



УДК 621.359.7

Состав и кислотно-основные свойства фракций фульвокислот чернозема выщелоченного

Котов В.В., Ненахов Д.В., Гасанова Е.С., Стекольников К.Е.

Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д. Глинки, Воронеж

Поступила в редакцию 21.10.2009 г.

Аннотация

Методом потенциометрического титрования исследованы состав и кислотно-основные свойства фракций фульвокислот (ФК) чернозема выщелоченного, десорбированных с активированного угля различными растворами. Установлено наличие в молекулах ФК водной фракции двух, а водно-ацетоновой и аммонийной – трех типов протонодонорных групп. Показано, что молекулы водной и аммонийной фракций содержат аминогруппы. Подтверждена гипотеза о том, что ФК являются продуктами деструкции гуминовых кислот (ГК).

Ключевые слова: фракция, фульвокислота, кислотно-основные свойства, состав.

Content and acid-base properties of fractions of fulvic acids (FA) of chernozem leached that was desorbed from activated charcoal with different solutions was researched with method of potentiometric titration. The presence of two types of proton-donor groups in water fraction of molecules of FA and three types in water-acetone and ammonium fractions. Was shown that molecules of water and ammonium fractions has amino groups. The hypothesis that fulvic acids is the products of destruction of humic acids (HA) was confirmed.

Key words: fraction, fulvic acid, acid-base properties, composition

Введение

Фульвокислоты (ФК) являются одним из компонентов гумуса. При препаративном выделении гумусовых кислот действием щелочных реагентов образующиеся экстракты обрабатываются растворами сильных неорганических кислот с доведением до pH 1,5-2,0, в результате чего в осадок выпадают гуминовые кислоты (ГК), а в растворе остаются ФК [1]. Высокая растворимость ФК определяется их относительно более низкой по сравнению с ГК молекулярной массой (от нескольких сот до нескольких тысяч Да) и большей степенью окисленности [2].

Существуют различные точки зрения на происхождение ФК. Некоторые авторы считают их самостоятельными химическими соединениями, другие же – продуктами деструкции молекул ГК, образующимися как в природных условиях под действием различных техногенных факторов, так и при препаративном выделении из почв [3, 4].

Химический и фракционный составы ФК колеблются в довольно широких пределах, и их разделение на более узкие фракции проводится сорбцией на

активированных углях с последующей десорбцией различными растворителями – водой, водно-ацетоновой смесью и раствором гидроксида аммония [5]. При этом собственно фульвокислотами считают вещества содержащиеся в последней фракции. Однако, представляется, что вещества, содержащиеся в водной и водно-ацетоновой фракциях, должны играть не последнюю роль в биохимических и сорбционных процессах, протекающих в почвах, будь они самостоятельными соединениями или же продуктами деструкции ГК. Поэтому сведения о составе и физико-химических свойствах этих фракций, наряду с аммонийной, являются необходимыми. Особый интерес представляет установление содержания в ФК протонодонорных и протоноакцепторных функциональных групп, которые определяют протекание в почвах ионообменных процессов.

Целью данной работы было установление состава и кислотно-основных свойств различных фракции ФК.

Экспериментальная часть

Гумусовые кислоты выделялись из верхнего слоя чернозема выщелоченного путем обработки образцов почвы 0,1 М раствором пиррофосфата натрия в 0,1 М растворе гидроксида натрия в течение 24 часов. Затем взвесь центрифугировалась, жидкая фаза (щелочной экстракт) подкислялась хлороводородной кислотой до рН 1,5-2,0, после чего выпавшие ГК центрифугированием отделялись от раствора, содержащего ФК. Далее кислый раствор пропускали через колонку с активированным углем БАУ-А (ГОСТ 6217-74), на котором проходила сорбция органических соединений, а раствор, содержащий неорганические кислоты и соли, отбрасывали. Десорбция фракций ФК проводилась последовательной промывкой колонки водой, смесью воды и ацетона (1:1) и 3 % -ным раствором гидроксида аммония (метод Форсита) [5]. Полученные растворы высушивались при температуре 40⁰С, образовавшиеся твердые фазы фракций ФК собирались и взвешивались. Водная, водно-ацетоновая и аммонийная фракции условно получили название А, В и Д соответственно. Высушенные ФК фракции А имели белый, фракции В - коричневатый, а фракции Д - темно-коричневый цвет.

