



Влияние Co(II), Cu(II), Pb(II) на протолитические свойства донных отложений

Трифорова А.Н., Санкевич Н.А., Радкевич Т.А., Мечковский С.А.

Белорусский государственный университет, Минск

Аннотация

Исследованы концентрационные эффекты Cu(II), Co(II), Pb(II) при формировании протонных барьеров в суспензиях донных отложений пресноводных озер. Установлены зависимости емкостных характеристик обмена $Me^+ - H^+$ от pH водной фазы. Оценены буферные свойства донных осадков на фоне исследуемых ионов металлов

Введение

Важнейшим фактором, определяющим межфазный перенос ионов металлов в системах, включающих полифункциональные высокомолекулярные соединения и твердые кислоты с развитой поверхностью межфазного контакта, является учет протолитических свойств сорбционно-активного вещества. Результаты исследований последних лет [1-4] иллюстрируют высокую чувствительность ионообменных процессов в природных и искусственных гетерогенных системах к pH жидкой фазы. Ионообменная адсорбция в таких системах, как правило, сопровождается значительным изменением pH равновесных растворов, непостоянством величин максимальных адсорбций и сложными формами изотерм ионообменного равновесия, не следующих классическим уравнениям бинарного обмена на однородных поверхностях [1,4,5]. В этом плане не являются исключением и донные отложения, характеризующиеся разнообразием функциональных групп и проявляющих катионообменные и анионообменные свойства.

В данной работе изучена зависимость емкостных характеристик обмена ионов Na^+ , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} на протон от pH водной фазы на примере донных осадков оз. Болойсо - водоема Национального Парка "Браславские озера" (Республика Беларусь). Определены уровни нелинейности связи между степенью превращения ионообменника в металл-форму и pH внешнего раствора.

Эксперимент

Пробы донных отложений отбирались из верхнего слоя глубиной 0-2 см. При средней скорости осадконакопления, характерной для осадков эвтрофных озер [6,7], отбираемый слой соответствует периоду максимальной антропогенной нагрузки (20 - 40 лет).

Предварительные эксперименты показали, что ионообменные свойства донных отложений в пределах одного озера варьируются незначительно - значения обменной

емкости образцов различаются не более чем на 10%. Поэтому было решено исследовать смешанный образец, характеристики которого являются усредненными для всего водоема.

Исследование емкостных и интенсивных характеристик обменной сорбции проводилось методом потенциометрического титрования. По кривым титрования определяли количество функциональных групп на единицу массы сорбента, константы их протолитической кислотности и полную обменную емкость.

Измерения проводили с помощью иономера И-130, используя стеклянный индикаторный электрод и хлорсеребряный электрод сравнения. Перед титрованием суспензии термостатировались при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Экспериментальные точки на кривых титрования получали по результатам трехкратных измерений с последующей статистической обработкой [8]. Был применен метод отдельных навесок [9,10]. Предварительно сорбент промывался дистиллированной водой и высушивался до воздушно-сухого состояния. Навески сорбента (0,5 г в расчете на абсолютно сухой образец) заливались заданным объемом (20-50 см³) 0,1М водного раствора NaCl и титровались стандартным раствором (0,1М) HCl и NaOH. В этих условиях обеспечивалось постоянство ионной силы жидкой фазы, если межфазное распределение катионов соответствует механизму эквивалентного обмена. Для изучения природы противоина в качестве фоновых электролитов использовались растворы CoCl₂, CuCl₂ и Pb(NO₃)₂ концентрации 0,05; 0,01 и 0,005 моль/л. В процессе титрования фиксировалась величина pH суспензии при условии постоянства показания прибора в течение 10 минут. Как показали результаты экспериментов, данный отрезок времени достаточен для установления равновесия, если сорбент предварительно измельчен до размера частиц < 100 мкм. Контрольные опыты с продолжительностью контакта 24 и 72 часа показали, что принятая нами методика дает приемлемые результаты.

Полученные кривые титрования переводились в рК-спектры бренстедовской кислотности согласно [11,12], из которых находились величины dQ, характеризующие количественные изменения емкости обмена протона на ион металла при варьировании pH суспензии в пределах 2 – 12.

