

УДК 543.548; 54-328

DOI: 10.15372/KhUR20150414

Исследование кислотно-основных свойств гумата натрия из бурого угля Кайчакского месторождения (Кемеровская обл.) методом фотометрического титрования

М. Г. КОРЖ¹, М. П. ПИДГИРНЫЙ¹, А. А. ЗВЕКОВ², О. Н. БУЛГАКОВА¹, А. С. НИКИТИНА³, М. М. КОЛОСОВА³

¹Кемеровский государственный университет,
ул. Красная, 6, Кемерово 650043 (Россия)

E-mail: chemetod@kemsu.ru

²Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения РАН,
проспект Советский, 18, Кемерово 650000 (Россия)

³Кемеровский государственный сельскохозяйственный институт,
ул. Марковцева, 5, Кемерово 650056 (Россия)

Аннотация

Рассмотрено применение метода фотометрического титрования для исследования кислотно-основных свойств гуминовых веществ на примере титрования соляной кислотой гумата натрия, полученного щелочной экстракцией из бурого угля Кайчакского месторождения (Кемеровская обл., Тисульский р-он). Вид измеренной кривой фотометрического титрования соответствует случаю окрашенных исходного вещества и продукта реакции и неокрашенного титранта. В результате обработки кривой титрования определены концентрация кислотных центров и константа диссоциации. Для верификации результатов использован метод рН-метрического титрования. Сделан вывод, что метод фотометрического титрования позволяет точнее оценивать параметры гуминовых веществ, чем непосредственное использование закона Бугера – Ламберта – Бера и уравнения Гендерсона – Хассельбаха.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, бурый уголь, фотометрическое титрование, рН-метрическое титрование

ВВЕДЕНИЕ

Исследование продуктов глубокой переработки угля с целью улучшения их технологических характеристик и поиска новых областей применения – одна из приоритетных задач современной химии. Бурые угли относятся к углям низкой стадии метаморфизма и состоят в основном из переработанных частей тканей высших растений: продуктов разложения лигнина, целлюлозы и растительного белка. Бурые угли отличаются высоким содержанием кислорода, поэтому их удельная теплота сгорания ниже, чем у каменных углей и антрацитов. Как следствие, их использование в качестве топлив носит ограничен-

ный характер [1, 2]. Наиболее практически значимый продукт переработки бурых углей – гуминовые кислоты и их соли [3, 4]. Гуминовые вещества являются неотъемлемой частью гумуса и определяют плодородие почв [4–8]. Они также содержатся в природной воде и влияют на ее физико-химические свойства [9]. В биосфере гуминовые вещества выполняют ряд важнейших функций, таких как накопление в почве эссенциальных элементов питания микроорганизмов и растений, участие в разложении природных и синтетических материалов, стимуляция роста и развития растений. Благодаря этому гуминовые препараты находят широкое применение в сельском хозяйстве [4, 6, 7].

Вместе с тем особенности химических и биохимических процессов, в которых участвуют гуминовые кислоты и их производные, пока не установлены окончательно. В этой связи актуально развитие методов исследования, позволяющих количественно характеризовать их физико-химические свойства. В рамках данного направления традиционно используются химические методы, в частности титриметрические. Предлагается использовать вольт-амперометрические методы для определения констант устойчивости комплексов гуминовых кислот с металлами [10]. Исследуется связь спектров поглощения и люминесценции с источником гуминовых веществ [9]. К традиционным методикам исследования кислотно-основных свойств относится рН-метрическое титрование, позволяющее определить содержание кислотных центров и их характеристики, в частности константу диссоциации pK [11, 12]. Эти данные необходимы для прогноза биологической роли гуминовых веществ, полученных из конкретных образцов бурого угля, и определения их эффективности в качестве удобрений.

Метод оценки констант кислотности гуминовых кислот на основе спектральных измерений экстинкции в ультрафиолетовой области описан в [12], однако в ней отмечалось, что результаты работы значительно отличаются от данных, полученных методом рН-метрического титрования. В работе [13] получены зависимости оптической плотности растворов гуминовых кислот от их концентрации при длине волны 277 нм и сделан вывод о том, что закон Бера не выполняется при больших значениях рН среды.

