

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ СОЛЕЙ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Исследованы окислительно-восстановительные свойства гуминовых кислот из бурого угля. Проанализирована возможность определения гидроксильных групп в макромолекулах гуминовых кислот методом окислительно-восстановительного титрования растворами перманганата калия. Показано, что количество активных, доступных для определения потенциометрическим методом гидроксильных групп в макромолекулах гуминовых кислот зависит от концентрации $KMnO_4$.

Ключевые слова: соли гуминовых кислот, перманганат калия, окислительно-восстановительное титрование, потенциометрия.

Постановка проблемы

Гуминовые вещества (ГВ) образуются в природе в результате трансформации органических остатков и являются наиболее устойчивой формой органических соединений углерода вне живых организмов [1,2]. Гуминовые кислоты из разных природных источников могут существенно различаться по элементному составу, количеству функциональных ионогенных групп, степени конденсированности молекул, соотношению гидрофобных и гидрофильных фрагментов, молекулярной массе и др. [1-4]. Гуминовые соединения обладают целым рядом полезных свойств, прежде всего, ионообменных, сорбционных и поверхностно-активных. Наличие активных кислых групп (карбоксильных и гидроксильных) в макромолекулах гуминовых кислот обуславливает выраженную способность их к ионному обмену, комплексообразованию с ионами поливалентных металлов и ионными органическими соединениями, что позволяет использовать их в качестве сорбентов при очистке сточных вод и почв от тяжелых и радиоактивных металлов, нефтяных загрязнений и др. [5-8].

Анализ последних исследований и публикаций

Количество функциональных групп в структуре макромолекул гуминовых кислот (ГК) является одной из наиболее важных характеристик, которая определяет их физико-химические свойства. Известны различные методы определения функциональных групп в гуминовых веществах. Наиболее распространен метод кислотно-основного титрования [9].

Гуминовые кислоты относят к слабым полиэлектролитам. Количественное определение функциональных групп в макромолекулах гуми-

новых кислот осложнено тем, что кислотные группы ГК химически неидентичны, то есть имеет место химическая гетерогенность. Кроме того, это осложнено полиэлектролитными эффектами [10,11]. Полиэлектролитные эффекты вызваны тем, что диссоциация ионогенных групп в гуминовых кислотах происходит не независимо друг от друга. Диссоциация каждой последующей группы происходит в электрическом поле уже продиссоциировавших групп. В процессе титрования ГК в системе одновременно могут находиться диссоциированные и недиссоциированные кислотные группы (COOH-, OH-), что и является причиной химической гетерогенности функциональных групп каждого типа [12]. Поэтому количество доступных функциональных групп в макромолекулах гуминовых кислот, определенных различными методами нейтрализации, может существенно различаться.

Неточности при определении количества определяемых COOH- и OH-групп в растворах гуминовых кислот могут быть связаны со способностью их макромолекул к ассоциации [13]. Ассоциация гуминовых веществ в растворе может приводить к образованию агрегатов макромолекул, в результате чего часть функциональных групп оказывается экранирована фрагментами макромолекул и стерически недоступна для определения потенциометрическим методом. Кроме того, при кислотно-основном титровании солей гуминовых кислот растворами соляной кислоты происходит постепенный переход соли гуминовых кислот в H-форму, которая является нерастворимой в воде в силу свертывания молекул в клубок (аналогично денатурации белковых молекул). Такое постепенное изменение конформации молекулы также приводит к экранированию части еще не оттитрованных COOH- и

ОН- групп, которые становятся недоступны для определения потенциометрическим методом. В силу этих причин общепринятый метод определения СООН- и ОН-групп в макромолекулах гуминовых веществ не дает полной информации о количестве кислых групп в этих природных полимерах.

Следует отметить, что определение количества карбоксильных групп методом кислотно-основного потенциометрического титрования, согласно имеющимся литературным данным, при заданных условиях титрования (концентрация ГК, рН среды, ионная сила раствора, время достижения равновесного значения рН) дает сопоставимые результаты [9]. При количественном определении гидроксильных групп этим методом выявлены недостатки, которые связаны с небольшими изменениями рН в щелочной области при титровании и поэтому неточным определением точки эквивалентности [9; 14]. Количество гидроксильных групп, рассчитанное из кривых кислотно-основного титрования, определяется с большой ошибкой. В этой связи поиск возможностей более точного определения количества ОН-групп в макромолекулах природных полимеров на основе гуминовых веществ является важным.

