

Аналитическая химия

УДК 544.46:547.992.2:662.2.032

DOI: 10.26456/vtchem2024.3.15

Твердофазный метод получения нитрогуминовых кислот

С.Л. Хилько, Р.А. Макарова, Р.Г. Семенова,
О.И. Невечеря, М.И. Рогатко

*Институт физико-органической химии и углекислоты
им. Л.М. Литвиненко, Донецк*

Методом механохимического твердофазного синтеза в вибрационном аппарате показана возможность получения нитрогуминовых кислот. Продукты реакции охарактеризованы методами ИК спектроскопии и кислотно-основного потенциометрического титрования. Показано, что в результате реакций нитрования происходят изменения в ИК спектрах и данных кислотно-основного титрования продуктов реакции по сравнению с исходными реагентами. Продукты нитрования гуминовых кислот характеризуются высоким содержанием карбоксильных и гидроксильных групп в структуре макромолекул и высокой растворимостью в воде.

Ключевые слова: гуминовая кислота, нитрит натрия, нитрование, механохимические реакции, ИК спектроскопия, кислотно-основное титрование, потенциометрия.

В настоящее время актуальным направлением химии природных соединений является разработка методов их структурного модифицирования с целью усиления имеющихся свойств или введения в состав молекул новых функциональных групп.

Гуминовые кислоты (ГК) представляют собой один из наиболее обширных классов природных соединений, которые относят к классу природных полиэлектролитов. Это наноразмерные ароматические полиоксиполикарбоновые кислоты, способные вступать в ионные и донорно-акцепторные взаимодействия, образовывать водородные связи, участвовать в окислительно-восстановительных и сорбционных процессах [1, 2]. Набор уникальных свойств гуминовых кислот позволяет использовать их в качестве эффективных и дешевых ПАВ, антиоксидантов, ингибиторов коррозии металлов, редокс-полимеров, сорбентов, основы для получения новых лекарственных препаратов [3-6].

Нитрогуминовые кислоты привлекают внимание как потенциальные добавки азота в почву в качестве биостимуляторов растений. Кроме того, такие модифицированные гуминовые кислоты могут быть использованы как биологически активные вещества, ингибиторы коррозии металлов, сорбенты.

Исследования, проведенные в области животноводства, ветеринарии, растениеводства и медицины, доказывают перспективность использования нитрогумата аммония, поскольку препарат относится к категории истинных стимуляторов. Наибольшая эффективность его проявляется на фоне полноценного рациона с высоким содержанием белка. Нитрогуматы аммония не обладают бластомогенной активностью, токсическими, кумулятивными и аллергенными свойствами [7].

Особое внимание к применению нитрогуминовых кислот привлекает использование их в качестве комплексообразователей. Модифицированные производные окисленных углей и гуминовых кислот на основе отходов угледобычи могут использоваться для извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод химической промышленности, гидрометаллургии, для обессоливания шахтных вод [8-12]. Так, в работе [13] показано, что нитрогуминовая кислота показала высокую способность к взаимодействию с катионами меди и свинца, образуя хелатные комплексы за счет карбоксильных, фенольных и нитрогрупп. Такие сорбенты нетоксичны и доступны.

Описанные в литературе методики по нитрованию гуминовых кислот достаточно трудоемки и связаны с использованием концентрированной азотной кислоты (до 60%), а также смеси азотной и серной (до 96%) кислот при высокой температуре (40-95°C) в течение длительного времени (часы) [10, 14]. Также, известно, что обработка азотной кислотой связана с окислительной деструкцией природных углеродсодержащих материалов (углей, торфа, сапропелей) для увеличения выхода гуминовых кислот. В этом случае, наряду с окислительным действием азотной кислоты, реализуется нитрование гуминовых кислот [8, 15-18]. Однако азотная кислота, хотя и является эффективным сырьем для окисления углеродсодержащих природных материалов и получения нитрогуминовых кислот, это дорогостоящее вещество, которое делает процесс невыгодным в промышленном отношении [19].

В последнее время большое внимание уделяется «сухим методам» получения органических веществ, когда реакции проводятся без растворителей, катализаторов и при значительном сокращении времени реакции. Применение механохимических методов для получения новых производных природных соединений позволяет проводить реакции модификации простым, экологически чистым и экономически выгодным способом [19, 20]. В связи с этим проведение синтеза нитрогуминовых кислот механохимическим методом может оказаться более перспективным и экономически выгодным, чем традиционными химическими методами.