Анализ различных фракций ФК проводился следующим образом. Образец массой 50 мг, взвешенный на аналитических весах, растворяли в 20 мл дистиллированной воды, к раствору для придания постоянной ионной силы добавляли 2,5 мл 1 М раствора хлорида калия и далее из микробюретки проводили его титрование на приборе рН-150. Растворы, содержащие фракции А и В, сначала титровали алкалометрически 0,1 М раствором гидроксида натрия до рН около 11,5, а затем проводили обратное ацидиметрическое титрование полученного раствора 0,1 М раствором хлороводородной кислоты до рН около 2,5.

Раствор, фракции Д, содержащий фульваты аммония, сначала подщелачивали раствором гидроксида натрия до рН около 12,5 и далее выпаривали на кипящей водяной бане для удаления аммиака, образующегося при взаимодействии фульватов аммония со щелочью. Далее раствор титровали ацидиметрически до рН 2,5. После этого проводили алкалометрическое титрование полученного раствора до рН около 11,5.

По полученным данным строили интегральные и дифференциальные кривые титрования. Используя разности объемов титранта, соответствующие максимумам на дифференциальных кривых, рассчитывали содержание протонодонорных или протоноакцепторных функциональных групп С (ммоль/г) по формуле:

$$C = ((V_n - V_{n+1}) \times M) / m \quad (1)$$

где V_n и V_{n+1} – объемы титранта, соответствующие соседним скачкам на кривых титрования, мл, M – молярная концентрация титранта, m – масса образца ФК, г. Точные объемы титранта, соответствующие максимумам находились по второй производной рН по объему титранта. Избытки щелочи при ацидиметрическом и кислоты при алкалиметрическом титровании рассчитывали по функциям Грана [6], а силовые показатели функциональных групп (рК) по уравнению Гендерсона-Хассельбаха [7]:

$$pK = pH - \lg[\alpha / (1 - \alpha)] \quad (2)$$

где α – степень нейтрализации или протонирования функциональной группы, рН – водородный показатель при $\alpha = 0,5$. Опыты проводили в 6-кратной повторности.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1-3 показаны типичные кривые алкалиметрического (а) титрования фракций ФК и ацидиметрического (б) титрования их солевых форм. На кривых алкалиметрического титрования ФК фракции А проявляется два скачка в области рН 7,5-8,5 и 9,5-10,5, первый из которых выражен достаточно четко, а второй – в гораздо меньшей степени, что связано, по-видимому, с низкой степенью диссоциации титруемых протонодонорных групп. Максимумы же на кривых ацидиметрического титрования этой фракции (рис. 1б) выражены гораздо четко. Первый скачок в области рН 7,5-8,5 возникает в связи с образованием малодиссоциированных продуктов протонирования, что соответствует известным данным для титрования солей очень слабых кислот [8]. Проявление второго очень четкого скачка на этих кривых в области рН 4,0-5,0 объясняется аналогией образования скачков на еривых титрования многоосновных кислот [8].

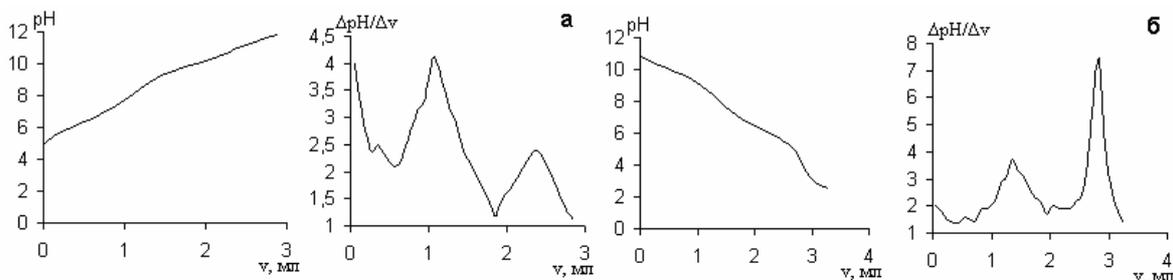


Рис. 1. Кривые алкалиметрического (а) и ацидиметрического (б) титрования фракции А

