

УДК 631.417.2+547.757

ИССЛЕДОВАНИЕ СПИРТО- И ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФРАКЦИЙ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ РАЗЛИЧНЫХ ПОДТИПОВ ЧЕРНОЗЕМОВ МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

А. Ю. ТОМАЩУК

(Кафедра физической и коллоидной химии)

Настоящая работа посвящена изучению спирто- и водорастворимых фракций гуминовых кислот (ГК) 4 подтипов черноземов — обыкновенного, южного, южного карбонатного и выщелоченного — с целью выяснения динамики выделения продуктов пиролиза, определения полуколичественного состава пиролизатов, а также выявления сходства и различий между подтипами по количественному и качественному составу фракций. Исследования проводили методом пиролизической масс-спектрометрии (ПМС), режим съемки которой подробно описан в [2]. Масс-спектры рассчитывали по методике [2], которая была нами модифицирована для того, чтобы расширить число пиков, характеризующих различные аналитические группы, а также увеличить количество определяемых групп (табл. 1). Первое дало возможность полнее использовать карту массовых чисел, а второе — детализировать структурно-групповой состав пиролизатов.

Динамика выделения продуктов пиролиза спирторастворимых фракций гуминовых кислот (ГМК)

У ГМК изучаемых подтипов черноземов положение максимумов суммарных продуктов пиролиза при 360—390 °С не различалось (рис. 1, а). Площади пиков (измерение проводилось методом взвешивания), построенных по полному ионному току, практически были одинаковы для ГМК всех подтипов. В первой температурной области только для спирторастворимой фракции гуминовых кислот чернозема южного (условно ГМК-2, рис 1, а) характерен интенсивный четко выраженный пик при 170 °С. В высокотемпературной области пики мало интенсивны и имеют форму выступов.

Максимум продуктов пиролиза выделяется во второй температурной области. Они состоят, судя по масс-термограммам, а также по составу пиролизатов, примерно из

Массовые числа характеристических ионов

| Аналитическая группа | Массовые числа |
|---|--|
| I — алифатические соединения, жирные кислоты и их эфиры | 31, 41, 42, 43, 44, 45, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 73, 74, 75, 87, 88, 89, 101, 102, 115, 116, 129, 130, 143, 144, 157, 158, 171, 172, 185, 186, 199, 200, 213, 214, 227, 228, 241, 242, 255, 256 |
| II — оксibenзолы | 93, 94, 109, 110, 125, 126, 141, 142, 173, 174 |
| III — бензолкарбоновые кислоты | 121, 122, 165, 166, 209, 210, 253, 254, 297, 298, 341, 342 |
| IV — окси- и метоксизамещенные бензолкарбоновые кислоты | 202, 215, 216, 229, 230, 243, 244, 257, 258, 271, 272, 285, 286 |
| V — оскинафталины и нафталинкарбоновые кислоты | 159, 160, 175, 176, 191, 192 |
| VI — фураны, бензофураны, алкилфураны | 68, 82, 96, 118, 119, 120, 132, 133, 134, 146, 147, 148 |
| VII — хиноны | 107, 108 |
| VIII — алкилпирролы, пиридин, аминбензолы | 67, 79, 81, 95, 123 |
| IX — индолы, бициклические O- и N-содержащие соединения | 152, 153, 154, 155, 156, 167, 168, 169, 170, 179, 180, 181, 182, 183, 188 |
| X — полициклические O- и N-содержащие соединения | 187, 201, 203, 204, 205, 206, 217, 218, 219, 220, 221, 231, 232, 233, 234, 235 |

равных количеств «газообразных» (Г) и «жидких + твердых» (ЖТ) продуктов (табл. 2). Основным Г продуктом является CO_2 , его содержание для ГМК чернозема выщелоченного (ГМК-4) возрастает до 31,2%. В отличие от суммарных продуктов пиролиза, которые выделяются в узком температурном интервале, Г продукты выделя-

ются в несколько стадий, в широком диапазоне температур, четко выраженные максимумы в некоторых случаях отсутствуют (рис. 1, б).