Целью работы было исследование возможности нитрования гуминовых кислот нитритом натрия твердофазным механохимическим методом.

Экспериментальная часть

Механохимические твердофазные реакции нитрования гуминовых кислот с нитритом натрия проводили в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ при частоте вибрации $\nu = 50$ Гц и амплитуде $A = 3,0 \div 5,0$ мм. Величина виброускорения ($I = 4\pi^2 A\nu^2$) составляла $296 \div 493$ м/с²; сила, действующая на слой материала со стороны рабочего тела массой $M_T = 1,13$ кг, составляла $334 \div 557$ Н ($F = M_T \times I$). Кинетическая энергия (К, Дж) рабочего тела массой M_T переходит в потенциальную энергию сил упругости деформируемых твердых частиц реакционной смеси, U_y , Дж:

$$K = U_y = \frac{M_T V^2}{2},$$

где $V = A\omega = 2\pi\nu A = 0,942 \div 1,57$ м/с – виброскорость.

Количество энергии, приходящееся на единицу массы вещества (масса реакционной смеси, $m = 2$ г), составляло $K(U_y) / m = 0,25 \div 0,70$ Дж/г. Величина силы на единицу массы реакционной смеси, $F/m = 167,0 \div 278,5$ Н/г. Время механохимической активации смеси реагентов составляло $\tau_{AK} = 5$ минут.

Регистрацию ИК спектров проводили на спектрометре Bruker Tensor 37 FTIR Spectrometer в таблетках KBr.

Количество активных кислых карбоксильных и гидроксильных групп определяли методом кислотно-основного потенциометрического титрования. Значения pH растворов измеряли на прецизионном pH-метре (Metrohm 744 pH Meter, Швейцария). Растворы солей гуминовых кислот и продуктов их нитрования (50 мл 0,05% растворов в 0,1 н NaOH) титровали 0,1 н раствором HCl. Точки эквивалентности определяли как максимумы на дифференциальных кривых $\Delta pH / \Delta V = f(V_{HCl})$.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 приведены ИК спектры гуминовой кислоты, нитрита натрия и продукта их взаимодействия после механохимического воздействия. В ИК спектре продукта совместной механохимической активации гуминовой кислоты с нитритом натрия не регистрируются полосы поглощения свободного нитрита в области 1640 и 1260 см⁻¹ (см. рис., спектры 2 и 3). Кроме того, в ИК спектре продукта нитрования ГК регистрируется очень широкая интенсивная полоса поглощения в области 1620 см⁻¹, которая может являться результатом наложения полос поглощения валентных колебаний $\nu_{C=C}$ и $\nu^{as}_{NO_2}$, существенно уменьшаются полосы поглощения ГК при 1700 и 1160 см⁻¹, растут интенсивности полос при 1370 ($\nu^s_{NO_2}$) и 1080 см⁻¹. Отсутствие в реакционной смеси NaNO₂ и приведенные спектральные изменения

могут свидетельствовать о механохимическом нитровании гуминовых кислот.

Процесс обработки гуминовых кислот азотной кислотой или различными смесями в комбинациях с ее участием является окислительным нитрованием. Во многих работах отмечается, что в продуктах, полученных путем обработки нитрующими смесями, значительно увеличивается содержание кислорода в составе макромолекул гуминовых кислот [7-11, 17, 18, 21]. Значительное увеличение содержания кислородсодержащих функциональных групп, прежде всего карбоксильных и гидроксильных, а также введенных нитрогрупп, способствует появлению высокой способности растворяться в воде.

