

РАСЧЕТ КОНСТАНТ НЕСТОЙКОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ В ПОЧВЕННЫХ РАСТВОРАХ

Выявлены формы миграции свинца с неорганическими лигандами. Значения констант нестойкости комплексных ионов можно интерпретировать как наиболее информативный источник о микрокомпонентном составе почвы и использовать полученные данные для анализа накопления свинца.

Possible forms of complex ions, determined with the help of the calculation method have been considered in the work. Soil extracts in ammonium acetate-buffered salines of lead (II) ions along with inorganic ligands have been researched. The calculations have been made considering the literary value constants of stability.

Ключевые слова: ионы свинца (II), комплексы, константы нестойкости, доля закомплексованности, почва, почвенный раствор.

Физико-химическое состояние тяжелых металлов изменяется в почвенных растворах в результате протекания процессов: гидратации, комплексообразования, адсорбции, осаждения и соосаждения. Сочетание указанных процессов определяет миграционную подвижность металлов их перераспределение между основными компонентами в системе почва – растения. Доминирование тех или иных форм тяжелых металлов зависит от рН почвенной вытяжки, окислительно-восстановительных процессов ее, кислотно-основных показателей.

Определение форм существующих элементов является актуальным вопросом поскольку, качество почвенных растворов определяется не только общим содержанием токсикантов, но и соотношением сосуществующих форм. Формы тяжелых металлов определяются аналитическим способом (применяя различные физико-химические методы) и расчетный метод, который включает в себя химическое моделирование конкурирующих равновесий. В расчет часто не включаются параметры, влияющие на формы следовых элементов, отсутствующих для большинства из них качественных и количественных данных: редокспотенциала, разнообразие органических лигандов, не учитывается явление адсорбции на поверхности межфазной реакции осаждения, растворения и сорбции. Отсутствует информация о неравновесных условиях, существующих в почвенных растворах. Именно эти факторы увеличивают погрешность выполняемых расчетов в форме миграции элементов, и делает их достаточно приближенными. Тем не менее, расчеты существующих форм металлов позволяют интерпретировать как наиболее информативный источник о компонентном составе почвы и использовать их для прогноза условий накопления тяжелых металлов.

В процессе комплексообразования свинца в почвенном растворе решающую роль играют как органические, так и неорганические лиганды, однако, значительные вариации, приводимые в литературе значения констант устойчивости органических комплексов, затрудняет расчет содержания подобных

форм переноса металла и часто вынуждает исключать органические комплексы металлов из предполагаемых общих балансов форм. Известно, что в процессах комплексообразования свинца в фазе раствора, играют решающую роль неорганические лиганды [1].

Целью настоящей работы явилось изучение процессов комплексообразования ионов Pb(II) с неорганическими лигандами в почвенных растворах в условиях техногенной нагрузки. Методы исследований: теоретический расчет форм существования форм ионов свинца произведен на основе данных по содержанию неорганических компонентов в почвенных растворах и по константам нестойкости образующихся комплексных соединений [2].

Для расчетов сосуществования комплексных форм свинца в качестве модельных систем были взяты почвенные образцы, отобранные на территории Гомельского района.

Агрохимические показатели исследуемой почвы характеризовались следующими величинами: значение pH(H₂O) исследуемой почвы составило 5,68 единиц, содержание гумуса в среднем составило 2,1 %, содержание подвижного фосфора составило 27,8 мг/100 г, сумма обменных оснований составила 12,80 мг – экв/100 г. Полученные данные характеризуют принадлежность данного типа почвы к наиболее распространенным типам почвы Беларуси.

Содержание анионов определялось потенциометрическим методом, тяжелых металлов – атомно-адсорбционным методом. Значения констант нестойкости комплексных ионов свинца использованы из справочных данных (таблица 1) [3; 4].

