

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОГЛИНАННЯ КОМПЛЕКСНИХ ІОНІВ ЦИНКУ
ГРУНТАМИ УКРАЇНИ

КАРНАУХОВ О.І., кандидат хімічних наук, НАУ

НАБИВАНЕЦЬ Б.Й., доктор хімічних наук, Національний державний
університет ім. Т. Г. Шевченко

РІДЕЙ Н.М кандидат сільськогосподарських наук, НАУ

ГОНЧАР С.О., науковий співробітник, Міжнародний науково-навчальний
центр інформаційних технологій і систем (МННЦ ІТС)

БУРОВ О.В., науковий співробітник, Міжнародний науково-навчальний
центр інформаційних технологій і систем (МННЦ ІТС)

ГАЛІМОВ С. К., студент НТУ КПІ

Досліджено можливі прийоми активації цинку під впливом мікродобрив хелантного типу. Як ліганди впроваджено розчини NH_4OH , CSN_2H_4 , $Na_4P_2O_7$, $Na_5P_3O_{10}$ та комплексон III. Показана залежність поглинання ґрунтами комплексних іонів від хімічної природи, стійкості і концентрації хелантних речовин у розчині.

Цинк, мікродобрива, мікроелементи, хеланти, ліганди, координаційні сполуки, ґрунт, живлення, рослина.

Важливим фактором прискореного розвитку сільського господарства є його раціональна хімізація. Інтенсивна хімізація рослинництва ставить ряд екологічних і агробіологічних проблем, у тому числі, проблему збалансованого співвідношення макро- і мікроелементів у живленні рослин.

Ефективність мікроелементного живлення рослин значною мірою визначається формами існування мікроелементів у ґрунтовому профілі і умовами їх міграції.

Мікродобрива, що вносяться, здатні точно фіксуватися в ґрунті за рахунок утворення малорозчинних сполук неорганічного характеру (оксидів, гідроксидів, сульфатів, фосфатів, карбонатів). Окрім мінеральної фіксації на рухомість мікроелементів має сильний вплив ступінь гуміфікації ґрунтів. Гумусові речовини можуть зв'язувати мікроелементи шляхом іонного обміну, сорбції на поверхні частинок, комплексоутворення. Біохімічні процеси перетворення органічної речовини ґрунту супроводжуються утворенням цілого ряду природних хелантів (амінокислот, оксикислот, гетероциклічних сполук тощо), які здатні частково переводити мікроелементи ґрунту в різні розчинні комплексні сполуки.

Однак деякі із мікродобрив мають здатність утворювати координаційні сполуки, тому дослідження їх взаємодії з різними формамі мікроелементів являють інтерес. Розробка висококонцентрованих добрив на основі поліфосфатів та інших сполук, які володіють комплексоутворюючою здатністю, також потребує всебічного дослідження їх взаємодії з мікроелементами.

Нині агрохімічна практика має в своєму арсеналі достатню кількість прикладів ефективного впливу комплексоутворення на розвиток рослин. Наприклад, застосування мультідентатних хелантів поліетиленполіаміноцтової кислоти дозволило досягти успіхів у боротьбі з вапняковим хлорозом, нормалізувати живлення плодкових дерев залізом [1-4], а передпосівна обробка насіння кукурудзи, цукрового буряка, бавовнику аміачними комплексами міді, кобальту і марганцю значно підвищила врожай готової продукції [5]. Встановлено, що в землеробстві можна ефективно використовувати такі комплекси (та їх сполуки з залізом, міддю, цинком, марганцем, молібденом, кобальтом): диетилентриамінопентацтову (ДТПА); оксиетилендифосфонову (ОЕДФ); нітрилтриметилфосфонову (НТФ); етилендіамініантарну (ЕДДЯ) кислоти [6].

Досліджується можливість використання цих сполук та їх комплексонатів з мікроелементами як мікродобрив для обробки насіння,

препаратів для боротьби з хворобами рослин, а також для модифікації мікродобрив. Використовуються хелантні комплекси макро- і мікроелементів, що мають уповільнену дію. На їх основі розроблені іонообмінні добрива [7], здатні із заданою швидкістю віддавати елементи живлення в ґрунтовий розчин.

Поряд із застосуванням комплексантів металів як мікродобрив доцільно використовувати мікроелементи, що знаходяться в ґрунті у недоступній для рослин формі, шляхом переведу їх в біологічно активні комплекси. Це може бути здійснено додаванням у ґрунт комплексонів і утворенням комплексонатів безпосередньо в ґрунті [8].