Кривые алкалиметрического титрования ФК фракции В (рис. 2а) содержат два хорошо выраженных скачка, соответствующих концам титрования карбоксильных групп различной силы, входящие в состав ФК [2]. Первый в области рН 4,0-5,0 относится к более сильно-, а второй в области рН 7,5-8,5 к менее диссоциированным группам. Третий скачок в области рН 9,5-10,0, выражен слабо и соответствует депротонизации очень слабодиссоциированных групп, к которым, возможно, относятся фенольные гидроксилы. Ацидиметрическое титрование ФК этой фракции (рис. 2б) позволяет выявить только два достаточно четких максимума. Первый, относится к скачку в области рН 7,5-8,5 и соответствует образованию малодиссоциированных продуктов протонизации очень слабокислотных групп [2]. Проявление же второго, достаточно четкого максимума в области рН 4,0-5,0, как и в

случае титрования ФК фракции А, связано с аналогией образования скачков на кривых титрования солей многоосновных кислот [8].

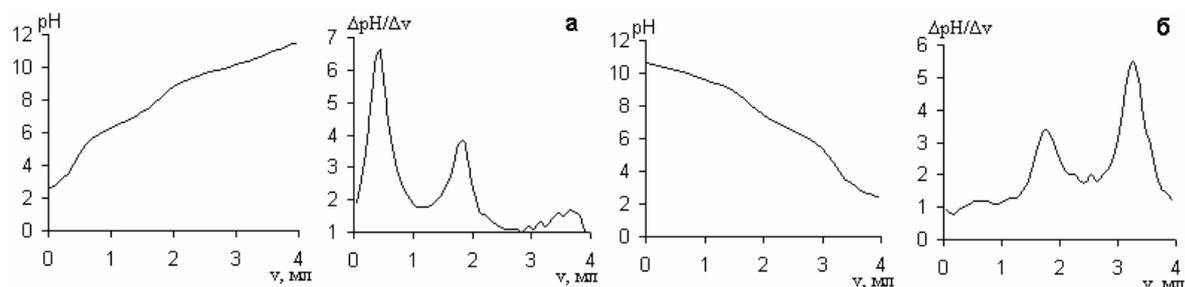


Рис. 2. Кривые алкалиметрического (а) и ацидиметрического (б) титрования фракции В

Кривые алкалиметрического (рис. 3а) и ацидиметрического (рис. 3б) титрования аммонийной фракции ФК (Д) аналогичны кривым титрования ФК фракции В, однако третий скачок на кривой алкалиметрического титрования, который соответствует концу титрования фенольных гидроксогрупп [2], размыт и выражен крайне слабо. Обращают на себя внимание более широкие по сравнению с фракцией В максимумы, что указывает на большую сложность молекул ФК аммонийной фракции. Наличие трех максимумов на кривой алкалиметрического титрования соответствует данным для собственно ФК [2].

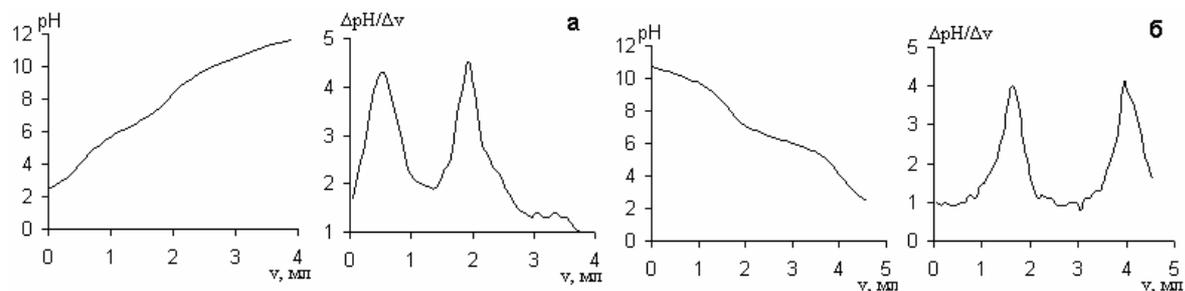


Рис. 3. Кривые алкалиметрического (а) и ацидиметрического (б) титрования фракции Д

Следует сказать, что использование данных только алкалиметрического титрования не позволяет достоверно определить содержание всех функциональных групп ФК вследствие слабой выраженности скачков в области рН 9,0-10,5. В то же время на ацидиметрических кривых эти скачки проявляются достаточно четко (рис. 1б, 2б, 3б). Поэтому для расчета содержания функциональных групп нами использованы данные как алкалиметрии, так и ацидиметрии.

