



УДК 631.445.4:631.95

Определение концентрационных констант устойчивости комплексов ионов тяжелых металлов с гумусовыми кислотами

Соколова С.А.¹, Цыплаков С.Е.¹, Котов В.В.¹,
Дьяконова О.В.¹, Зяблов А.Н.²

¹Воронежский государственный аграрный университет им. Императора Петра I, Воронеж

²ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 10.10.2012 г.

Аннотация

Исследованы особенности сорбции катионов тяжелых металлов гумусовыми кислотами, выделенными из чернозема выщелоченного. Методами прямой потенциометрии и атомно-адсорбционной спектроскопии определены величины рН сорбции и степень извлечения ионов металлов гумусовыми кислотами. С помощью метода потенциометрического титрования рассчитаны концентрационные константы устойчивости. Показано, что порядок сорбции ионов тяжелых металлов симбатен увеличению значений констант устойчивости и уменьшению величин эффективного ионного радиуса.

Ключевые слова: сорбция, тяжелые металлы, гумусовые кислоты, чернозем выщелоченный, атомно-адсорбционная спектроскопия, потенциометрическое титрование, величина рН сорбции, степень извлечения, концентрационная константа устойчивости.

The peculiarities of sorption of heavy metals' cations by humus acids, allocated from lighed chernozem were explored. By the method of atomic-adsorption spectroscopy the values of the рН sorption and degree of extraction of metal ions by humus acids were determined. Using the method of potentiometric titration the concentration of constants of stability were calculated. It is shown, that the order of the sorption of heavy metal ions is simbatic to the increase of the values of the constants of stability and the reduction of the values of the effective ion radius.

Keywords: sorption, heavy metals, humus acids, lighed chernozem, atomic adsorption spectroscopy, potentiometric titration, рН value of sorption, degree of extraction, concentration constant of sustainability.

Введение

Наличие в составе органической части почв гумусовых кислот и гумина приводит к образованию гетерополярных комплексных солей с катионами тяжелых металлов. Данные соединения содержат металл и в анионной части молекулы, и в виде способного к диссоциации катиона. Образование комплексно-гетерополярных солей идет за счет присутствия в молекулах гумусовых кислот электроотрицательных атомов вследствие комбинированного ион-ионного и

донорно-акцепторного взаимодействия. Прочность образующихся органоминеральных соединений принято характеризовать величинами констант устойчивости.

Поскольку тяжелые металлы (ТМ) выступают в почве не только в роли микроэлементов, а относятся к токсикантам, а такие элементы как кадмий и ртуть, рассматриваются исключительно как загрязнители, исследование их сорбции и миграции в почве по-прежнему остается актуальной задачей.

Цель данной работы заключалась в определении величин концентрационных констант устойчивости катионов Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} с функциональными группами гумусовых кислот (ГК), выделенных из чернозема выщелоченного малогумусного среднемощного тяжелосуглинистого.

Эксперимент

Оптимальное значение рН для протекания процесса сорбции изучаемых ионов металлов гуминовыми кислотами и фульвокислотами, выделенными из чернозема выщелоченного, определяли экспериментально в интервале рН 2-7. Для этого в стаканы емкостью 50 мл помещали 50 мг сухого препарата гумусовой кислоты, 1 мл раствора соли металла с концентрацией 500 мкг/мл, 25 мл буферной смеси или раствора 0,1-1,0 М HNO_3 . Измерив рН, растворы перемешивали на магнитных мешалках в течение 30 минут при комнатной температуре. Затем смеси отстаивали в течение 15 минут. Вновь измеряли рН. В аликвотной части надосадочного раствора методом атомно-адсорбционной спектроскопии определяли количество несорбированных ионов металлов по предварительно построенным градуировочным графикам. Количество сорбированного металла в этом случае является разностью между его количеством в исходном растворе и оставшемся в надосадочном растворе.

В работе был использован атомно-абсорбционный спектрометр «Спектр-5». Диапазон ошибок составил 2-20%.

