

УДК 546.562 : 547.992

И.Е.Калиниченко, Л.Н.Демуцкая, И.В.Выщеревич

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Cu(II) С ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Методами спектрофотометрии и рН-потенциометрии изучено комплексообразование Cu(II) с гуминовыми кислотами при 20 °С и ионной силе 0.1. Моделирование равновесий в растворах осуществлено на основе статистического распределения ионов водорода и металла между свободными реакционными центрами лиганда. Как индикатор на ионы Cu^{2+} использован 4-(2-пиридилазо)-резорцин. Установлено, что Cu(II) дает достаточно устойчивые комплексы только с продуктами третьей степени ионизации гуминовых кислот – вероятно, фрагментов, содержащих фенольный гидроксил.

ВВЕДЕНИЕ. Реакции комплексообразования ионов металлов с гумусовыми веществами играют важную роль в процессах переноса металлов в окружающей среде [1, 2]. Они также имеют большое значение при проведении анализа воды, особенно на стадии пробоподготовки [3]. Эти реакции чрезвычайно сложны и при их исследовании разными физико-химическими методами, как правило, применяют принцип моделирования равновесий комплексообразования [1, 4]. При этом часто бывает необходимой также информация о процессах ионизации и полимеризации исследуемых гумусовых веществ. Комплексы ионов многих металлов с фульвокислотами были предметом большого числа достаточно успешных исследований [1, 4, 5]. Реакции же с участием гуминовых кислот (ГК) намного сложнее, и они гораздо менее изучены. Нами методами рН-потенциометрии и спектрофотометрии проведено исследование комплексообразования гуминовых кислот с ионами Cu(II). Эти ионы образуют хорошо изученные, интенсивно окрашенные комплексы со многими индикаторными реагентами, а равновесие в реакциях комплексообразования устанавливается достаточно быстро.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Использовали препараты гуминовых кислот и гуматов натрия фирмы Aldrich. Концентрацию сульфата меди в исходном растворе (0.01 М) устанавливали комплексонометрическим методом, в более разбавленные растворы добавляли HCl до рН 4. В качестве индикаторного реагента применяли очищенный и стандартизированный [6] 4-(2-пиридилазо)-резорцин (ПАР,

H_2R). Величину рН растворов измеряли на приборе рН-150, а оптическую плотность — на спектрофотометре СФ-16. В интервале рН 4–10 применяли ацетатные буферы с концентрацией 2 мМ. Опыты проводили при температуре 20 ± 1 °С и ионной силе растворов 0.1, которую создавали с помощью KNO_3 .

Опыты показали, что растворы гуматов натрия (2 г/дм^3) с массовой долей натрия 6.2 % (установлено методом атомной абсорбции) имеют приблизительно такие же протолитические характеристики, как и гуминовые кислоты после их растворения в воде с добавкой соответствующего количества NaOH (10.8 %). Все последующие опыты проводили с использованием гуматов натрия. Их растворы готовили и хранили в условиях, обеспечивающих отсутствие значительного поглощения примесей CO_2 из воздуха. Гумусовые вещества растворяли при перемешивании магнитной мешалкой в герметически закрытой емкости. При рН-титровании использовали раствор NaOH, не содержащий карбонатов, который готовили разбавлением концентрированного раствора реагента (ос.ч.)

Результаты рН-титрования слабощелочного раствора гуматов (рН~9) соляной кислотой и гидроксидом натрия представлены в табл. 1 и 2. Как видно из данных таблиц, расход кислоты на полную протонизацию анионов гуматов заканчивается при рН<3, а расход щелочи на полную диссоциацию остаточных реакционных центров — при рН>11. Соответствующие количественные показатели составляют 2.50 и 0.65 мг-экв/г.

Зависимость величины степени ионизации

Т а б л и ц а 1

Результаты титрования 20 мл раствора гуматов натрия (2 г/л) соляной кислотой (0.1 М)

$V_{\text{HCl}},$ мл	рН	C_1	C_2	C_3	C_4
		М·10 ⁴			
0.10	7.87	4.98	4.98	45.0	49.0
0.20	6.88	9.90	9.90	40.0	43.7
0.30	6.25	14.78	14.78	35.0	35.4
0.40	5.75	19.61	19.59	30.0	29.6
0.50	5.30	24.39	24.33	25.1	23.0
0.60	4.89	29.13	28.99	20.1	20.3
0.70	4.52	33.82	33.49	15.3	16.2
0.80	4.14	38.46	37.66	10.8	10.9
0.90	3.80	43.06	41.32	6.0	6.5
1.00	3.53	47.62	44.37	3.4	4.0
1.10	3.25	52.13	45.94	1.5	2.4
1.20	3.07	56.60	47.24	—	—
1.30	2.90	61.03	47.18	—	—

П р и м е ч а н и е. C_1 — суммарная концентрация продуктов ионизации без поправки на концентрацию ионов водорода; C_2 — с поправками; C_3 — разница между значениями граничной концентрации C_2 и текущей; C_4 — результаты расчетов C_3 на основе полученных констант ионизации ГК.