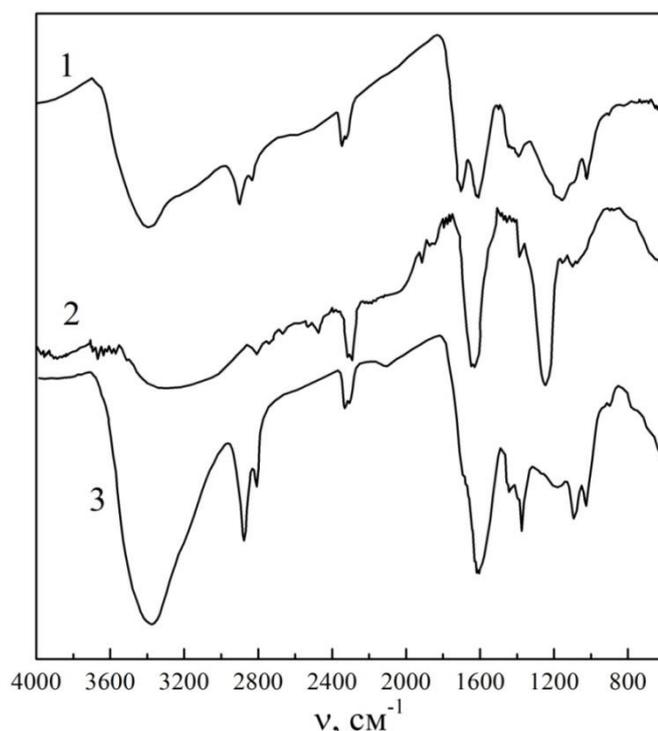


Рис. 1. ИК спектры в таблетках KBr: 1 – ГК_{исх}, 2 – нитрит натрия, 3 – ГК_{исх} + нитрит натрия

Механохимическое нитрование гуминовых кислот нитритом натрия с добавлением NaOH также приводит к получению продуктов с высокой растворимостью в воде. После добавления воды к сухой механоактивированной реакционной смеси и затем постепенного добавления 5% раствора соляной кислоты, необходимой для высаживания гуминовых кислот по стандартной методике их получения, гуминовые кислоты не выпадали в осадок. Наблюдалось образование гелеобразного продукта, который полностью не осаждался при центрифугировании.

Надосадочную жидкость после центрифугирования декантировали. Для удаления избытка соляной кислоты гелеобразный продукт многократно промывали водой и центрифугировали после каждого добавления порции воды. В надосадочных жидкостях после каждого промывания водой определяли количество карбоксильных и гидроксильных групп при нейтрализации избытка кислоты сухой щелочью и доведения рН раствора до 10,8 – 11,0. Затем эти щелочные растворы титровали 0,1 н раствором HCl.

На рисунке 2, в качестве примера, приведены кривые кислотно-основного потенциометрического титрования солей гуминовых кислот в надосадочной жидкости после первого промывания водой, а в таблице рассчитанные количества карбоксильных и гидроксильных групп в надосадочных жидкостях после каждого из четырех промываний водой.

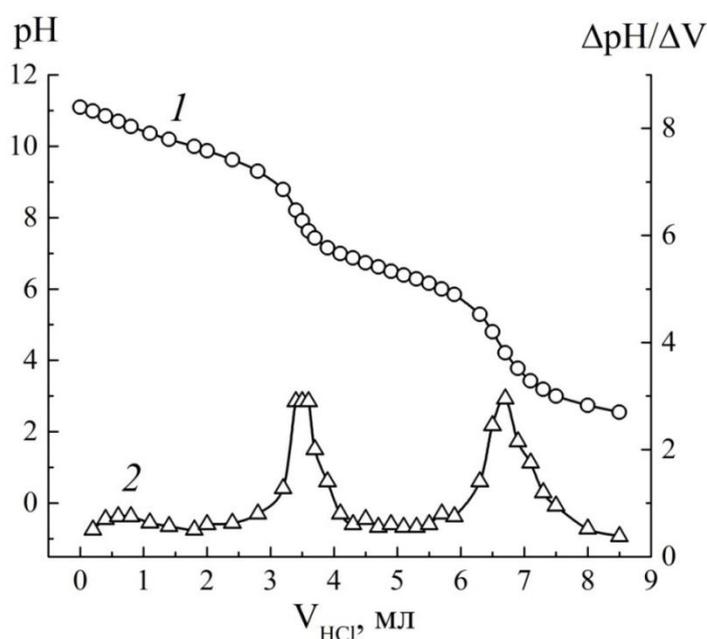


Рис. 2. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые кислотно-основного потенциометрического титрования гуминовых кислот в надосадочной жидкости после первого промывания водой

Как следует из данных, приведенных в таблице, при промывании водой гелеобразного продукта наблюдается постепенное вымывание нитропроизводных гуминовых кислот из полученного гелеобразного продукта реакции. При этом максимальное количество кислородсодержащих функциональных групп имеется в надосадочной жидкости после первого промывания водой, как наиболее растворимой фракции. При последующих промываниях вымываются фракции гуминовых кислот с меньшим количеством карбоксильных и

гидроксильных групп, характеризующиеся меньшей растворимостью в воде.

