



УДК 631.445.4:631.95

Получение препаратов гумусовых кислот ионообменным методом обессоливания

Цыплаков С.Е., Соколова С.А., Котов В.В., Стекольников К. Е.

Воронежский государственный аграрный университет им. Императора Петра I, Воронеж

Поступила в редакцию 5.07.2013 г.

Аннотация

Предложен ионообменный метод получения препаратов обессоливанием пирофосфатных вытяжек гумусовых кислот чернозема выщелоченного. В работе были использованы иониты КУ-2-8 и АВ-17-8. Процесс обессоливания контролировали с помощью прямых потенциметрических и кондуктометрических измерений. Иониты, использовавшиеся для очистки гумусовых кислот, были проанализированы методом ИК-спектроскопии с целью изучения процесса иммобилизации ими компонентов пирофосфатной вытяжки.

Ключевые слова: почва, гумусовые кислоты, чернозем выщелоченный, иониты, ионный обмен, ИК-спектроскопия.

The ion-exchanging method of obtaining preparations using desalination of pyrophosphoric humus acids from lached chernozem is described in this article. Ionites KY-2-8 and AB-17-8 were used in this work. The desalination process was controlled with help of direct potentiometric and conductometric measurements. Ionites, which were used for cleaning the humus acids, were analyzed by IR-spectroscopy method with the purpose to research the immobilization of pyrophosphoric extract's components.

Keywords: soil, humus acids, lached chernozem, ionites, ion exchange, IR-spectroscopy

Введение

Широко распространенная методика извлечения гумусовых кислот из почв [1-5] использует в качестве экстрагента раствор пирофосфата натрия. Применение этой соли основано на ее способности к образованию нерастворимых осадков или растворимых комплексных соединений с ионами кальция, железа, алюминия и некоторыми другими поливалентными катионами, с которыми связаны в почве гумусовые вещества. Большое значение имеет реакция среды раствора пирофосфата натрия: по мере повышения рН выход гумусовых веществ возрастает. Наиболее полно гумусовые кислоты можно извлечь смесью 0,1 М раствора пирофосфата натрия с 0,1М NaOH, имеющей рН около 13. Удобство работы с пирофосфатом натрия состоит в том, что на извлечение органических веществ затрачивается сравнительно мало времени (10-12 ч). [3].

Однако почвенные экстракты на основе пирофосфата натрия, полученные по методике [1], характеризуются высокой степенью загрязнения минеральными солями, содержание которых в полученных экстрактах достигает 60-80% масс. Высокое значение зольности образцов гумусовых кислот означает, что при

дальнейшем аналитическом исследовании их свойств будет наблюдаться значительное искажение результатов [4,5].

В данной работе показана возможность обессоливания экстрактов гумусовых кислот, выделенных из чернозема выщелоченного, методом ионного обмена с использованием сильнокислотных катионообменников и сильноосновных анионообменников.

Эксперимент

Объект исследования представлял собой чернозем выщелоченный с содержанием гумуса 1.31-6.33 %. Для получения препарата гумусовых кислот и последующей очистки был использован вариант с двойной дозой внесения минеральных удобрений.

Из образца воздушно-сухой почвы отбирали среднюю пробу массой около 150 г, предварительно отделяли корни, затем почву растирали в ступке и просеивали через сито с диаметром отверстий 1 мм. Взвешивали на технических весах 80 г подготовленной к анализу почвы, переносили в коническую колбу на 1 л и заливали 800 мл свежеприготовленного щелочного раствора пиродифосфата натрия (рН около 13). Колбу закрывали резиновой пробкой для изоляции от CO_2 воздуха и взбалтывали на ротаторе в течение 30 мин или настаивали в течение 16 ч. Затем раствор отфильтровывали через рыхлый фильтр с подложкой из плотного фильтра (синяя лента) в воронках диаметром 15 см в коническую колбу на 750 мл. Мутные растворы центрифугировали. Во всех случаях вытяжка была прозрачной.

