

**ИССЛЕДОВАНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА ФРАКЦИЙ
ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ЧЕРНОЗЕМА ОБЫКНОВЕННОГО
МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**

А. Ю. ТОМАЩУК

(Кафедра физической и коллоидной химии)

Ранее была показана возможность установления с помощью масс-термограмм корреляции между составом пиролизатов и строением органического вещества почв [1, 3, 5, 6]. Цель настоящей работы — изучить структурно-групповой состав фракций гуминовых кислот чернозема обыкновенного Северного Казахстана. Для этого был использован метод пиролитической масс-спектрометрии: 1) ввод образца в ячейку с программированным нагревом; 2) непосредственный ввод образца в ионный источник и пиролиз при постоянной температуре. В первом случае применялась масс-спектральная установка, включающая пиролитическую ячейку с системой линейного программирования температуры и модифицированный масс-спектрометр МХ 1303,

оборудованный системой ускоренной регистрации масс-спектров. Пиролиз образцов проводили при температуре 30—800° со скоростью 15° в мин. Через каждые 2 мин снимали масс-спектр в диапазоне 12—400 массовых чисел. Подробно режим съемки описан в работе [6]. Во втором случае использовался масс-спектрометр МХ 1330, образец нагревали в источнике ионов при температуре 50, 100, 150, 200, 250 и 300°. Масс-спектры рассчитывали по методике [6], которая была нами модифицирована.

Динамика выделения продуктов пиролиза

Были рассмотрены термограммы образцов ГК чернозема обыкновенного, полученных по схеме, описанной в [4]. При оценке суммарных продуктов пиролиза по масс-термограммам использовали полный ионный ток (ПИТ) согласно методике, приведенной в [6].

На полученных кривых выделены три четко выраженные температурные области: 30—200, 200—500 и 500—800° (рис. 1, а), при этом наблюдалась некоторая разница в положении максимумов.

В 1-й температурной области (30—200°) только водорастворимая фракция (фракция 2) имела пик выделения суммарных продуктов (170°С) с преимущественным выделением CO_2 (рис. 2, а), что, несомненно, говорит о наименьшей ее стабильности.

Для 2-й температурной области (200—500°) характерны интенсивный выход продуктов пиролиза и многостадийность проходящих процессов. Пиролиз всех фракций в данной области начинается с интенсивного выделения как «газообразных» (Г) так и «жидких + твердых» (ЖТ) продуктов деструкции (рис. 1, б и в), при этом температурные максимумы Г для всех фракций смещены в более низкотемпературную область по сравнению с максимумами ЖТ продуктов пиролиза. Наи-

