

# МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СВИНЦА

Т.В. Бобрик

В почве тяжелые металлы образуют простые и сложные комплексные соединения, которые могут быть прочно связаны и легко подвижны. Важно выяснить процессы перехода металлов из связанных комплексных соединениями в подвижные формы. Это может повлечь изменение содержания металлов в почве, а как следствие и в растениях, растущих на этих почвах.

Целью работы было рассмотреть вероятность образования ацетатных комплексов свинца в модельных растворах. Органические вещества важны для переноса и накопления ионов металлов, присутствующих в почвах и водах в виде хелатов, с разной устойчивостью и для поступления этих ионов в корни растений [1]. Поскольку состав органического вещества (гуминовых и фульвокислот) достаточно сложен, было рассмотрено образование простых органических комплексов (с ацетатионом  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ). Интервал концентраций лиганда был выбран с учетом средней концентрации карбоксильных групп в составе органического вещества.

Расчет выхода каждого комплекса проводили с использованием функции закомплексованности. Выход комплекса  $\text{MeAn}_i$  — это отношение его равновесной концентрации к сумме концентраций комплексов, включающей  $[\text{Me}^{2+}]$ :

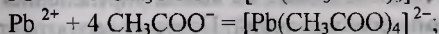
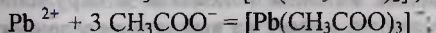
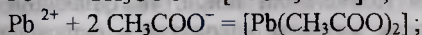
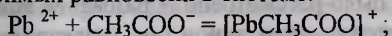
$$\alpha_i = \frac{[\text{MeAn}_i]}{C_m} = \frac{[\text{MeAn}_i]}{[\text{Me}^{2+}] \cdot F} = \frac{[\text{An}_i]}{K_{n_i} \cdot F}$$

Естественно, что  $0 \leq \alpha_i \leq 1$  и сумма всех выходов комплексов равна 1. Т.к.  $\alpha_i$  является функцией только  $[\text{An}_i]$ , то возможно построение диаграммы выходов в координатах  $\alpha_i - \lg [\text{An}_i]$ . При этом комплексы могут иметь области доминирования, в которых выход близок к 100 %. В области доминирования реакцию комплексообразования можно считать проходящей качественно и пригодной для аналитических целей.

Предложенная методика расчетов выхода комплексов [2] удобна для поликомпонентных рассолов (какими являются почвенные вытяжки), т.к зная общее содержание металла в растворе и концентрацию анионов можно с большой степенью точности рассчитывать выход определенного комплекса.

Математическая модель процессов комплексообразования свинца в растворе, содержащем ионы  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , состоит из:

1) уравнений закона действия масс, число которых равно числу независимых равновесий в системе:



$$K_{n1} = 3,02 \cdot 10^{-3}; K_{n2} = 1,12 \cdot 10^{-4}; K_{n3} = 3,98 \cdot 10^{-7}; K_{n4} = 3,16 \cdot 10^{-9};$$

2) уравнений материального баланса, которые учитывают сосуществование в растворе «свободного» иона металла с комплексами.

$$C_{Pb} = [Pb^{2+}] + [PbCH_3COO^-] + [Pb(CH_3COO)_2] + [Pb(CH_3COO)_3^-] + [Pb(CH_3COO)_4^{2-}];$$

$$C_{An} = [CH_3COO^-] + [PbCH_3COO^-] + 2[Pb(CH_3COO)_2] + 3[Pb(CH_3COO)_3^-] + 4[Pb(CH_3COO)_4^{2-}].$$

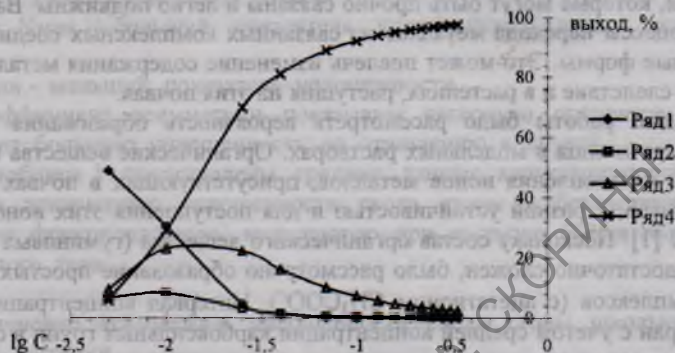


Рисунок 1 – Диаграмма выходов ацетатных комплексов свинца

*Ряд 1* – выход  $[PbCH_3COO^-]$ ; график функции является кривой, убывающей на всем исследуемом отрезке (интервале концентраций лиганда); при концентрации  $[CH_3COO^-] = 0,005$  моль/л выход комплекса максимальный 48,8 %; *ряд 2* – выход  $[Pb(CH_3COO)_2]$ ; график функции является кривой; при концентрации  $[CH_3COO^-] = 0,01$  моль/л выход комплекса максимальный 8,2 %; *ряд 3* – выход  $[Pb(CH_3COO)_3^-]$ ; график функции является кривой; при концентрации  $[CH_3COO^-] = 0,01$  моль/л выход комплекса максимальный 23,1 %; *ряд 4* – выход  $[Pb(CH_3COO)_4^{2-}]$ ; график функции является кривой, возрастающей на всем исследуемом отрезке (интервале концентраций лиганда); при концентрации  $[CH_3COO^-] = 0,34$  моль/л выход комплекса максимальный 97,7 %.

Из диаграммы (рис.1) следует, что из ацетатных комплексов свинца на исследуемом интервале концентраций лиганда максимальных выход наблюдается для  $[Pb(CH_3COO)_4]^{2-}$  при концентрации  $[CH_3COO^-] = 0,34$  моль/л. Т.к.  $K_n [Pb(CH_3COO)_4]^{2-}$  малая величина ( $3,16 \cdot 10^{-9}$ ), то данный комплекс будет неподвижным. Это подтверждают литературные данные [1] о том, что для свинца комплексы с органическим веществом (гуминовыми и фульвокислотами) являются преобладающей формой нахождения в почве, поэтому он наименее подвижен в почве по сравнению с другими тяжелыми металлами.

Однако следует учитывать, что нами было рассмотрено образование комплексов свинца в растворе, содержащем только один анион (выступающий в качестве лиганда). В почвенных рассолах металлы находятся в окружении множества лигандов. Концентрация последних влияет на выход определенного комплекса в зависимости от термодинамических условий. Поэтому вероятность

образования комплексов следует рассматривать с привлечением термодинамических расчетов, что будет являться предметом дальнейших исследований.

#### Литература:

1. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989 г. – 439 с.
2. Костромина Н.А., Кулик В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений / под ред. Н.А.Костроминой – М.: Высшая школа, 1990 г. – 432 с.
3. Алимарин И.П., Ушакова Н.Н. Справочное пособие по аналитической химии – М.: Изд-во МГУ, 1977 г. – 104 с.