

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ рК-СПЕКТРОСКОПИИ

Гармаш А.В., Воробьева О.Н., Кудрявцев А.В., Данченко Н.Н.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Для построения рК-спектра (функции распределения констант кислотности) хромогенных групп гумусовых кислот (ГК) из кривых титрования использован метод линейного регрессионного анализа с ограничениями на неотрицательность решений. С помощью математического моделирования кривых титрования смесей низкомолекулярных кислот (НМК) и полиэлектролитов (ПЭ) оценена устойчивость решений и предельная разрешающая способность (ΔpK_a) метода. Для смесей

МК раздельное определение возможно при $\Delta pK_a \geq 0,5$; при этом возможно определение ионогенных групп с $pK \leq 10$. Для ПЭ возможно построение рК-спектров с шагом $\Delta pK_a \geq 1,0$ (при меньшем шаге решения становятся неустойчивыми). Правильность получаемых результатов проверена на экспериментальных кривых титрования 2-4-компонентных смесей НМК и ПЭ с известным функциональным составом (полиакриловая, полиметакриловая кислоты, желатин). Для построения рК-спектров ПЭ рекомендовано проводить титрование в бессолевых растворах, поскольку при высоких ионных силах возможны артефакты, связанные с высаливанием ПЭ.

Получены кривые титрования и построены рК-спектры 11 образцов ГК различного происхождения. В рК-спектрах найдено от 2 до 4 максимумов в области pK_a 3-10, а также в ряде случаев в сильнокислотной области. Удовлетворительная воспроизводимость рК-спектров достигается при концентрации кислотных групп ГК в титруемом растворе не менее $5 \cdot 10^{-3}$ М. Результаты сопоставлены с результатами определения общей (ОК) и карбоксильной (КК) кислотности ГК баритовым и кальций-ацетатным методом, соответственно. Величины ОК, найденные из рК-спектров, в 1,2-2 раза ниже, чем определенные баритовым методом. Это связано, вероятно, с высоким содержанием очень слабокислотных ($pK_a \geq 11$) групп ГК, не определяемых рК-спектроскопическим методом. Величины КК, определенные кальций-ацетатным методом, хорошо согласуются с суммарным содержанием кислотных групп, имеющих $pK_a \leq 8$, найденным из рК-спектров.