

УДК 631.417.8:541.138.2

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ И ФУЛЬВОКИСЛОТАМИ

Н. Н. ГАРИСТ, В. И. САВИЧ

(Кафедра неорганической и аналитической химии  
и кафедра почвоведения)

На потенциостате в области от  $-1,6$  до  $+1,5$  В исследовали взаимодействие металлов с гуминовыми кислотами (концентрация  $10^{-3}$  моля/л), растворенными в  $0,01$  н. NaOH, и с фульвокислотами (та же концентрация), растворенными в  $0,01$  н. KCl. Показано, что скорость растворения металлов в гуминовой кислоте выше, чем в фульвокислоте. При этом скорость взаимодействия определяется стандартным окислительно-восстановительным потенциалом и устойчивостью образующихся комплексов. Скорость взаимодействия металлов с обеими кислотами увеличивалась в следующей последовательности:  $Mn > Co > Cu > Ni > Cd > Cr$ . Для металлов с положительными или невысокими отрицательными значениями стандартных потенциалов скорость растворения коррелировала с константами устойчивости образуемых комплексов  $Cu > Ni > Cd > Cr$ .

Взаимодействие тяжелых металлов с веществами, входящими в состав почвы, представляет значительный интерес. Ионы тяжелых металлов в почве могут выступать в роли как микроэлементов, так и почвенных ядов в зависимости от концентрации металла и состояния почвы. Именно поэтому факторы, влияющие на процесс взаимодействия почвенных веществ с ионами тяжелых металлов, привлекают особое внимание.

Одним из важных параметров, определяющих состояние почвы и характер протекающих почвенных процессов, является окислительно-восстановительный потенциал. Оценить влияние этого показателя на процессы взаимодействия тяжелых металлов с почвой в определенной мере возможно на основании вольт-

амперных кривых тех или иных металлов в растворах гумусовых веществ. Медленное поступление ионов в раствор при анодном растворении металлов позволяет моделировать процессы их взаимодействия с гуминовыми кислотами (ГК) и фульвокислотами (ФК), а также проследить за изменением характера данных процессов под влиянием потенциала (Е). Этим вопросам и было посвящено настоящее сообщение.

Взаимодействие тяжелых металлов при их анодном растворении с ГК и ФК. Нами исследовалось взаимодействие Zn, Mn, Co, Ni, Cr и Cd с растворами ГК и ФК при концентрации порядка  $10^{-3}$  моля/л.

Анодные вольт-амперные кривые снимали в разной области Е: от

стационарного до 600 мВ (т. е. в условиях потенциалов, реально существующих в почве) и от стационарного до 1,5 В (при интенсивном протекании окислительных процессов).

Следует учитывать, что поляризационные кривые отражают не только взаимодействие металлов с ГК и ФК, но и изменение состояния самих металлов, характер образования поверхностных оксидов и гидроксидов, а при  $E > 1$  В — процессы сорбции и выделения кислорода. Поэтому, чтобы выделить собственно процесс взаимодействия ГК с металлами, для сравнения снимали анодные вольт-амперные кривые металлов в растворе фона при отсутствии ГК и ФК. Раствором фона являлся электролит, близкий по электропроводности и рН к раствору, содержащему изучаемое гумусовое вещество. Для ГК в качестве фонового электролита использовали 0,01 н. NaOH (т. е. вещество, в котором растворяли эти кислоты), для ФК — 0,01 н. KCl.

Вольт-амперные кривые снимали на потенциостате ЦЛА-П=5827 с

использованием хлорсеребряного электрода сравнения. Для работы применяли пластинки исследуемых металлов со свежоочищенной поверхностью. Видимая поверхность пластин составляла 0,5 см<sup>2</sup>.

