

УДК 544.2:678

ИЗУЧЕНИЕ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРА ГУМАТА КАЛИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ pH СРЕДЫ

Жинжило В.А.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, e-mail: i06993@yandex.ru

Гуминовые вещества имеют важное значение в природе, являясь одновременно и регуляторами биогеохимических процессов, и компонентами полезных ископаемых. Кроме этого находят все более широкое применение в практике сельского хозяйства, медицине и других отраслей промышленности. В статье рассмотрена зависимость относительной вязкости раствора гумата калия от уровня pH среды раствора и дана попытка объяснения наблюдаемого явления. Одновременно обращается внимание на неоднозначность получаемых в обычной практике систем, называемых гуматами щелочных металлов, поскольку являются комплексами металлов и нейтральных гуминовых кислот. Установлено, что зависимость относительной вязкости раствора гумата калия от pH среды раствора является нелинейной величиной, имеющей экстремальные минимумы, связанные с изоэлектрической точкой, и является функцией пространственных флуктуаций в сложной дисперсной системе.

Ключевые слова: гуминовая кислота, гумат калия, относительная вязкость

THE STUDY OF THE VISCOSITY OF THE SOLUTION OF POTASSIUM HUMATE DEPENDING ON pH

Zhinzhilo V.A.

Southern Federal University, Rostov-on-Don, e-mail: i06993@yandex.ru

Humic substances are important in nature, being simultaneously regulators of biogeochemical processes, and components of minerals. In addition, there is an increasing application in the practice of agriculture, medicine and other industries. The dependence of the relative viscosity of the solution of potassium humate on the pH of the solution medium is considered and an attempt is made to explain the observed phenomenon. At the same time, attention is drawn to the ambiguity of the systems obtained in the ordinary practice, called humates of alkali metals, since they are complexes of metals and neutral humic acids. It is established that the dependence of the relative viscosity of the solution of potassium humate on the pH of the solution medium is a nonlinear quantity having extreme minima associated with the isoelectric point and is a function of spatial fluctuations in a complex disperse system.

Keywords: humic acid, potassium humate, relative viscosity

Гуминовые вещества входят в состав органического вещества многих природных объектов: вод, почв, осадочных отложений водоемов и твердых горючих ископаемых. Макромолекулы гуминовых веществ отличаются содержанием большого числа разнообразных функциональных групп, из которых преобладают кислородсодержащие карбоксильные и гидроксильные группы. Это определяет характер взаимодействия этих соединений с различными типами органических и неорганических веществ, например с ионами металлов, углеводов, аминов, в том числе и биогенных, и позволяет в определенных рамках рассматривать гуминовые вещества как своеобразные сорбенты, способные связывать вещества как силами физической природы, так и химически взаимодействовать с последними [1].

Одним, наиболее активным компонентом гуминовых веществ можно считать гуминовые или гумусовые кислоты, представляющие собой единый комплекс органических соединений темно-бурого, а в сухом виде – глубокого черного цвета

с раковистым блестящим изломом. Основу структуры гуминовых кислот составляют ароматические кольца типа бензола, нафталина или гетероциклические – типа фурана, пиридина, индола и других соединений. Структурные фрагменты соединены между собой различными группами (-O-, -N-, -CH₂-, -C-C-). Боковые цепи содержат преимущественно карбоксильные (-COOH) и гидроксильные группы фенолов (-OH) с участием метоксильных, карбонильных, амидных групп и их комбинации [2]. Широкий спектр функциональных групп обеспечивает комплексобразующие и окислительно-восстановительные свойства гуминовых кислот [3]. Целью настоящего исследования является изучение зависимости относительной вязкости растворов гумата калия от pH среды, как косвенного показателя внутримолекулярных изменений.

Гуминовые кислоты являются практически не растворимыми в большинстве известных чистых растворителей, в том числе и в воде. Вместе с этим следует отметить, что в гидратированном виде они

могут образовывать вполне устойчивые коллоидные системы, например, при достаточно долгом центрифугировании образца в дистиллированной воде, даже в кислой среде. Кроме этого, простое механическое диспергирование образца гуминовой кислоты, лишенной гидратной оболочки, приводит к тому, что визуально неизменная дистиллированная вода изменяет свой уровень pH среды с исходного 6,8 до 3,5 при 273 К. В щелочной среде происходит ионизация карбоксильной группы, а в области высокой щелочности и гидроксильных групп фенольных фрагментов. Образующуюся при этом систему принято называть гуматом, а в частном случае, если растворителем выступает водный раствор гидроксида калия – гуматом калия.

