

УДК 547.992.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ С АЦЕТАТОМ КАЛЬЦИЯ. 2. МОДЕЛЬ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

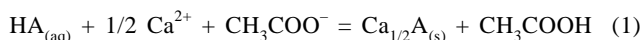
А. В. Гармаш, Н. Н. Данченко, И. В. Перминова

(кафедра органической химии)

С целью изучения влияния связывания ионов Ca^{2+} на результаты определения карбоксильной кислотности гумусовых кислот (ГК) кальций-ацетатным методом предложена математическая модель взаимодействия ГК с $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (модель комплексообразования), позволяющая независимо учитывать связывание ионов Ca^{2+} и H^+ ионогенными группами ГК. Впервые для построения функции распределения (спектра) констант сродства ионогенных групп ГК к H^+ и иону металла предложено использовать функцию двух переменных (двумерный рК-спектр). Оценены параметры модели для двух образцов ГК. Результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными, а также с результатами, полученными ранее путем моделирования взаимодействия $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ с ГК как реакции ионного обмена. Полученные данные подтверждают предположение о том, что величина кислотности ГК, определяемая кальций-ацетатным методом в найденных нами ранее оптимальных условиях, соответствует действительному содержанию карбоксильных групп в образцах ГК.

Гумусовые кислоты (ГК, сумма гуминовых и фульвокислот) – природные гетерофункциональные полиэлектролиты переменного состава, содержащие кислотные группы различных типов, главным образом карбоксильные и фенольные. Одной из важных характеристик состава и реакционной способности препаратов ГК является содержание карбоксильных групп (карбоксильная кислотность) [1].

Классический метод определения карбоксильной кислотности ГК [2] основан на взаимодействии кислотных групп ГК (НА) с ацетатом кальция



и титриметрическом определении выделившейся уксусной кислоты. Содержание последней, отнесенное к единице массы ГК, принимают равным величине карбоксильной кислотности c_{COOH} (ммоль/г).

Основная предпосылка адекватности результатов кальций-ацетатного метода реальному содержанию карбоксильных групп ГК состоит в том, что при действии $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ на ГК происходит отщепление протонов только от карбоксильных, но не от фенольных групп. Справедливость этой предпосылки неоднократно подвергалась сомнению на основании экспериментальных данных [3, 4], а также результатов моделирования протолитических равновесий в системе ГК – $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ [5]. Так, согласно модели [5], определяемое содержание c_{COOH} в ГК сильно зависит от концентрации $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в реакционной смеси, причем график этой зависимости не имеет плато. Следовательно, получение хорошо воспроизводимых значений c_{COOH} невозможно ни при каких условиях. Однако полученные нами экспериментальные данные [6, 7] и результаты моделирования взаимодействий в системе ГК – $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ с помощью модели ионного

обмена [8] указывают на наличие такого плато. В оптимальных условиях (концентрации ГК и $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в реакционной смеси 0,3–0,4 г/л и 0,25–0,7 М соответственно [6]) относительное стандартное отклонение результатов не превышает 0,03, а относительная случайная погрешность для среднего из трех параллельных – 0,07.

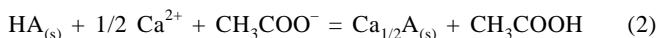
Вероятная причина подобного расхождения состоит в том, что модель [5] (протолитическая) включает в себя только кислотно-основные равновесия и не учитывает связывания ионов Ca^{2+} функциональными группами ГК, а модель ионного обмена такое связывание учитывает. Представляет интерес оценить, в какой мере связывание ионов Ca^{2+} может изменить характер процессов депротонирования кислотных групп ГК и повлиять на результаты определения кислотности ГК кальций-ацетатным методом. Однако в рамках модели ионного обмена, трактующей взаимодействие ГК с $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ как эквивалентное замещение ионов H^+ на Ca^{2+} , отдельный учет связывания этих ионов кислотными группами ГК невозможен.

В связи с этим нами была предложена другая модель, описывающая взаимодействие кислотных групп ГК с Ca^{2+} как реакцию комплексообразования и позволяющая учесть связывание ионов Ca^{2+} и H^+ независимо друг от друга. Результаты сопоставлены с данными, полученными из эксперимента, а также с помощью протолитической модели [5] и модели ионного обмена [8].

