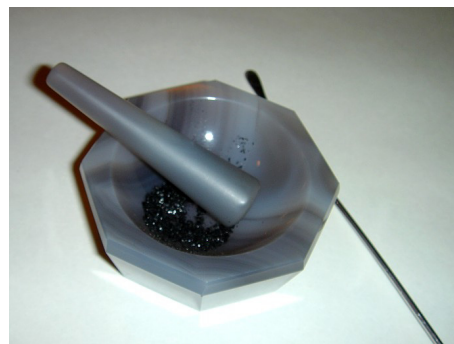


Элементный анализ гуминовых веществ. Обработка и интерпретация.

Общая характеристика элементного состава и способы его проведения были подробно обсуждены на предыдущей лекции. Сегодняшнее занятие посвящено практическим вопросам проведения элементного анализа.

1. Подготовка гуминовых веществ к анализу

Для проведения элементного анализа используются ГК и ФК в твердом состоянии, высушенные и растертые в порошок в агатовой ступке. Последний этап необходим для гомогенизации препаратов ГВ, что является важным условием получения репрезентативных робастных результатов.



2. Определение влажности препаратов ГВ

Орлов и Гришина (Орлов, Д.С. и Гришина, Л.А. Практикум по химии гумуса: Учеб. пособие, М.: Изд-во Моск. ун-та, 1981, 272 с.) рекомендуют проводить определение влажности препаратов следующим образом: растертый образец ГВ высушивают в вакууме, взвешивают и оставляют на 12-24 ч при доступе воздуха, затем образец снова взвешивают и узнают количество поглощенной воды. Далее на анализ берут вещество с адсорбированной влагой, а в результаты анализа вносят соответствующие поправки.

3. Обработка данных элементного анализа, полученных с анализатора («первичных данных»)

Результаты элементного анализа, получаемые с анализатора, представляют собой процентное содержание элементов С, Н, N в массовых процентах и массу несгораемого остатка. Если было оговорено отдельно, можно также получить данные о содержании S (рис. 1)

БЛАНК ЗАКАЗА НА ПРОВЕДЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЯ

Предполагаемая структурная формула гумусовые кислоты C, H, N навеска-остаток	Дата заполнения 29.01.2003	Дата проведения анализа 14.02.03	Масса образца, мг																				
	Шифр ФАРМ	Мол. масса ---	Брутто-формула																				
	Физ. состояние тв.	Т.пл. (Т.кип.) ---	Устойчивость при хранении устойчиво																				
Синтетик (лаборатория, фамилия, подпись, телефон) Коваленко А.И. ФОХ, 55-46		Зав.лаб. (рук. группы) (фамилия, подпись) <i>[Подпись]</i>																					
Оператор (фамилия, подпись) <i>[Подпись]</i>		Комментарии оператора <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="border: 1px solid red; border-radius: 50%; padding: 2px;"> m_0 навеска (г) 4,890 4,050 </div> <div style="border: 1px solid red; border-radius: 50%; padding: 2px;"> m ост. 0,180 0,130 </div> </div>																					
Исследуемое ядро	ЯМР	ИК	УФ																				
Растворитель	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="5">Элементный анализ</th> </tr> <tr> <th>Элемент</th> <th>C</th> <th>H</th> <th>N</th> <th>Другое</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Вычислено</td> <td>56,86</td> <td>3,43</td> <td>2,87</td> <td></td> </tr> <tr> <td>%, г</td> <td>57,13</td> <td>3,44</td> <td>3,01</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 5px;"> $C, \%$ $H, \%$ $N, \%$ </div>			Элементный анализ					Элемент	C	H	N	Другое	Вычислено	56,86	3,43	2,87		%, г	57,13	3,44	3,01	
Элементный анализ																							
Элемент	C	H	N	Другое																			
Вычислено	56,86	3,43	2,87																				
%, г	57,13	3,44	3,01																				

Рис. 1. Типичный бланк с данными элементного анализа ГВ, получаемых на элементном анализаторе.

По полученным данным рассчитывают значения зольности препарата и содержание углерода, водорода и азота в расчете на беззольную безводную навеску.