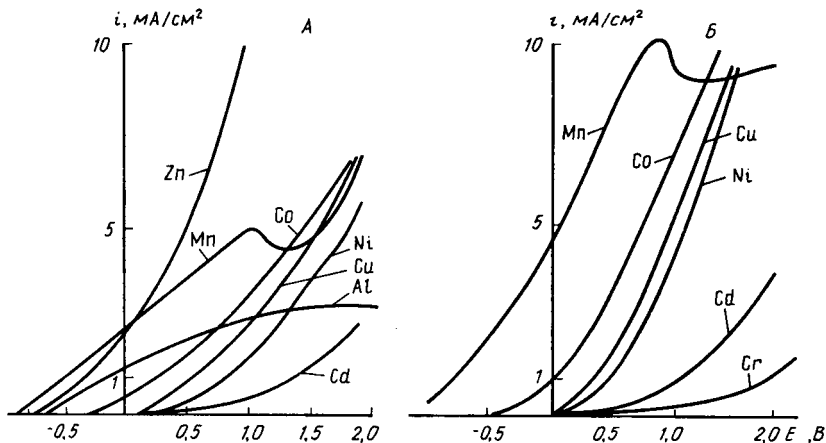
Растворы ГК и ФК готовили из очищенных сухих препаратов — 0,3 г сухого препарата на 1 л соответственно дистиллированной воды и 0,01 н. NaOH.

Интенсивность растворения металлов в присутствии ГК и ФК определяется прежде всего их окислительно-восстановительным потенциалом (ОВП). Максимальная скорость растворения характерна для таких электроотрицательных металлов, как Zn, Al, Mn, Co. Металлы с положительным значением ОВП (Co, Cd) значительно более устойчивы в растворах ГК и ФК.

Последовательность изменения скорости растворения металлов одинаковая как для ГК, так и для ФК (соответственно  $Mn > Co > Cu > Ni > Cd > Cr$  и  $Mn > Zn > Al > Co > Cu > Ni > Cd$ ).

Скорость растворения всех исследованных металлов (рис. 1 и 2)

Рис. 1. Вольт-амперные кривые анодного взаимодействия металлов с раствором ФК (А) и ГК (Б) в интервале от  $E$  стационарного до  $E_B$ .



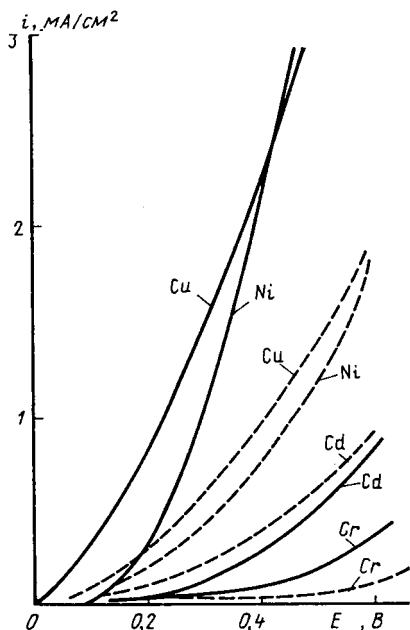


Рис. 2. Вольт-амперные кривые анодного взаимодействия металлов с раствором ГК (сплошные линии) и ФК (пунктирные) в области  $E$  до 0,6 В.

для ГК заметно больше, чем для ФК, что, на наш взгляд, можно объяснить большей способностью первых к комплексообразованию с металлами. Следует учитывать, что здесь идет речь о взаимодействии ионов металлов со щелочным раствором ГК. Сами ГК в отличие от ФК в природе являются сорбентами, снижающими активность тяжелых металлов. Известно, что комплексы ГК более устойчивы, чем ФК [1—3]. Связь между устойчивостью комплексов ГК и ФК и скоростью растворения заметна для электроположительных металлов. На рис. 2 приведены вольт-амперные кривые растворения в гумусовых веществах Cu, Ni, Cr и Cd (в области потенциалов, наблюдаемых

в реальных условиях существования почв).

