

НЕКОТОРЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГОЛЬНЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ МЕСТОРОЖДЕНИЙ «ОЙ-КАРАГАЙ», «МАМЫТ» и «КУНЬМИН»

В данной работе исследованы физико-химические характеристики гуминовых кислот (ГК) из угля месторождений «Куньмин» (Кун), «Ой-Карагай» (Ой-К) и «Мамыт» (Мт). Методом ИК-спектроскопии были исследованы образцы гуминовых кислот, анализ спектров позволяет сделать вывод, что они являются многокомпонентной смесью высокомолекулярных и полифункциональных соединений ароматической и гетероциклической природы, замещенных различными функциональными группами.

Ключевые слова: гумат калия, катализатор, палладиевые катализаторы, гидрирование, гуминовые кислоты.

Введение

Широкие перспективы имеет практическое применение гуминовых кислот (ГК) [1–11]. Благодаря наличию комплексообразующих групп они могут использоваться для извлечения металлов из растворов и регулирования их подвижности в почвенно-растительном покрове [1–3], а их высокая биологическая активность способствует лечению некоторых заболеваний [4–6] и повышению иммунитета и продуктивности растений и животных [7]. 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 [8]. 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. [8]. Наибольшее значение имеют карбоксильные группы, фенольные гидроксилы и аминокислотные группы. Определения кислотных функциональных групп, вопрос о разграничении количеств карбоксильных групп и фенольных гидроксильных групп, несмотря на наличие множества химических и потенциометрических методик, до сих пор остается открытым. Цель настоящей работы заключалась в получении и исследовании свойств гуминовых препаратов методами кислотно-основного титрования, ионообменной сорбции и ИК-спектrophотометрии. Гуминовые кислоты выделяли из угля месторождения «Мамыт», «Ой-Карагай» и «Куньмин» (КНР).

Эксперимент

Для выделения гуминовых кислот (ГК) взвешивали 5 г измельченного воздушно-сухого угля. ГК выделяли щелочной обработкой [9]. Навеску угля заливали 2,0% 100 мл раствора гидроксида натрия и перемешивали в течение 30 мин при температуре 333 К на магнитной мешалке [10]; полученную смесь центрифугируют; не прореагировавший остаток угля промывают, сушат при 353 К и взвешивают. Замерив объем экстракта, заливают его эквивалентным количеством 5%-ного раствора

соляной кислоты. Выпавшие в осадок гуминовые кислоты отделяют от фульвокислот фильтрованием на беззольном фильтре («синяя лента»). Учитывая массу бюкса и фильтра определяют их массу. Функциональные кислотные группы ГК определяют титриметрическими методами, разработанными для исследования ионитов [11]. Титрование избытка щелочи в присутствии BaCl_2 (модификация баритового метода). ИК-спектры ГК регистрировали в таблетках с KBr на ИК-Фурье-спектрометре Nexus компании Nicolet (США).

Результаты и их обсуждение

Метод ИК-спектроскопии широко используется для анализа ГК, так как позволяет получать достоверную информацию о строении макромолекул угольных мацералов. Полученные спектры характеризуются определенным для каждого отдельного образца набором полос поглощения, что, в первую очередь, свидетельствует об их индивидуальности. Данные ИК-спектроскопии приведены в таблице 1. В спектре гуминовых кислот из угля месторождения «Кузьмин» ($\text{ГК}_{\text{Ку}}^{\text{н}}$) присутствуют полосы поглощения $1680 - 1600 \text{ см}^{-1}$ и $1385-1370 \text{ см}^{-1}$, характерные для бензоидных структур, которые отсутствуют в окисленных образцах. В спектрах гуминовых кислот четко видны полосы поглощения $1280 - 1200 \text{ см}^{-1}$ $\nu(\text{COC})$ эфирных связей. Кроме того, в спектрах изученных веществ присутствуют полосы поглощения $900-650 \text{ см}^{-1}$, характерные для аренов, обнаружены также полосы поглощения $500-575 \text{ см}^{-1}$ органических сульфидов и дисульфидов.

