

Я. В. Крицанкова

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА рК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИОРИТЕТНЫХ СОРБИРОВАННЫХ ФОРМ МЕДИ (II)

В статье рассмотрены вопросы, связанные с проблемой загрязнения почв тяжелыми металлами. Описана зависимость рН почвенного раствора от концентраций ионов Cu^{2+} , внесенных в почву в дозах 1 ПДК и 3 ПДК. Рассчитаны значения протолитической емкости сорбента. Сделаны попытки установления приоритетных форм нахождения ионов меди (II) в растворе. Показано, что преобладающими формами существования комплексных соединений меди (II) в почвенном растворе являются моногидроксикомплексы.

Учение о сорбционных свойствах почв и их поглотительной способности занимает приоритетное место в химии почв. В связи с усилением техногенного влияния на биосферу происходит загрязнение тяжелыми металлами атмосферы, почвы, воды в культурных ландшафтах. Загрязнение почв тяжелыми металлами приводит к значительному снижению продуктивности растений, в первую очередь сельскохозяйственных. Тяжелые металлы способны реагировать с другими химическими соединениями, образуя устойчивые конечные продукты, накапливаясь в биологических объектах и через пищевую цепь попадать в организм человека [1, с. 26]. Изучение вопросов, связанных с поступлением, миграцией и трансформацией соединений тяжелых металлов в системе «твердая фаза почвы – почвенный раствор» является актуальным.

Цель работы – определение приоритетных сорбированных форм меди (II) в системе «твердая фаза почвы – почвенный раствор».

Объект исследования – дерново-подзолистая супесчаная почва, отобранная на глубине (0–20 см) в районе д. Грабовка Гомельского района.

Методы исследования – потенциометрия, фотометрия, титриметрия, рК – спектроскопия [2].

Схема сорбционного эксперимента. В почву массой 2 г вносили сульфат меди (II) в концентрациях, соответствующих 1 ПДК и 3 ПДК на фоне индифферентного электролита (0,1 н раствора нитрата натрия).

Проведено определение основных агрохимических показателей почвы. Изучаемая почва характеризовалась значением рН – 6,32, невысоким содержанием гумуса – 2,90 %, содержание хлорид-ионов составило 25,3 мг / кг, подвижного фосфора – 274,2 мг / кг, нитрат-ионов 133,3 мг / кг, сульфат-ионов 11,8 мг / кг, сумма обменных оснований Ca^{2+} и Mg^{2+} 128 мг-экв / кг. Фоновое содержание ионов Cu (II) в почве – 3,4 мг / кг.

С использованием метода потенциометрического титрования почвы 0,01 н раствором NaOH рассчитывали функцию распределения концентраций ионогенных групп титруемого объекта (рК-спектр) по величине рК ($-\lg K$) кислотной диссоциации с использованием уравнения Гендерсона-Хассельбаха. Произведен расчет значения протолитической емкости почвы. Построены гистограммы, отражающие зависимость протолитической емкости от значения рК функциональных групп сорбента. Высота рК-спектров характеризует степень связывания ионов Cu^{2+} почвой. Результаты исследований представлены на рисунках 1, 2.

При внесении в почву солей меди в дозе, соответствующей 1 ПДК, значение максимума поглощения иона почвенным поглощающим комплексом достигло в области рК 4,0; 7,4 и 8,6. Значения емкости поглощения составили 0,115; 0,095 и 0,111 мг-экв / г соответственно.

