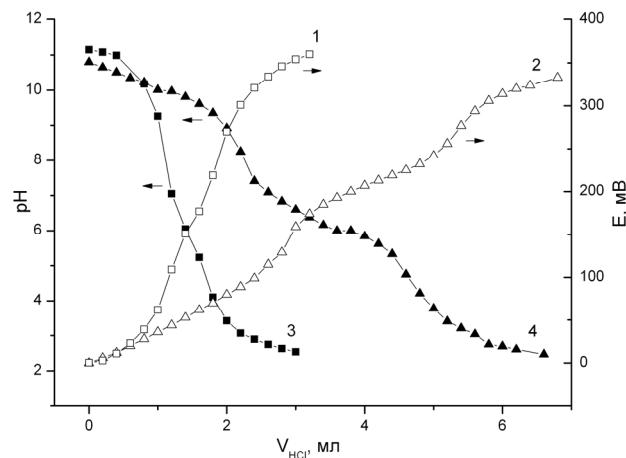


Рис. 2. Зависимости изменения величин окислительно-восстановительного потенциала, E (1,2) и pH-среды (3,4) от объема кислоты при титровании солей ГМК, экстрагированных при двух температурах, t_{ext} , °C: 1,3 – 20; 2,4 – 80

Табл. 1. Содержание активных функциональных групп в образцах ГК и ГМК, рассчитанное из кривых титрования $E=f(V_{HCl})$ и $pH=f(V_{HCl})$

Температура экстракции, °C	$E=f(V_{HCl})$, мг-экв/г		$pH=f(V_{HCl})$, мг-экв/г	
	[-COOH]	[-OH]	[-COOH]	[-OH]
ГК				
20	3,2	2,2	3,2	2,0
100	4,0	2,4	3,8	2,6
ГМК				
20	2,4	4,8	2,4	5,0
80	4,8	2,4	5,0	2,0

Табл. 2. Содержание активных функциональных групп в образцах гумата натрия ($t_{ext}=20$ °C), рассчитанное из кривых титрования $i=f(V_{HCl})$ и $pH=f(V_{HCl})$

Концентрация гумата натрия, C_{GK} , %	$E=f(V_{HCl})$, мг-экв/г		$pH=f(V_{HCl})$, мг-экв/г	
	[-COOH]	[-OH]	[-COOH]	[-OH]
0,05	3,6	2,8	3,6	3,0
0,10	2,4	2,2	2,4	2,4

трия (холостой опыт). Значение pH растворов измеряли на прецизионном pH-метре (Metrohm 744 pH Meter, Швейцария).

Величину окислительно-восстановительного потенциала (E , мВ) определяли на прецизионном мультиметре РСТ-407 с использованием окислительно-восстановительного электрода РО50.

В работе измеряли pH и окислительно-восстановительный потенциал растворов натриевых солей гуминовых и гиматомелановых кислот при титровании их 0,1 н раствором HCl (V_{HCl}). Концентрация ГВ в растворах была 0,05 %. Точки эквивалентности определяли как максимумы на дифференциальных кривых:

$$\frac{\Delta pH}{\Delta V} = f(V_{HCl}) \text{ и } \frac{\Delta E}{\Delta V} = f(V_{HCl}). \quad (1)$$

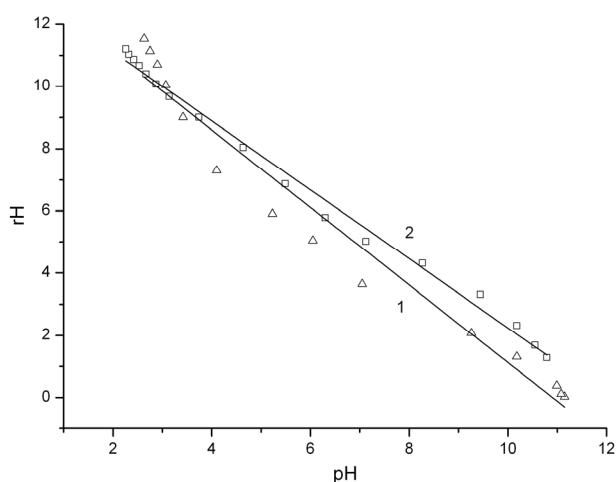


Рис. 3. Изменение величин rH от pH-среды при титровании ГМН (1), ГН (2), выделенных при $t_{ext}=20$ °C

Из полученных экспериментальных зависимостей $pH=f(V_{HCl})$ и $i=f(V_{HCl})$ рассчитывали величины показателя редокс-потенциала (rH) по формуле, которая учитывает связь между величинами окислительно-восстановительного потенциала и кислотно-основной реакцией среды [15]:

$$rH = \frac{2FE}{2,303RT} + 2pH, \quad (2)$$

где $F=96485$ Кл/моль, постоянная Фарадея; $R=8,31$ Дж/(моль·К), универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, К.