Из литературы известно, что в растительных экстрактах определяют общее количество фенольных гидроксильных групп методом окислительно-восстановительного титрования перманганатом калия [15; 16]. При этом возможно определение двух разных видов гидроксильных групп в экстрактах растений – гидролизуемых и конденсированных полифенольных соединений. В работе авторы попытались применить этот метод для определения количества гидроксильных групп в макромолекулах гуминовых кислот.

Можно было предположить, что определение ОН-групп в макромолекулах гуминовых кислот титрованием перманганатом калия позволит более точно определять количество ОН- групп. Окислительно-восстановительная система в растворе гуминовых веществ, создаваемая перманганатом калия, позволит определять как доступные, так и недоступные ОН-группы, поскольку такая система не предполагает изменения конфигурации макромолекул гуминовых соединений и создания условий экранирования части ОН-групп фрагментами этих макромолекул.

Цель (задачи) исследования

Целью настоящей работы является отработка метода определения количества активных гидроксильных групп при окислительно-восстановительном титровании растворами перманганата калия применительно к гуминовым кислотам.

ната калия применительно к гуминовым кислотам.

Основной материал исследования

Гуминовые кислоты (ГК) получали из аналитической пробы бурого угля Александрийского месторождения однократной экстракцией раствором NaOH ($C_{NaOH}=0,1$ н) при соотношении твердой и жидкой фаз 1:8 и температуре 20 °С. Затем из «сырого» экстракта получали нерастворимые в воде гуминовые кислоты осаждением их 5 %-ным раствором HCl, который добавляли при постоянном перемешивании до рН=1-2. Выпавший осадок ГК отделяли от надосадочной жидкости центрифугированием. Осадок промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции среды (рН=6-7). Промытые гуминовые кислоты сушили в сушильном шкафу при $t=80$ °С до постоянной массы. Соли гуминовых кислот (гуматы натрия, ГН) получали растворением сухих гуминовых кислот в 0,1 н NaOH.

Величину окислительно-восстановительного потенциала (Е, мВ) определяли на прецизионном мультиметре РСТ-407 с использованием окислительно-восстановительного электрода РО50. Растворы перманганата калия готовили из стандарт-титров на дистиллированной воде.

На рис. 1 а приведены интегральные кривые потенциометрического титрования растворов гумата натрия перманганатом калия разных концентраций. Как видно из этого рисунка, титрование 0,02 н раствором $KMnO_4$ не выявляет зависимости $E=f(C_{KMnO_4})$. Увеличение концентрации $KMnO_4$ вызывает рост величины окислительно-восстановительного потенциала и указывает на протекание реакции окисления гидроксильных групп. На дифференциальных кривых титрования имеется два выраженных максимума (рис. 1б).

Это соответствует протеканию двух окислительно-восстановительных процессов, т.е. связано с окислением двух разных видов гидроксильных групп в макромолекулах гуминовых кислот. Количество активных гидроксильных групп в макромолекулах гуминовых кислот при титровании их 0,05%-ных растворов растворами $KMnO_4$ разных концентраций приведено в таблице 1. Содержание ОН-групп рассчитано как суммарное количество двух разных видов гидроксильных групп по двум максимумам на дифференциальных кривых. Как следует из данных этой таблицы, рост концентрации $KMnO_4$ приводит к увеличению определяемых активных гидроксильных групп в макромолекулах гуминовых кислот как на каждом из двух максимумах, так и их суммарного количества. При этом

