

УДК 54.052/543.244.6
МРНТИ 31.19.29

СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ БУРОГО УГЛЯ ЭКИБАСТУЗСКОГО УГОЛЬНОГО БАСЕЙНА

ДӘУЛЕТБАЙ А., КАМЫСБАЕВ Д.Х., СЕРИКБАЕВ Б.А., АМРЕНОВА Е.

Казахский Национальный университет им. аль-Фараби

Аннотация: Методами ИК-спектроскопии, рентгенофлюоресцентного анализа, потенциометрического титрования исследованы состав и физико-химические свойства гуминовых кислот (ГК), выделенных из бурых углей Экибастузского угольного бассейна (Республика Казахстан).

При анализе многокомпонентных сложных веществ, к которым относятся ГК, информация может быть ограниченной из-за взаимного влияния отдельных группировок. Однако, информация, полученная относительно структурных особенностей ГК при сочетании различных методов исследования может быть весьма полезной.

Методом ИК-спектроскопии установлено, что в исследованных гуминовых кислотах содержатся алифатические и ароматические спирты, эфиры, карбоновые кислоты, а также, сопряженные двойные связи.

Методом электронной спектроскопии показано наличие в изученных гуминовых кислотах полиенов, а также, ароматических фрагментов и их кислородсодержащих производных, что согласуется с известными данными, в соответствии с которыми главная цепь молекул гуминовых кислот построена из фрагментов дифенилкарбоновых кислот.

Методами гетерогенного и гомогенного потенциометрического титрования изучено содержание карбоксильных и гидроксильных групп в структуре молекул ГК. Показано, что результаты потенциометрического титрования зависят от способа титрования (гомогенное или гетерогенное) и концентрации гуминовых кислот в системе. Установлено, что общее содержание кислых групп (карбоксильных и гидроксильных) зависит от концентрации гуминовых кислот и оно больше при низких концентрациях ГК.

Ключевые слова: ИК-спектроскопии; рентгенофлюоресцентный анализ; потенциометрическое титрование; ароматические спирты; эфиры; карбоновые кислоты

PROPERTIES OF HUMIC ACIDS ISOLATED FROM BROWN COAL OF THE EKIBASTUZ COAL BASIN

Abstract: Composition and physicochemical properties of humic acids (HA) extracted from brown coals of the Ekibastuz coal basin (the Republic of Kazakhstan) were studied by using the methods of IR spectroscopy, X-ray fluorescence analysis, and potentiometric titration.

In the analysis of multicomponent complex substances, which include HA, information may be limited due to the mutual influence of individual groups. However, the information obtained regarding the structural features of HA with a combination of various research methods can be very useful.

Using IR spectroscopy, it was found that the studied humic acids contain aliphatic and aromatic alcohols, esters, carboxylic acids, as well as conjugated double bonds.

Electron (X-ray fluorescence) spectroscopy showed the presence of polyenes in the studied humic acids, as well as aromatic fragments and their oxygen-containing derivatives, which is consistent

with known data, according to which the main chain of humic acid molecules is built from fragments of diphenylcarboxylic acids.

By the methods of heterogeneous and homogeneous potentiometric titration, the content of carboxyl and hydroxyl groups in the structure of HA molecules was studied. It was shown that the results of potentiometric titration depend on the titration method (homogeneous and heterogeneous) and the concentration of humic acids in the system. It was established that the total content of acid groups (carboxyl and hydroxyl) depends on the concentration of humic acids and it is higher at low concentrations of HA.

Key words: IR spectroscopy X-ray fluorescence analysis; potentiometric titration; aromatic alcohols; ethers; carboxylic acids

ЕКІБАСТҰЗ КӨМІР БАССЕЙНІНІҢ ҚОҢЫР КӨМІРІНЕН БӨЛІНГЕН ГУМИН ҚЫШҚЫЛДАРЫНЫҢ ҚАСИЕТТЕРІ

Аңдатпа: ИҚ–спектроскопиялық, рентгенофлуоресценттік талдау және потенциометриялық титрлеу әдістерімен Екібастұз көмір бассейнінің қоңыр көмірінен (Қазақстан Республикасы) алынған гумин қышқылдарының (ГҚ) құрамы мен физикалық-химиялық қасиеттері зерттелді.

ГҚ-на жататын көп компонентті күрделі заттарды талдау кезінде ақпарат жекелеген топтардың өзара ықпалына байланысты шектелуі ықтимал. Алайда, зерттеудің түрлі әдістерін үйлестіре отырып, ГҚ құрылымдық ерекшеліктеріне қатысты алынған ақпарат өте пайдалы болуы да мүмкін.