Как видно из рис. 1 и 2, для изученных фракций гуминовых веществ (ГН и ГМН) зависимости pH и E от V_{HCl} имеют антибатный характер: сни-

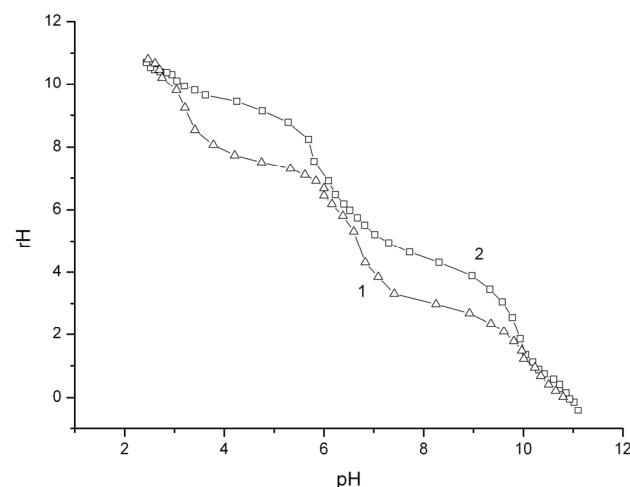


Рис. 4. Изменение величин rH от pH-среды при титровании солей гуминовых веществ, выделенных при температурах кипения растворителей: ГМК (1) ($t_{ext}=80$ °C) и ГН (2) ($t_{ext}=100$ °C)

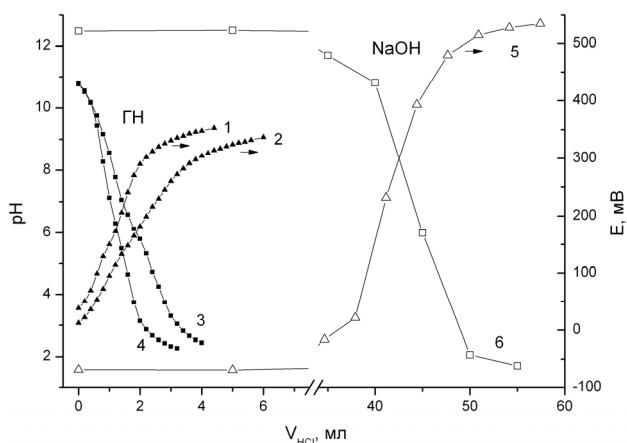


Рис. 5. Зависимости изменения величин окислительно-восстановительного потенциала, E , (1,2) и pH-среды (3,4) при титровании ГН и 0,1 н раствором NaOH (5,6) 0,1 н раствором HCl, $C_{ГН}$, %: 1 – 0,05; 2 – 0,1

жение pH сопровождается ростом величины E .

В табл. 1 приведены рассчитанные из данных потенциометрического титрования (1) количества активных COOH- и OH-групп в структуре макромолекул гуминовых и гиматомелановых кислот, выделенных при разных температурах. Как видно, в образцах гиматомелановых кислот содержание OH-групп значительно выше, а COOH-групп ниже, чем в гуминовых кислотах. Полученные результаты подтверждают представления о том, что гиматомелановые кислоты являются наиболее восстановленной фракцией гуминовых кислот [16].

Зависимости pH от pH, рассчитанные по формуле (2) для солей гуминовых и гиматомелановых кислот, которые выделены при $t_{ext}=20$ °C, приведены на рис. 3. Зависимости имеют линейный характер, коэффициенты корреляции уравнений прямой: $R_{ГК}^2=0,9932$; $R_{ГМК}^2=0,9743$. Это указывает на однородность состава этих фракций гуминовых веществ [15].

Нелинейность подобных зависимостей для ГН и ГМН, которые выделены при температурах кипения растворителей (рис. 4), может быть связана с более выраженной неоднородностью их состава, то есть более широким распределением по молекулярным массам по сравнению с низкотемпературными образцами.

