

ОЦЕНКА ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОСТАВА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ НЕВОДНОГО ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

The original method not water potentiometric titrations which allows to differentiate sour groups, namely, carboxylic and phenolic in humics the acids allocated from gumified hydrolytic lignin on their acid force that does not presume to itself the chemical analysis is developed. Solvent – dimethylsulfoxid and titrant – 0,8 n KOH in propan-1-ol is picked up.

При исследовании химической структуры веществ гуминовой природы очень важным показателем является содержание функциональных групп, в первую очередь карбоксильных групп и фенольных гидроксидов, так как они в значительной мере влияют на реакционную способность и биологическую активность гуминовых кислот [1].

О хороших комплексообразующих свойствах гуминовых кислот сообщают многие авторы [2–3]. Возможность протекания этих реакций в большой степени определяется способностью функциональных групп гуминовых кислот к ионизации, которая, в свою очередь, зависит от pH среды. Для изучения комплексообразования гуминовых кислот с ионами металлов первоочередной задачей было получить детальную информацию о кислотно-основных свойствах первых. Хотя имеется большое число работ, посвященных изучению кислотно-основных равновесий с участием гуминовых кислот [2–3], вопрос дифференциации функциональных групп по их силе остается до сих пор открытым.

Гуминовые кислоты характеризуются различным составом функциональных групп и, соответственно, различаются по кислотности. Кривые титрования таких препаратов не содержат четких перегибов, которые характерны для индивидуальных веществ, что, в свою очередь, затрудняет определение точки эквивалентности и окончания титрования.

Выбор среды для кислотно-основного взаимодействия гуминовых кислот крайне ограничен. Известно, что гуминовые кислоты – полиэлектролиты – плохо растворимы в воде, трудно и неодинаково растворяются в органических растворителях. Диметилсульфоксид является лучшим растворителем среди ДАР (диполярные апротонные растворители), так как смешивается с водой, спиртом, эфиром и многими другими растворителями. Он превосходно растворяет вещества, содержащие гидроксильные или другие протондонорные группы, даже в тех случаях, когда молекулярная масса растворимого вещества относительно высока, что и характерно для гуминовых кислот.

Для более четкой дифференциации кислых групп наилучшие результаты по Денешу и Крешкову дают амиды карбоновых кислот. Поэтому на-

ми в качестве растворителя были выбраны диполярные апротонные растворители – диметилсульфоксид (ДМСО) и диметилформамид (ДМФА).

На данном этапе целью являлось не установление термодинамических констант – величины рК функциональных групп, а их дифференцирующее и аналитическое определение.

Поскольку в полиэлектролите группы одинаковой химической природы находятся в разных положениях и по силе кислот могут различаться (например, карбоксильные), был применен метод дифференцированного титрования в неводных средах.

Известно, что при титровании двухосновных кислот в неводных растворителях получают два плеча на кривой титрования даже у таких кислот, для которых первые и вторые константы диссоциации в водных растворах мало отличаются друг от друга.

Кислотно-основные взаимодействия гуминовых кислот, выделенных из гумифицированного гидролизного лигнина, изучали методом неводного потенциометрического титрования с использованием ионселективных электродов. Титрантом служил раствор 0,8 н КОН в изопропиловом спирте.

Кривые титрования приведены на рис. 1–3.

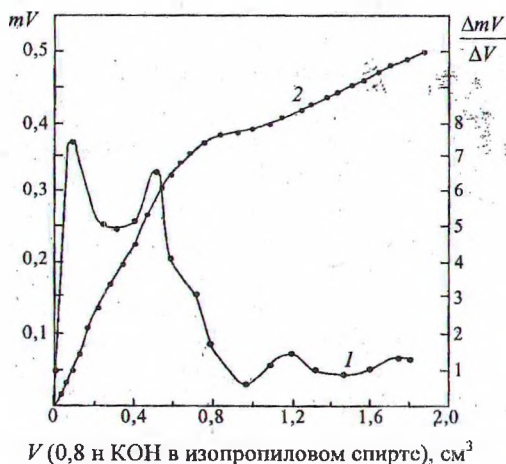


Рис. 1. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые потенциометрического титрования стандартной гуминовой кислоты (из торфа) в диметилсульфоксиде

На кривой 1 рис. 1 ясно видно пять пиков. Два первых четких и одно плечо при 0,6 свидетельствуют, что присутствуют три вида карбоксильных групп, различающихся по силе ки-

слотности. Это, возможно, мета-, пара-, орто-карбоксильные группы относительно к различным заместителям. Фенольных групп также две, различающихся по силе. При титровании в растворе ДМФА они не дифференцируются.