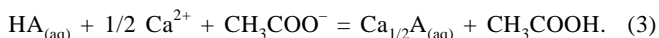
Модель комплексообразования

Физико-химическую модель взаимодействия ГК с ацетатом кальция можно упрощенно (если не рассматривать образование водорастворимой фракции гуматов кальция) представить уравнением (1). Она включает в себя обмен протонов кислотных групп ГК на ионы Ca^{2+} , протонирование ацетат-ионов и образование твердой фазы гуматов

кальция. Учет протекания последнего процесса вызывает значительные трудности при построении соответствующей математической модели. Поэтому представляется целесообразным ввести в физико-химическую модель дальнейшие упрощения, представив ее с помощью одного из следующих уравнений:



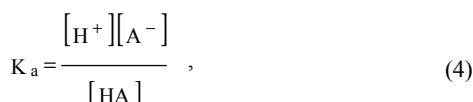
или



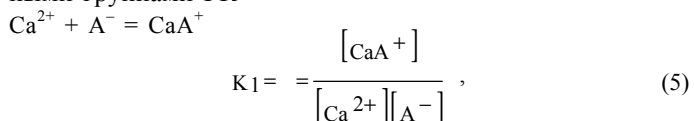
Модели (2) и (3), в отличие от (1), не включают в себя процесс образования твердой фазы. В модели (2) как исходные ГК, так и гумат кальция предполагаются находящимися в твердой, а в модели (3) – в жидкой фазе. На основе уравнения (2) ранее была построена и исследована модель ионного обмена [8]. Уравнение (3) служит основой для построения другой модели взаимодействия ГК с ацетатом кальция – модели комплексообразования, описываемой далее.

Уравнение (3) представляет собой комбинацию следующих химических равновесий (здесь и далее индексы (aq) опущены, а в выражениях констант равновесий использованы эквивалентные концентрации ионов):

протолитической диссоциации кислотных групп ГК



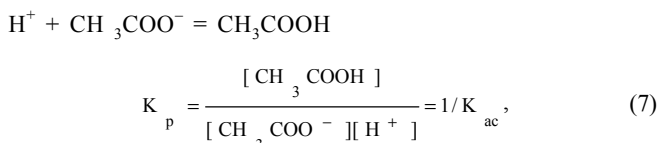
образования комплексов между ионами Ca^{2+} и ионогенными группами ГК



$\text{CaA}^+ + \text{A}^- = \text{CaA}_2$



протонирования ацетат-иона



где K_a и K_{ac} – константы кислотной диссоциации ионогенной группы ГК и уксусной кислоты, а K_1 и K_2 – соответствующие ступенчатые константы устойчивости гуматов кальция. Эту модель можно дополнительно упростить, пренебрегая образованием комплексов состава $\text{Ca:A} = 1:2$ и соответственно исключив уравнение (6) из рассмотрения.

Поскольку ГК представляют собой гетерофункциональные полиэлектролиты, то равновесия кислотной диссоциации (4) и комплексообразования (5) необходимо рассматривать для каждого i -го сорта кислотных групп по отдельности. Константы таких равновесий имеют вид

$$K_{a,i} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}_i^-]}{[\text{HA}_i]}, \quad (8)$$

$$\beta_i = \frac{[\text{CaA}_i^+]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{A}_i^-]}, \quad (9)$$

Для построения математической модели систему уравнений вида (4), (8) и (9) необходимо дополнить выражениями материального баланса

$$\Sigma[\text{CaA}_i^+] + [\text{Ca}^{2+}] = c_{\text{Ca}}, \quad (10)$$

$$\Sigma[\text{CaA}_i^+] + \Sigma[\text{A}_i^-] + \Sigma[\text{HA}_i] = c_{\text{H}}Q, \quad (11)$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}] = c_{\text{Ca}} \quad (12)$$

и уравнением электронейтральности

$$K_w/[\text{H}^+] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] + \Sigma[\text{A}_i^-] = [\text{Ca}^{2+}] + \Sigma[\text{CaA}_i^+] + [\text{H}^+]. \quad (13)$$

Здесь c_{H} – массовая концентрация ГК (г/мл), c_{Ca} – общая эквивалентная концентрация ацетата кальция в реакционной смеси (моль/л), Q – общая кислотность (суммарное содержание кислотных групп) препарата ГК (ммоль/г), K_w – ионное произведение воды. Необходимо также задать функцию распределения $q(\text{pK}_a, \text{lg}\beta)$ ионогенных групп ГК по величинам pK_a и $\text{lg}\beta$ (спектр констант сродства, pK -спектр) [9, 10]. Если считать распределение кислотных групп ГК по величинам как pK_a , так и $\text{lg}\beta$ непрерывным, то система уравнений (4), (8)–(13) после соответствующих преобразований сведется к системе из двух уравнений с двумя неизвестными $[\text{H}^+]$ и $[\text{Ca}^{2+}]$:

$$c_{\text{Ca}} = [\text{Ca}^{2+}] + c_{\text{H}}Q \int \int q(\text{pK}_a, \text{lg}\beta) \frac{\beta[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{H}^+]} \frac{d\text{pK}_a d\text{lg}\beta}{1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]} + [\text{Ca}^{2+}]}, \quad (14)$$

$$c_{\text{Ca}} = K_w/[\text{H}^+] - [\text{H}^+] + c_{\text{Ca}} \frac{K_{ac}}{[\text{H}^+] + K_{ac}} + c_{\text{H}}Q \int \int q(\text{pK}_a, \text{lg}\beta) \frac{1}{[\text{H}^+]} \frac{d\text{pK}_a d\text{lg}\beta}{1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]} + [\text{Ca}^{2+}]}, \quad (15)$$