Таблица 1 – Характеристика ИК-спектров гуминовых кислот, полученных из углей (с - сильные полосы, ср. – средние полосы, сл.- слабые полосы)

Поглощение	$\text{ГК}_{\text{Ку}}^{\text{н}}$	$\text{ГК}_{\text{Ой-К}}$	$\text{ГК}_{\text{Мт}}$
$\text{N (OH)} + \nu (\text{NH}_2)$		3855 (сл.) 3229 (ср.)	
$\nu (\text{OH})$			3690
$\nu (\text{OH}) + \nu (\text{NH})$			3600-3100 малострукт.
$\nu^{\text{as}} (\text{CH})$			-
$\nu_{\text{as}} (\text{CH}_3)$	-	2924 (ср.)	
$\nu_{\text{s}} (\text{CH}_2)$	-		2950 2920 2803
$\nu_{\text{s}} (\text{NH}_3)$, втор. Амины	2700 – 2250 ср.		
$\delta (\text{OH}) + \nu (\text{C=O})$ в COOH			1950 1850 1800
$\nu (\text{C=O})$	1850-1650 сл.		1699
Кол. Аром. кольца, карбон. к-т и их производных		1708 (с.) 1609 (с.)	
$\nu (\text{C=C})$	1680 – 1600 с.		
$\nu (\text{C=C}) + \delta (\text{NH}_2)$			- 1588 -

$\delta_s(\text{CH})$	1450 - 1300 сл.		1495 1420
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1385-1370 сл.		1381
N (COC)	1280 – 1200 с.		
$\nu(\text{C-O})$	-	1220 (с)	1182
$\nu_{as}(\text{COC})$	1150 – 1050		1077 1030
$\delta(\text{CH})$	900 – 650 ср		
$\delta(\text{C=C})+\delta(\text{C=S}),$		769	752
Крут., маятн. деформации остова, CH_2 -, азот- и серу-содержащих групп		411 (сл.)	680
			-
			533
			-
			467 428
$\delta(\text{SH})$	500 – 575 ср		

Как видно из таблицы 1, во всех представленных спектрах образцов гуминовых кислот наблюдаются полосы поглощения в области $3800\text{-}3100\text{ см}^{-1}$, характерные для химически связанных OH и $\text{NH}_2(\text{NH})$ -групп. Однако наибольшее число полос поглощения в указанной области наблюдается в спектре ГК_{Мт}, что свидетельствует об искажении спектра влагой. Область поглощения, характерная для валентных колебаний метильных групп, наблюдается для всех образцов ($2950\text{-}2918\text{ см}^{-1}$), однако в дополнение к нему в образцах окисленных гуминовых кислот появляется еще по одному пику в области 2849 см^{-1} средней интенсивности. В спектрах всех образцов область поглощения, характерная для карбоновых кислот и соединений ароматической природы ($1700\text{-}1540\text{ см}^{-1}$), является самой интенсивной. Также стоит отметить, что пики, свидетельствующие о наличии $\text{C}=\text{C}$ связи ароматического происхождения ($1610\text{-}1620\text{ см}^{-1}$), в образце окисленной гуминовой кислоты смещаются в дальнюю область спектра по сравнению с образцами исходной гуминовой кислоты. В исследуемых спектрах наблюдается также полоса поглощения в области $1214\text{-}1250\text{ см}^{-1}$, подтверждающая наличие в образцах метильных, карбоксильных, азот- и серосодержащих групп. Во всех спектрах данная полоса является сильной по интенсивности и ее полуширина составляет $100 - 400\text{ см}^{-1}$. Большая полуширина этих компонентов свидетельствует о сильном взаимодействии связей, поглощающих в этой области, или о суперпозиции поглощения сложной смеси близких структур. В области ниже 900 см^{-1} наблюдается поглощение минеральных составляющих образцов. Данная область во всех спектрах малоструктурирована, и соответственно малоинформативна. В спектре ГК_{Мт} обнаруживается поглощение химически не связанной воды (при 3690 см^{-1}), а также появляется малоструктурированная полоса в области $3600\text{-}3100\text{ см}^{-1}$.

Её появление связано с поглощением групп OH и NH . В данном спектре наблюдаются полосы поглощения анти- и симметричных валентных колебаний связей C-H . Появляются полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями связей C=O в карбоксильной группе кислоты и хинонах. Отсутствуют полосы поглощения, отнесенные к валентным колебаниям связей C=S . Интенсивность полос в области $1700\text{-}1200\text{ см}^{-1}$ в спектре ГК_{Мт} становится меньше, а

максимальной по интенсивности в данном спектре является область 3600-3100 см⁻¹ [12]. Баритовым методом была определена сумма кислых функциональных групп — COOH и —ОН_{фен.} образцов, карбоксильные группы определяли хемосорбционным методом ацетатом кальция. Количество —ОН_{фен.} групп определяли по разнице общей кислотности и количеству —COOH групп. Карбонильные группы определяли фенилгидразином C₆H₅NNH₂. Результаты функционального анализа приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Кислотные свойства ГК, экстрагированный из угля месторождений «Куньмин», «Ой-Карагай» и «Мамыт»

Образец	pK _α	Функциональный состав, мг-экв/г			
		[COOH+OH]	[COOH]	[OH]	C=O
ГК _{Кунь}	7,0	7,0	2,3	4,7	1,8
ГК _{Ой-К}	6,9	7,0	2,7	4,3	1,9
ГК _{Мт}	7,0	6,8	3,2	3,6	1,9

Суммарное содержание кислых групп в ГК_{Мт} составляет 6,8 мг-экв/г, в том числе карбоксильных групп 3,2 мг-экв/г, фенольных гидроксидов 3,6. Количество карбонильных групп составляет 1,9.

