

УДК 543.4

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ ГУМАТА НАТРИЯ

О. Н. Булгакова, А. А. Звекон, М. Г. Корж, М. П. Пидгирный, А. С. Никитина, М. М. Колосова

PHOTOMETRIC TITRATION OF SODIUM HUMATE

O. N. Bulgakova, A. A. Zvekov, M. G. Korzh, M. P. Pidgirnii, A. S. Nikitina, M. M. Kolosova

В работе получены кривые фотометрического титрования раствора гумата натрия соляной кислотой в видимой области спектра. Показано, что изменение оптической плотности в ходе титрования связано с переходом от поглощения света раствором к его рассеиванию. Результаты обсуждаются на основе выделения коллоидной фазы гуминовых кислот.

The curves of sodium humate photometric titration with hydrochloric acid were measured in the visible spectral range. It was shown that the absorption switching to scattering makes a measured absorbance change during titration. The results are discussed concerning the formation of humic acids colloidal phase.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, спектроскопия, титрование, рассеяние света, закон Рэлея, коллоидные растворы.

Keywords: humic acids, spectroscopy, titration, light scattering, Rayleigh's law, colloidal solutions.

Введение

Исследование продуктов глубокой переработки угля с целью улучшения их технологических характеристик является одной из наиболее важных задач, стоящих перед углехимией в настоящее время. Бурые угли относятся к углям низкой стадии метаморфизма, они состоят в основном из переработанных частей высших растений, то есть из продуктов разложения лигнина, целлюлозы и растительного белка – веществ, из которых построены ткани высших растений. Бурые угли отличаются высоким содержанием кислорода, вследствие чего их удельная теплота сгорания ниже, чем у каменных углей и антрацитов, поэтому их использование в качестве топлива ограничено [7]. Наиболее значимым продуктом переработки бурых углей являются гуминовые кислоты и их соли. Гуминовые кислоты составляют основу почвенного гумуса и определяют плодородие почв. Они способны накапливать в почве важнейшие элементы питания почвенных микроорганизмов и растений, отмечается их роль в разложении природных и синтетических материалов. Кроме того, гуминовые кислоты защищают микрофлору и растения от воздействия неблагоприятных факторов среды, а также оказывают стимулирующее действие на их рост и развитие. Защитные свойства гуминовых кислот связывают с тем, что они способны образовывать устойчивые водонерастворимые комплексы с ионами тяжелых металлов и рядом других опасных загрязнителей окружающей среды [2 – 3; 6]. В силу вышесказанного гуминовые препараты находят широкое применение в сельском хозяйстве [3].

Вместе с тем детали всех возможных биохимических ролей гуминовых кислот и их производных пока не выяснены. Поэтому становится актуальным развитие методов исследования, позволяющих количественно характеризовать их физико-химические свойства. В рамках данного направления предлагалось использовать метод инверсионной вольт-амперометрии для определения констант устойчивости комплексов гуминовых кислот с ионами свинца [6]. В работах [8 – 10] для исследования свойств гуминовых кислот были

использованы методы спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой области. В [10] были исследованы спектры люминесценции и возбуждения и показано, что гуминовые кислоты из различных источников характеризуются различными полосами испускания. Метод оценки констант кислотности гуминовых кислот на основе спектральных измерений экстинкции в ультрафиолетовой области был описан в [9], однако отмечалось, что получаемые константы диссоциации значительно отличаются от оцененных методом рН-метрического титрования. В [8] были получены зависимости оптической плотности растворов гуминовых кислот от их концентрации при длине волны 277 нм и сделан вывод о невыполнении закона Бера при больших значениях рН среды.

Во всех отмеченных работах экстинкция света растворами гуминовых кислот и их производных обычно измерялась при нескольких значениях рН среды, что не позволяет получить полную картину влияния кислотности на оптические свойства. Для восполнения данного пробела в настоящей работе был использован метод фотометрического титрования, позволяющий плавно изменять кислотность среды.

Методика эксперимента

Получение гумата натрия. В качестве сырья для получения водного раствора гумата натрия использовался бурый уголь с Кайчакского месторождения (Тисульский район) марки 2БР. Навеска бурого угля измельчалась в фарфоровой ступке, после чего с помощью микросита отбиралась фракция с размерами 2 – 500 мкм. Навеска просеянного материала оставлялась для доокисления на воздухе в течение 72 часов. После полного окисления измельченного угля его помещали в коническую колбу и добавляли гидроксид натрия. Реакцию проводили при поддержании постоянной температуры 60 – 70 °С в течение 3-х часов с контролем рН среды. По окончании реакции рН среды составлял 7,0 – 7,5. Далее раствор фильтровали для отделения минерального остатка. Фильтрат, содержащий гумат натрия, имел характерную черную окраску.