Функциональная связь между степенью превращения донных отложений в металл-форму и протонной активностью суспензии (функции Грегора) устанавливалась по данным потенциометрического титрования [1,13].

Результаты и обсуждение

Величины приращения протолитической емкости суспензий, установленные по разности потребления щелочи в диапазонах рК 2,5 – 11,5 при замене электролитного фона, содержащего исследуемый ион металла (0,05; 0,01 и 0,005 моль/л), на раствор хлорида натрия, приведены на рис.1.

В связи со сложностью состава донных отложений и неопределенностью функций ионов металлов в гелевой фазе не представляется возможным выделение на качественном уровне конкретных ионогенных групп с фиксированной способностью участия в протонодонорных или протоноакцепторных процессах. Очевидна целесообразность оценки интегральной способности системы гель – жидкая фаза высвобождать или связывать протоны при фиксированных значениях рК_а [1] как характеристики силы функциональных групп, способных к диссоциации. В условиях проведенных нами экспериментов и вычислений в соответствии с приемами рК-спектроскопии [11,12] положительным значениям dQ соответствует возрастание степени замещения протона на ион металла при изменении природы последнего [14]. В нашем случае это отражает степень преобладания способности двухзарядного иона металла замещать протон в сравнении с ионом натрия. Отрицательные значения dQ характеризуют интенсивность эффектов блокирования функциональных групп. На разных уровнях рК протонодонорных групп их вклад в суммарное значение dQ, безусловно, может варьироваться в широких пределах. При этом возможно проявление двух наиболее значимых механизмов:

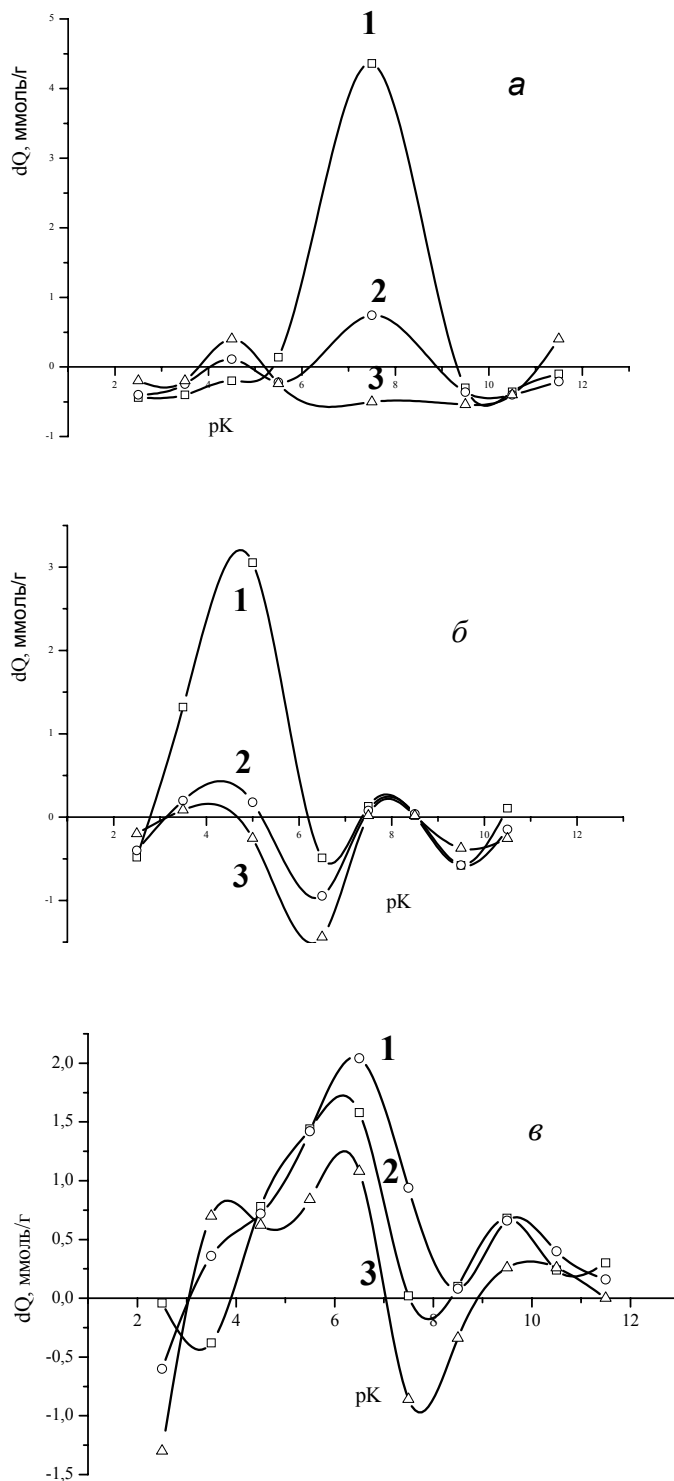


Рис. 1. Приращение протолитической емкости dQ донных отложений в присутствии ионов: а – Co^{2+} ; б – Cu^{2+} ; в – Pb^{2+} ; 1 - 0.005M; 2 – 0.01M; 3 – 0.05M

1) формирование на поверхности твердых (гелевых) частиц структур, препятствующих проникновению ионов металла внутрь частиц по стерическим условиям [15];

2) образование протонных барьеров в граничных слоях между заполненными раствором полостями фазы сорбента и гидратированными, несущими электрический заряд полимерными цепями, а также участками поверхности, армирующими гель твердых минеральных частиц [16-18].

Абсолютные значения dQ как в области положительных, так и отрицательных величин существенно варьируются в зависимости от природы двухзарядного иона металла (рис.1). В положительной области величины dQ исследуемых ионов располагается в ряд $Co^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+}$, что может быть соотнесено с уровнем жесткости этих ионов как кислот Льюиса [19]. Соответственно возрастанию жесткости катиона, то есть в ряду $Co^{2+} < Cu^{2+} < Pb^{2+}$, усиливается способность катионов к образованию гидроксокомплексов [20]. Последнее можно рассматривать в качестве фактора, снижающего способность катионов замещать протон, как в органической, так и в минеральной составляющих сложных природных сорбентов [13].

В области отрицательных величин dQ ряд противоположный: $dQ(Pb^{2+}) \approx dQ(Cu^{2+}) > dQ(Co^{2+})$. Это отражает соответствующее преобладание эффектов взаимодействия катион-растворитель над взаимодействием катион-ионогенная группа полифункционального сорбента. В простейшем толковании – чем больше жесткость катиона и, следовательно, выше его способность замещать протон в молекулах воды с образованием гидроксокомплексов, тем меньше энергия взаимодействия с электронодонорными группами сорбента, функциональные группы которого преимущественно включают донорные атомы кислорода и азота [13]. Последнее правомерно рассматривать в аспекте варьирования энергетических уровней протонных барьеров [17], формирующихся под воздействием вводимых в систему ионов тяжелых металлов. По физическому смыслу величины dQ характеризуют степень снижения способности функциональных полимеров и поверхности твердых коллоидных частиц донных отложений к участию в процессе обмена протона на ионы Co^{2+} , Cu^{2+} или Pb^{2+} . Подобные эффекты несвойственны растворам низкомолекулярных электролитов, однако в большой мере проявляются в гетерофазных системах с высокой концентрацией протонодонорных и протонофильных функциональных групп [17].

