

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543:678.012:543.241.5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОКСИЛЬНОЙ КИСЛОТНОСТИ
ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Н.Н. Данченко, И.В. Перминова, А.В. Гармаш, А.В. Кудрявцев

(кафедра органической химии)

Исследовано влияние концентрации реагента и выбора рН точки эквивалентности на величины карбоксильной кислотности гумусовых кислот (ГК), определяемой Са-ацетатным методом. Показано, что в интервале 0,25 – 0,7 М результаты определения не зависят от концентрации ацетата кальция при использовании в качестве точки эквивалентности вместо фиксированного значения рН точки перегиба на экспериментальной кривой титрования. Для сравнения карбоксильная кислотность рассчитана по данным метода рК-спектроскопии. Установлено, что для 10 из 12 проанализированных препаратов ГК хорошо согласуются величины карбоксильной кислотности, определенные обоими методами. На основании полученных данных предложено трактовать определяемую в условиях ацетатного метода величину как содержание реакционноспособных карбоксильных групп в молекулах ГК, способных к ионному обмену в нейтральных водных средах.

Гумусовые кислоты (ГК), представляющие собой полидисперсные, полифункциональные макромолекулы, присутствуют во всех почвах, донных отложениях и природных водах как основной компонент растворенного и взвешенного органического вещества естественного происхождения [1–3]. Благодаря слабокислотной полиэлектролитной природе ГК активно участвуют в процессах комплексообразования с ионами различных металлов, существенно увеличивая обменную емкость почвенных и водных сред [4].

Основными центрами связывания металлов в молекулах ГК являются карбоксильные и фенольные группы, для определения которых традиционно используют методы обратного титрования: баритовый (сумма фенольных и карбоксильных групп) и Са-ацетатный (содержание карбоксильных групп) [3,5]. Однако последний часто подвергается критике по причине, во-первых, часто наблюдаемой зависимости результатов определения от условий анализа, в частности от концентрации ацетата кальция [6–8], во-вторых, неоднократно установленного занижения получаемых величин по сравнению с данными ¹³С-ЯМР-спектроскопии [9]. Тем не менее в связи с отсутствием надежных структурно специфичных (не рК-зависимых) методов определения кислотных групп ГК предлагается использовать Са-ацетатный метод для оценки содержания достаточно кислых карбоксильных групп (способных в условиях определения репротонировать искусственную кислоту) [7]. Однако, если учесть наличие в молекулах ГК устойчивых внутримолекулярных водородных связей [2], разрыв которых невозможен в достаточно мягких условиях титрования, определяемую Са-ацетатным методом карбоксильную кислотность можно считать характе-

ристической доли кислотных групп, доступных для ионообменных взаимодействий в близких к нейтральным водных средах. Следовательно, содержание карбоксильных групп, полученное Са-ацетатным методом, может служить достаточно фундаментальной характеристикой образцов ГК в случае, если оно хорошо воспроизводится, мало зависит от условий эксперимента и согласуется с данными других титриметрических методов.

Выяснению степени фундаментальности определяемого с помощью Са-ацетатного метода параметра и было посвящено настоящее исследование, состоящее из двух этапов:

- 1) поиск экспериментальных условий, обеспечивающих получение воспроизводимых результатов анализа;
- 2) сопоставление полученных данных с результатами метода рК-спектроскопии, ранее успешно примененного для определения ионогенных групп в полиэлектролитах известного состава [10].

Экспериментальная часть

Материалы и оборудование, техника эксперимента. Препараты торфяных ГК были выделены из 8 торфов различного происхождения и геоботанического состава щелочной экстракцией по методике, описанной в [11]. Почвенные ГК из образца Ставропольского огородного чернозема, горизонт А₀ – по методике ИСС [12], но без фракционирования. Препараты водных ГК выделены сорбцией на Амберлите ХАД-2 по методике [13] из вод реки Москвы в районе г. Звенигорода, болотной воды (Шатурский район Московской области) и эстуарных вод Белого моря в районе о. Мудьюг. Все образцы ГК использовали в виде растворов, полученных после

обессоливания. Концентрацию определяли гравиметрически, упаривая точную аликвоту раствора. Для элементного анализа использовали твердый препарат, полученный упариванием обессоленного раствора ГК на роторном испарителе с последующим высушиванием в эксикаторе над P_2O_5 до постоянного веса. Элементный состав выделенных препаратов ГК приведен в табл. 1.

