

УДК 549.52

ВЛИЯНИЕ ФУЛЬВОКИСЛОТ НА ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ Pb^{2+} И Cd^{2+}

С.П. Ли, Э.М. Худайбергенова, Р.А. Жаркынбаева

Представлены данные по исследованию распределения гидролизующихся форм свинца(II) и кадмия(II), определению констант устойчивости фульватных комплексов этих металлов, расчету коэффициентов конкурирующей с гидролизом реакции образования фульватных комплексов, изучению влияния фульвокислот на подвижность катионов. Расчеты показали, что коэффициент конкурирующей с процессом растворения гидроксидов металла реакции образования фульватных комплексов зависит от центрального атома и порядок его величины изменяется в ряду изучаемых элементов от -1 до -5 . Существенное влияние на величину α оказывает концентрация фульвокислот. С повышением последней увеличивается общее содержание металла в растворе, а также доля связанной с ФК формы. Изменение равновесной концентрации свободных катионов в растворе с увеличением содержания комплексообразующего агента (ФК) зависит от природы металла.

Ключевые слова: фульвокислоты; ионы металлов; комплексообразование; гидролиз; коэффициенты конкурирующих реакций; подвижность химических элементов.

ФУЛЬВО КИСЛОТАЛАРЫНЫН Pb^{2+} ЖАНА Cd^{2+} ИОНДОРУНУН КЫЙМЫЛДУУЛУГУНА ТИЙГИЗГЕН ТААСИРИ

С.П. Ли, Э.М. Худайбергенова, Р.А. Жаркынбаева

Бул макалада коргошундун (II) жана кадмийдин (II) гидролизденүүчү формаларынын таралышын изилдөө, бул металлдардын фульваттык комплекстеринин туруктуулук константаларын аныктоо, гидролиз менен атаандашкан фульваттык комплекстердин пайда болуу реакциясынын коэффициенттерин эсептөө, катиондордун кыймылдуулугуна фульво кислоталарынын тийгизген таасирин изилдөө боюнча маалыматтар берилген. Металл гидроксиддерин эритүү менен атаандашкан фульваттык комплекстердин пайда болуу реакциясынын коэффициенти борбордук атомго көз каранды жана анын чоңдук тартиби изилденүүчү элементтердин катарларында -1 ден -5 ке чейин өзгөрөрүн эсептөөлөр көрсөттү. Фульвокислоталардын концентрациясы α чоңдугуна олуттуу таасирин тийгизет. Фульвокислоталардын концентрациясынын көбөйүшү менен эритмедеги жалпы металлдын курамы, ошондой эле ФК формасы менен байланышкан үлүш көбөйөт. Комплекс түзүүчү заттын (ФК) көбөйүшү менен эритмедеги эркин катиондордун тең салмактуу концентрациясынын өзгөрүшү металлдын табиятына жараша болот.

Түйүндүү сөздөр: фульво кислоталары; металл иондору; комплекстүүлүк; гидролиз; атаандаш реакциялардын коэффициенттери; химиялык элементтердин кыймылдуулугу.

INFLUENCE OF FULVO ACIDS ON THE MOBILITY OF Pb^{2+} AND Cd^{2+} IONS.

S.P. Li, E.M. Khudaibergenova, R.A. Zharkymbaeva

Data on the study of the distribution of hydrolyzable forms of lead(II) and cadmium(II), determination of stability constants of fulvate complexes of these metals, calculation of coefficients of the reaction of formation of fulvate complexes competing with hydrolysis, study of the effect of fulvic acids on the mobility of cations are presented. Calculations have shown that the coefficient of the reaction of formation of fulvate complexes competing with the dissolution of metal hydroxides depends on the central atom and the order of its magnitude varies in a number of studied elements from -1 to -5 . The concentration of fulvic acids has a significant effect on the value of α . With the increase of the latter, the total metal content in the solution increases, as well as the proportion of the form associated with FA. The change in the equilibrium concentration of free cations in solution with an increase in the content of the complexing agent (FA) depends on the nature of the metal.

Keywords: fulvic acids; metal ions; complexformation; hydrolysis; coefficients of competing reacting; mobility of chemical elements.