Изменение состава продукта по мере промывания водой достаточно хорошо прослеживается на ИК спектрах высушенных фильтратов (рис. 3). Наиболее очевидным является рост содержания модифицированной гуминовой кислоты по мере растворения продукта нитрования.

В отличие от спектра исходной гуминовой кислоты в спектрах выделенных фракций, как и в ИК спектре исходного продукта механохимической активации гуминовой кислоты нитритом натрия, регистрируются полосы поглощения, которые могут указывать на включение азота в макромолекулу ГК [22]. Также имеются различия в ИК спектрах высушенных образцов после каждого промывания. Интенсивности этих полос в различных высушенных фильтратах отличаются, что может быть связано с различным составом полученных модифицированных нитрогуминовых кислот, отличающихся растворимостью в воде. ИК спектр высушенной фракции после последнего промывания идентичен спектру исходной гуминовой кислоты (сравнить рис. 1 и 3).

Т а б л и ц а

Количество функциональных групп в образцах гуминовых соединений

Образец	Количество активных кислых групп, мг-экв/г	
	[ОН]	[СООН]
1-е промывание	20,0	22,0
2-е промывание	3,6	6,0
3-е промывание	5,6	7,6
4-е промывание	2,0	4,8
ГКисх. (получена по стандартной методике)	3,2	3,2

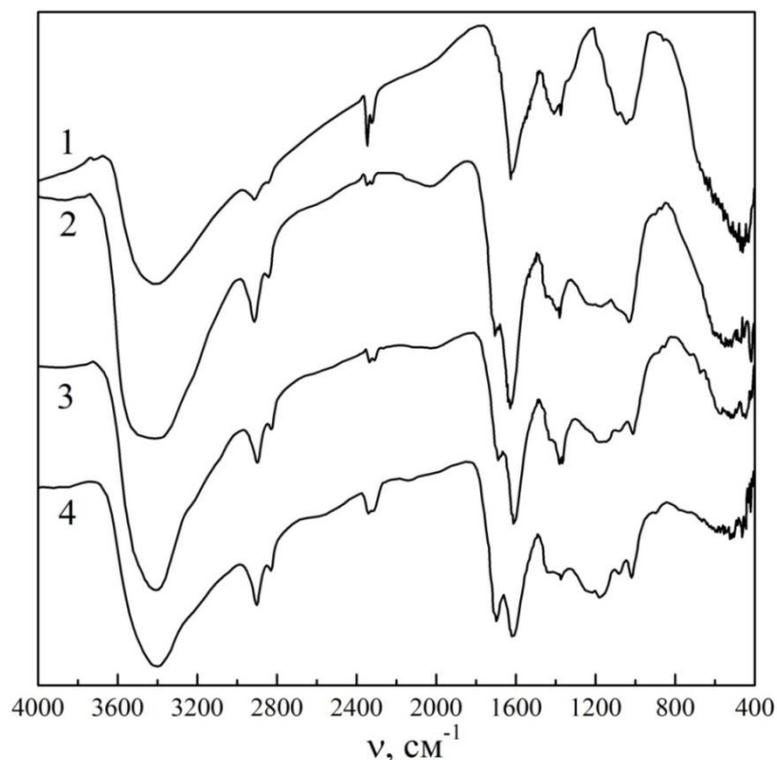


Рис. 3. ИК спектры в таблетках KBr: 1 – промывание 1; 2 – промывание 2; 3 – промывание 3; 4 – нерастворившийся остаток

Выводы

1. На основании полученных экспериментальных данных показано, что в результате твердофазной механохимической реакции между гуминовой кислотой и нитритом натрия возможно получение окисленных нитропроизводных ГК.