Дегидратация. В температурной области до 200° происходит выделение воды у ГМК всех подтипов, наиболее четкий и интенсивный пик у черноземов обыкновен-

Рис. 1. Динамика выделения суммарных (а) и газообразных (б) продуктов пиролиза ГМК. 1, 2, 3 и 4 — соответственно чернозем обыкновенный, южный, южный карбонатный и выщелоченный.

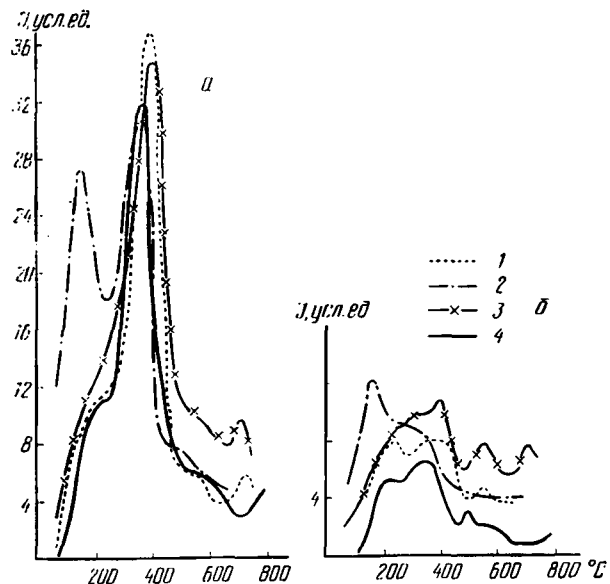


Таблица 2

Относительное содержание компонентов
пиролизатов исследуемых подтипов
черноземов (отн. %)

| Продукт пиролиза | ГМК-1 | ГМК-2 | ГМК-3 | ГМК-4 |
|---|-------|-------|-------|-------|
| Сумма Г | 40,9 | 41,0 | 49,8 | 49,0 |
| В т. ч.: | | | | |
| CO ₂ | 15,1 | 23,0 | 17,7 | 31,2 |
| CO | 12,3 | 7,9 | 15,2 | 10,4 |
| H ₂ O | 9,6 | 7,0 | 11,2 | 5,4 |
| Сумма ЖТ | 59,1 | 59,0 | 51,2 | 51,0 |
| В т. ч.: | | | | |
| неароматические соединения | 44,9 | 43,5 | 38,3 | 39,9 |
| ароматические и гидроароматические соединения | 14,2 | 15,5 | 12,9 | 11,1 |

ного и южного (соответственно ГМК-1 и ГМК-2), у остальных подтипов пик выделения воды нечетко выражен и малоинтенсивен (рис. 2, а). Для чернозема южного карбонатного (ГМК-3) пик воды носит характер «горба», широко размытого; с температурным интервалом от 60 до 800° и слабо выраженным максимумом при 240°.

Во второй температурной области (200—500°) на кривой выделения воды ГМК-4 имеет три максимума — 200, 360 и 490°, а ГМК-1 — два — 200 и 360°. У масс-термограммы ГМК-2 два уступа в этой области — 270 и 360°.

В высокотемпературной области (свыше 500°) эффект выделения воды отмечен только у ГМК-4 — 590°.

Таким образом, процесс дегидратации ГМК генетически близких подтипов почв характеризуется по крайней мере двумя максимумами и идет в основном в интервале температур от 80 до 350°. В интервале 80—120°, вероятно, выделяется адсорбционная вода, а в интервале 160—180° — химически связанная. Для температурной области свыше 200° свойственны слабые по интенсивности и близко расположенные пики. Вероятно, в этой области процессы дегидратации осуществляются за счет нахо-

дящихся в орто-положении гидроксильных групп карбоксиллов, а также за счет гидроксидов двух типов — карбоксильного и фенольного, находящихся в близко расположенных ядрах.

По динамике выделения воды ГМК генетически близких подтипов не различаются. Самый интенсивный пик выделения воды у образца ГМК-3, слабоинтенсивный — у ГМК-4, что подтверждается данными табл. 2.