ИҚ–спектроскопия әдісімен зерттелген гуминді қышқылдарда алифатикалық және хош иісті спирттер, эфирлер, карбон қышқылдары, сондай-ақ қосарланған байланыс бар екені анықталды.

Электрондық спектроскопия әдісімен зерттелген гуминді қышқылдарда полиендердің, сондай-ақ хош иісті фрагменттердің және олардың құрамында оттегі бар туындылардың болуы көрсетілген, бұл белгілі деректермен сәйкес гуминді қышқылдардың молекулаларының басты тізбегі дифенилкарбон қышқылдарының фрагменттерінен құрылған.

Гетерогенді және гомогенді потенциометрлік титрлеу әдістерімен ГҚ молекулаларының құрылымындағы карбоксильді және гидроксильді топтардың құрамы зерттелді. Потенциометриялық титрлеу нәтижелері титрлеу тәсіліне (гомогенді немесе гетерогенді) және жүйедегі гумин қышқылдарының концентрациясына байланысты екендігі көрсетілген. Қышқыл топтардың (карбоксильді және гидроксильді) жалпы құрамы гумин қышқылдарының концентрациясына байланысты және ол ГҚ төмен концентрацияларында көп екені байқалды.

Түйінді сөздер: гумин қышқылы; ИҚ–спектроскопия; рентгенофлуоресценттік талдау, потенциометриялық титрлеу; хош иісті спирттер; эфирлер; карбон қышқылдары

Введение

В настоящее время значительный интерес у исследователей вызывает создание многофункциональных композитных материалов на основе природных высокомолекулярных веществ. Среди таких веществ особое внимание уделяется уникальному классу

природных веществ – гуминовым веществам (ГК) – полифункциональным высокомолекулярным соединениям почвы, торфа, бурого угля [1]. Гуминовые кислоты представляют собой сложную смесь высокомолекулярных полифункциональных соединений алици-

клической, ароматической и гетероциклической природы [2-3]. В их составе обнаружено около 15 различных видов функциональных групп, наибольшее значение из которых имеют карбоксильные группы, фенольные гидроксилы и аминогруппы. Гуминовые кислоты характеризуются нестехиометричностью состава, нерегулярностью строения и структурных составляющих [4-6].

Гуминовые вещества не подчиняются численному описанию строения органических соединений. Состав их функциональных групп, структура молекулярных фрагментов зависят от источников сырья, способа выделения и очистки гуминовых кислот.

Гуминовые вещества представляют собой одно из перспективных направлений "зеленой" химии в качестве экономически выгодных и экологически безопасных источников сырья для получения химически важных продуктов [1]. Они нашли широкое применение в сельском хозяйстве, ветеринарии, медицине и биологии.

Целью данной работы является выделение гуминовых кислот из бурого угля Экибастузского угольного бассейна и изучение их физико-химических свойств.

Экспериментальная часть

Для исследований использованы гуматы, полученные из бурого угля, добываемого в Экибастузском угольном бассейне (месторождения "Майкубен" и "Сарыколь"). Для получения гуминовых кислот и исследования их физико-химических свойств были использованы образцы гумата натрия и гумата калия с макроэлементарными (биогукус) компании "Азия Компогус Ресурс". Гуминовые кислоты выделяли по методике, в которой образец обрабатывается гидроокисью натрия или калия и осаждается соляной кислотой [2].

Исходные образцы были тщательно растерты в фарфоровой ступке, промыты горячей дистиллированной водой, помещены в центрифужные стаканы. Затем к ним добавляли 0,1 М раствор HCl из расчета 50 мл на 5 г навески. Суспензии перемешивали в течение 30 мин. магнитной мешалкой и центри-

фугировали в течение 20 мин. При этом в растворы переходят соли и карбоксигидраты. После центрифугирования осадки помещали в колбы со шлифом и растворяли в 0,1 М растворе NaOH. При перемешивании через раствор пропускали азот, колбы закрывали и оставляли на 24 часа для экстракции фульвокислот и гуминовых кислот.

