

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования

«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

«УТВЕРЖДАЮ»

Зав. кафедрой ХТТ

_____ А.В. Кравцов.

« 24 » декабря 2008 г.

С.Г. Маслов

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ
ИЗ БУРОГО УГЛЯ**

Методические указания по выполнению лабораторных работ
по курсу «Химическая технология первичной и глубокой переработки нефти и
газа» специальности 240403 «Химическая технология
природных энергоносителей и углеродных материалов»

Издательство ТПУ

Томск 2009

УДК 622.33.001.4(083.74)

ББК 6П7.34; Х465

Определение выхода бензольного экстракта из бурого угля.

Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Химическая технология первичной и глубокой переработки нефти и газа» специальности 240403 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов» Томск: изд. ТПУ, 2009г. – 16с.

Составитель: С.Г. Маслов

Рецензент: профессор, д.т.н. В.В.Коробочкин

Методические указания рассмотрены и рекомендованы методическим семинаром кафедры химической технологии топлива № 10

« 24 » декабря 2008г.

Заведующий кафедрой ХТТ,
профессор, докт.техн. наук

А.В. Кравцов

СОДЕРЖАНИЕ

1. Общие сведения	4
2. Определение общего выхода гуминовых кислот	10
2.1. Сущность метода	10
2.2. Реактивы	10
2.3. Аппаратура	10
2.4. Проведение анализа	11
2.4.1. Экстракция гуминовых кислот.	11
2.4.2. Осаждение гуминовых кислот.	11
3. Определение выхода свободных гуминовых кислот	12
3.1. Сущность метода	12
3.2. Проведение анализа	12
4. Обработка результатов	13
5. Точность метода	13
5.1. Сходимость.....	13
5.2. Воспроизводимость	13
5.3. Повторное определение	14
Список литературы	15

1. Общие сведения

Гуминовые кислоты известны с конца XVIII века. Их изучение наталкивалось на значительные трудности вследствие чрезвычайной сложности структуры и широких вариаций свойств гуминовых кислот, выделенных из разных природных источников. Прежде всего это обусловлено многообразием веществ, принимающих участие в образовании гуминовых кислот, условиями, в которых находятся эти кислоты в процессе своего образования и дальнейших превращений.

В природе гуминовые кислоты распространены широко и входят в состав торфов (до 50-60%), землистых бурых углей (до 60%), а в выветрившихся бурых и каменных углях их содержание колеблется от 0 до 100% органической массы в зависимости от степени выветривания. Среди почв максимальное количество гуминовых кислот находится в чернозёме до 10%.

Под гуминовыми кислотами понимают группу веществ, извлекаемых щелочами из почв, торфов, бурых и окисленных каменных углей и других объектов, объединенных не генетическими признаками, т.е. не общностью происхождения, а общностью некоторых свойств.

Несмотря на то, что гуминовые кислоты известны и изучаются уже давно, до настоящего времени нет чёткого представления о их составе, свойствах и химической структуре, об органических веществах, принимающих участие в их образовании и о характере процессов, протекающих при этом.

Гуминовые кислоты представляют собой группу естественных аморфных темноокрашенных высокомолекулярных ароматических кислот, выделяемых при подкислении щелочного раствора из торфов, почв, бурых и выветрившихся каменных углей. Они объединены общим типом строения, но имеют известные различия в зависимости от характера исходного вещества.

По классификации С. Одена гуминовые кислоты разделяются на растворимые в воде фульвокислоты, в спирте – гиматомелановые, в щелочи – гумусовые. Эти три формы всегда сопутствуют друг другу и взаимосвязаны.

Некоторые исследователи до сих пор отрицают существование этих веществ в природе считая, что они получают искусственным путём при обработке сырья щелочью. Такая точка зрения опровергается исследованиями, проведенными Пономарёвой, которая доказала, что фульвокислоты существуют в виде самостоятельных групп в природе и играют важную роль в геохимических процессах. Большинство исследователей понимают под фульвокислотами сумму всех веществ, которые остаются в растворе после подкисления щелочной или пирофосфатной вытяжек из твердых горючих ископаемых и почв и выпадения в осадок гуминовых кислот. Так определяются фульвокислоты в существующих методах группового анализа.

