

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.992.2

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ С АЦЕТАТОМ КАЛЬЦИЯ. I. МОДЕЛЬ ИОННОГО ОБМЕНА

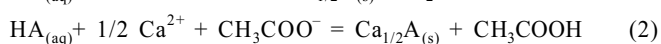
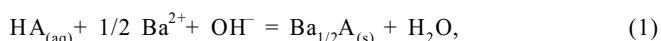
Н. Н. Данченко, А. В. Гармаш, И. В. Перминова

*(кафедра органической химии)*

**Создана математическая модель взаимодействия гумусовых кислот (ГК) с ацетатом кальция, описывающая его как реакцию ионного обмена. Оценены параметры модели для двух образцов ГК. Путем математического моделирования равновесий в системе ГК–Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> подтвержден сделанный ранее вывод о возможности определения с помощью ацетата кальция фундаментальных характеристик состава ГК.**

Гумусовые кислоты (ГК) – гетерофункциональные полиэлектролиты, повсеместно присутствующие в почвах и природных водах и активно участвующие в процессах комплексообразования с ионами различных металлов. Основными центрами связывания металлов в молекулах ГК являются карбоксильные и фенольные группы [1], содержание которых представляет собой важнейшую характеристику состава и реакционной способности препаратов ГК.

К числу наиболее распространенных методов определения общей и карбоксильной кислотности ГК относятся баритовый [2] и кальций-ацетатный [3] методы, основанные на взаимодействии кислотных групп ГК (НА = COOH, ArOH) с основанием (Ba(OH)<sub>2</sub> или Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>) по схемам



и последующем титриметрическом определении непрореагировавшего избытка Ba(OH)<sub>2</sub> или выделившейся уксусной кислоты. Однако вопрос о правильности результатов, получаемых этими методами, до сих пор нельзя считать до конца решенным ввиду отсутствия надежных независимых структурно-специфичных методов определения кислотных групп ГК.

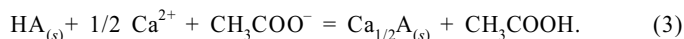
Вопрос о правильности кальций-ацетатного метода является дискуссионным [4, 5]. Систематические погрешности определения этим методом карбоксильной кислотности могут быть связаны, во-первых, с недостаточно точным контролем концентрации реагента (ацетата кальция) в реакционной смеси (при слишком малых его концентрациях карбоксильные группы депротонируются не полностью, при слишком высоких возможно депротонирование части фенольных групп), а во-вторых, с трудностью индикации конечной точки титрования при заключительном определении уксусной кислоты на фоне избытка ацетата кальция.

Ранее [6] нами было установлено, что при индикации конечной точки по положению точки перегиба на кривой потенциометрического титрования результаты, получаемые кальций-ацетатным методом, сохраняют постоянство в широком диапазоне концентраций реагента и, следовательно, могут служить фундаментальной характеристикой состава ГК (однако вопрос о соответствии получаемой величины действительному содержанию карбоксильных групп требует дополнительного изучения). В то же время авторы [5] путем математического моделирования протолитических равновесий в системе ГК – Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> пришли к выводу об их сильном смещении при изменении концентраций реагирующих веществ и, таким образом, о принципиальной невозможности использования кальций-ацетатного метода для определения характеристик состава ГК. Однако физико-химическая модель, предложенная в указанной работе, включает только протолитические равновесия и не рассматривает связывания ионов Ca<sup>2+</sup> функциональными группами ГК. Такое связывание усиливает кислотные свойства ионогенных групп. При этом ввиду различного сродства ионов Ca<sup>2+</sup> к группам различных типов (карбоксильным и фенольным гидроксильным) характер влияния концентраций компонентов на результаты определения кислотности ГК может существенно измениться. Поэтому модель, построенная без учета связывания ионов Ca<sup>2+</sup>, может оказаться неадекватной.

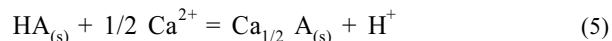
В настоящей работе были поставлены следующие задачи: построение физико-химической и математической моделей взаимодействия ГК с ацетатом кальция, учитывающих связывание ионов Ca<sup>2+</sup> с ГК; оценка параметров модели; теоретическое изучение влияния концентраций реагирующих веществ (Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> и ГК) на результаты определения кислотности кальций-ацетатным методом и сравнение полученных результатов с экспериментальными данными; оценка кальций-ацетатного метода с точки зрения возможности определения с его помощью содержания карбоксильных групп в образцах ГК.