Скорость растворения Cu ( $E = -0,34$  В) как для ГК, так и для ФК заметно выше, чем скорость растворения Cd (ОВП  $= -0,4$  В) и Cr (ОВП  $= -0,74$  В). Что касается Ni, то этот металл, имеющий более отрицательное значение ОВП ( $-0,25$ ), должен был бы подвергаться более интенсивному растворению, чем Cu. Однако на самом деле он растворяется медленнее, особенно при небольших отклонениях потенциала от стационарного значения — до 600 мВ, т. е. в тех условиях, которые могут реально иметь место в почве.

Таким образом, для металлов с высокими отрицательными значениями ОВП (Zn, Mn и Co) определяющее влияние на скорость электрорастворения оказывает величина ОВП, а для металлов с более положительными значениями ОВП — устойчивость комплексов ГК и ФК.

При небольших отклонениях от стационарного потенциала (в пределах 1 В) для таких металлов наблюдается корреляция между скоростью растворения и устойчивостью комплексов ФК и ГК:  $Cu > Ni > Cd > Cr$ . При переходе к более высоким значениям анодных потенциалов (от 1 до 1,5 ÷ 2 В) эта корреляция нарушается и начинает преобладать влияние ОВП. Так, при  $E = 1,5$  В и выше скорость растворения Cu уже не превышает скорость растворения Ni.

Восстановление ГК и ФК на поверхности металлов. Поляризационные кривые Al, Zn, Mn, Co, Cu, Ni, Cd и Cr снимались также в области отрицательных потенциалов — от  $E_h$  стационарного до  $E = -2$  В (рис. 3). Процессы восстановления ГК и ФК на поверхности всех металлов протекали с заметной скоростью. Эти

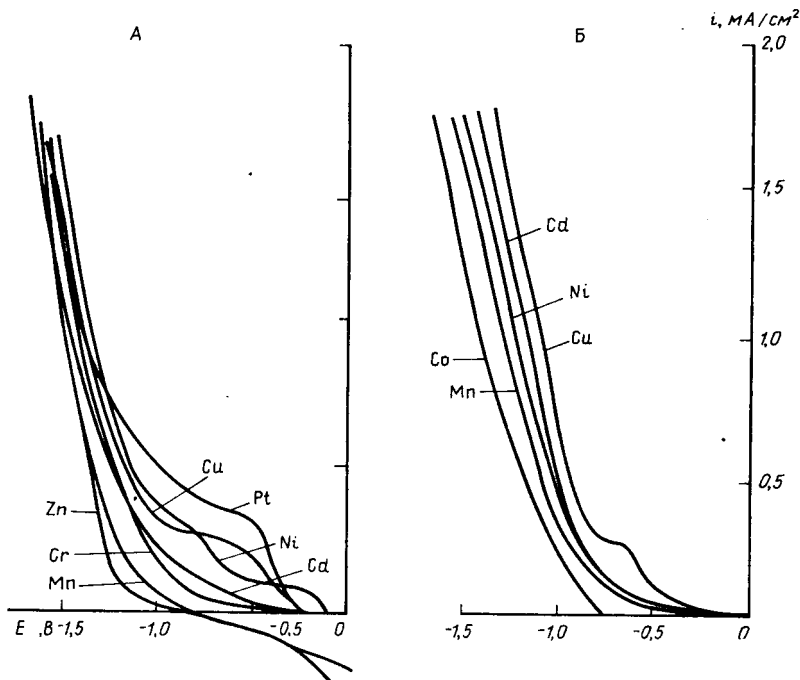


Рис. 3. Катодные вольт-амперные кривые металлов в растворе ФК (А) и ГК (Б).

процессы зависели от состояния поверхности самих металлов (восстановление оксидов), восстановления водорода, а также восстановления гумусовых веществ из раствора. Процессы, протекающие одновременно, в определенной степени можно дифференцировать, сопоставив катодные поляризационные кривые в растворе, который содержит гумусовое вещество, с кривыми для раствора фона.