Т а б л и ц а 2

Результаты титрования 20 мл раствора гуматов натрия (2 г/л) раствором NaOH (0.1 М)

$V_{\text{NaOH}},$ мл	рН	C_1	C_2	C_3	C_4
		М·10 ⁴			
0.10	9.87	4.98	0.74	4.2	3.0
0.15	10.17	7.44	1.48	6.0	4.9
0.20	10.44	9.90	2.75	7.2	6.9
0.25	10.62	12.35	4.17	8.2	8.1
0.30	10.75	14.78	5.62	9.2	9.1
0.35	10.88	17.20	7.59	9.6	9.7
0.40	10.97	19.61	9.33	10.3	10.2
0.50	11.13	24.39	13.49	10.9	—
0.60	11.24	29.13	17.35	11.8	—

П р и м е ч а н и е. C_1 — концентрация введенного NaOH без поправок на концентрацию гидроксильных ионов; C_2 — с поправками; C_3 — разница между C_1 и C_2 ; C_4 — концентрация ионизированных форм Z, рассчитанных на основе полученных констант ионизации.

гуминовых кислот от рН была проанализирована на основе моделирования этого процесса, которое предполагает статистическое распределение ионов водорода между свободными реакционными центрами анионов полимерной многоосновной кислоты состава RH_n . Подобный подход ранее был предложен нами при изучении некоторых полимерных комплексов меди (II) [7]. В данном случае величина n должна равняться произведению фактора полимеризации кислоты на количество реакционных центров в мономолекулярном фрагменте. Определить эти параметры по данным рН-потенциометрии практически невозможно, но этот недостаток при последующем изучении процессов комплексообразования можно устранить, как описано ниже.

Расчеты выхода ионизированных форм гуминовых кислот в зависимости от рН показали, что $n=9$ уже можно считать подходящим значением, при котором вычисленные результаты расхода NaOH или HCl на титрование ГК уже согласуются с экспериментально найденными. Наборы значений последовательных констант ионизации полимера RH_n для различных “средних” констант (для $n=5$) представлены в табл. 3. Были проведены расчеты с использованием и более высоких значений n , вплоть до $n=100$.

При этом общая закономерность процессов ионизации гуминовых кислот не менялась, но величина констант ионизации несколько уменьшалась – “среднее” значение рК возрастало на несколько десятых. Соответствующие ошибки при определении n и констант ионизации полимерного лиганда не должны заметно влиять на оценку процессов комплексообразования при низких концентрациях соли металла. Важно, чтобы была надёжно определена суммарная концентрация свободных реакционных центров лиганда. При возрастании степени полимеризации молярная концентрация отдельных форм лиганда уменьшается, но это должно компенсироваться за счёт увеличения количества таких форм.

Расчеты также показали, что при всех испытанных значениях n и $\text{p}K_n$ невозможно достигнуть удовлетворительного количественного совпадения рассчитанных величин расхода титранта с экспериментально найденными при титровании гуматов натрия соляной кислотой, если этот процесс обусловлен только одним типом

Т а б л и ц а 3

Оптимизированные значения констант ионизации ГК

Форма ГК	Значения pK_n для разных n								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
X	3.30	3.65	3.88	4.07	4.25	4.43	4.62	4.85	5.20
Y	5.45	5.80	6.03	6.22	6.40	6.58	6.77	7.00	7.35
Z	9.45	9.80	10.03	10.22	10.40	10.58	10.77	11.00	11.35

П р и м е ч а н и е. n — Последовательные стадии ионизации полимера состава RH_n (см. пояснения в тексте).

Т а б л и ц а 4

Зависимость выхода комплексов Cu(II) от pH и концентрации ГК

pH	$C_{ГК}$, мг/л	$A \cdot 10^3$		$Cu_{ГК}$	$Cu_{ПАР}$	pCu^{2+}	pZ	lgK
		I	II					
4.44	—	361	50	—	5.00	—	—	—
4.44	40	522	301	1.44	3.56	9.02	9.60	12.78
6.35	—	570	38	—	5.00	—	—	—
6.35	20	648	183	0.63	4.37	11.10	7.99	12.81
6.35	40	741	316	1.01	3.99	11.23	7.69	12.92
6.35	60	845	448	1.27	3.73	11.30	7.51	12.91
9.00	—	610	35	—	5.00	—	—	—
9.00	40	859	315	0.27	4.79	13.65	6.02	13.13

П р и м е ч а н и е. I и II — результаты измерений оптической плотности (A) в отсутствие ЭДТА и после добавки ЭДТА; pZ — показатель концентрации ионов формы Z ; K — константа устойчивости комплекса $Cu(II)$ с Z .