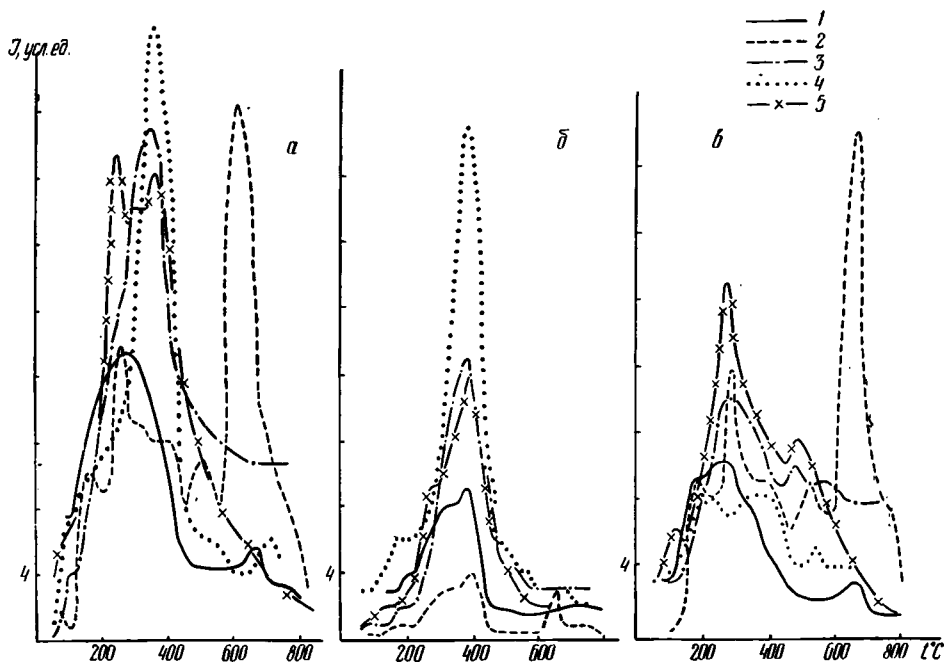


Рис. 1. Динамика выделения суммарных (а), жидких+твердых (б) и газообразных (в) продуктов пиролиза фракций ГК чернозема обыкновенного.

1— исходная ГК; 2— водорастворимая фракция; 3— ГК без водорастворимой фракции; 4— спирторастворимая фракция ГК; 5— ГК без водо- и спирторастворимых фракций.

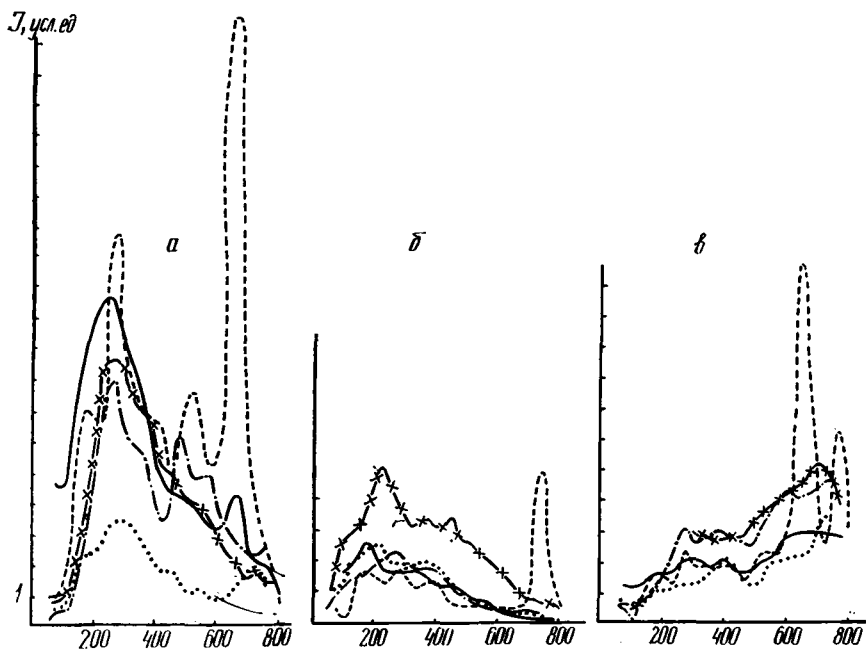


Рис. 2. Динамика выделения CO_2 (а); CO (б) и H_2O (в) при пиролизе фракций ГК чернозема обыкновенного. Остальные обозначения те же, что на рис. 1.

более интенсивен пик пиролиза для спирторастворимой фракции (фракция 4), представленной преимущественно ЖТ продуктами.

В 3-й температурной области (свыше 500°) имеются интенсивные пики суммарных продуктов пиролиза для водорастворимой фракции и фракции ГК, отмытой от водо- и спирторастворимых фракций (фракция 5), основную долю в которых составляют Г продукты, образованные, по-видимому, за счет деструкции стабильной части молекул.

Таким образом, наиболее интенсивной температурной областью выделения суммарных продуктов пиролиза является область свыше 200° , причем в этой области у всех фракций пики различной интенсивности близко расположены. Сравнение кривых суммарного выделения продуктов пиролиза фракций ГК, полученных в начале и конце фракционирования (фракции 1 и 5), показало, что для фракции 1 суммарное выделение продуктов пиролиза во 2-й температурной области характеризуется сравнительно малоинтенсивным пиком с максимумом 290° . Продукты пиролиза выделяются при относительно широком интервале температур ($100\text{--}600^\circ$), отсюда следует, что скорость деструкции небольшая. Этот факт косвенно указывает на возможность экранирования лабильных мостиковых групп, входящих в структуры соединений данной фракции.

