

фрактограммах аморфных Co-B-пленок имеется только первая дифракционная линия типа «гало», которая соответствует отражениям (002) α -Co и (111) β -Co.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлена возможность электрохимического осаждения пленок кобальт-бор, содержащих до 16 ат. % бора, из хлоридного электролита кобальтирования в присутствии декагидридоклозодекабората натрия. Химический состав сплава зависит от концентрации вводимого в электролит $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, температуры осаждения и величины плотности тока. В ряду металлов подгруппы железа кобальт занимает промежуточное положение по активности в реакции каталитического разложения $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ и по количеству соосаждающегося с ним бора. Соосаждение бора с кобальтом существенно повышает дисперсность осадков и приводит к формированию пленок с нанокристаллической и аморфной структурой.

1. Gaevskaya T.V., Novotortseva I.G., Tsybul'skaya L.S. // Metal Finishing. 1996. Vol. 94. № 6. P. 100.
2. Ильинский А.Г., Зелинская Г.М., Бухаленко В.В., Романова А.В. // Физико-химические исследования металлургических процессов. Свердловск, 1986. № 14. С. 4.
3. Металлические стекла. Вып. 2. Атомная структура и динамика, электронная структура, магнитные свойства / Под ред. Бека и Гюнтеродта. М., 1986.
4. Ракович Е.В., Гаевская Т.В. // Вестн. Белорус. ун-та. 1999. № 1. С. 15.
5. Грихилес С.Я., Тихонов К.И. Электролитические и химические покрытия. Теория и практика. Л., 1990.
6. Точицкий Т.А., Болтушкин А.В., Шадров В.Г. // Электрохимия. 1995. Т. 31. № 2. С. 197.
7. Поветкин В.В., Ковенский И.М., Устиновщиков Ю.И. Структура и свойства электролитических сплавов. М., 1992.
8. Точицкий Т.А., Немцевич Л.В. // Электрохимия. 1998. Т. 34. № 9. С. 957
9. Wright J. G. // Thin Solid Films. 1974. Vol. 22. P. 197.
10. Nakahara S., Mahajan S. // J. Electrochem. Soc. 1980. Vol. 127. P. 283.
11. Gaigher H.L., Van der Berg N.G. // Electrochim. Acta. 1976. Vol. 21. P. 45.
12. Касютин О.И., Федосюк В.М., Точицкий Т.А. // Поверхность. 2000. № 3. С. 34.

Поступила в редакцию 07.03.2002.

Татьяна Васильевна Гаевская – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок НИИ ФХП БГУ.

Елена Васильевна Ракович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок НИИ ФХП БГУ.

Людия Станиславовна Бабицкая – студентка 5-го курса химического факультета. Научный руководитель – Т.В. Гаевская.

УДК 541.183.2:631.4

С.М. ПАНТЕЛЕЕВА, Т.М. ЖЕЛУДКОВИЧ, Н.В. КАРПУКОВИЧ,
А.Н. ТРИФОНОВА, С.А. МЕЧКОВСКИЙ

ВЛИЯНИЕ БРЕНСТЕДОВСКОЙ КИСЛОТНОСТИ НА МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Co^{2+} И Cu^{2+} В СИСТЕМАХ ПОЧВА–РАСТВОР

The concentration dependence of the sorption of cobalt(II) and copper(II) by the sod-podzol soils by the methods of potentiometry and microscale frontal chromatography has been investigated. The pH-interval and the depth of the soil horizon were varied from 4 to 11 and from 0 to 160 cm 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.

Проблема количественной оценки степени иммобилизации почвами тяжелых металлов при варьировании в широких пределах их концентрации и pH почвенных растворов приобретает в настоящее время особую важность в связи с опасными уровнями поступления этих элементов в природную среду из техногенных источников [1–3]. Сложные механизмы взаимодейст-

вия ионов поливалентных металлов с компонентами почв, отсутствие надежных данных о концентрационной зависимости вкладов обменной и сверхэквивалентной сорбции [1, 4, 5] способствуют развитию комбинированных методов исследования, позволяющих получать количественные характеристики процесса межфазного распределения на основе измерения как экстенсивных, так и интенсивных характеристик, определяющих уровни взаимодействия металлов с системами компонентов твердой фазы и почвенного раствора. В этом плане представляется перспективным сочетание электрохимических методов измерения [6, 7] с микромасштабной хроматографией [8], что позволяет разработать приемы надежной оценки интегральной сорбции, а также величины вкладов обменных и необменных механизмов межфазного переноса.

В данной работе нами применен комбинированный метод потенциометрического титрования и микромасштабной фронтальной хроматографии для количественной оценки вкладов ионного обмена металл – протон и сверхэквивалентной сорбции в суммарное поглощение ионов кобальта(II) и меди(II) типичными для территории Республики Беларусь дерново-подзолистыми заболоченными почвами.