Цель настоящей работы – сравнение методов фотометрического и рН-метрического титрования для исследования кислотно-основных свойств гуматов. Задачи работы: титрование препарата гумата натрия, полученного из образцов бурого угля Кайчакского месторождения (Тисульский р-он, Кемеровская обл.), соляной кислотой с измерением величины рН среды и оптической плотности раствора; математическая обработка результатов с определением кислотно-основных характеристик гумата натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья для получения водного раствора гумата натрия использовался бурый уголь Кайчакского месторождения (Тисульский р-он) марки 2Б [14]. Образцы гумата готовились из предварительно измельченного и окисленного на воздухе бурого угля с размером зерен не более 500 мкм экстракцией гидроксидом натрия при температуре 60–70 °С. Отделенный фильтрат, содержащий гумат натрия, имел характерную черную окраску. Для определения массовой концентрации гумата использовали метод отгонки с испарением растворителя в сушильном шкафу при 80 °С до постоянной массы. Определенная концентрация гумата натрия в продукте составила 46.6 г/л.

Для фотометрического титрования использовался раствор гумата натрия, приготовленный из исходного при его разбавлении до концентрации 0.0466 г/л. В качестве титранта использовался раствор 0.01 М HCl. Для фотометрического титрования разбавленного раствора гумата натрия применялся спектральный колориметр SPECOL 11 с приставкой для титрования. Титрование проводили в кювете с длиной оптического пути 3 см при перемешивании, объем аликвоты составлял 15 мл. Из предварительно измеренной спектральной зависимости поглощения следует, что оптическая плотность монотонно уменьшается при увеличении длины волны, что согласуется с результатами [12]. По этой причине титрование проводилось при длине волны 400 нм, близкой к синей спектральной границе области функционирования прибора.

Для характеристики кислотно-основных свойств гумата в качестве эталонного метода использовали рН-метрическое титрование. Исходный образец гумата натрия разбавлялся в мерной колбе с получением раствора с концентрацией 0.466 г/л. В качестве рабочего раствора титранта использовался раствор соляной кислоты с молярной концентрацией $C_T = 0.1$ моль/л. Титрант добавлялся с помощью микробюретки на 2 мл, объем аликвоты составлял $V_a = 30$ мл. По мере добавления титранта с помощью мембранного стеклянного электрода контролировалась величина рН. Предварительно откалибровали рН-метр по серии буферных растворов. В ходе титрования раствор

перемешивали с помощью магнитной мешалки. В обоих случаях рабочие растворы кислоты готовили из фиксанала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена кривая фотометрического титрования гумата натрия с концентрацией 0.0466 г/л соляной кислотой относительно дистиллированной воды. Исходное значение оптической плотности составляет 0.742, далее она убывает в интервале объемов титранта $V_T < 0.24$ мл и затем стабилизируется на уровне 0.675. Вид кривой типичен для случая светопоглощающих исходного вещества и продукта реакции и прозрачного титранта. Следует отметить, что в области точки эквивалентности кривая титрования значительно отклоняется от идеализированной зависимости, составленной из двух прямолинейных участков. Криволинейный участок на зависимости выражен и занимает область значений $V_T = 0.15-0.25$ мл. Подобное отклонение от идеализированной кривой фотометрического титрования обычно возникает при титровании разбавленных растворов, в особенности, если константа равновесия реакции мала. Поэтому для обработки экспериментальной зависимости $A(V_T)$ использована модель с обратимой реакцией. Для оптической плотности A использовалось аддитивное выражение