2. Гуминовые кислоты не поддаются выделению при действии соляной кислотой по стандартной методике. Анализ продуктов реакции, растворимых в воде, показал, что при ступенчатом промывании механоактивированной реакционной смеси в раствор экстрагируются фракции модифицированных гуминовых кислот, которые различаются по составу и растворимости в воде.

3. Окисленные нитрогуминовые кислоты, полученные простым, экологически чистым способом, могут быть полезны в биологических и технических направлениях.

Список литературы

1. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / под ред. Е.И. Ермакова СПб.: Изд-во СПбГУ, 2004. 248 с.

2. Piccolo A. The Supramolecular Structure of Humic Substances // *Soil Science*. 2001. Vol. 166. N 11. P. 810-832. Doi:10.1097/00010694-200111000-00007
3. Urazova T.S., Bychkov A.L., Lomovskii O.I. Mechanochemical Modification of the Structure of Brown Coal Humic Acids for Preparing a Sorbent for Heavy Metals // *Russian Journal of Applied Chem*. 2014. Vol. 87. N 5. P. 651-655. Doi: 10.1134/S1070427214050206
4. Skripkina T.S., Bychkov A.L., Tikhova V.D., Smolyakov B.S., Lomovsky O.I. Mechanochemically oxidized brown coal and the effect of its application in polluted water // *Environmental Technology Innovation*. 2018. Vol. 11. P. 74-82. Doi:10.1016/j.eti.2018.04.010
5. Хилько С.Л., Ковтун А.И., Файнерман В.Б. Влияние добавок электролитов и неэлектролитов на адсорбционные и поверхностные реологические характеристики растворов солей гуминовых кислот // *Коллоид. журн.* 2011. Т. 73. № 1. С. 97-104.
6. Мальцева Е.В., Шеховцова Н.С., Шиляева Л.П., Юдина Н.В. Влияние механохимического модифицирования на поверхностно-активные и структурные свойства гуминовых и гиматомелановых кислот // *Журн. физ. химии*. 2017. Т. 91. С. 1174-1179. Doi:10.7868/S0044453717070238
7. Прокофьева Г.Н. Влияние нитрогумата аммония и цеолита на санитарно-биохимические показатели качества мяса и эффективность откорма крупного рогатого скота и свиней. Дисс...канд. биол. наук. Тверская государственная сельскохозяйственная академия. Тверь, 1999 г. 155 с.
8. Syahren A.M., Wong N.C. Extraction and chemical characteristics of nitrohumic acids from coals and composts // *J. Trop Agric. and Fd. Sc.* 2008. Vol. 36(2). P. 269-279
9. Patti A.F., Verheyen T.V., Douglas L., Wang X. Nitrohumic acids from Victorian brown coal // *Science of the Total Environment*. 1992. Vol. 113. N 1-2. P. 49-65. Doi.org/10.1016/0048/-9697(92)90016-L
10. Жакина А.Х., Утегенова А.С., Аккулова З.Г. Синтез и ионообменные свойства нитрогуминовой кислоты // *ДАН Республики Казахстан*. 2006. № 1. С. 28-32.
11. Пат. РК 25900. Аккулова З.Г.; Амирханова А.К.; Жакина А.Х.; Утегенова А.С. Способ получения сорбентов из окисленных углей. Опубл. 16.07.2012. Бюл. № 7.
12. Жакина А.Х., Амирханова А.К., Василец Е.П., Рапиков А.Р. Изучение возможности применения ультразвукового и микроволнового облучения для получения сорбентов // *Успехи в химии и химической технологии*. 2016. Т. 30. № 1 (170). С. 25-27.
13. Yermagambet B.T., Kazankapova M., Kassenova Zh.M., Nauryzbayeva A.T. Obtaining derivatives of humic substances from oxidized coal and study of physico-chemical and adsorption properties // *Series chemistry and technology*. 2020. Vol. 6(444). P. 57-64. Doi:10.32014/2020.2518-1491.98
14. Fatima N., Jamal A., Huang Z., Liaquat R., Ahmad B., Haider R., Ali M.I., Shoukat T., ALOthman Z.A., Ouladsmane M. et al. Extraction and Chemical Characterization of Humic Acid from Nitric Acid Treated Lignite and