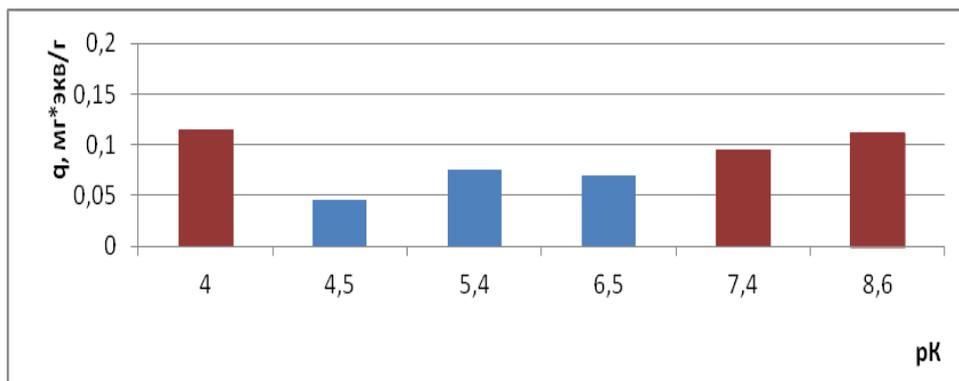


Рисунок 1 – Зависимость значений рК-спектров от значений протолитической емкости сорбента (концентрация ионов Cu^{2+} , соответствующая 1 ПДК)

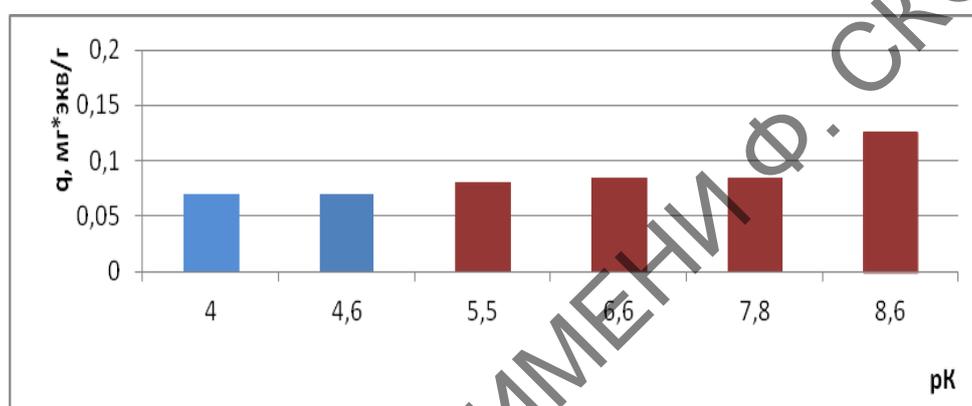


Рисунок 2 – Зависимость значений рК-спектров от значений протолитической емкости сорбента (концентрация ионов Cu^{2+} , соответствующая 1 ПДК)

Увеличение дозы вносимых катионов меди в 3 раза способствовало увеличению значения максимумов поглощения ионов, которые были зафиксированы в областях: 5,5; 6,6; 7,8 и 8,6 рК. Емкость поглощения ионов меди (II) элементами почвенного поглощающего комплекса составила 0,080; 0,080; 0,085 и 0,125 мг-экв / г соответственно.

Приращение протолитической емкости сорбента рассчитывали, как ($\Delta q = q_{\text{опыт.}} - q_{\text{хол.}}$). Результаты представлены на рисунке 3.

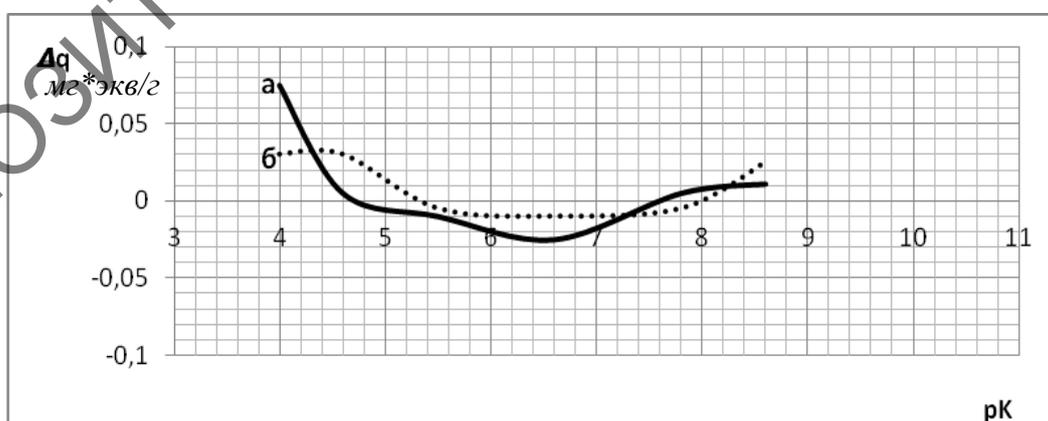


Рисунок 3 – Зависимость приращения протолитической емкости (Δq) почвы от рК в результате сорбции ионов меди содержащие: а – 1 ПДК; б – 3 ПДК