Сопоставление кривых алкалин- и ацидиметрического титрования фракций ФК на рис. 1-3 показывает, что если при титровании ФК фракции В объемы титрантов, пошедших на титрование суммы карбоксильных групп и протонизации их солевых форм близки, то в случае фракций А и Д они заметно различаются. При этом объем кислоты, израсходованной между первым и вторым скачками при титровании ФК фракции А меньше, а при титровании ФК фракции Д больше, чем объемы, израсходованные до первого скачка на кривых алкалиметрического титрования. Это позволяет сделать предположение о наличии в молекулах этих фракций четвертого типа функциональных групп. Известно, что ФК содержат помимо карбоксильных и фенольных гидроксогрупп атомы азота в количестве 3,0-4,5%, входящие в состав

аминогрупп и белковых фрагментов их молекул [4]. При этом, в зависимости от того, с какими фрагментами связаны аминогруппы в молекулах, силовые показатели соответствующих азотсодержащих гидроксидов могут сильно различаться. Так, гидроксиды алифатических аминов имеют рК порядка 3-4, в то время как ароматических – около 10 [9]. Поэтому фрагменты молекул ФК, содержащие соли алкиламмония должны оттитровываться ацидиметрически при относительно низких рН, а соли ариламмония – при относительно высоких. Расчет показывает, что при концентрации в растворе иона алкиламмония 10^{-3} моль/л и рК его гидроксида 4,0 он оттитровывается в интервале рН 10,5-6,5; а иона ариламмония при рК 10,0 – в интервале рН 7,5-3,5. Полученные при титровании данные позволяют считать, что ФК фракции А содержат аминогруппы, входящие в состав алифатических соединений, (аминокислот или аминов), а ФК фракции Д аминогруппы, связанные с ароматическими фрагментами их молекул.

При расчете содержания аминогрупп в ФК фракции А была взята разность объемов титранта между скачками на кривой ацидиметрического титрования и объема до первого скачка на кривой алкалиметрического титрования. Содержание аминогрупп в ФК фракции Д рассчитано по разнице объемов кислоты до первого скачка на кривой ацидиметрического титрования и объема щелочи до второго скачка на кривой алкалиметрического титрования.

В таблицах 1 и 2 показаны данные расчета содержания функциональных групп и их силовых показателей и констант диссоциации.

Таблица 1. Содержание функциональных групп в молекулах ФК

фракция	содержание групп, ммоль/г						отношение содержания протон-донорных к амино-группам
	карбоксильных		фенольных или других слабых	Амино-	сумма протон-донорных	всего	
	более сильных	менее сильных					
водная (А)	-	1,93±0,09	2,36±0,08	0,50±0,04	4,29±0,19	4,79±0,20	8,58
водно-ацетоновая (В)	0,81±0,12	2,61±0,12	3,55±0,12	-	6,97±0,30	6,97±0,30	-
аммонийная (Д)	0,33±0,05	2,51±0,15	3,11±0,20	1,80±0,03	5,95±0,14	7,75±0,33	3,31

Следует сказать, что рассчитанные величины силовых показателей и констант диссоциации отражают средние, наиболее вероятные, значения для близких по кислотности функциональных групп.

Таблица 2. Силовые показатели (рК) и константы диссоциации (К) функциональных групп молекул ФК

фракция	рК карбоксильных групп		рК фенольных групп	К		
	более сильных	менее сильных		$K \cdot 10^{-4}$	$K \cdot 10^{-7}$	$K \cdot 10^{-10}$
водная (А)	-	6,37±0,01	9,77±0,03	-	4,27±0,10	1,70±0,12
водно-ацетоновая (В)	3,13±0,05	6,53±0,04	9,70±0,05	7,33±0,74	2,93±0,21	2,00±0,20
аммонийная (Д)	3,92±0,15	6,21±0,01	9,91±0,01	1,19±0,34	6,17±0,03	1,24±0,03

Полученные данные позволяют сделать следующие заключение. Молекулы ФК фракции А не содержат относительно сильно диссоциированных протонодонорных групп, а включают относительно слабодиссоциированные с рК 6,37 и очень слабо диссоциированные с рК 9,77. Последние могут быть отнесены к карбоксильным группам, входящим в состав аминокислот, образующихся при деструкции более крупных молекул гуминовых кислот. Наличие аминокислот в этой фракции ФК косвенно подтверждается содержанием в ней атомов азота. Следует сказать, что рК=6,37 не характеризует какие-то определенные функциональные группы, а является усредненным показателем и близок к изоэлектрической точке большинства аминокислот [8]. ФК фракции В не содержит атомов азота и их состав, по-видимому, определяется содержанием углеводных и частично ароматических фрагментов – продуктов деструкции гумусовых кислот. При этом наличие достаточно сильно диссоциированных групп с рК 3,13 подтверждает содержание альдоновых кислот [9].