Введение. В химии почв существует множество трактовок подвижности элементов, однако принято считать, что наиболее приемлемым определением понятия подвижности элементов является способность элементов переходить из твердой фазы почвы в почвенные растворы и вытяжки [1]. Информация о подвижности химических элементов необходима для оценки направления и интенсивности миграции их в окружающей среде, формирования минерального состава природных вод, а также разъяснения других процессов. Установлено, что основным процессом, регулирующим уровень концентрации металлов в почвенном растворе, является процесс осаждения – растворения их труднорастворимых соединений. Следовательно, в основе изучения подвижности должно лежать исследование равновесий между твердой фазой почвы и раствором. В качестве реакций, которые конкурируют с процессом осаждения – растворения труднорастворимых соединений металлов, часто рассматривают образование гидроксокомплексов, растворение осадка в комплексообразующем агенте, а также реакции лигандного замещения (реакции обмена одного лиганда на другой) [2]. Реакции образования гидроксокомплексов принимают во внимание посредством учета коэффициентов, определяемых константами равновесия соответствующих стадий гидролиза солей металлов. В качестве комплексообразующего агента, растворяющего труднорастворимое соединение металлов в объектах окружающей среды, часто рассматривают гумусовые кислоты. Гумусовые кислоты являются полифункциональными природными лигандами, высокая обменная емкость которых обусловлена, главным образом, присутствием в их структуре карбоксильных и фенольных групп. По ряду признаков – элементному составу, степени окисленности, содержанию функциональных групп, степени ассоциации, диапазону молекулярных масс и по растворимости – подразделяют две совокупности гумусовых кислот: гуминовые кислоты (ГК) и фульвокислоты (ФК). ФК характеризуются по сравнению с ГК пониженным содержанием углерода и повышенным содержанием кислорода. Вследствие различий в свойствах ГК и ФК оказывают противоположно направленные воздействия на состояние металлов в почвах. ГК образуют с металлами преимущественно нерастворимые в воде комплексы и концентрируют их в местах своей локализации, тогда как комплексообразование с ФК приводит к увеличению подвижности металлов [3].

В настоящей работе представлены данные по исследованию распределения гидролизующихся форм свинца(II) и кадмия(II), определению констант устойчивости фульватных комплексов этих металлов, расчету коэффициентов конкурирующей с гидролизом реакции образования фульватных комплексов, а также изучению влияния фульвокислот на подвижность катионов.

Объекты и методы исследования. Фульвокислоты выделены из сероземной почвы. Выделение, очистка, определение элементного состава и содержания карбоксильных и фенольных групп, исследование ионизации функциональных групп по данным потенциометрического титрования, характеристика молекулярно-массового распределения и определение средневесовой молекулярной массы ФК осуществлялись с использованием методов, описанных в работе [4].

Комплексообразование ионов металлов (Pb^{2+} , Cd^{2+}) изучалось методом полярографии, описанным в работах [5, 6]. Полярографирование свинца проводили в режиме: скорость разверстки $V_p = 5$ мВ/с; время задержки капли $T_s = 3,0$ с; время жизни капли $T_k = 4,0$ с; синхронизация $S = +2$; амплитуда переменного напряжения с прямоугольным импульсом $A = 30$ мВ. Измерения проводили на фоне $0,1M NaClO_4$. Кислород удаляли продуванием пробы аргоном в течении 30 минут. Потенциал полуволны измеряли в зависимости от концентрации лиганда. Смещение полуволны $E_{1/2}$ рассчитывали по отношению к постоянному значению $0,55$ мВ, соответствующему восстановлению металла в свободной форме. В эксперименте использовали фульваты свинца, полученные при pH 5, постоянной ионной силе, создаваемой $0,1M NaClO_4$. В случае кадмия: $V_p = 2$ мВ/с; $T_s = 3,2$ с; $T_k = 5,0$ с; $S = +2$; $A = 30$ мВ. Измерения проводили на хлоридно-аммиачном фоне. Для удаления растворенного кислорода использовали сульфат натрия. Смещение $E_{1/2}$ рассчитывали по отношению к постоянному значению $0,58$ мВ. Фульваты кадмия получены при pH 5. Ионная сила создавалась $0,1 M NaClO_4$, как и в предыдущем случае.

Гидроксиды металлов синтезировали и очищали, используя рекомендации, приведенные в работе [7]. Влияние ФК на растворимость гидроксидов металлов изучали следующим способом: к 10 мл

насыщенного водного раствора гидроксида металла добавляли 20 мл раствора ФК в 0,1 М NaClO_4 . Концентрация ФК в реакционной системе варьировалась в интервале $1,0 \cdot 10^{-5}$ – $1,0 \cdot 10^{-2}$ М. Растворимость осадка в ФК изучали при постоянном рН. Систему выдерживали до установления равновесия ~48 час. Раствор отфильтровывали через «Сынпор» ($d = 400$ нм). Содержание металла в растворе определяли кинетическими методами анализа [8].