Однако, работами исследователей показано, что в кислых фильтратах, остающихся после осаждения гуминовых кислот, содержатся органические вещества: аминсахара, фенолы, аминокислоты, обрывки макромолекул полисахаридов, которые никак нельзя отнести к фульвокислотам. Причём, этих

неспецифических веществ в фильтрах может содержаться больше, чем собственно фульвокислот.

Для очистки фульвокислот от примесей известны в литературе несколько способов: Пономарёвой, Орлова, Найдёновой и другие. Эти способы трудоёмки и затрудняют точный количественный учёт фульвокислот. Бамбаловым предложен метод выделения фульвокислот из кислого фильтра раствором гидрата окиси бария до $\text{pH}=7$. Выпадающие в этих условиях фульвокислоты не загрязняются неспецифическими соединениями.

Изучением природы, состава и свойств фульвокислот занимались почвоведы Тюрин, Пономарёва, Кононова, Александрова и многие другие. По их данным фульвокислоты представляют собой аморфные светлорыжие порошки, хорошо растворимые в воде, спирте, щелочи, этилацетате, крепких кислотах. Фульвокислоты и их соли дают в воде желтую или красноватую окраску.

Фульвокислоты твердых горючих ископаемых и почв содержат 30-51% углерода, 4-5% водорода, 25-47% кислорода и 1-4,5% азота. Химический эквивалент их около 300 за счёт карбоксильных групп и около 120 за счёт всех остальных активных кислых групп.

Общее содержание активных кислых групп в фульвокислотах колеблется от 8-10 мг·экв/г, карбоксильных от 2 до 5 мг·экв/г. Кроме карбоксильных, в них содержатся метоксильные, фенольные и карбонильные лактонные группы.

Средневесовая молекулярная масса фульвокислот находится в пределах от 5000 до 15000.

Фульвокислоты представлены гетерогенной и полидисперсной группой высокомолекулярных, азотсодержащих органических кислот. В их структуре было установлено наличие ароматических и алифатических частей. Ароматическая часть в их молекулах выражена менее ярко и преобладающее значение имеют боковые цепи, т.е. алифатические (углеводные и аминокислоты) компоненты молекулы, несущие кислые функциональные группы. Благодаря этому фульвокислоты хорошо растворимы в воде. Их водные растворы имеют кислую реакцию (pH 2,6-2,8).

Гиматомелановые кислоты. Гуминовые кислоты твердых горючих ископаемых содержат до 50% фракций, растворимых в кислородсодержащих органических растворителях (спирте, ацетоне, диоксане, феноле и других). Многие исследователи считали гиматомелановыми кислотами спирторастворимую фракцию гуминовых кислот. Однако исследования Глебовой позволили выделить гиматомелановые кислоты в самостоятельную группу гумусовых кислот.

Гиматомелановые кислоты представляют собой рыжие аморфные порошки. Они содержат 58-62% углерода, 3-7% водорода, 25-30% кислорода, 2-5% азота. Молекулярный вес колеблется 250-550, в их состав входит от 2-4 мг·экв/г карбоксильных групп, 2-3 мг·экв/г фенольных гидроксидов, 1-2 мг·экв/г метоксильных групп, 1-2 мг·экв/г карбонильных групп. Данные инфракрасной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа указывают на более низкое содержание ароматической и более высокое алифатической

частей в составе молекул гиматомелановых кислот по сравнению с гумусовыми.

Гумусовые кислоты. Гумусовые кислоты, как указывалось выше, извлекаются из твердых горючих ископаемых и почв растворами щелочей или солей щелочных металлов в виде истинных тёмноокрашенных растворов - гуматов металлов. Из растворов гуматов гумусовые кислоты легко осаждаются кислотами в виде аморфного хлопьевидного осадка.

Физические и коллоидные свойства гуминовых кислот. Гумусовые кислоты по внешнему виду представляют собой бурый аморфный порошок с $\rho = 1,14 - 1,69 \text{ г/см}^3$. Вопрос о молекулярных массах не решён, что связано с полидисперсностью гумусовых кислот, ограниченной растворимостью, переменным составом и сильной окраской. Так молекулярная масса гумусовых кислот определенная химическими методами лежит в пределах 1300-130000, физические методы осмометрии, криоскопии и вискозиметрии дают величины 700-26000, методы центрифугирования и светорассеяния - 30000-80000. По данным Орлова Д.С. среднечисловые молекулярные массы гумусовых кислот почв равны 1500-600000.