### Модель ионного обмена

В первом приближении (пренебрегая образованием водорастворимой фракции гуматов кальция) взаимодействие ГК с ацетатом кальция можно описать уравнением (2). Оно представляет собой гетерогенное равновесие, включающее конкурентное связывание ионов  $H^+$  и  $Ca^{2+}$  кислотными группами ГК. Наиболее простой моделью подобных равновесий является модель ионного обмена, которая применительно к рассматриваемой системе может быть представлена уравнением



В этом уравнении, в отличие от (2), предполагается, что исходно (в  $H^+$ -форме) ГК находится не в жидкой, а в твердой фазе и, таким образом, представляет собой ионообменник. Уравнение (3) можно рассматривать как комбинацию двух равновесий: протолитического (4) и собственно ионного обмена (5)



с константами, соответственно,

$$K_p = \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-][H^+]} = 1/K_a, \quad (6)$$

$$K_{ex} = \frac{[Ca^{2+}]_s^{1/2} [H^+]}{[H^+]_s [Ca^{2+}]^{1/2}}, \quad (7)$$

где  $K_a$  – константа кислотной диссоциации уксусной кислоты, а индексом  $s$  обозначены концентрации в твердой фазе (ммоль/г обменника; для двухзарядных ионов здесь и далее для обеих фаз использованы эквивалентные концентрации).

При построении физико-химической и математической моделей необходимо учесть, что ГК представляют собой гетерофункциональные полиэлектролиты. Ввиду гетерофункциональности ГК равновесия ионного обмена вида (7) должны быть записаны отдельно для каждого  $i$ -го сорта кислотных групп. Константы таких равновесий имеют вид

$$K_{ex,i} = \frac{[Ca^{2+}]_s^{1/2} [H^+]}{[H^+]_s [Ca^{2+}]^{1/2}} = \frac{N_i^{1/2} [H^+]}{(Qq_i)^{1/2} (1-N_i)[Ca^{2+}]^{1/2}}, \quad (8)$$

где  $Q$  – удельная обменная емкость препарата ГК (ммоль/г), равная его общей кислотности (суммарному содержанию карбоксильных и фенольных гидроксильных групп),  $q_i$  – доля групп  $i$ -го сорта,  $N_i$  – эквивалентная доля групп  $i$ -го сорта в Са-форме. Значения  $K_{ex}$ , рассчитанные для гетерофункционального обменника непосредственно по (7), в этом случае представляют собой

средние величины  $K_{ex}$ , зависящие от средней степени заполнения  $N$  (усредненной по всем обменным группам).

Для построения математической модели систему уравнений вида (6) и (8) необходимо дополнить выражениями материального баланса

$$c_H Q \sum N_i q_i + [Ca^{2+}] = c_{Ca}, \quad (9)$$

$$[CH_3COO^-] + [CH_3COOH] = c_{Ca} \quad (10)$$

и уравнением электронейтральности жидкой фазы

$$K_w/[H^+] + [CH_3COO^-] = [Ca^{2+}] + [H^+], \quad (11)$$

где  $c_H$  – массовая концентрация ГК (г/мл),  $c_{Ca}$  – общая эквивалентная концентрация ацетата кальция в реакционной смеси (моль/л),  $K_w$  – ионное произведение воды. Если считать распределение кислотных групп ГК по величинам  $pK_{ex}$  непрерывным, то уравнение (9) превратится в

$$c_H Q \int_{-\infty}^{+\infty} N q(pK_{ex}) dpK_{ex} + [Ca^{2+}] = c_{Ca}, \quad (12)$$

При этом уравнение (9) можно рассматривать как дискретную аппроксимацию уравнения (12). В уравнении (12)  $q(pK_{ex})$  – функция распределения кислотных групп ГК по величинам  $pK_{ex}$ , так называемый  $pK$ -спектр констант ионного обмена [7, 8].