Определение содержания гумата в продукте. Для оценки массовой концентрации гумата натрия в полученном растворе был использован гравиметрический метод отгонки. Для этого чистый химический стакан на 50 мл помещался в нагретый сушильный шкаф при температуре 80 °С и сушился до постоянной массы. Затем в стакан пипеткой вносилось 5 мл раствора гумата натрия. Полученный раствор упаривался в стакане до постоянной массы. Разность масс чистого стакана и стакана с сухим остатком принималась равной массе гумата в отобранной аликвоте. В результате определено, что массовая концентрация гумата натрия в продукте составляет 46,6 г/л.

Фотометрическое титрование раствора гумата натрия соляной кислотой. Полученный раствор гумата натрия был непрозрачен в видимой области спектра, поэтому его разбавляли следующим образом. Из исходного раствора гумата пипеткой отбирали 5 мл и помещали в мерную колбу на 50 мл и доводили дистиллированной водой до метки. Из полученного раствора отобрано пипеткой 5 мл, помещали еще в одну мерную колбу на 50 мл и доводили до метки дистиллированной водой. Полученный раствор был разбавлен в 100 раз по сравнению с первоначальным, массовая концентрация составляла 0.446 г/л.

Для фотометрического титрования разбавленного раствора гумата натрия использовался спектральный колориметр SPECOL 11 с приставкой для титрования. Нами использовалась микробюретка на 2 мл. В качестве титранта использовался 2 М раствор соляной кислоты. Рабочий раствор кислоты готовили из фиксанала в мерной колбе на 100 мл. Титрование проводили в кювете с длиной оптического пути 3 см, объем аликвоты, отбираемой пипеткой Мора составлял 15 мл. Оптическая плотность раствора в видимой области спектра измерялась относительно дистиллированной воды в кювете того же размера. Рабочий раствор добавлялся порциями по 0.05 мл.

Результаты и обсуждение

Полученные кривые титрования представлены на рис. 1. Измерения оптической плотности проводились при значениях длины волны 400, 450, 550 и 650 нм. Кривая титрования, полученная при значении длины волны 450 нм имеет следующие особенности. Вначале наблюдается уменьшение оптической плотности от исходного значения 0,670, с достижением минимума при объеме титранта 0,5 мл. В данной точке оптическая плотность равна 0,528. После наблюдается возрастание до максимального значения 0,635 при добавленном объеме рабочего раствора соляной кислоты 0,25 – 0,30 мл. По мере дальнейшего добавления титранта происходит уменьшение оптической плотности раствора с выходом на стационарное значение 0,591. Похожие тенденции наблюдаются и на кривой фотометрического титрования, измеренной при длине волны 400 нм с тем отличием, что локальный максимум при добавленном объеме рабочего раствора титранта менее выражен. Величина данного локального максимума продолжает уменьшаться при увеличении длины волны, что хорошо видно из сравнения кривых титрования измеренных при значениях длины волны 400 и 550 нм. При наибольшем значении длины волны

из использованных в эксперименте (650 нм) кривая титрования демонстрирует монотонное уменьшение оптической плотности по мере добавления титранта. Из рис. 1 также следует, что оптическая плотность раствора убывает при увеличении длины волны света, что согласуется со спектральными зависимостями, приводимыми в [9].

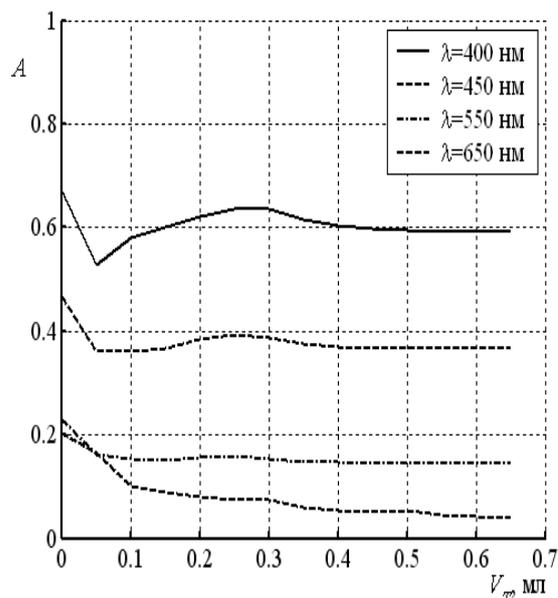


Рис. 1. Кривые фотометрического титрования раствора гумата натрия соляной кислотой. Значения длины волны, при которой проводились измерения, указаны на легенде

