

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-

спектроскопії. Розраховані коефіцієнти селективності досліджуваного токсиканту. Отримані рК-спектри бренстедовської кислотності, які в подальшому були використані для виявлення значень приросту протолітичної ємності досліджуваного ґрунту.

Рассматриваются вопросы специфической сорбции ионов Cu^{2+} дерново-подзолистой почвой в условиях модельного эксперимента с применением метода рК-спектроскопии. Рассчитаны коэффициенты селективности исследуемого токсиканта. Получены рК-спектры бренстедовской кислотности, которые в дальнейшем были использованы для определения значений приращения протолитической емкости исследуемой почвы.

The questions specific sorption of Cu^{2+} ions sod-podzolic soil in model experiments using the method of рК-spectroscopy. Calculated selectivity ratios studied toxicant. рК-spectra were obtained, which were later used to determine the values of capacitance increment protolytic researched soil.

Дерново-подзолистая почва, сорбция, рК-спектроскопия, ионы меди (II), коэффициент селективности, константа равновесия, приращения протолитической емкости.

Дерново-подзолистые почвы – основная составляющая фонда пахотных земель Беларуси. На них приходится около 34 % сельскохозяйственных и 47 % пахотных земель.

Эти почвы содержат мало гумуса, их верхние горизонты обеднены соединениями CaO , MgO , Fe_2O_3 , и Al_2O_3 , обогащены кремнеземом. Почва мало насыщена основаниями, особенно ее верхние горизонты, где поглощенные катионы H^+ и Al^{3+} часто преобладают над Ca^{2+} и Mg^{2+} . Гумусовый горизонт маломощный; содержание гумуса в среднем составляет 1,5–2,5 %; в составе гумуса преобладают фракции гуминовых и фульвокислот, связанные с полуторными оксидами железа и алюминия. Внутритиповые различия морфологических, химических и физических свойств дерново-подзолистых почв Беларуси в значительной мере обусловлены характером их почвообразующих пород [1].

Для проведения сорбционного эксперимента по изучению поглощения ионов меди (II) дерново-подзолистой почвой был произведен отбор проб почвы. Отбор проб проводился в соответствии с методиками для данного объекта исследования. Основные агрохимические показатели почвы определялись в соответствии с установленными методиками: определение содержания гумуса – по методу Тюрина, определение обменных форм калия в почве – по методу Я. В. Пейве, значение рН почвы – потенциометрическим методом, определение емкости катионного обмена – по методу Аскинази.

В ходе эксперимента имитировалось загрязнение почвы ионами меди (II) в интервале микроконцентраций от 1 до 200 мкг/мл. Почву массой 2 г, предварительно растертую и пропущенную через 1-миллиметровое сито, загрязняли навесками CuCl_2 различной массы, затем приливали 20 мл раствора нитрата натрия и оставляли для взаимодействия твердой фазы с раствором в течение 24 часов. Затем раствор отфильтровывали и приступали к определению содержания катионов металла вольтамперометрическим методом на полярографе УП-1 с применением ртутно-капельного электрода. Потенциал восстановления –

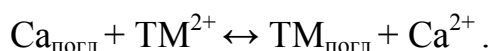
0,35 В на хлоридно-аммиачном фоне. Опыты проводились в трехкратной повторности.

Для изучения протолитических свойств исследуемых почв применяли метод брэнстедовской рК-спектроскопии. Эксперименты проводили путем непрерывного потенциометрического титрования 0,01н раствором щелочи (с одновременным контролированием значения рН), позволившие получить зависимость концентрации функциональных групп от характеризующих их величин рК. Поглощения ионов Cu^{2+} исследуемой почвой изучалось в четырех концентрациях: 10^{-3} , $3 \cdot 10^{-3}$, 10^{-2} , $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Опыты проводили в трехкратной повторности.

Результаты сорбционного эксперимента по изучению специфической сорбции катиона меди (II) дерново-подзолистой почвой представлены в таблице.

Установлено, что при увеличении исходных концентраций меди (II) в 200 раз, процент сорбции дерново-подзолистой почвой изменялся от 82,3 % до 4,1 % соответственно.

Поглощение тяжелых металлов почвой при низких концентрациях обусловлено в основном силами специфической сорбции. Количественно сила специфической сорбции характеризуется значением параметров уравнения Фрейндлиха и значением константы ионного обмена (коэффициентом селективности (Ксел)), рассчитанные для обменной реакции тяжелого металла с поглощенным кальцием:



Коэффициент селективности – это отношение, которое указывает на избирательное поглощение почвой катионов одного рода в ущерб катионов другого рода при равной их активности в растворе [2].