Образование раствора гумата калия возможно в широком диапазоне как уровней pH среды, так и гидромодулей растворителя – растворяемое вещество. Однако, изучая свойства растворов гумата калия, необходимо быть совершенно уверенным в том, что раствор содержит именно гумат калия и не содержит свободной щелочи, не вступившей в реакцию нейтрализации с кислыми функциональными группами. В своей работе мы добивались максимально возможного растворения образца почвенной гуминовой кислоты в разбавленном растворе гидроксида калия с точно установленным титром. В дальнейшем определялись плотность получаемого раствора стандартной процедурой, массовая концентрация полученного раствора по выпариванию растворителя в мягких условиях и максимальная растворимость гуминовой кислоты в растворе гидроксида калия при 273 К.

При максимальном насыщении раствора гидроксида калия происходит конкурентное насыщение более активных карбоксильных групп, а гидроксильные фенольные фрагменты остаются свободными. Естественно предположить, что при повышении уровня pH среды произойдет в определенный момент нейтрализация фенольной составляющей гуминовых кислот. Строение мицеллы при этом изменяется и, как следствие, некоторые физические свойства, в частности вязкость раствора. Учитывая, что растворы гуминовых кислот являются растворами высокомолекулярного соединения, а по своей сути полиамфолитами, возможно определение изоэлектрической точки растворов, что важно для понимания многих почвенных процессов.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта эксперимента были выбраны гуминовые кислоты черноземов, расположенных в Ростовской области, которые извлекались методом экстракции с последующим осаждением, очисткой, установлением точного микроэлементного состава прибором фирмы «Carlo Erba Instruments». Извлечение образцов гуминовых кислот производилось с предварительной декальцинацией почвы раствором хлороводородной кислоты с массовой долей хлороводорода в рабочем растворе 3%. Образец почвы подготавливался в соответствии со стандартными процедурами, обрабатывался кислотой в течение суток, затем отмывался дистиллятом до нейтральной среды в промывных водах и высушивался на воздухе до воздушно-сухого состояния. Навеску подготовленной почвы обрабатывали 0,1 н раствором NaOH на кипящей водяной бане в течение 6 часов при гидромодуле 1:20 [4–6]. После охлаждения и отстаивания системы декантировали надосадочную жидкость и подвергали ее центрифугированию при 6000 оборотах ротора центрифуги в течение 15 минут для отделения нерастворимых частиц и разрушения коллоидов алюминиевых соединений. Темно-коричневую жидкость подкисляли 10%-ным раствором соляной кислоты до уровня pH среды 1–2. Осадку давали уплотняться в течение 12 часов, отделяли центрифугированием при указанных выше режимах, промывали дистиллятом до нейтральной среды промывных вод. Не давая высушиться повторно, растворяли в водном растворе гидроксида натрия указанной выше концентрации, но без нагревания, центрифугировали, придерживаясь прежних режимов, повторно осаждали тем же осадителем и вновь отделяли осадок центрифугированием. Полученный образец гуминовой кислоты высушивался первоначально на воздухе, затем в сушильной камере при температуре 60 °С и охлаждался в эксикаторе над концентрированной серной кислотой. Найдено: содержание гуминовой кислоты в воздушно-сухом образце почвы – 4,52%. Элементный анализ образца: зольных элементов не содержит, С – 52,46%, Н – 6,75%, О – 35,59%, N – 5,2%.

Получение раствора гумата калия. Навеску препарата гуминовой кислоты заливали точно определенным объемом раствора гидроксида калия 0,045 н концентрации, слегка нагревали при постоянном помешивании и оставляли при комнатной темпе-