Рассмотрим причины наблюдаемого изменения оптической плотности по мере добавления соляной кислоты и, соответственно, повышения pH среды. Гумат натрия является солью макромолекулярного соединения с нерегулярной структурой. Гуминовые кислоты являются кислотами по Бренстеду благодаря наличию карбоксильных и фенольных групп. Причем фенольные группы проявляют кислотные свойства лишь в сильнощелочных растворах с pH > 11. Растворимость гуматов сильных оснований в воде связана с тем, что карбоксильные группы в слабощелочной среде становятся полностью депротонированными. В результате диссоциации макромолекула приобретает отрицательный заряд и возникающее электростатическое взаимодействие фрагментов, содержащих депротонированные карбоксильные группы, приводит к стабилизации развернутой структуры. Катионы натрия, компенсирующие заряд макромолекулы, находятся в ионной атмосфере. В результате в начальной точке кривой титрования наблюдаемая оптическая плотность связана в основном с поглощением света развернутыми макромолекулами гумата. При добавлении кислоты протонирование карбоксильных групп приводит к уменьшению заряда макромолекул и их сворачиванию в клубок с уходом гидрофобных фрагментов структуры внутрь клубка. Благодаря этому структура стабилизируется, и формируются свернутые макромолекулы с частично депротонированными

карбоксильными группами на поверхности. Последние образуют новую фазу, что должно приводить к появлению у раствора способности рассеивать свет. Соответственно, наблюдаемая оптическая плотность будет связана в основном с рассеянием света коллоидным раствором. При дальнейшем росте объема титранта карбоксильные группы на поверхности протонируются сильнее, и стабилизирующий заряд уменьшается. В результате начинается укрупнение светорассеивающих частиц, сопровождающееся уменьшением их концентрации.

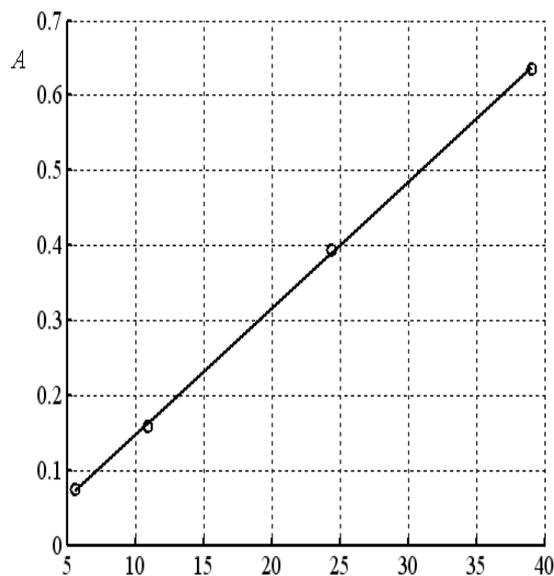


Рис. 2. Зависимость оптической плотности при $V_T = 0,25$ мл от длины волны в координатах закона Рэлея

Для проверки данного объяснения на рис. 2 представлена зависимость оптической плотности от длины волны при значении объема титранта 0,25 мл в координатах закона Рэлея $A - \lambda^{-4}$. На рис. 2 наблюдается

линейная зависимость, что доказывает связь фиксируемой оптической плотности с рассеянием света [1; 4 – 5; 11], а не его поглощением, как должно быть для коллоидного раствора. При меньших и больших значениях объема титранта зависимость оптической плотности от длины волны не спрямляется в координатах закона Рэлея. При $V_T < 0,25$ мл это объясняется присутствием в растворе большой доли несвернутых в клубок молекул, при $V_T > 0,25$ мл – выходом размера коллоидных частиц за пределы применимости закона Рэлея.

В работе [8] исследовались спектральные зависимости экстинкции растворов гуминовых кислот от концентрации при различных значениях pH среды. Было обнаружено, что в щелочной и слабокислой среде наблюдаются значительные отклонения от закона Бера, тогда как в кислой среде зависимость оптической плотности от концентрации практически не отклоняется от линейной. Авторы рассматривали данные отклонения как доказательство существования в растворе надмолекулярных структур [7]. Подобный эффект получен и в настоящей работе при плавном фотометрическом титровании раствора гумата натрия соляной кислотой.

Заключение

В работе исследовано изменение оптических свойств раствора гуминовых кислот в зависимости от кислотности среды методом фотометрического титрования. Показано, что в синей области спектра кривые титрования имеют два локальных максимума. В области второго максимума зависимость оптической плотности от длины волны подчиняется закону Рэлея. Из результатов следует, что по мере протонирования кислоты происходит сворачивание и агрегация макромолекул, в результате депротонированная форма в основном поглощает свет, а протонированная – рассеивает.