Результаты исследований. Используемые в работе фульвокислоты характеризовались следующими свойствами. Содержание элементов составляло: С – 43,0; Н – 4,8; О – 48,6; N – 3,6 – в % на сухую беззольную массу; С – 30,3; Н – 41,5; О – 25,9; N – 2,2 – в атомных %. Средневесовая молекулярная масса \bar{M}_w равна 1400 Да. Содержание карбоксильных групп равно 5,9 мг-экв/г, а фенольных групп – 7,8 мг-экв/г. Величины константы ионизации карбоксильных групп составляли $4,8 \cdot 10^{-4}$ М и константы ионизации фенольных гидроксиллов – $7,8 \cdot 10^{-8}$ М.

При комплексообразовании ионов металлов в водной среде необходимо учитывать возможность участия в процессе их гидроксоформ. В этой связи с целью выбора диапазона рН, в котором доминируют частицы свободных ионов металла, изучено распределение различных форм металла в водной среде с использованием методов расчета ионных равновесий [9]. Как видно из диаграммы распределения ионов Pb^{2+} и их гидроксоформ (рисунок 1), до рН 5,0 в системе присутствуют преимущественно акваионы Pb^{2+} . Начиная с рН 3,0 наблюдается также образование частиц $\text{Pb}(\text{OH})^+$, максимальное содержание которых достигается при рН 5,2. Область образования $\text{Pb}(\text{OH})_2$ распространяется от рН 3,0 до рН 10,0. $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ образуется в интервале рН от 8,0 до 10,0.

Содержание акваиона Cd^{2+} доминирует в области рН < 7 (рисунок 2). В области рН > 7,0 наблюдается образование $\text{Cd}(\text{OH})^+$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$. В связи с этим, для устранения конкуренции образования гидроксокомплексов металлов, реакцию комплексообразования фульвокислот с указанными выше катионами проводили при рН 5.

Экспериментальные данные, полученные в опытах по исследованию комплексообразования ионов металлов с фульвокислотами, обработаны в координатах $\Delta E_{1/2} - \lg C_{\text{ФК}}$ (рисунок 3).

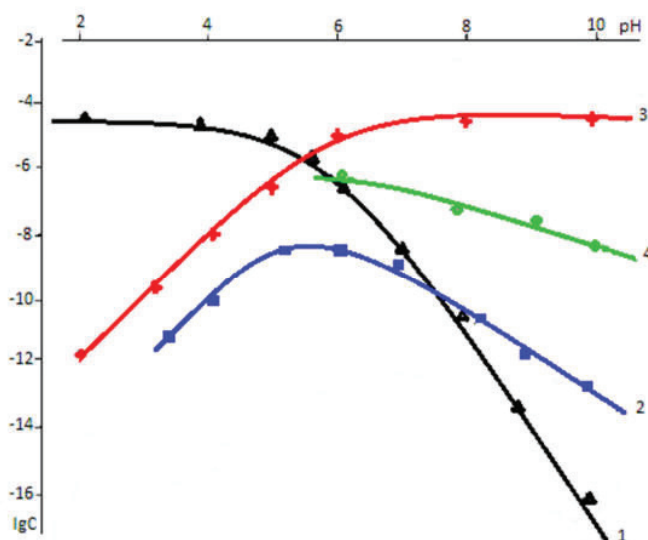


Рисунок 1 – Диаграмма распределения ионов Pb^{2+} и их гидроксоформ при различных рН ($C_m = 10^{-5}$ М; 0,1 М NaClO_4 ; $T = 25$ °С): Pb^{2+} (1), $\text{Pb}(\text{OH})^+$ (2), $\text{Pb}(\text{OH})_2$ (3), $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ (4)

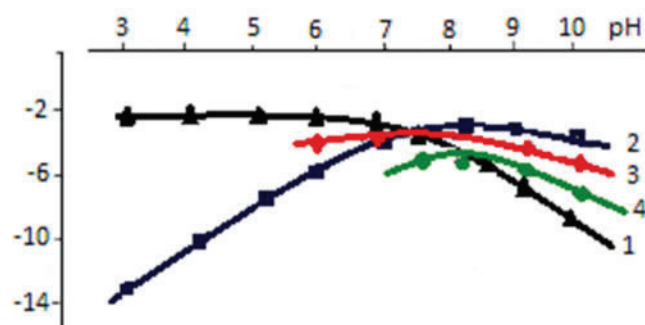


Рисунок 2 – Диаграмма распределения ионов Cd^{2+} и их гидроксоформ при различных pH ($C_M = 10^{-5}\text{M}$; $0,1\text{ M NaClO}_4$; $T = 25^\circ\text{C}$): Cd^{2+} (1), $\text{Cd}(\text{OH})^+$ (2), $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (3), $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ (4)