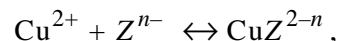
полимера. Мы предположили участие в этом процессе двух форм гуминовых кислот (X и Y) с набором соответствующих констант ионизации (табл. 3). Эти процессы можно отнести к диссоциации двух разновидностей карбоксильных групп, которые входят в состав ГК в молярном соотношении 1:1 (например, фрагментов, содержащих алифатическую и ароматическую карбоксильную группу). Результаты же титрования ГК гидроксидом натрия достаточно адекватно описываются диссоциацией только одной третьей формы (Z), вероятно, фенольной оксигруппы. Рассчитанные и экспериментально найденные значения выхода ионизированных форм ГК представлены в табл. 1 и 2, а оптимизиро-

ванные значения констант ионизации ГК — в табл. 3.

Взаимодействие ионов меди с ГК изучали спектрофотометрическим методом. Готовили смесь растворов соли меди (5 мкМ) с ПАР (6 мкМ) при определенном значении pH и такую же смесь с добавкой ГК. Полученные растворы выдерживали в течение 3 ч для установления равновесия и измеряли оптическую плотность при 530 нм в кювете с толщиной слоя 3 см. Для повышения точности измерений в ту же кювету добавляли 0.05 мл раствора ЭДТА (0.05 М) для разрушения окрашенных комплексов меди и через 5 мин снова измеряли оптическую плотность. По данным изменения величины оптической плотности после добавления ЭДТА рассчитывали концентрацию комплексов $Cu(II)$ с ПАР и с ГК. Используя значения констант устойчивости комплексов состава $CuHR^-$ ($lgK = 10.29$) и CuR ($lgK = 17.36$) [6], а также констант ионизации ПАР ($pK_{a1} = 2.97$, $pK_{a2} = 5.49$, $pK_{a3} = 12.15$), рассчитывали концентрацию ионов Cu^{2+} . Результаты расчетов представлены в табл. 4.

Из данных таблицы видно, что степень связывания $Cu(II)$ в комплексы с ГК возрастает с увеличением концентрации ГК и, особенно, величины pH. Эти комплексы

являются достаточно устойчивыми. Если равновесие комплексообразования представить в виде



константа устойчивости K должна составлять $(8.5 \pm 2.0) \cdot 10^{12}$.

РЕЗЮМЕ. Методами спектрофотометрії і рН-потенціометрії вивчено комплексоутворення $Cu(II)$ з гуміновими кислотами при 20 °С та іонній силі 0.1. Моделювання рівноваг у розчинах здійснено на основі статистичного розподілу іонів водню і металу між вільними реакційними центрами ліганду. Як індикатор на іони Cu^{2+} використано 4-(2-піридилазо)-резорцин. Встановлено, що $Cu(II)$ утворює досить

стійкі комплекси тільки з продуктами третього ступеня іонізації гумінових кислот — імовірно, фрагментів, що містять фенольний гідроксил.

SUMMARY. By the spectrophotometry and pH-potentiometry methods the complex formation of Cu(II) with humic acids at 20 °C and ionic strength 0,1 was studied. The modeling of balances in the solutions were performed on the basis of statistical distribution of ions of hydrogen and metal between free reaction centers of ligand. 4-(2-Pyridylazo)-resorcinol was used as an indicator for ions Cu²⁺. It was proved that Cu(II) produces the sufficiently stable complexes only with products of third stage of ionization of humic acids. Possibly these are fragments containing phenolic hydroxyl.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В.Думанского НАН Украины, Киев

ЛИТЕРАТУРА

1. Орлов Д.С. // Сб. Гуминовые вещества в биосфере. -М.: Наука, 1993. -С. 16—27.
2. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Коцеева И.Я. // Там же. -С. 97—116.
3. Демуцкая Л.Н., Калиниченко И.Е. // Химия и технол. воды. -2011. -**33**, № 3. -С. 303—312.
4. Варшал Г.М., Бугаевский А.А., Холин Ю.В. и др. // Там же. -1990. -**12**, № 11. -С. 979—986.
5. Fattahi A., Solouki T. // Analyt. Chim. Acta. -2003. -**496**. -P. 325—337.
6. Калиниченко И.Е., Выщеревич И.В. // Укр. хим. журн. -2006. -**72**, № 6. -С. 71—74.
7. Калиниченко И.Е. // Журн. общ. химии. -1995. -**65**, № 11. -С. 1805—1811.

Поступила 28.12.2012