Полученные значения содержания функциональных групп и величины рК ФК фракции Д соответствуют или близки к известным из литературных данных [2, 3]. Соотношение содержания карбоксильных и фенольных гидроксогрупп в молекулах этой фракции составляет примерно 1:1 и близко к данным, полученным при анализе ГК чернозема выщелоченного [10]. Кроме того, отношение содержания протонодонорных групп к содержанию атомов азота близко к известным данным по составу ГК. Последнее обстоятельство подтверждает гипотезу о том, что собственно ФК являются фрагментами гуминовых кислот, образующиеся при деструкции последних. Усложнение состава ФК в ряду фракций А<В<Д и повышение при этом общего содержания функциональных групп также говорит в пользу данной гипотезы.

Заключение

1. При исследовании кислотно-основных свойств различных фракций ФК чернозема выщелоченного выявлено наличие двух типов протонодонорных функциональных групп в водной фракции и трех типов в водно-ацетоновой и аммонийной фракциях.

2. Показано, что водная фракция ФК включает алифатические молекулы, содержащие атомы азота, а аммонийная – ароматические фрагменты с аминогруппами.

3. Подтверждена гипотеза о том, что ФК аммонийной фракции (собственно фульвокислоты) являются продуктами деструкции гуминовых кислот.

Список литературы

1. Орлов Д.С. Химия почв / Д.С. Орлов, - М.: Агропромиздат, 1985. – 376 с.
2. Славинская Г.В., Селеменев В.Ф. Фульвокислоты природных вод – Воронеж : Воронеж. Ун-т., 2001. – 165 с.
3. Орлов Д.С. Почвенные фульвокислоты: история их изучения, значение и реальность / Почвоведение. - 1999. - №9. – С. 1165-1171.
4. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации – М.:Изд-во МГУ, 1990. – 325 с.
5. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса - М.: Агропромиздат, 1981. - 227 с.
6. Заварзина А.Г., Демин В.В. Кислотно-основные свойства ГК различного происхождения по данным потенциометрического титрования / Почвоведение.- 1999.- № 10. - С. 1246-1251.
7. Гельферих. Иониты. Основы ионного обмена. М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. – 491 с.
8. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. М.: Высш. шк., 2002. – 351 с
9. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1967.-390 с.
10. Мартыненко С.В., Стекольников К.Е., Котов В.В., Селеменев В.Ф. ИК-спектроскопическое и потенциометрическое исследование состава и строения гуминовых кислот/ Сорбционные и хроматографические процессы. – 2003.- Том 3. Выпуск 2. – С. 199-205.

Котов Владимир Васильевич – д.х.н., проф. кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета им. К.Д. Глинки, Воронеж

Ненахов Дмитрий Владимирович – аспирант кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета им. К.Д. Глинки. Воронеж, тел.: 8(4732)537678

Гасанова Елена Сергеевна – к.с.-х.н., доц. кафедры почвоведения Воронежского государственного аграрного университета им. К.Д. Глинки, Воронеж

Стекольников Константин Егорович – к.с.-х.н., зав. кафедрой почвоведения Воронежского государственного аграрного университета им. К.Д. Глинки, Воронеж, тел.: 8(4732)537172

Kotov Vladimir V. – doctor of chemical sciences, prof. of chemistry department of Voronezh State Agricultural University, Voronezh, tel.: 8(4732)537678

Nenahov Dmitriy V. – postgraduate student of chemistry department of Voronezh State Agricultural University, Voronezh, e-mail: dmitry-nen@mail.ru

Gasanova Elene S. - candidate of agricultural sciences, associate of soil science department of Voronezh State Agricultural University, Voronezh

Stekolnikov Konstantin E. – candidate of agricultural sciences, manager of soil science department of Voronezh State Agricultural University, Voronezh, e-mail: soil@agrochem.vsau.ru