После экстракции суспензии центрифугировали в течение 20 мин, растворы помещали в колбы со шлифом и постепенно добавляли 6 М HCl, доводя pH до 1,5 для отделения фульвокислот от гуминовых кислот, пропускали азот и оставляли на 20 часов. По истечении указанного времени, образовавшиеся осадки гуминовых кислот отделяли от жидкости центрифугированием в течение 20 минут. Осадки гуминовых кислот промывали разбавленным раствором и высушивали над P₂O₅ в вакуум-эксикаторе или в сушильном шкафу при температуре 60-80°C до постоянной массы.

Очевидно, что важнейшие свойства ГК определяются их функциональными группами. Свойства ГК исследовали методами ИК-спектроскопии, спектрофотометрии, рентгенофлуоресцентного анализа, потенциометрического титрования.

Инфракрасные спектры сняты на Фурье ИК-спектрометре Spectrum 65 в таблетках с KBr, в диапазоне 450-4000 см⁻¹.

Элементный состав исследован на рентгенофлуоресцентном спектрометре ФОКУС-2М.

Спектрофотометрический анализ проводился на спектрофотометре марки Agilent Technologies в диапазоне длин волн 200-900 нм.

Результаты и обсуждение

При анализе многокомпонентных сложных веществ, к которым относятся гуминовые кислоты, информация, получаемая по ИК-спектрам, может быть ограниченной из-за взаимного влияния отдельных полос поглощения вплоть до их слияния, однако и в этих случаях оценка структурных особенностей образца может быть весьма полезной. ИК-спектры ГК дают богатую информа-

цию не только о наборе важнейших атомных групп и типов связей, но и о конкретном расположении отдельных групп. Гуминовые кислоты содержат слишком большой набор разнообразных атомных группировок, поэтому полосы поглощения, как правило составные, широкие, обусловленные колебаниями различных групп. Положения максимумов определяются не всегда четко и могут быть промежуточными между максимумами составляющих компонентов. Значительные осложне-

ния могут вносить минеральные компоненты, многие из которых имеют собственные полосы поглощения в тех же областях, что и гуминовые кислоты. На рисунке 1 представлен ИК-спектр гуминовой кислоты, выделенный из гумата калия. Спектр гуминовой кислоты, выделенной из гумата натрия идентичен представленному на рисунке 1, максимальный сдвиг некоторых полос поглощения не превышает 5 см^{-1} .