При внесении в почву солей меди (II) в дозах 1 ПДК и 3 ПДК в области рК 4,0 и 8,6 зафиксированы максимальные значения приращения протолитической емкости, что свидетельствовало об участии в процессах сорбции ионов функциональных групп: SiOOH, R₂POOH (по первой и второй ступенях), RNH + H₂O, R₂N + H₂O, = COH [3, с. 85].

Ключевые реакции, управляющие поведением ионов меди (II) в большинстве почв, – хелато- и комплексообразование. Преобладающей обычно в поверхностных средах подвижной формой меди является катион с валентностью +2, однако в почвах могут присутствовать и другие ионные формы [4, с. 237]. Сделаны попытки установления приоритетных форм нахождения ионов меди (таблица 1).

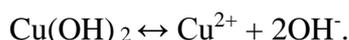
Таблица 1 – Значения концентраций гидроксокомплексов меди (II), связанных с элементами ППК

Доза внесения Cu ²⁺ в почву	Емкость поглощения сорбента q, мг*экв / г	Моль / дм ³			
		[CuOH] ⁺	[Cu(OH) ₂] ⁰	[Cu(OH) ₃] ⁻	[Cu(OH) ₄] ²⁻
ПДК 1	5,75×10 ⁻⁵	5,75×10 ⁻⁸	9,13×10 ⁻¹²	1,51×10 ⁻²⁰	2,05×10 ⁻³⁰
	4,75×10 ⁻⁵	1,19×10 ⁻⁶	4,76×10 ⁻⁵	1,98×10 ⁻¹⁰	6,75×10 ⁻¹⁷
	5,55×10 ⁻⁵	2,21×10 ⁻⁵	1,40×10 ⁻⁶	9,22×10 ⁻⁷	4,98×10 ⁻¹²
ПДК 3	4,00×10 ⁻⁵	1,26×10 ⁻⁶	6,35×10 ⁻⁹	3,33×10 ⁻¹⁶	1,43×10 ⁻²⁴
	4,25×10 ⁻⁵	1,69×10 ⁻⁵	1,07×10 ⁻⁶	7,06×10 ⁻¹³	3,81×10 ⁻²⁰
	4,25×10 ⁻⁵	2,68×10 ⁻⁵	2,69×10 ⁻⁷	2,81×10 ⁻⁹	2,41×10 ⁻¹⁵
	6,25×10 ⁻⁵	2,49×10 ⁻⁷	1,57×10 ⁻⁸	1,04×10 ⁻⁶	5,61×10 ⁻¹²

При внесении в почву ионов меди (II) в дозах 1 и 3 ПДК преобладающими формами, связанными с элементами почвенного поглощающего комплекса, являются моногидрокомплексы: границы варьирования от 2,21×10⁻⁵ до 5,75×10⁻⁸ и от 1,69×10⁻⁵ до 2,49×10⁻⁷ моль / дм³ соответственно.

Ионные равновесия, связанные с осаждением и образованием осадков, являются обратимыми, подчиняются закону действия масс и характеризуются произведением растворимости. Произведение растворимости – постоянная величина, равная произведению активностей ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита. Зная величину произведения растворимости K_S^o и ионные произведения в растворе [Cu²⁺]^o·[OH⁻]^o можно определить, произойдет ли выпадение осадка, и, следовательно, сделать вывод о возможности образования осадка Cu(OH)₂.