На рис. 5 приведены два типа кривых потенциометрического титрования для двух концентраций гумата натрия, экстрагированного при температуре 20 °C, а в табл. 2 – рассчитанное из этих кривых количество активных функциональных групп. Как следует из этих данных, количество активных, доступных для определения методом потенциометрического титрования функциональных групп в макромолекулах зави-

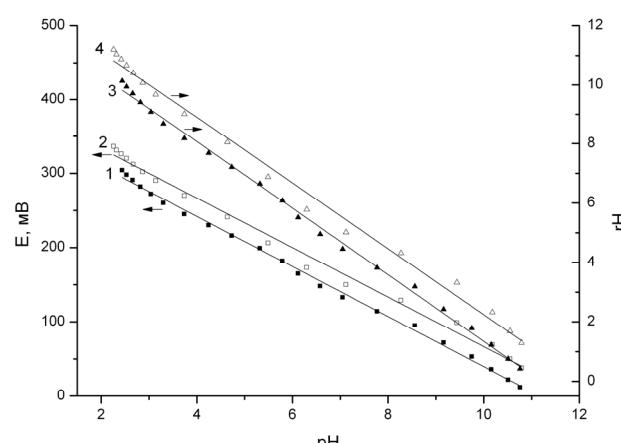


Рис. 6. Изменение величин E (1,2) и pH (3,4) от pH-среды при титровании солей гуминовых кислот 0,1 н раствором HCl, $C_{ГН}$, %: 1,3 – 0,05; 2,4 – 0,1

сит от концентрации ГВ в растворе: при низких концентрациях гумата натрия количество определяемых COOH- и OH-групп выше.

Зависимость числа активных COOH- и OH-групп от концентрации солей гуминовых кислот может быть связана со способностью их макромолекул к ассоциации, которая приводит к образованию агрегатов макромолекул [17,18]. С ростом концентрации ГН в растворе увеличивается вероятность образования таких агрегатов. В результате агрегации часть функциональных групп оказывается экранирована фрагментами макромолекул и стерически недоступна для определения потенциометрическим методом.

Зависимости E и pH от pH (рис. 6) для растворов гумата натрия разных концентраций, выделенных при $t_{ext}=20$ °C, имеют линейный характер, что указывает на однородность состава солей гуминовых кислот разных концентраций в процессах потенциометрического титрования.

Выводы

1. Показано, что использование двух способов потенциометрического титрования позволяет надежно определять количество активных функциональных групп в структуре природных полимеров. Рассчитанные количества COOH- и OH-групп в макромолекулах гуминовых и гиматомелановых кислот, полученные путем обработки двух видов кривых титрования $pH=f(V_{HCl})$ и $E=f(V_{HCl})$, совпадают с удовлетворительной достоверностью, характерной для природных веществ.

2. Доказано, что гиматомелановые кислоты, являющиеся спирторастворимой фракцией гуминовых кислот, содержат гидроксильных групп больше, а карбоксильных групп меньше, чем

общая фракция гуминовых кислот. Это указывает на выраженные восстановительные свойства гиматомелановых кислот.

Список литературы

1. Кухаренко, Т.А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли. – М.: Недра, 1972. – 215 с.
2. Глебова, Г.И. Гиматомелановые кислоты почв. – М.: МГУ, 1985. – 73 с.
3. Гостищева, М.В. Химико-фармакологическое исследование нативных гуминовых кислот торфов Томской области: автореф. ... дис. канд. фарм. наук: 15.00.02; 14.00.25 / Гостищева Мария Владимировна. – Пермь, 2008. – 22 с.
4. Федько, И.В. К вопросу об использовании биологически активных гуминовых веществ в медицине / И.В. Федько, М.В. Гостищева, Р.Р. Исматова // Химия растительного сырья. – 2005. – №1. – С. 49-52.
5. Wershaw, R.L. Application of a membrane model to the sorptive interactions of humic substances // Environ Health Perspect. – 1989. – Vol.83. – P. 191-203.
6. Беркович, А.М. Применение гуминовых и гуминоподобных препаратов в ветеринарии и медицине: [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.humipharm.ru/research/prim.pdf>
7. Хилько, С.Л. Адсорбционные и реологические характеристики солей гуминовых кислот на границе раздела жидкость-газ / С.Л. Хилько, А.И. Ковтун, В.Б. Файнерман // Коллоидный журнал. – 2011. – №1, Т.73. – С. 97-107.
8. Szilagyi, M. Valence changes of metal ions in the interaction with humic acids // Fuel. – 1974. – Vol.53. – P. 26-30.
9. Interaction of radionuclides with natural and manmade materials using XAFS technique / S. Yu et al. // Sci. China Chem. – 2016. – P. 1-18.
10. Aristilde, L. Complexes of the antimicrobial ciprofloxacin with soil, peat, and aquatic humic substances / L. Aristilde, G. Sposito // Environmental Toxicology and Chemistry. – 2013. – Vol.32, No.7. – P. 1467-1478.
11. Хилько, С.Л. Особенности потенциометрического титрования солей гуминовых кислот / С.Л. Хилько, А.И. Ковтун, В.И. Рыбаченко // Химия твердого топлива. – 2011. – №5. – С. 50-62.
12. Вехов, В.А. Кажущиеся константы диссоциации активных групп гуминовых кислот Александрийского бурого угля / В.А. Вехов, Л.М. Кузнецова // Химия твердого топлива. – 1968. – №2. – С. 121-124.
13. Potentiometric determination of the total acidity of humic acids by constant-current coulometry / G. Palladino [et al.] // Anal. Chimica Acta. – 2007. – V. 582. – P. 164-173.
14. Piccolo, A. A comparison of two methods for the determination of total acidity of humic substances / A. Piccolo, L. Camici // Int. J. Environ. Anal. Chem. – 1990. – Vol. 41. – P. 65-69.
15. Морозов, И.В. Окислительно-восстановительные процессы / И.В. Морозов, А.И. Болталин, Е.В. Карпова. – М.: МГУ, 2003. – 79 с.
16. Орлов, Д.С. Гумусовые кислоты почв. – М.: МГУ, 1974. – 177 с.
17. Ghosh, K. Macromolecular structures of humic substances / K. Ghosh, M. Schnitzer // Soil Sci. – 1980. – Vol.129. – P. 266-276.
18. Characterisation of structure and aggregation processes of aquatic humic substances using small-angle scattering and X-ray microscopy / P. Pranzas et al. // Anal. Bioanal. Chem. – 2003. – Vol. 376. – P. 618-625.