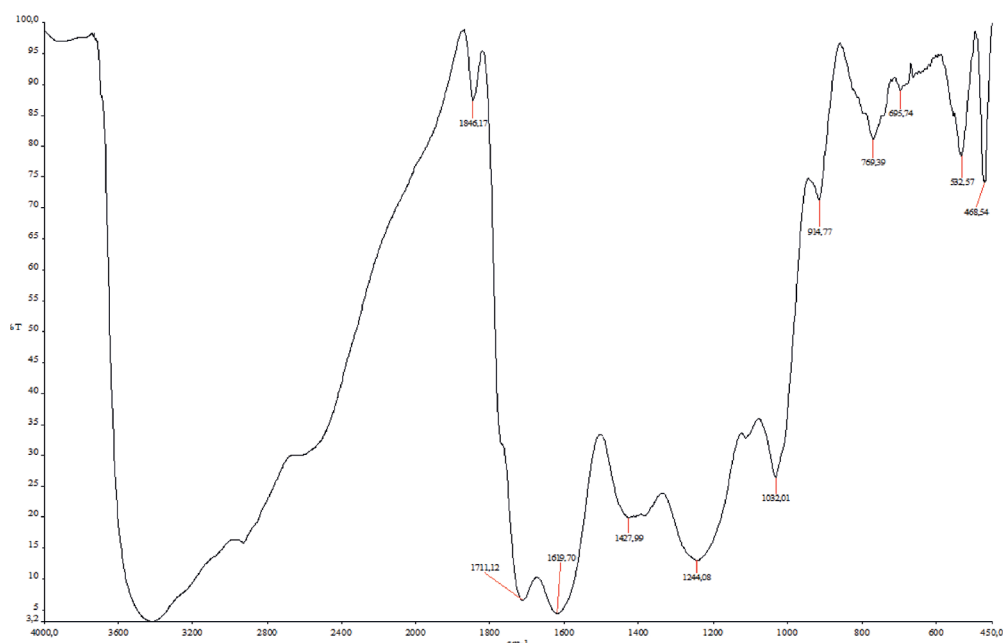


Рис. 1 – ИК-спектр гуминовой кислоты

В ИК-спектрах гуминовых кислот имеется широкая полоса поглощения с четко выраженным максимумом при 3412 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями OH групп, связанными межмолекулярными водородными связями. Полосу поглощения при 1619 см^{-1} следует отнести к деформационным колебаниям OH групп. Дуплет слабой интенсивности в области $2930\text{--}2920\text{ см}^{-1}$ и $2760\text{--}2750\text{ см}^{-1}$ обусловлен валентными колебаниями групп CH_2 , CH_2 и CH_3 . Полосы поглощения в области $1620\text{--}1610\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям сопряженных двойных связей $\text{C}=\text{C}$ и ароматических фрагментов, а также $\text{C}=\text{O}$ и COO- групп. Полосы поглощения в области $1260\text{--}1220\text{ см}^{-1}$ соответствуют связям C-O карбоновых кислот, сложных эфи-

ров OH-фенолов. Яркие выраженные пики при 1030 см^{-1} соответствуют связям C-O циклических и алифатических спиртов и эфиров. Также появляются полосы в области $1720\text{--}1710\text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ карбоновых кислот.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о наличии в выделенных гуминовых кислотах алифатических и ароматических спиртов, эфиров, карбоновых кислот, а также сопряженных двойных связей. Наличие таких функциональных групп и кислотных протонов должны обеспечить гуминовым кислотам хорошие сорбционные способности за счет реакций ионного обмена и комплексообразования.

Данные рентгенофлуоресцентного анализа свидетельствуют о наличии в исходном образце Ca, Fe, Zn, K, Ti, Sr, Mn, Cr, S. Из микроэлементов самые низкие концентрации Mn-0.333% и Cr-0.084%. В выделенных гуминовых кислотах существенно понизилась концентрация всех элементов.

Спектроскопия в ультрафиолетовой (УФ) и видимой области является ценным мето-

дом идентификации хромофорных функциональных индивидуальных органических соединений. В случае сложных многокомпонентных систем, таких как гуминовые вещества, спектры являются результатом перекрывания максимумов различных хромофоров и не позволяют получить информацию о групповом составе.

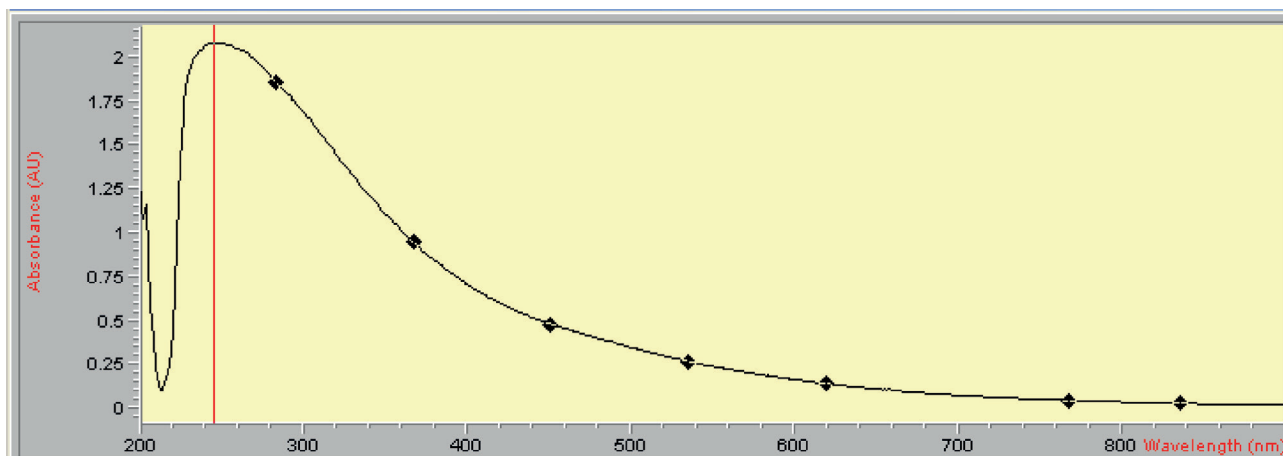


Рис. 2 – Электронный спектр гуминовой кислоты

На рисунке 2 представлен электронный спектр гуминовой кислоты. В спектре наблюдается широкая полоса с максимумом при 235-240 нм. Полосы поглощения в данной области соответствуют π - π^* переходам полиенов, ароматических фрагментов и их кислородсодержащих производных. Это согласуется с известными данными, в соответствии с которыми главная цепь молекул гуминовых кислот построена из фрагментов дифенилкарбоновых кислот [3].