Моделирование зависимости результатов определения карбоксильной кислотности ГК от концентраций реагирующих веществ ( $c_H$  и  $c_{Ca}$ ) можно осуществить по следующей схеме: 1) задать величины  $c_H$  и  $c_{Ca}$ , 2) решить систему уравнений вида (6), (8–11) относительно  $[H^+]$ , 3) рассчитать определяемую величину карбоксильной кислотности (ммоль/г) как

$$c_{COOH} = ([CH_3COOH] + [H^+] - K_w/[H^+])/c_H. \quad (13)$$

Для такого расчета необходимо также задать конкретный вид  $pK_{ex}$ -спектра  $q(pK_{ex})$  и значение общей кислотности ГК ( $Q$ ). При моделировании  $pK_{ex}$ -спектров ГК мы исходили из следующих допущений: 1)  $pK$ -спектр ГК состоит из двух полос, характеризующих распределения карбоксильных и фенольных групп; 2) каждая полоса  $pK$ -спектра описывается гауссовой функцией.

Подобный подход к описанию  $pK$ -спектров гетерофункциональных полиэлектролитов является широко распространенным [5, 9–11].

Таким образом, модельные  $pK$ -спектры ГК задавали в виде

$$q(pK_{ex}) = \bar{b} \frac{1}{y_1 \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2y_1^2} (pK_{ex} - pK_1)^2\right) + (1-\bar{b}) \frac{1}{y_2 \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2y_2^2} (pK_{ex} - pK_2)^2\right), \quad (14)$$

где  $\alpha$  – мольная доля карбоксильных групп;  $pK_1, \sigma_1$  и  $pK_2, \sigma_2$  – параметры распределения для карбоксильных и фенольных групп соответственно.

Для решения системы уравнений (6), (8)–(11) и (14) была составлена программа для IBM-совместимых ЭВМ на языке C++. При расчетах использовали дискретную аппроксимацию функции  $q(pK_{ex})$  с шагом не более 0.1 единицы  $pK_{ex}$ .

### Оценка параметров модели

Параметрами описанной выше модели являются величины общей кислотности ГК  $Q$ , мольной доли карбоксильных групп  $\alpha$  и параметры гауссовых распределений  $pK_1, \sigma_1, pK_2, \sigma_2$  для  $pK$ -спектров констант ионного обмена  $H^+/Ca^{2+}$  на ионогенных группах ГК. Оценки всех этих параметров можно получить из экспериментальной изотермы ионного обмена – зависимости средней степени заполнения обменных групп ГК ионами  $Ca^{2+}$

$$\bar{N} = \sum N_i q_i \quad (15)$$

от равновесных концентраций  $[Ca^{2+}]$  и  $[H^+]$  в жидкой фазе. Для построения такой изотермы можно использовать экспериментальную зависимость результатов определения карбоксильной кислотности ГК от концентрации ацетата кальция. Однако для оценки параметров, характеризующих фенольные группы ( $pK_2, \sigma_2$ ), а также величины  $Q$ , необходимо иметь участок изотермы, соответствующий значительным степеням обмена протонов фенольных групп на ион  $Ca^{2+}$ . Применение ацетата кальция не позволяет достичь требуемых степеней обмена. В то же время их легко достичь, если в качестве реагента использовать более сильное основание – гидроксид бария. Поэтому для построения изотерм ионного обмена были использованы объединенные данные для двух зависимостей: 1) карбоксильной кислотности ГК ( $c_{COOH}$ ), определенной кальций-ацетатным методом, от концентрации  $Ca(CH_3COO)_2$  (рис. 1, кривые 1); 2) общей кислотности ГК ( $C_{tot}$ ), определенной баритовым методом, от концентрации  $Ba(OH)_2$  (рис. 2).

Такие зависимости были получены для двух образцов ГК – HA1 и HA2. Подробности эксперимента приведены в [6]. Непосредственно из данных рис. 2 были оценены величины  $Q$  (7.9 и 9.9 ммоль/г для HA1 и HA2 соответственно) как значения  $c_{tot}$ , соответствующие областям плато (насыщения) на кривых. Из объединенных данных двух зависимостей для каждого образца были построены изотермы обмена  $H^+/M^{2+}$  ( $M = Ca, Ba$ ) как функции  $N$  от  $[H^+]$  и  $[M^{2+}]$ . При расчетах изотерм пренебрегали различием в средстве обменных групп ГК к ионам  $Ca^{2+}$  и  $Ba^{2+}$  (согласно [12], коэффициенты обмена  $Ba^{2+}/Ca^{2+}$  для карбоксильных групп составляют порядка 0.7). Величины  $N$  рассчитывали как

$$\bar{N} = 1 - c/Q, \quad (16)$$

где  $c = c_{COOH}$  (реагент – ацетат кальция) или  $C_{tot}$  (реагент – гидроксид бария).