Материал и методика

Образцы дерново-подзолистой заболоченной почвы (тип 1) были отобраны из четырех генетических горизонтов на глубинах 0–12, 30–40, 60–70 и 110–120 см при значениях pH водных суспензий этих образцов 5,85; 6,51; 6,61 и 6,80 соответственно. Содержание подвижного фосфора составляло 7,0–31,0 мг/100 г почвы (в расчете на P_2O_5), подвижного калия – 8,1–25,6 мг/100 г (в расчете на K_2O), гумуса – 1,8 %.

На глубинах 0–12, 25–35, 80–90 и 150–160 см были взяты образцы дерново-подзолистой глееватой почвы (тип 2), содержащей P_2O_5 5,0–6,2 мг/100 г, K_2O 3,5–7,1 мг/100 г, гумус 3,8 %. Величина pH водных суспензий 5,1–5,6.

Измерение бренstedовской кислотности суспензий образцов почв осуществлялось потенциометрическим методом с использованием стеклянного электрода, хлорсеребряного электрода сравнения и иономера И-130 при варьировании концентрации целевых ионов металлов в интервале $2 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л и количества вводимой в суспензию щелочи в пределах 0,01–4,0 мг-экв. Масса почвы в суспензиях составляла 2,0 г, исходный объем суспензии – 50,0 мл.

Фронтальные выходные кривые ионов Co^{2+} и Cu^{2+} на исследуемых образцах почв снимались с помощью колонок, содержащих 1–5 г почвы, при скорости потока 0,5 мл/мин. Концентрацию ионов металлов во фракциях (2–10 мл) подвижной фазы определяли методами атомно-абсорбционной спектроскопии и хроматотитриметрии [9].

Результаты и их обсуждение

Представление данных потенциометрических измерений в форме рК-спектров бренstedовской кислотности [10] обладает существенными преимуществами при исследовании полифункциональных сорбционно-активных материалов в связи со сложным характером количественных соотношений между интенсивными и экстенсивными характеристиками сорбции. В случае изучения обменной и необменной сорбции тяжелых металлов это приобретает особое значение, поскольку в протолитических процессах с изменением pH среды в разной степени участвуют как функциональные группы сорбента, так и сорбируемые ионы.

На рис. 1 приведен рК-спектр бренstedовской кислотности суспензии (почва: тип 1, горизонт 0–12 см) в присутствии Co^{2+} ($3 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

Как видно, в слабокислой среде (pH<7) участие протонного обмена в сорбционном процессе незначительно – не более 5 % от суммарной прото-

литической емкости, реализуемой в слабощелочной среде (рН 7–10,5). Сравнение этих данных с рК-спектром для раствора соли кобальта(II) при той же концентрации, но в отсутствие почвы (рис. 2) указывает на характерную особенность исследуемой системы – протолитическая емкость в исходном растворе кобальта при рН>7 многократно выше емкости по обменному протону почвенной суспензии. Из этого следует, что в слабокислой среде ионы Co^{2+} внедряются в твердую фазу по сверхэквивалентному механизму. Поглощенные ионы кобальта при этом исключаются из участия в протолитических процессах (образование гидроксокомплексов и др.). Объяснить такое явление можно на основании представлений о внедрении поливалентных металлов в межплоскостное пространство кристаллических структур глинистых минералов [11, 12]. Имеющиеся в литературе сведения о преобладающем связывании тяжелых металлов минеральными компонентами почв [13] подтверждают данные соображения.

q , мг-экв/г

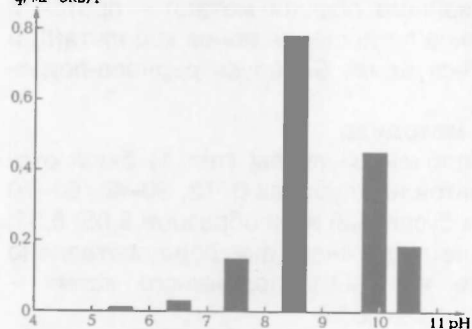


Рис. 1. Зависимость протолитической емкости от рН водной суспензии в присутствии Co^{2+} ($3 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

q , мг-экв/г

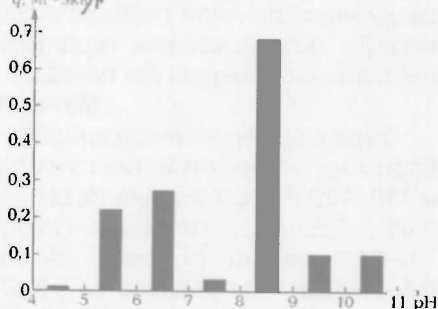


Рис. 2. Спектр брэнстедовской кислотности водного раствора нитрата кобальта(II)