Декарбонизация. Выделение CO₂ начинается в первой температурной области только у ГМК-1 и ГМК-2 (соответственно 140 и 170°). Основное количество CO₂ выделяется при температуре 200—500°, при этом пики газовыделения имеют нечетко выраженные (рис. 2, б) максимумы в виде уступов. Наиболее четкие пики с максимумами выделения при 300, 420, 540 и 690° характерны для ГМК-3. В высокотемпературной области у ГМК всех исследуемых черноземов есть пики выделения (разные по четкости) при 540, 720 и 690°. В этой температурной области за выделение CO₂ ответственны более термоустойчивые фрагменты.

Итак, температурные интервалы при выделении CO₂ одинаковы для ГМК всех подтипов; относительное содержание CO₂ в пиролизатах ГМК различных подтипов почв колеблется в значительных пределах — от 15,1 до 31,2% (табл. 2), что нашло отражение и подтверждение в интенсивности кривых выделения CO₂.

Выделение CO. CO выделяется в той же температурной области, что и H₂O и CO₂ (рис. 2, в). Наиболее сложная кривая выделения (как и в случае выделения CO₂) у ГМК-3. Количество эффектов выделения CO колеблется от 4 для ГМК-4 до 6 для ГМК-1. Особенно интенсивно выделяется CO во второй и третьей температурных областях, за что ответственны фрагменты, содержащие карбонильные группы. В высокотемпературной области можно предположить выделение CO из сложных гидроксилсодержащих ароматических структур. Наиболее четкий и интенсивный пик в этой области при 690° у ГМК-3. По данным табл. 2, относительное содержание CO в ГМК-3 также наибольшее, хотя оно меньше изменяется по подтипам, чем содержание CO₂.

Ароматические и неароматические соединения. Из данных

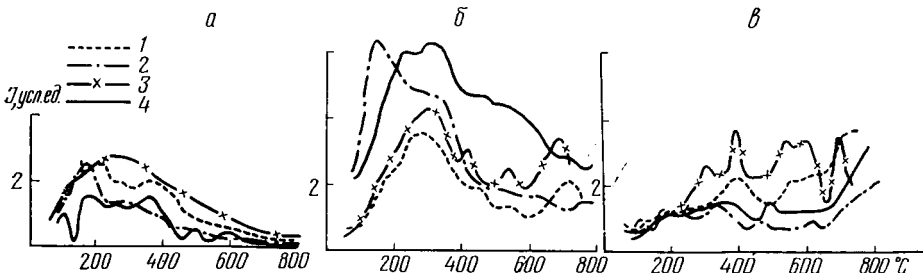


Рис. 2. Динамика выделения H₂O (а), CO₂ (б) и CO (в) при пиролизе ГМК. Обозначения те же, что на рис. 1.

Рис. 3. Динамика выделения неароматических (а) и ароматических (б) соединений.

1 — ГМК-1; 2 — ГМК-2 (слева);
3 — ГМК-3; 4 — ГМК-4.