3.1. Расчет зольности

На основании данных о навеске и несгораемом остатке вычисляется значение зольности (Ash,%) по формуле:

$$\text{Ash, \%} = \frac{m}{m_0} \times 100\%$$

3.2. Расчет содержания элементов на беззольную безводную навеску

Расчет содержания элементов на беззольную пробу проводят, принимая, что содержание органического вещества (ОМ) в пробе составляет:

$$\text{ОМ, \%} = 100\% - \text{Ash, \%}$$

Для этого результаты по содержанию элементов, полученные с приборов (C,%; H, % и N, %), пересчитывают согласно следующим формулам:

$$C_{\text{Ash, \%}} = \frac{C, \%}{\text{ОМ, \%}} \times 100\%$$

$$H_{Ash}, \% = \frac{H, \%}{OM, \%} \times 100\%$$

$$N_{Ash}, \% = \frac{N, \%}{OM, \%} \times 100\%$$

где $C_{Ash}, \%$, $H_{Ash}, \%$ и $N_{Ash}, \%$ – процентные содержания в расчете на беззольную навеску углерода, водорода и азота, соответственно.

Следующим этапом является пересчет данных в расчете на безводную навеску, принимая, что содержание органического вещества ($OM_{H_2O}, \%$) с учетом влажности исходного образца ($H_2O, \%$) составляет:

$$OM_{H_2O}, \% = OM, \% - H_2O, \%$$

Сначала проводят учет массовой доли водорода навески, содержащегося в гигроскопической воде ($H_{aq}, \%$) по формуле:

$$H_{aq}, \% = \frac{M(H)}{M(H_2O)} \times H_2O, \% = \frac{2}{18} \times H_2O, \%$$

где $M(H)$ и $M(H_2O)$ – атомная и молекулярная массы водорода и воды, соответственно.

Затем аналогичным способом проводят расчет количества кислорода, содержащегося в гигроскопической воде ($O_{aq}, \%$):

$$O_{aq}, \% = \frac{M(O)}{M(H_2O)} \times H_2O, \% = \frac{16}{18} \times H_2O, \%$$

где $M(O)$ – атомная масса кислорода.

Наконец, производят окончательный расчет содержания элементов в расчете на беззольную безводную пробу по следующим формулам:

$$C_{Ahs, H_2O}, \% = \frac{C_{Ash}, \%}{OM_{H_2O}, \%} \times 100\%$$

$$H_{Ahs, H_2O}, \% = \frac{H_{Ash}, \% - H_{aq}, \%}{OM_{H_2O}, \%} \times 100\%$$

$$N_{Ahs, H_2O}, \% = \frac{N_{Ash}, \%}{OM_{H_2O}, \%} \times 100\%$$

$$O_{Ahs, H_2O}, \% = 100\% - O_{aq}, \% - \sum (C_{Ahs, H_2O}, \%, H_{Ahs, H_2O}, \%, N_{Ahs, H_2O}, \%)$$

где C_{Ahs, H_2O} , H_{Ahs, H_2O} , N_{Ahs, H_2O} и O_{Ahs, H_2O} – содержания кислорода, водорода, азота и кислорода в пересчете на беззольную безводную навеску, соответственно.

Если при анализе были получены данные по содержанию серы, то пересчет ее

содержания ведется аналогичным образом, а при окончательном расчете содержания кислорода расчет проводят как:

$$O_{\text{Ahs, H}_2\text{O}, \%} = 100\% - O_{\text{aq}, \%} - \sum (C_{\text{Ahs, H}_2\text{O}, \%}, H_{\text{Ahs, H}_2\text{O}, \%}, N_{\text{Ahs, H}_2\text{O}, \%}, S_{\text{Ahs, H}_2\text{O}, \%})$$

где $S_{\text{Ahs, H}_2\text{O}, \%}$ – содержание серы в расчете на беззольную безводную навеску.

4. Вычисление атомных отношений

Результаты элементного анализа позволяют характеризовать особенности ГВ различного происхождения и дают некоторые сведения о принципах их строения. Однако массовые проценты содержания элементов не дают представления о роли отдельных элементов в построении молекул. Для выяснения этой роли вычисляют атомные отношения, составляют простейшие формулы и анализируют молекулярное строение, пользуясь принципами графостатистического анализа.

Расчет количества молей, отвечающих найденному массовому составу беззольной безводной пробы ГВ, проводят по следующим формулам:

$$C_{\text{at}} = \frac{C_{\text{Ahs, H}_2\text{O}}}{12}$$

$$H_{\text{at}} = \frac{H_{\text{Ahs, H}_2\text{O}}}{1}$$

$$N_{\text{at}} = \frac{N_{\text{Ahs, H}_2\text{O}}}{14}$$

$$S_{\text{at}} = \frac{S_{\text{Ahs, H}_2\text{O}}}{32}$$

$$O_{\text{at}} = \frac{O_{\text{Ahs, H}_2\text{O}}}{16}$$

где C_{at} , H_{at} , S_{at} , N_{at} , и O_{at} – содержание молей углерода, водорода, азота, серы и кислорода, соответственно.