Таблица 1

Константы нестойкости комплексных ионов Pb²⁺

[MeCl] ⁺	2,40×10 ⁻²	[Me(SO ₄) ₂] ²⁻	3,39×10 ⁻⁴
[MeCl ₂] ⁰	3,63×10 ⁻³	[MeOH] ⁺	3,02×10 ⁻⁸
[MeCl ₃] ⁻	9,12×10 ⁻³	[Me(OH) ₂] ⁰	2,88×10 ⁻¹¹
[MeCl ₄] ²⁻	1,40×10 ⁻⁴	[Me(OH) ₃] ⁻	8,91×10 ⁻¹³
[MeSO ₄] ⁰	2,40×10 ⁻³	[MeNO ₃] ⁺	6,61×10 ⁻²

Расчеты проводились по следующим формулам:

Концентрация комплекса [PbCl₄]²⁻:

$$[PbCl_4]^{2-} = \frac{[Pb^{2+}] \times [Cl]^{-4}}{K}$$

Доля образования комплекса:

$$\alpha = \frac{С_{компл}}{С_{своб}} \times 100\%$$

Все расчеты форм миграции свинца выполнены нами при совместном решении уравнений материального баланса и закона действующих масс [5].

Во всех случаях анализировались все реакции взаимодействия ионов свинца (II) с хлорид- и нитрат-анионами, для которых достоверно известны константы нестойкости комплексов.

Таблица 2

Результаты количественного исследования содержания комплексов свинца (II)

pH	Cl ⁻ , моль/л	Pb ²⁺ , мкмоль/мл	Скомпл, моль/л	α, %
5,46	0,90	9,70×10 ⁻⁴	8,71×10 ⁻⁶	0,90

5,40	0,90	$1,93 \times 10^{-3}$	$1,74 \times 10^{-5}$	0,90
5,30	0,90	$8,70 \times 10^{-3}$	$7,83 \times 10^{-5}$	0,90
5,16	0,90	$1,90 \times 10^{-2}$	$1,74 \times 10^{-4}$	0,90
4,85	1,32	$5,43 \times 10^{-2}$	$7,17 \times 10^{-4}$	1,32
4,61	1,32	$8,12 \times 10^{-2}$	$1,07 \times 10^{-3}$	1,32
4,42	1,32	$1,15 \times 10^{-1}$	$1,52 \times 10^{-3}$	1,32
3,97	1,40	$1,66 \times 10^{-1}$	$2,32 \times 10^{-3}$	1,40
3,45	1,40	$2,42 \times 10^{-1}$	$3,38 \times 10^{-3}$	1,40
3,21	1,40	$3,71 \times 10^{-1}$	$5,20 \times 10^{-3}$	1,40
3,15	1,40	$4,53 \times 10^{-1}$	$6,34 \times 10^{-3}$	1,40
3,04	1,40	$9,03 \times 10^{-1}$	$1,27 \times 10^{-2}$	1,40

Концентрация ионов Pb^{2+} увеличивается с увеличением кислотности почвы. Содержание хлорид-ионов в интервалах значений pH 3,04 – 3,97; 4,42 – 4,85; 5,16 – 5,46 составило 1,4; 1,32; 0,9 моль/л соответственно. Следовательно, чем выше значение pH почвенного раствора, тем ниже значение содержания хлорид-ионов в комплексе. Среднее значение содержания анионов составило 1,21 моль/л. При значении pH 3,04 содержание комплекса составило 0,013 моль/л, при pH 5,46 – $8,70 \times 10^{-6}$.

Таким образом, чем выше значение pH, тем ниже значение концентрации комплекса в почве. С увеличением значений pH значение доли закомплексованности уменьшается. Чем выше значение pH, тем ниже доля закомплексованности. Выявленная закономерность уменьшения доли закомплексованности доли катионов, по-видимому, связана с образованием в данном случае сложного гидроксокатиона свинца $(PbOH)^+$.

Нами были исследованы комплексные ионы $Pb(II)$ с нитрат-анионами, состав предполагаемого комплекса $[PbNO_3]^+$. Концентрация нитрат-ионов изменялась в пределах $5,65 \times 10^{-4}$ – $8,71 \times 10^{-4}$ моль/л, содержание ионов свинца колебалось $1,0 \times 10^{-6}$ – $5,4 \times 10^{-6}$ моль/л. Результаты расчетов представлены в таблице 3.