Тангенс угла наклона соответствует величине $P \frac{0,058}{n}$, а значение $\Delta E_{1/2}$, соответствующее интерсекте на оси ординат, связано с константой устойчивости соотношением:

$$\lg K = \frac{n \Delta E_{1/2} (C_{\text{ФК}} = 1)}{0,058} \quad (1)$$

Более точные данные (таблица 1) можно получить, усредняя ряд значений $K_{\text{уст}}$, рассчитанных путем подстановки соответствующих значений $E_{1/2}$ и C в уравнении:

$$E_{1/2} = \frac{0,058}{n} \lg K - P \frac{0,058}{n} \lg C_{\text{ФК}} \quad (2)$$

Усредненные значения констант устойчивости фульватных комплексов свинца (II) и кадмия (II), соответственно, равны: $2,21 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}$ и $1,41 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$. Значения параметра P свидетельствуют о том, что в случае свинца образуются координационные узлы состава металл: лигандные группы (M:L) состава 1: 2 и 1: 1, а в случае кадмия – 1:1.

После установления равновесия в системе по экспериментальной величине концентрации иона металла в растворе с учетом коэффициента конкурирующей реакции (α), были рассчитаны концентрации связанной и свободной форм металла. Коэффициент конкурирующей с гидролизом реакции образования фульватных комплексов определяли с использованием рассчитанных констант устойчивости последних, задавая значения концентрации ФК [10]:

$$\alpha = \frac{1}{1 + \beta [\text{ФК}]} \quad (3)$$

Здесь α – коэффициент конкурирующей реакции; β – константа устойчивости фульватного комплекса; $[\text{ФК}]$ – концентрация фульвокислоты. Концентрацию свободной формы иона металла можно рассчитать по формуле:

$$[M^{2+}] = C_{\text{общ}} \cdot \alpha, \quad (4)$$

а концентрацию связанного иона металла – по разности указанных величин:

$$[M^{2+}]^* = C_{\text{общ}} - [M^{2+}] = C_M (1 - \alpha). \quad (5)$$

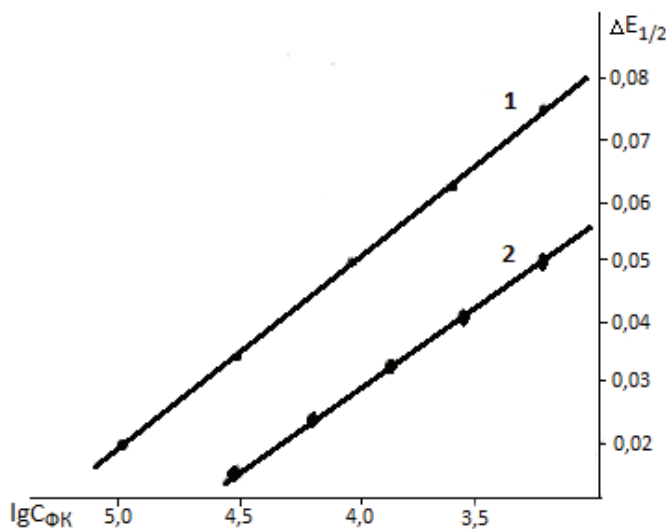


Рисунок 3 – Зависимость потенциала полуволны восстановления Pb²⁺ (1) и Cd²⁺ (2) от концентрации ФК