ратуре на сутки. По истечении указанного времени раствор вновь слегка нагревали до 55 °С, выдерживали в течение 1 часа и при постоянном перемешивании охлаждали до комнатной температуры (22 °С), полученный раствор центрифугировали при 8000 оборотах ротора центрифуги в течение 10 минут. Фугат сливали, а осадок обрабатывали раствором хлороводородной кислоты, промывали до нейтральной среды, высушивали и взвешивали. По разнице масс определяли массу гуминовой кислоты, которая может быть максимально растворена при данных температурных условиях в использованном растворителе. Найдено: 1 грамм КОН максимально растворяет 0,788 г гуминовой кислоты при комнатной температуре. Параллельно определялась концентрация образовавшегося в растворе гумата калия методом испарения растворителя при температуре 60 °С из точно измеренного объема раствора. Рассчитанные в эксперименте данные не противоречили друг другу, практически численно совпадая и образуя раствор гумата калия с массовой концентрацией вещества 13,38 г/л. Полученный раствор обладал интенсивно-черным цветом, не позволяющим проводить турбодиметрические исследования, при 18 °С имел плотность равную 1,007 г/см³. Исходный раствор для работы разбавляли дистиллированной водой до содержания гумата калия 2,141 г/л. При этом отмечено смещение рН показателя от 5,96 единиц до 7,76, то есть произошло смещение из слабокислой области в область слабощелочных значений, что вполне объясняется увеличением степени гидролиза при разбавлении. Полученный раствор делили на отдельные порции, в которые вводили раствор гидроксида калия 0,045 н концентрации по каплям под контролем рН-метра. Отмечено, что равновесие рН показателя раствора устанавливается не сразу, а в течение некоторого промежутка времени, в связи с чем точные значения рН показателя устанавливали по истечении суток, когда волатильности показаний не было. Явление волатильности рН показателя, по-видимому, может быть объяснено статистической вероятностью взаимодействия гидроксильных ионов и источников свободных протонов молекул гуминовых кислот, в качестве которых выступают конкурирующие доноры протонов карбоксильные и гидроксогруппы фенолов. Между этими частями молекулы в течение некоторого времени устанавливается равновесие, связанное со статистически

возможной первоначальной ионизацией фенольных групп, а затем с перемещением ионизации по месту карбоксигрупп, как более кислотноактивных. В это время происходит изменение рН среды из более основной в сторону более кислой среды, устанавливаемое в течение нескольких часов. Для каждого образца определялась плотность пикнометрическим методом. Методом капиллярной вискозиметрии в вискозиметре Оствальда определялось время истечения в трехкратной повторности для каждого образца. Результаты усреднялись, значительных колебаний в значениях отмечено не было. Относительную вязкость вычисляли по формуле

$$\eta = \eta_0(\rho\tau/\rho_0\tau_0),$$

где η – коэффициент вязкости полученного раствора, η_0 – вязкость дистиллированной воды при температуре измерения, ρ – плотность определяемого раствора, τ – время истечения данного раствора через капилляр вискозиметра, ρ_0 – плотность дистиллированной воды при данной температуре, τ_0 – время истечения дистиллированной воды через капилляр вискозиметра.

Полученные результаты отражены в таблице.

Поскольку все исходные растворы являлись глубоко окрашенными, визуальную степень прозрачности определить было невозможно, нами была предпринята попытка проведения микрорископического исследования изучаемых растворов путем выпаривания растворителя в щадящих условиях с последующей визуальной оценкой вырастающих кристаллов. Все образцы давали примерно одинаковую картину: в поле зрения микроскопа при разных увеличениях фиксировали хаотично разбросанные кристаллические структуры в виде древовидных кристаллов, помещенных в систему аморфного пленкообразного вещества.

Результаты исследования и их обсуждение

Изучив зависимость относительной вязкости от рН среды раствора гумата калия, представленную на рис. 1, можно отметить неоднозначный характер такой зависимости. Так, в области рН среды, равной 8,86 единиц, четко проявляется пик минимальной относительной вязкости, что может соответствовать изоэлектрической точке гумата калия в данных условиях. В области значений рН от 10 и практически до 11,5 коэффициент вязкости выходит на некоторую синусоиду, соответствующую,

по-видимому, активному связыванию гидроксогрупп фенолов, подвергающихся значительному гидролизу. В области значений выше 11,5 относительная вязкость начинает существенно возрастать из-за подавления гидролитических процессов и формирования крупных ассоциатов как межмолекулярного характера, так и формированием внутримолекулярных связей электростатического характера.

одноименно заряженных участков полимерной молекулы, приводящего в итоге к изменению положения заряженных участков и формированию новых связей в пределах агрегатов, что и позволяет химически сорбировать на молекуле гумата калия дополнительных не ионизированных в данных условиях молекул гуминовой кислоты, и, как следствие, молекула начинает разворачиваться с возможным изменением зарядов

Зависимость относительной вязкости раствора гумата калия от уровня рН – среды раствора при 18 °С

