

НЕКОТОРЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОРФЯНЫХ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ГУМАНОВЩИЗНА»

The preparation of peat humic acids with a low content of ash elements has been obtained and studied. The presence in the ash of nonextracting iron in the amount of about 14 % out of ash weight has been established. Methods of computer processing of titration curves and sorption isotherms of calcium and barium from aqueous solutions of their acetates have been shown. The data of infrared spectrophotometry and the results of the determination of the functional groups of humic acids by various methods are presented.

Практическое применение гумусовых кислот (ГК) имеет широкие перспективы [1–11]. Благодаря наличию комплексообразующих групп они могут использоваться для извлечения металлов из растворов и регулирования их подвижности в почвенно-растительном покрове [1–5], а их высокая биологическая активность способствует лечению некоторых заболеваний [6–10] и повышению иммунитета и продуктивности растений и животных [11]. Важно отметить, что источники получения ГК доступны и практически неисчерпаемы (торф, сапропель, каменный уголь), а выделение и очистка не требуют сложного оборудования и дорогостоящих реактивов. Как известно, ГК образуются в процессе гумификации органического материала и представляют собой многочисленный класс высокомолекулярных соединений [12]. В их составе обнаружено около 15 различных видов функциональных групп: $-\text{NH}_2$; $-\text{CO}-\text{NH}_2$; $-\text{CH}=\text{O}$; $-\text{COOH}$; $-\text{OCH}_3$; спиртовые, фенольные и гидроксикетонные $-\text{OH}$ и др. [13]. Наибольшее значение имеют карбоксильные группы, фенольные гидроксилы и аминогруппы. Очевидно, важнейшие свойства ГК определяются их функциональными группами, однако существует проблема их раздельного количественного анализа. Несмотря на наличие множества химических и потенциометрических методик определения кислотных функциональных групп, вопрос о разграничении количеств карбоксильных групп и фенольных гидроксидов до сих пор остается открытым. Одни исследователи придерживаются мнения, что в условиях распространенного кальций-ацетатного метода определения карбоксильных групп в реакцию могут вовлекаться и некоторые замещенные фенолы, поэтому для получения воспроизводимых результатов необходимо строго контролировать условия проведения эксперимента [13, с. 263]. К такому же выводу пришел и автор настоящей статьи в результате определения кислотных групп различных природных материалов барий-ацетатным методом [14]. Другие же исследователи полагают, что существуют два типа карбоксильных групп ГК: реакционноспособные и нереакционноспособные. Первые могут вступать в реакцию с ацетатом кальция в нейтральной среде, а другие, наоборот, прочно связаны внутримолекулярными водородными связями и в реакцию обмена не вступают. Фенолы же как более слабые электролиты в реакции не участвуют [15]. В качестве независимого метода определения содержания карбоксильных групп в [15] предлагается использовать рК-спектроскопию, которая, однако, имеет существенные недостатки, подробно обсуждаемые в работе [16]. Необходимо также отметить, что в работах по исследованию кислотно-основных свойств ГК, как правило, не уделяется должного внимания зольным элементам и формам их нахождения (внешние или внутренние сферы металлокомплексов, примеси минералов и т. д.). Особенно это касается железа (+3) как наиболее активного комплексообразователя. Действительно, получение низкозольного препарата ГК – сложная задача. Зольность же препаратов ГК может, например, варьировать в очень широких пределах: от 1,4 до 42 % [15]. Понятно, что определяемое количество кислых функциональных групп зависит от степени очистки ГК от металлов-комплексообразователей, т. е. является характеристикой данного конкретного препарата. Цель настоящей работы заключалась в получении и исследовании свойств низкозольного препарата торфяных ГК (зольность около 0,3 %) методами кислотно-основного титрования, ионообменной сорбции и ИК-спектrophотометрии в сопоставлении со свойствами альгиновых кислот (АК) как моnofункциональных и хорошо изученных полимеров. АК были выделены ранее из бурых морских водорослей [17]. Основное внимание уделяется правильности определения карбоксильных групп ГК методом заместительного титрования с использованием ацетатных солей кальция и бария, а также способам компьютерной обработки различных графических данных.