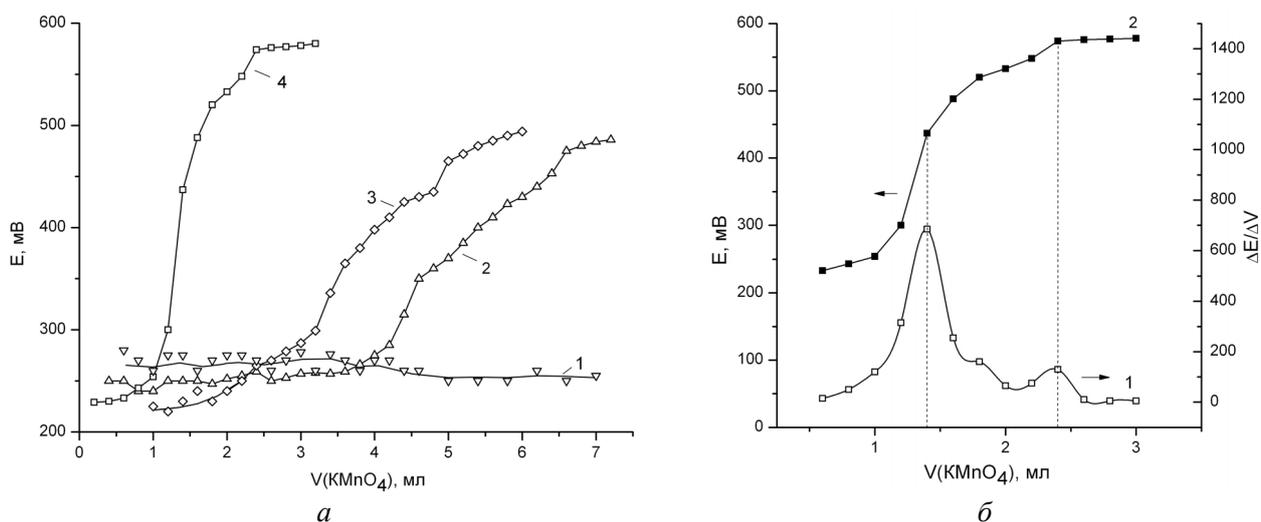


Рис. 1. Потенциометрические кривые (а) титрования 0,05 %-ного раствора гумата натрия растворами перманганата калия (V_{KMnO_4}) разных концентраций, интегральная и дифференциальная кривые (б) титрования 0,05 %-ного раствора гумата натрия 0,1 н раствором $KMnO_4$, C_{KMnO_4} , г-экв/л: 1 – 0,02; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,2

рост концентрации $KMnO_4$ от 0,1 до 0,2 г-экв/л не приводит к увеличению количества определяемых ОН-групп. Отсюда следует, что для определения гидроксильных групп в ГК методом окислительно-восстановительного титрования необходима и достаточная минимальная концентрация раствора перманганата калия составляет величину $\approx 0,1$ г-экв/л.

Было проведено измерение окислительно-восстановительного потенциала во времени при добавлении различных количеств $KMnO_4$ к 0,05 %-ному раствору солей гуминовых кислот при непрерывном перемешивании раствора и рассчитаны кинетические характеристики процесса. Как следует из рис. 2, величина окислительно-восстановительного потенциала резко падает в начальный период времени (10-20 мин), а затем выходит на равновесный участок, который практически не зависит от времени. Общая скорость процесса окисления рассчитана как тангенс угла наклона начальных линейных участков кривых зависимости $E=f(t)$. Общее уравнение для скорости процесса окисления макромолекул ГН перманганатом калия можно представить в виде:

$$\frac{dE}{dt} = k(E_{\text{равн}} - E_{10}),$$

где $E_{\text{равн}}$ – равновесное значение окислительно-восстановительного потенциала при данных условиях; E_{10} – значение окислительно-восстановительного потенциала через 10 минут протекания процесса, k – константа уравнения.

Как видно из табл. 2, общая скорость процес-

са окисления солей гуминовых кислот возрастает с увеличением концентрации $KMnO_4$, а величина константы уравнения уменьшается. Поскольку окисляемый субстрат является природным полимером с химически неидентичными функциональными группами, а в водных растворах гуминовых кислот возможна ассоциация, то изменение кинетических характеристик процесса может быть связано со способностью молекул

Табл. 1. Количество активных гидроксильных групп в макромолекулах гуминовых кислот при титровании их 0,05 %-ного раствора растворами $KMnO_4$ разных концентраций при pH=7,5.