Очистку препаратов производили методом последовательного обессоливания ионообменными смолами. Процесс очистки контролировали по изменению значений рН и электропроводности. Для измерения величин рН использовали потенциометр рН-150М, электропроводности – кондуктометр «Анион 4120». В качестве рабочих ионитов были выбраны широко распространенные катионит КУ-2-8 и анионит АВ-17-8. Перед непосредственным обессоливанием была проведена процедура кондиционирования ионитов [6]. Необходимое для работы количество ионообменника определяли на основании предварительно экспериментально определенной эффективной обменной емкости применяемой смолы [6].

Обессоливание препаратов осуществляли по следующей схеме. Готовили исходный раствор загрязненного образца гумусовых кислот из расчёта 1 г высушенного препарата в 100 мл дистиллированной воды. 100-150 мл полученного раствора помещали в химический стакан емкостью 250 мл, установленный на магнитную мешалку. Обработку проводили в три этапа.

На первом этапе к препарату добавляли 10 г катионита в H^+ -форме, после установления неизменного значения измеряемых параметров, декантированный слой раствора кислот аккуратно отделяли от отработанной смолы и обрабатывали 10 г анионита в OH^- -форме. Контроль процесса осуществляли измерением значений рН и электропроводности с тридцатисекундным интервалом. Второй и третий этапы в точности повторяли все операции первого.

ИК-спектры отработанных ионообменных смол снимали на приборе Specord по стандартной методике [7]. Анализируемый образец ионообменника растирали в агатовой ступке до мелкодисперсного состояния (состояния «пудры»). Затем образец высушивали до постоянной массы в термостате при 40-50°C. Далее взвешивали 3 мг препарата и 300 мг бромида калия, тщательно их перемешивали и растирали в ступке в течение 10 минут, после чего отвешивали 250 мг подготовленной смеси и

переносили в пресс-форму с круглым сечением рабочей поверхности. Навеску прессовали в течение 30 минут. Полученные таблетки имели диаметр 8 мм и толщину 1 мм. В рабочий канал прибора помещали таблетку с образцом, а в канал сравнения – таблетку чистого бромида калия. Спектрограммы записывали в интервале частот 4000-400 см⁻¹. Результаты фиксировали с помощью специальной компьютерной программы. Анализ спектров проводили методом базовой линии [8].

Обсуждение результатов

На первом этапе деминерализации происходит резкое снижение рН (рис.1) и раствор приобретает сильноокислый характер. Одновременно более чем в два раза снижается его электропроводность, за счёт образования тригидропирофосфата натрия, на что указывает величина рН раствора, характерная для первой ступени диссоциации [9,10]. Стабилизация значений рН обусловлена образованием буферной смеси, состоящей из пирофосфорной кислоты и тригидропирофосфата натрия.

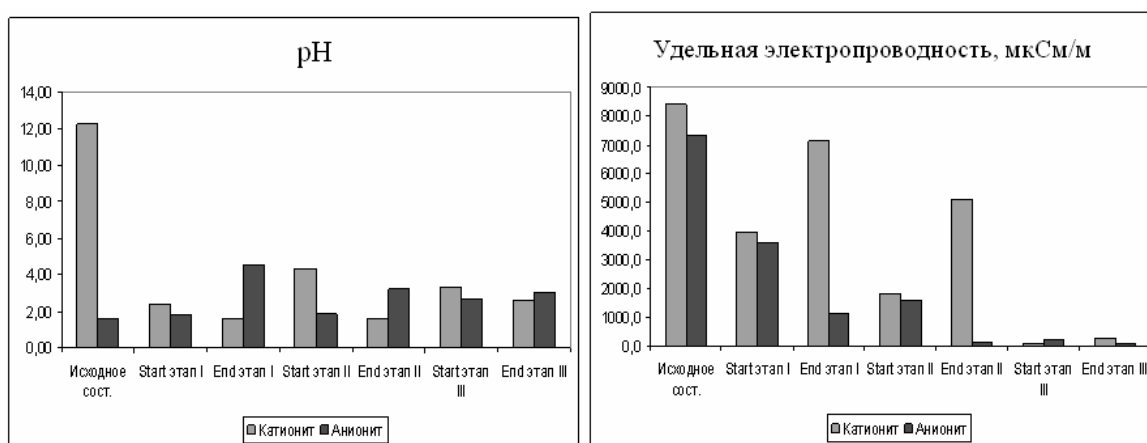


Рис. 1. Изменение рН (а) и электропроводности (б) раствора гумусовых кислот в процессе обессоливания