Экспериментальная часть

Отбор пробы торфа проводили непосредственно на залежи во время экспедиции весной 2003 г. Торфоместорождение «Гумановщизна», расположенное на территории Минской области в 18 км к северо-западу от г. Столбцы вблизи населенных пунктов Дружная, Подгорная, Старина, относится к

низинному типу. Согласно кадастровому справочнику [18] торф характеризуется средней степенью разложения (32 %) и высокой зольностью (12,2 %). Отдельные пробы торфа массой $0,5 \pm 1$ кг на глубине до 0,5 м отбирали в 20 точках месторождения на площади приблизительно 5 тыс. м². Объединенная проба составляла 15 кг сырого торфа. После доставки в лабораторию торф просушивали и измельчали до частиц, проходящих через сито с ребром ячеек 2 мм. **Для выделения ГК** взвешивали 1 кг измельченного воздушно-сухого торфа. Из него после обработки 0,1 н HCl с выходом 77 % получили торф в форме Н-катионита или Н-торфа. ГК выделяли из Н-торфа щелочной обработкой [19]. Для удаления минеральных взвесей щелочную вытяжку отстаивали в течение нескольких суток, а затем слитый с осадка раствор пропускали через фильтр Шотта. ГК из профильтрованного щелочного раствора осаждали кислотой при pH 1, затем осадок снова растворяли в щелочи и осаждение кислотой повторяли. Полученную после переосаждения пастообразную массу ГК обрабатывали 0,1 н HCl до отрицательной реакции фильтрата на катионы Fe³⁺ (5-сульфосалициловая кислота, pH 10, НПО 0,05 мг/л), промывали дистиллированной водой, высушивали и тонко измельчали в ступке до аморфного темно-коричневого порошка. **Влажность** и **зольность ГК** определяли по количеству остатка после прокаливании при 105 и 650 °С соответственно. Влажность относили к исходному воздушно-сухому состоянию, зольность и другие характеристики – к абсолютно сухому. **Содержание железа в зольном остатке ГК** находили фотометрически по реакции с 5-сульфосалициловой кислотой [20]. Наличие неэкстрагируемого кислотой железа в препарате ГК может быть связано с образованием прочных внутрикомплексных соединений, например, гетерополикислот типа $3\text{H}^+ [\text{R}(\text{COO})_4\text{Fe}(\text{OH})_2]^{3-}$, где R – остаток ГК. **Функциональные кислотные группы ГК** определяли титриметрическими методами, разработанными для исследования ионитов [21]. Титрантом служил раствор $1,057 \pm 0,007$ М КОН в 1 М KCl. В необходимых случаях готовили менее концентрированные растворы точным разбавлением исходного раствора КОН раствором 1 М KCl. Все растворы готовили на свежeproкипяченной дистиллированной, т. е. бескарбонатной, воде.

При **потенциометрическом титровании методом многих навесок** измеряли pH отдельно приготовленных смесей ГК с титрантом и фоновым электролитом через различные промежутки времени от начала контакта фаз. Количество смесей соответствовало количеству точек на кривой титрования. Для этого в 80 пробирок вместимостью 10 мл вносили по 0,1 г ГК. Погрешность взвешивания не превышала $\pm 0,0005$ г. Пробирки делили на 4 серии – по 20 штук в каждой. Каждая серия была предназначена для построения кривой титрования с определенной продолжительностью опыта. В пробирки каждой серии пипетками приливали возрастающие от 0 до 9,5 мл порции титранта с шагом 0,5 мл и затем 1 М KCl до общего объема раствора 10 мл. Содержимое всех пробирок периодически перемешивали и посерийно измеряли pH через 1,5, 14, 42, 72 ч. Температура 23 ± 25 °С. Точку эквивалентности находили путем аппроксимации пиков на дифференциальных кривых титрования функцией Лоренца (программный пакет Microsoft Origin 7.0). Инструментальная ошибка определения, связанная с нахождением точки эквивалентности, колебалась в пределах $0,6 \pm 2,2$ %. **Заместительное титрование с ацетатом кальция** проводили с целью установления времени, необходимого для достижения равновесия. Для этого готовили серию одинаковых проб, исследовавшихся с интервалом примерно в 1 сут. В пробирки вносили по 0,1 г ГК, 50 мл 0,5 М $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, тщательно перемешивали и оставляли на 24 ч. Этого времени было достаточно для полного осаждения гуматов кальция. По истечении указанного времени из одной пробирки осторожно отбирали прозрачный раствор, не допуская взбалтывания осадка. Из данного раствора в 3 отдельные колбы для титрования отбирали аликвоты по 10 мл. Каждую аликвоту разбавляли бескарбонатной дистиллированной водой и оттитровывали щелочью в присутствии фенолфталеина. Содержимое оставшихся пробирок перемешивали и оставляли до следующего определения. Ошибка определения $0,9 \pm 3,7$ % ($n = 3$, $P = 0,95$). **Для построения изотерм сорбции** в отдельных пробирках смешивали по 0,1 г ГК или АК и 50 мл раствора ацетата кальция (бария) переменной концентрации в диапазоне $0,0012 \pm 1,2$ М. Пробирки плотно закрывали и оставляли на 5 сут при периодическом перемешивании. Затем из каждой пробирки осторожно отбирали аликвотную часть надосадочного раствора и титровали щелочью в присутствии фенолфталеина. **Титрование избытка щелочи в присутствии BaCl₂ (модификация баритового метода)** проводили следующим образом. В 3 пробирки вносили по 0,1 г ГК, 9 мл 1 М BaCl₂, 1 мл 1,057 М КОН, тщательно перемешивали и оставляли для осаждения бариевой соли на 2 сут (pH 12 ± 13). Затем из каждой пробирки отбирали по 3 аликвоты, разбавляли бескарбонатной дистиллированной водой и оттитровывали кислотой в присутствии фенолфталеина. Температура 24 ± 27 °С. Ошибка определения 3,0 %