Фракция 5 — ГК без водо- и спирторастворимых фракций — имеет узкий мощный пик (максимум 390°), что свидетельствует об увеличении скорости выделения суммарных продуктов, многие активные центры освобождены и идет интенсивное выделение мостиковых структур и отчасти фрагментов стабильной части макромолекулы (650°).

Итак, уже при фракционировании изменяется структура макромолекулы гумусовых веществ, вероятно, за счет последовательного разрушения лабильных мостиковых структур и уменьшения их экранирования.

Естественно, на основании анализа только суммарных продуктов выделения при пиролизе, определенных по полному ионному току, нельзя полностью охарактеризовать различные фрагменты. Необходимо располагать данными, полученными при анализе масс-термограмм с использованием характеристических пиков.

Используемая нами модифицированная методика позволяет рассмотреть процессы дегидратации, декарбоксилирования и выделения CO , а также полуколичественно оценить типы фрагментов, образующихся при пиролизе.

Процессы дегидратации характеризовались масс-термограммами, построенными по пику ионов с m/e 18. Для всех фракций свойственно выделение воды уже при температуре 60° , этот процесс достигает максимума приблизительно при 210° и продолжается у большинства фракций во всем исследуемом диапазоне температур (рис. 2, б). Интенсивный узкий пик выделения воды при температуре 720° (для фракции 2) не может быть однозначно интерпретирован. Возможно, наличие этого пика связано с процессом дегидратации первичных стабильных фрагментов макромолекул или с выделением воды из органико-минеральных соединений. Для фракций 2 и 4 характерны малоинтенсивные близко расположенные пики (2-я температурная область), что указывает на сходство механизма дегидратации у них. По-видимому, эти пики объясняются наличием гидроксильных групп карбоксиллов, находящихся в орто-положении, а также карбоксильных и фенольных гидроксильных в близкорасположенных ядрах. Для исследуемых фракций свойственны по крайней мере три процесса (в разных температурных областях), в результате которых выделяется различное количество воды.

Выделение CO . Процессы выделения CO начинают проявляться примерно в той же температурной области, что и процессы дегидратации, но в основном смещены в более высокотемпературную область. В интервале температур $60\text{--}200^\circ$ пики в виде уступа характерны для фракций 1, 2 и 4 при 190° , в области $200\text{--}400^\circ$ — для всех исследуемых фракций при $270\text{--}290^\circ$ (рис. 2, в). В интервале температур $400\text{--}800^\circ$ имеются четко выраженные максимумы у всех фракций, наиболее четкие они у фракции 2 при 650 и 720° .

Таким образом, динамика выделения CO при пиролизе фракций ГК чернозема обыкновенного неодинаковая. Наибольшее число четко выраженных интенсивных пиков свойственно фракциям 2 и 4. В процессе деструкции зафиксировано 5 термореакций выделения CO во всем диапазоне температур, что указывает на разнокачественность фрагментов, ответственных за выделение CO . Наиболее четкие интенсивные пики характерны для всех фракций в высокотемпературной области, что, по-видимому, свидетельствует о выделении CO из их термоустойчивых структур.

Декарбоксилирование. В процессе пиролиза с большой вероятностью осуществляется реакция декарбоксилирования в интервале температур $200\text{--}500^\circ$ с максимумом при 270° . Как и при дегидратации, наибольшим числом пиков (рис. 2, а) отличаются фракция 2 (при 150 ; 270 ; 470 ; 540 и 720°) и фракция 4 (при 170 ; 270 ; 430 ; 520 и 650°). Особенно интенсивен процесс декарбоксилирования при 650° . Узкие интенсивные пики выделения CO_2 у фракции 2 подтверждают необходимость фракционирования при изучении гумусовых веществ и установления молекулярных структур.