№ образца	Уровень рН среды образца	Время истечения – τ , с	Среднее значение времени истечения – τ , с	Плотность раствора, г/см ³	Рассчитанная относительная вязкость – η
1	7,76	9,5; 9,5; 9,6	9,53	1,0030	0,6716
2	8,03	10; 10; 10	10,00	1,0030	0,7050
3	8,30	9,9; 9,8; 9,8	9,83	1,0028	0,6927
4	8,86	9,9; 9,9; 9,9	9,90	1,0026	0,66257
5	9,22	9,9; 9,9; 9,9	9,90	1,0024	0,6970
6	9,52	9,9; 10; 10	9,96	1,0022	0,7150
7	10,00	10; 10; 10	10,00	1,0020	0,7000
8	10,33	10; 10; 10	10,00	1,0018	0,7000
9	10,82	9,9; 9,8; 9,8	9,83	1,0016	0,6920
10	11,10	9,9; 9,9; 9,9	9,90	1,0014	0,6970
11	11,50	9,9; 9,9; 9,9	9,90	1,0012	0,6970
12	12,00	10; 10; 10,1	10,03	1,0011	0,7300

В области рН 8,86 наблюдается экстремальное падение относительной вязкости раствора, вслед за которым резкий рост, показывающий пространственные флуктуации молекул.

Поскольку гуминовые кислоты рассматриваются как высокомолекулярные полифункциональные вещества, содержащие разные по характеру функциональные группы, то их можно характеризовать в растворе в виде гумата калия как полиамфолиты, на длинных цепях которых силами разного характера удерживаются нейтральные молекулы гуминовой кислоты, или по крайней мере отдельные участки гуминовых кислот, например малополярные центральные части такой молекулы [7, 8]. При удалении от минимального значения коэффициента вязкости, что может быть рассмотрено как изoeлектрическая точка полиамфолита в данных условиях, в молекуле с увеличением значения рН показателя растет суммарный отрицательный заряд, располагаемый преимущественно по поверхности молекулы, а внутрь системы проникают и удерживаются молекулы воды, формируя объемную гидратированную систему [1]. В растворе возникают силы взаимного отталкивания

отдельных участков, что сопровождается верификацией значений рН среды в неизменных внешних условиях. Макромолекула гуминовой кислоты оказывается разными своими частями в тех слоях жидкости, которые движутся с разными относительными скоростями, и сама на себе испытывает действие момента сил, приводящих ее к вращательному движению относительно длинной оси, что в итоге выливается в относительный рост вязкости раствора (рис. 2).

Кроме этого возникает статистическая вероятность неполного насыщения кислотных групп в пределах одной молекулы и одновременное насыщение кислотных групп другой молекулы, что может формировать сорбцию нейтральных молекул с формированием комплекса гумат калия – гуминовая кислота. Результатом таких процессов может быть формирование аномалий относительной вязкости, связанной с установлением некоторого динамического равновесия. Для выяснения наличия вышеуказанных комплексов на стеклянные пластинки наносили образцы подготовленных для исследования вязкости комплексов и подвергали их кристаллизации в мягких условиях испарения растворителя. Полученные микропрепа-

раты исследовались под микроскопом под увеличением в 40, 120 раз. Во всех препаратах наблюдалась одна и та же картина: в центре поля зрения четко определяется кристаллическая структура древовидной, сильно разветвленной формы, предположительно кристаллы истинного гумата калия, просвечивающиеся через проходящий свет, не имеющие цвета (рис. 3). По краю кристаллической структуры заметно наличие неструктурированного вещества в виде сплошной массы некристаллического (аморфного) характера отчетливого коричневого цвета, предположительно неионизированной сорбированной гумино-

вой кислоты, образованной в результате коагуляции устойчивой дисперсной системы, условно называемой раствором гумата калия (рис. 4, 5). Наблюдаемое явление подтверждается ИК-спектрами образцов. Наряду с фиксируемыми пиками карбоксилат-ионов в области 1400 и 1404 см^{-1} – симметричные колебания, 1634 и 1630 см^{-1} – асимметричные колебания, регистрируются характеристические полосы с максимумами поглощения в области 1238 , 1252 , 1254 см^{-1} , характерные для колебаний связей $\text{C}=\text{O}$ в карбоксигруппах и деформационные колебания OH -групп в недиссоциированных карбоксильных группах.