Для определения карбоксильной кислотности Са-ацетатным методом готовили ~ 0,6 М растворы $Ca(OAc)_2$ из безводной соли квалификации "ч.д.а". В качестве титранта (здесь и для прямого титрования) использовали растворы 0,1 М NaOH, приготовленные из фиксалялов (при необходимости более разбавленные). Точную концентрацию определяли титрованием стандартным раствором HCl.

Таблица 1
Элементный состав выделенных препаратов ГК (%)

Образец	C	H	S	N	O	Зольность
Торфяные ГК						
1	39.6	5.0	—	2.0	51.0	11.1
2	48.8	5.0	1.06	2.4	43.7	1.9
3	49.4	4.9	1.02	2.3	43.4	3.0
4	50.2	4.8	—	1.1	43.9	3.3
5	50.2	4.9	—	1.9	43.0	4.1
6	49.7	4.6	1.4	2.1	42.2	1.6
7	50.1	4.8	—	2.1	43.0	1.4
8	50.7	4.7	—	2.5	42.1	2.1
Почвенные	42.1	5.6	12.8	3.8	35.5	20
Речные	47.0	4.8	—	2.2	46	11
Эстуарные	42.4	5.3	4.3	1.6	47	30
Болотной воды	48.4	4.1	—	—	47.5	42

Таблица 2
Значения pH точки перегиба на кривых титрования в Са-ацетатном методе для различных образцов ГК

Образец ГК	pH	Образец ГК	pH
торфяные	—	7	8.51
1	8.03	8	8.22
2	8.15	почвенные	8.8
3	8.54	водные	—
4	8.44	речные	8.26
5	8.0	эстуарные	8.75
6	8.35	болотной воды	8.48

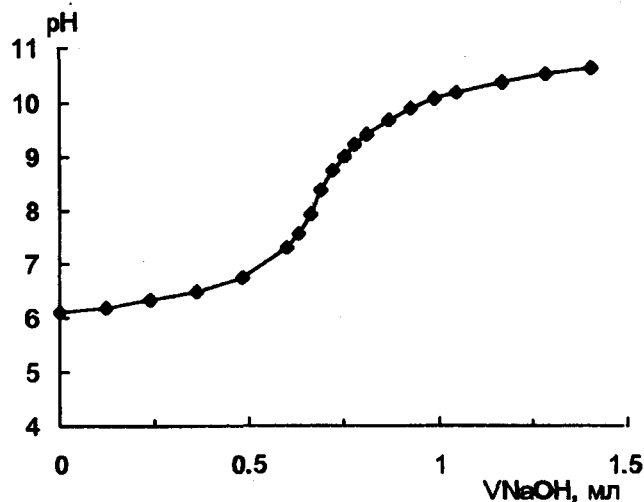


Рис. 1. Типичная кривая потенциометрического титрования выделившейся уксусной кислоты при определении карбоксильной кислотности ГК Са-ацетатным методом

Прямое потенциометрическое титрование проводили в бессолеватых растворах ГК, так как ранее было показано [14], что в растворах с поддерживающим электролитом наблюдается низкая воспроизводимость. Потенциометрическое титрование проводили с помощью pH-метра "pH-340" со стандартными стеклянным и насыщенным хлорсеребряным электродами. Для получения рК-спектров использовали оригинальную компьютерную программу, которая рассчитывает суммарную концентрацию ионогенных групп и значения q_i , представляющие собой доли ионогенных групп с константами K_i , линейным методом наименьших квадратов с ограничениями на неотрицательность решения. Содержание карбоксильных групп из рК-спектра определяли, суммируя доли групп с рК меньше 8. Подробная информация, касающаяся аппаратуры, техники эксперимента и программного обеспечения метода рК-спектроскопии, содержится в работе [14].