($n = 3$, $P = 0,95$). **ИК-спектры** ГК регистрировали в таблетках с KBr на ИК-Фурье-спектрометре Nexus компании Nicolet (США). Для отнесения полос в ИК-спектре использовали классическую таблицу частот Колтупа [22].

Результаты и их обсуждение

Интерпретация данных ИК-спектрофотометрии. Индивидуальной характеристикой отдельного препарата ГК может служить его ИК-спектр, позволяющий установить наличие определенных структурных фрагментов. Расположение полос в ИК-спектре и их отнесение к конкретным колебательным структурам представлены в табл. 1. Так, в ИК-спектре обнаружена полоса валентных колебаний ароматических C–H-связей (3075 см^{-1}), а также полосы их маятниковых и веерных деформационных колебаний для различных замещенных бензола ($530, 768, 833, 1032, 1078, 1166\text{ см}^{-1}$). Кроме того, о наличии бензольных колец свидетельствуют полосы валентных колебаний сопряженных C=C-связей ($1511, 1613\text{ см}^{-1}$). Ряд полос можно отнести к колебаниям связей C–H в алкильных радикалах: валентным симметричным (2846 см^{-1}) и антисимметричным (2925 см^{-1}), а также деформационным симметричным (1329 см^{-1}) и антисимметричным (1454 см^{-1}). По деформационным колебаниям O–H-связи вторичных спиртов (1375 см^{-1}) и валентным колебаниям спиртовой C–O-связи (1124 см^{-1}) можно судить о наличии углеводных остатков, а по валентным колебаниям связи C–N (1266 см^{-1}) – аминокислотных. Присутствие карбоксильной группы подтверждается валентными колебаниями связей O–H и C=O (3373 и 1716 см^{-1} соответственно), а фенольного гидроксила – валентными колебаниями фенольной C–O-связи (1220 см^{-1}). Полосу при 2600 см^{-1} можно отнести к валентным колебаниям связи S–H в некоторых структурах, вероятно образовавшихся при гумификации белков. К сожалению, обнаружение аминогруппы затруднено из-за наложения полос. Таким образом, анализ ИК-спектра позволяет выделить в составе ГК разнообразные ароматические структуры, алифатические углеводородные радикалы ($n \geq 4$), фрагменты углеводов и аминокислот, карбоксильные группы и фенольные гидроксильные. Очевидно, химическое строение ГК связано с типом взятого для их выделения торфа, а следовательно, и с видовым составом растений-торфообразователей. Отобранный на залежи торф contained заметное количество полуразложившихся остатков древесных пород, а следовательно, и лигнина. В структуре древесного лигнина наиболее часто встречаются фрагменты гваяцил- и сирингилпропанола, соединенные друг с другом различными эфирными и углерод-углеродными связями [23, с. 1031]:

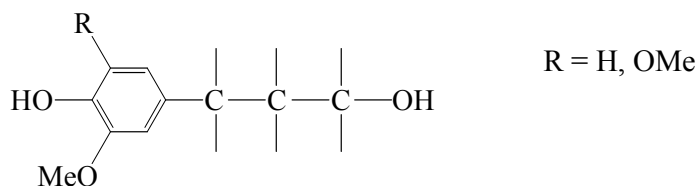


Таблица 1

Расположение полос в ИК-спектре ГК и их отнесение

$\tilde{\nu}$, см^{-1} (T , %)	Отнесение	$\tilde{\nu}$, см^{-1} (T , %)	Отнесение	$\tilde{\nu}$, см^{-1} (T , %)	Отнесение
3373 (29,0)	ν (O–H) _{связ}	1511 (30,0)	ν (C=C) _{аром}	1124 (25,5)	ν (C–O)
3075 (33,0)	ν (C–H) _{аром}	1454 (29,0)	$\delta_{\text{ас}}$ (C–H)	1078 (28,0)	δ (C–H) _{маятн}
2925 (30,0)	$\nu_{\text{ас}}$ (CH ₂)	1375 (28,0)	δ (O–H)	1032 (27,5)	δ (C–H) _{маятн}
2846 (34,5)	$\nu_{\text{с}}$ (CH ₂)	1329 (27,5)	$\delta_{\text{с}}$ (C–H)	833 (42,0)	δ (C–H) _{веер}
2600 (45,0)	ν (S–H)	1266 (23,0)	ν (C–N)	768 (43,0)	δ (C–H) _{веер}
1716 (21,5)	$\nu_{\text{ас}}$ (C=O)	1220 (21,5)	ν (C–O)	610 (42,5)	δ (C–H) _{маятн}
1613 (21,0)	ν (C=C) _{аром}	1166 (24,0)	δ (C–H) _{маятн}	530 (43,5)	δ (C–H) _{веер}

Примечание. $\tilde{\nu}$ – волновое число, T – светопропускание.

Анализ кривых потенциометрического титрования (КПТ). В условиях настоящего эксперимента при построении КПТ методом многих навесок состояние равновесия устанавливается в течение 14 ч (рис. 1). Как видно, перегибы на интегральных КПТ слабо выражены и точное определение конечной точки титрования по ним невозможно. Однако в результате дифференцирования КПТ становятся асимметричными. Конечная точка титрования находится методом компьютерной обработки верхних симметричных участков КПТ функцией Лоренца. При этом результаты определения содержания кислотных групп (обработка кривых 6–8) совпадают с данными кальций-ацетатного метода при использовании 0,5 М Ca(CH₃COO)₂ и массово-объемного соотношения ГК и раствора 1:500 (табл. 2, 3). Титруемыми группами являются преимущественно карбоксильные, так как конечная точка титрования находится при pH $7,97 \pm 0,14$.

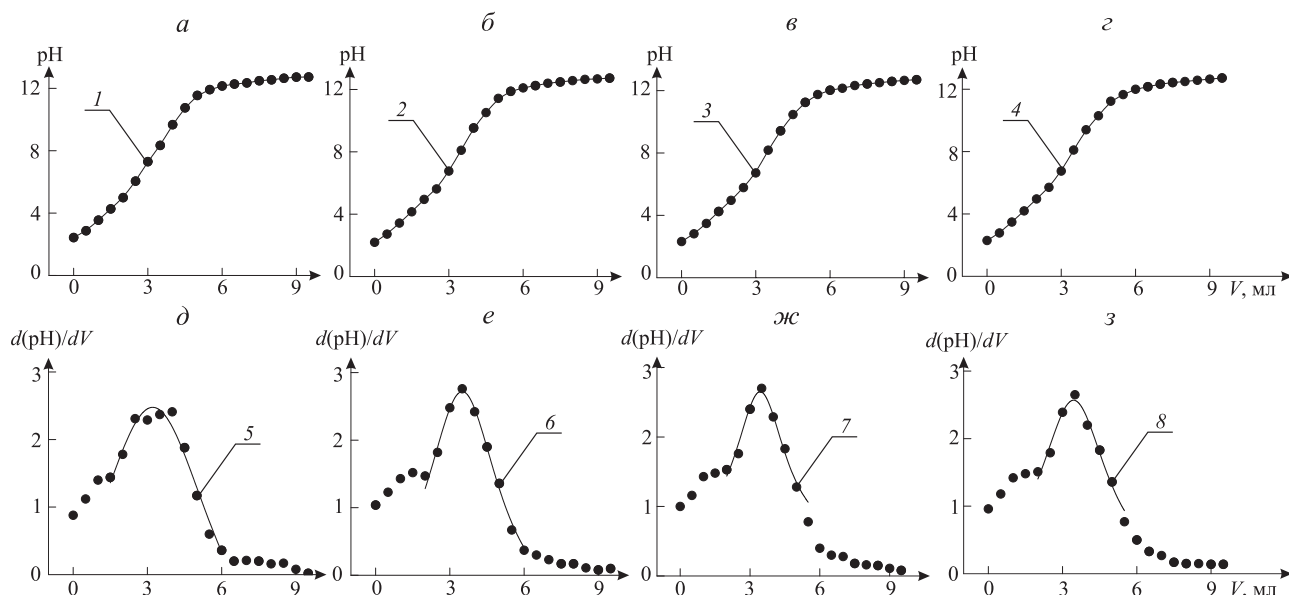


Рис. 1. Интегральные (а–д) и дифференциальные (е–з) КПТ ГК, построенные методом многих навесок с различной продолжительностью взаимодействия ГК и щелочи: 1, 5 – 1,5 ч; 2, 6 – 14 ч; 3, 7 – 42 ч; 4, 8 – 72 ч