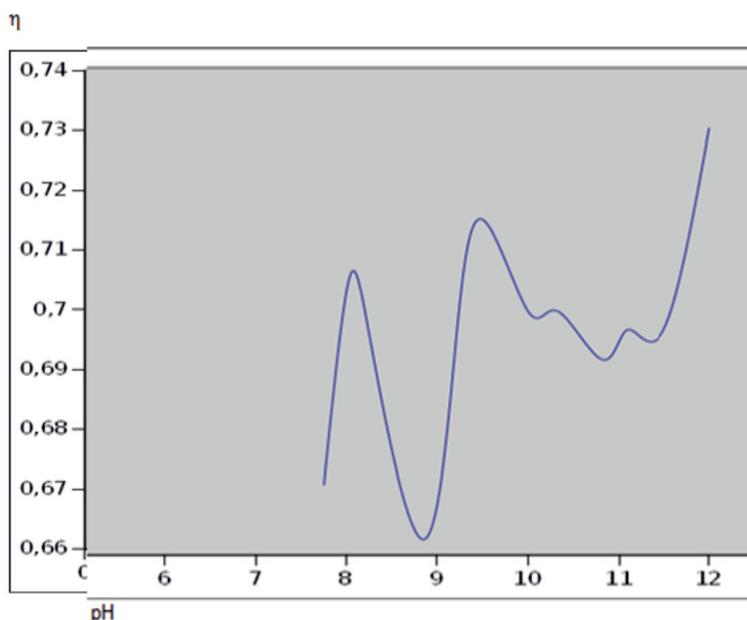


Рис. 1. Зависимость коэффициента вязкости раствора гумата калия от pH среды раствора

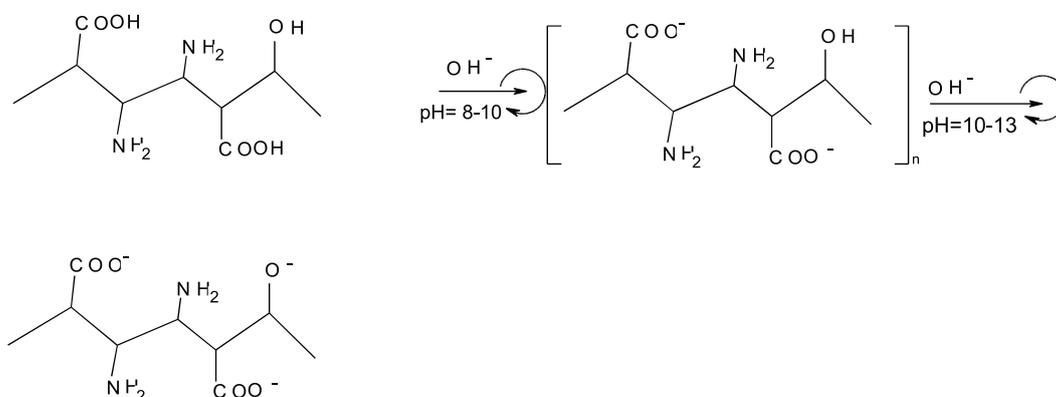


Рис. 2. Изменение молекулы гуминовой кислоты в зависимости от pH среды



Рис. 3. Кристаллы гумата калия



Рис. 4. Кристаллы гумата калия на границе с неионизированной гуминовой кислотой. Указатель направлен в сторону границы раздела

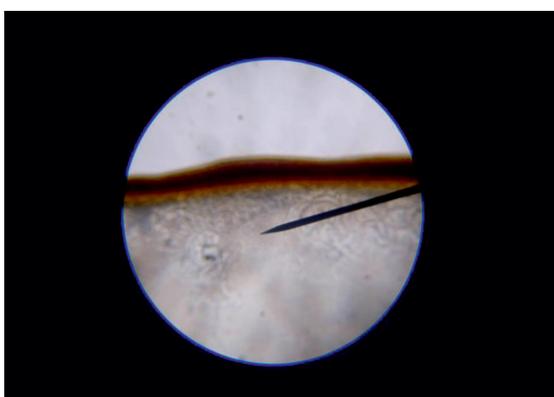


Рис. 5. Граница раздела кристаллической фазы и аморфной гуминовой кислоты

Анализируя полученные в ходе эксперимента данные, можно прийти к нескольким важным выводам:

1. Гуминовые кислоты в природных объектах (почвах, лечебных грязях и пр.) обладают, несомненно, буферными свойствами, дополняемыми агрегационными способностями, что приводит к образованиям специфических конгломератов, выполняющих важные свойства.

2. Описываемый в литературе гумат калия представляет собой межмолекулярный комплекс истинной соли, заключенной в оболочку аморфной нейтральной гуминовой кислоты.