Методика определения карбоксильной кислотности Са-ацетатным методом. Аликвоту раствора ГК (10 мл), помещали в сосуд емкостью ~ 22 мл, добавляли 10 мл рабочего раствора ацетата кальция, так что конечная концентрация реагента в смеси составляла ~ 0,3 М, герметично закрывали, встряхивали и оставляли для полноты осаждения гуматов кальция на 24 ч при комнатной температуре. Отбирали 10 мл прозрачного раствора над осадком и титровали потенциометрически 0,05 М NaOH. Параллельно проводили контрольное определение для аликвоты бескарбонатной воды, в которую было внесено то же количество $Ca(OAc)_2$.

Точку эквивалентности кривой титрования высвобождающейся уксусной кислоты находили либо графически (метод Грана [15]), либо из дифференциальной кривой. Каждое определение выполнялось три раза.

Результаты и их обсуждение

Исследование влияния экспериментальных условий на воспроизводимость результатов определения карбоксильной кислотности ГК Са-ацетатным методом. В силу значимости для результатов определения, на первом этапе исследования была осуществлена проверка правомерности использования в качестве конечной точки титрования фиксированных значений pH 9,8 (как того требует наиболее часто используемый вариант методики, предложенный в [5]) или 8,9 (расчетное значение для 0,2М Са(ОАс)₂, как предлагают авторы работ [6,7]). Для этой цели были получены кривые потенциометрического титрования выделенной уксусной кислоты после осаждения гуматов кальция для растворов ГК различного происхождения с последующим графическим определением точки перегиба. Типичная кривая и значения pH точки перегиба для различных препаратов приведены на рис. 1 и в табл.2. Как видно из приведенных данных, точка перегиба на экспериментальных кривых титрования для всех образцов лежит в интервале pH 8,03 – 8,75. Следовательно, расчет с использованием конечной точки титрования pH 9,8 или 8,9 может привести к завышению результатов определения. Для исследованных образцов оно может составлять до 30%. Поэтому в дальнейшем в качестве точки эквивалентности использовали значение, соответствующее перегибу на экспериментальной кривой титрования, найденное с помощью указанных методов.

В методике [5] после осаждения гуматов кальция рекомендуется их отфильтровать. Авторы работ [5,9,14] предлагают использовать ультрафильтрацию, так как при титровании до pH 8,9 и тем более 9,8 могут оттитровываться непрореагировавшие с ацетатом кальция более слабые кислотные группы фракции ГК, остающейся в растворе.

Таблица 3
Величины карбоксильной кислотности исследованных образцов ГК

Образец	карбоксильная кислотность, мэкв/г*	
	Са-ацетатный метод	pK-спектр
Торфяные ГК		
1	4.7±0,3	6.6±0,3
2	2.7±0,2	2.4±0,1
3	3.1±0,1	2.7±0,2
4	2.9±0,1	2.6±0,3
5	3.1±0,2	7.0±0,5
6	4.0±0,2	4.0±0,2
7	4.0±0,4	4.1±0,2
8	3.9±0,3	3.9±0,2
Почвенные	3.9±0,3	3.9±0,2
Водные	—	—
Речные	7.1±0,6	6.8±0,8
Эстуарные	7.9±0,5	7.7±0,7
Болотной воды	6.7±0,6	5.1±0,2

* n=3; P=0,95

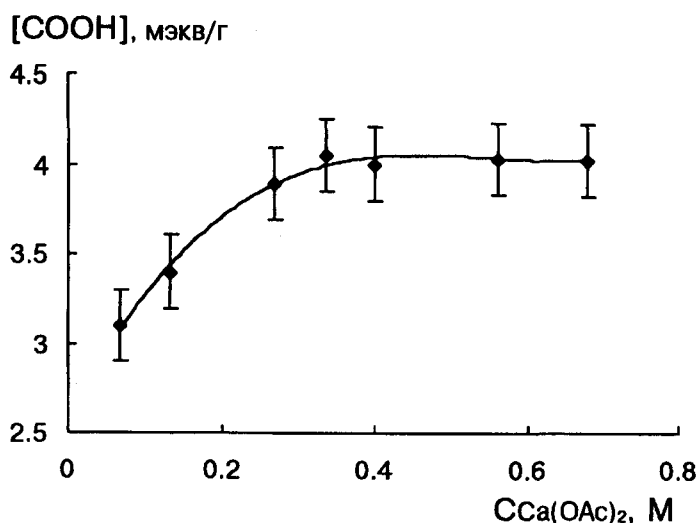


Рис. 2. Зависимость определяемой величины карбоксильной кислотности от концентрации реагента – ацетата кальция