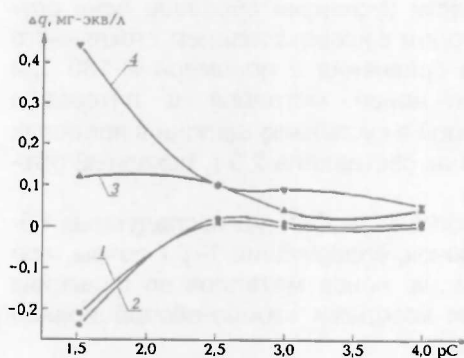


Рис. 3. Зависимость протолитической емкости от концентрации Co^{2+} при рН суспензии 6,5 (1), 5,5 (2), 7,5 (3) и 9,5 (4)

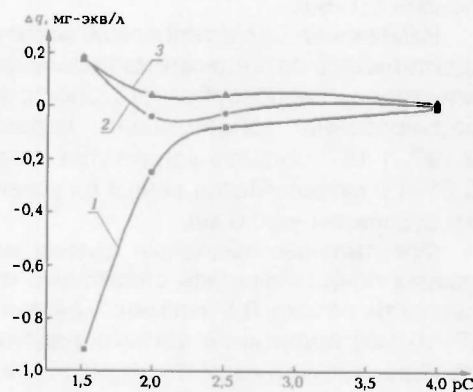


Рис. 4. Зависимость протолитической емкости от концентрации Cu^{2+} при рН суспензии 5,5 (1), 9,5 (2) и 7,5 (3)

На рис. 3 и 4 представлена концентрационная зависимость емкости протолитического обмена при варьировании рН среды. Приведенные изотермы обмена характеризуют сорбционный процесс на глубинах 0–12 и 110–120 см при существенном различии протолитических свойств сорбируемых металлов – логарифмы констант образования гидроксокомплексов состава ML для кобальта(II) и меди(II) равны 4,1 и 6,0 соответственно [14]; логарифмы констант образования гидроксидов данных металлов – 14,8 и 18,2 соответственно. Тем не менее наблюдается общность форм изотерм протолитического обмена. Характерным является ограниченный интервал концентрации металла (рМ 1,5–2,5), в котором величина Δq подвержена

сильному влиянию pH жидкой фазы. Для обеих систем свойственно наличие отрицательных значений Δq , обусловленных большим вкладом сверхэквивалентной сорбции металлов силикатными составляющими почвы, по-видимому, за счет внедрения ионов в межплоскостное пространство кристаллических структур глинистых минералов.

Влияние природы металла отражается интервалами изменения Δq . Так, для меди(II), обладающей относительно высокой протолитической активностью, величина Δq при pH 1,5 не превышает 1,2 мг-экв/г, тогда как в случае кобальта(II) этот показатель варьируется до 0,69 мг-экв/г.

При концентрациях металлов 10^{-3} моль/л и ниже сорбция малочувствительна к кислотности жидкой фазы. Это весьма важное обстоятельство необходимо учитывать при выборе методов исследования сорбции тяжелых металлов почвами из сильно разбавленных сред. Как показывают результаты проведенных нами экспериментов, в случае содержания тяжелых металлов в почвах на уровне ПДК протолитические измерения при изучении сорбции сопряжены с большими погрешностями или полностью лишены смысла.

Максимальная чувствительность сорбции исследуемых металлов к изменению pH характерна для слабощелочной области. Об этом свидетельствуют данные табл. 1, где представлены значения протолитической емкости для двух типов почв при варьировании глубины генетических горизонтов и фиксированной концентрации Co^{2+} ($3 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

Таблица 1

Протолитическая емкость обмена (мг-экв/г) в зависимости от типа почвы, pH среды и глубины горизонта

Тип почвы	pH среды	Глубина, см						
		0–12	25–35	30–40	60–70	80–90	110–120	150–160
1	8,5	-0,18	-	-0,07	-0,02	-	0,08	-
	9,5	0,15	-	0,18	0,27	-	0,30	-
2	8,5	-0,47	-0,78	-	-	-0,73	-	-1,30
	9,5	0,14	0,10	-	-	0,08	-	-1,15

Для исследуемых типов почв наблюдается существенное изменение емкости по глубине. Для дерново-подзолистой заболоченной почвы (тип 1) на легком суглинке, подстилаемом глубже 0,5 м связанным песком, характерно возрастание протолитической емкости с увеличением глубины горизонта отбора проб. В случае дерново-подзолистой почвы на связанных песках (тип 2), подстилаемой суглинком на глубине более 1 м, преобладают отрицательные величины протолитической емкости, возрастающие с увеличением глубины. Как видно, определяющую роль в соотношении обменной и сверхэквивалентной сорбции играет состав почвообразующих силикатных пород, что согласуется с данными исследований других разновидностей почв [13].