Наилучшие приближения значений параметров  $pK_{ex}$ -спектра  $\alpha, pK_1, \sigma_1, pK_2, \sigma_2$  рассчитывали по изотермам ионного обмена методом нелинейного регрессионного анализа. Регрессионная модель включала две независимые переменные  $[H^+]$  и  $[M^{2+}]$  и описывалась выражениями (8), (14) (в дискретном приближении) и (15). Оптимизацию проводили по Хуку–Дживсу [13].

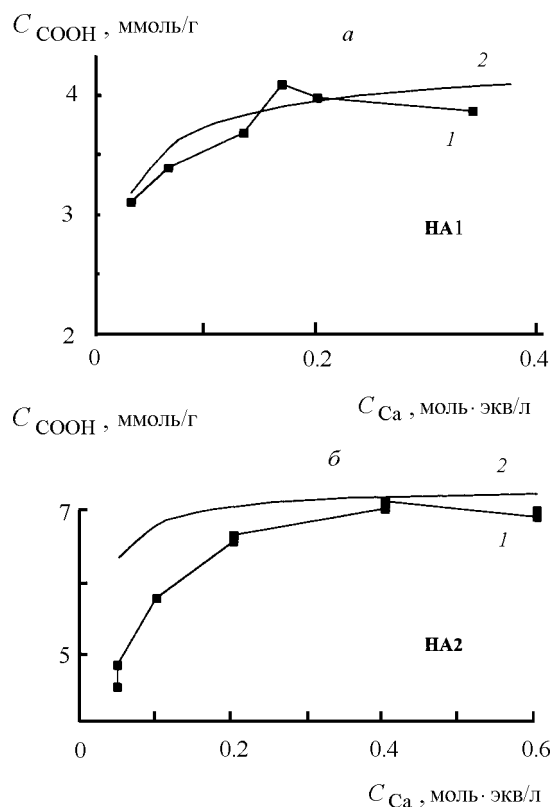


Рис. 1. Зависимости карбоксильной кислотности ГК, определяемой кальций-ацетатным методом, от концентрации ацетата кальция. 1 – эксперимент, 2 – модель при  $c_H, г/мл$ : а –  $4.0 \cdot 10^{-4}$ , б –  $3.0 \cdot 10^{-4}$ . В модели задано  $c_{COOH,0}, ммоль/г$ : а – 4.08, б – 7.32

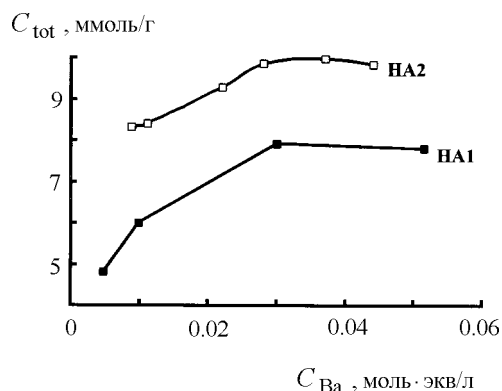


Рис. 2. Экспериментальные зависимости общей кислотности ГК, определяемой баритовым методом, от концентрации гидроксида бария.  $c_H, г/мл$ : HA1 –  $4.0 \cdot 10^{-4}$ , HA2 –  $3.0 \cdot 10^{-4}$

Результаты расчетов приведены в таблице. Как видно из этих данных, значения доли карбоксильных групп  $\alpha$  могут быть оценены с достаточно малой погрешностью. Они хорошо согласуются с экспериментальными значениями (найденными как отношение величин карбоксильной и общей кислотности, соответствующих областям плато кривых рис. 1, 2). В то же время параметры  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ , характеризующие ширины полос  $pK_{\text{ex}}$ -спектра, оцениваются с весьма большими погрешностями и оказываются близкими к нулю.

Последнее обстоятельство на первый взгляд представляется крайне неожиданным, так как означает, что все карбоксильные (и все фенольные) группы ГК характеризуются одной и той же величиной  $pK_{\text{ex}}$ , равной  $pK_1$  (и, соответственно  $pK_2$ ). Однако ГК содержат в своем составе множество карбоксильных (фенольных) групп, близких, но не идентичных по своей химической природе. Кроме того, ввиду сильного взаимного влияния ионогенных групп полиэлектролитов ширина полос их  $pK$ -спектров отлична от нуля даже для монофункциональных полиэлектролитов [14, 15].