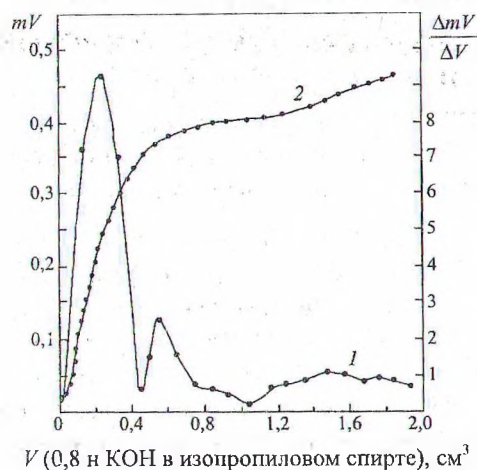


Рис. 2. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые потенциометрического титрования гуминовой кислоты (из биодеструктированного гидролизного лигнина) в диметилсульфоксиде

Исходя из рис. 1 видно, что первый пик соответствует титрованию обладающих наибольшими кислотными свойствами карбоксильных групп, второй пик – карбоксильных групп меньшей силы. Пики неразрешены, так как рК этих групп перекрываются.

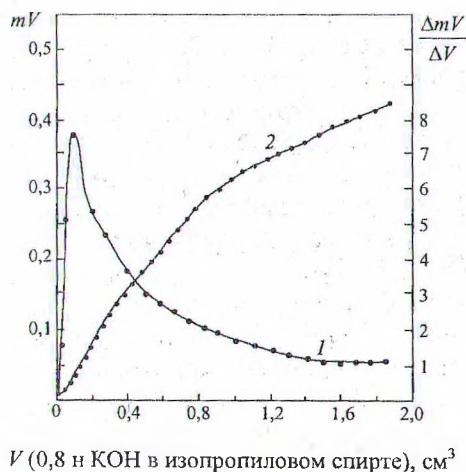


Рис. 3. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые потенциометрического титрования гуминовой кислоты (из биодеструктированного гидролизного лигнина) в диметилформамиде

Пик после 0,4 мл на рис. 2 гораздо слабее по интенсивности, чем на рис. 1, что говорит о другой природе титруемых карбоксильных групп с данной рК. Далее следует (после 1,0 мл) титрование фенольных групп (широкий спектр по силе кислотности), поэтому пик размытый и широкий, так как

константы диссоциации этих групп малы. Примерно одинаковая высота пиков указывает на близкую природу данных гидроксильных. Сравнивая кривые потенциометрического титрования представленных препаратов (рис. 1, 2), можно сказать, что препараты гуминовой кислоты, выделенной из гумифицированного гидролизного лигнина, приближаются по своим функциональным характеристикам к гуминовым кислотам почвы. ДМФА обладает меньшей дифференцирующей способностью к гуминовым кислотам, это и отражается на рис. 3.

Действительно, на пике справа намечается только слабое плечо, в то время как на рис. 1 пики четко дифференцируются. Фенольные группы здесь вообще не титруются, так как ДМФА по основности оказался близким к основности фенольных групп гуминовых кислот (отсутствует специфическое взаимодействие).

Из представленных кривых потенциометрического титрования (рис. 1–3) видно, что ДМФА не обладает таким дифференцирующим действием, как ДМСО. Поэтому в дальнейшем титрование проводили в ДМСО.

Применение метода потенциометрического титрования в неводной среде позволяет дифференцировать кислые группы, а именно карбоксильные и фенольные в гуминовых кислотах, выделенных из гумифицированного гидролизного лигнина, по их кислотной силе, что не может позволить себе химический анализ. Расчетным путем установили количество карбоксильных и фенольных групп в препарате, выделенном из гумифицированного гидролизного лигнина. Так как результаты определения кислых групп в гуминовых кислотах неводным титрованием сравнимы с данными, полученными классическим химическим анализом [4], есть основание в дальнейшем использовать первый метод для определения кислых групп в гуминовых кислотах.

Таким образом, использование потенциометрического титрования дифференцирует различные группы гуминовых кислот, способных к комплексообразованию.

Литература

1. Martyniuk H., Wiekowska J., Lipman J. The study of influence of metal ions on thermal decomposition of humic acids // J. Therm. Anal. and Calorim. – 2001. – Vol. 65. – № 3. – P. 711–721.
2. Fukushima M., Tatsumi K. Functionalities of Humic Acid for the Remedial Processes of Organic Pollutants // Anal. Sci. – 2001. – Vol. 17, Supplement. – P. i821–i823.
3. Prado A. G. S., Airoidi C. Humic acid-divalent cation interactions // Thermochimica Acta. – 2003. – Vol. 405. – № 6. – P. 287–292.
4. Кандыбович И. И. Получение гуминовых кислот из гидролизного лигнина и их характеристика // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия и технология орган. в-в. – 2004. – Вып. XII. – С. 72–77.