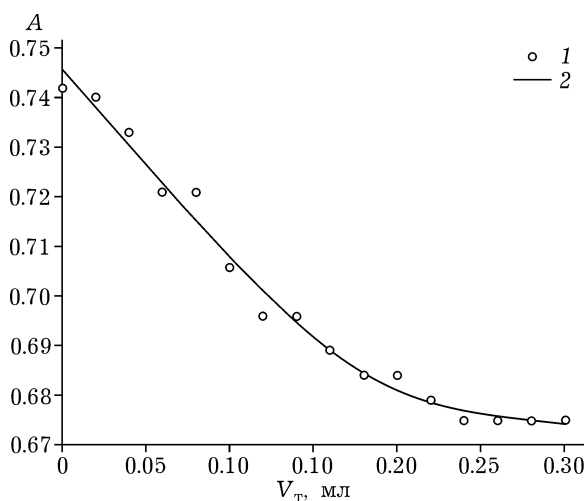
$$A/l = \epsilon_A [A^-] + \epsilon_{HA} [HA] \tag{1}$$


Рис. 1. Кривая фотометрического титрования образца гумата натрия соляной кислотой: 1 – эксперимент, 2 – расчет.

где A^- и HA – гумат-анион и неионизированная гуминовая кислота соответственно; $[A^-]$, $[HA]$ – равновесные концентрации веществ; ϵ_{A^-} и ϵ_{HA} – молярные коэффициенты экстинкции для гумат-аниона и недиссоциированной гуминовой кислоты соответственно; l – толщина кюветы. Концентрация ионов водорода при заданных константах кислотности K , исходной концентрации кислоты C_0 и объеме аликвоты V_a может быть определена при решении уравнения третьего порядка, следующего из соотношения электронейтральности:

$$[H^+] - K_w/[H^+] - KC_0/(K + [H^+]) + C_0 - C_T V_T/V_a = 0 \tag{2}$$

где K_w – константа автопротолиза воды. Значение равновесной концентрации гумат-аниона определяется третьим членом в уравнении (2), а гуминовой кислоты – уравнением баланса: $[HA] = C_0 - [A^-]$.

Решение обратной задачи: определение неизвестных параметров, в качестве которых выступали C_0 , K , ϵ_{A^-} и ϵ_{HA} при сравнении экспериментальной и расчетной кривой фотометрического титрования – проводилось следующим образом. Составлялся функционал суммы квадратов отклонений теоретической кривой титрования от экспериментальной, который минимизировался методом Нейлдера – Мида при варьировании этих параметров. Для расчета теоретической кривой титрования на каждой итерации при текущих значениях параметров численно решалось уравнение электронейтральности (2), затем определялись концентрации гумат-аниона и неионизированной гуминовой кислоты, которые подставлялись в уравнение (1) для расчета оптической плотности. Значения варьируемых параметров составили: $pC_0 = 3.91$, $pK = 5.27$, $lg \epsilon_{A^-} = 3.26$ и $lg \epsilon_{HA} = 3.30$. Рассчитанная зависимость хорошо согласуется с экспериментальной (см. рис. 1). Учитывая концентрацию гумата в аликвоте и ее объем, определено содержание кислотных групп в препарате, которое составило 2.6 ммоль/г.

Полученная кривая рН-метрического титрования приведена на рис. 2. В ходе титрования значение рН уменьшается. На зависимости $pH(V_T)$ наблюдаются два скачка титрования при значениях объема титранта 0.12 и 0.27 мл (кислотные группы первого и второго типа) с интервалами изменения рН 7–9 и рН 4–5 соответственно (см. рис. 2).

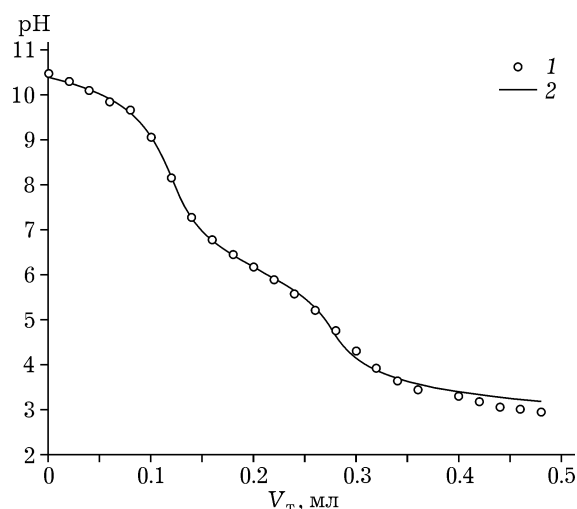


Рис. 2. Кривая рН-метрического титрования образца гомата натрия соляной кислотой: 1 – эксперимент, 2 – расчет.