При нагревании без доступа воздуха кислоты не плавятся, а разлагаются. Они имеют высокоразвитую внутреннюю поверхность, вследствие чего являются хорошими сорбентами. Они склонны к набуханию и пептизации в некоторых жидкостях, особенно в воде, ацетоне, спирте. Растворы гумусовых кислот в водных растворах щелочей, имеют коричнево-бурю окраску, при низких концентрациях оптически пусты и длительно сохраняются. При определённых соотношениях между гумусовыми кислотами и щелочными растворами образуется полидисперсная система содержащая гумат щелочного раствора и соль гуминовых кислот. Поверхностное натяжение близко к натяжению воды. При подкислении растворов, а также добавлении солей щелочноземельных металлов кислоты коагулируют задолго до завершения химической реакции. Наиболее устойчивыми к коагулирующему действию электролитов и наиболее высокодисперсными являются гумусовые кислоты торфа. Порог коагуляции, определяемый по наименьшей концентрации электролита, необходимый для наступления коагуляции определенного количества гумата за определённый промежуток времени закономерно понижается при переходе от менее зрелых образцов к более зрелым.

При высушивании гуминовые кислоты проявляют необратимые свойства и тем сильнее, чем выше температура сушки. Высушенные кислоты сорбируют только 70% воды, потерянной при высушивании. Воздушно сухие кислоты удерживают до 25% влаги.

Элементные составы гуминовых кислот, выделенных из разных твердых горючих ископаемых и почв, значительно отличаются. По данным ряда авторов он колеблется в широких пределах: содержание углерода 40-60%, водорода - 2-7%, кислорода - 29-46%, азота - 2-6%.

Химические свойства гумусовых кислот. Химические свойства гумусовых кислот чрезвычайно разнообразны благодаря их многофункциональности (карбокисильные, фенольные и спиртовые гидроксилы,

метоксильные, хиноидные, лактонные, енольные, сложноэфирные, альдегидные, кетонные группы, мостиковый и гетероциклический кислород и т.д.).

Реакционная способность гуминовых кислот определяется взаимным положением и порядком размещения функциональных групп. Хотя в литературе этих сведений явно недостаточно.

Так гумусовые кислоты способны к реакциям обмена с солями и основаниями. Эти реакции обратимы. При реакции с гидроокисями щелочноземельных металлов, например едкого бария, количество прореагировавшего основания стехиометрически соответствуют суммарному содержанию активных кислых групп карбоксильных и фенольных гидроксидов в молекуле кислоты. Реакция же с солями щелочноземельных металлов и органических кислот, например с уксуснокислым кальцием протекает за счёт карбоксильных групп. Гуматы щелочных металлов растворимы в воде, гуматы щелочноземельных металлов не растворимы.

За счёт хиноидных групп гумусовые кислоты способны подвергаться окислительно - восстановительным реакциям с окислами металлов переменной валентности. Реакции обратимы.

Карбонильные группы гуминовых кислот вступают в реакции с фенилгидразином, гидроксиламином. Причём, для гумусовых кислот характерно явление таутомерии. Например, таутомерия карбонильных групп и фенольных гидроксидов, когда одни и те же группы вступают в реакцию с фенилгидразином и с диметилсульфатом.

Гумусовые кислоты взаимодействуют с металлическим натрием в жидком аммиаке, который избирательно действует на простые эфирные связи. Особенно легко разлагаются арил-арилловые эфиры, труднее арил-алкиловые и практически не разлагаются алкил-алкиловые эфиры. В результате образуются соединения кислого или нейтрального характера растворимые в воде.

Химические свойства гумусовых кислот разнообразны и за счёт ароматического ядра их молекул. Так кислоты подвергаются реакциям окисления щелочным перманганатом. Реакция идёт по пути деструктивного распада полициклических систем с образованием различных бензолкарбоновых кислот, эфиров и других соединений.

При хлорировании гумусовых кислот образуются растворимые в эфире продукты со значительным содержанием хлора.