Однако можно вполне обоснованно считать, что далеко не все карбоксильные группы во фракциях ГК, остающихся в растворе, настолько слабые, что не вступают в реакцию с ацетатом кальция и титруются с уксусной кислотой. Согласно литературным данным, наиболее растворимая фракция ГК (фульвокислоты) обогащена сильнокислотными карбоксильными группами [2, 3]. В модельном эксперименте с 2,4-дигидроксибензойной кислотой, образующей растворимые соли с Са, нами получено Са-ацетатным методом значение карбоксильной кислотности, равное 6,4±0,1 мэкв/г, что хорошо согласуется с расчетным (6,5 мэкв/г). В качестве точки эквивалентности в данном случае использовали первый перегиб на кривой титрования (pH 7,6). При титровании до pH 9,8 в [5] для этой кислоты получено почти вдвое завышенное значение. В связи с вышеизложенным при проведении дальнейших определений стадия фильтрования была исключена, что позволило снизить разброс данных.

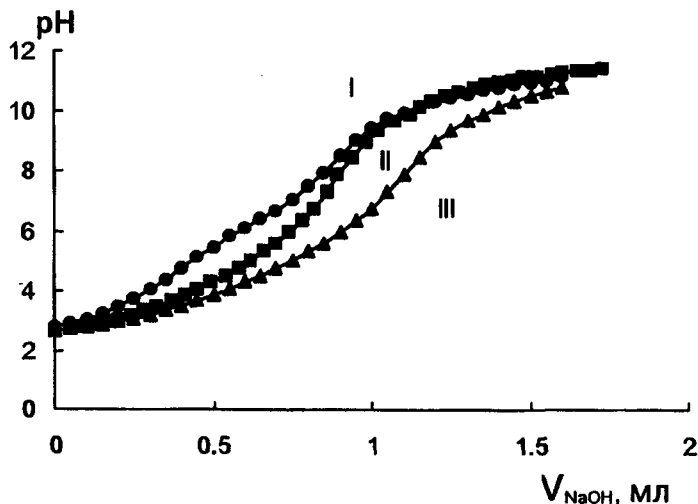


Рис. 3. Типичные кривые прямого потенциометрического титрования ГК: I – торфяные, II – эстуарные, III – почвенные