При образовании осадка Cu(OH)₂ имеет место равновесие, которое описывается следующим ионным уравнением:



При этом произведение растворимости записывается следующим образом:

$$\text{PP}_{\text{Cu(OH)}_2} = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 8,30 \times 10^{-20}$$

где [Cu²⁺] и [OH⁻] – равновесные концентрации ионов, моль / л.

$$K_{S^o \text{Cu(OH)}_2} = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = [5,75 \times 10^{-5}] \cdot [5,75 \times 10^{-5}]^2 = 1,90 \times 10^{-13}.$$

1 Если PP = K_S^o, то осадок находится в равновесии с раствором (насыщенный раствор);

- 2 Если $PP > K_{S^{\circ}}$, то осадок выпадает (перенасыщенный раствор);
- 3 Если $PP < K_{S^{\circ}}$, то осадок растворяется (ненасыщенный раствор).

Расчеты показали, что в виде $Cu(OH)_2$ выпадает осадок для указанных значений поглощенного иона [5, с. 46].

В ходе проведенного эксперимента по изучению сорбции ионов меди (II) почвенным поглощающим комплексом дерново-подзолистой супесчаной почвы установлены максимумы рК функциональных групп. При рК 4,0; 7,4; 8,6 – внесение Cu^{2+} в дозе 1 ПДК и рК 5,5; 6,6; 7,8 и 8,6 – при внесении Cu^{2+} в дозе 3 ПДК максимальные значения емкости сорбента составили 0,115; 0,095 и 0,111 мг-экв / г (1 ПДК); 0,080; 0,080; 0,085 и 0,125 мг-экв / г (3 ПДК).

Преобладающими формами существования комплексных соединений меди (II) в почвенном растворе являются моногидроксикомплексы. В области рК 4,0; 7,4; 8,6 (1 ПДК) и рК 4,6; 7,8; 8,6 медь может быть связана в виде нерастворимого гидроксида.

Литература

- 1 Дабахов, М. В. Экоотоксикология и проблемы нормирования / М. В. Дабахов, Е. В. Дабахова, В. И. Титова; Нижегородская гос. с.-х. академия – Н. Новгород : изд-во ВВАГС, 2005. – 165 с.
- 2 Большой практикум: практ. пособие по спецкурсу для студентов биологического факультета / авт.-сост. Воробьева Е. В., Макаренко Т. В.; Мин. образов. РБ, УО «ГГУ им. Ф.Скорины». – Гомель, 2005. – 87 с.
- 3 Пинский, Д. Л. Ионообменные процессы в почвах / Д. Л. Пинский. – Пушино, 1997. – 166 с.
- 4 Кабата-Пендиас, А. Микроэлементы в почвах и растениях / А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас – Москва : Мир, 1989. – 437 с.
- 5 Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – Москва : Химия, 1984. – 447 с.

УДК 632.4

Д. А. Миськов

САНИТАРНОЕ СОСТОЯНИЕ НАСАЖДЕНИЯ НА ТЕРРИТОРИИ МЖК «СОЛНЕЧНЫЙ»

Статья посвящена определению санитарного состояния древесно-кустарниковой растительности на территории МЖК «Солнечный». Выявлено, что на территории МЖК «Солнечный» произрастает 930 растений 32 видов (23 – древесные породы, 9 – кустарники). Тип леса определен как сосняк мшистый. Определено, что насаждение является ослабленным. Средневзвешенный балл санитарного состояния составляет 1,58.

Молодежный жилищный комплекс (МЖК) «Солнечный» находится на территории бывшего поселка Солнечный, вошедшего в 1968 г. в городскую черту города Гомеля, основан в 1989 году. На территории МЖК сохранился участок пригородного леса площадью 2,5 гектара. При проведении исследования использовались термины и их определения общепринятые в лесном хозяйстве Беларуси [1, 2].

На основании полученных материалов насаждение определено как сосняк мшистый, II бонитета. Состав насаждения 6С2Кл1Д1Б. Результат обследования показал, что на территории исследуемого участка имеется 32 вида растения, из которых 23 являются