Решив эту систему относительно $[\text{H}^+]$ и $[\text{Ca}^{2+}]$ при заданных c_{H} , c_{Ca} и функции распределения $q(\text{pK}_a, \text{lg}\beta)$, можно затем рассчитать величину карбоксильной кислотности ГК (ммоль/г), определяемую кальций-ацетатным методом, как

$$c_{\text{COOH}} = ([\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{H}^+] - K_w/[\text{H}^+])/c_{\text{H}}, \quad (16)$$

где $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ рассчитывается из $[\text{H}^+]$ и c_{Ca} по уравнениям (8) и (12). Заметим, что если из модели исключить процесс комплексообразования Ca^{2+} с ионогенными группами ГК (5) и соответственно рассматривать функцию распределения кислотных групп только по величинам pK_a , то данная модель сведется к протолитической модели, предложенной в работе [5].

Для решения системы уравнений (14)–(15) и расчета α_{COOH} необходимо задать общий вид и конкретные параметры рК-спектра $q(\text{pK}_a, \text{lg}\beta)$. Этим вопросам посвящены два следующих раздела статьи.

Построение двумерных рК-спектров ГК

Отдельные ионогенные группы ГК могут различаться по своему средству к ионам как H^+ , так и Ca^{2+} . Связывание этих ионов молекулами ГК носит конкурентный характер. В литературе [11–13] описан ряд моделей распределения ионогенных групп ГК по величинам констант срoдства, учитывающий конкурентный характер связывания протонов и ионов металлов с помощью жестких корреляционных зависимостей между значениями pK_a и $\text{lg}\beta$ (например, в работе [11] величина разности $\text{pK}_a - \text{lg}\beta$ полагается постоянной для всех ионогенных групп). В таких моделях величины констант срoдства ионогенных групп ГК к различным ионам однозначно связаны между собой, и для построения рК-спектра достаточно функции одной переменной. По существу, к моделям подобного типа относится и модель ионного обмена, предложенная нами ранее [8]. На наш взгляд, такие модели не позволяют адекватно описать связывание различных ионов гумусовыми кислотами (например, в молекуле ГК могут содержаться ионогенные группы с одинаковыми значениями pK_a , но различающиеся по значениям $\text{lg}\beta$, и наоборот). Для одновременного и независимого учета связывания ионов H^+ и Ca^{2+} различными ионогенными группами ГК необходимо в общем случае задать рК-спектр в виде явной функции двух переменных – pK_a и $\text{lg}\beta$. Примеры использования рК-спектров подобного вида (двумерных рК-спектров) в литературе отсутствуют.

Двумерные рК-спектры констант срoдства ГК к ионам H^+ и Ca^{2+} строили следующим образом.

Модельные рК-спектры. Модельные рК-спектры представляли в виде суммы двух слагаемых, характеризующих карбоксильные (q_1) и фенольные (q_2) группы:

$$q(\text{pK}_a, \text{lg}\beta) = \alpha_{\text{COOH}} q_1(\text{pK}_a, \text{lg}\beta) + (1 - \alpha_{\text{COOH}}) q_2(\text{pK}_a, \text{lg}\beta), \quad (17)$$

где α_{COOH} – доля карбоксильных групп в составе ГК. Каждый член q_i ($i = 1, 2$) уравнения (17) задавали в виде функции двумерного нормального распределения (двумерного гауссиана) [14]:

$$f(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} |V|^{1/2}} \exp\left(-\frac{1}{2} x' V^{-1} x\right). \quad (18)$$

Здесь $x_1 = \text{pK}_a$, $x_2 = \text{lg}\beta$, $x = (x_1 - x_{1,0}, x_2 - x_{2,0})$ – вектор отклонения точки (x_1, x_2) от точки $(x_{1,0}, x_{2,0})$ максимума гауссиана;

$$V = \begin{vmatrix} \sigma_1^2 & r\sigma_1\sigma_2 \\ r\sigma_1\sigma_2 & \sigma_2^2 \end{vmatrix} \begin{matrix} x_1 \\ x_2 \end{matrix} - \text{ковариационная матрица переменных}$$

$|V|$ – ее определитель; σ_1 и σ_2 – стандартные отклонения по соответствующим координатным осям ($x_1 = \text{pK}_a$ и $x_2 = \text{lg}\beta$); r – коэффициент корреляции между x_1 и x_2 .

Подобный рК-спектр представляет собой точную двумерную аналогию одномерных модельных рК-спектров (суммы двух гауссовых кривых), которые широко исполь-

зуются при описании протолитических и комплексобразующих свойств ГК [5, 12, 15–16].