Термическая деструкция гумусовых кислот начинается уже при 100°C, Белькевичем П.И. с сотрудниками установлено, что независимо от способа выделения гуминовые кислоты претерпевают одинаковые изменения, в результате которых разрушаются боковые функциональные группы и остаётся конденсированное ароматическое ядро. Кинетические закономерности термодеструкции не зависят от вида торфа и от условий проведения эксперимента. Что позволило сделать вывод об идентичности их строения.

Отмечено также, что с ростом температуры содержание углерода возрастает, содержание кислорода и водорода убывает, а содержание азота остаётся постоянным. Выход твердого остатка падает до 55-57% при 400°C,

выход парообразных продуктов (CO , CO_2 , H_2O) растёт. При общем снижении количества функциональных групп содержание фенольных гидроксильных групп возрастает, что указывает, по-видимому, на перераспределение остаточного кислорода, которое приводит к возникновению новых гидроксильных групп.

После удаления воды при 120°C начинается декарбоксилирование. При 200°C реакции декарбоксилирования текут интенсивно и почти полностью заканчиваются при температурах $250\text{-}300^\circ\text{C}$. В составе газообразных продуктов разложения преобладают окислы углерода, а выше этой температуры в газе появляется метан и водород.

Гумусовые кислоты представляют из себя гетерополиконденсаты, в которых основные структурные единицы соединены между собой различными связями. Основные структурные единицы представлены полиоксикарбоновыми и ароматическими кислотами с конденсированными ядрами, включающими кислород-, азот- иногда и серу содержащие гетероциклы, имеющие боковые цепи и функциональные группы в ядре и в боковых цепях. Полагают, что в их молекулах имеются ароматические ядра невысокой степени конденсированности с боковыми цепями, соединённые звеньями неароматического характера. Возможно, что это кислородные мостики, гетероциклы и т.п.

Так Драгунов С.С. для исследования строения принял в качестве окислителя перекись водорода и кислород в щелочной среде и получил в продуктах многоатомные фенолы и бензолкарбоновые кислоты. В основе вероятной схемы, предложенной им с соавторами, лежит шестичленное кольцо с хиноидными двойными связями, молекула имеет линейное строение.

Сходное с этим строение гумусовых кислот предложили Фелбек и Фляйг, причём Фляйг отмечает возможность существования двухядерных ароматических структур.

Фукс В. при окислении гуминовых кислот, выделенных из бурого угля окислением разбавленной азотной кислотой, при нагревании получил смесь бензолполикарбоновых кислот и нитрофенолов. Он предложил вероятную формулу молекулы гумусовых кислот, представленную как конденсированная ароматическая система, в основе которой лежит бензпирен с присоединёнными непосредственно к нему функциональными группами с боковыми цепями незначительной величины. Недостатком этой формулы является игнорирование существования алифатических цепей и наличия азота присутствие которых в макромолекулах гуминовых кислот в настоящее время установлено.

По данным Кухаренко Т.А., в основе структурных звеньев гумусовых кислот лежат конденсированные системы ароматических ядер, которые связаны между собой посредством кислородных мостиков. Причём вероятная схема строения по Кухаренко Т.А. не раскрывает возможного строения самого ядра, а отмечается лишь существование 1-2 ядерных систем, часть из которых может быть представлена гетероциклами, а показывает только форму связи ядер друг с другом.

Своеобразную схему структуры гумусовой кислоты предлагает Раковский В.Е., в основе конденсированного ядра находятся пятичленные кольца с кислородом в качестве гетероатомов.

Комиссаров И.Д. и Логинов А.Ф. в результате спектроскопических исследований установили, что ароматические ядра гумусовых кислот могут содержать до 5-6 конденсированных бензольных колец, что соответствует наибольшей термодинамической устойчивости полициклических систем. Ароматические системы соединяются связями с сопряжением. Предполагается присутствие двух типов водородных связей: межмолекулярных и внутримолекулярных.

Орлов Д.С. методами жёсткой деструкции (окисление, восстановление, пиролиз) показал, что в состав «ядра» гумусовых кислот входят пяти- и шестичленные кольца, в том числе и гетероциклы типа пиридина. Изучение продуктов деструкции кислот и данные инструментальных анализов позволили Орлову Д.С. построить вероятную формулу их элементарной структуры.