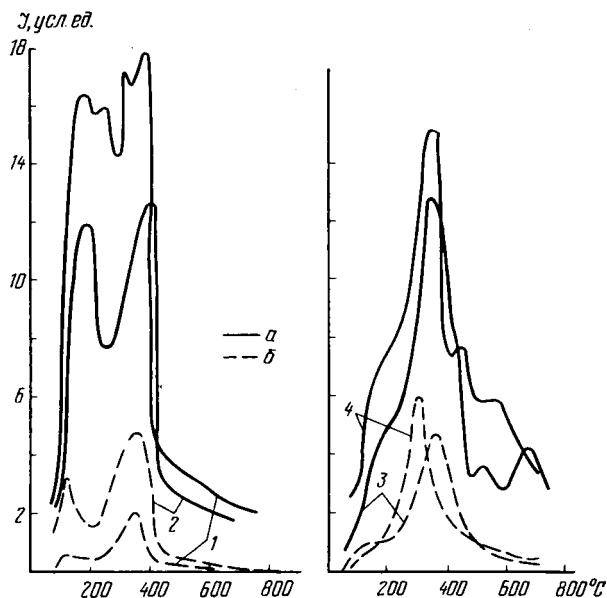


табл. 2 видно, что содержание неароматических соединений выше, чем ароматических. Весьма интересен тот факт, что в ГМК-3 и ГМК-4 после прекращения выделения ароматических компонентов продолжают выделяться неароматические (рис. 3, а). Объяснить это достаточно трудно, можно лишь предположить, что при такой высокой температуре разрушают лабильные мостиковые структуры с неароматическими фрагментами, связанные с неорганической матрицей, которая играет важную роль в образовании макромолекулы ГМК. Косвенным доказательством этого может служить связь выделения неароматических соединений в высокотемпературной области со сравнительно высоким процентом зольности в образце. Так, у ГМК-3 выделение неароматических компонентов продолжается в диапазоне температур 500—750° и зольность максимальна — 5,4%. Для образца ГМК-4 с зольностью 2,8% выделение неароматических компонентов заканчивается при меньшей температуре. В случае ГМК-1 и ГМК-2 при зольности соответственно 1,92 и 1,80% выделение неароматических компонентов прекращается уже при 400—450°.

На основании результатов исследования динамики выделения компонентов пиролиза ГМК четырех подтипов можно составить представление о возможной структуре макромолекул этих кислот, различающихся соотношением и пространственным расположением близких по структуре ароматических и неароматических фрагментов.

Относительное содержание компонентов в продуктах пиролиза

При специфичности динамики выделения и содержания основных структурных фрагментов в пиролизатах ГМК разных подтипов черноземов количественный состав основных продуктов пиролиза достаточно близкий. Мало различается и содержание

неароматических соединений в ГМК исследуемых подтипов (табл. 3).

Группы массовых чисел характеристических ионов II-X мы условно отнесли к ароматическим соединениям, а группу I — к неароматическим.

При достаточно близком содержании неароматических соединений в исследованных ГМК наблюдаются различия в содержании соединений отдельных групп, относящихся к ароматическим. Заметны колебания в содержании бензолкарбоновых кислот (группа III) — от 4,8% для ГМК-4 и до 12,1% для ГМК-2. Содержание фуранов, бензолфуранов и алкилфуранов (VI) также колеблется в больших пределах — от 3,7% для ГМК-2 и до 9,3% для ГМК-4. Содержание остальных групп соединений колеблется незначительно.

Таким образом, можно заключить, что ГМК генетически близких подтипов почв

Таблица 3

Относительное содержание основных структурных фрагментов в пиролизатах ГМК исследуемых подтипов черноземов (% к сумме ЖТ; данные получены в изотермическом режиме)

| Аналитическая группа | ГМК-1 | ГМК-2 | ГМК-3 | ГМК-4 |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|
| I | 50,8 | 50,6 | 49,0 | 48,7 |
| II | 7,5 | 7,9 | 8,2 | 10,1 |
| III | 4,9 | 12,1 | 9,6 | 4,8 |
| IV | 3,4 | 2,5 | 2,9 | 2,2 |
| V | 2,2 | 1,8 | 2,0 | 2,1 |
| VI | 7,4 | 3,7 | 6,3 | 9,3 |
| VII | 1,6 | 1,4 | 1,6 | 1,7 |
| VIII | 10,9 | 8,6 | 9,8 | 10,6 |
| IX | 6,6 | 6,1 | 6,4 | 6,7 |
| X | 4,7 | 5,3 | 4,2 | 4,0 |

Относительное содержание (отн. %) компонентов пиролизатов водорастворимых фракций ГК исследуемых подтипов черноземов

| Показатели | BP-1 | BP-2 | BP-3 | BP-4 |
|--|------|------|------|------|
| Сумма Г продук- тов | 87,1 | 92,2 | 85,0 | 75,4 |
| В т. ч.: | | | | |
| CO ₂ | 54,2 | 45,7 | 42,4 | 36,0 |
| CO | 20,9 | 35,7 | 30,3 | 23,2 |
| H ₂ O | 8,4 | 8,3 | 8,7 | 12,4 |
| Сумма ЖТ продук- тов | 12,9 | 7,8 | 15,0 | 24,6 |
| В т. ч.: | | | | |
| неароматиче- ские соедине- ния | 12,5 | 7,7 | 14,3 | 22,6 |
| ароматические и гидроарома- тические соеди- нения | 0,4 | 0,1 | 0,7 | 2,0 |

имеют одинаковые по качественному составу структурные единицы, из которых складывается макромолекула, но соотношение структурных единиц, пространственное расположение, связи между собой и с органоминеральной матрицей различаются. Это находит свое отражение в разной динамике выделения продуктов пиролиза. Относительное содержание групп отдельных компонентов, слагающих макромолекулу, определяемое методом пиролиза при постоянной температуре, очень близкое. Ощутимые расхождения наблюдаются лишь в случае бензолкарбоновых кислот и фуранов.