Константу равновесия реакции рассчитывали из предположения, что концентрации кальция в растворе остается постоянной независимо от концентрации ТМ, поскольку фоновый электролит введен в избытке по сравнению с невысокими концентрациями ТМ:

$$K_{\text{ТМ/Са}} = \frac{[\text{ТМ}_{\text{погл}}][\text{Са}^{2+}]}{[\text{ВКО}-\text{ТМ}_{\text{погл}}][\text{ТМ}^{2+}]} .$$

Таблица

Параметры специфической сорбции ионов меди (II) дерново-подзолистой почвой (n = 3, p = 0,95, Δ = 5–7%)

Сисх., мкг/мл	С погл., мкг/мл	Сравн., мкг/мл	% поглощения	С равн., моль/л	Ксел Cu/Ca
1	0,8	0,2	82,3%	$2,8 \cdot 10^{-6}$	43,9
2	1,6	0,4	79,5%	$6,5 \cdot 10^{-6}$	37,1
5	3,8	1,2	76,5%	$1,9 \cdot 10^{-5}$	32,2
10	6,3	3,7	63,4%	$5,8 \cdot 10^{-5}$	17,8
20	6,5	13,5	32,3%	$2,1 \cdot 10^{-4}$	4,9
50	8,2	41,8	16,4%	$6,6 \cdot 10^{-4}$	2,1
100	12,5	87,5	12,5%	$1,4 \cdot 10^{-3}$	1,6
200	8,2	191,8	4,1%	$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,5

Данные по непрерывному потенциометрическому титрованию легли в основу для построения рК-спектров брэнстедовской кислотности, которые в дальнейшем были использованы для определения приращения протолитической емкости (Δq , моль/г) (рисунок).

Значения Δq рассчитывались как разность протолитических емкостей q (при заданных значениях рК) для пробы почвы и значением данной величины для холостой пробы. Были построены гистограммы, отражающие зависимость приращения Δq от значения рК в диапазонах от 3 до 4, от 4 до 5, и т. д.

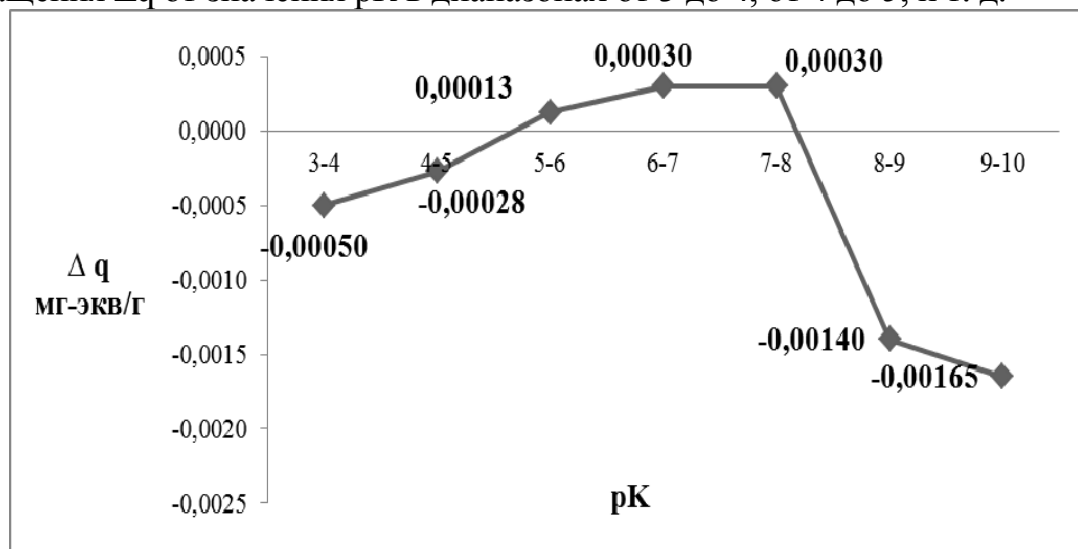


Рис. Зависимость приращения протолитической емкости исследуемой почвы от показателя рК при концентрации загрязнителя CuCl_2 равной 10^{-3} моль/л

В области рК 5–8 возрастание положительных величин Δq следует рассматривать, как следствие увеличения доли незакомплексованных ионов Cu^{2+} , которые вытесняют протон слабокислотных функциональных групп твердой фазы (карбоксильные группы). Возрастание же отрицательных величин Δq в области рК 6–8 объясняется соответствующим увеличением степени закомплексованности ионов меди с функциональными группами почвенного поглощающего комплекса ($\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$). Характерно нелинейное возрастание как положительных, так и отрицательных приращений протолитической емкости с увеличением концентрации меди в системе почва-раствор.

Параметры специфической сорбции исследуемого катиона в области концентраций от 1 до 10 мкг/мл (значение $K_{\text{сел}}$ от 43,9 до 17,8 единиц) свидетельствуют о приоритетном поглощении ионов меди (II) по сравнению с ионами кальция дерново-подзолистой почвы.

Литература

- 1 Романова Т. А. Почвы Беларуси и их классификация в системе ФАО-WRB / Т. А. Романова. – Минск, 2004. – 428 с.
- 2 Пинский Д. Л. Коэффициенты селективности и величины максимальной адсорбции Cd^{2+} и Pb^{2+} почвами / Д. Л. Пинский // Почвоведение. – 1995. – № 4. – С. 420–428.