Положение экстремумов функций $dQ = f(pK_a)$ относительно оси pK не коррелирует с уровнями жесткости двухзарядных катионов (рис.1). Для отрицательных величин dQ характерно практическое совпадение этих точек во всем диапазоне изученных концентраций ионов меди и свинца при наглядно выраженной размытости кривой $dQ = f(pK_a)$ для ионов кобальта. В данном случае можно судить о проявлении сходства или различия эффектов катионов в формировании надмолекулярных структур, в которых коллективное взаимодействие частиц (в первую очередь, молекул растворителя [21]) может существенно отражаться на энергетических уровнях локальных взаимодействий. В порядке увеличения жесткости катионов как кислот Льюиса возрастает их способность к образованию гидроксокомплексов [20]. Это находит отражение в величинах отрицательных значений dQ , где четко прослеживается ряд $Co^{2+} < Cu^{2+} < Pb^{2+}$. Рассматриваемые особенности полиэлектролитных гидратированных структур открывают новые возможности в интерпретации наблюдаемых в многочисленных экспериментах аномальных форм кривых потенциометрического титрования полиэлектролитов [1,22]. Для описания такого рода систем применяется уравнение Гендерсона-Хассельбаха и его модифицированный вариант – уравнение Грегора [1]:

$$pH = pK_a + n \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

где pK_a – показатель силы брэнстедовской кислотности функциональных групп, α – степень замещения протона на ион металла в функциональных группах, n – параметр Грегора, физический смысл которого неясен. Авторы [1] рассматривают данный параметр как меру «электростатического эффекта». В других работах [22] – как величину, характеризующую кооперативное взаимодействие между полимерными цепями. Для растворимых протолитических кислот отклонения величины n от единицы не наблюдается.

На рис.2 приведена зависимость параметра n от pK брэнстедовской кислотности исследуемых донных отложений по данным потенциометрического титрования.