Количество функциональных групп в структуре макромолекул ГК – важная характеристика, определяющая их реакционную способность и физико-химические свойства. Наличие активных кислых групп в составе гуминовых кислот обуславливает выраженную способность к комплексообразованию с ионами поливалентных металлов и ионами органических соединений, что позволяет использовать их в качестве активных каталитических систем.

Наиболее распространенный способ определения кислотных групп в ГК – потен-

циометрическое титрование, поскольку используя способность к протонированию и депротонированию гуминовых кислот, можно определить количество функциональных групп в структуре их макромолекул.

Обычно используют два метода потенциометрического титрования ГК:

- 1) гетерогенное титрование, в котором к водной суспензии твердого образца ГК добавляют раствор щелочи определенной концентрации;
- 2) гомогенное титрование, в котором к раствору гумата заданной концентрации добавляют раствор кислоты определенной концентрации.

При потенциометрическом титровании брали навески 0,016-0,608 г 5 навесок твердой сухой гуминовой кислоты в 80 мл воды и добавляли 0,1 н NaOH (гетерогенное титрование). В другом случае для потенциометрического титрования брали 100 мл растворов гумата натрия различных концентраций (0.01-1%) в 0,1 н растворе NaOH и добавляли 0,1 н раствор HCl до pH 2,0 (гомогенное титрова-

ние). Раствор 1% гумата натрия получали растворением навески сухих гуминовых кислот в 0,1 н растворе NaOH. Растворы ГК с концентрациями 0,01-1% получали путем разбавления исходного 1%-ного раствора. После добавления каждой порции титранта систему перемешивали магнитной мешалкой в течение 2-30 мин. Аналогично было проведено титрование растворов без гуминового вещества, содержащих такое количество щелочи, как и в растворе ГВ (холостой опыт).

На основании кривых гетерогенного титрования при разных концентрациях (рисунок 3) определяли точки эквивалентности по значениям pH, определяющим конец титрования карбоксильных (pH=7) и гидроксильных (pH=10.5) групп.

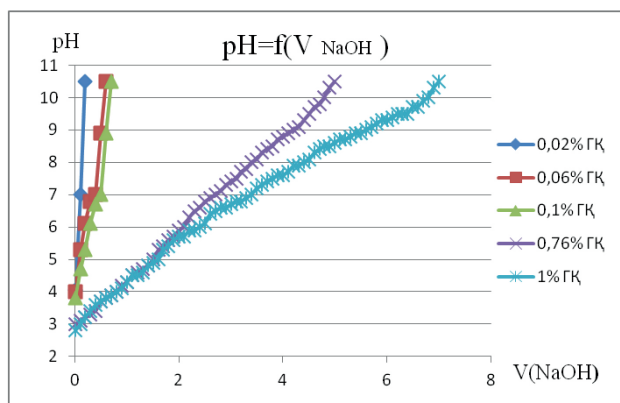


Рис. 3 – Кривые гетерогенного потенциометрического титрования ГК

Кривая гомогенного потенциометрического титрования при 0,76% концентрации ГК приведены на рисунке 4.

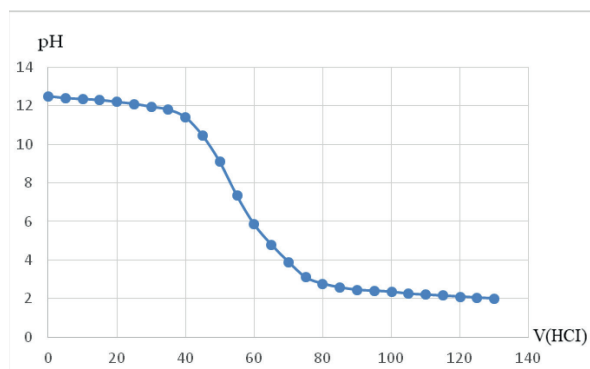


Рис. 4 – Кривая гомогенного потенциометрического титрования ГК

Аналогичные результаты потенциометрического титрования были получены при концентрациях ГК, равных 0.02, 0.06, 0.1, 1%.

Кривая гомогенного потенциометрического титрования при концентрации гуминовой кислоты 0,76% в дифференциальной форме приведены на рисунке 5.