По полученным данным были определены интервалы pH_{opt} и величина R_{max} максимальной сорбции [1]. Степень извлечения элемента (R , %) определяли по формуле:

$$R = \frac{C_{сорб}}{C_{общ}} \cdot 100\% \quad , \quad (1)$$

где $C_{сорб}$ – концентрация иона ТМ, поглощенного ГК, которая определяется по разности концентраций иона в исходном и в надосадочном растворах; $C_{общ}$ – исходная концентрация иона в растворе.

Для определения концентрационных констант устойчивости ионов ТМ с ГК использовали потенциометрическое титрование, которое проводили следующим образом. 50 мг препарата ГК растворяли в 10 мл 1 М раствора нитрата натрия с добавлением 1 мл рабочего раствора соли изучаемого металла. Полученная аликвота (со значением рН около 3) титровалась, последовательно, 0,1 М раствором гидроксида натрия (прямое титрование), по достижении значения рН=11 проводилось обратное титрование 0,1М раствором соляной кислоты до рН=3. Значения рН снимались на потенциометре Анион-214.

Процесс комплексообразования ионов металла М с функциональными группами ГК (ЛН) в общем виде может быть выражен уравнением:



Константа равновесия данной реакции соответствует константе устойчивости комплекса и может быть выражена уравнением:

$$K_{уст} = \frac{[ML_n] \cdot [H^+]^n}{[M^{n+}] \cdot [LH]^n}, \quad (3)$$

где $[ML_n]$ – равновесная концентрация комплексов ГК с металлом; $[H^+]$ – равновесная концентрация замещенных металлом ионов H^+ , равная разности равновесных концентраций катионов водорода в растворе до начала сорбции и после: $[H^+] = [H^+]_{исх.} - [H^+]_{кон.}$; $[M^{n+}]$ – равновесная концентрация ионов металла; $[LH]$ – концентрация функциональных групп ГК, n – координационное число.

Величину n можно определить из уравнения материального баланса:

$$n = \frac{[L_{общ}] - [L] - [LH]}{[M_{общ}]}, \quad (4)$$

где $[L_{общ}]$ – концентрация всех ионогенных групп кислоты в системе; $[L]$ и $[LH]$ – равновесные концентрации протонированных и непротонированных групп; $[M_{общ}]$ – общая концентрация ионов металла в системе, которую можно принять равной исходной концентрации металла в растворе $C_{общ.}$

$[L_{общ}]$ определяется по данным «холостого» потенциометрического титрования (без соли металла) по выше приведенной методике.

$[LH]$ может быть рассчитана по формуле:

$$[LH] = [L_{общ}] - [NaOH] - [H^+], \quad (5)$$

$$\text{где } [H^+] = 10^{-pH} \quad (6)$$

Концентрация незакомплексованных функциональных групп $[L]$, находящихся в координационно активной форме, может быть определена из уравнения диссоциации:

$$\lg[L] = \lg[LH] + \frac{pH - pK_d}{m}, \quad (7)$$

где m – параметр, связанный с электростатическим взаимодействием кислотно-основных групп в ГК, может быть определен как тангенс угла наклона кривых потенциометрического титрования для точки полунейтрализации $\alpha=0,5$ каждой ионогенной группы ГК. Согласно модифицированному уравнению Гендерсона-Гассельбаха параметр m связан с величиной кажущихся констант диссоциации функциональных групп ГК следующим образом:

$$pK_d = \frac{pH - m \lg \alpha}{1 - \alpha} \quad (8)$$

Обсуждение результатов

ГК способны образовывать с ионами ТМ устойчивые комплексы, прочность которых характеризует величина константы устойчивости. По методике, приведенной выше, получены значения констант устойчивости ионов Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} с функциональными группами ГК. Проведенные расчеты базируются на определении изменения концентрации иона металла в растворе при контакте с ГК (табл. 1).

Данные, представленные в табл. 1, указывают на величину $pH_{опт.}$ соответствующую оптимальной сорбции ТМ равную 4,7. Здесь также представлены числовые значения степеней извлечения металлов ГК из рабочих растворов и

величины поглощения (П) ионов ТМ, выраженные в млн^{-1} . Значения выше приведенных величин, результаты потенциометрического титрования, а также данные табл. 2 были использованы для расчета величин констант устойчивости комплексов ТМ с функциональными группами ГК.