Возможная причина малости рассчитанных величин  $\sigma_{1,2}$  состоит в том, что между значениями параметров ( $pK_i$ ,  $\sigma_i$ ) ( $i = 1, 2$ ) во всех случаях наблюдается сильная отрицательная корреляция ( $r \sim -0.85 - -0.9$ ). Это может означать, что истинные значения  $\sigma_i$  на самом деле выше, а соответствующие значения  $pK_i$  ниже рассчитанных. Таким образом, раздельная оценка значений  $\sigma_i$  и  $pK_i$  по изотермам ионного обмена ГК затруднена. Поэтому мы попытались определить величины  $\sigma_i$  исходя из независимых данных.

Как показано нами ранее [14], для  $pK$ -спектров констант кислотной диссоциации полиэлектролитов в ряде случаев существуют простые эмпирические соотношения, которые связывают параметры их кривых титрования и  $pK$ -спектров. Таким образом, существует возможность оценивать параметры  $pK$ -спектра непосредственно из

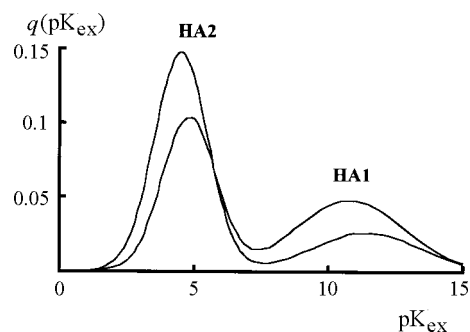


Рис. 3.  $pK_{\text{ex}}$ -спектры образцов ГК

кривых титрования, не проводя расчета  $pK$ -спектра как такового. Подобные соотношения найдены нами и для  $pK$ -спектров констант ионного обмена.

Так, путем численного моделирования установлено, что для ионообменников, имеющих гауссово распределение величин  $pK_{\text{ex}}$ , зависимость средних значений  $pK_{\text{ex}}$  от средней степени заполнения  $N$  (см. (7) и комментарии к (8)) близка к линейной в широком диапазоне ( $N = 0.2-0.8$ )

$$p\bar{K}_{\text{ex}} = k\bar{N} + b. \quad (17)$$

При этом было установлено, что между параметром  $k$  и стандартным отклонением гауссиана  $\sigma$  (при  $\sigma > 0.5$ ) существуют следующие эмпирические соотношения:

при обмене 1–1-зарядных ионов

$$\sigma = 0.49 k + 0.28, \quad (18)$$

при обмене 1–2-зарядных ионов

$$\sigma = 0.46 k + 0.25. \quad (19)$$

Таким образом, для ионообменных систем, поведение которых подчиняется зависимости (18), можно оценить величину  $\sigma$  полосы  $pK_{\text{ex}}$ -спектра непосредственно из экс-

#### Оценки параметров $pK$ -спектров образцов гумусовых кислот ( $P = 0.95$ )

Образец	$pK_1$	$\sigma_1$	$pK_2$	$\sigma_2$	$\alpha$	
					расч.	эсп.
HA1	$5.2 \pm 0.6$	$0.4 \pm 1.3$	$10.9 \pm 0.4$	$0.3 \pm 0.8$	$0.54 \pm 0.06$	0.51
	$4.8 \pm 0.4$	1*	$10.8 \pm 0.5$	2*	$0.52 \pm 0.08$	
HA2	$5.4 \pm 0.7$	$0.3 \pm 0.8$	$11.4 \pm 0.1$	$0.0 \pm 0.4$	$0.73 \pm 0.03$	0.72
	$4.5 \pm 0.4$	1*	$11.4 \pm 0.2$	2*	$0.74 \pm 0.02$	

\* Параметры, оцененные из независимых данных и не варьируемые в ходе оптимизации.