Горизонтальное сечение двумерного гауссиана (рис. 1) имеет форму эллипса с тангенсом угла наклона k большой полуоси к оси pK_a . Величины k , σ_1 , σ_2 и r связаны следующим соотношением

$$\sigma_2 = \sigma_1 \frac{-r(1-k^2) + \sqrt{r^2(1-k^2)^2 + 4k^2}}{2k}. \quad (19)$$

Из уравнения (19) следует, что для однозначного описания модельного двумерного рК-спектра ГК необходимо для каждого гауссиана задать пять параметров: $x_{1,0} = \text{pK}_{a,0}$ и $x_{2,0} = \text{lg}\beta_0$, которые характеризуют положение максимума, а также любые три параметра из четырех: $\sigma_1 = \sigma(\text{pK}_a)$, $\sigma_2 = \sigma(\text{lg}\beta)$, r , k , которые описывают форму и ориентацию гауссиана относительно координатных осей. В дальнейшем для построения модельных рК-спектров использовали набор параметров $\text{pK}_{a,0}$, $\text{lg}\beta_0$, $\sigma(\text{pK}_a)$, r и k , а значение $\sigma(\text{lg}\beta)$ рассчитывали по формуле (19).

Вертикальные сечения двумерного гауссиана плоскостями, перпендикулярными оси x_1 , представляют собой функции распределения величин $\text{lg}\beta$ при фиксированном значении pK_a и имеют вид гауссовых кривых. Положение максимума ($\text{lg}\beta_{\text{max}}$) такой кривой линейно зависит от pK_a :

$$\text{lg}\beta_{\text{max}|x_1=\text{pK}_a} = \text{lg}\beta_0 + k(\text{pK}_a - \text{pK}_{a,0}). \quad (20)$$

Стандартное отклонение этой кривой равно

$$\sigma(\text{lg}\beta)|_{x_1=\text{pK}_a} = \sigma_2 \sqrt{1-r^2}. \quad (21)$$

Соотношения (19)–(21) были использованы при моделировании рК-спектров реальных образцов ГК.

рК-спектры реальных образцов ГК. Заметим, что проекции двумерного рК-спектра на координатные плоскости (pK_a, q) и $(\text{lg}\beta, q)$ фактически представляют собой одномерные рК-спектры констант кислотной диссоциации и устойчивости соответственно. Поэтому для реальных образцов ГК двумерный рК-спектр можно было бы построить на основе соответствующих экспериментальных одномерных pK_a - и $\text{lg}\beta$ -спектров, не прибегая к достаточно грубой аппроксимации двумерными гауссианами.

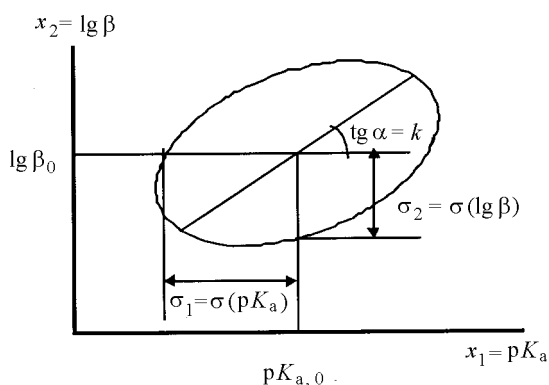


Рис. 1. Горизонтальное сечение двумерного гауссиана и его параметры

Что касается pK_a -спектра, то его можно получить путем математической обработки кривых кислотно-основного титрования ГК [7, 17]. При этом следует иметь в виду, что экспериментальные pK_a -спектры позволяют получить достаточно достоверную информацию только о карбоксильных, но не о фенольных группах ГК [6, 7]. Поэтому их можно использовать для построения лишь части двумерного pK -спектра, описывающего карбоксильные группы. Однако получить аналогичным образом $lg\beta$ -спектр крайне затруднительно, так как в этом случае необходимо титровать ГК ионом металла в сильнощелочных средах во избежание конкурентного протонирования ионогенных групп.

В силу сказанного для построения двумерных pK -спектров реальных образцов ГК применяли следующий алгоритм.

1. Из кривых кислотно-основного титрования образца рассчитывали его pK_a -спектр по методу [7] в виде дискретной аппроксимации с шагом 1 ед. pK_a (в точках $pK_{a,i} = 1, 2, \dots, 12$).

2. На основании формы pK_a -спектра и/или величины карбоксильной кислотности образца, определенной неза-

висимо кальций-ацетатным методом [6], выделяли область спектра, соответствующую карбоксильным группам. Если pK_a -спектр имел четко выраженный минимум в области $pK_a \sim 8$, то к карбоксильным относили все группы с величинами $pK_a \leq 8$ [6]. Если такой минимум в pK_a -спектре отсутствовал (что указывает на значительное перекрывание диапазонов распределения величин pK_a карбоксильных и фенольных групп), то к карбоксильным относили все наиболее сильнокислотные группы, суммарное содержание которых было равно величине карбоксильной кислотности, определяемой кальций-ацетатным методом.