Следовательно, в качестве диагностических характеристик наряду с кривыми динамики выделения продуктов пиролиза частично может быть использовано и относительное содержание соединений аналитических групп (I—X). К структурным особенностям макромолекул ГК можно отнести значительное количество лабильных мостиковых структур алициклического и циклического характера с функциональными заместителями и очень небольшое количество полициклических O- и N-содержащих фрагментов.

Динамика выделения продуктов пиролиза водорастворимых фракций ГК

Характер масс-термограмм по полному току водорастворимых фракций более сложный, чем спирторастворимых фракций тех же подтипов. Это, по-видимому, можно объяснить менее однородным составом структурных единиц, слагающих макромолекулу, и большим числом типов связей, чем у ГК.

Основные температурные максимумы у водорастворимых фракций ГК черноземов обыкновенного (BP-1), южного (BP-2), южного карбонатного (BP-3) и выщелоченного (BP-4) совпадают (рис. 4, а). Наиболее интенсивное выделение суммарных продуктов пиролиза (до 80 %) происходит во второй и третьей температурных областях. Масс-термограммы наиболее представительных газообразных кислородсодержащих

продуктов, таких как CO, CO₂ и H₂O, даны на рис. 4, б. Основной вклад в пики суммарных масс-спектров вносят газообразные продукты деструкции, что подтверждается данными табл. 4. Содержание CO₂ колеблется от 36 до 54 %, выделяется он во второй и третьей температурных областях, где имеется несколько максимумов — при 270, 360, 650 и 760°. Такой сложный процесс декарбосилирования, который характеризуется как минимум тремя максимумами выделения CO₂, говорит о разной природе фрагментов, ответственных за его выделение.

Для BP-2 в отличие от BP других подтипов при пиролизе наблюдается заметное выделение CO₂ и CO (табл. 3, рис. 5), что свидетельствует о меньшем блокировании в ней карбоксильных групп и групп, ответственных за выделение этих соединений. Ха-

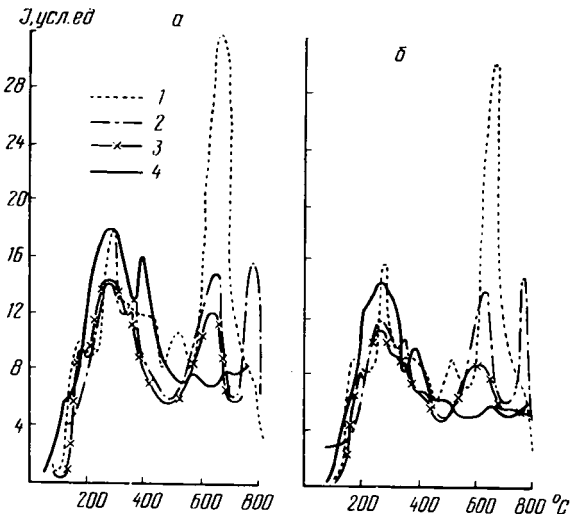


Рис. 4. Динамика выделения суммарных (а) и газообразных (б) продуктов пиролиза водорастворимых фракций ГК.

Обозначения те же, что на рис. 1.

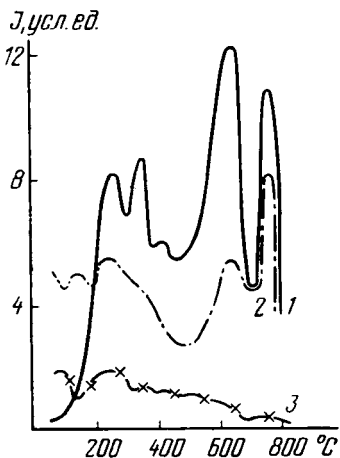


Рис. 5. Динамика выделения продуктов пиролиза CO_2 (1), CO (2) и H_2O (3) водорастворимой фракции чернозема южного.