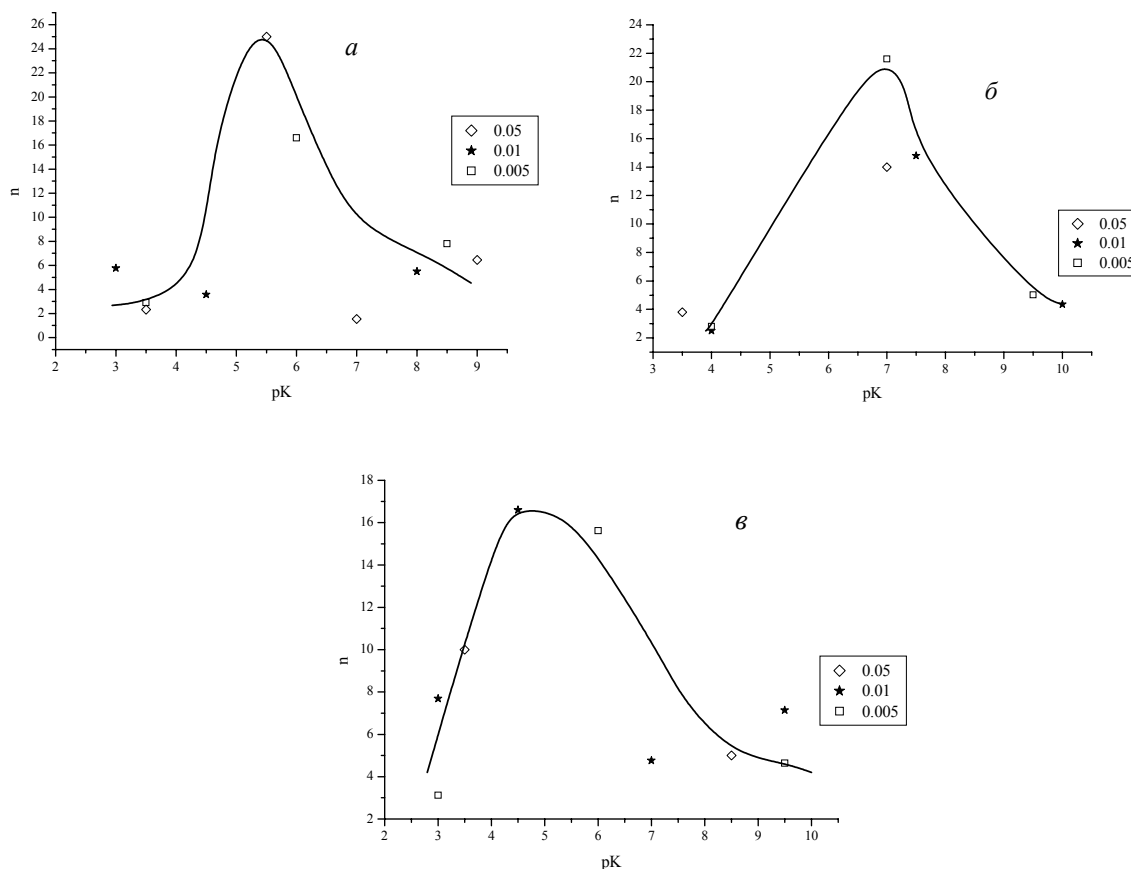


Рис.2. Зависимость углового коэффициента Грегора n от pK донных отложений для ионов: а – Co^{2+} ; б – Cu^{2+} ; в – Pb^{2+}

Эти результаты свидетельствуют о существовании областей протолитической активности полифункционального материала, где величина n многократно превышает единицу. Положение максимумов величин n для ионов Co^{2+} и Cu^{2+} близко к $pK = 7$, но существенно смещено в сторону более низких значений pK в случае Pb^{2+} . При этом для свинца максимум размыт (охватывает интервал pK 3,5 – 6,5) и несколько ниже в сравнении с системами, содержащими катионы Co^{2+} и Cu^{2+} . В этом проявляется сравнительно высокая жесткость иона Pb^{2+} и повышенная склонность к образованию гидрокомплексов, включая и достаточно устойчивые гетероядерные гидрокомплексы [20].

Высокие значения параметра n , характерные для донных отложений, указывают на способность полиэлектролитных высокодисперсных твердофазных и гидратных структур этих сформировавшихся в природе композиций к проявлению защитных функций по отношению к внешнему химическому воздействию [23]. По-видимому, данному виду композиции свойственны повышенные структурные возможности, на основе которых в ограниченном временном интервале могут формироваться протонные барьеры с большой суммарной энергией, способной препятствовать вхождению ионов тяжелых металлов в граничные гидратные слои в областях с высоким содержанием протоногенных групп. Величина n в уравнении Грегора имеет смысл параметра, характеризующего степень расширения интервала pK протолитической кислотности, что равнозначно ограничению возможности замещения протонов на ионы металла в процессе воздействия щелочи на систему. Тот факт, что экстремальные значения n расположены в области pH около 7, позволяет судить о роли фактора лабильности гидратных структур в процессе формирования протонных барьеров [17,21]. При контакте полиэлектролитных систем с жидкими фазами,

имеющими повышенную протолитическую кислотность или основность, лабильность гидратных структур в гелевой фазе, безусловно, снижается за счет напряжений, вызываемых высокой концентрацией ионов H^+ или OH^- . Это в большой мере снижает возможность образования протонных барьеров, ограничивающих ионообменные процессы в фазе полиэлектролита, что иллюстрируется данными рис.1.

Диапазон значений pK , характеризующихся равными величинами параметра n , приведены на рис.3.