Традиционными экстрагентами гуминовых кислот из различных твердых горючих ископаемых и почв являются растворы гидроокисей натрия, калия, реже растворы карбонатов этих металлов. Часто используется для экстракции и водный раствор аммиака.

Для полной экстракции гуминовых кислот методом щелочного растворения достаточно такое количество щелочи, которое необходимо для полной нейтрализации кислых функциональных групп кислот.

Извлечение гуминовых кислот из сырья щелочными растворами рассматривают как процесс образования солей, имеющих значительно большую степень ионизации в водных растворах, чем сами кислоты.

Возможные области практического применения гуминовых веществ.

Коллоидные – химические, сорбционные, гидрофильные и ионообменные свойства гуминовых веществ определяют пути широкого практического использования этого вида природного сырья.

Для улучшения физико-химических свойств бедных гумусов почв путем создания искусственной структурообразователей рекомендуется применять гуминовые препараты, водорастворимые полимеры акрилового ряда, а также торф и сапрпель в чистом виде и с примесями минеральных компонентов.

Гуминовые кислоты в очень малых дозах (0,001 – 0,0001%) оказывают стимулирующее действие на рост растений, в особенности корневой системы. Кроме гуминовых кислот, высшие растения могут усваивать и другие органические физиологически активные вещества – битумы, витамины и витаминоподобные вещества.

Практический интерес представляют гуминовые кислоты как избирательные сорбенты (поглотители) и ионообменные материалы. Избирательный характер сорбции гуминовыми веществами органических веществ из растворов позволяет их использовать для очистки сточных вод предприятий химической промышленности. Применение гуматов для умягчения воды во многих случаях оказывается эффективным. Однако склонность гуминовых кислот к пептизации в нейтральных и, особенно, в

щелочных растворах затрудняет их использование в качестве ионообменных материалов. Этот недостаток устраняется в сульфированных препаратах гуминовых веществ и торфа.

Широко известны и уже давно применяются гуматы натрия различных каустобиолитов в качестве стабилизаторов минеральных суспензий, используемых в производстве строительных материалов, а также при бурении скважин на нефть и газ. Некоторый интерес гуминовые кислоты представляют как антисептические средства, красящие вещества и дубители. В последнее время гуминовые вещества нашли применение в электрохимической промышленности.

2. Определение общего выхода гуминовых кислот

2.1. Сущность метода

Сущность метода заключается в обработке аналитической пробы топлива щелочным раствором пирофосфата натрия, осаждении гуминовых кислот избытком минеральной кислоты и определении массы полученного осадка.

2.2. Реактивы

Для анализа используют реактивы квалификации ч.д.а., дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

2.2.1. Толуол по ГОСТ 5789, плотностью 0,867 г/см³, температура кипения от 110 до 111°C. В этом диапазоне должно перегоняться не менее 95% толуола.

Перед применением толуол высушивают хлористым кальцием.

Предостережение. Толуол легко воспламеняется, токсичен при вдыхании, попадании внутрь и на кожу.

2.2.2. Гидроксид натрия по ГОСТ 4328, 1%-ный раствор.

Растворяют 10г гидроксида натрия в воде и доводят до 1000см³

2.2.3. Пирофосфат натрия по ГОСТ 342 (Na₄P₂O₇ · 10H₂O), щелочной раствор: 44,6 г кристаллического декагидрата пирофосфорнокислого натрия и 4 г гидроксида натрия растворяют в 1000 см³ воды.

2.2.4. Кислота соляная по ГОСТ 3118, 5%-ный раствор (по объему).

2.3. Аппаратура

Используют стандартную лабораторную посуду и оборудование по ГОСТ 23932, ГОСТ 25336, а также указанные в 2.3.1.-2.3.7.

2.3.1. Экстракционный аппарат для выделения битумов по ГОСТ 10969.

2.3.2. Шкаф сушильный, обеспечивающий устойчивую температуру нагрева (90±5)°С, или инфракрасная лампа.

2.3.3. Центрифуга лабораторная, обеспечивающая минимальную скорость вращения 210 с⁻¹, с пробирками вместимостью не менее 100см³.