Ще більше значення має використання біометалів, що містяться у вигляді неорганічних солей в мінеральних добривах. Переведення їх під дією комплексонів у відповідні біологічно активні форми комплексонатів перспективно і економічно обґрунтовано. Вміст біометалів у рудах залежить від багатьох факторів: джерела сировини, технології її переробки тощо. Однак у рухомій формі знаходиться не більше 50% біометалів від їх загального вмісту.

Властивість комплексонів утворювати з металами і, перш за все, з життєво важливими для рослин елементами високостійкі, розчинні у воді комплексні сполуки є передумовою використання їх як модифікаторів мінеральних добрив. З цією метою запропоновано обробляти ґрунт механічною сумішшю різних мінеральних добрив і комплексонів, використовувати гранульовані добрива, опудрені комплексонами [8–9].

Більш перспективним є введення комплексонів у мінеральні добрива на одній з технологічних стадій їх одержання.

Особливий інтерес являє модифікування рідких комплексних добрив (РКД), висока економічна ефективність яких широко відома.

Значним недоліком РКД є їх нестійкість при зберіганні, що пов'язано з випаданням в осад металів, які містяться у вихідній сировині. В зв'язку з

цим обмежується використання як вихідної сировини для виробництва РКД екстракційної фосфорної кислоти, що має значні домішки металів.

З метою усунення недоліків РКД і підвищення біологічної активності присутніх у них біометалів, проведено модифікування рідких добрив комплексонами, дія яких полягає у зв'язуванні іонів металів у стійкі комплекси, які добре засвоюються рослинами.

Модифіковані добрива ефективні у тепличному овочівництві. Таким чином введення комплексонів у мінеральні добрива збільшує біологічну активність останніх, сприяє тим самим підвищенню врожайності сільськогосподарських культур.

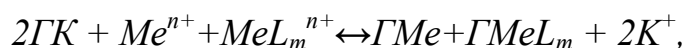
Перспективність цього напрямку зумовлюється також можливістю використання як домішок не індивідуальні комплексони, а реакційні і маточні розчини їх виробництва, а замість дефіцитних металів-мікроелементів – ті, що знаходяться в ґрунті і в добривах.

Теоретичні положення хелатизації металів – мікроелементів у ґрунтовому профілі.

Оскільки ґрунтовий вбірний комплекс можна розглядати як поліфункціональний іонообмінник з переважаючою катіонною функцією, фіксація мікроелементів із комплексних іонів з різними зарядами має відбуватися за двома різними механізмами:

1. Мікроелемент входить до складу комплексного катіону. З певним спрощенням припустимо, що іони, які обмінюються, мають рівний заряд. Крім того можливий обмін (Me^{n+}) і комплексних катіонів (MeL_m^{n+}) на катіони ґрунту K^{n+} .

В загальному вигляді стан рівноваги може бути записано:



де Me^{n+} – катіон мікроелемента, $ГК$ – тверда фаза ґрунту з катіонами, що обмінюються, L – ліганди, нейтральні молекули.

Константа рівноваги процесу має вигляд:

$$K_p = \frac{[\Gamma Me][\Gamma MeL_m][K^{n+}]^2}{[\Gamma K]^2 [Me^{n+}][MeL_m^{n+}]} \quad (1)$$

або

$$K_p = \frac{[Me][\Gamma MeL_m][K^{n+}]^2}{[K^{n+}]^2 [Me^{n+}][MeL_m^{n+}]} \quad (2)$$

де $[K^+]$, $[Me^{n+}]$, $[MeL_m^{n+}]$ – концентрації іонів у розчині.

Символи з рискою відносяться до концентрацій відповідних іонів у ґрунті, що беруть участь в обміні.

Кінцевий розподіл концентрацій може бути подано з урахуванням коефіцієнтів селективності напівпроцесів:



$$K_{S_{Me^{n+}/K^{n+}}} = \frac{[\overline{Me^{n+}}][K^{n+}]}{[\overline{K^{n+}}][Me^{n+}]}; \quad (3)$$



$$K_{S_{MeL_m^{n+}/K^{n+}}} = \frac{[\overline{MeL_m^{n+}}][K^{n+}]}{[\overline{K^{n+}}][MeL_m^{n+}]} \quad (4)$$

Для розрахунку коефіцієнтів селективності концентрації іонів у ґрунті мають бути виражені в еквівалентних частках

$$X_{K^{n+}}, X_{Me^{n+}}, X_{MeL_m^{n+}}$$

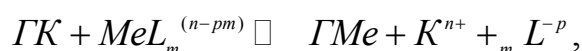
Для $\frac{Me^{n+}}{K^{n+}} K_S X_{K^{n+}} + X_{Me^{n+}} = 1$, а для $\frac{MeL_m^{n+}}{K^{n+}} K_S X_{K^{n+}} + X_{MeL_m^{n+}} = 1$

Підставимо значення коефіцієнтів селективності в (2) одержимо:

$$K_p = \frac{Me^{n+}}{K^{n+}} K_S \cdot \frac{MeL_m^{n+}}{K^{n+}} K_S \quad (5)$$

Мікроелемент знаходиться в складі комплексного аніона (ліганди мають від'ємний заряд).