Таким образом, по данным потенциометрического титрования, карбоксильная кислотность составляет $4,18 \pm 0,02$ ммоль экв/г, а по данным кальций-ацетатного метода, – $4,12 \pm 0,05$ ммоль экв/г. В дальнейшем будет показано, что результаты анализа кальций- и барий-ацетатным методами несколько зависят от исходной концентрации раствора при неизменном массово-объемном соотношении фаз. Линеаризация КПТ в координатах модифицированного уравнения Гендерсона – Хассельбаха $pH = pK_a + n \lg[x / (1 - x)]$, где x – степень нейтрализации, дает значение константы (свободный член данного уравнения pK_a), которую в первом приближении принято считать показателем некоторой усредненной константы кислотной диссоциации (рис. 2). Значение данного показателя составляет

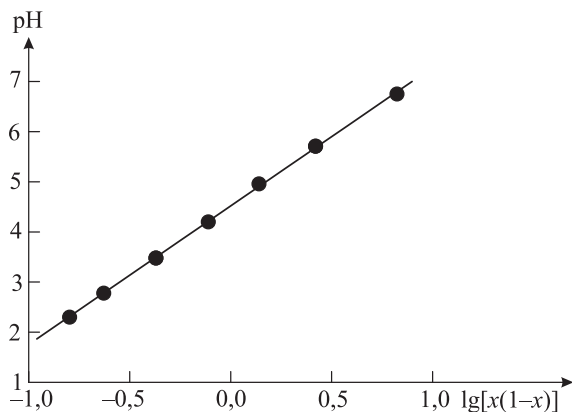


Рис. 2. Кривая титрования ГК в координатах модифицированного уравнения Гендерсона – Хассельбаха

$4,52 \pm 0,01$ (см. табл. 3). Тогда константа диссоциации имеет значение около $3 \cdot 10^{-5}$, что соответствует карбоновым кислотам. Заслуживает внимания вопрос об асимметрии дифференциальных КПТ. Было замечено, что в первых пяти пробирках, соответствующих первым пяти точкам на КПТ, по мере увеличения количества вносимой щелочи увеличивалась степень набухания ГК, но растворения ГК при этом не наблюдалось. Показатель pH варьировал в пределах от 2,3 до 5,0. Следовательно, первые порции титранта расходовались на нейтрализацию соляной кислоты, выделяющейся в гетерогенной системе ГК – раствор по реакции ионного обмена. Таким образом, можно заключить, что титрование ГК в растворе фонового электролита (1 М KCl) на начальном этапе, приблизительно до pH 5, не со-

провождающееся растворением навески, является частным случаем реакции ионного обмена. Асимметричный характер дифференциальной КПТ по крайней мере с 20 точками не дает оснований для разграничения кислотных групп по их силе. Для правильного определения их содержания верхние участки дифференциальных КПТ необходимо аппроксимировать функцией Лоренца (по-видимому, такие же результаты можно получить и при использовании функции Гаусса). Вполне закономерно, что изменение концентрации или природы фонового электролита может привести к изменению начального участка дифференциальной КПТ, а вместе с тем и параметров модифицированного уравнения Гендерсона – Хассельбаха.

Таблица 2

**Зависимость карбоксильной кислотности ГК от продолжительности взаимодействия с ацетатом кальция
(0,1 г ГК; 50 мл 0,5 М Ca(CH₃COO)₂; n = 3; P = 0,95)**

Длительность опыта		t, °C	[COOH] ± $\frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$, ммоль экв/г	Длительность опыта		t, °C	[COOH] ± $\frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$, ммоль экв/г
ч	сут			ч	сут		
24	1,0	21÷22	3,94±0,05	239*	10,0	27÷28	4,17±0,09
44*	1,8	27÷28	4,11±0,04	240	10,0	19÷20	4,10±0,02
70*	2,9	26÷28	4,12±0,09	262*	10,9	19÷28	4,25±0,08
96	4,0	20÷21	4,04±0,02	274	11,4	19÷20	4,08±0,05
130	5,4	20÷21	4,04±0,03	334*	13,9	22÷28	4,29±0,15
169	7,0	19÷22	4,07±0,03	336	14,0	19÷22	4,12±0,09
192	8,0	19÷21	4,06±0,08	—	—	—	—

Примечание. *Результаты отдельной серии того же эксперимента.