3. Для карбоксильных групп оценивали значение $pK_{a,0}$ как средневзвешенное из всех $pK_{a,i}$, соответствующих карбоксильным группам, а также $\sigma_1 = \sigma(pK_a)$.

4. Из литературных данных независимо оценивали (см. ниже) значение $lg\beta_0$ и параметры k и g , характеризующие взаимосвязь между величинами pK_a и $lg\beta$. Из значений σ_1 , k и g рассчитывали $\sigma_2 = \sigma(lg\beta)$ по уравнению (19).

5. В каждой точке с величиной $pK_{a,i}$, соответствующей карбоксильным группам, строили функцию распределения $lg\beta$ в виде гауссовой кривой с параметрами, рассчитанными по уравнениям (19)–(20). Совокупность полученных кривых представляла собой составляющую двумерного pK -спектра (точнее, ее дискретную аппроксимацию), соответствующую карбоксильным группам.

6. Составляющую pK -спектра, соответствующую фенольным группам, задавали в виде двумерного гауссиана точно так же, как для модельных pK -спектров. Параметры гауссиана оценивали частично из экспериментальных, частично из литературных данных.

Оценка параметров модели

Для расчета c_{COOH} по уравнениям (14)–(16) следует задать необходимые параметры pK -спектра (включая долю карбоксильных групп α_{COOH}), а также величину общей кислотности ГК (Q).

Основой для построения двумерных pK -спектров ГК служили одномерные pK_a -спектры констант кислотной диссоциации. Были изучены pK_a -спектры двух реальных образцов ГК (НА1 и НА2), рассчитанные из кривых кислотно-основного титрования (рис. 2, а, б), а также модельный pK_a -спектр (рис. 2, в), описанный в работе [5]. Для исследованных образцов были определены величины общей и карбоксильной кислотности (подробности эксперимента приведены в [6]). Из полученных данных рассчитывали значения α_{COOH} , а также $pK_{a,0}$ и $\sigma(pK_a)$ для карбоксильных групп, как описано выше. Величины $pK_{a,0}$ и $\sigma(pK_a)$ для фенольных групп использовали такие же, как и для модельного pK_a -спектра [5]. Соответствующие параметры приведены в таблице.

Для характеристики сродства ионогенных групп ГК к иону Ca^{2+} необходимо задать величины $lg\beta_0$, g и k для карбоксильных и фенольных групп. Эти величины оценивали из литературных данных.

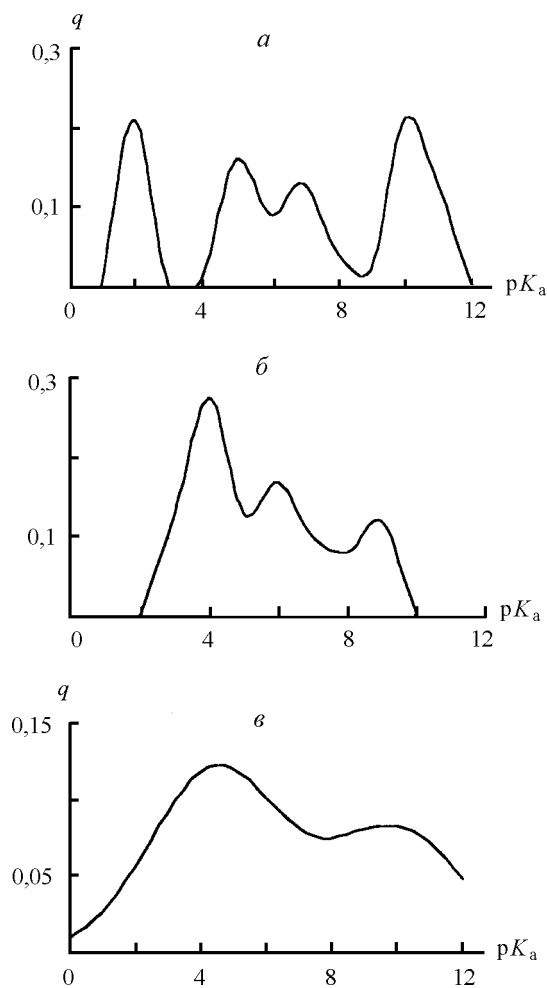


Рис. 2. pK_a -спектры образцов ГК: а – НА1, б – НА2, в – модель

Содержание кислотных групп и параметры pK_a -спектров ГК

Образец	Q, ммоль/г	α_{COOH}	$pK_{a,0}$		$\sigma(pK_a)$	
			COOH	ArOH	COOH	ArOH
Модель	10,0	0,60	4,5	10,0	2,0	2,0
HA1	7,9	0,51	4,8	10,0	2,1	2,0
HA2	9,9	0,72	4,9	10,0	1,3	2,0

Средние значения $lg\beta$ для карбоксильных групп ГК с ионами Ca^{2+} варьируются от 1,8 до 3,5 [11, 18, 19]. Чтобы избежать возможной переоценки влияния связывания ионов Ca^{2+} на результаты определения c_{COOH} , использовали значение $lg\beta_0 = 2,0$. Для фенольных групп ГК данные по комплексообразованию с ионами Ca^{2+} в литературе отсутствуют, что, вероятно, свидетельствует об их незначительном сродстве к ионам Ca^{2+} . Поэтому значение β_0 для фенольных групп ГК принимали равным нулю.