Таблица 1. Сорбция катионов тяжелых металлов в оптимальных условиях

Металл	Образец ГК	Рабочий раствор	ΔC	R	П
		мкг/см^3		%	млн^{-1}
pH 2.0					
Fe	5.234	13.892	8.658	62.324	173.16
Cd	0.734	1.404	0.670	47.721	13.40
Cu	8.638	9.070	0.432	4.763	8.64
Pb	19.426	62.514	43.088	68.925	861.76
Zn	2.382	2.611	0.229	8.771	4.58
pH 4.7					
Fe	0.846	13.892	13.046	93.910	260.92
Cd	0.470	1.404	0.934	66.524	18.68
Cu	7.199	9.070	1.871	20.628	37.42
Pb	16.195	62.514	46.319	74.094	926.38
Zn	2.322	2.611	0.289	11.069	5.78
pH 6.86					
Fe	0.945	13.892	12.947	93.198	258.94
Cd	0.002	1.404	1.402	99.858	28.04
Cu	7.438	9.070	1.632	17.993	32.64
Pb	18.413	62.514	44.101	70.546	882.02
Zn	2.340	2.611	0.271	10.379	5.42

* П – содержание сорбированных на ГК катионов ТМ в миллионных долях грамма

Представленные в табл. 3 величины констант устойчивости $K_{\text{уст}}$ являются концентрационными, а не термодинамическими, и могут рассматриваться как условные относительные характеристики. Поскольку не представляется возможным учесть все факторы, оказывающие влияние на процесс комплексообразования в таких сложных гетерогенных системах, при проведении расчетов были использованы некоторые допущения.

1. ГК представляли как монодисперсную фракцию с молекулярной массой равной средней, и, исходя из этого, определяли молярную концентрацию лигандов.
2. ГК представляли как набор тех функциональных групп в растворе, которые ответственны за связывание металла, и подставляли их концентрацию в выражение (7) в качестве [LH] [2].
3. ГК представляли как твердую фазу и рассматривали взаимодействие металл - лиганд как адсорбционное [3,4].
4. ГК представляли как набор независимых функциональных групп [5, 6, 7].
5. Для нахождения максимальной комплексообразующей способности ГК определяли концентрацию связанного металла при большом соотношении металл: ГК и считали эту концентрацию, равной концентрации лигандов

В данном случае нет возможности экспериментально определить прочность связи иона металла с каждой из функциональных групп ГК, а определяется общая концентрационная константа устойчивости, безусловно зависящая от прочности связи иона металла с каждым лигандом.

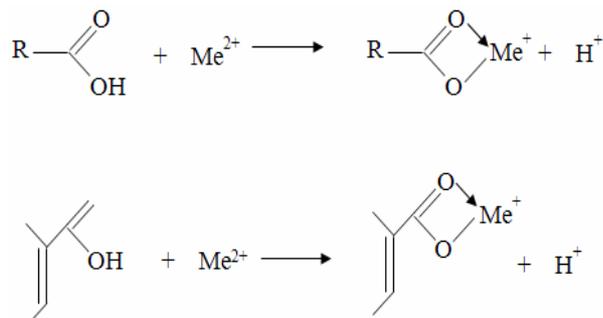
Для определения величин $\lg K_{уст.}$ был использован метод потенциометрического титрования. На рис. 1-4 приведены кривые прямого и обратного потенциометрического титрования препаратов ГК 0.1 М раствором гидроксида натрия в присутствии солей исследуемых элементов. Полученные кривые титрования имеют слабовыраженную ступенчатую структуру, что свидетельствует о полифункциональности ГК. Кривые титрования представлены как зависимость величины рН раствора от количества добавленной щелочи, а также в дифференциальном виде в координатах $\Delta pH/\Delta V - V$ (рис. 1-4). Данные позволяют определить емкость каждой из функциональных групп ГК.