Примечание – частота вращения центрифуги должна быть такой, чтобы обеспечить полное выделение осадков или коллоидов из соответствующих растворов.

2.3.4. Аппарат для механического встряхивания (встряхиватель).

2.3.5. Баня водяная.

2.3.6. Печь муфельная, обеспечивающая устойчивую температуру нагрева $(600 \pm 25)^\circ\text{C}$.

2.3.7. Весы аналитические с погрешностью взвешивания не более 0,2 мг.

2.4. Проведение анализа

2.4.1. Экстракция гуминовых кислот.

Взвешивают навеску пробы массой 1,0 г в пересчете на сухую беззольную массу. Если выход гуминовых кислот ожидает менее 20%, массу навески увеличивают в два раза. Навеску помещают в коническую колбу А вместимостью 250 см³, приливают 100 см³ щелочного раствора пиррофосфата натрия и перемешивают в течение 1 часа с помощью механического встряхивателя.

Суспензию центрифугируют в течение 15 мин при 210 с⁻¹. Раствор декантируют, собирая в коническую колбу В вместимостью 1000 см³. Нерастворившийся остаток промывают двумя порциями 100 см³ раствора гидроксида натрия. Центрифугируют суспензию после каждого промывания, собирая промывной раствор в колбу В.

Промытый остаток переносят в колбу А, добавляют 100 см³ раствора гидроксида натрия и нагревают в течение 2 ч на кипящей водяной бане. После охлаждения до комнатной температуры содержимое колбы А центрифугируют в течение 15 мин. при 210 с⁻¹. Раствор декантируют и собирают в колбу В. Нерастворившийся остаток промывают двумя порциями по 100 см³ раствора гидроксида натрия. Центрифугируют суспензию после каждого промывания, собирая промывной раствор в колбу В.

2.4.2. Осаждение гуминовых кислот.

Содержание колбы В фильтруют в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят до метки водой. Отбирают пипеткой 100 см³ фильтрата и переносят в стакан, затем туда добавляют 60 см³ соляной кислоты для осаждения гуминовых кислот. Суспензию центрифугируют или фильтруют. После центрифугирования раствор отделяют декантацией и промывают осадок гуминовых кислот водой. Промывание осадка ведут до начала пептизации гуминовых кислот, которую определяют по появлению слабой желтой окраски (образование геля или коллоида). К коллоидному раствору добавляют 5 см³ соляной кислоты для дополнительного осаждения гуминовых кислот.

Общий осадок гуминовых кислот фильтруют через беззольный фильтр, предварительно высушенный в сушильном шкафу до постоянной массы при

(90±5)°С. Фильтр с осадком гуминовых кислот помещают во взвешенную бюксу, предварительно высушенную в сушильном шкафу до постоянной массы при (90±5)°С. Бюксу с осадком на фильтре сушат при температуре (90±5)°С в течение 1 ч. Бюксу вынимают из сушильного шкафа, охлаждают сначала 5 мин. на воздухе, затем в эксикаторе с соответствующим осушителем и взвешивают. Контрольные высушивания, охлаждения и взвешивания проводят до тех пор, пока разность масс при двух последовательных взвешиваниях будет не более 0,001 г. Учитывая массу бюкса и фильтра, определяют массу осадка.

Высушенный фильтр с осадком переносят в предварительно прокаленный в муфельной печи при температуре (600±25)°С до постоянной массы и взвешенный тигель и озольют при (600±25)°С в течение 1- 2 ч. Тигель вынимают из муфельной печи, охлаждают сначала в течение 5 мин на воздухе, а затем в эксикаторе с соответствующим осушителем и взвешивают. Контрольные прокаливания при той же температуре в течение 15 мин, охлаждения и взвешивания проводят до тех пор, пока разность масс при двух последовательных взвешиваниях не будет превышать 0,001 г. Учитывая массу тигля, определяют массу осадка.

3. Определение выхода свободных гуминовых кислот

3.1. Сущность метода

Сущность метода заключается в однократной экстракции гуминовых кислот из аналитической пробы угля после удаления битумов 1%-ным раствором гидроксида натрия при нагревании, последующем осаждении гуминовых кислот избытком соляной кислоты и определении массы полученного осадка.