Таким образом, анализ исследованных образцов гуминовых кислот позволяет сделать вывод, что они являются многокомпонентной смесью высокомолекулярных и полифункциональных соединений ароматической и гетероциклической природы, замещенных различными функциональными группами. При окислении угля число полос поглощения заметно возрастает и повышается структурированность данных полос. В спектрах гуминовых кислот появляются полосы поглощения, соответствующие связи C=O в COOH и хинонах. Сравнительное исследование ИК-спектров угля и гуминовых кислот, выделенных из угля месторождений «Куньмин», «Ой-Карагай» и «Мамыт», показало их однотипность по функциональным группам соединений, что свидетельствует об общей модели построения молекул.

Литература

- 1 Plaza C., Brunetti G. Senesi N., Polo A. // Environ.Sci.and Technol. 2006. Vol. 40. № 3. P. 917.
- 2 Warwic 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 Аввакумова Н. П. Биохимические аспекты терапевтической эффективности гумусовых кислот лечебных грязей. Самара, 2002. С. 56.
- 5 Пиекалнитс И. Я. Применение гуминовых кислот в комплексном лечении заболеваний пародонта: Автореф. дис. ... канд. мед. наук: 14.00.21 – стоматология. СПб., 1995.
- 6 Исмадова Р. Р. , Зиганшин А. У. , Дмитрук С. Е. // Казанский мед. журн. 2006. Т. 87. № 6. С. 454.
- 7 Наумова Г. В. и др. // Природопользование. 1996. Вып. 1. № 1. С. 99.
- 8 Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М., 1990
- 9 Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука, 1993. –236с.

10 Каирбеков Ж.К., Жубанов К.А., Ешова Ж.Т. Методические указания к лабораторным работам «Синтез гуминовых кислот и их солей из бурых углей». – Алматы: Қазақ университеті, 2000. – 20 с

11 Полянский Н. Г. , Горбунов Г. В. , Полянская Н. Л. Методы исследования ионитов. М., 1976.

12 Каирбеков Ж.К., Кишибаев К.О., Ермолдина Э.Т., Малибекова Г.А. Изучение свойств гуминовых препаратов угля месторождения «Ой-Карагай» // Вестник КазНУ. Сер. хим. – 2010. – №2(58). – С. 125-129.

Ж.К. Каирбеков, Э.Т. Ермолдина, *К.О.Кишибаев

ҒЗИ Жаңа химиялық технологиялар және материалдар, Алматы қ.

*Қазақ Мемлекеттік қыздар педагогикалық университеті

E-mail: ermoldina@mail.ru

«ОЙ-ҚАРАҒАЙ», «МАМЫТ» ЖӘНЕ «КУНЬМИН» КЕН ОРНЫ КӨМІРЛІ ГУМИН ҚЫШҚЫЛДАРЫНЫҢ КЕЙБІР СИПАТТАМАЛАРЫ

Берілген жұмыста «Куньмин» (Кун), «Ой-Қарағай» (Ой-К) және «Мамыт» (Мт) кен орны көмірлерінен алынған гумин қышқылдарының физика-химиялық сипаттамалары зерттелген. ИҚ –спектроскопия әдісімен гумин қышқылдарының спектрлеріне сараптама жүргізіліп, шыққан қорытындыдан олардың әртүрлі функционалды топтар орынбасқан, ароматты және гетероциклды табиғатқа ие жоғарыкомпонентті және полифункционалды қоспадан тұратындығы анықталды.

Түйін сөздер: калий гуматы, катализатор, палладий катализаторы, гидреу, гумин қышқылы.

Zh Kairbekov, T.E. Yermoldina * K.O.Kishibaev

Research Institute of New Chemical Technologies and Materials, Almaty

* Kazakh State Women's Pedagogical University

E-mail: ermoldina@mail.ru

SOME CHARACTERISTICS OF COAL FIELDS HUMIC ACIDS "OY-KARAGAY", "MAMYT" AND "KUNMING"

In this paper we studied the physical-chemical characteristics of humic acid (D) To the coal fields "Kunming" (Kuhn), "Oy-Karagaj" (Oh-K) and "Mamyt" (Mt). By IR spectroscopy were investigated samples of humic acids, analysis of the spectra allows us to conclude that they are multi-component mixture of high-and polyfunctional compounds and heterocyclic aromatic nature, substituted by various functional groups.

Keywords: *potassium humate catalyst, palladium catalysts, hydrogenation, humic acid.*