

УДК 546.81 : 631.41

Фронтальная хроматография в исследовании процесса накопления свинца (Pb) дерново-подзолистой заболоченной почвой

С.М. ПАНТЕЛЕЕВА, Ю.А. ПРОЛЕСКОВСКИЙ, Н.А. САНКЕВИЧ, С.А. МЕЧКОВСКИЙ

Введение

Сложность механизмов, определяющих межфазное распределение ионов тяжелых металлов в системах твердые компоненты почвы – почвенный раствор, и обострение проблем, связанных с возрастанием техногенного поступления металлов в природную среду, обуславливают настоятельную необходимость разработки новых эффективных методов исследования полифункциональных сорбционных систем. Эти методы должны быть пригодными для количественной оценки интенсивных и емкостных характеристик процессов иммобилизации микрокомпонентов при варьировании их содержания в широких пределах и разнообразии факторов, влияющих на сольватацию ионов, комплексообразование, осаждение, ионный обмен, адсорбцию, ионную конденсацию и др. Сочетание этих факторов, действующих на разных концентрационных уровнях с разной интенсивностью и в ряде случаев в различных направлениях, приводит к нестабильности величин констант распределения [1], что делает невозможным использовать в описании процессов общепринятые классические уравнения бинарного ионного обмена или адсорбции. Практически отсутствует возможность расчленения процесса связывания металлов твердой фазой на составляющие – комплексообразование, осаждение, адсорбцию и т.д. [2]. В связи с этим, на наш взгляд, наиболее перспективны методы исследования, не требующие качественных и количественных характеристик связующих центров, но достаточно надежно характеризующие степень иммобилизации микрокомпонента твердой фазой на заданном концентрационном уровне [3]. В этом плане особый интерес представляет фронтальная хроматография [4], которая применима к исследованию как интенсивности, так и емкости связывания микрокомпонентов во всем диапазоне концентраций, доступных измерению наиболее чувствительными методами анализа.

В настоящей работе нами применен метод микромасштабной фронтальной хроматографии к исследованию процесса накопления свинца (Pb) дерново-подзолистой заболоченной почвой, которая типична для ландшафтов Гомельской области.

Материалы и методы

Образцы исследуемой почвы были отобраны из четырех генетических горизонтов, отвечающих глубинам 0 – 12, 30 – 40, 60 – 70 и 110 – 120 см.

Для всего разреза почвы величина $pH_{\text{сол}}$ образцов была практически одинаковой (5,1; 5,6; 5,3; 5,3 – соответственно по горизонтам). Значение гидролитической кислотности для первого генетического горизонта (A_1) составляло 4,4 мг-экв/100 г почвы. Для последующих трех горизонтов это значение приблизительно в шесть раз меньше и равнялось 0,7 (A_2B_1q), 0,8 (B_2q) и 0,9 (B_3q) мг-экв/100 г почвы. Сумма поглощенных оснований (A_1 – 8,8; A_2B_1q – 3,1; B_2q – 3,1; B_3q – 11,1 мг-экв/100 г почвы) складывалась из двух показателей: количества ионов кальция и магния, причем первые преобладали. Содержание ионов кальция и магния в дерново-подзолистой заболоченной почве было следующее: A_1 (6,9 и 1,9 мг-экв/100 г почвы); A_2B_1q (2,3 и 0,8 мг-экв/100 г почвы); B_2q (2,3 и 0,8 мг-экв/100 г почвы); B_3q (8,5 и 2,6 мг-экв/100 г почвы). Степень насыщенности почвы основаниями для генетического горизонта A_1 равна 67%, для A_2B_1q – 82%, для B_2q – 79%, для B_3q – 93%.

Согласно агрохимическим рекомендациям, гумус определяли только для двух верхних горизонтов: $A_1(3,8\%)$; $A_2B_{1q}(0,3\%)$. Рассчитано содержание подвижных соединений фосфора: в $A_1 - 6,2$; $A_2B_{1q} - 3,3$; $B_{2q} - 5,0$; $B_{3q} - 5,2$ мг-экв/100 г почвы, а также подвижного калия для разреза почвы ($A_1 - 7,1$; $A_2B_{1q} - 3,5$; $B_{2q} - 3,1$; $B_{3q} - 3,0$ мг-экв/100 г почвы).

Фронтальные выходные ионы $Pb(II)$ изучались на колонках, содержащих 1 – 5 г исследуемой почвы. Предварительно образцы почвы высушивались, из них отсеивались фракции $< 0,5$ мм и обрабатывались 5 %- ным раствором полиметакрилата (ПМК) в хлороформе, при соотношении масс почвы и ПМК – 20 : 1. Применение связующего агента при изучении сорбции в хроматографическом режиме необходимо для обеспечения равномерного заполнения колонки почвой, содержащей высокодисперсные фракции.

Водные растворы нитрата свинца использовались в качестве подвижных хроматографических фаз при скорости потока 0,05 см/с. Фракции подвижной фазы (5 – 25 мл) собирались на выходе из колонки и анализировались на содержание исследуемых металлов методом хромато-титриметрии и атомно-абсорбционной спектрометрии. Фронтальные выходные кривые строились в координатах $C/C_0 - V$, где C – концентрация металла на выходе из колонки, C_0 – исходная концентрация металла в подвижной фазе, V – объем подвижной фазы.

Результаты и их обсуждение

На рис.1 в качестве примера приведена фронтальная выходная кривая, полученная на

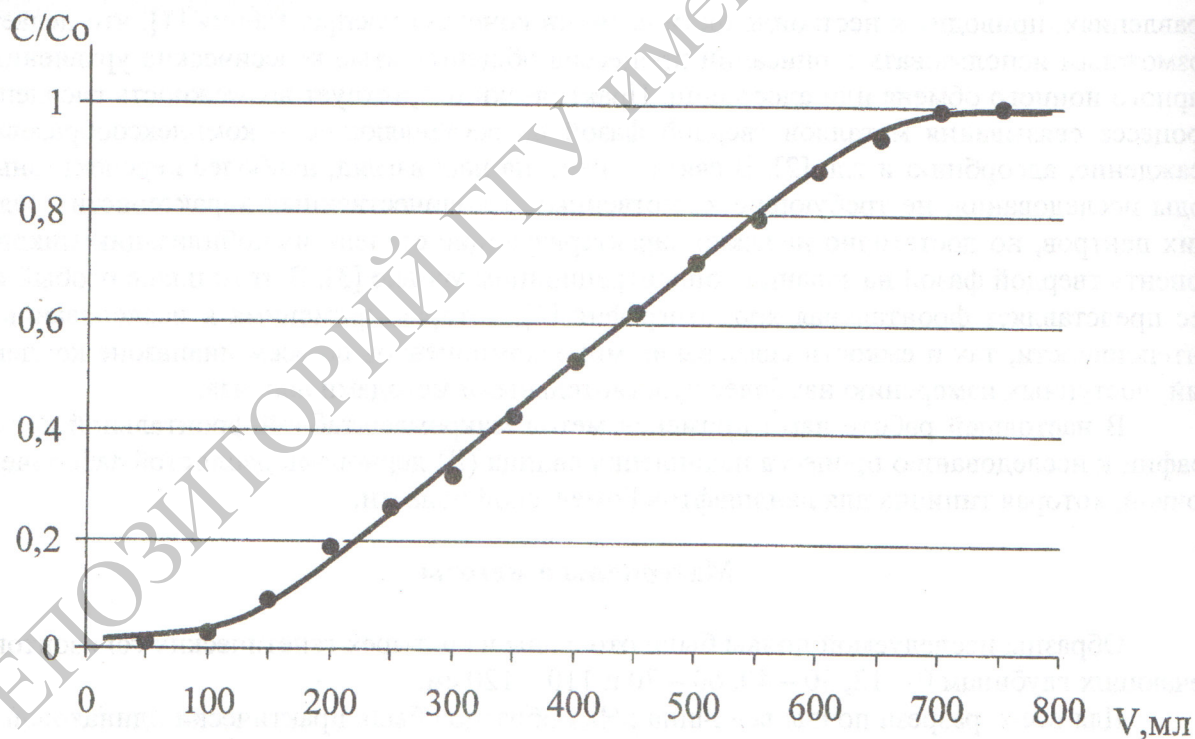


Рис. 1. Выходные кривые свинца (II). Горизонт: A_1 . $C_0 - 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

образце почвы верхнего горизонта (глубина 0 – 12 см) при концентрации ионов Pb^{2+} в подвижной фазе $3,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Форма кривой является типичной для полифункционального сорбента, характеризующегося набором констант равновесия связывания металла при сравнительно небольших различиях численных значений этих констант [3]. Близкие величины коэффициентов межфазного распределения металла, обусловленные соответствующими константами связывания, не приводят к четко выраженным перегибам на выходных кривых [4], что могло бы дать

возможность оценивать стехиометрические соотношения между отдельными функциональными группами и ионами металла.

Зависимость емкости сорбции от концентрации ионов свинца в жидкой фазе приведена в логарифмической форме на рис.2 (расчеты сделаны согласно [4]). Кривые, представленные

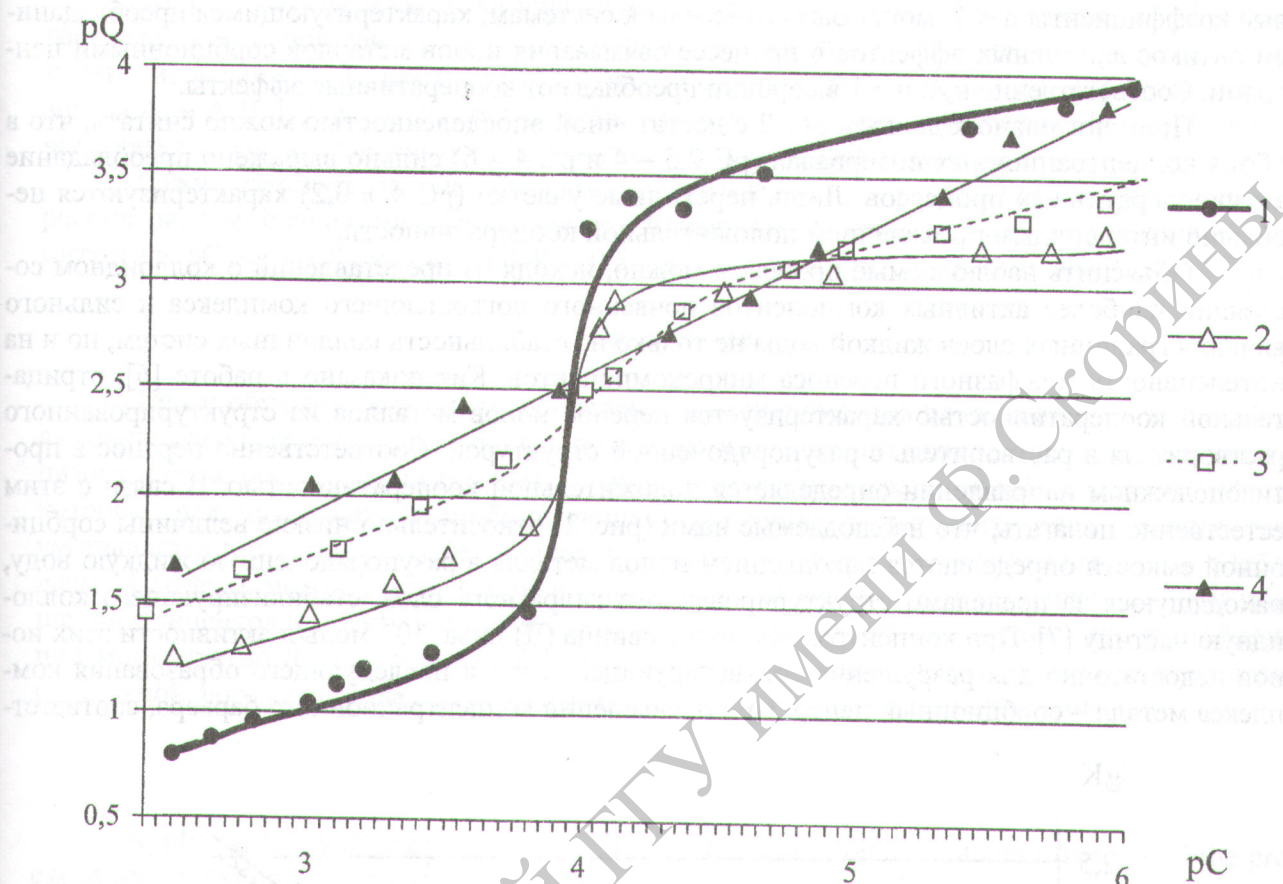


Рис. 2. Зависимость емкости сорбции от концентрации свинца (II) в логарифмических координатах. Горизонты: 1 — A_1 , 2 — A_2B_1Q , 3 — B_2Q , 4 — B_3Q .

ные на рисунке, наглядно иллюстрируют наиболее характерные особенности иммобилизации ионов свинца при варьировании его содержания в почвенном растворе от $3 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л на четырех генетических горизонтах почвы.

Важнейшим наблюдаемым признаком, на наш взгляд, является четко выраженное проявление различия величин сорбционной емкости в двух интервалах pC : 2,5 — 4 и 4 — 6. В особенности это характерно для верхнего обогащенного гумусом горизонта. С увеличением глубины наблюдаемый эффект уменьшается и практически вырожден на глубине 110 — 120 см (кривая 4).

Скачкообразное изменение сорбционной емкости с изменением концентрации сорбируемого металла при прочих идентичных условиях следует отнести к числу неординарных явлений. Авторам данного сообщения известна лишь одна работа [1], где обнаружены изломы на изотермах ионного обмена в логарифмических координатах. Для разных сорбируемых металлов на образцах лугово-черноземной почвы эти изломы наблюдались на различных концентрационных уровнях. Сопоставление данных цитируемой работы с результатами наших экспериментов дает основание полагать, что наблюдаемые качественные изменения в концентрационной зависимости сорбции металла являются следствием преобладающего вклада гумусовой составляющей почвы в интенсивность сорбционного процесса.

Для однозначного суждения о механизмах, вызывающих скачкообразные изменения в интенсивности связывания тяжелых металлов почвенным поглощающим комплексом, пока

нет достаточного количества надежных экспериментальных данных. Тем не менее по угловым коэффициентам графиков $pQ - pC$ возможна оценка вкладов кооперативных и антикооперативных взаимодействий в межфазное распределение металлов. Изотермы, представленные на рис.2, также, как и изотермы в работе [1], по существу соответствуют изображению результатов экспериментов в координатах Хилла [5]. В связи с этим участки изотерм, имеющие угловые коэффициенты $n < 1$, могут быть отнесены к системам, характеризующимся преобладанием антикооперативных эффектов в процессе связывания ионов металлов сорбционными центрами. Соответственно при $n > 1$ в сорбции преобладают кооперативные эффекты.

Применительно к данным рис.2 с достаточной определенностью можно считать, что в обоих концентрационных интервалах (pC 2,5 – 4 и pC 4 – 6) сильно выражено преобладание антикооперативных процессов. Лишь переходные участки (pC 4 ± 0,2) характеризуются необычно интенсивным проявлением положительной кооперативности.

Объяснить наблюдаемые процессы можно, исходя из представлений о коллоидном состоянии наиболее активных компонентов почвенного поглощающего комплекса и сильного влияния граничных слоев жидкой воды не только на стабильность коллоидных систем, но и на интенсивность межфазного переноса микрокомпонентов. Как показано в работе [6], отрицательной кооперативностью характеризуется перенос ионов металлов из структурированного растворителя в растворитель с разупорядоченной структурой. Соответственно перенос в противоположном направлении определяется положительной кооперативностью. В связи с этим естественно полагать, что наблюдаемые нами (рис. 2) относительно низкие величины сорбционной емкости определяются накоплением ионов металла в разупорядоченную жидкую воду, находящуюся за пределами структурированного гидратного слоя, стабилизирующего коллоидную частицу [7]. При концентрациях ионов свинца (II) ниже 10^{-4} моль/л активности этих ионов недостаточно для разрушения сольватирующего слоя и последующего образования комплекса металл – сорбционный центр. При превышении концентрационного барьера, соответст-

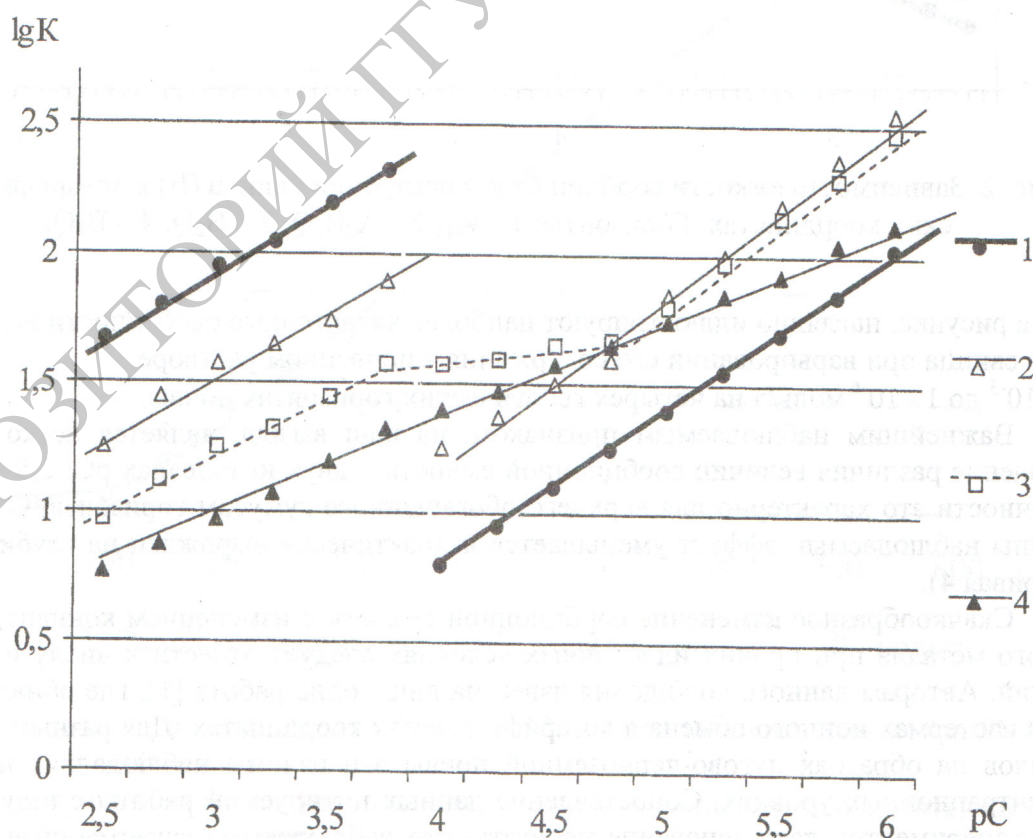


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения Pb (II) от концентрации в подвижной фазе и глубины почвенного горизонта. Горизонты: 1 – A₁, 2 – A₂B₁Q, 3 – B₂Q, 4 – B₃Q.

вующего $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, происходит интенсивный перенос металла к сорбционным центрам по положительному кооперативному механизму. Дальнейшее повышение концентрации металла из относительно структурированного раствора к сорбционным центрам происходит по механизмам с преобладающими антикооперативными эффектами.

На рис. 3 приведены в логарифмической форме графики зависимости коэффициентов распределения ионов свинца от концентрации этих ионов в подвижной фазе. Скачкообразное изменение величин $\lg K$, как и в случае емкости сорбции (рис. 2), наиболее выражено для горизонтов A_1 и A_2B_{1q} . Для горизонта B_{2q} наблюдаются лишь изломы на графике $\lg K - pC$, а в случае горизонта B_{3q} эта зависимость выражается прямой линией с угловым коэффициентом = 0,38.

Важно отметить, что на образцах горизонтов A_1 , A_2B_{1q} и B_{2q} угловые коэффициенты рассматриваемой функции заметно выше и близки по значениям для всех трех горизонтов: в интервале pC 2,5 – 3,8 они равны 0,49 – 0,51, а в интервале pC 4 – 6 составляют 0,60 – 0,67.

Заключение

Таким образом, результаты проведенных экспериментов показывают: 1) что наиболее высокую накопительную способность по отношению к ионам свинца проявляет верхний горизонт почвы, обогащенный гумусом; 2) существует концентрационный предел ($pC \sim 4$), при котором накопительная (иммобилизующая) способность верхнего слоя скачкообразно уменьшается и становится более низкой в сравнении с последующими горизонтами. Наблюдаемый эффект может иметь исключительно серьезные последствия, поскольку при повышении концентрации свинца в почвенном растворе до 10^{-4} моль/л степень его иммобилизации многократно (более, чем в 30) уменьшается, что означает соответственное возрастание подвижной формы металла со всеми вытекающими негативными последствиями.

Abstract

Applying the method of a microscale frontal chromatography, authors investigated the process of accumulation of lead (II) by the turfen-podsolic boggy ground.

Литература

1. Пинский Д.Л. К вопросу о механизмах ионообменной адсорбции тяжелых металлов почвами // Почвоведение, 1998. – № 11. – С. 1348–1355.
2. Понизовский А.А., Мироненко Е.В. Механизмы поглощения свинца (II) почвами // Почвоведение, 2001. – № 4. – С. 418–429.
3. Leuenberger B., Schindler P.W. Application of integral pK- spectrometry to the titration curve of fulvic acid // Anal. Chem, 1986. – Vol. 50, № 7. – P. 1471–1474.
4. Сумская Н.Р., Холин Ю.В., Зайцев В.Н. Микроколоночная фронтальная высокоэффективная жидкостная хроматография хлорида меди (II) на кремнеземе, модифицированном аминодифосфоновой кислотой // Журн. физ. хим., 1997. – Т. 71, № 5. – С. 905–910.
5. Галактионов С.Г., Голубович В.П., Шендерович М.Д., Ахрем А.А. Введение в теорию рецепторов. – Мн.: Наука и техника, 1986. – 200 с.
6. Мечковский С.А., Вейзе М.А., Карпукович Н.В. и др. Концентрационная зависимость доннановской сорбции электролитов сульфокатионитами // Сорбционные и хроматографические процессы. Вып. 2. В 2 т., 2001. – Т. 1. – С. 280 – 284.
7. Вода в полимерах / Под ред. С. Роуланда. – М.: Мир, 1984. – 555с.