Перемешивание реакционной смеси в течение 10 мин

[ОН], мг-экв/г	Концентрация $KMnO_4$, г-экв/л		
	0,05	0,10	0,20
[ОН], max_1	9,0	13,6	11,2
[ОН], max_2	4,2	6,4	8,8
Всего [ОН]	13,2	20,0	19,8
E_{max1} , мВ	335	336	437
E_{max2} , мВ	475	463	573

Табл. 2. Кинетические характеристики процесса окисления гумата натрия растворами $KMnO_4$ разных концентраций

Концентрация $KMnO_4$, г-экв/л	E_{10}	$E_{\text{равн}}$	dE/dt	k
0,06	75	59	8,16	0,51
0,12	118	65	16,34	0,31
0,19	139	77	15,81	0,26
0,26	162	77	16,49	0,19

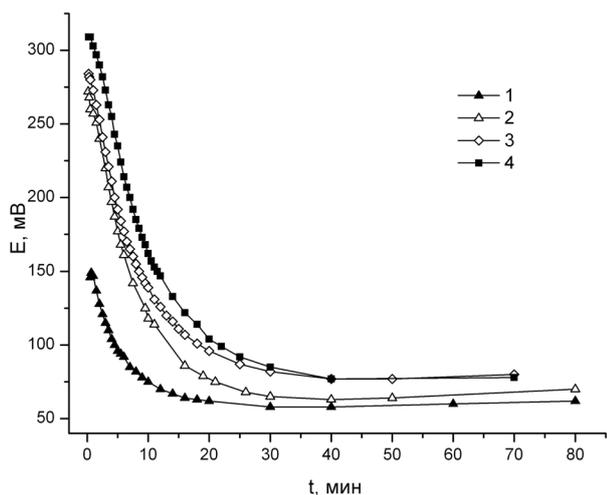


Рис. 2. Изменение окислительно-восстановительного потенциала во времени при добавлении различных количеств $KMnO_4$ к 0,05 %-ному раствору ГН. $KMnO_4$, г-экв/л: 1 – 0,06; 2 – 0,12; 3 – 0,19; 4 – 0,26. pH=11,5

окислителя к диффузии к функциональным группам (ОН-) в условиях, осложненных этими эффектами. В целом закономерно, что увеличение концентрации окислителя ($KMnO_4$) приводит к интенсификации процесса окисления ОН-групп.

Выводы

1. Показано, что метод потенциометрического окислительно-восстановительного титрования перманганатом калия применим для анализа количества гидроксильных групп в структуре макромолекул гуминовых кислот.

2. Количество определяемых этим методом гидроксильных групп зависит от концентрации $KMnO_4$. Определена минимальная концентрация перманганата калия, которая позволяет надежно определять количество активных гидроксильных групп в макромолекулах гуминовых кислот ($C_{KMnO_4} \approx 0,1$ г-экв/л).

3. Количество определяемых ОН-групп в макромолекулах гуминовых кислот при титровании растворами перманганата калия низких концентраций выше, чем при кислотно-основном титровании солей гуминовых кислот растворами соляной кислоты [9]. Это может быть связано с тем, что окислительно-восстановительная система, создаваемая перманганатом калия, не предполагает изменения конформации макромолекул гуминовых соединений и создания условий экранирования части ОН-групп фрагментами этих макромолекул.

Список литературы

1. Орлов, Д.С. Гуминовые вещества в биосфере

// Соросовский образовательный журнал. – 1997. – №2. – С. 56-63.

2. Орлов, Д.С. Органическое вещество почв России // Почвоведение. – 1998. – №9. – С. 1049-1057.

3. Перминова, И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: дис. ... докт. хим. наук: 02.00.02 / Перминова Ирина Васильевна. – М.: МГУ, 2000. – 359 с.

4. Rice, J.A. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances / J.A. Rice, P. MacCarthy // Org. Geochem. – 1991. – Vol.17. – P. 635-648.

5. Covelo, E.F. Heavy metal adsorption by humic umbrilsols: selectivity sequences and competitive sorption kinetics / E.F. Covelo, M.L. Andrade, F.A. Vega // J. Colloid Interface Sci. – 2004. – Vol. 280. – P. 1-8.

6. Buschmann, J. Arsenite and arsenate binding to dissolved humic acids: Influence of pH, type of humic acid, and aluminum / J. Buschmann, A. Akappeler, U. Lindauer et al. // Environ. Sci. Technol. – 2006. – Vol.40. – P. 6015-6020.

7. Liu, A. Modeling adsorption of copper (II), cadmium (II) and lead (II) on purified humic acid / A. Liu, R.D. Gonzalez // Langmuir. – 2000. – Vol.16. – P. 3902-3909.

8. Koopal, L.K. Binding of ionic surfactants to purified humic acid / L.K. Koopal, T.P. Goloub, T.A. Davis // J. Colloid Interface Sci. – 2004. – Vol.275. – P. 360-367.