рактерна пара максимумов выделения воды для ВР-2 и ВР-3, причем они более интенсивны у ВР-2 (рис. 6). Максимумы в более высокотемпературной области менее интенсивны, а наличие большого числа перегибов на масс-термограммах (для всех подтипов) указывает на многостадийность процесса дегидратирования в данном интервале температур. Одни из них, вероятно, соответствуют выделению адсорбированной воды, а другие — химически связанной.

Таким образом, у водорастворимых фракций генетически близких почв кривые, построенные по характеристическим пикам m/e 18, 28, 44, и качественный состав пиролизатов достаточно сходны. Тем не менее следует отметить специфичность выделения продуктов пиролиза у ВР-1, что может указывать на более сложное строение макромолекулы этой фракции и более сложную связь ее фрагментов между собой.

При близком качественном составе ВР разных подтипов почв они заметно различаются по соотношению продуктов пиролиза. Особенно существенны эти различия в сумме Γ , а также в содержании ароматиче-

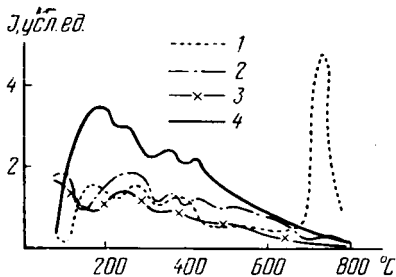


Рис. 6. Динамика выделения H_2O при пиролизе водорастворимых фракций ГК.

Обозначения те же, что на рис. 1.

ских соединений. В ВР-4 содержится самое большое количество ароматических соединений (8,3%) и минимальное количество Γ продуктов, при этом атомное соотношение $\text{H}:\text{C}$ самое низкое и равно 0,76 [1]. По всей вероятности, здесь имеет место незначительно развитая мостиковая структура и на этом фоне наименьшее выделение CO_2 — 36%.

По распределению ароматических и неароматических продуктов пиролиза можно выделить две группы фракций. В первую входят ВР-1 и ВР-2, в которых содержание неароматических продуктов превышает 95%, во вторую — фракции, содержащие менее 95% неароматических продуктов.

Для того, чтобы составить более полное представление о последовательности разрыва связей в изучаемой системе, необходимо располагать данными о динамике выделения ароматических и неароматических продуктов (рис. 7, а, б).

В первой температурной области в основном выделяются неароматические фрагменты. Во фракциях ВР-1, ВР-3 и ВР-4 это пик при 170° , четко выраженный только для ВР-1.

Наиболее богата максимумами выделения вторая и третья температурные области, в них выделяется более 80% неароматических и ароматических соединений. Во второй области (270°) вначале интенсивно выделяются неароматические соединения, по-видимому, из мостиковых структур. При температуре свыше 350° происходит незначительное выделение ароматических продуктов (табл. 4). У фракций ВР-1, ВР-3 и ВР-4 наблюдается многостадийность выхо-

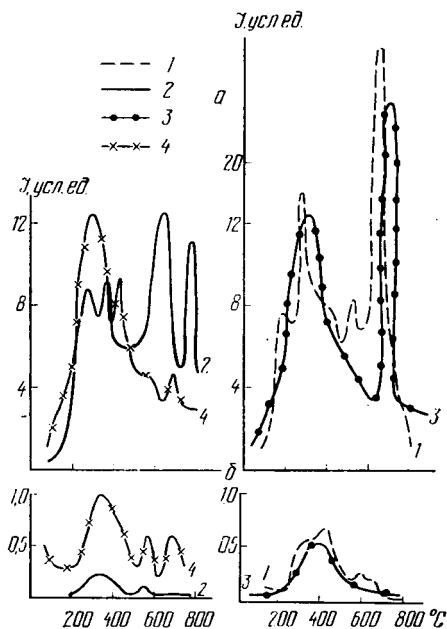


Рис. 7. Динамика выделения неароматических (а) и ароматических (б) продуктов пиролиза водорастворимой фракции ГК.

Обозначения те же, что на рис. 1.