Обработка раствора на первой ступени анионитом сопровождается резким снижением электропроводности и заметным ростом рН. Величина рН раствора указывает на постепенный переход тригидропирофосфатов в дигидропирофосфаты натрия. На последующих стадиях происходит затухание амплитуды изменения значений рН и электропроводности. За стабилизацию значений рН ответственна буферная смесь, образующаяся в растворе и состоящая из смеси три- и дигидропирофосфатов натрия. Анализ полученных данных позволяет заключить, что удаление из экстрактов значительного количества минеральных веществ происходит уже на первом этапе очистки. Минимальные значения электропроводности на третьем этапе указывают на существенное снижение концентрации солей в препаратах. В результате обработки значение зольности полученных препаратов понижено от исходных 80%, до 1,0-1,5%.

Иониты, использовавшиеся в цикле очистки гумусовых кислот, были проанализированы ИК-спектроскопическим методом с целью изучения процесса иммобилизации ими компонентов пирофосфатной вытяжки. Полученные спектры представлены на рис. 2.

В спектре катионита КУ-2-8 наиболее сильно проявляются частоты в области 1006-1213 см⁻¹, характеризующие в основном колебания в сульфогруппах, что

соответствует химической природе этого ионита. В спектре анионита АВ-17-8 соответствие химической природе фиксированных четвертичных триметиламмониевых групп показывает полоса 1336 см^{-1} . Полосы от 1008 до 1218 см^{-1} в спектре анионита характеризуют процесс ионообменного поглощения пирофосфат-ионов этой смолой в процессе обессоливания.

Вызывает интерес сравнение частот поглощения в области $1400\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ в спектрах катионита и анионита, характеризующих колебания в молекулах сорбата. Если в спектре катионита интенсивность колебаний относительно невысока, то в случае с анионитом она проявляется гораздо сильнее.

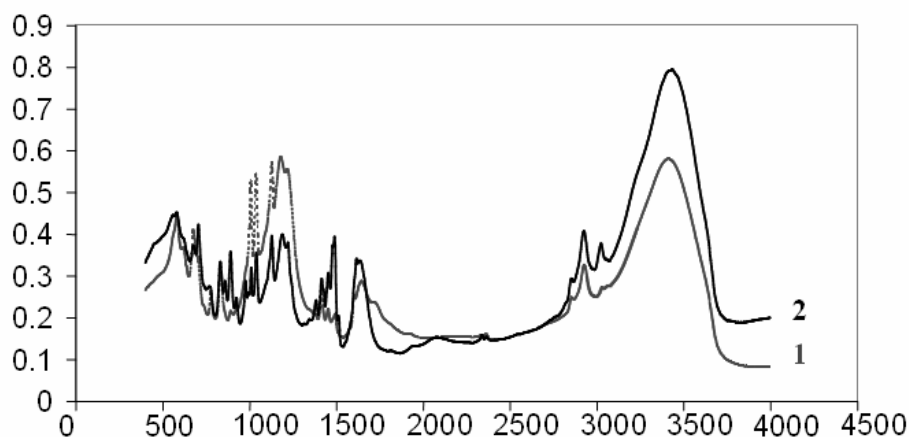


Рис. 2. ИК-спектры ионообменных смол КУ-2-8 (1) и АВ-17-8 (2), использованных в процессе очистки экстрактов гумусовых кислот