- Bituminous Coal Samples // Sustainability. 2021. Vol. 13. P. 8969-8984. Doi:10.3390/su13168969
15. Yang Yuan, Ji Ping Liu, Zhuo Chen, Hong Cheng Li. Extraction Study of Nitro Humic Acid from Lignite by Dry and Wet Process // Applied Mechanics and Materials. 2013. Vol. 483. P. 119-123. Doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.483.119.
 16. Thorn K.A., Cox L.G. Nitrosation and Nitration of Fulvic Acid, Peat and Coal with Nitric Acid // Applied Mechanics and Materials. 2013. Vol. 483. P. 119-123. Doi:10.1371/журн.pone.0154981
 17. Moldabekov S., Zhantasov K., Balabekov O., Koblanova O., Yeskendirova M., Zhantasova D., Bazhirova K., Zhantasov M. Brown coal by nitric acid with the nitrogen-humic fertilizers production // European Int. J. Sci. and Technology. 2013. Vol. 2. N 4. P. 41-52.
 18. Fong S. S., Seng L., Mat H. Bt. Reuse of Nitric Acid in the Oxidative Pretreatment Step for Preparation of Humic Acids from Low Rank Coal of Mukah, Sarawak // J. Braz. Chem. Soc. 2007. Vol. 18. N 1. P. 41-46.
 19. Guan-Wu Wang. Mechanochemical Organic Synthesis // Chem. Soc. Rev. 2013. Vol. 42. P. 7668-7700. Doi: 10.1039/c3cs35526h
 20. Лапшин О.В., Болдырев Е.В., Болдырева В.В. Роль смешения и диспергирования в механохимическом синтезе (Обзор) // Журн. неорганич. химии. 2021. Т. 66. № 3. С. 402-424. Doi: 10.31857/S0044457X21030119
 21. Novikova L.N., Erdenechimeg R., Purevsuren B., Vakul'skaya T.I., Kushnarev D.F., Rokhin A.V. Composition of humic substances in oxidized brown coal from Mongolia // Solid Fuel Chemistry. 2010. Vol. 44. P.78–88. Doi: 10.3103/S0361521910020023
 22. Fong S.S., Lau Seng L., Chong W. N., Asing J., Faizal M., Nor M., Satirawaty A., Pauzan M. Characterization of the Coal Derived Humic Acids from Mukah, Sarawak as Soil Conditioner // J. Braz. Chem. Soc. 2006. Vol. 17. N. 3. P.582–587. Doi:10.1590/s0103-50532006000300023

Об авторах:

ХИЛЬКО Светлана Леонидовна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (83000, г. Донецк, ул. Розы Люксембург, 70). e-mail: sv-hilko59@yandex.ru

МАКАРОВА Раиса Александровна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (83000, г. Донецк, ул. Розы Люксембург, 70). e-mail: makarova.ra@yandex.ru

СЕМЕНОВА Римма Григорьевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (83000, г. Донецк, ул. Розы Люксембург, 70). e-mail: reemma2010@yandex.ru

НЕВЕЧЕРЯ Оксана Ивановна – младший научный сотрудник Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (83000, г. Донецк, ул. Розы Люксембург, 70). e-mail: ipocc.dn@yandex.ru
РОГАТКО Марина Игоревна – аспирант Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (83000, г. Донецк, ул. Розы Люксембург, 70). e-mail: ipocc.dn@yandex.ru

Solid-phase production method nitrohumic acids

**S.L. Khilko, R.A. Makarova, R.G. Semenova,
O.I. Nevecherya, M.I. Rogatko**

The L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Donetsk

The possibility of obtaining nitrohumic acids has been shown by the method of mechanochemical solid-phase synthesis in a vibrating apparatus. The reaction products were characterized by IR spectroscopy and acid-base potentiometric titration. It is shown that as a result of nitration reactions, changes occur in the IR spectra and acid-base titration data of the reaction products compared to the initial reagents. The products of nitration of humic acids are characterized by a high content of carboxyl and hydroxyl groups in the structure of macromolecules and high solubility in water.

Keywords: *humic acid, sodium nitrite, nitration, mechanochemical reactions, IR spectroscopy, acid-base titration, potentiometry.*

Дата поступления в редакцию: 15.08.2024.

Дата принятия в печать: 22.08.2024.