Для количественной обработки результатов, полученных методом рН-метрического титрования, использовали модель с бимодальным распределением концентрации кислотных центров по константе кислотности $C(pK)$. Предполагалось, что данное распределение можно представить как сумму двух функций нормального распределения. Бимодальность распределения обычно связывается с наличием в образце групп фенольного и карбоксильного типа [6, 11, 12]. С учетом сделанных предположений концентрация ионов водорода в растворе подчиняется уравнению

$$[H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} - \int \frac{10^{-pK} C(pK)}{10^{-pK} + [H^+]} dpK + \int C(pK) dpK - C_T V_T / V_a = 0 \quad (3)$$

Для получения параметров распределения концентрации кислотных центров по показателям константы кислотности рассчитывалась теоретическая кривая рН-метрического титрования и минимизировалась сумма квадратов отклонений теоретической кривой от экспериментальной. В качестве варьируемых параметров выступали средние значения константы кислотности pK_i , полная концентрация кислотных центров первого и второго типа C_i и дисперсия распределения S_i . Результат решения обратной задачи показан на рис. 1, кривая 2. Из данных рис. 2 следует, что теоретическая и экспериментальная зависимости рН(V_T) удовлетворительно согласуются между собой. Значения полученных варьируемых параметров составили: $C_1 = 0.458$ ммоль/л, $C_2 = 0.476$ ммоль/л, $pK_1 = 10.51$, $pK_2 = 6.09$, $S_1 = 1.89$, $S_2 = 0.25$. Из результатов обработки следует, что суммарное содержание кислотных групп в образце составляет 0.20 ммоль/г.

В табл. 1 приведены наши результаты, полученные методами фото- и рН-метрического титрования, а также данные других авторов [6, 11, 12]. Видно, что для одного и

ТАБЛИЦА 1

Кислотно-основные характеристики гуминовых кислот (ГК)

рН-метрическое титрование		Спектрофотометрия поглощения		Источник получения ГК	Лит. ссылка
pK	C, ммоль/г	pK	C, ммоль/г		
6.09	1.02	5.27	2.6	Из кайчакского бурого угля	Наши данные
10.51	0.98	–	–	Из чернозема почвы северо-западной части Липецкой области	[6]
4.55	2.98	–	–	Фракция фульвокислот, выделенная хроматографией на активированном угле	[11]
6.70	2.73	–	–	Из бурого угля (Южная Моравия), образцы выделены при разных условиях щелочной экстракции (стандарт 1S104H Международного общества гуминовых веществ	[12]
9.65	1.75	–	–		
6.37	1.93	–	–		
9.77	2.36	–	–		
6.63	6.83	3.86	н/о		
9.33	4.67	4.27	н/о		
7.99	6.47	6.30	н/о		
6.19	6.81	4.51	н/о		

Примечание. н/о – не определено.

того же образца гуминового препарата из угля Кайчакского месторождения содержание кислотных групп, определенное разными методами, различается на 23 %. Константа диссоциации, полученная методом фотометрического титрования, на 13 % отличается от константы pK_2 (среднее значение для групп карбоксильного типа), определенной эталонным методом рН-метрического титрования. Следует отметить, что для гуминовых веществ константы диссоциации, определенные различными методами, могут значительно различаться. Например, в [11] константы диссоциации оценивались методом рН-метрического титрования и при обработке спектральных зависимостей оптической плотности, измеренных при трех значениях рН, по уравнению Гендерсона – Хассельбаха. Полученные значения констант различались в 1.27–2.19 раза для различных образцов гуматов [12]. Таким образом, можно считать, что параметры, оцененные в настоящей работе различными методами, удовлетворительно согласуются между собой. Метод рН-метрического титрования более точный, нежели стандартный спектральный анализ с использованием закона Бугера – Ламберта – Бера для расчета концентраций. По-видимому, это обстоятельство и обеспечивает лучшее соответствие результатов эталонной методики по сравнению с данными [12].