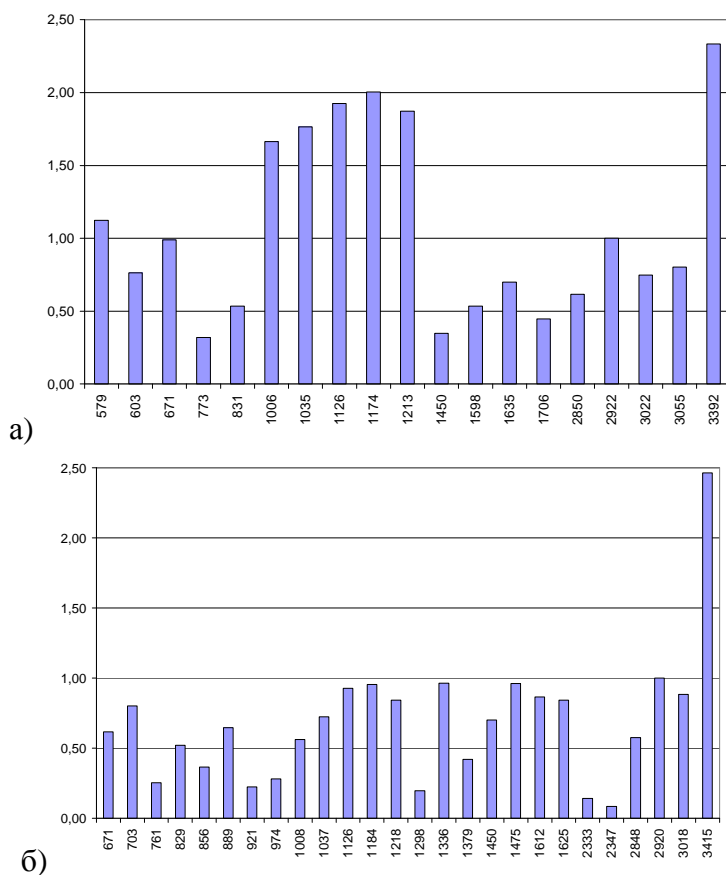


Рис. 3. Относительные высоты пиков ИК-спектров ионообменных смол: а) КУ-2-8 и б) АВ-17-8

Обращает на себя внимание наличие в спектре катионита полосы 1706 см^{-1} со средней интенсивностью колебаний и отсутствие близкой полосы в спектре анионита. Последнее обстоятельство указывает на различие механизмов поглощения сорбата исследуемыми ионитами. Отсутствие полосы около 1706 см^{-1} и наличие хорошо выраженных полос 1476 , 1612 , 1625 см^{-1} , характеризует колебания в диссоциированных карбоксильных группах и указывает на ионообменный механизм сорбции. Наоборот, наличие полосы 1706 см^{-1} в спектре катионита говорит о преимущественной механической адсорбции.

Высокая интенсивность колебаний в области 3400 см^{-1} , характерная как для катионита, так и анионита, что указывает на примерно одинаковое содержание в них воды с ненарушенной структурой водородных связей.

Список литературы

1. Кречетов П.П., Дианова Т.М. Химия почв. Аналитические методы исследования: Учебное пособие. Под общей редакцией академика РАН Н.С. Касимова. М.: изд-во МГУ. 2009. 148 с.
2. Милановский Е. Ю. Гумусовые вещества почв как природные гидрофобно-гидрофильные соединения. М.: ГЕОС. 2009. 186 с.
3. Теория и практика химического анализа почв. Под редакцией Л.А. Воробьевой. М.: ГЕОС. 2006. 400 с.
4. Орлов, Д.С., Бирюкова О. Н., Розанова М. С. Дополнительные показатели гумусного состояния почв и их генетических горизонтов // Почвоведение. 2004. №8. С. 918-926.
5. Браун Д., Флорид А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ. М.: Мир. 1992. 300 с.
6. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия. 1976. 208 с.
7. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М.: ИЛ. 1961. 110 с.
8. Углянская В. А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных процессов. Воронеж.: изд-во Воронежского университета. 1989. 208 с.
9. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2008. 667 с.
10. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия. 1983. 392 с.

Цыплаков Сергей Евгеньевич – аспирант кафедры химии ВГАУ; Воронеж

Соколова Светлана Анатольевна – к.х.н., доцент кафедры химии ВГАУ; Воронеж, тел.+7 (473)253-76-78

Котов Владимир Васильевич – д.х.н., профессор кафедры химии ВГАУ; Воронеж

Стекольников Константин Егорович – д.с.х.н., профессор кафедры агрохимии и почвоведения ВГАУ; Воронеж

Tsyplakov Sergey E. - post-graduate student of Chair of Chemistry Voronezh State Agriculture University; Voronezh

Sokolova Svetlana A. - associate professor of Chair of Chemistry Voronezh State Agriculture University; Voronezh, sokolova_chm@mail.ru

Kotov Vladimir V. - professor of Chair of Chemistry Voronezh State Agriculture University; Voronezh

Stekolnikov Konstantin E. - professor of Chair of Agrochemistry and soil science Voronezh State Agriculture University; Voronezh