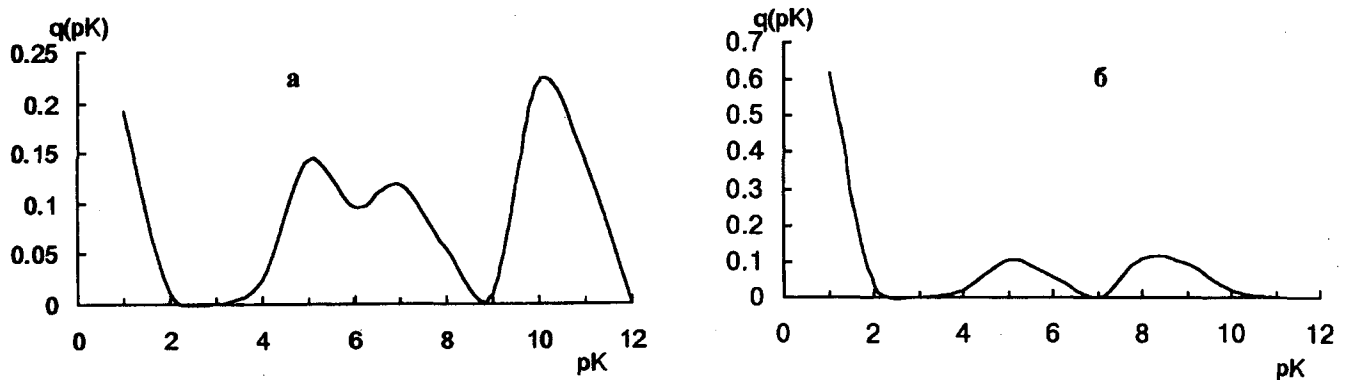


Рис. 4. Типичные рК-спектры гумусовых кислот: а – торфяные ГК; б – речные ГК

Вторым этапом нашего исследования было изучение зависимости результатов определения от концентрации реагента в титруемой смеси – основного артефакта Са-ацетатного метода [6–8]. Для этой цели было проведено определение карбоксильной кислотности трех выделенных образцов при различных концентрациях ацетата кальция. На рис. 2 приведена полученная зависимость для образца 7. Как видно из рисунка, данная зависимость в изученном интервале концентраций имеет вид кривой насыщения и в достаточно широком интервале концентраций ацетата кальция выше 0,3 М определяемое значение карбоксильной кислотности постоянно. Аналогичные кривые были получены для образцов 2 и 8, причем для них кривая также выходит на плато при концентрации реагента около 0,3 М. На основании полученных данных был сделан вывод о принципиальной возможности получения воспроизводимых данных при использовании Са-ацетатного метода. Для анализа остальных образцов ГК создавали 0,3 М концентрацию реагента в титруемой смеси. Более высокие концентрации не использовали, поскольку с ростом избытка ацетат-ионов перегиб на кривой титрования становится еще менее отчетливым, а воспроизводимость результатов неудовлетворительной. Результаты определения карбоксильной кислотности для всех выделенных образцов ГК, осуществленного в указанных условиях, приведены в табл. 3.

Сравнение результатов определения карбоксильной кислотности ГК Са-ацетатным методом и прямым потенциометрическим титрованием. Для выяснения сопоставимости данных Са-ацетатного метода с результатами других титриметрических методов в применении к определению карбоксильной кислотности ГК, все исследованные препараты были проанализированы прямым потенциометрическим титрованием с последующим преобразованием кривых титрования в рК-спектр. Типичные кривые прямого потенциометрического титрования ГК приведены на рис. 3. Как видно из рисунка, на кривой титрования торфяных ГК наблюдается два слабо выраженных перегиба, соответствующих, вероятно, последовательной нейтрализации карбоксильных и фенольных групп. В то

же время на кривых титрования почвенных и эстуарных ГК различим лишь один перегиб.

В результате математической обработки экспериментальных титриметрических данных получены кривые распределения кислотных групп исследуемых образцов ГК по величинам рК – рК-спектры. Типичные рК-спектры ГК различного происхождения показаны на рис. 4. Количественные характеристики рК-спектров всех исследованных образцов ГК обобщены в табл. 4. Согласно полученным данным, рК-спектры торфяных ГК характеризуются наличием 3–4 максимумов в следующих интервалах значений рК: 1–2; 3–5 (4–6); 6–8 и 8–10 (9–11), тогда как для всех образцов водных ГК наблюдается три максимума в интервалах рК: 1–1,5; 5–7; 8,5–10. Данный факт свидетельствует о большем вкладе сильнокислотных групп в общее содержание кислотных групп в молекулах водных ГК, что соответствует литературным данным [16].

Следует отметить, что практически для всех образцов в рК-спектре хорошо разрешены пики, которые можно отнести к карбоксильным и фенольным группам. Неполное разрешение наблюдается лишь внутри области значений рК, характерных для карбоксильных групп. Величины карбоксильной кислотности, рассчитанные из рК-спектров, приведены в табл. 3. Анализ приведенных в табл. 3 данных показывает, что для большинства образцов ГК наблюдается хорошее совпадение значений карбоксильной кислотности, полученных Са-ацетатным методом и рассчитанных из рК-спектров. Расхождения лежат в пределах 0,1–0,3 мэкв/г. Исключение составляют образцы 1 и 6, что, вероятно, связано с плохим разрешением пиков в рК-спектре. Полученная хорошая сопоставимость двух методов позволяет предположить, что существенное завышение содержания карбоксильных групп при использовании Са-ацетатного метода по сравнению с прямым потенциометрическим (а также термометрическим) титрованием, как указывается, например в работе [9], вероятно, связано не столько с комплексообразованием Са и титрованием неосаждаемой фракции, сколько с неправильным выбором точки эквивалентности.