S.L. Khil'ko /Cand.Sci. (Chem.)/, M.I. Rogatko

L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry

POTENTIOMETRIC STUDIES OF SOLUTIONS OF HUMIC ACIDS SALTS

Background. Hymatomelanic and humic acids (humic substances, HS) are unique objects for producing chemically important products such as surfactants and biologically active compounds, sorbents, redox polymers, metal corrosion inhibitors, antioxidants, the basis for the production of medicines, biologically active additives. The macromolecules of humic substances contain a large number of active acidic groups – carboxyl and hydroxyl, which determine their reactivity and physical and chemical properties. Therefore, the reliable determination of the number of functional groups in the structure of macromolecules is an important task. The important feature of HS is their potentiometric characteristics because using the ability to protonation and deprotonation of HS, it is possible to determine the number of functional groups in the structure of their macromolecules.

Materials and/or methods. Humic acid was obtained from analytical samples of brown coal of Alexandria deposits by the standard method – extraction with a 0.1 N solution of alkali. Hymatomelanic

acid was obtained from the total fraction of humic acids extracted from brown coal at a temperature of extraction 100°C by extraction with ethyl alcohol. Two methods of homogeneous potentiometric titration are used for the pH (precision pH-meter, Metrohm 744 pH Meter, Switzerland) and the redox potential measurements, E (multimeter PCT-407, redox electrode PO50). 0.05 % solutions of the sodium salt of humic and hymatomelanic acids were titrated with 0.1 N solutions of HCl. From the experimental dependencies $pH=f(V_{HCl})$ and $E=f(V_{HCl})$ the expected value of the redox potential indicator (rH) calculated, the dependency $rH=f(pH)$ and the number of carboxyl and hydroxyl groups obtained.

Results. Based on the analysis of the dependencies $rH=f(pH)$ shown that low-temperature fractions of humic and hymatomelanic acids are more homogeneous and stable during titration than high-temperature fractions of these compounds. From the data of differential titration curves, the quantity of the carboxyl and hydroxyl groups in the macromolecules of humic and hymatomelanic acids is calculated.

Conclusion. It is shown that the use of two methods of potentiometric titration allows reliable determining the number of active functional groups in the structure of natural polymers. The calculated quantity of the carboxyl and hydroxyl groups in the macromolecules of humic and hymatomelanic acids coincide with satisfactory accuracy, typical for natural substances. It is proved that hymatomelanic acid, which is an alcohol-soluble fraction of humic acids, contains more hydroxyl groups and fewer carboxyl groups than the total fraction of humic acids. This indicates the pronounced reducing properties of hymatomelanic acids.

Keywords: salts of humic acids, salts of hymatomelanic acids, acid-base medium reaction, redox potential, redox potential indicator, potentiometry.

Сведения об авторах

С.Л. Хилько

Телефон: +380 (66) 75-79-462
Эл. адрес: sv-hilko@yandex.ru

М.И. Рогатко

Телефон: +380 (95) 619-17-71
Эл. адрес: marina.rogatko@gmail.com

Статья поступила 08.12.2016 г.

© С.Л. Хилько, М.И. Рогатко, 2017

Рецензент д.х.н., проф. Ю.Б. Высоцкий



Видеожурнал **“ДОНЕЦКИЙ ПОЛИТЕХНИК”**
смотрите каждую субботу
на телеканале **ОПЛОТ 2**
YouTube <https://goo.gl/d2kKr0>