У цьому випадку стан рівноваги можна записати так:



де p - від'ємний заряд ліганду, $n - pm < 0$.

Вираз константи рівноваги з урахуванням прийнятих позначень:

$$K_p = \frac{[Me^{n+}][K^{n+}][L^{-p}]^m}{[K^{n-1}][MeL_m^{n-pm}]} \quad (6)$$

Множенням чисельника і знаменника (6) на $[Me^{n+}]$ одержимо:

$$K_p = \frac{[Me^{n+}][K^{n+}][L^{-p}]^m [Me^{n+}]}{[K^{n+}][Me^{n+}][MeL_m^{n-pm}]} \quad (7)$$

Беручи до уваги коефіцієнт селективності, а також значення константи нестійкості комплексного аніона

$$Kp = \frac{[L^{-p}]^m [Me^{n+}]}{[MeL_m^{n-pm}]} \quad (8)$$

перетворимо (7) таким чином:

$$Kp = \frac{Me^{n+}}{K^{n+}} K_S \cdot K_H^{MeL_m^{n-pm}} \quad (9)$$

Робота присвячена дослідженню поглинання (сорбції) цинку різними ґрунтами із комплексоутворюючих середовищ різної хімічної природи. Вона є продовженням циклу робіт з вивчення рівноважних форм інших мікроелементів у ґрунтах у присутності комплексоутворюючих агентів [10-11].

Підбір хелантів для координації цинку проводили виходячи із таких міркувань: щоб вони були речовинами, які використовують в агрохімічній практиці або перспективними в цьому відношенні і утворювали комплекси з цинком, які відрізняються за знаком заряду.

Поліфосфати залучені до дослідження як можливі компоненти висококонцентрованих мікродобрих типу РКД

У розчинах KNO_3 , NH_4OH , CSN_2H_4 цинк координований у комплексні катіони $[Zn(H_2O)_n]^{2+}$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, а в розчинах $Na_4P_2O_7$, $Na_5P_3O_{10}$ і $EDTANa_2$ метал входить до складу комплексних аніонів $[Zn(P_2O_7)_n]^{2-4n}$, $[Zn(P_3O_{10})_n]^{2-5n}$, $[ZnEDTA]^{2-}$

Методика досліджень. До 10 г сухого ґрунту добавили 50 м³ розчину хеланта і 78 мг цинку у вигляді розчину $ZnSO_4$. Протягом години суміш збовтували, далі фільтрували. Попередні досліди показали, що за цей час системи повністю досягли рівноважного стану. До 10 см³ фільтрату додавали 10 см³ 1 М ($NH_4OH + NH_4Cl$) як фоновий електроліт і визначали вміст цинку методом інверсійної хронопотенціометрії на приладі М-ХА1000-

5 за програмою для операційної системи Windows XP методом добавок [12-14]. Іонна сила розчинів і рН в кожній серії дослідів залишалися постійними.

В зв'язку з тим, що в розчинах $EDTANa_2$ цинк в необхідному інтервалі потенціалів не відновлюється, на робочому електроді (завдяки великій стійкості комплексу $[ZnEDTA]^{2-}$ $K_{нест.} = 2,09 \cdot 10^{-17}$ [15]) виникає потреба додаткової мінералізації цих розчинів, спрямована на руйнування комплексів цинку.

10 см³ трилонатного фільтрату випаровували в тиглі досуха, сухий залишок спалювали у муфельній печі, золу розчиняли у 10 см³ 1 М НСІ, розчин нейтралізували NH_4OH до рН4,5 – 4,7. Одержаний розчин аналізували за програмою електрохімічної інверсії цинку за допомогою ртутного плівкового електрода (робочий електрод) і хлор срібного електрода (порівняльного).

Результати досліджень та їх інтерпретація

Результати дослідження сорбції цинку ґрунтами (0-20 см) наведені в табл. 1.