Таблица 3

Расчеты концентрации комплексов Pb^{2+} с нитрат-анионами

pH	NO_3^- моль/л	Pb^{2+} , мкмоль/мл	Скомпл моль/л	α , %
5,46	$8,7 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-6}$	$8,71 \times 10^{-9}$	0,87
5,40	$8,7 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-6}$	$1,74 \times 10^{-8}$	0,87
5,30	$8,7 \times 10^{-4}$	$9,0 \times 10^{-6}$	$7,84 \times 10^{-8}$	0,87
5,16	$8,7 \times 10^{-4}$	$1,90 \times 10^{-5}$	$1,66 \times 10^{-7}$	0,87
4,85	$5,7 \times 10^{-4}$	$5,40 \times 10^{-5}$	$3,05 \times 10^{-7}$	0,57
4,61	$5,7 \times 10^{-4}$	$8,10 \times 10^{-5}$	$4,58 \times 10^{-7}$	0,57
4,42	$5,7 \times 10^{-4}$	$1,15 \times 10^{-4}$	$6,50 \times 10^{-7}$	0,57
3,97	$1,9 \times 10^{-4}$	$1,66 \times 10^{-4}$	$3,22 \times 10^{-7}$	0,19
3,45	$1,9 \times 10^{-4}$	$2,42 \times 10^{-4}$	$4,71 \times 10^{-7}$	0,19
3,21	$1,9 \times 10^{-4}$	$3,71 \times 10^{-4}$	$7,21 \times 10^{-7}$	0,19
3,15	$1,9 \times 10^{-4}$	$4,53 \times 10^{-4}$	$8,79 \times 10^{-7}$	0,19
3,04	$1,9 \times 10^{-4}$	$9,03 \times 10^{-4}$	$1,75 \times 10^{-6}$	0,19

Содержание нитрат-ионов в интервалах pH 3,04–3,97; 4,42–4,85; 5,16–5,46 составило $1,94 \times 10^{-4}$; $5,65 \times 10^{-4}$; $8,71 \times 10^{-4}$ моль/л соответственно. Данные

свидетельствуют о том, что чем выше рН почвенного раствора, тем ниже значение содержания нитрат-ионов в комплексе. Среднее значение концентрации анионов составило $5,43 \times 10^{-4}$ моль/л. Концентрации комплексов в почвенном растворе составили $1,75 \times 10^{-4}$; $8,71 \times 10^{-9}$ при рН 3,04; 5,46 соответственно.

С увеличением значений рН, значение доли закомплексованности ионов увеличивается. Чем выше значение рН, тем ниже доля закомплексованности. При различных рН доля комплексного соединения $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ различна и находится в таких пределах: рН 3,04–3,97; 4,42–4,85; 5,16–5,46 доля комплексного соединения составила 1,4; 1,32; 0,9 % соответственно.

Доля комплексного соединения $[\text{PbNO}_3]^+$ различна и находится в таких пределах: при рН 3,04–3,97; 4,42–4,85; 5,16–5,46 доля комплексного соединения составила 0,19; 0,57; 0,87 % соответственно.

Доминирующими неорганическими комплексными формами являются комплексы $[\text{PbCl}_4]^{2-}$, среднее значение доли образования комплекса в пределах рН 3,04–5,46 составило 1,21 %.

Расчеты позволяют прогнозировать динамику изменения концентрации подвижных форм элементов при вариации различных почвенных факторах. Выявление форм миграции свинца с неорганическими лигандами можно интерпретировать как наиболее информативный источник о микрокомпонентном составе почвы и использовать полученные данные для анализа накопления свинца.

Литература

1. Линник П. Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П. Н. Линник, Б. И. Набиванец. – Л. : Наука, – 1986. – 168 с.
2. Дроздова Н. И. Неорганические формы нахождения свинца в природных поверхностных водах / Н. И. Дроздова // Известия ГГУ им. Ф. Скорины. – 2002. – № 4 (13). – С. 17–25.
3. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – М. : Химия, 1989. – 448 с.
4. Яцимирский К. В. Константы нестойкости комплексных соединений / К. В. Яцимирский, В. П. Васильев. – М. : Изд-во АНССР, 1959.
5. Изучение физико-химических форм свинца в природных рассолах Припятской впадины / В. Г. Свириденко, Ю. А. Пролесковский, Н. И. Дроздова, Цзян Сяо Хун, А. В. Хаданович // Химия и технология воды. – 1999. – Т. 21, № 5. – С. 494–497.

УДК 546.562:631.416:631.445.2

Хаданович А. В., Кривой А. С.

УО “Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины”

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА рК-СПЕКТРОСКОПИИ К ВОПРОСУ ОБ ИЗУЧЕНИИ СОРБЦИИ ИОНОВ МЕДИ (II) ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВОЙ

Розглядаються питання специфічної сорбції іонів Cu^{2+} дерново-підзолистим ґрунтом в умовах модельного експерименту із застосуванням методу рК-