Таблица 2. Функциональный состав ГК

Вариант и глубина отбора образца	рК		Содержание функциональных групп, ммоль/г			
	карбоксил	фенольных гидроксил	карбоксил	всех карбоксил	фенольных гидроксил	общее
1. Целина, 0-20 см	5.5	9.6	2.71	2.71	3.55	6.26
2. Целина, 20-40 см	5.6	9.7	2.29	2.29	3.38	5.67
3. N ₆₀ P ₆₀ K ₆₀ , 0-20 см	3.6	9.8	1.28	3.69	2.93	6.62
	6.4		0.84			
	7.1		1.57			
4. N ₁₂₀ P ₁₂₀ K ₁₂₀ , 0-20 см	2.5	9.8	1.95	4.58	1.69	6.27
	6.6		2.63			
5. Дефекат + навоз, 0-20 см	2.9	10.0	2.94	6.08	2.60	8.68
	6.8		3.14			
6. Дефекат + навоз, 20-40 см.	3.2	9.9	2.10	4.50	1.90	6.40
	6.9		2.40			

Для расчетов были использованы значения констант диссоциации ГК, выделенных из чернозема выщелоченного малогумусного среднемощного тяжелосуглинистого на покровных суглинках, найденные в работе [8].

На основании данных, полученных в работах [9, 10, 11, 12, 13], о строении ГК и об условиях комплексообразования, с целью определения числа вытесняемых протонов (значения n) были использованы следующие схемы наиболее вероятных механизмов образования комплексов ионов двухвалентных металлов с функциональными группами ГК:



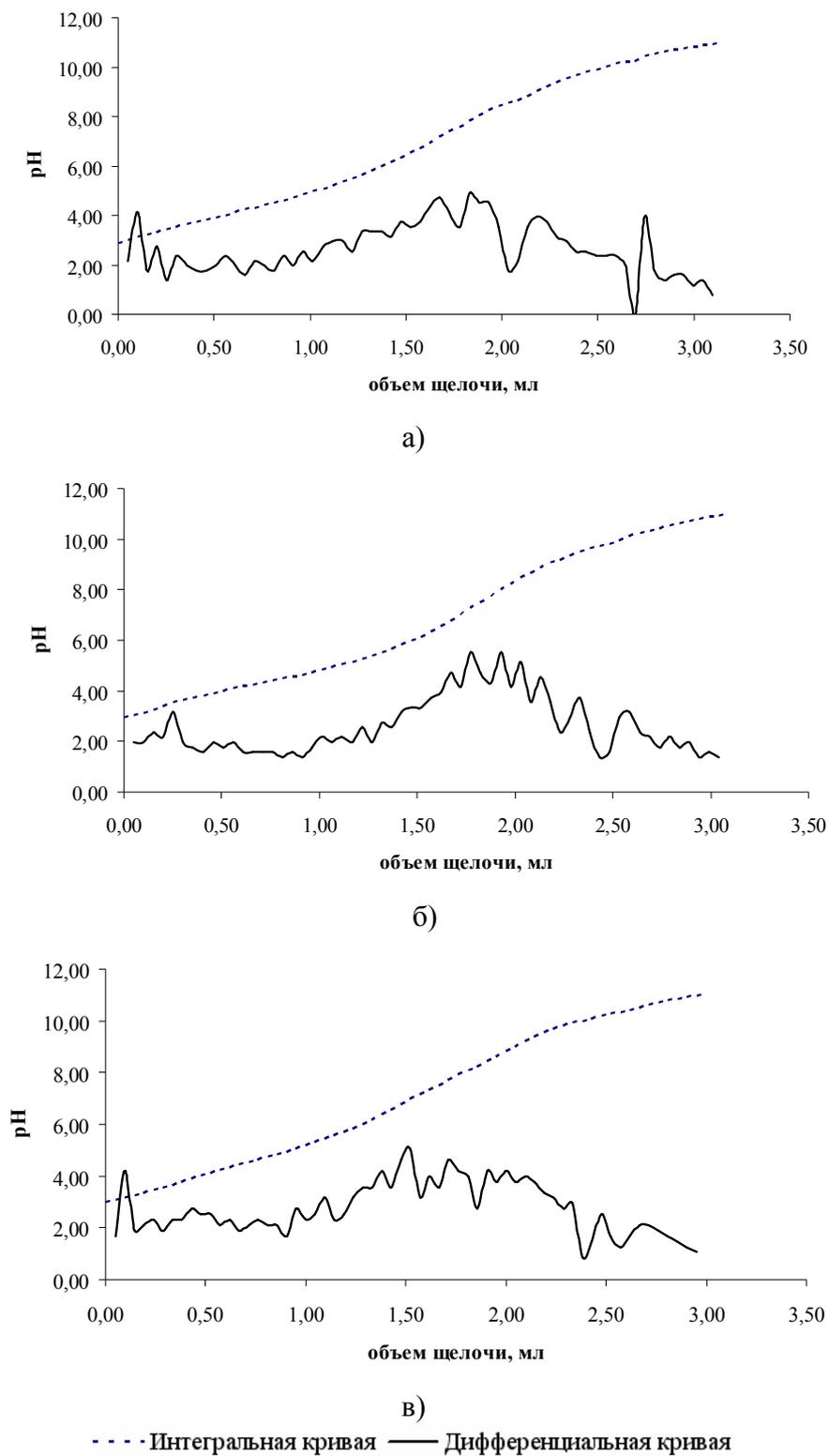
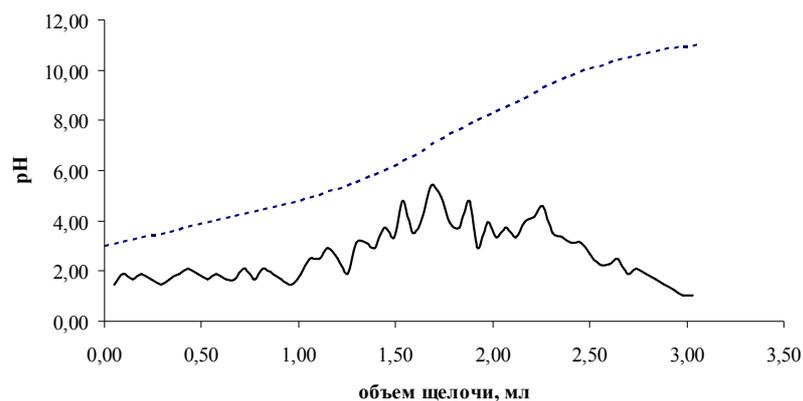
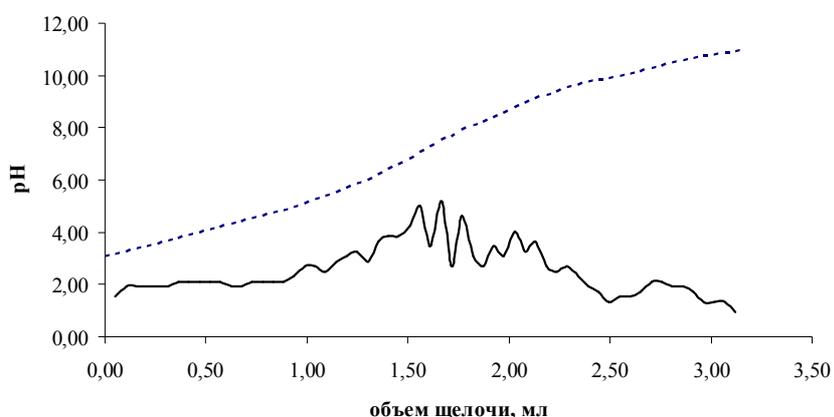


Рис. 1. Результаты прямого потенциометрического титрования комплексов ГК-ТМ а) холостое титрование без соли ТМ; б) кадмий; в) медь



г)



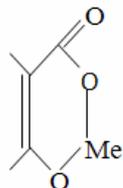
д)