Таблица 3

Некоторые физико-химические характеристики ГК (P = 0,95)

Показатели (X)	$X \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$	n
Содержание влаги, мас. %	12,42±0,03	4
Зольность, мас. %	0,29±0,02	4
Содержание железа, мас. %		
– в золе	13,81±0,76	4
– в сухом веществе ГК	0,040±0,002	4
Содержание кислотных групп (ммоль экв/г) по данным:		
– потенциометрического титрования	4,18±0,02	3
– кальций-ацетатного метода в 0,5 М Ca(CH ₃ COO) ₂	4,12±0,05	12
– обратного титрования (баритовый метод)	7,34±0,22	3
Параметры модифицированного уравнения Гендерсона – Хассельбаха:		
– свободный член pK_a	4,52±0,01	7
– угловой коэффициент n	2,76±0,02	7

Анализ изотерм сорбции кальция и бария из водных растворов их ацетатов ГК и АК. Изотермы сорбции в полулогарифмической шкале при массово-объемном соотношении фаз 1:500 приведены на рис. 3. Они отражают собой зависимость количества связанного металла от логарифма концентрации равновесного раствора. Выход изотерм на плато означает полное смещение сорбционного равновесия в сторону образования продуктов реакции. Видно, что кривые выходят на плато только в случае АК, причем полнота замещения протонов карбоксильных групп АК катионами бария наблюдается даже в слабокислых средах (pH > 5). Замещение кальцием происходит при более высоких pH при тех же концентрациях раствора, что объясняется большей избирательностью сорбции бария по сравнению с кальцием [17]. Аналогичный вид изотермы, выходящей на плато, был установлен при изучении концентрационной зависимости сорбции бария из водного раствора его ацетата монокарбоксилцеллюлозой (МКЦ) [14]. Как и АК, МКЦ имеет только один тип кислотных групп – карбоксильные.

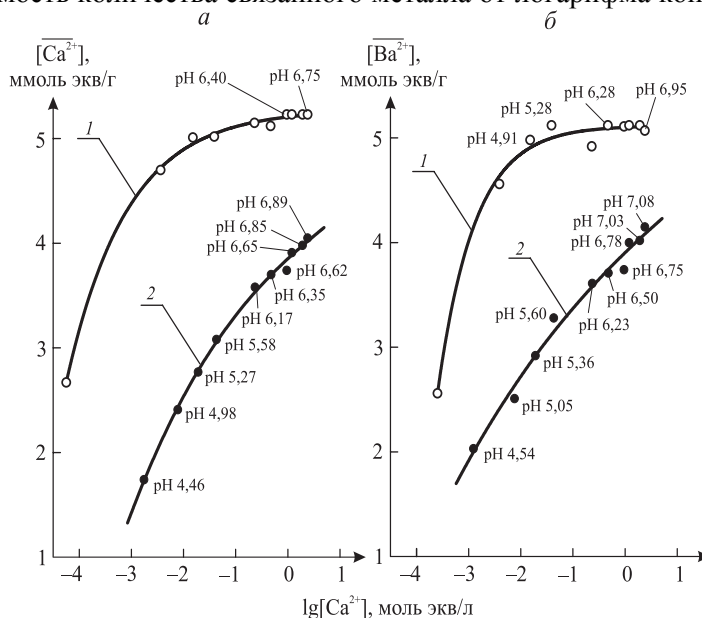
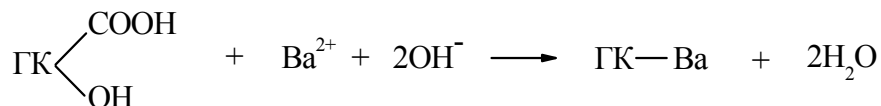


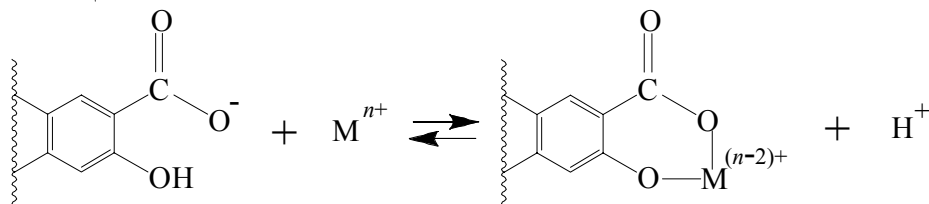
Рис. 3. Изотермы сорбции кальция (а) и бария (б) из водных растворов их ацетатов, аппроксимированные экспонентами $y = y_0 + a \cdot \exp\left(-\frac{x}{b}\right)$ в случае АК (1), где y_0 , a , b – некоторые константы, и многочленами 3-го порядка в случае ГК (2)