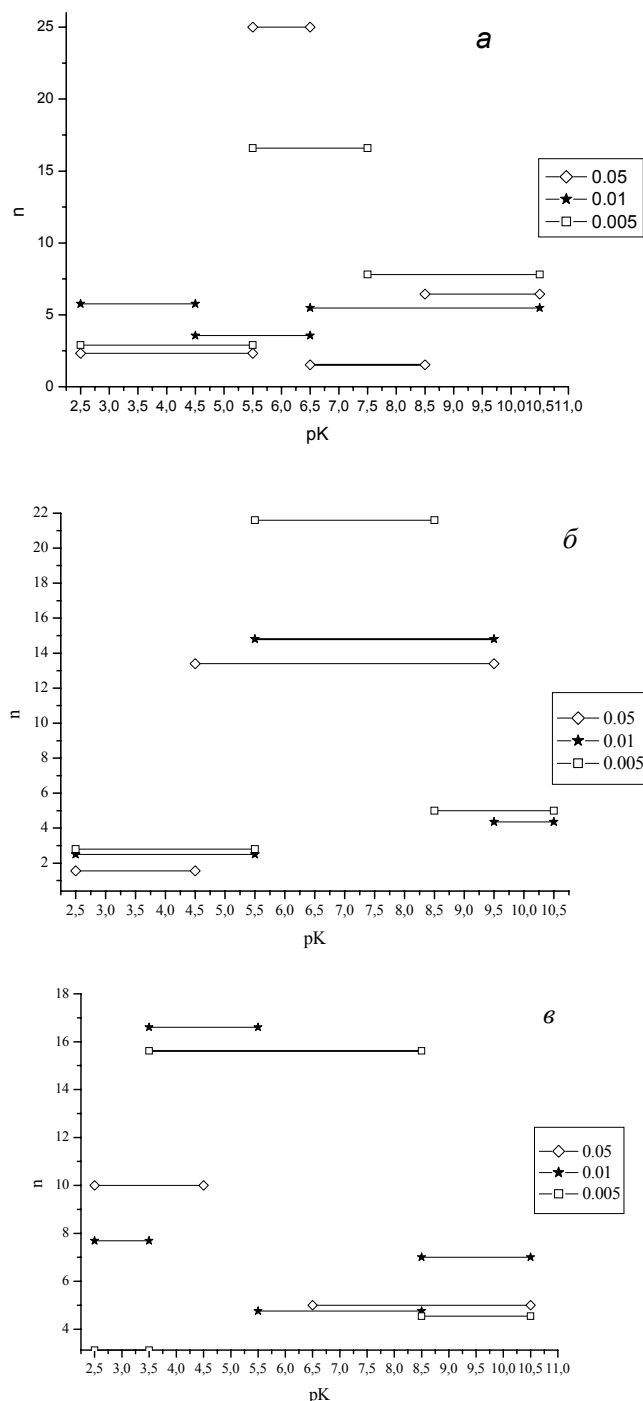


Рис.3. Диапазон значений pK с равными величинами угловых коэффициентов Грегора n для ионов: а – Co^{2+} ; б – Cu^{2+} ; в – Pb^{2+}

Эти данные позволяют в наиболее общих чертах оценить влияние природы иона металла и его концентрации на уровне предела буферности донных отложений в процессе

замещения протона на двухзарядный катион. Для исследуемого ряда металлов в качестве важнейшего фактора можно принять жесткость ионов, которая обуславливает способность иона металла к комплексообразованию с кислород- и азотсодержащими лигандами, что, в свою очередь, находит отражение в протолитических характеристиках при формировании надмолекулярных структур[21]. Как следует из данных рисунка 3, протяженность интервалов рК брэнстедовской кислотности, где сохраняются постоянными угловые коэффициенты функции $pK = f(\lg(\alpha/1-\alpha))$, возрастает с уменьшением концентрации металла. При этом наиболее протяженные области смещаются в сторону более высоких значений параметра по мере увеличения жесткости иона металла, то есть прослеживается ряд: $Co^{2+} < Cu^{2+} < Pb^{2+}$. Оба фактора (концентрация и жесткость катиона, замещающего протон) свидетельствуют об усилении буферности донных отложений с возрастанием энергии воздействия вводимых в суспензию металлов на гидратные структуры в гелевой фазе [24]. С этих позиций объяснимо и наличие изломов на графиках $pK = f(\lg(\alpha/1-\alpha))$. Согласно [21], сингулярным точкам концентрационных зависимостей параметров, характеризующих уровни структурированности надмолекулярных образований, соответствуют качественные переходы, связанные с исчезновением одних структур и появлением новых. Для полифункциональных гетерофазных систем такого рода переходы могут быть весьма значимыми. Об этом наглядно свидетельствуют данные рис.3.