Таблица 1 – Характеристика образования комплексов металлов с ФК

Ион металла Pb ²⁺ (E _{1/2} = -0,55 В; P = 1,46) pH = 5					
C _{ФК} , 10 ⁴ М	6,443	3,219	1,580	0,805	0,402
lg C _{ФК}	-3,2	-3,5	-3,8	-4,1	-4,4
E _{1/2} , В	-0,63	-0,62	-0,61	-0,60	-0,59
ΔE _{1/2} , В	0,08	0,07	0,06	0,05	0,04
lg K	7,24	7,24	7,31	7,37	7,44
K·10 ⁻⁷ М ⁻¹	1,74	1,74	2,04	2,34	2,75
Ион металла Cd ²⁺ (E _{1/2} = -0,58 В; P = 1,07) pH = 5					
C _{ФК} , 10 ⁴ М	6,443	3,219	0,805	0,402	
lg C _{ФК}	-3,20	-3,50	-4,10	-4,40	
E _{1/2} , В	-0,53	-0,62	-0,61	-0,60	
ΔE _{1/2} , В	0,05	0,04	0,03	0,02	
lg K	5,03	5,00	5,27	5,29	
K·10 ⁻⁵ М ⁻¹	1,07	1,00	1,86	1,73	

Таблица 2 – Влияние фульвокислот на распределение металла в свободной и связанной формах в растворе

Свинец (общее содержание $4,36 \cdot 10^{-6}$ М)							
$\lg C_{\text{ФК}}$	-5,00	-4,70	-4,40	-4,09	-3,79	-3,49	-3,19
$\lg C_{\text{Pb}^{+2-}}$	-7,09	-7,14	-7,23	-7,24	-7,25	-7,28	-7,29
$\lg C_{\text{Pb,св}}$	-6,21	-5,95	-5,74	-5,40	-5,15	-4,89	-4,58
$\lg \alpha$	-2,90	-3,18	-3,85	-3,83	-4,10	-4,41	-4,88
Кадмий (общее содержание $2,18 \cdot 10^{-3}$ М)							
$\lg C_{\text{ФК}}$	-4,20	-4,00	-3,74	-3,50	-3,25	-3,00	-2,75
$\lg C_{\text{Cd}^{+2-}}$	-2,46	-2,63	-2,86	-3,09	-3,33	-3,58	-3,80
$\lg C_{\text{Cd,св}}$	-3,73	-3,71	-3,68	-3,66	-3,63	-3,60	-3,58
$\lg \alpha$	-1,23	-1,53	-1,97	-2,23	-2,53	-2,85	-3,43

Выводы. Расчеты (таблица 2) показали, что коэффициент конкурирующей с процессом растворения гидроксидов металла реакции образования фульватных комплексов зависит от центрального атома и порядок его величины изменяется в ряду изучаемых элементов от -1 до -5 . Существенное влияние на величину α оказывает концентрация фульвокислот. С повышением последней увеличивается общее содержание металла в растворе, а также доля связанной с ФК формы. Изменение равновесной концентрации свободных катионов в растворе с увеличением содержания комплексообразующего агента (ФК) зависит от природы металла.

Литература

1. Glorje A. O'Connor. Soil Chemistry 5th ed. / Glorje A. O'Connor, Daniel G. Strawn, Hunnich L. Bohn // Wiley-Block-Well. 2020. 376 p.
2. Мотузова Г.В. Соединения микроэлементов в почвах, системная организация, экологическое значение, мониторинг / Г.В. Мотузова. М.: URSS, 2009. 168 с.
3. Carmine Applbaro. The Role of Water-Rock Interaction Processes in Soil formation: Geochemical, Mineralogical, Geomorphological and Engineering-Geological Aspects / Carmine Applbaro, Francesco Perr Luigi Borrelli and Tommaso Coloiero // Geofluids. 2019. Article ID 8453136.
4. Жоробекова Ш.Ж. Методы анализа гуминовых веществ / Ш.Ж. Жоробекова, Королева Р.П. Бишкек: Илим, 2011. 160 с.
5. Орлов Д.С. Применение полярографического метода к изучению взаимодействия фульвокислот с катионами / Д.С. Орлов, Л.А. Воробьева // Почвоведение. 1969. № 7. С. 138–148.
6. Воробьева Л.А. Полярографические методы исследования почв / Л.А. Воробьева, Д.С. Орлов. М.: Изд. МГУ, 1972. 280 с.
7. Ключников Н.Г. Неорганический синтез / Н.Г. Ключников. М.: Просвещение, 1988. 238 с.
8. Яцимирский К.Б. Кинетические методы анализа / К.Б. Яцимирский. М.: Госхимиздат, 1963. 100 с.
9. Батлер Дж.Н. Ионные равновесия / Дж.Н. Батлер. Л.: Химия, 1973. 448 с.
10. Жоробекова Ш.Ж. Теоретические предпосылки к рассмотрению подвижности элементов в почве / Ш.Ж. Жоробекова, С.П. Ли // Сборник научн. трудов. Бишкек, 1995. С. 47–57.