Параметры k и g характеризуют взаимосвязь между величинами pK_a и $lg\beta$ для различных ионогенных групп. Для карбоксильных групп эти параметры можно оценить из анализа массива данных по константам кислотной диссоциации и устойчивости комплексов кальция для различных карбоксилсодержащих лигандов. Однако ввиду малой устойчивости комплексов Ca^{2+} с большинством таких лигандов значения соответствующих констант определены с большими погрешностями (различия в величинах $lg\beta$ для одних и тех же комплексов, определенных в разных работах, могут составлять более 2 единиц [20]). Поэтому были использованы лишь данные для производных иминодиуксусной кислоты [21], образующих с Ca^{2+} достаточно устойчивые комплексы. Из величин pK_a и $lg\beta$ для восьми лигандов указанного типа были рассчитаны значения $k = 0,60$ и $g = 0,97$. Следует ожидать, что при рассмотрении более широкого круга лигандов значение g окажется существенно ниже. В дальнейшем для карбоксильных групп ГК использовали значение $k = 0,6$, а значение g варьировали от 0 до 0,9. Для фенольных групп, ввиду сделанного допущения о пренебрежимо малом связывании ими Ca^{2+} , выбор величин k и g не играет роли.

Моделирование влияния концентраций реагирующих веществ на результаты определения карбоксильной кислотности ГК

В соответствии со сказанным выше, основная задача данной работы состояла в установлении характера и степени влияния связывания ионов Ca^{2+} на результаты определения карбоксильной кислотности (c_{COOH}) ГК кальций-ацетатным методом путем математического моделирования с использованием предложенной модели комплексообразования. Предварительно было необходимо проверить адекватность данной модели результатам эксперимента. Основными критериями адекватности могут служить наличие на расчетных зависимостях c_{COOH} от c_{Ca} плато в области значений c_{Ca} , соответствующей ранее найденным из эксперимента оптимальным условиям

определения карбоксильной кислотности, а также близость экспериментальных и рассчитанных значений c_{COOH} в этой области. Кроме того, поскольку модель включает в себя целый ряд трудно оцениваемых параметров, следовало изучить устойчивость модели по отношению к изменениям этих параметров.

Проверка адекватности модели. На рис. 3 (а, б) приведены экспериментальные и рассчитанные зависимости c_{COOH} от c_{Ca} для двух образцов ГК. Как видно из этого рисунка, кривые 3 и 4, рассчитанные в предположении связывания ионов Ca^{2+} карбоксильными группами ГК (и различающиеся между собой лишь значениями параметра g), имеют хорошо выраженную область плато, а значения c_{COOH} в этой области согласуются с эксперименталь-

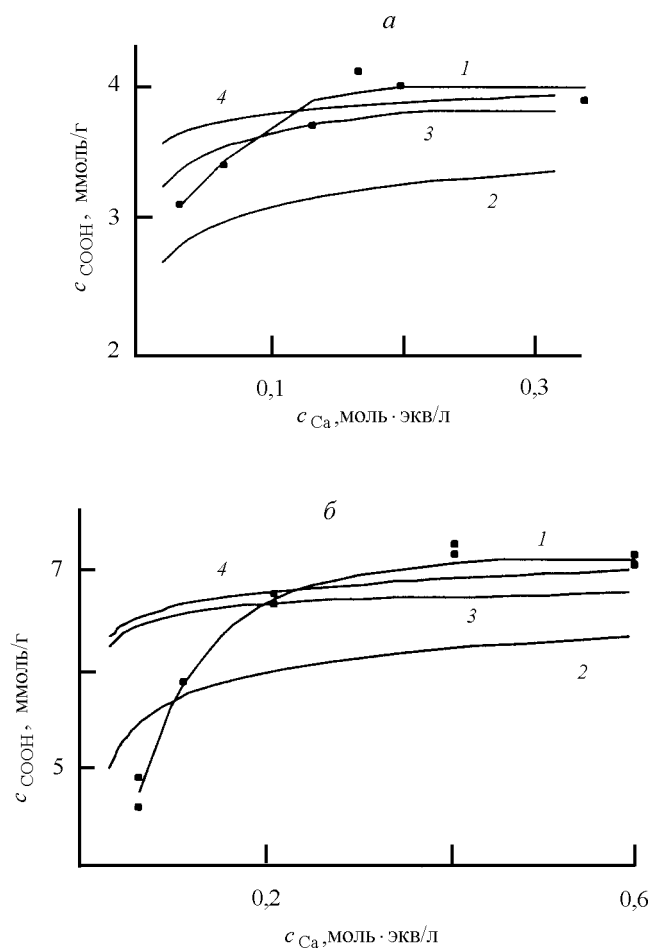


Рис. 3. Экспериментальные (1) и расчетные (2–4) зависимости карбоксильной кислотности ГК, определяемой кальций-ацетатным методом, от концентрации ацетата кальция. Параметры модели: $\beta_0 = 0$ (2), $lg\beta_0 = 2,0$ (3, 4); $g = 0$ (3), 0,9 (4)