О весьма сильных и качественно различных эффектах при взаимодействии ионов Cu^{2+} , Co^{2+} и Pb^{2+} с донными отложениями свидетельствуют также результаты потенциометрических измерений, представленные на рис. 4, где соотнесены величины приращения протолитической емкости при переносе ионов металлов из водного раствора в водную суспензию донных отложений, с величинами рК, полученными по результатам потенциометрического титрования рассматриваемых систем. Значения dQ определены в данной серии экспериментов по разностям протолитической емкости при заданных значениях рК[12] для раствора соли металла и суспензии донных отложений в присутствии металла. Как видно из данных рисунка, наряду с определенной общностью эффектов вытеснения H^+ ионами металлов имеют место и существенные различия. Так, для Cu^{2+} характерно смещение максимума dQ в сторону низких значений рК (в сравнении с Co^{2+}), что можно рассматривать как следствие повышенного сродства к образованию полидентантных комплексов как с кислородсодержащими, так и азотсодержащими лигандами. С этим фактором, по-видимому, связано и наличие больших отрицательных значений dQ для ионов меди. Повышенное сродство металла к бидентантным лигандам обуславливает резкое снижение способности Cu к образованию гидросокомплексов. Для ионов свинца характерно наличие нескольких слабовыраженных экстремумов в положительной области dQ. В этом проявляется повышенная склонность ионов Pb^{2+} к образованию полиядерных гидросокомплексов переменного состава. Последнее находит отражение и в относительно большой протяженности монотонных участков функций Грегора (рис.4).

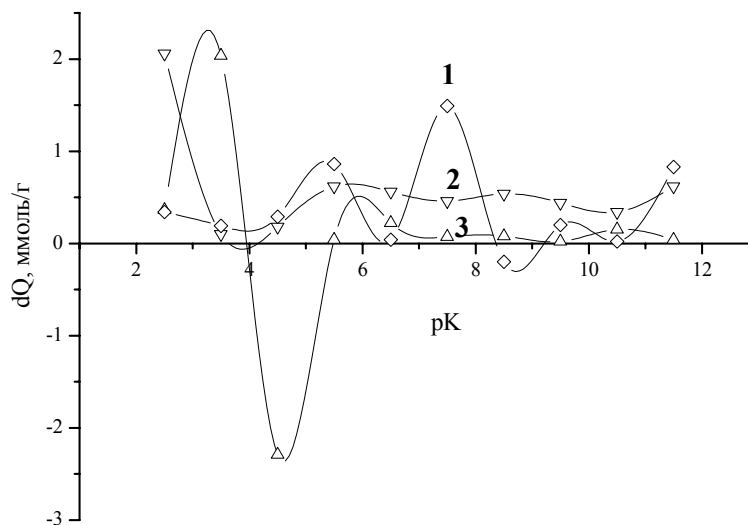


Рис.4. Приращение протолитической емкости при переносе ионов из водного раствора в суспензию донных отложений: 1 – Co^{2+} ; 2 – Pb^{2+} ; 3 – Cu^{2+}

Заключение

Результаты экспериментов свидетельствуют о перспективности ионометрических методов в исследовании соотношений между интенсивными и экстенсивными характеристиками процессов межфазного распределения и транспорта низкомолекулярных электролитов в сложных гетерогенных системах с широким спектром констант ионизации функциональных групп. Особую значимость в системах такого рода представляют эффекты, связанные с информативными свойствами граничных слоев жидкой фазы, прилегающих к полимерным цепям и поверхностям высокодисперсных составляющих твердых фаз как органической, так и минеральной природы. Исключительную роль в этих системах играют протонные барьеры, формирующиеся под воздействием частиц с высокой плотностью электрического заряда. Наблюдаемые эффекты могут служить основой при разработке прикладных вариантов управления потоками элементов в сфере агрохимии, геохимии, здравоохранения, экологии.

Список литературы

1. Лейкин Ю.А., Черкасова Т.А. Уравнение Грегора для описания кислотно-основного равновесия фосфорсодержащих катионитов// Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. Т.4. Вып.5. С.625-638.
2. Гапоненко В.И., Мацко В.П., Бондарь Ю.И. и др. Связь коэффициентов накопления радионуклидов растениями с удельной активностью почвы// Природные ресурсы. 2004. №2. С.76 – 82.
3. Ярославцев А.Б., Никоненко В.В., Заболоцкий В.И. Ионный перенос в мембранных и ионообменных материалах// Успехи химии. 2003. Т.72. № 5. С. 438 – 469.
4. Пинский Д.Л. Механизм ионообменной адсорбции тяжелых металлов почвами// Почвоведение. 1998. № 11. С. 1348 – 1355.
5. Аснин Л.Д., Федоров А.А., Чекрышкин Ю.С.. Термодинамические характеристики адсорбции, описываемой изотермой Фрейндлиха// Изв. РАН. Сер. хим. 2000. № 1. С. 175-178.