Относительное содержание основных структурных фрагментов в пиролизатах водорастворимых фракций ГК исследуемых подтипов черноземов (% к сумме ЖТ; данные получены в изотермическом режиме)

| Аналитическая группа | BP-1 | BP-2 | BP-3 | BP-4 |
|----------------------|------|------|------|------|
| I | 79,6 | 83,9 | 76,8 | 75,9 |
| II | 3,9 | 2,7 | 4,0 | 4,5 |
| III | 0,9 | 1,4 | 1,5 | 1,7 |
| IV | 0,4 | — | 0,8 | 0,3 |
| V | 0,4 | 1,6 | 2,0 | 2,3 |
| VI | 5,6 | 4,3 | 5,4 | 4,8 |
| VII | 1,5 | 0,5 | 1,1 | 1,3 |
| VIII | 3,3 | 3,0 | 3,6 | 4,0 |
| IX | 3,1 | 2,2 | 3,5 | 3,7 |
| X | 1,3 | 0,4 | 1,3 | 1,5 |

Заключение

Применение метода пиролитической масс-спектрометрии позволило уточнить структурно-групповой состав пиролизатов наиболее характерных водо- и спирторастворимых фракций гуминовых кислот и показать, что эти фракции у генетически близких почв содержат одинаковые по качественному составу структурные единицы, из которых складывается макромолекула. Однако соотношение этих структурных единиц и пространственное расположение, а также связь между ними и с органо-минеральной матрицей разные, что находит свое отражение в разной динамике выделения продуктов пиролиза. При достаточном накоплении данных масс-спектрометрических анализов почв характер динамики выделения продуктов пиролиза может быть использован в качестве диагностического признака разных подтипов почв.

да ароматических продуктов пиролиза с более четкими перегибами кривой для фракции BP-4.

После наиболее интенсивного пика ароматических компонентов у водорастворимых фракций наблюдается вторая «стадия» выделения неароматических фрагментов, наиболее интенсивная у BP-1 и BP-3 (рис. 7, а, б). Своим происхождением она обязана, по всей вероятности, фрагментам, освобождающимся при деструктивном разрушении стабильной части макромолекулы.

Таким образом, в составе пиролизатов водорастворимых фракций ГК исследуемых подтипов черноземов находится до 98,8 % неароматических компонентов, имеющих сложную динамику выделения.

Количественный состав продуктов пиролиза водорастворимых фракций ГК

В водорастворимых фракциях исследуемых подтипов черноземов состав основных структурных фрагментов сходен, но количество их несколько варьирует (табл. 5). Преобладает I группа (алифатические соединения, жирные кислоты и их эфиры), содержание ее основных структурных фрагментов колеблется от 75,9 (BP-4) и до 83,9 (BP-2). Содержание окси- и метокси-замещенных ароматических соединений варьирует от 4,3 для BP-2 до 7,1 % для BP-4. О- и N-содержащие моно- и полициклические соединения составляют 16,1—21,6 % общего количества ароматических соединений. Сумма соединений групп II и VI 37,0—47,0 % для всех подтипов. Наиболее значительно колеблется содержание оксинафталинов и нафталинкарбоновых кислот: во фракции BP-4 их в 5 раз больше, чем во фракции BP-1. Такие же существенные колебания отмечены в содержании соединений групп VII и X.

Итак, для водорастворимых фракций исследуемых подтипов черноземов наиболее постоянен состав соединений I, II, IV и VIII групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Томашук А. Ю., Хлебникова М. В., Кончиц В. А. Физико-химические свойства водорастворимых фракций ГК черноземов Северного Казахстана. — Изв. ТСХА, 1981, вып. 3, с. 71—75.
2. Хмельницкий Р. А., Лукашен-

ко И. М., Черников В. А., Крымский Я. Я. Основные принципы масс-спектрометрического анализа пиролизатов гумусовых кислот. — Изв. ТСХА, 1976, вып. 6, с. 193—208.

Статья поступила 23 октября 1981 г.

SUMMARY

The application of pyrolytic mass spectrometry method allowed to specify the group-structural composition of pyrolysates of the most characteristic water and spiritus soluble fractions of humic acids. Humic acids have similar structural units for qualitative composition in every type; macromolecula consists of these units; the correlation and space distribution as well as interrelation between these units and organic — mineral matrix differ and this reflects in different dynamics secretion of pyrolytic products.