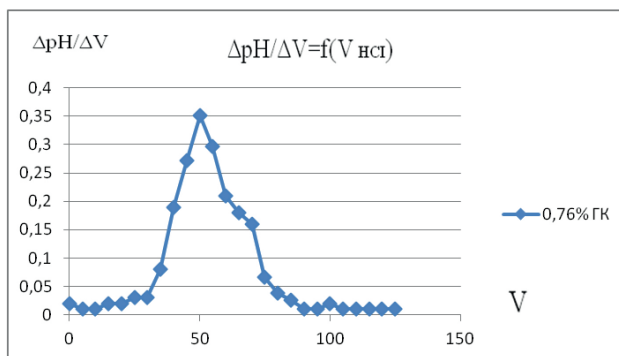


Рис. 5 – Дифференциальная кривая потенциометрического титрования ГК

На основании данных гомогенного потенциометрического титрования рассчитаны количество кислотных групп каждого вида, которые представлены в таблице 1.

Таблица 3 – Количество кислотных групп каждого вида

Концентрация ГК, %	Гомогенное титрование	
	[-COOH]	[OH-]
0.02	10.6	-
0.06	6.7	3.8
0.1	5.4	3.4
0.76	3.7	2.9
1	2.8	2.1

Расчеты данных гетерогенного потенциометрического титрования показывают заниженные результаты, что согласуется с данными других исследователей. Так, С.Л. Хилько и М.И. Рогатко [4] указывают на то, что титрование гомогенных систем являются предпочтительным при исследовании кислотно-основных свойств гуминовых кислот.

Из данных таблицы 1 следует, что с увеличением концентрации ГК уменьшается об-

щее число кислотных групп. Это может быть связано с агрегацией молекул. Так, в работе [5] показано, что размеры молекул ГК могут значительно увеличиваться за счет образования агрегатов при увеличении концентрации гуминовых кислот.

Заключение

Таким образом, на основании исследования свойств гуминовых кислот, выделенных из бурых углей Экибастузского угольно-

го бассейна установлено, что в их структуре содержатся алифатические и ароматические спирты, эфиры, карбоновые кислоты, полиены. Показано, что главная цепь молекул гуминовых кислот построена из фрагментов дифенилкарбоновых кислот. Показано, что количество доступных функциональных групп – COOH и –OH в макромолекулах ГК зависит от концентрации гуминовых кислот и больше при низких концентрациях.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (грантовый проект AP 05133881).

ЛИТЕРАТУРА

1. Закорчевный И.И., Михальская Л.Н., Швартау В.В. Гуминовые вещества и удобрения на их основе// *Хімія ґрунтів*. – 2012. – Т. 13. -№. 1–2. – С. 60-77.
2. M. Hirade, Heavy Metals Complexed with Humic Substances in Fresh Water//*Anal. Sci.* -1992, -Vol. 8. –P. 453-459.
3. Weber J. M. Humic Substances and Their Role in the Environment (Eds: F. H. Frimmel, R. F. Christman), Wiley, Chichester, -1998. -210p.
4. Marinsky J. A., Reddy M. M., Ephraim J. H., Mathuthu A. S. Computational scheme for the prediction of metal ion binding by a soil fulvic acid. *Anal. Chim. Acta* 1995, -Vol. 302. –P. 309-322.
5. Hayes M. H. B., MacCarthy P., Malcolm R., Swift, Humic Substances II. In Search of Structure// Wiley-Intersci, Chichester. -1989. -32 p.
6. Swift R. S. Organic Matter Characterization, in *Method of Soil Analysis// Part 3. Chemical Methods* (Ed: D. L. Sparks), Soil Science Society of America, Book Series No. 5. -1996, -P. 1011 - 1069.
7. Перминова И.В. Гуминовые вещества – вызов химикам XXI века // *Химия и жизнь* - XXI век. – 2008. – №1. – С. 50-56.
8. Юшкова Е.И., Павловская Н.Е., Даниленко А.Н. Исследование методом ВЭЖХ физико-химических свойств гуминовых кислот компостов и вермикомпостов разного периода созревания. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2010. – Т.10. - Вып. 3. - С. 409-418.
9. Орлов Д.С. *Химия почв* //Д.С. Орлов. – М.: Изд-во МГУ. – 1992. – С. 259.
10. Хилько С.Л., Рогатко М.И. Потенциометрические исследования растворов солей гуминовых кислот // *Вестник Донецкого национального технического университета*. – 2017. – №1(7). – С.49-54.
11. Pranzaş P.K., Willumeit R., Geheke R., Thieme J., Knöchel A.. Characterization of structure and aggregation processes of aquatic humic substances using small-angle scattering and x-ray microscopy // *Anal.Bional. Chem.* -2003. -V.376. - P.618-625.