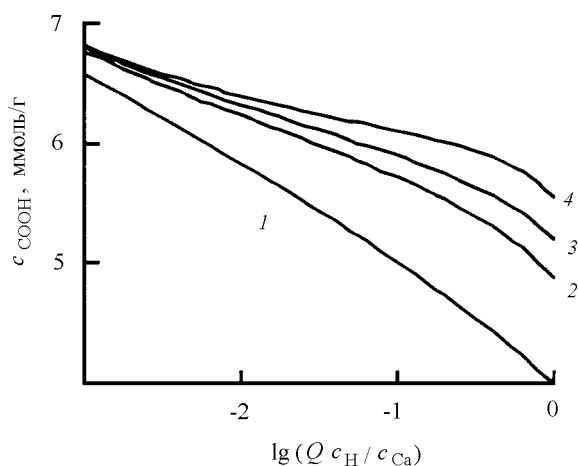


Рис. 4. Зависимость относительного содержания карбоксильных групп, определяемого кальций-ацетатным методом для модели ГК, от соотношения концентраций ГК/Са(CH₃COO)₂. Параметры модели: β₀=0 (1), lgβ₀=2,0 (3, 4); γ=0 (2), 0,5 (3), 0,9 (4)

ными данными (кривые 1 на рис. 3, а, б) с погрешностью от -6 до -1%, что не превышает случайную погрешность эксперимента [6].

Влияние связывания ионов Са²⁺ на результаты определения карбоксильной кислотности. На рис. 3 (а, б) приведены расчетные зависимости с_{СООН} от с_{Са} в предположении отсутствия связывания ионов Са²⁺ карбоксильными группами ГК (кривые 2). Для этих расчетов величины b₀, соответствующие карбоксильным группам, полагали равными нулю. Сравнение кривых 1 и 2 рис. 3 (а, б) показывает, что пренебрежение связыванием Са²⁺ приводит к значительному расхождению между экспериментальными и расчетными данными. В этом случае на расчетных кривых плато отсутствует, а рассчитанные величины карбоксильной кислотности, соответствующие оптимальным условиям, оказываются значительно (на 10–25%) ниже экспериментальных. Таким образом, учет связывания ионов Са²⁺ карбоксильными группами ГК оказывается весьма существенным для количественного описания взаимодействия ГК с ацетатом кальция и корректной интерпретации результатов кальций-ацетатного метода. Для подтверждения этого вывода были проведены аналогичные расчеты с использованием модельного рК_а-спектра ГК (рис. 2, в) с параметрами, приведенными в работе [5]. Как видно из рис. 2, в, данный спектр отвечает случаю сильного перекрытия областей рК_а карбоксильных и фенольных групп. В этом случае определение карбоксильной кислотности на основании различия только протолитических, но не комплексобразующих свойств карбоксильных и фенольных групп (в полном соответствии с выводами работы [5]) принципиально невозможно.

Расчетанные зависимости с_{СООН} от соотношения концентраций компонентов lg(Qc_H/c_{Ca}) приведены на рис. 4. Кривая 1 на рис. 4 рассчитана в предположении отсутствия связывания ионов Са²⁺ карбоксильными группами ГК (и соответствует кривой, приведенной на рис. 8 в работе [5], рассчитанной на основе протолитической моде-

ли). Как видно из этой кривой, при сделанном предположении результаты определения карбоксильной кислотности сильно зависят от соотношения концентраций реагирующих веществ. В этом случае диапазона соотношений концентраций ГК и ацетата кальция, позволяющих получать хорошо воспроизводимые результаты, не существует. В то же время учет связывания ионов Са²⁺ (кривые 2–4) приводит к существенному уменьшению влияния соотношения концентраций компонентов. Для предложенного нами [6] оптимального диапазона соотношений с_H/с_{Ca}, соответствующего в данном случае значениям lg(Qc_H/c_{Ca}) от 1,9 до -1,2, относительная систематическая погрешность определения карбоксильной кислотности (по отношению к заданной в модели величине с_{СООН} = 6,0 ммоль/г) находится в пределах от -3 до +6%, т. е. не превышает экспериментальной случайной погрешности (~7%). В то же время для протолитической модели (рис. 4, кривая 1) соответствующая погрешность составляет от -4 до -14%, а для диапазона соотношений концентраций, рекомендованного в [5], — от -8 до -20%.