--- Интегральная кривая — Дифференциальная кривая

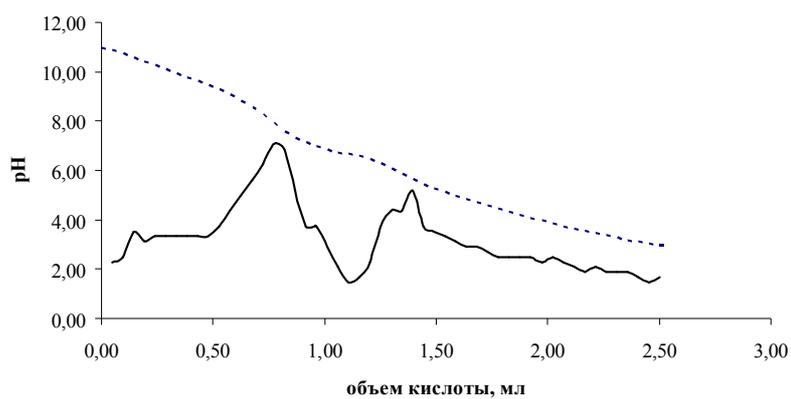
Рис. 2. Результаты прямого потенциметрического титрования комплексов ГК-ТМ г) цинк; д) свинец

Данные схемы иллюстрируют, что на начальном этапе комплексообразования ионы Me^{2+} образуют одну ковалентную связь, при этом происходит образование одного катиона водорода. Т.е. образование химических связей в данном случае не полностью реализует возможности комплексообразователя. Второй заряд катиона может быть компенсирован присутствием в растворе противоионов (анионов соли металла), например Cl^- , NO_3^- и др.

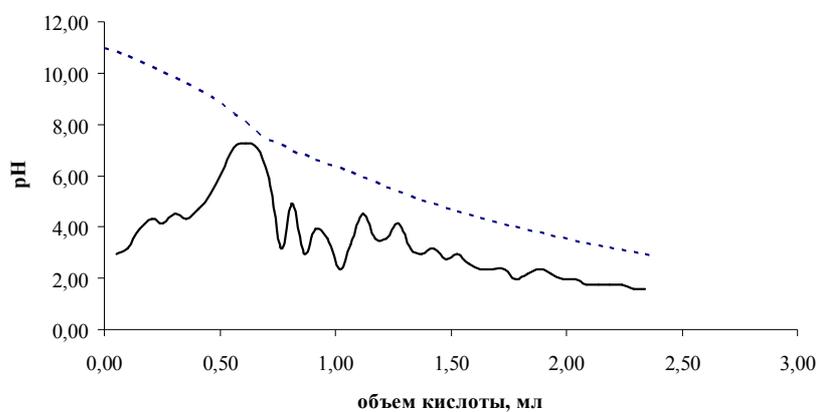
При увеличении pH происходит диссоциация фенольных гидроксидов, и возможно образование более устойчивых комплексов за счет двух связей:



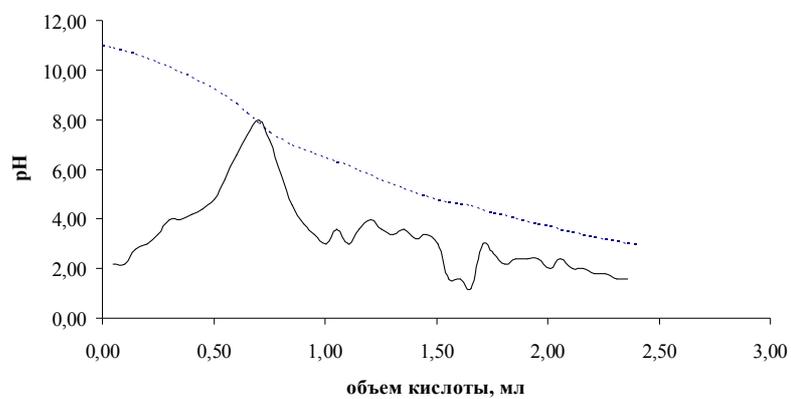
Значения констант устойчивости комплексов ионов цинка, меди, свинца и кадмия представлены в табл. 3.