Для расчета атомных процентов пользуются следующими формулами:

$$C_{\text{at}, \%} = \frac{C_{\text{at}}}{\sum (C_{\text{at}}, H_{\text{at}}, N_{\text{at}}, S_{\text{at}}, O_{\text{at}})} \times 100\%$$

$$H_{\text{at}, \%} = \frac{H_{\text{at}}}{\sum (C_{\text{at}}, H_{\text{at}}, N_{\text{at}}, S_{\text{at}}, O_{\text{at}})} \times 100\%$$

$$N_{\text{at}, \%} = \frac{N_{\text{at}}}{\sum (C_{\text{at}}, H_{\text{at}}, N_{\text{at}}, S_{\text{at}}, O_{\text{at}})} \times 100\%$$

$$S_{\text{at}, \%} = \frac{S_{\text{at}}}{\sum (C_{\text{at}}, H_{\text{at}}, N_{\text{at}}, S_{\text{at}}, O_{\text{at}})} \times 100\%$$

$$O_{at, \%} = \frac{O_{at}}{\sum (C_{at}, H_{at}, N_{at}, S_{at}, O_{at})} \times 100\%$$

где $C_{at, \%}$; $H_{at, \%}$; $S_{at, \%}$; $N_{at, \%}$; и $O_{at, \%}$ – процентное содержание молей углерода, водорода, азота, серы и кислорода, соответственно.

Далее можно рассчитать основные атомные отношения, используемые в химии гуминовых веществ:

$$H/C = \frac{H_{at}}{C_{at}}; O/C = \frac{O_{at}}{C_{at}}; C/N = \frac{C_{at}}{N_{at}}$$

Диапазон значений этих отношений для гуминовых веществ составляет 0.5-1.4 для O/C и 0.2-0.6 для H/C.

На основании проведенных расчетов можно составить брутто-формулу (простейшую формулу) для препарата гуминовых веществ.

4. Составление простейшей формулы гуминовых веществ

Простейшие формулы показывают минимальные количества атомов, входящих в молекулу. Для этого найденные количества молей элементов делят на наименьшее из них (в гуминовых веществах наименьшее количество молей представлено, как правило, азотом или серой, если проводили определение последней). В результате получают простейшие атомные множители. Пример подобного расчета приведен в табл. 1.

Таблица 1. Пример расчета простейшей формулы гуминовых веществ (по Орлов, Д.С. и Гришина, Л.А. Практикум по химии гумуса: Учеб. пособие, М.: Изд-во Моск. ун-та, 1981, 272 с.)

Элементы	C	H	O	N
Число молей	4.8	3.4	2.2	0.3
Простейший атомный множитель	16.0	11.3	7.3	1
Наименьшее целое значение	48.0	33.9	21.9	3.0
Простейшая формула: $C_{48}H_{34}O_{22}N_3$				

Так как в молекуле не может быть дробного числа атомов, найденные величины простейших атомных множителей умножают на наименьшее число, приводящее значения к целому числу атомов. В примере, приведенном в табл. 3, таким множителем является число 3. Таким образом, простейшей формулой гуминовых веществ в нашем случае будет $C_{48}H_{34}O_{22}N_3$.

4. Расчет ненасыщенности гуминовых веществ

Брутто-формула дает представление не только о количестве атомов в химическом соединении, но и позволяет оценить в нем количество разных типов связей. Для проведения такой оценки обычно пользуются общеизвестными правилами, что валентность углерода равна 4, а при полной насыщенности углеводород имеет формулу C_nH_{2n+2} . Появление ненасыщенности в виде одной двойной связи в молекуле за счет перекрывания π -орбиталей сопровождается удалением двух атомов водорода. Поэтому наличие двух «недостающих» водородов может трактоваться как наличие одной ненасыщенности (U), которая рассчитывается как:

$$U = \frac{2C + 2 - H}{2}$$

где C и H – количество атомов углерода и водорода в молекуле, соответственно.

Однако в молекуле гуминовых веществ наряду с углеродом и водородом присутствуют кислород и азот. Как сказывается наличие этих элементов на расчет ненасыщенности? Так как кислород двухвалентен, его присутствие никак не сказывается на расчете ненасыщенности молекулы. В случае присутствия в молекуле атомов азота (валентность 3), соединение обладает на один атом водорода больше, чем углеводород с таким же количеством атомов углерода. Поэтому при расчете ненасыщенности из общего количества атомов водорода вычитают количество атомов азота:

$$U = \frac{2C + 2 - H - N}{2}$$