Для МКЦ в интервале концентраций раствора ацетата бария $0,25 \div 1$ моль/л при pH $6,2 \div 6,8$ величина сорбции была постоянной. Однако отмеченные закономерности, характерные для АК и МКЦ, не наблюдаются для ГК. Хорошо видно, что изотермы сорбции кальция и бария ГК не выходят на плато даже при очень высоких концентрациях равновесного раствора вплоть до $2,4$ моль экв/л (или в логарифме $0,38$) (см. рис. 3, кривые 2). В интервале концентраций равновесного раствора $0,95 \div 2,4$ моль экв/л при массово-объемном соотношении фаз $1:500$ определяемое содержание кислотных групп ГК составляет $3,74 \div 4,05$ ммоль экв/г по кальций-ацетатному методу и $3,74 \div 4,15$ ммоль экв/г – по барий-ацетатному. Таким образом, сорбция кальция и бария ГК характеризуется концентрационной зависимостью. Можно также говорить и о pH-зависимости в области высоких концентраций раствора, когда количество металла в растворе многократно превышает обменную емкость навески. Это подтверждает полифункциональный характер ГК, наличие нескольких типов кислотных групп. В то же время, пренебрегая слабо выраженной концентрационной зависимостью при достаточно высоких концентрациях раствора, кальций- или барий-ацетатным методом можно оценить приблизительное содержание некоторых реакционноспособных кислотных групп ГК, по всей видимости, карбоксильных и части фенольных гидроксидов. Но для получения воспроизводимых результатов необходима стандартизация условий проведения эксперимента, т. е. выбор массово-объемного соотношения ГК и раствора, а также концентрации исходного раствора ацетатной соли.

Анализ результатов определения содержания кислотных групп ГК и АК различными методами. Моно- или полифункциональный характер ионита можно также выявить путем сопоставления результатов определения его функциональных групп различными методами. Так, ранее была показана сходимость результатов определения содержания карбоксильных групп в АК различными методами: кальций-ацетатным – $5,21 \pm 0,02$, барий-ацетатным – $5,11 \pm 0,03$, прямым титрованием щелочью – $5,18 \pm 0,12$, титрованием избытка щелочи – $5,20 \pm 0,12$ ммоль экв/г [17]. Такая сходимость объясняется тем, что в АК имеется только один тип кислотных групп – карбоксильные. Наоборот, для ГК как полифункционального ионита результаты определения содержания кислотных групп различными методами расходятся. Потенциометрическое титрование в 1 М KCl и кальций-ацетатный метод ($1:500$, $0,5$ М $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) дают практически совпадающие результаты, но титрование избытка щелочи в присутствии BaCl_2 – значительно более высокий (см. табл. 3). Очевидно, это объясняется нейтрализацией фенольных гидроксидов при высоких pH. Их приблизительное количество можно найти по разности результатов обратного и прямого титрования, т. е. $7,34 - 4,18 = 3,16 \approx 3,2$ ммоль экв/г. Реакцию между ГК и катионами бария в присутствии щелочи, лежащую в основе определения общей кислотности (т. е. суммы карбоксильных групп и фенольных гидроксидов), можно представить схемой [13, с. 262]:



При анализе результатов определения содержания кислотных групп ГК различными методами необходимо обратить внимание на их принципиальное различие. Известно, что фенольные сорбенты отличаются способностью к экстракции катионов именно щелочных металлов при $\text{pH} > 7$. Поэтому для того, чтобы объяснить более высокие результаты титрования в присутствии BaCl_2 по сравнению с результатами прямого потенциометрического титрования в присутствии KCl, следует предположить, что с катионами бария протекает реакция хелатирования, в которой участвуют карбоксильные группы и фенольные гидроксиды в ортоположении. Аналогичный механизм был предположен в [24, с. 274] для объяснения высоких значений ионного обмена ГК с многозарядными катионами, в том числе магния и кальция:



Если допустить возможность наличия в молекулах ГК фрагментов салициловой кислоты, становится понятным, что фенольные гидроксиды, образуя внутримолекулярные водородные связи, не могли оттитровываться в водной среде прямым методом на фоне KCl. Значение pK_{a2} салициловой ки-

слоты составляет 13,4. Следовательно, причина различий результатов определения кислотных групп ГК двумя методами не в величине рН равновесного раствора, а, вероятнее всего, в присутствии в молекулах ГК фрагментов салициловой кислоты и в различных механизмах связывания одно- и двухзарядных катионов. Другой специфический механизм связывания двухзарядных катионов при высоких рН может заключаться в гидролизе внутримолекулярных или межмолекулярных сложноэфирных связей с последующим присоединением остатков к катиону металла [24, с. 281]. Тогда определяемая баритовым методом общая кислотность должна означать сумму не только свободных карбоксильных групп и фенольных гидроксидов, но также и гидролизующихся в условиях эксперимента сложноэфирных групп. Таким образом, многообразие процессов, протекающих при титровании ГК, и их зависимость от внешних факторов обуславливают не вполне однозначную интерпретацию результатов анализа.