В связи с ограниченной чувствительностью pH-метрических измерений при изучении сорбции тяжелых металлов в системах с большим вкладом сверхэквивалентного связывания представляется целесообразным сочетание потенциометрических и хроматографических методов. В частности, метод микромасштабной фронтальной хроматографии [8] позволяет в широких концентрационных пределах не только определять интегральную сорбционную емкость металлов независимо от степени разнообразия сорбционных центров, но и строить полные изотермы сорбции в концентрационных пределах, доступных современным методам количественного анализа.

В качестве примера в табл. 2 сопоставлены данные, полученные на основе измерения pH почвенных суспензий (протолитическая емкость), и результаты хроматографического определения интегральной сорбционной емкости при концентрации меди(II) в жидкой фазе 10^{-3} моль/л и pH 6,0.

Как видно, в слабокислой среде протолитический обмен не определяет степень связывания металла почвой, и, следовательно, pH-метрические измерения могут иметь ограниченную применимость для оценки иммобилизующей способности почв по отношению к ионам тяжелых металлов.

Обобщение рассмотренных результатов дает основание считать, что при наличии надежных методов следового анализа хроматографические методы изучения сорбции в их сочетании с потенциометрическими измерениями рН и рМ почвенных суспензий могут быть рекомендованы в качестве базовых при изучении способности почв инактивировать тяжелые металлы.

Таблица 2
Протолитическая обменная емкость (ПОЕ) и интегральная сорбционная емкость (ИСЕ) почвы (тип 1)

Емкость, мг-экв/г	Глубина, см			
	0–12	25–35	80–90	150–160
ИСЕ	0,11	0,13	0,31	0,32
ПОЕ	–0,16	–0,14	–0,12	–0,07

1. Водяницкий Ю.Н., Рогова О.Б., Пинский Д.Л. // Почвоведение. 2000. № 11. С. 1391.
2. Ricordel S., Taha S., Cisse I., Dorange G. // Separation and Purification Technology. 2001. Vol. 24. P. 389.
3. Понизовский А.А., Студенкина Т.А., Мироненко Е.В. // Почвоведение. 1999. № 7. С. 850.
4. Дударчик В.М., Коврик С.И., Прохоров С.Г. и др. // Химия твердого топлива. 1999. № 5. С. 30.
5. Артюхин П.И. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1984. № 11. Вып. 4. С. 3.
6. Borukhov I., Andelman D., Borrega R. // J. Phys. Chem. 2000. Vol. 104. P. 11027.
7. Канунникова Н.А. Термодинамические потенциалы и показатели буферных свойств почв. М., 1989.
8. Сумская Н.Р., Холин Ю.В., Зайцев В.Н. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 905.
9. Мечковский С.А., Овсянко Л.М., Акинчиц Е.А. и др. // Химия и хим. технология. 1992. № 4. С. 32.
10. Leuenberger B., Schindler P.W. // Analyt. Chem. 1986. Vol. 58. № 7. P. 1471.
11. Амфлет Ч. Неорганические иониты. М., 1966.
12. Петров Е.Г. // Химия и технология воды. 1989. Т. 11. № 8. С. 761.
13. Мотузова Г.В. Соединения микроэлементов в почвах. М., 1999.
14. Инцеди Я. Использование комплексных соединений в аналитической химии. М., 1979.

Поступила в редакцию 14.02.2002.

Светлана Михайловна Пантелеева – старший преподаватель кафедры химии ГГУ им. Ф. Скорины.

Татьяна Михайловна Желудкович – студентка 5-го курса химического факультета.

Наталья Васильевна Карлукович – аспирант кафедры аналитической химии. Научный руководитель – С.А. Мечковский.

Анна Николаевна Трифонова – аспирант кафедры аналитической химии. Научный руководитель – С.А. Мечковский.

Станислав Антонович Мечковский – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии.

УДК 621.3.027.3

С.А. АЛЬФЕР, В.Ф. СКУМС

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ 2-й ГРУППЫ

The influence of temperature up to 560 K and pressure up to 5,5 GPa on electroresistance of polycrystalline cadmium telluride and cadmium selenide was researched.

The influence of temperature on beginning of phase transition and on size of the electroresistance jumping in the field of phase transition was determined. The rating of breadth of the forbidden zone for a phase of low pressure was conducted. With pressure increasing the diminution of an own breadth of a forbidden zone appears.

It was found out, that the most critical parameter for using of investigated substances as high-temperature pressure calibrants is the jumping of electroresistance.

It is recommended to utilize the investigated substances as pressure calibrants at temperatures up to 700 K.

Халькогенидные соединения 2-й группы обладают рядом ценных физико-химических и электрофизических свойств, связанных с особенностями их кристаллической и электронной зонной структуры, которые делают эти со-