Результати дослідження сорбції цинку ґрунтами (шар 0-20см) із комплексотворних середовищ, % K_s (коефіцієнт селективності)

Ґрунт	KNO_3		$1M$ NH_4OH	$1M$ CSN_2H_4	$0,15M$ $Na_4P_2O_7$	$0,05M$ $Na_5P_3O_{10}$	$0,1M$ $EDTANa_2$
	%	K_s	K_s	K_s	K_s	K_s	K_s
Черноземно луговий	100	0,020	0,020	0,020	4,55	6,49	8,60
солончакуватий							
Дерново- середньо- підзолистий	85,4	0,031	0,030	0,030	4,34	6,52	8,15
Темно- каштановий	94,8	0,042	0,040	0,036	3,50	7,44	7,50
солонцюватий							
Луговий солонцюватий	99,0	0,036	0,039	0,037	3,82	5,95	6,45

Темно-сірий опідзолений	95,2	0,035	0,038	0,039	3,78	6,20	6,35
Садовий корковий солонець*	99,3	0,041	0,038	0,040	3,50	6,45	4,95
Чорнозем міцний малогумусний	98,4	0,041	0,040	0,045	4,86	6,20	7,50
Сірий опідзолений	92,4	0,055	0,044	0,050	4,50	6,10	5,60
Чорнозем опідзолений	90,5	0,058	0,039	0,053	5,05	6,45	6,4
Чорнозем міцний	95,3	0,061	0,048	0,055	4,20	6,45	7,30

*Шар 20-40 см

На прикладі сірого опідзоленого та лугового солонцюватого ґрунтів досліджено вплив концентрації хеланта (розчини $Na_4P_2O_7$ і $Na_5P_2O_{10}$) на сорбцію цинку (табл. 2). В цій серії дослідів іонна сила розчинів змінювалася відповідно до зміни концентрації ліганду в розчині, що відповідає реальним можливостям міграції цинку в ґрунтового профілі.

2. Сорбція комплексних іонів цинку залежно від концентрації хеланта в розчині (внесено цинку із розрахунку 78,0 мг/кг сорбенту)

Концентрація $Na_4P_2O_7$, моль/л	Знайдено Zn, мг/кг	Сорбований Zn, %	Концентрація $Na_5P_2O_{10}$ моль/л	Знайдено Zn мг/кг	Сорбований Zn, %
Луговий солонцюватий ґрунт					
0,15	67,7	86,7	0,05	26,5	34,0
0,075	60,0	76,9	0,03	17,2	22,0
0,025	47,6	61,0	0,02	14,1	18,1
0,019	40,0	51,3	0,015	9,4	12,0
0,012	25,3	32,4	0,010	6,0	7,7
0,006	6,5	8,3	0,005	2,4	3,1
0,0025	1,1	1,4	0,0020	0,8	1,0
0,0012	0,3	0,4	0,001	-	-
Сірий опідзолений ґрунт					
0,15	60,6	76,9	0,05	66,0	84,6

0,075	53,3	68,3	0,03	57,6	73,8
0,025	41,3	52,9	0,02	51,4	65,9
0,019	35,4	45,4	0,015	51,8	66,4
0,012	25,0	32,0	0,010	46,8	60,0
0,006	14,4	18,5	0,005	41,5	53,9
0,0025	8,4	10,8	0,0020	27,6	35,4
0,0012	7,5	9,6	0,001	25,2	32,4

Згідно з рівнянням (5) рівновага процесів поглинання ґрунтами комплексних катіонів не залежить від їх стійкості (в рівняння (5) не входить значення K_n), а визначається специфічними особливостями ґрунтів, які знаходять відображення у відповідних коефіцієнтах селективності.

Незважаючи на різницю в стійкості $[Zn(H_2O)_n]^{2+}$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ і $[Zn(CSN_2H_4)_n]^{2+}$ комплексних катіонів спостерігається практично повне поглинання їх всіма типами ґрунтів, що знаходиться у повній відповідності з концепцією ґрунтового поглинального комплексу. Комплексування мікроелементів у комплексні катіони може запобігти їх мінеральній фіксації (тим сильніше, чим стійкіший комплексний катіон), але це не є ефективним засобом, який регулює сорбційні процеси в ґрунтового профілі.

Поглинання ґрунтами комплексних аніонів зменшується в ряду $[Zn(P_3O_{10})_n]^{2-5n}$ $[Zn(P_3O_{10})_n]^{2-5n} \geq [Zn(P_2O_7)_n]^{2-4n} \geq Zn[EDTA]$ (див. табл. 1), оскільки в цьому випадку рівновага сорбційного процесу визначається головним чином стійкістю комплексних аніонів (рівняння 8) [15].

