

Общая оценка концентрационных эффектов в межфазном распределении ионов свинца

С.М. ПАНТЕЛЕЕВА

Введение

Об аномальной концентрационной зависимости сорбции микрокомпонентов сообщалось в нескольких докладах XV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, посвященного химическим проблемам экологии [1-3]. Авторами работ [1, 3] однозначно сформулирована закономерность: с уменьшением концентрации микроэлементов коэффициенты их межфазного распределения возрастают. В дальнейших исследованиях эти заключения подтвердились [4-9]. Независимо от особенностей экспериментальных методик и способов обработки полученных результатов при высоких степенях разбавления ионов металлов в жидкой фазе наблюдается возрастание коэффициентов распределения предпочтительно поглощаемого иона с уменьшением его концентрации.

Теоретическая интерпретация наблюдаемого явления до последнего времени противоречива. Большая часть авторов в своих оценках исходит из применимости к описанию подобных сорбционных систем традиционно используемых уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха. Естественно, что при высоких степенях разбавления уравнение Ленгмюра, выведенное на основе закона действующих масс, требует постоянства коэффициентов распределения. Это не соответствует результатам экспериментов. Уравнение Фрейндлиха предполагает возрастание коэффициентов распределения с уменьшением концентрации и удовлетворительно описывает экспериментальные данные [8]. Однако это уравнение принято относить к числу эмпирических, носящих частный характер и не отражающих определенных механизмов межфазного распределения компонентов.

Проблема количественной оценки межфазного распределения металлов до последнего времени остается актуальной [10,11] в связи с большими трудностями аналитического изучения форм нахождения металлов в почвах. Данные о валовом содержании элемента мало информативны, а разграничение соединений на основе традиционно применяемого метода последовательных вытяжек недостаточно селективно [10]. Действие экстрагентов зависит от большого числа факторов, и это приводит к неоднозначности результатов анализа для различных почв. Поэтому в настоящее время отсутствуют общепринятые методы разделения металлов на фракции также, как и единые подходы в определении характера выделяемых фракций. Эти ограничения оказывают отрицательное влияние на эффективность предпринимаемых усилий ученых и практиков по выработке принципов и методов нормализации микроэлементного питания живых организмов, что, в свою очередь, приводит к таким неблагоприятным последствиям, как снижение продуктивности растениеводства и животноводства и ухудшение качества сельскохозяйственной продукции [11].

Результаты и их обсуждение

При сложившихся обстоятельствах заслуживает особого внимания метод исследования концентрационно зависимого межфазного распределения металлов, основанный на модели “непрерывного распределения констант равновесия” [12], согласно которой (в отличие от модели “химической реакции”), для оценки степени инактивации металла почвой нет необходимости располагать данными о качественном и количественном составе сорбента (в данном случае почвенного поглощающего комплекса). Информация по данной модели выдается

в форме кривых, представляющих функциональную зависимость между концентрацией металла (в прямой или логарифмической форме) в контактирующем с почвой растворе от валового количества введенного в систему целевого компонента (в нашем случае иона металла). Реализация эксперимента при этом возможна как в статическом, так и в динамическом режиме. Применительно к почвам, на взгляд автора, предпочтителен динамический метод. Во-первых, по той причине, что процесс сорбции – десорбции в данном случае реализуется в условиях, близких к природным; во-вторых, метод фронтальной хроматографии [13] предусматривает, что в качестве сигнала, соответствующего емкости связывания целевого компонента почвой, используется объем подвижной фазы. Последнее исключительно важно при изучении процесса в сильно разбавленных растворах, поскольку по мере увеличения степени разбавления измеряемый объем возрастает (при заданной емкости сорбции). Таким образом, метод фронтальной хроматографии позволяет получать количественные данные о емкости связывания почвой металла при любой заданной его концентрации в почвенном растворе, т.е. емкости иммобилизации, отвечающей любой произвольно выбранной константе межфазного распределения. Такая форма изображения результатов экспериментов получила название льюисовской рК-спектроскопии [14].

Выполненные эксперименты в динамических и статических режимах по межфазному распределению ионов свинца (Pb) показали, что независимо от свойств водного раствора, природы и концентрации функциональных групп поглощающего материала и его структуры наблюдается общая закономерность: с уменьшением содержания изученного металла в сорбционной системе перенос свинца в предпочтительную для него фазу усиливается. Количественно это выражается возрастанием численных значений коэффициентов распределения (K) при условии, что величина K представляется как отношение C/C_0 , где C – концентрация металла в фазе, предпочтительно удерживающей данный металл (в сравнении с другой контактирующей фазой).

Изотермы сорбции и графики зависимости коэффициентов распределения свинца (Pb) между фазами в логарифмической форме для образцов дерново-подзолистой слабоподзоленной глееватой почвы из двух генетических горизонтов приведены на рисунках 1–2.

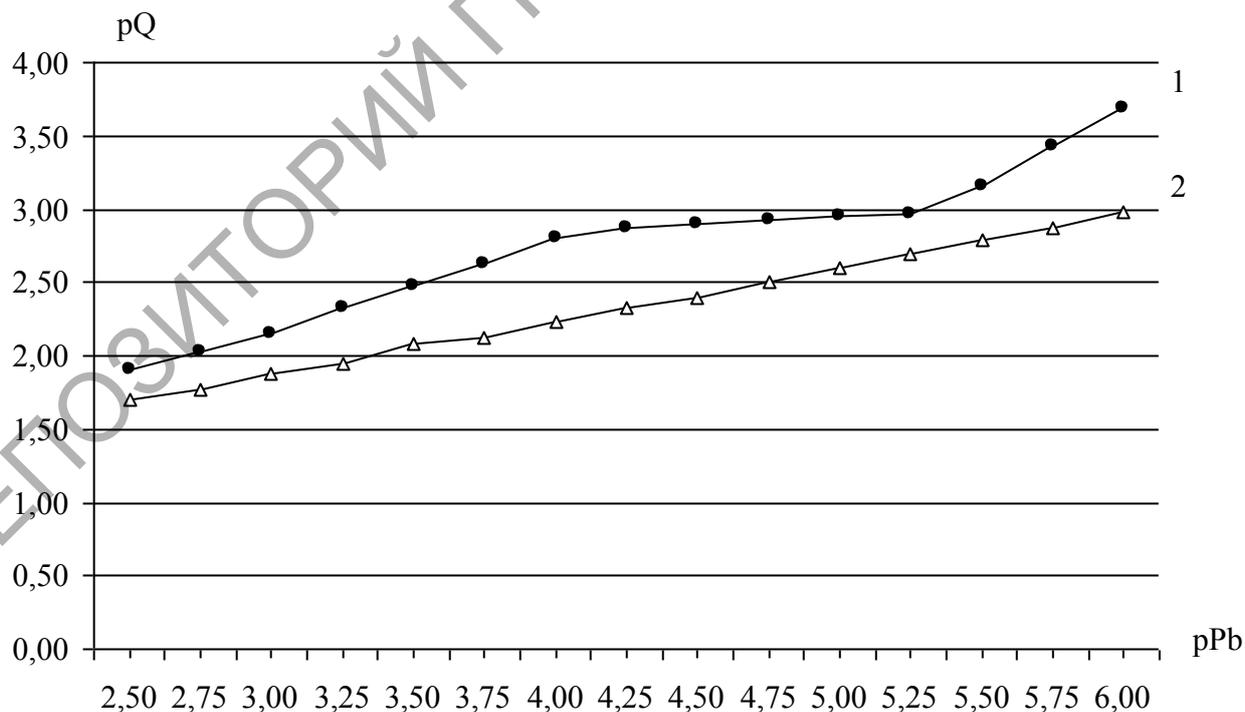


Рисунок 1 - Зависимость pQ от pPb . Горизонты: Анах (1), В₃С (2).

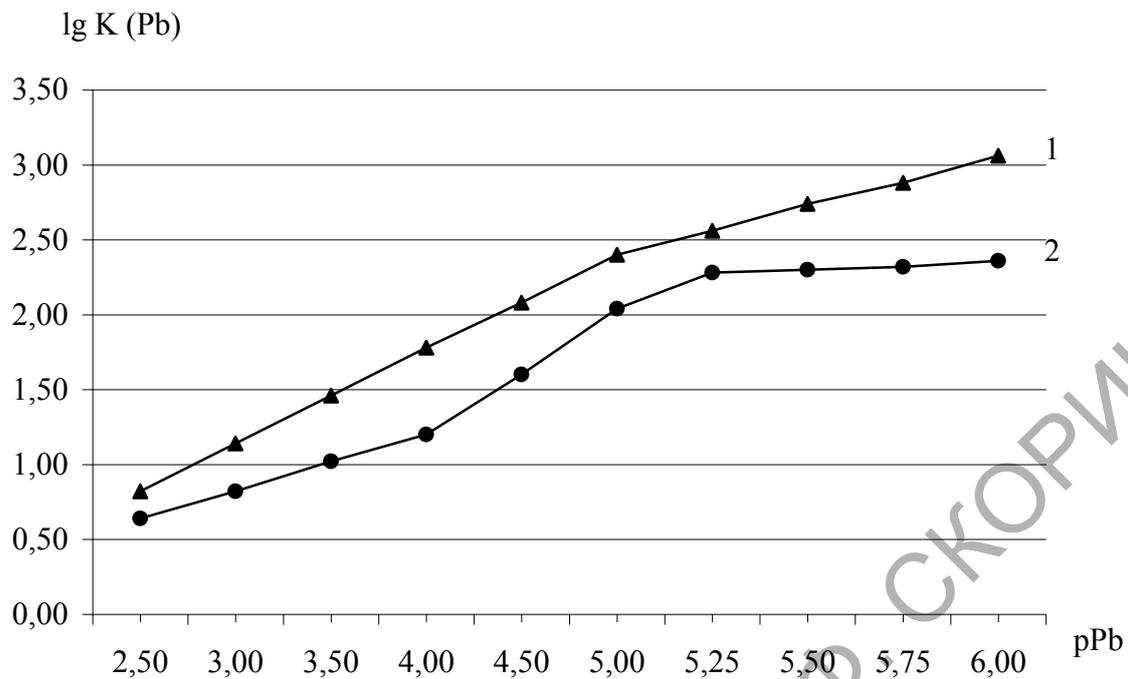


Рисунок 2 - Логарифм К в зависимости от pPb . Горизонты: В₃С (1), Anax (2).

Характерна контрастность форм изотерм сорбции и функций $\lg K=f(\text{pPb})$, полученных для верхнего горизонта ($A_{\text{пах}}$) и горизонта на глубине 150 – 160 см (В₃С). Прямолинейные графики $\text{pQ} - \text{pPb}$ и $\lg K - \text{pPb}$ в случае горизонта В₃С можно рассматривать как следствие основного вклада в сорбционный процесс минеральных составляющих почв. В данном случае почвенный поглощающий комплекс можно рассматривать как единую сорбционноактивную систему, представляющую собой совокупность взаимозависимых структур, “объединенных в целое выполнением общей функции” [15]. Система в таком толковании “сохраняет общую структуру взаимодействия элементов при изменении внешних условий и внутреннего состояния” и выступает как единое целое при взаимодействии со средой и другими системами. Объединение минеральных составляющих почвы в единую систему не позволяет количественно оценить степень участия того или иного минерала в накоплении микроэлементов [10,15].

Во всем диапазоне изученных концентраций свинца (II) в случае горизонта В₃С коэффициенты распределения интенсивно возрастают с уменьшением концентрации в жидкой фазе. Величина K возрастает более, чем в 100 раз при изменении концентрации Pb^{2+} в контактирующем с почвой растворе от $3 \cdot 10^{-3}$ до 10^{-6} моль/л. Объяснение этому явлению может быть дано на основе представлений о монотонном возрастании энергии взаимодействия металла с функциональными группами сорбента [16], (что можно считать приемлемым исходя из оценок почвенного поглощающего комплекса как единой системы), а также исходя из синергетической оценки концентрации микроэлемента в жидкой фазе, рассматривая концентрацию как параметр напряженно-деформационного состояния системы (в данном случае водного раствора $\text{Pb}(\text{II})$) [17-19]. Обе концепции находятся в начальной стадии своего развития, и однозначно оценить степень пригодности их к описанию исследуемых автором систем не представляется возможным. Вместе с тем экспериментально установленный факт возрастания коэффициентов распределения металлов между твердой фазой почвы и почвенным раствором при уменьшении общего содержания металла в системе представляется крайне важным, поскольку становится очевидной необходимость нового подхода в оценке способности почв к инактивации ионов металлов как при концентрациях, вызывающих негативное воздействие на растения (“тяжелые металлы”), так и в области концентраций, где металлы выступают в качестве “микроэлементов”, т.е. компонентов, стимулирующих развитие растений. Из результатов экспериментов видно, что установление валового содержания металла в

почве и соотношения между подвижными, ионообменными и прочно связанными формами недостаточно для оценки ситуации. Необходимы данные об уровнях нелинейности (т.е. угловых коэффициентах изотерм сорбции в логарифмической форме) связи между валовым содержанием и соотношением растворимой и связанной форм металла. Только на этой основе возможна эффективная организация работ как по инактивации металлов в случае их избыточного поступления в почву, так и внесения необходимых доз при недостатке биогенных элементов в почве [16].

В отличие от горизонта В₃С для горизонта А_{пах} характерно наличие изломов на изотерме сорбции свинца (II) и соответствующей функции $IqK = f(pPb)$. Это показано на рис. 1 и 2. Наличие трех прямолинейных участков на этих графиках указывает на проявление трех механизмов межфазного переноса Pb^{2+} , выступающих в качестве доминирующих в определенном концентрационном интервале. Тенденция к возрастанию коэффициентов распределения с разбавлением имеет место во всем диапазоне изученных концентраций. Однако интенсивность возрастания существенно различается в разных интервалах, что хорошо прослеживается по величинам угловых коэффициентов, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Угловые коэффициенты функции $IqK = f(pPb)$

Горизонт	Интервал pPb		
	2,50 – 4,00	4,00– 5,25	5,25 – 6,00
А _{пах}	0,36	0,87	0,12
В ₃ С	0,30	0,30	0,30

Наклоны графиков, как видно из таблицы, в интервале концентрации $3 \cdot 10^{-3} - 10^{-4}$ моль/л близки для обоих горизонтов. Это позволяет судить о сходстве механизмов связывания свинца (II) на разных глубинах. По-видимому, здесь преобладает ионообменная адсорбция на минеральных составляющих почвы (оксиды и гидроксиды металлов, глинистые минералы). В области сильного разбавления (pPb 5,25 – 6,0) угол наклона приближается к нулю, что равнозначно практическому постоянству коэффициентов распределения. Здесь в первом приближении соблюдается закон действующих масс (величина сорбции металла практически пропорциональна его концентрации в жидкой фазе). Иными словами, на этом участке возможно описание сорбционного равновесия с помощью уравнения Ленгмюра (выведенного на основе закона действующих масс). Можно полагать, что такая зависимость обусловлена существованием равновесия между эффектом сопротивления растворителя в объеме жидкой фазы (согласно [17,19]) и сопротивлением граничных слоев на коллоидных частицах минералов, содержащих адсорбированные аминокислоты в соответствии с теорией ДЛФО.

В интервале pPb 4,0–5,25 имеет место интенсивное возрастание К с уменьшением содержания свинца в системе – значение К увеличивается почти на десятичный порядок (7,4 раза) при разбавлении раствора в 10 раз. О движущих силах, приводящих к данному эффекту, можно судить лишь предположительно, соотнося наблюдаемое с представлениями о кооперативных и антикооперативных эффектах в процессах связывания металлов сорбционными центрами (рецепторами) [20]. Рассматриваемые графики сходны с графиками Хилла [21], в которых имеются характерные участки (в средней области изотерм связывания) с большими наклонами, что рассматривается как проявление кооперативных эффектов в процессе сорбции. В данном случае интенсивный рост величин К с уменьшением концентрации указывает на сильное проявление антикооперативности (отрицательной кооперативности).

В связи со сходством изотерм межфазного распределения свинца (II) в образцах горизонтов А_{пах}, А₂В₁ и В₂ уместно считать, что и механизмы, приводящие к излому этих изотерм, близки между собой. Отличие горизонтов А₂В₁ и В₂ от горизонта А_{пах} состоит в смещении точек изломов на графиках – с увеличением глубины эти точки смещаются в сторону более высоких концентраций свинца, что, вероятно, связано с усилением роли коллоидообразования по мере увеличения глубины (предполагается соответствующее возрастание прочности граничных слоев воды, стабилизирующих коллоидные частицы). Наблюдается также некоторое возрастание значений К с увеличением глубины. Только в интервале концентраций свинца $10^{-5} - 10^{-6}$ моль/л величина К для горизонта А_{пах} несколько выше в сравнении с А₂В₁ и В₂.

Имеются основания считать, что рассмотренные закономерности концентрационно зависимого распределения свинца в системе твердая фаза почвы – почвенный раствор имеют общий характер.

Abstract. The concentration dependence of the sorption of lead (II) by sodpodzol soils by means of microscale frontal chromatography is investigated in the paper. The depth of the soil horizon was varied from 0 to 160 sm accordingly. The combination of potentiometry and microscale frontal chromatography methods provides the quantitative estimation of the integral degree of immobilization of heavy metals by soils as well as the contribution of exchange and overequivalent sorption.

Литература

1. Гапоненко, В. И. Антибатная зависимость коэффициентов накопления растениями радионуклидов от удельной радиоактивности воды и почвы / В.И. Гапоненко, Ю. И. Бондарь, Л. К. Суховер // XV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии / Минск, 24-29 мая 1993 г.: В 4 т. – Мн.: Наука і тэхніка, 1993. – Т. 1. – С. 232-233.

2. Гудков, И.Н. Роль взаимодействия элементов в уменьшении поступления радионуклидов в растения / И.Н. Гудков, Е.А. Вербицкая, С.Н. Грисюк и др // XV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии / Минск, 24-29 мая 1993 г.: В 4 т. – Мн.: Наука і тэхніка, 1993. – Т. 1. – С. 298-299.

3. Лебедева, О.Е. Миграция тяжелых металлов в системе вода – донные отложения растения / О.Е. Лебедева, И.А. Беленко, О.И. // XV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии / Минск, 24-29 мая 1993 г.: В 4 т. – Мн.: Наука і тэхніка, 1993. – Т. 1. – С. 210-211.

4. Пинский, Д.Л. К вопросу о механизмах ионообменной адсорбции тяжелых металлов почвами / Д.Л. Пинский // Почвоведение. – 1998. – № 11. – С. 1348- 1355.

5. Водяницкий, Ю.Н. Применение уравнений Ленгмюра и Дубинина-Радускевича для описания поглощения Cu и Zn дерново-карбонатной почвой / Ю.Н. Водяницкий, О.Б. Рогова, Д.Л. Пинский // Почвоведение. – 2000. – № 11. – С. 1391- 1398.

6. Crist, H. Interaction of Metal Ions with Acid Sites of Biosorbents Pcat Moss and Vaucheria and Model Substances Alginic and Humic Acids / H. Crist, I. R. Martin // Environ. Sci. Technol. – 1999. – Vol. 33. – № 13. – P. 2252- 2256.

7. Познизовский, А.А. Закономерности поглощения свинца (II) почвами при pH от 4 до 6 / А.А. Познизовский, Е.В. Мироненко, Л.П. Кондакова // Почвоведение. – 1994. – № 6. – С. 48- 53.

8. Гапоненко, В.И. Связь коэффициентов накопления радионуклидов растениями с удельной активностью почв / В.И. Гапоненко, В.П. Мацко, Ю.И. Бондарь и др // Природные ресурсы. – 2000. – № 4. – С. 76- 82.

9. Подпружникова, Е.В. Комплексообразующие и ионообменные свойства волокнистого ионита ВИОН АН-1 / Е.В. Подпружникова, Ю.М. Хорошевский, В.М. Зареченский и др. // Журн. физ. хим. – 2000. – Т. 74, № 8. – С. 1526- 1528.

10. Ладонин, Д.В. Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения / Д.В. Ладонин // Почвоведение. – 2002. – № 6. – С. 682- 692.

11. Большаков, В.А. Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах / В.А.Большаков // Почвоведение. – 2002. – № 7. – С. 844- 849.

12. Зареченский, В.М. Константы кислотно-основных равновесий / В.М. Зареченский, Ю.В. Холин, Ю.М. Хорошевский, Ю.Е. Казакевич // Журн. прикладной химии. – 1995. – Т. 68, № 4. – С. 643-649.

13. Сумская, Н.Р. Микроколоночная фронтальная высокоэффективная жидкостная хроматография хлорида меди (II) на кремнеземе, модифицированном аминодифосфоновой кислотой / Н.Р. Сумская, Ю.В. Холин, В.Н. Зайцев // Журн. физ. химии. – 1997. – Т. 71, № 5. – С. 905- 910.

14. Мечковский, С.А. Льюисовская рК-спектроскопия Cu- форм модифицированных фитоматериалов / С.А. Мечковский, О.В. Божко, Е.В. Молоток, С.М. Пантелеева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2002. – Т. 1, Вып. 3. – С. 4-8.

15. Мотузова, Г.В. Соединения микроэлементов в почвах: системная организация, экологическое значение, мониторинг. – М.: 1999. – 167с.

16. Ягодин, Б.А. Обеспечение сельскохозяйственного производства микроэлементами / Б.А. Ягодин, Е.А. Крылов // *Агрохимия*. – 2000. – № 12. – С. 45- 52.
17. Зюзин, Б.Ф. Синергетический подход в оценке предельной асимптотики процессов разрушения структурных систем / Б.Ф. Зюзин, А.А. Терентьев, В.П. Галенчик, Д.А. Савинов // *Коллоидная химия в решении проблем окружающей среды*. – Мн., 1994. – С. 84 – 86.
18. Hertz, H.G. Experimental proof that in a strong electrolyt solution at high dilution cations and anions are associated / H.G. Hertz // XIV Менд. съезд по общ. и прикл. химии. – М.: Наука, 1989. – Т. 2. – С. 566.
19. Зажегин, А.П. Исследование влияния структуры растворителя на процессы комплексообразования иона уранила с ДМСО / А.П. Зажегин, А.И. Серафимович // *Журн. прикл. спектроскопии*. – 1994. – Т. 60, № 5- 6. – С. 452- 456.
20. Галактионов, С.Г. Введение в теорию рецепторов / С.Г. Галактионов, В.П. Голубович, М.Д. Шендерович, А.А. Ахрем. – Мн.: Наука и техника, 1986. – 232с.
21. Эдсолл, Дж. Гатфренд Х. Биотермодинамика. / Дж. Эдсолл, Х. Гатфренд – М.: Мир, 1986. – 350с.

Гомельский государственный
университет им. Ф. Скорины

Поступило 28.02.08

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