Для фракции 2, которая обогащена лабильными структурами, содержащими карбоксильные группы, характерны острые интенсивные пики выделения CO_2 , для фракции 4 (гимнатомелановые кислоты) — многочисленные малоинтенсивные пики. Кривая выделения CO_2 для фракции 5 отличается от рассмотренных выше прежде всего меньшим

**Массовые числа характеристических ионов ароматических
и неароматических фрагментов**

Ароматические:	67, 68, 79, 81, 93, 94, 109, 110, 125, 126, 141, 142, 173, 174, 121, 122, 165, 166, 209, 210, 253, 254, 297, 298, 341, 342, 202, 215, 216, 229, 230, 243, 244, 257, 258, 271, 272, 285, 286, 159, 160, 175, 176, 191, 192, 82, 96, 118, 119, 120, 132, 133, 134, 146, 147, 148, 107, 108, 95, 123, 152, 153, 154, 155, 156, 167, 168, 169, 170, 179, 180, 181, 182, 183, 188, 187, 201, 203, 204, 205, 206, 217, 218, 219, 220, 221, 231, 232, 233, 234, 235
Неароматические:	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

количеством пиков. На этой кривой только один четко выраженный пик при 270°, все остальные пики в высокотемпературной области имеют форму уступов.

По разработанной методике расчета кинетических параметров [2] были рассчитаны энергии активации образования CO₂ (E) при пиролизе фракции 2 (водорастворимой). Так, для T_{макс} 543, 633, 923 и 1033°K E было равно соответственно 42, 70, 79 и 400 кДж/моль. Следовательно, в 1-й температурной области значения энергии активации CO₂ низкие, при более высоких температурах они возрастают до 400 кДж/моль. Низкая энергия активации выделения CO₂ из фракции 2 указывает, вероятно, на то, что вначале CO₂ выделяется из лабильных мостиковых структур. Разрушение стабильных фрагментов начинается при более высоких температурах, в этом случае затрачивается большая энергия (почти в 10 раз больше), чем при низких температурах.

Так как декарбоксилирование органических соединений обычно протекает при относительно невысокой температуре (примерно до 250°), энергия активации этих процессов не может быть слишком высокой. Можно предположить, что, как и при дегидратации, образование пика с максимумом 720° связано с декарбоксилированием вторичных продуктов, возникающих в высокотемпературной области пиролиза.

Выделение ароматических и неароматических компонентов. Об указанных процессах позволяют судить масс-термограммы, построенные по пикам ионов, массовые числа которых приведены в табл. 1. Выделение неароматических компонентов в процессе пиролиза фракций ГК чернозема обыкновенного начинается при температуре 90°. Во 2-й температурной области имеются следующие максимумы выделения: фракция 1—270°, фракция 3—370°, фракция 4—170, 230, 290 и 360°, фракция 5—270° (рис. 3, а).

Наиболее сложна динамика выделения продуктов пиролиза у фракций 2 и 4 во 2-й температурной области, что говорит об их сложной надмолекулярной структуре. Наличие многих максимумов выделения неароматических фрагментов указывает на развитую мостиковую структуру макромолекул этих фракций, а также на специфическую связь мостиковых структур с окружающими фрагментами.

Во 2-й температурной области интенсивные пики выделения ароматических продуктов пиролиза идут вслед за интенсивными пиками выделения неароматических компонентов (рис. 3, б). По всей вероятности, выделение неароматических фрагментов как бы «разблокирует» ароматическую часть макромолекулы, при этом выделяются фрагменты, содержащие функциональные группы и входящие в стабильную часть макромолекулы. Это подтверждается при сопоставлении кривых