В то же время для описания кривой фотометрического титрования используется меньше параметров из-за ее более простого вида по сравнению с кривой рН-метрического титрования. В частности, при обработке зависимости не определяется дисперсия константы диссоциации. Кроме того, определяется одно значение константы диссоциации, связанное с карбоксильными группами, а зависимость $A(V_T)$ имеет вид кривой титрования одного окрашенного вещества. Относительно низкая информативность может быть связана с тем, что титруемые центры характеризуются различными значениями сечений поглощения света. По измеряемой только на одной длине волны оптической плотности невозможно дифференцировать различные кислотные центры, что приводит к потере информативности. Для дальнейшего развития предлагаемого подхода и повышения инфор-

мативности можно предложить использовать большой набор длин волн. Следует также отметить перспективность метода фотометрического титрования для исследования других равновесных состояний, в которых могут участвовать гуминовые вещества, например, образование комплексов с металлами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложено использовать метод фотометрического титрования для характеристики кислотно-основных свойств гуминовых веществ на примере титрования гумата натрия, полученного из бурого угля Кайчакского месторождения (Кемеровская обл.) соляной кислотой. Вид полученной кривой фотометрического титрования соответствует случаю окрашенных исходного вещества и продукта и неокрашенного титранта. В результате обработки кривой титрования определена концентрация кислотных центров и оценена константа диссоциации. Полученные параметры удовлетворительно согласуются с определенными эталонным методом рН-метрического титрования. Сделан вывод, что метод фотометрического титрования позволяет делать более точные оценки параметров гуминовых веществ, чем непосредственное использование закона Бугера – Ламберта – Бера и уравнения Гендерсона – Хассельбаха.

Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ (МК-4331.2015.2).

Авторы благодарят Т. В. Дикунову и Г. А. Шлепанову за помощь в проведении экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Русьянова Н. Д. Углехимия. М.: Наука, 2003. 316 с.
- 2 Кухаренко Т. А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли. М.: Недра, 1972. 283 с.
- 3 Христева Л. А. // Прикл. химия. 1938. № 10–11. С. 84–97.
- 4 Жеребцов С. И., Мальшенко Н. В., Лыршиков С. Ю., Исмагилов З. Р., Неверова О. А., Соколов Д. А., Быкова С. Л., Исачкова О. А., Пакуль В. Н., Лапшинов Н. А. // Вестн. Кузбас. гос. техн. ун-та. 2014. № 5 (105). С. 102–106.
- 5 Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 332 с.
- 6 Зайцева М. В., Кравченко А. Л., Стекольников Ю. А., Славинская Г. В. // Вестн. ТГТУ. 2013. Т. 19, № 1. С. 186–196.
- 7 Азанова-Вафина Ф. Г. // Агрохимия. 2006. № 12. С. 27–35.
- 8 Дерхам Х., Мотузова Г. В., Матинян Н. Н. // Агрохимия. 2011. № 8. С. 81–88.

- 9 Rodríguez F. J., Schlenger P., García-Valverde M. // *Sci. Total Environ.* 2014. Vol. 476–477. P. 718–730.
- 10 Кван Г., Ян Ж. // *Электрохимия*. 2010. Т. 46, № 1. С. 95–99.
- 11 Котов В. В., Ненахов Д. В., Гасанова Е. С., Стекольников К. Е. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2010. Т. 10, Вып. 1. С. 47–53.
- 12 Klučáková M., Kolajová R. // *Reactive & Functional Polymers*. 2014. Vol. 78. P. 1–6.
- 13 Тарасевич Ю. И., Доленко С. А., Трифонова М. Ю., Алексеенко Е. Ю. // *Коллоид. журн.* 2013. Т. 75, № 2. С. 230–236.
- 14 Булгакова О. Н., Звекон А. А., Корж М. Г., Пидгирный М. П., Никитина А. С., Колосова М. М. // *Вестн. КемГУ*. 2015. № 1–1. С. 25–28.