9. Хилько, С.Л. Особенности потенциометрического титрования солей гуминовых кислот / С.Л. Хилько, А.И. Ковтун, В.И. Рыбаченко // Химия тверд. топлива. – 2011. – №5. – С. 50-62.

10. Gamble, D.S. Potentiometric titration of fulvic acid: equivalence point calculations and acidic functional groups // Can. J. Chem. – 1972. – Vol.50. – P. 2680-2690.

11. Gamble, D.S. Titration curves of fulvic acid / D.S. Gamble, A.W. Underdown // Anal. Chem. – 1980. – Vol. 52. – P. 1901-1908.

12. Paxeus, N. Acid-base properties of aquatic fulvic acid / N. Paxeus, M. Wedborg // Analyt. Chem. Acta. – 1985. – Vol.169. – P. 87-98.

13. Ghosh, K. Macromolecular structures of humic substances / K. Ghosh, M. Schnitzer // Soil Sci. – 1980. – Vol.129. – P. 266-276.

14. Characterization of structure and aggregation processes of aquatic humic substances using small-angle scattering and X-ray microscopy / P.K. Pranzas et al. // Anal. Bioanal. Chem. – 2003. – Vol.376. – P. 618-625.

15. Рябинина, В.Е. Фитохимическое исследование полифенольного комплекса из травы ты-

сячелистника обыкновенного / В.Е. Рябина, Е.Е. Зотова, Н.И. Пономарева // Наука и современность. – 2011. – №9-2. – С. 65-69.
16. Влияние ферментации и кислотности среды

на состав и антиоксидантную активность водных растворов чая / В.Е. Рябина и др. // Химия растительного сырья. – 2014. – №2. – С. 169-175.

Khil'ko S.L. /Cand. Sci. (Chem.)/, Rogatko M.I.

L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry

REDOX TITRATION OF SALTS OF HUMIC ACIDS

Background. *The number of functional groups in the structure of the macromolecules of humic acids is one of the most important characteristics, which determines their reaction ability, their complexing, ion exchange, surfactant and redox properties, and biological activity.*

The most common way to determine the active functional groups in humic acids is the method of homogeneous potentiometric acid-base titration. Determination of the number of carboxyl groups using this method gives comparable and reproducible results. Quantitative determination of hydroxyl groups has disadvantages associated with the inaccurate determination of the equivalence point. The number of hydroxyl groups, calculated from the curves of potentiometric acid-base titration, is determined with a large error. In this context, finding opportunities for more accurate determination of the number of hydroxyl groups in macro-molecules of natural polymers of humic substances is important.

Materials and/or methods. *Humic acid was obtained from analytical samples of brown coal of Alexandria deposits by the standard method – extraction with a 0.1 N solution of alkali. The value of the redox potential (E , mV) was determined on precision multimeter PCT-407 using a redox electrode PO50. The solutions of potassium permanganate were prepared from the standard titers in distilled water.*

Results. *A technique is developed for determining the number of active hydroxyl groups in the macromolecules of humic acids using the method of homogeneous potentiometric reduction-oxidation titration in solutions of potassium permanganate by analogy with the determination of hydroxyl groups in different types in plant extracts.*

Conclusion. *It is shown that the method of potentiometric redox titration with potassium permanganate is applicable for the analysis of the number of hydroxyl groups in the structure of macromolecules of humic acids. The number of the hydroxyl groups determined by this method depends on the concentration of $KMnO_4$. The minimum concentration of potassium permanganate is identified, which allows determining the number of active hydroxyl groups in the macromolecules of humic acids ($C_{KMnO_4} \approx 0.1$ g-eq/l). The amount of the OH-groups in macromolecules of humic acid determined by titration with potassium permanganate of low concentration is higher than by acid-base titration of humic acids with solutions of hydrochloric acid.*

Keywords: *salts of humic acids, potassium permanganate, redox titration, potentiometry.*

Сведения об авторах

С.Л. Хилько

Телефон: +380 (66) 75-79-462

Эл. адрес: sv-hilko@yandex.ru

М.И. Рогатко

Телефон: +380 (95) 619-17-71

Эл. адрес: marina.rogatko@gmail.com

Статья поступила 08.12.2016 г.

© С.Л. Хилько, М.И. Рогатко, 2017

Рецензент д.х.н., проф. Л.Ф. Бутузова