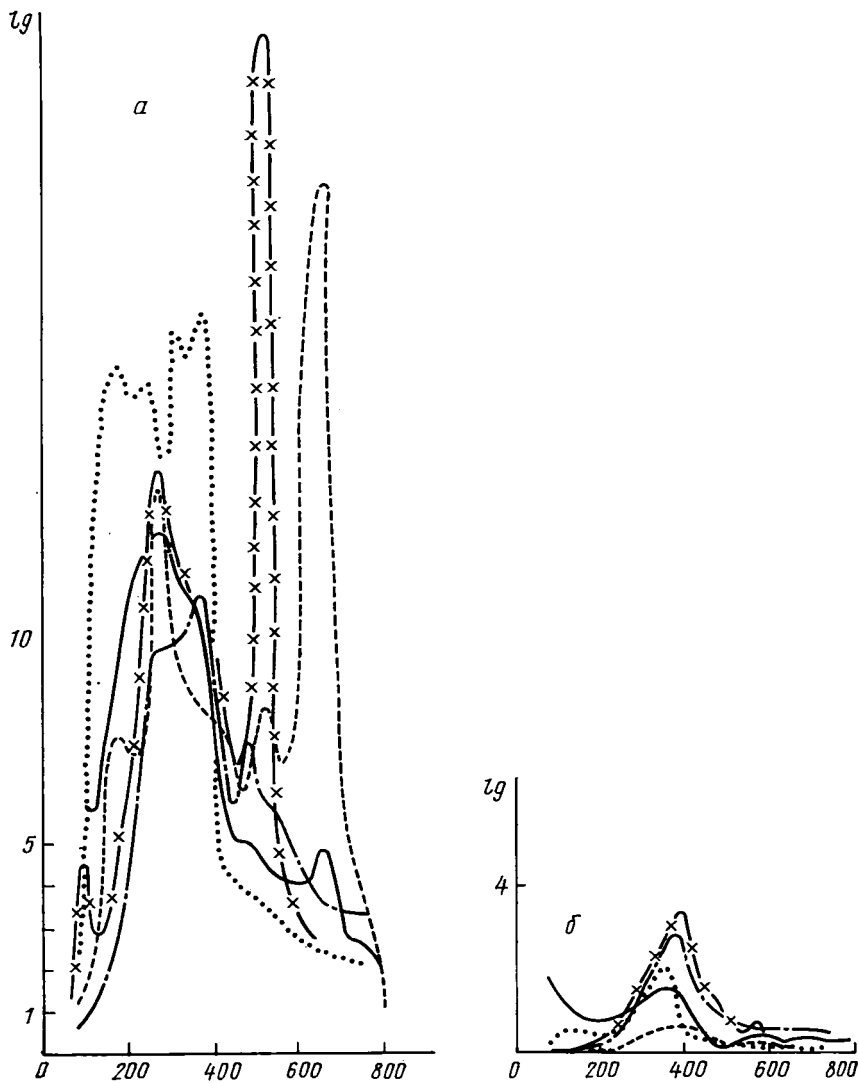


Рис. 3. Динамика выделения неароматических (а) и ароматических (б) продуктов пиролиза фракций ГК чернозема обыкновенного.
Остальные обозначения те же, что на рис. 1.

выделения Г продуктов и ЖТ неароматических продуктов пиролиза (рис. 1, б и в).

Максимумы выделения ароматических фрагментов для всех фракций чернозема обыкновенного примерно одинаковы и находятся в области температур 360—400°.

После выделения ароматических фрагментов в температурной области 450° и более наблюдаются разные по интенсивности пики выделения неароматических фрагментов, по-видимому, входящих в стабильную часть макромолекулы. Наиболее интенсивны они у фракций 2 и 5.

Таким образом, результаты исследований фракций ГК чернозема обыкновенного при использовании метода пиролитической масс-спектрометрии еще раз подтвердили необходимость более узкого фракционирования препаратов гумусовых веществ для установления их молекулярных структур.

Относительное содержание продуктов пиролиза фракций гуминовых кислот чернозема обыкновенного

В табл. 2 представлены данные об относительном содержании Г и ЖТ продуктов деструкции, а также основных кислородсодержащих газов в пиролизатах фракций чернозема обыкновенного.

Фракции 3 и 4 наиболее богаты ЖТ продуктами деструкции, образующимися в основном в результате разрушения углеродного скелета. Во фракциях 1, 2 и 5 имеется значительное количество суммарных Г продуктов пиролиза, что можно объяснить высоким содержанием кислородсодержащих функциональных групп, особенно во фракции 2. В этой фракции сумма Г продуктов максимальна — 87,1 %, на долю CO₂ приходится 54,2 % этой суммы, что указывает на наличие в составе фракции длинноцепочечных алифатических соединений с карбоксильными заместителями. Содержание ароматических соединений во фракции 2 минимальное (3,4 %), они преимущественно представлены алифатическими производными, жирными кислотами и их эфирами.