В ходе настоящей работы получен и исследован методом ИК-спектrophотометрии, кислотно-основного титрования и ионообменной сорбции низкодозный препарат торфяных ГК. Показана возможность глубокой очистки ГК от катионов металлов и других примесей без центрифугирования и применения ионитов. Зольность ГК составила 0,29 %, в том числе содержание железа – 0,04 %. Сорбционное равновесие в системе ГК – 0,5 М $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ при массово-объемном соотношении фаз 1:500 и периодическом перемешивании устанавливается в течение 2 сут, а в процессе потенциометрического титрования методом многих навесок – 14 ч. Выявлен асимметричный характер КПТ в 1 М КСl и сделан вывод о протекании реакции ионного обмена на границе раздела фаз в начале титрования. Сравнительный анализ изотерм сорбции кальция и бария из растворов их ацетатов ГК и АК подтвердил полифункциональный характер ГК и зависимость результатов определения содержания кислотных групп от условий проведения эксперимента. Таким образом, использованные в работе титриметрические методы не позволяют провести точного разграничения количеств карбоксильных групп и фенольных гидроксидов. С некоторой вероятностью можно считать содержание карбоксильных групп равным 4,2 ммоль экв/г, а фенольных гидроксидов – 3,2 ммоль экв/г.

1. Plaza C., Brunetti G., Senesi N., Polo A. // Environ. Sci. and Technol. 2006. Vol. 40. № 3. P. 917.
2. Warwick P., Evans N., Hall A., Walker G., Steigleder E. // J. radioanal. and nukl. chem. 2005. Vol. 266. № 2. P. 179.
3. Kim Ho-Jeong, Baek Kitae, Kim Bo-Kyong, Yang Ji-Won // J. Hazardous Mater. 2005. Vol. 122. № 1-2. P. 31.
4. Галай П.А., Кондратов Д.Б., Калабин Г.А. // Актуальные проблемы экологии и природопользования: Сб. науч. тр. Всерос. конф.: в 2 ч. М., 2005. Ч. 2. Вып. 7. С. 9.
5. Линник П.Н., Зубко А.В., Зубенко И.Б., Малиновская Л.А. // Гидробиол. журн. 2005. Т. 41. № 3. С. 10.
6. Аввакумова Н.П. Биохимические аспекты терапевтической эффективности гумусовых кислот лечебных грязей. Самара, 2002. С. 56.
7. Пиекалнитс И.Я. Применение гуминовых кислот в комплексном лечении заболеваний пародонта: Автореф. дис. ... канд. мед. наук: 14.00.21 – стоматология. СПб., 1995.
8. Юбицкая Н.С. // Вопр. курортологии, физиотерапии и леч. физкультуры. 1999. № 5. С. 22.
9. Пунтус Ф.А., Пунтус А.Ф. // Курортные факторы и здоровье человека: Материалы конф. Мн., 2002. С. 273.
10. Исмазова Р.Р., Зиганшин А.У., Дмитрук С.Е. // Казанский мед. журн. 2006. Т. 87. № 6. С. 454.
11. Наумова Г.В. и др. // Природопользование. 1996. Вып. 1. № 1. С. 99.
12. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М., 1990.
13. Орлов Д.С. Химия почв. М., 1992.
14. Подтероб А.П. // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2008. № 3. С. 76.
15. Данченко Н.Н., Перминова И.В., Гармаш А.В., Кудрявцев А.В. // Вестн. МГУ. Сер. 2. 1998. Т. 39. № 2. С. 127.
16. Миронова Т.В. Метод быстрого потенциометрического титрования и его применение для характеристики ионитов: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 – физ. химия. Мн., 2005. С. 24.
17. Подтероб А.П., Грачева Л.И. // Экол. вестн. 2010. № 1. С. 124.
18. Кадастровый справочник. Торфяной фонд Белорусской ССР. По состоянию разведанности на 1 января 1978 г. Минская область: в 2 ч. Мн., 1980. Ч. 2.
19. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. М., 1981.
20. Основы аналитической химии: Практ. руководство / Под ред. Ю.А. Золотова. М., 2001. С. 416.
21. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М., 1976.
22. Отто М. Современные методы аналитической химии: Пер. с нем.: в 2 т. М., 2003. Т. 1.
23. Демин В.А., Шерешовец В.В., Монаков Ю.Б. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 11. С. 1029.
24. Химия промышленных сточных вод / Под ред. А. Рубина: Пер. с англ. М., 1983.

Поступила в редакцию 13.10.10.

Александр Павлович Подтероб – кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии.