

УДК 546.48:544.35:543.554.4.08

Использование потенциометрического титрования для определения неорганических комплексов кадмия в растворах

Н.И. Дроздова, В.Г. Свириденко, А.В. Хаданович

Кадмий принадлежит к числу типичных загрязняющих элементов поверхностных вод. В незагрязненных и слабозагрязненных водах концентрации кадмия составляют 0,01-0,1 мкг/л. В загрязненных водах его содержание может достигать десятков микрограммов в 1 л [1].

В водных растворах при $\text{pH} < 7,0$ кадмий находится в виде гидратированных катионов $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$. В сильнощелочной среде растворимой формой кадмия является $[\text{Cd}(\text{OH})_3]^-$. Для поверхностных природных вод наиболее характерной гидроксоформой является $[\text{CdOH}]^+$ [1]. Содержание других комплексных соединений кадмия обычно незначительно.

Одними из главных процессов, определяющих соотношение различных форм ионов металлов в природных растворах являются гидролиз и комплексообразование. Комплексообразование, как правило, приводит к образованию растворимых форм и их удержанию в толще воды. Степень токсичности соединений находится в прямой зависимости от прочности образующихся комплексов [1].

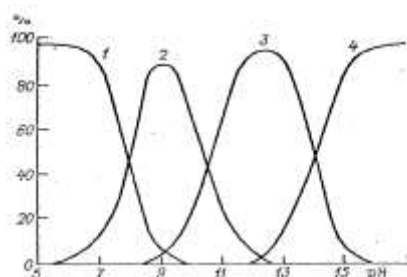
Процессы гидролиза в природных водах, имеющих pH в пределах 6-9, свойственны подавляющему числу ионов металлов и могут быть одним из важных факторов, определяющих состояние и, следовательно, степень токсичности элементов в водной среде. Ощутимого их воздействия следует ожидать в обедненных органическим веществом природных водах.

Литературные данные о токсичности различных продуктов гидролиза немногочисленны и противоречивы. По мнению одних авторов, продукты гидролиза менее токсичны, чем незакомплексованные ионы металлов; другие утверждают, что токсичность повышается по мере накопления гидролитических форм. Необходимость дифференциального подхода к оценке степени токсичности каждой из сосуществующих форм элементов способствует более глубокому познанию механизма усвоения их биотой и позволяет вносить корректировки в установление предельно допустимых концентраций для тяжелых металлов с учетом свойств их реальных химических форм.

Механизм образования гидроксокомплексов принципиально отличается от механизма образования других комплексных соединений: частица OH^- не вытесняет молекулы воды из координационной сферы, а образуется при отщеплении одного из протонов от координированной ионом металла молекулы воды [2].

В зависимости от общей концентрации элемента и величины pH в водных растворах могут преобладать как моноядерные, так и полиядерные гидроксокомплексы металлов. Вероятность образования полиядерных гидроксоформ реализуется при достаточно высоких концентрациях ионов металлов в растворе ($n \cdot 10^{-2}$ - $n \cdot 10^{-3}$ и выше). Однако в области концентраций, характерных для природных вод $n \cdot 10^{-7}$ - $n \cdot 10^{-6}$ М, образование полимерных гидроксоформ практически исключено [2, 3]. Численное значение константы гидролиза, характеризующей образование комплекса $[\text{CdOH}]^+$, равно $10^{-10,2}$. Моноядерные продукты гидролиза появляются только при $\text{pH} \geq 8,0$ (рисунок 1). Исследование состояния кадмия в растворах показало, что вероятность образования полиядерных гидроксокомплексов $\text{Cd}_2\text{OH}^{3+}$ реализуется при концентрации элемента 10^{-1} - 10^{-2} моль/л и pH раствора соответственно 10 и 11. Для поверхностных природных вод наиболее характерной гидроксоформой является $[\text{CdOH}]^+$ [1].

Существуют два основных подхода к изучению форм существования тяжелых металлов в природных объектах и модельных растворах. Первый из них является теоретическим и рассчитывает равновесные концентрации всех форм с помощью математических моделей,



1 – Cd^{2+} , 2 – $[\text{CdOH}]^+$, 3 – $[\text{Cd}(\text{OH})_2]^0$, 4 – $[\text{Cd}(\text{OH})_3]^-$

Рисунок 1 – Диаграмма распределения гидроксокомплексов кадмия в зависимости от pH раствора [3]

основанных на использовании экспериментально найденных концентраций элементов и лигандов, а также известных величин констант устойчивости комплексов. Вторым подходом к изучению форм существования и миграции элементов – аналитический. Из аналитических методов определения применяют инверсионную вольтамперометрию, атомно-адсорбционную спектроскопию, спектрофотометрию, потенциометрию.

Целью работы является потенциометрическое изучение процессов гидроксокомплексобразования ионов Cd^{2+} в растворах в зависимости от концентрации, ионной силы, присутствия сопутствующих катионов Fe^{3+} и Mn^{2+} .

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являлись модельные системы, состав которых представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав модельных растворов

Модельная система №	Состав модельных систем	Концентрация M^{n+} , C_H	Ионная сила
1	Cd^{2+} - NO_3^- - H_2O	0,01	1
2	Cd^{2+} - NO_3^- - H_2O	0,01	0,1
3	Cd^{2+} - NO_3^- - H_2O	0,1	0,1
4	Fe^{3+} - NO_3^- - H_2O	0,1	0,1
5	Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O	0,1	0,1
6	Mn^{2+} - Cd^{2+} - NO_3^- - H_2O	0,1/0,01	1
7	Mn^{2+} - Cd^{2+} - NO_3^- - H_2O	0,1/0,01	0,1
8	Mn^{2+} - Cd^{2+} - NO_3^- - H_2O	1/0,01	1
9	Mn^{2+} - Cd^{2+} - NO_3^- - H_2O	1/0,01	0,1
10	Fe^{3+} - Cd^{2+} - NO_3^- - H_2O	0,1/0,1	0,1

Навески кристаллических веществ $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки ч.д.а. массой 38,56 г и 35,88 г растворяли в мерных колбах на 250 мл, что соответствовало 1н концентрации ионов металлов в растворе. При разбавлении исходных растворов получали рабочие растворы меньших концентраций. Масса навески $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ составила 2,02 г, что соответствовало 0,1н ионов Fe^{3+} в растворе. Для подавления процесса гидролиза в модельные растворы добавляли азотную кислоту. Ионную силу растворов поддерживали равной 0,1 и 1 раствором NaNO_3 .

Потенциометрический метод, основанный на измерении концентрации водородных ионов, применяется для изучения тех комплексных соединений, образование которых в растворах сопровождается изменением pH. Экспериментальное исследование комплексобразования состоит в потенциометрическом титровании растворов, содержащих ионы металла-комплексобразователя, растворами лиганда при постоянной ионной силе раствора.

Потенциометрическое титрование растворов проводили с помощью рН-метра марки ЭВ-74 (точность измерения составила 0,05 ед. рН). В качестве измерительного электрода использовали стеклянный электрод марки ЭСЛ-43-07, в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный марки ЭВЛ-1МЗ.1. Техника потенциометрического титрования состояла в добавлении из бюретки с ценой деления 0,05 см³ к приготовленным модельным растворам 0,1 или 1н растворов NaOH (в зависимости от концентрации ионов металлов в рабочем растворе) при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Щелочь добавляли через равные промежутки времени. Значение рН измеряли при устоявшемся значении прибора (не менее 2-3 мин.)

Для получения сопоставимых результатов и упрощения интерпретации полученных кривых титрования добавляемый объем NaOH перевели в мольное отношение $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{n+}]$:

$$[\text{OH}^-]/[\text{M}^{n+}] = (V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}}) / (V_{\text{M}} \cdot C_{\text{M}}),$$

где $n_{\text{M}} = V_{\text{M}} \cdot C_{\text{M}}$ – количество молей ионов металлов;

$n_{\text{NaOH}} = V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}}$ – количество молей прибавляемой щелочи;

V_{NaOH} – объем щелочи, добавляемой в процессе титрования;

V_{M} – объем раствора катионов металлов, взятый для титрования.

Результаты и их обсуждение

На основании полученных экспериментальных данных были построены кривые потенциометрического титрования. На кривых титрования присутствуют скачки и плато. Точки эквивалентности на кривых отвечают критическим точкам, отделяющим одну область устойчивого поведения системы от другой подобной области. Плато связаны с буферными свойствами систем. При титровании индивидуальных модельных систем плато выражены в значительной степени (растянуты), это говорит о том, что данные системы обладают наибольшей буферной емкостью [4].

При титровании модельных растворов 1 и 2 с 0,01н концентрацией катионов Cd^{2+} при различных значениях ионной силы в системе $\text{Cd}^{2+}\text{-NO}_3^- \text{-H}_2\text{O}$ наблюдается три скачка титрования (рисунок 2, кривые 1-2). Первый скачок титрования в интервале рН 3,6 — 8,0, что соответствует нейтрализации свободной азотной кислоты. Второй скачок при $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{n+}]$ от 1,1 до 1,3 и рН от 8,3 до 8,7 соответствует образованию моногидроксикомплексов кадмия: CdOH^+ . Третий скачок титрования при рН 9,1 – 10,5 и соотношении $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{n+}]$ равном 2,0 – 2,5 соответствует выпадению осадка – $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Полное осаждение гидроксида $\text{Cd}(\text{OH})_2$ достигается при рН около 11.

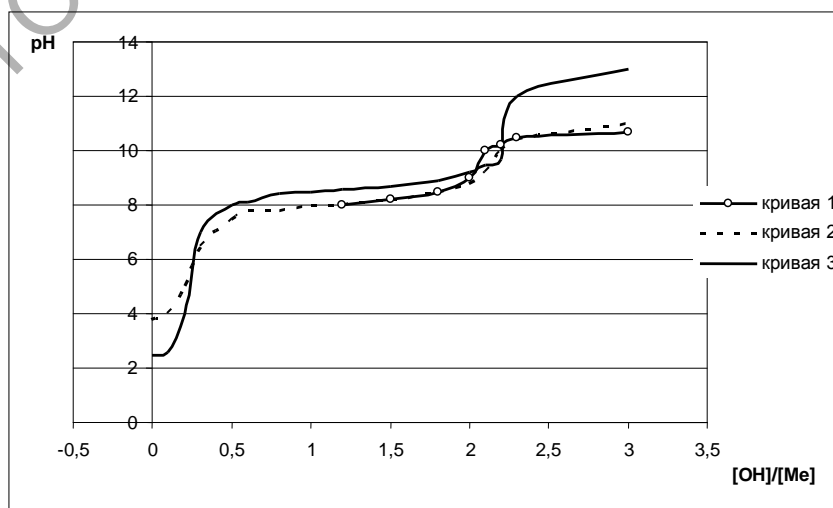


Рисунок 2 – Кривые потенциометрического титрования модельной системы $\text{Cd}^{2+}\text{-NO}_3^- \text{-H}_2\text{O}$

Увеличение концентрации ионов кадмия (II) в растворе приводит к образованию полиядерных комплексов типа $\text{Cd}_2(\text{OH})^{3+}$ при pH равном 10-11 [24, 18]. Третий скачок титрования в модельном растворе 3 с концентрацией ионов Cd^{2+} 0,1н (рисунок 2, кривая 3) частично обусловлен образованием полиядерных комплексов указанного типа.

Методом потенциометрического титрования нами исследовано влияние сопутствующих элементов, широко представленных в природных растворах на процессы гидроксиокомплексообразования ионов кадмия.

Изучение влияния катионов марганца на гидроксиокомплексообразование катионов кадмия в системе $\text{Mn}^{2+}-\text{Cd}^{2+}-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$ показало наличие двух скачков на кривых титрования (рисунок 3, кривые 6-9). В растворах при соотношении концентраций катионов $\text{Mn}^{2+}:\text{Cd}^{2+}$, составляющих 10:1, ход кривых 6 и 7 указывает на то, что образование моногидроксиокомплексов кадмия и марганца происходит без стадии полимеризации. Установлено, что ход анализируемых кривых существенно отличается от таковых для индивидуальных растворов кадмия, что, вероятно, связано с протекающими при этом процессами соосаждения на поверхности оксигидросоединений марганца.

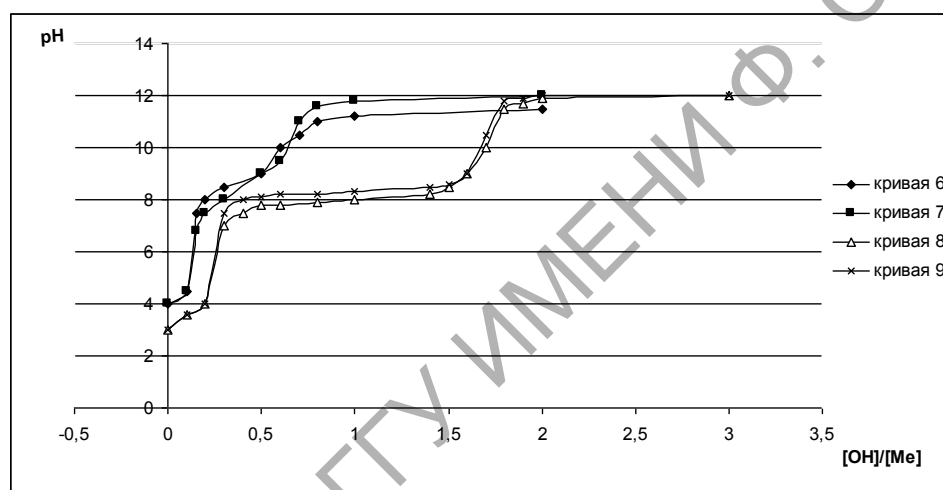


Рисунок 3 – Кривые потенциометрического титрования модельной системы $\text{Mn}^{2+}-\text{Cd}^{2+}-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$

При увеличении концентрации марганца в системе в 10 раз значительно увеличивается плато (кривые 8-9), что указывает на увеличении буферной емкости и более стабильному существованию образованных гидроксиформ в растворе.

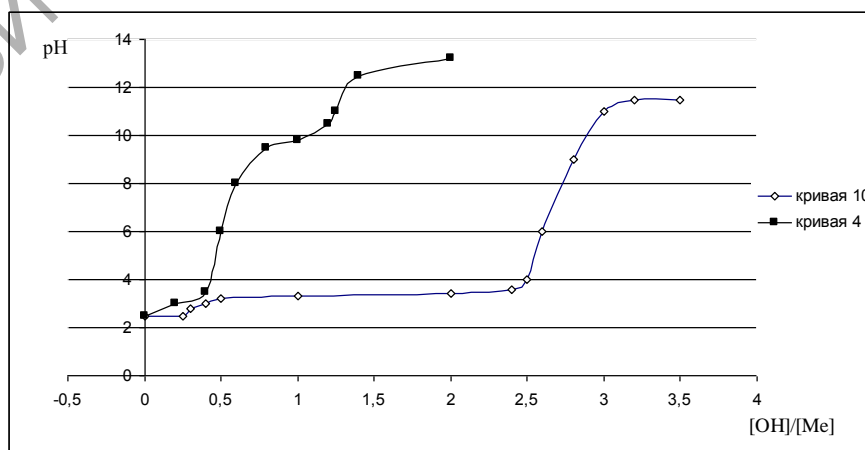


Рисунок 4 – Кривые потенциометрического титрования модельной системы $\text{Fe}^{3+}-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$ (кривая 4) и $\text{Fe}^{3+}-\text{Cd}^{2+}-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$ (кривая 10)

В модельном растворе Fe^{3+} - Cd^{2+} - NO_3^- - H_2O при соотношении $\text{Fe}^{3+}/\text{Cd}^{2+} = 1/1$ и ионной силе 0,1 (рисунок 4, кривая 10) зафиксировано два скачка титрования. Ход кривой титрования отличается от таковых в индивидуальных растворах ионов кадмия и железа (III). Первый скачок титрования отвечает $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{n+}] = 0,4 - 0,9$ и $\text{pH} = 3,5 - 9,5$ соответствует образованию моногидроксикомплексов кадмия и железа (III): CdOH^+ и FeOH^{2+} соответственно. Второй скачок титрования, отвечающий образованию твердой фазы железа – $\text{Fe}(\text{OH})_3$, наблюдается при $\text{pH} = 10 - 13$ и интервале $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{n+}] = 1,1 - 1,4$, при этом большая часть кадмия присутствует в растворе в виде моногидроксикомплексов и может частично соосаждаться с гидроксидом $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [21]. Плато на кривой титрования практически не выражены. Это указывает на то, что данная система обладает минимальными буферными способностями.

При добавлении в раствор ионов Fe^{3+} кривые титрования кадмия смещаются в область более низких соотношений $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{n+}]$, что свидетельствует о протекании процессов гетероядерного гидролиза. Вероятно в таких системах к образующимся гидроксиформам $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ присоединяются акваионы Cd^{2+} с образованием гетероядерных димеров.