3.2. Проведение анализа

Взвешивают навеску пробы массой около 2 г в пересчете на сухую беззольную массу. Навеску помещают в коническую колбу А вместимостью 250 см³, приливают 100см³ раствора гидроксида натрия и нагревают на кипящей водяной бане в течение 2 ч. После охлаждения до комнатной температуры содержимое колбы А центрифугируют в течение 15 мин при 210 с⁻¹. Раствор декантируют, собирая в коническую колбу В вместимостью 500 см³. Нерастворившийся остаток промывают двумя порциями 100 см³ раствора гидроксида натрия. Центрифугируют суспензию после каждого промывания, собирая промывной раствор в колбу В.

Щелочной раствор в колбе В фильтруют в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доводят до метки водой. Отбирают пипеткой 100см³ фильтрата и переносят в стакан, затем туда добавляют 60 см³ соляной кислоты и продолжают выделение гуминовых кислот как указано ранее.

4. Обработка результатов

Общую массовую долю гуминовых кислот (НА), и выход свободных гуминовых кислот (НА), в пересчете на сухое беззольное (daf) состояние в процентах вычисляют по формуле:

$$НА_t = \frac{100 \cdot V \cdot (m_1 - m_2)}{V_1 \cdot m},$$

где m_1 – масса сухих гуминовых кислот, г;

m_2 – масса золы гуминовых кислот, г;

V – общий объем щелочного раствора, см³;

V_1 – объем аликвоты щелочного раствора, взятой для осаждения гуминовых кислот, см³;

m – масса навески угля в расчете на сухое беззольное состояние, г, вычисленная по формуле;

$$m = m_3 \frac{100 - (W^a + A^a)}{100}$$

где m_3 – масса навески угля;

W^a – массовая доля аналитической влаги в угле, %;

A^a – зольность аналитической пробы угля, %.

Результаты определения выхода гуминовых кислот вычисляют с точностью до 0,1%.

5. Точность метода

Выход гуминовых кислот	Максимально допустимое расхождение между результатами	
	Сходимость	Воспроизводимость
До 20%	10% низшего результата	20% низшего результата
Св. 20%	5% низшего результата	10% низшего результата

5.1. Сходимость

Разность результатов двух определений, выполненных в разное время в одной и той же лаборатории одним лаборантом при использовании одной и той же аппаратуры из одной и той же аналитической пробы не должна превышать указанную в таблице.

5.2. Воспроизводимость

Разность средних результатов двух определений, выполненных в двух разных лабораториях на представительных навесках, взятых из одной и той же

пробы после последней стадии ее приготовления, не должна превышать указанную в таблице.

5.3. Повторное определение

Если расхождение между результатами двух определений превышает значение, приведенное в таблице, проводят третье определение. За результат принимают среднее арифметическое двух наиболее близких результатов в пределах допускаемых расхождений. Если результат третьего определения находится в пределах допускаемых расхождений по отношению к каждому из двух предыдущих результатов, то за результат анализа принимают среднее арифметическое результатов трех определений.

Список литературы

1. Орлов Д.С., Лозановская И.Н., Попов П.Д. Органическое вещество почв и органические удобрения. М., Изд-во Моск. ун-та, 1985, -97 с.
2. Лиштван И.И., Король Н.Т. Основные свойства торфа и методы их определения. - Минск: Наука и техника, 1975. - 320 с.
3. Лиштван И.И., Круглицкий Н.Н., Третинник В.Ю. Физико-химическая механика гуминовых веществ. Минск: Наука и техника, 1976. -264 с.
4. Физико-химические основы технологии торфяного производства. Под ред. Лиштвана И.И., - Минск: Наука и техника, 1983. - 232 с.
5. Комиссаров И.Д., Виленский И.И., Федченко О.И. Извлечение гуминовых веществ из органогенных пород. - В сб.: Гуминовые препараты. Тр.Тюменского сельхоз ин-та, - Тюмень: 1971, – т.14. – С. 10-33.
6. Максимов О.Б., Швец Т.В. Методы фракционирования гуминовых кислот. Разделение органическими растворителями. // Химия твердого топлива, 1968, №5, – С. 44-51.
7. Т.А.Кухаренко. Окисленные в пластах бурые и каменные угли. М.: Недра, 1972.- 216 с.