Таким образом, учет различия в сродстве карбоксильных и фенольных групп ГК к иону Са²⁺ позволяет прийти к выводу о принципиальной возможности определения карбоксильной кислотности кальций-ацетатным методом даже при значительном перекрытии диапазонов их констант кислотной диссоциации.

Проверка устойчивости модели. Наиболее трудно оцениваемыми параметрами предложенной модели являются величины γ и lgβ₀. Нами была изучена устойчивость модели по отношению к варьированию этих параметров. Сравнение кривых 3 и 4 на рис. 3 (а, б), а также кривых 2–4 на рис. 4 показывает, что как для реальных, так и для модельных данных изменение коэффициента корреляции γ от 0 до 0,9 незначительно сказывается на характере зависимости результатов определения карбоксильной кислотности от соотношения концентраций компонентов: в оптимальных условиях относительная систематическая погрешность определения с_{СООН} во всех случаях не превышает 7%, т. е. находится в пределах случайной погрешности эксперимента. Уменьшение lgβ₀ от 2,0 до 1,0 приводит к систематическому занижению результатов, однако погрешность при этом возрастает незначительно (до 9%). Таким образом, предложенная модель достаточно мало чувствительна к изменениям параметров.

Сопоставление трех моделей взаимодействия ГК с ацетатом кальция (протолитической [5], ионного обмена [8] и комплексобразования) позволяет сделать вывод о существенной роли, которую играет связывание ионов Са²⁺ с карбоксильными группами ГК и необходимости ее учета для количественной интерпретации результатов эксперимента. Сравнение результатов, полученных с помощью модели комплексобразования, с экспериментальными данными подтверждает ранее сделанное [8] предположение о том, что величина кислотности, получаемая с помощью кальций-ацетатного метода в оптимальных условиях, соответствует действительному содержанию карбоксильных групп в образце ГК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schnitzer M., Khan S.U. Humic substances in the environment. N.Y., 1972.
2. Schnitzer M., Gupta U.C. // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1965. **29**. P. 274.
3. Perdue E.M., Reuter J.H., Ghosal M. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1980. **44**. P. 1841.
4. McKnight D.M., Thorn K.A., Wershaw R.L., Bracewell J.M., Robertson G.W. // Limnol. Oceanogr. 1988. **33**. P. 1527.
5. Vonn B.A., Fish W. // Environ. Sci. Technol. 1991. **25**. P. 232.
6. Данченко Н.Н., Перминова И.В., Гармаш А.В., Кудрявцев А.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1998. **39**. С. 137.
7. Гармаш А.В., Воробьева О.Н., Кудрявцев А.В., Данченко Н.Н. // ЖАХ. 1998. **53**. С. 411.
8. Данченко Н.Н., Гармаш А.В., Перминова И.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1999. **40**. С. 183.
9. Leuenberger B., Schindler P.W. // Anal. Chem. 1986. **58**. P. 1471.
10. Thakur A.K., Munson P.J., Huston D., Rodbard D. // Analyt. Biochem. 1980. **103**. P. 240.
11. Allison J.D., Perdue E.M. // Humic substances in the global environment and implications on human health / Ed. N.Senesi, T.M.Miano. Amsterdam, 1994. P. 927.
12. Lucena J.J., Torre F. de la // Humic substances in the global environment and implications on human health / Ed. N.Senesi, T.M.Miano. Amsterdam, 1994. P. 1149.
13. Lead J.R., Hamilton-Taylor J., Hesketh N., Jones M.N., Wilkinson A.E., Tipping E. // Anal. Chim. Acta. 1994. **294**. P. 319.
14. Справочник по прикладной статистике / Под ред. Э.Ллойда, У.Ледермана. Т.1. М., 1989. С. 185.
15. Fukushima M., Tanaka S., Hasebe K., Taga M., Nakamura H. // Anal. Chim. Acta. 1995. **302**. P. 365.
16. Ricart M., Villaescusa I., de la Torre F. // React. Polym. 1996. **28**. P. 159.
17. Варшал Г.М., Бугаевский А.А., Холин Ю.В., Мерный С.А., Велюханова Т.К., Кошечева Н.Я., Красовицкий А.В. // Химия и технология воды. 1990. **11**. С. 979.
18. Susetyo W., Carreira L.A., Azarraga L.V. // Fresenius J. Anal. Chem. 1991. **339**. P. 624.
19. Ephraim J.H., Mathuthu A.S., Marinsky J.A. // Humic substances in the global environment and implications on human health / Ed. N.Senesi, T.M.Miano. Amsterdam. 1994. P. 1125.
20. Sillen L.G., Martell A.E. Stability constants of metal-ion complexes. L., Chemical Society. Sp. Publ. №17. 1964. Suppl. №1. Sp. Publ. №25. 1971.
21. Кумок В.Н. Закономерности устойчивости координационных соединений в растворах. Томск, 1977. С. 110.

Поступила в редакцию 22.12.98