Ранее в работах [5, 6] указывалось, что кадмий в природных водах теоретически может быть представлен следующими формами миграции: Cd^{2+} , CdCl^+ , CdCl_2^0 , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-} , CdOH^+ , $\text{Cd}(\text{OH})_2^0$, $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$, CdSO_4^0 . При этом содержание комплексных форм, не связанных с высокомолекулярными соединениями, может быть установлено расчетными методами с использованием констант устойчивости комплексов и результатов натуральных наблюдений по наиболее характерным концентрациям неорганических и органических комплексообразующих реагентов с учетом pH и окислительно-восстановительного потенциала среды.

В исследованных нами природных водах [5, 6] в диапазоне $\text{pH} 7,18 - 8,44$ и концентрации ионов кадмия $9,80 \cdot 10^{-10} - 1,51 \cdot 10^{-9}$ моль/л содержание свободных акваированных катионов $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ (без учета образования органических комплексов) составляет не менее 89%. При этом содержание форм CdOH^+ в природных водах не превышает 0,5-2,5%, $\text{Cd}(\text{OH})_2 - 10^{-5} - 10^{-2} \%$.

Объяснить этот факт можно на основании величин pH осаждения гидроксидов. Для растворов, содержащих следовые концентрации ионов кадмия, данная величина составляет более 8,2 ед. pH и практически полное осаждение достигается при $\text{pH} > 9,7$ [11,78]. Высокое относительное содержание свободной ионной формы $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, вероятно, можно объяснить тем, что в связывании данного катиона приоритетная роль принадлежит растворенным органическим веществам природных вод, роль неорганических лигандов в комплексообразовании кадмия не столь значительна [7].

Выводы

1. В береговых карабидокомплексах р. Сож в пределах г. Гомель было выявлено 47 видов жужелиц, из которых доминировали представители родов *Amara*, *Bembidion*, *Calathus*, *Chlaenius*, *Dyschirius*, *Loricera*, *Oodes*, *Platynus* и *Poecilus*.
2. Видовая структура карабидокомплексов неоднородна и изменяется по мере увеличения степени рекреационной нагрузки.
3. Увеличение рекреационной нагрузки не приводит к резкому сокращению видового богатства и численности, но, в то же время, в этих условиях наблюдается перестройка видового состава и структуры карабидокомплексов. Это отражается в значительных изменениях как среди спектра влаголюбивости видов, так и в отношении их биотопической приуроченности, а также в преобладании определенных жизненных форм.

Abstract. The use of potentiometric titration for detecting non-organic complexes of cadmium in solutions is considered in the paper.

Литература

1. Линник, П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных

водах / П.Н.Линник, Б.И.Набиванец. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 270 с.

2. Давыдов, Ю.П. Состояние радионуклидов в растворах / Ю.П. Давыдов. – Мн.: Наука и техника, 1978. – С.125-130.

3. Назаренко, В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В.А.Назаренко [и др.]. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.

4. Копылович, М.Н. Изучение системы Fe^{3+} - M^{2+} - NO_3^- - H_2O ($M^{2+} = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$) / М.Н. Копылович, Е.А. Евсей, А.К. Баев, А.М. Кириллов // Журн. прикл. химии. – 2000. – Т. 73, В.7. – С. 1137-1140.

5. Дроздова, Н.И. Физико-химические формы кадмия в природных поверхностных водах техногенных ландшафтов / Н.И. Дроздова, В.Г. Свириденко // Природнае асяроддзе Палесся: сучасны стан і яго змены: Матэрыялы навуковай польска-украінска-беларускай канферэнцыі, Люблін-Шацкі-Брэст, 17-21 чэрвеня 2002г./Нацыянальная акадэмія навук Беларусі. Брэсцкі аблвыканкам. – Брэст, 2002. – Ч.1.-С. 149-151.

6. Дроздова, Н.И. Распределения неорганических комплексных форм меди, цинка, кадмия и свинца в природных поверхностных водах/ Н.И. Дроздова, В.Г. Свириденко // Свиридовские чтения: сборник статей. Выпуск 2 / редкол.: Т.Н. Воробьева (отв. ред.) [и др.]. – Минск, БГУ, 2005. – С.60-63.

7. Линник, П.Н. Роль растворенных органических веществ в миграции цинка, свинца и кадмия в водохранилищах Днепра / П.Н.Линник, И.В.Искра // Водные ресурсы.-1997. – Т.24, № 4. – С.494-502.

Гомельский государственный
университет им. Ф. Скорины

Поступило 28.02.07