периментальной изотермы обмена. Для карбоксильных ионитов во многих случаях [16] изотермы обмена  $H^+$  на 1-зарядный ион, построенные в координатах  $\bar{N}-p\bar{K}_{ex}$ , действительно близки к линейным; при этом значение  $k$  находится в пределах 1.2–1.8, что соответствует  $\sigma = 0.7-1.1$ . Для обмена  $H^+$  на 2-зарядный ион на карбоксильных ионитах необходимые литературные данные не были найдены, поэтому нами была построена экспериментальная изотерма обмена  $Ca^{2+}/H^+$  на катионите КБ4-2п. Для этой изотермы получено  $k = 1.48$  и соответствующее значение  $\sigma = 0.9$ , что близко к величинам для обмена 1-1-зарядных ионов. Для фенольных ионитов имеются данные [17] об обмене  $K^+/H^+$  на ионите ФФС 1.4/0.7, из которых рассчитано  $k = 3.6$  и  $\sigma = 2.0$ . Таким образом, значения  $\sigma_1 = 1$  и  $\sigma_2 = 2$  можно принять в качестве нижних оценок соответствующих величин  $pK_{ex}$ -спектров ГК. В действительности, поскольку указанные значения получены для монофункциональных ионитов, а ГК гетерофункциональны, для ГК эти величины несколько выше.

Приняв значения  $\sigma_1 = 1$  и  $\sigma_2 = 2$  в качестве постоянных параметров, мы провели повторную оптимизацию значений  $pK_1$ ,  $pK_2$  и  $\alpha$ . Величины  $pK_2$  и  $\alpha$  при этом практически не изменились по сравнению с рассчитанными ранее, а значения  $pK_1$  составили 4.8 для НА1 и 4.5 для НА2, т.е. действительно существенно уменьшились (таблица). Рассчитанные  $pK_{ex}$ -спектры образцов ГК приведены на рис. 3.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schnitzer M., Khan S.U. Humic substances in the environment. N.Y., 1972. P. 12.
2. Stevenson F.J. Humus chemistry. Genesis, composition, reactions. N.Y., 1982. P. 221.
3. Schnitzer M., Gupta U.C. // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1965. **29**. P. 274
4. Perdue E.M., Reuter J.H., Ghosal M. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1980. **44**. P. 1841.
5. Bonn 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. 127.
7. Leuenberger B., Schindler P.W. // Anal. Chem. 1986. **58**. P. 1471.
8. Triay I.R., Rundberg R.S. // J. Phys. Chem. 1987. **91**. P. 5269.
9. Fukushima M., Tanaka S., Hasebe K., Taga M., Nakamura H. // Anal. Chim. Acta. 1995. **302**. P. 365.
10. Ricart M., Villaescusa I., de la Torre F. // React. Polym. 1996. **28**. P.159.
11. Lucena J.J., Torre F. de la // Humic Subst. In the Global Environ. And Implications on Human Health / Ed. N. Senesi, T.M. Miano. Amsterdam, 1994. P. 1149.
12. Никольский Б.П., Высокоостровская Н.Б., Трофимов А.М. // Радиохимия. 1962. **4**. С. 512.
13. Банди Б. Методы оптимизации. Вводный курс. М., 1988. С. 37.
14. Гармаш А.В., Воробьева О.Н. // ЖАХ. 1998. **53**. С. 258.
15. Гармаш А.В., Воробьева О.Н., Кудрявцев А.В., Данченко Н.Н. // ЖАХ. 1998. **53**. С. 411.
16. Либинсон Г.С. Физико-химические свойства карбоксильных катионитов. М., 1969.
17. Стаина И.В. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1994. С. 54.

#### Моделирование влияния концентраций реагирующих веществ на результаты определения карбоксильной кислотности ГК

С использованием найденных значений параметров  $pK_{ex}$ -спектров рассчитаны зависимости величины карбоксильной кислотности, определяемой кальций-ацетатным методом, от концентрации ацетата кальция (рис. 1, кривые 2). Как видно из рис. 1, модельные кривые удовлетворительно описывают экспериментальные данные. Расхождение кривых для образца НА2 в области малых концентраций ацетата кальция может быть связано с образованием в этих условиях значительного количества водорастворимых гуматов кальция. Для обоих образцов как на экспериментальных, так и на модельных кривых наблюдается плато при  $c_{Ca} \geq 0.2-0.3$  моль-экв/л, что указывает на возможность использования кальций-ацетатного метода для получения объективных характеристик состава ГК. При этом значения  $c_{COOH}$  в области плато на модельных кривых хорошо согласуются с заданными значениями карбоксильной кислотности, равными

$$c_{COOH,0} = \alpha Q. \quad (20)$$

Это дает основания предполагать, что величина кислотности, получаемая с помощью кальций-ацетатного метода в оптимальных условиях (в области плато), соответствует действительному содержанию карбоксильных групп.