а)



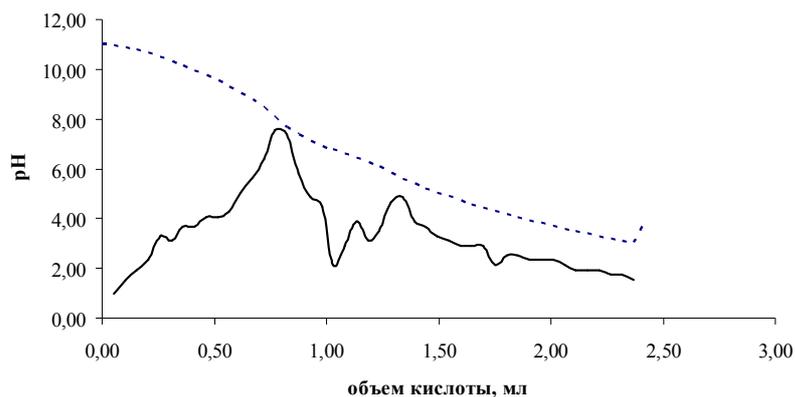
б)



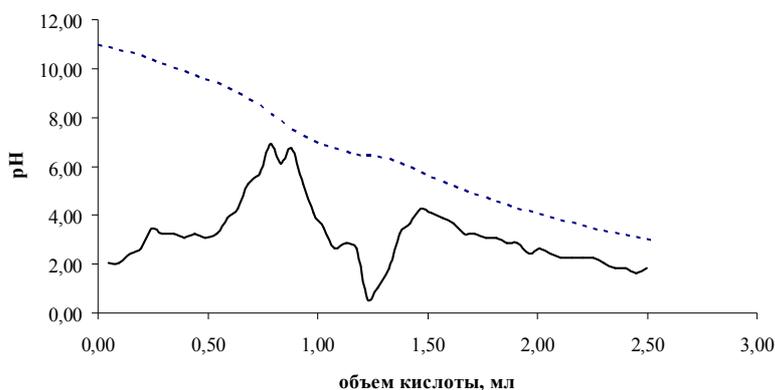
в)

--- Интегральная кривая — Дифференциальная кривая

Рис. 3. Результаты обратного потенциометрического титрования комплексов ГК-ТМ а) холостое титрование без соли ТМ; б) кадмий; в) медь



г)



д)

--- Интегральная кривая — Дифференциальная кривая

Рис. 4. Результаты обратного потенциометрического титрования комплексов ГК-ТМ г) цинк; д) свинец

Таблица 3. Значения констант устойчивости комплексов ионов цинка, меди, свинца и кадмия с ГК чернозема выщелоченного

Me ⁿ⁺	Интервал pH	pH _{опт}	K _{уст.} для n=1	lgK _{уст.} для n=1
Cd ²⁺	4.7-4.4	4.7	8.91·10 ³	3.95
Zn ²⁺	4.7-4.1	4.7	5.37·10 ⁴	4.73
Cu ²⁺	4.7-4.0	4.7	7.94·10 ⁵	5.90
Pb ²⁺	4.7-3.9	4.7	2.24·10 ⁶	6.35

Порядок сорбции ионов металлов симбатен увеличению значений констант устойчивости и уменьшению величин эффективного ионного радиуса: Cd²⁺ < Zn²⁺ < Cu²⁺ < Pb²⁺. Полученный ряд соответствует ряду устойчивости хелатов Ирвинга – Вильямса [14]:



Заключение

Полученные данные в целом соответствуют теоретически рассчитанным рядам сорбции ТМ, представленным в работе [15], согласно которым максимально сорбируются такие элементы как железо, свинец, медь, в то время как кадмий

характеризуется несколько меньшей степенью связанности. Если рассматривать полученные межатомные расстояния между упрощенной моделью ГК и ионом Cd^{2+} , то данный элемент характеризуется минимальной степенью связанности, в то время как эмпирические результаты на основании значений констант устойчивости комплексов указывают на минимальную сорбцию кадмия.