Литература

1. Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Белокуров Г. М., Звекон А. А., Каленский А. В., Никитин А. П., Лисков И. Ю. Исследование оптических свойств наночастиц алюминия в тетранитропентаэритрите с использованием фотометрического шара // Журнал технической физики. 2014. Т. 84. № 9. С. 126 – 131.
2. Дерхам Х., Мотузова Г. В., Матинян Н. Н. Взаимодействие ионов свинца и цинка с гуминовыми кислотами агростратоземов альфегумусовых // Агрохимия. 2011. № 8. С. 81 – 88.
3. Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Лырщиков С. Ю., Исмагилов З. Р., Неверова О. А., Соколов Д. А., Быкова С. Л., Исачкова О. А., Пакуль В. Н., Лапшинов Н. А. Состав и биологическая активность гуматов бурого угля как стимуляторов роста сельскохозяйственных культур // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2014. № 5(105). С. 102 – 106.
4. Звекон А. А., Каленский А. В., Никитин А. П., Адуев Б. П. Моделирование распределения интенсивности в прозрачной среде с Френелевскими границами, содержащей наночастицы алюминия // Компьютерная оптика. 2014. Т. 38. № 4. С. 749 – 756.
5. Каленский А. В., Ананьева М. В., Никитин А. П. Оптические характеристики наночастиц никеля в прозрачных матрицах // Современные научные исследования и инновации. 2014. № 11-1(43). С. 5 – 13.
6. Кван Г., Ян Ж. Константы связывания свинца с помощью гуминовых и фульвовых кислот: определение методом инверсионной квадратно-волновой вольтамперометрии // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 1. С. 95 – 99.
7. Русьянова Н. Д. Углехимия. М.: Наука. 2003. 316 с.
8. Тарасевич Ю. И., Доленко С. А., Трифонова М. Ю., Алексеенко Е. Ю. Ассоциация и коллоидно-химические свойства гуминовых кислот в водных растворах // Коллоидный журнал. 2013. Т. 75. № 2. С. 230 – 236.
9. Klučáková M., Kolajová R. Dissociation ability of humic acids: Spectroscopic determination of pKa and comparison with multi-step mechanism // Reactive & Functional Polymers. 2014. V. 78. P. 1 – 6.

10. Rodríguez F. J., Schlenger P., García-Valverde M. A comprehensive structural evaluation of humic substances using several fluorescence techniques before and after ozonation. Part I: Structural characterization of humic substances // *Science of the Total Environment*. 2014. V. 476 – 477. P. 718 – 730.

11. Zvekov A. A., Ananyeva M. V., Kalenskii A. V., Nikitin A. P. Regularities of light diffusion in the compo site material pentaery thriol tetranitrate – nickel // *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2014. Т. 5. № 5. С. 685 – 691.

Информация об авторах:

Булгакова Ольга Николаевна – кандидат педагогических наук, заведующая кафедрой аналитической химии КемГУ, chemetod@kemsu.ru.

Olga N. Bulgakova – Candidate of Pedagogics, Head of the Department of Analytical Chemistry, Kemerovo State University.

Звеков Александр Андреевич – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Института углей и химического материаловедения, zvekova@gmail.com.

Alexander A. Zvekov – Candidates of Physics and Mathematics, Research Associate at the Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS.

Корж Мария Георгиевна – студентка кафедры аналитической химии КемГУ, chemetod@kemsu.ru.

Maria G. Korzh – student at the Department of Analytical Chemistry, Kemerovo State University.

(Научный руководитель – **О. Н. Булгакова**).

Пидгирный Михаил Павлович – студент кафедры аналитической химии КемГУ, chemetod@kemsu.ru.

Mihail P. Pidgirnii – student at the Department of Analytical Chemistry, Kemerovo State University.

(Научный руководитель – **А. А. Звеков**).

Никитина Анастасия Сергеевна – преподаватель СПО кафедры естественнонаучного образования Кемеровского государственного сельскохозяйственного института, himiya@ksai.ru.

Anastasia S. Nikitina – Lecturer at the Department of Natural Science, Kemerovo State Agricultural Institute.

Колосова Марина Михайловна – кандидат химических наук, доцент, заведующая кафедрой естественнонаучного образования Кемеровского государственного сельскохозяйственного института, himiya@ksai.ru.

Marina M. Kolosova – Candidate of Chemistry, Associate Professor, Head of the Department of Natural Science, Kemerovo State Agricultural Institute.

Статья поступила в редколлегию 19.12.2014 г.