Список литературы

1. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: дис. ... док. хим. наук: 02.00.02 / Перминова Ирина Васильевна. – М., 2000. – 359 с.
2. Schnitzer M. Humic substances in the environment / M. Schnitzer, S.U. Khan – N.Y.: Marcel Decker, 1972. – 334 p.
3. Нестерова О.В., Семаль В.А., Трегубова В.Г. Международный форум по нанотехнологиям // Сборник тезисов секционных докладов, стендовых докладов и докладов участников конкурса научных работ молодых ученых. Дальневосточный государственный университет, секция «Химия и химическая технология наноматериалов». – Владивосток, 2008. – С. 39.
4. Некрасова О.А. Дергачева М.И. Содержание микроэлементов в черноземах обыкновенных и их гуминовых кислотах // Вестник Томского государственного университета. Биология. – 2011. – № 4(16). – С. 7–16.
5. Потапова И.А., Вишняков В.В., Пурьгин П.П., Симакова С.А., Воробьев Д.В., Ушакова В.Н. Выделение гуминовых кислот из бурых углей и их применение для рекультивации нефтезагрязненных земель // Известия Самарского научного центра РАН. Специальный выпуск «XIII конгресс Экология и здоровье человека». – 2008. – Т. 1. – С. 215–218.
6. Савченко И.А. Химико-фармацевтическое исследование гуминовых веществ сапропеля озера Горчаково: дис. ... канд. фарм. наук. Ом. гос. мед. академия. – Омск, 2015. – 209 с.
7. Безносиков В.А., Лодыгин Е.Д. Высокомолекулярные органические соединения в почвах // Известия Коми научного центра УрО РАН. – 2010. – Выпуск 1. – С. 24–30.
8. Жданова А.В. Изучение структурных компонентов и физико-химических свойств гуминовых веществ низкоминерализованных иловых сульфидных грязей как источника антиоксидантных лекарственных средств: дис. ... канд. фарм. наук: 14.04.02 / Жданова Алина Валитовна; [Место защиты: ГОУ ВПО «Самарский государственный медицинский университет»]. – Самара, 2011. – 134 с.: ил.

References

1. Perminova I.V. Analiz, klassifikacija i prognoz svoystv gumusovykh kislot: dis. ... dok. him. nauk: 02.00.02 / Perminova Irina Vasilevna. M., 2000. 359 p.
2. Schnitzer M. Humic substances in the environment / M. Schnitzer, S.U. Khan N.Y.: Marcel Decker, 1972. 334 p.
3. Nesterova O.V., Semal V.A., Tregubova V.G. Mezhdunarodnyj forum po nanotehnologijam // Sbornik tezisov sekcionnykh dokladov, stendovykh dokladov i dokladov uchastnikov konkursa nauchnykh rabot molodykh uchenykh. Dalnevostochnyj gosudarstvennyj universitet, cekcija «Himija i himicheskaja tehnologija nanomaterialov». Vladivostok, 2008. pp. 39.
4. Nekrasova O.A., Dergacheva M.I. Soderzhanie mikroelementov v chernozemah obyknovennykh i ih guminovykh kislotah // Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Biologija. 2011. no. 4(16). pp. 7–16.
5. Potapova I.A., Vishnjakov V.V., Purygin P.P., Simakova S.A., Vorobev D.V., Ushakova V.N. Vydelenie guminovykh kislot iz burykh uglej i ih primenenie dlja rekultivacii neftezagraznennykh zemel // Izvestija Samarskogo nauchnogo centra RAN. Specialnyj vypusk «XIII kongress Jekologija i zdorove cheloveka». 2008. T. 1. pp. 215–218.
6. Savchenko I.A. Himiko-farmaceutvicheskoe issledovanie guminovykh veshhestv sapropelja ozera Gorchakovo: dis. ...kand. farm. nauk. Om. gos. med. akademija. Omsk, 2015. 209 p.
7. Beznosikov V.A., Lodygin E.D. Vysokomolekuljarnye organicheskie soedinenija v pochvah // Izvestija Komi nauchnogo centra UrO RAN. 2010. Vypusk 1. pp. 24–30.
8. Zhdanova A.V. Izuchenie strukturnykh komponentov i fiziko-himicheskikh svojstv guminovykh veshhestv nizkomineralizovannykh ilovykh sulfidnykh grjazej kak istochnika antioksidantnykh lekarstvennykh sredstv: dis. ... kan. farm. nauk: 14.04.02 / Zhdanova Alina Valitovna; [Mesto zashhity: GOU VPO «Samarskij gosudarstvennyj medicinskij universitet»]. Samara, 2011. 134 p.: il.