Міграцію мікроелемента можна регулювати шляхом зміни концентрацій від'ємного хеланта (див. табл.2). При збільшенні вмісту останнього в розчині рівновага $MeL_m^{n-pm} \rightleftharpoons$ зміщується в бік зменшення $[Me^{n+}]$ і загальна кількість поглинутих атомів мікроелемента зменшується.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Островская Л. К., Макарова Г.М, Яковенко Г.М. Карбонатный хлороз и халатные удобрения, Киев.: Урожай, 1973. – 104 с.
2. Карнаухова А.И., Безнис А.Т. Бионеорганическая химия: Учеб. пособие.- К.: Вища шк., 1992. – 223 с.
3. Дятлов Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. – М.: Химия, 1988. – 544с.
4. Островская Л. К. Роль железа в растениях, нарушения его метаболизма и применение халатных соединений в качестве железных удобрений // Сб. Биологическая роль микроэлементов в сельском хозяйстве и медицине. М.: Наука, 1974. – С. 95-111.
5. Г.К. Дистанов, Э.О. Кыдырмышев О влиянии аммиачных и мочевиных комплексов некоторых микроэлементов на урожайность с. х. культур //Сб. микроэлементы в животноводстве и растениеводстве М. – 1962 Вып. 1.. – С.131-137.
6. Б.А. Ягодин, Л.М. Державин, Ш.И. Литвак, Е.Н. Ефремов, А.Н. Аристархов, Н.М. Дятлов и др. // Применение комплексонатов в земледелии. Химия в с.х., 1987, т.25. – С42-46.
7. Пат. США 4396412
8. Дятлов Н.М., Лаврова О.Ю. Темкина В.Я. и др. Применение комплексонатов в сельском хозяйстве. Обзорная информация. М.:НИИТЭХИМ, 1984. – 30С.
9. Методические указания по испытанию в земледелии эффективности комплексонатов, комплексонатов микроэлементов и модифицированных или минеральных удобрений. М.: Агропромиздат, 1937. – 36С.
- 10.Карнаухова А.И., Ткаченко В.М. Влияние процессов комплексообразования на поглощение меди почвами. // Агрохимия, 1975 №2. – С. 121–124.
- 11.Ткаченко В.М., Набиване Б.Й, Карнаухова А.И. влияние процессов комплексообразования на поглощение кобальта почвами // Агрохимия, 1978, №4. – С.124-126

12. Яцимирский К.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений.– М.: Изд-во АН СССР, 1959. – 206с.
13. Карнаухова О.І., Галімова В.М. Електроаналітичні методи в екологічному моніторингу важких металів // Наук. вісн. НАУ. – 1999. – №13. – С.61-72.
14. Карнаухова О.І., Галімова В.М. Електрохімічний програмно - комп'ютерний прилад екомоніторингу важких металів // Збірник праць з техн. Хімії. – Київ, 1997. – С.21-24.
15. Карнаухова О.І., Галімова В.М., Галімов К.Р., Гончар С.О. Програмно – комп'ютерний прилад для визначення важких металів в ґрунтах // Аграрна наука і освіта. – 2001. - №3-4. – С.38-44.
16. Sillen L. G., Martell A.E. Stability Constants of metal-ion complexes. London, 1964, 754p.

Исследование поглощения комплексных ионов цинка грунтами Украины

Карнаухов Ф.И., Набиванец Б.И., Ридей Н.М., Гончар С.А., Буров А.В., Галимов С.К.

Исследованы возможные приемы активации цинка под воздействием макроудобрений хелатного типа. Как лиганды предложены растворы NH_4OH , CSN_2H_4 , $Na_4P_2O_7$, $Na_5P_3O_{10}$ и комплексон III. Показана зависимость поглощения грунтами комплексных ионов от химической природы, стойкости и концентрации хелатного вещества в растворе.

Цинк, микроудобрения, микроэлементы, макроэлементы, хеланты, лиганды, координационные соединения, грунт, питание, растения

Research of absorption complex ions of zinc by soils Ukraine

Karnauhov A., Nabivanecs B., Ridey N., Gonchar S., Burov A., Galimov S.

It was investigated the possible ways of zinc by the influence of micronutrients of chelate type. It was proposed as ligands NH_4OH , CSN_2H_4 , $Na_4P_2O_7$, $Na_5P_3O_{10}$ solution and complexon III. The relationship between soil sorption of complex ions and their chemical nature, stability and chelate's concentration in solution was shown.

Zinc, micronutrients, micro-elements, chelates, ligands, complex compounds, soil, nutrition, plants.