6. Курзо Б.В., Гордобудская О.М., Гайдукевич О.М. и др. Методические рекомендации по экспресс-контролю экологического состояния озер по донным осадкам. ИНИПРЭ НАНБ, Минск. 2000. 44с.
7. Курзо Б.В., Сенькевич Л.П., Гордобудская О.М. и др. Состав современных осадков озер как индикатор природных и техногенных процессов// Природные ресурсы. 1998. № 1. С. 98 – 107.
8. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Химия. Ленинград. 1984. 168С.
9. Юшкан Е.И., Чичева Т.Б., Лаврентьева Е.В. Мониторинг фоновго загрязнения природных сред. Гидрометиздат, Ленинград. 1984. В. 2. С. 17.
10. Селеменев В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю., Чикин Г.А. Практикум по ионному обмену. изд-во Воронеж. ун-та, Воронеж. 1999. 173 с.
11. Рязанов М.А., Дудкин Б.Н. Изучение кислотно-основных свойств суспензии γ - Al_2O_3 методом рК-спектроскопии// Коллоидный журнал. 2003. Т. 65. № 6. С. 831 – 836.
12. Leuenberger B., Schindler P.W. Application of integral pK-spectrometry to the titration curve of fulvic acid// Anal. Chem. 1986. V.58. P.1471–1474.
13. Шамрикова Е.В., Соколова Т.А., Забоева И.В. Идентификация буферных реакций при титровании водных суспензий целинных и пахотных подзолистых почв кислотой и основанием// Почвоведение. 2002. № 4. С. 412 - 423.
14. Пинский Д.Л., Золотарева Б.Н. Поведение Cu(II) , Zn(II) , Pb(II) , Cd(II) в системе раствор – природные сорбенты в присутствии фульвокислоты// Почвоведение. 2004. №3. С. 291-301.
15. Курочкина Г.Н., Пинский Д.Л. Влияние катионов свинца на структурно-сорбционные свойства серой лесной почвы// Агрoхимия. 2004. № 3. С. 55 – 62.
16. Manning G.S. Limiting laws and contrion condensation in polyelectrolyte solutions// Biophys. Chem. 1978.V.9. № 1. P. 65 – 87.
17. Цыганов А.Р., Гордеев А.М., Вильдфлуш И.Р. Биофизические основы рациональных способов внесения минеральных удобрений. Горки. 2006. 304 с.
18. Федотов Г.Н., Третьяков Ю.Д., Поздняков А.И. и др. Влияние коллоидной структуры органоминерального геля на свойства почв//ДАН. 2004. № 2. С.212 – 214.
19. Бек М., Надьпал И. Исследования комплексообразования новейшими методами. – Мир, Москва. 1989. 414 с.
20. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. Мир, Москва. 1979. 376 с.
21. Лагодзинская Г.В., Юнда Н.Г., Манелис Г.Б. Лабильные супрамолекулярные структуры и их динамика в ассоциированных жидкостях по данным ЯМР// Изв. Российской АН. Сер. хим. 2006. № 4. С. 577- 601.
22. Холин Ю.В., Мирошник Л.В., Бугаевский А.А., Мутин А.В. Модели для описания равновесий с участием макромолекулярных лигандов. В кн. Неформальные математические модели в химической термодинамике. Новосибирск. 1991. С. 26 – 35.
23. Мирошниченко Н.Н., Пашенко Я.В., Фатеев А.И. Показатели буферности и устойчивости в оценке барьерной функции почв// Почвоведение. 2003. № 7. С. 808 – 817.
24. Жоробекова Ш.Ж. Макролигандные свойства гуминовых кислот. Фрунзе. 1987. 293 с.