Таблица 2

Относительное содержание компонентов пиролизата фракций ГК чернозема обыкновенного (% к ионному току)

Продукт пиролиза	Фракции*				
	1	2	3	4	5
Сумма «газов»	71,5	87,1	61,7	40,9	69,7
В т. ч.:					
CO ₂	41,3	54,2	28,3	15,1	36,6
CO	9,1	20,9	20,4	12,3	19,1
H ₂ O	8,7	8,4	8,0	9,6	8,1
Сумма «жидких + твердых»	28,5	12,9	38,3	59,1	30,3
В т. ч.:					
неароматические соединения	25,1	12,5	33,4	44,9	26,8
ароматические и гидроароматические соединения	3,4	0,4	4,9	14,2	3,5

* Фракция 1 — исходная ГК; 2 — водорастворимая; 3 — ГК без водорастворимой фракции; 4 — спирторастворимая; 5 — ГК без водо- и спирторастворимой фракций.

Таким образом, данные о динамике выделения, относительном выходе Г и ЖТ, ароматических и неароматических продуктов пиролиза, структурно-групповом составе пяти фракций ГК чернозема обыкновенного показали, что на любой стадии фракционирования происходят изменения в структуре макромолекулы гумусовых веществ. С помощью метода узкого фракционирования получены более детальные сведения о фрагментах макромолекул, селективно выделяющихся при разделении. Установлено, что для ГК данного образца почв наиболее характерными являются водорастворимая и спирторастворимая фракции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гутнев Г. Г., Лукашенко И. М., Хмельницкий Р. А., Фролов В. П. Исследование органического вещества чернозема обыкновенного типичного методом пиролитической масс-спектрометрии. — Изв. ТСХА, 1981, вып. 2, с. 113—123. — 2. Кашенко И. М., Бродский Е. С., Лу-
- кашенко И. М., Конциц В. А., Хмельницкий Р. А. Об определении кинетических параметров по характеристическим точкам на кривых ДТГ. — Изв. ТСХА, 1978, вып. 5, с. 201—204. — 3. Раскатов В. А. Изучение динамики выделения продуктов пиролиза фульвокислот методом

пиролитической масс-спектрометрии.— Докл. ТСХА, 1980, вып. 258, с. 127—132.— 4. То-машук 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.— 5. То-машук А. Ю., Хлебникова М. В. Выделение, анализ и сравнительная характеристика

ГМК черноземных почв.— Докл. ТСХА, 1978, вып. 238, с. 114—118.— 6. Хмельницкий Р. А., Лукашенко 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 12 октября 1981 г.

SUMMARY

The results of investigation of 5 fractions of humic acids in common chernozemic soil are discussed, the dynamics of extraction of gaseous, liquid, solid, aromatic and non-aromatic products of pyrolysis is studied, semiquantitative composition of some fractions is estimated.

КОНКУРС НА СОИСКАНИЕ ЕЖЕГОДНЫХ ПРЕМИЙ ИМЕНИ АКАДЕМИКА В. Р. ВИЛЬЯМСА

Московская ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени сельскохозяйственная академия им. К. А. Тимирязева объявляет конкурс на соискание ежегодных всесоюзных премий имени В. Р. Вильямса за выдающиеся работы в области почвоведения и земледелия.

Премии установлены в следующих размерах:

1-я премия 500 рублей,

2-я премия 300 рублей,

3-я премия 150 рублей.

На конкурс принимаются работы, опубликованные в 1980—1981 гг.

Для участия в конкурсе необходимо представить:

два экземпляра изданной работы,

заявление на имя ректора ТСХА,

личный листок соискателя,

характеристику с места работы.

Материалы следует направлять на имя ректора академии по адресу:

127550, Москва, Тимирязевская ул., д. 49, корп. 10.

В конкурсе могут участвовать научные работники, специалисты и практики сельского хозяйства.

Срок представления материалов до 1 ноября 1982 года.