Список литературы

1. Саввин С.Б., Михайлова А.В. Модифицированные и иммобилизованные органические реагенты // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. № 1. С. 49.
2. Pinheiro J.P., Mota A.M., Simoes Goncalves M.L. Complexation study of humic acids with cadmium(II) and lead(II) // Anal. Chim. Acta. 1994. V. 284. P. 525-537.
3. Wit J.C.M. Proton and metal ion binding to humic substances. - Netherlands: Wageningen Agricultural University, 1996. P. 122.
4. Benedetti, M.F., Van Riemsdijk W.H., Koopal, L.K., Kinniburgh, D.G., Gooddy, D.C., Milne C.J. Metal ion binding by natural organic matter: From the model to the field // Geochim. Cosmochim. Acta. 1996. V. 60(14). P. 2503-2513.
5. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 270 с.
6. Жилин Д.М. Исследование реакционной способности детоксицирующих свойств гумусовых кислот по отношению к соединениям ртути(II): Дисс... канд. хим. наук. – М.: МГУ, 1998. 188с.
7. Данченко Н.Н. Функциональный состав гумусовых кислот: определение и взаимосвязь с реакционной способностью: Дисс... канд. хим. наук. - М.: МГУ, 1997. 137с.
8. Гасанова Е.С. Влияние удобрений и мелиоранта на качество органического вещества чернозема выщелоченного: Дисс.... канд. с.-х. наук. - Воронеж: ВГАУ, 2006. 159 с.
9. Жоробекова Ш.Ж. Макролигандные свойства гуминовых кислот. Фрунзе: Илим, 1987. С. 35.
10. Заварзина А.Г. Взаимодействие гуминовых кислот различного происхождения с ионами металлов и минеральными компонентами почв: Автореф. канд. хим. наук. - М., 2000. 23 с.
11. Жилин Д.М., Перминова И.В., Петросян В.С. Определение констант устойчивости комплексов гумусовых кислот различного происхождения со ртутью (II) // XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии/ Рефераты докладов и сообщений № 3. М., 1998. С. 94-95.
12. Кичигин О.В. Зависимость pH_{max} комплексообразования Ni(II) с гумусовыми кислотами чернозема выщелоченного от констант гидролиза иона металла и констант диссоциации органических лигандов кислотами // Актуальные вопросы современного земледелия в ЦЧЗ/Материалы научно-практической конференции. Курск: Изд-во КГСХА, 2002. С. 34-35.
13. Кичигин О.В., Носова О.А. Закономерности комплексообразования урана (VI), никеля (II) и стронция (II) с почвенными гумусовыми кислотами. Курск: Издательский центр "ЮМЭКС", 2002. 106 с.
14. Mantoura R.F.C., Dickon A., Riley J.P. The complexation of metals with humic materials in natural waters // Estuarine and Coastal Marine Science 6: 387-408. 1978. P. 69.

15. Цыплаков С.Е., Соколова С.А., Стекольников К.Е., Котов В.В. Моделирование процесса взаимодействия катионов тяжелых металлов с гумусовыми кислотами // Материалы IV Международной заочной научно-практической Интернет-конференции «Инновационные фундаментальные и прикладные исследования в области химии сельскохозяйственному производству». Орел: Изд-во ОГАУ, 2011. С. 56-62.

Соколова Светлана Анатольевна – к.х.н., доцент кафедры химии ВГАУ; Воронеж, тел.+7 (473)253-76-78

Цыплаков Сергей Евгеньевич – аспирант кафедры химии ВГАУ; Воронеж

Котов Владимир Васильевич – д.х.н., профессор кафедры химии ВГАУ; Воронеж

Дьяконова Ольга Вячеславовна – к.х.н., доцент кафедры химии ВГАУ; Воронеж, тел. +7(473)253-76-78

Зяблов Александр Николаевич – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии ВГУ; Воронеж, тел. +7(473)220-89-32

Sokolova Svetlana A. - associate professor of Chair of Chemistry Voronezh State Agriculture University; Voronezh

Tsyplakov Sergey E. - post-graduate student of Chair of Chemistry Voronezh State Agriculture University; Voronezh

Kotov Vladimir V. -professor Chair of Chemistry Voronezh State Agriculture University; Voronezh

Dyakonova Olga V. - associate professor Chair of Chemistry Voronezh State Agriculture University; Voronezh

Zyablov Alexander N. – associate professor of Chair of Analytical Chemistry Voronezh State University; Voronezh