Таблица 4

Характеристики рК-спектров ГК

Образец	Параметр	Номер пика в спектре			
		1	2	3	4
Торфяные ГК 1	рК	–	3.80	5.90	8.30
	q*	–	0.48	0.28	0.26
2	рК	1.00	4.10	6.40	9.20
	q	0.14	0.21	0.38	0.27
3	рК	1.00	5.10	6.80	9.60
	q	0.16	0.23	0.20	0.41
4	рК	1.00	–	6.00	9.50
	q	0.28	–	0.37	0.35
5	рК	–	4.00	6.40	9.00
	q	–	0.28	0.43	0.29
6	рК	1.00	4.7	8.30	9.90
	q	0.06	0.72	0.11	0.11
7	рК	1.00	5.2	7.20	10.30
	q	0.20	0.21	0.24	0.36
8	рК	1.00	4.00	6.00	9.10
	q	0.19	0.40	0.23	0.18
Почвенные ГК	рК	1.00	4.60	7.00	9.90
	q	0.21	0.29	0.14	0.36
Речные ГК	рК	1.10	5.20	8.60	–
	q	0.06	0.18	0.22	–
Эстуарные ГК	рК	1.00	5.40	8.30	–
	q	0.47	0.33	0.20	–
ГК болотной воды	рК	1.00	–	7.00	9.90
	q	0.39	–	0.05	0.56

*q – мольная доля групп с данным рК

Таким образом, проведенное исследование позволяет сделать вывод о том, что карбоксильная кислотность, определяемая Са-ацетатным методом, не являясь мерой валового содержания СООН-групп в молекулах ГК, тем не менее может служить объективной количественной характеристикой их наиболее активной части, способной к ионному обмену в водной среде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aiken G.R., McKnight D.M., Wershaw R.L., MacCarthy P. Humic substances in soil, sediment and water. N.Y., 1985.
2. Schnitzer M., Khan S.U. Humic substances in the environment. N.Y., 1972. P.37.
3. Stevenson F.J. Humus chemistry. Genesis, composition, reactions. N.Y., 1982. P.221.
4. Paxeus N., Wedborg M. //Anal. Chim. Acta. 1985. 169. P.87.
5. Schnitzer M., Gupta U.C. //Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1965. 29. P. 274.
6. Perdue E.M. /Humic substances in soil, sediment and water. N.Y., 1985. P.493.
7. Perdue E.M., Reuter J.H., Ghosal M. //Geochim. Cosmochim. Acta. 1980. 44. P.1841.
8. Bonn B.A., Fish W. //Environ. Sci. Technol. 1991. 25. P.232.
9. Schnitzer M., Preston C.M. // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1986. 50. P.326.
10. Гармаш А.В., Воробьева О.Н., Кудрявцев А.В., Данченко Н.Н. //ЖАХ. 1998 (в печати).
11. Перминова И.В., Данченко Н.Н., Капанова Т.Г., Петросян В.С. //Ж. Экол. химии. 1995. 4. С. 245.
12. Kuwatsuka Sh., Watanabe A., Itoh K., Arai Sh. //Soil Sci. Plant Nutr. 1992. 38. P.23.
13. Malcolm R.L., Aiken G.R., Bowles E.C., Malcolm J.D. / Humic Substance in the Suwannee River, Georgia: Interactions, Properties, and Proposed Structure. US Geol. Surv. Water-Supply Pap. 1994. P.13.
14. Гармаш А.В., Устимова И.В., Кудрявцев А.В., Воробьева О.Н., Поленова Т.В. //ЖАХ. 1998 (в печати).
15. Gran G. // Analyst. 1952. 77. P.661/16. Schnitzer M., Gupta U.C. // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1964. 28. P. 374.