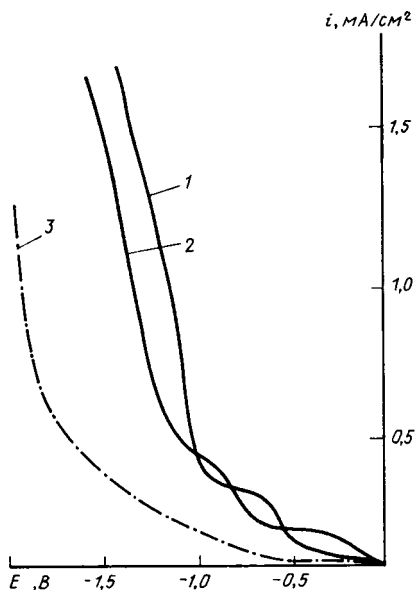
Скорость восстановления в растворе ГК начиная с  $E = -1$  В и при всех более отрицательных значениях заметно выше, чем в растворе фона. Примером могут служить результаты, полученные для  $\text{Cu}$  (рис. 4), такая же зависимость получена и для остальных металлов.

Поведение металлов при катод-

ной поляризации исследовалось также в растворе ФК. Для  $\text{Co}$  и  $\text{Cu}$  в ФК восстановление начиналось в области менее отрицательных потенциалов по сравнению с теми же металлами в ГК (рис. 3). В ФК наблюдалось как бы две волны восстановления, в ГК (рис. 3) — две небольшие волны только у  $\text{Cu}$ .

Чтобы различить процессы, обусловленные восстановлением ФК и восстановлением водорода и поверхностных оксидов, проводилось (как и для ГК) сравнение кривых в растворе, содержащем ФК, и в растворе фона. В области потенциалов  $E > 1$  В скорость восстановления в растворе ФК заметно выше, чем в растворе фона (рис. 4).

Потенциал и органические взаимодействия

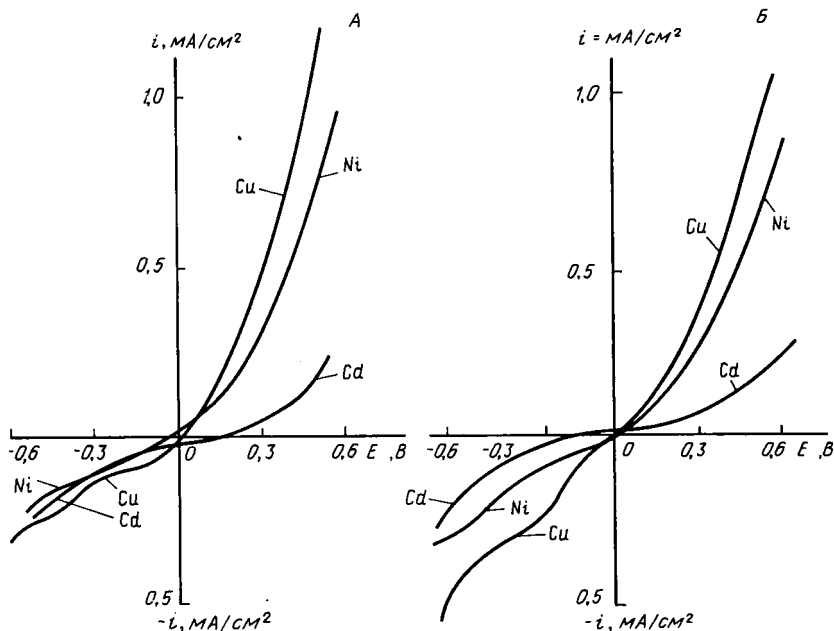


вия в реальных почвенных условиях. В реальных почвенных системах могут существовать различные окислительно-восстановительные условия и возможен достаточно широкий диапазон Eh — от 600 до —600 мВ, т. е. колебания Eh достигают 1 В, поэтому роль электродного потенциала нельзя не учитывать при исследовании органино-минеральных взаимодействий и форм существования микроэлементов в почве.

На рис. 5 представлены вольт-амперные кривые взаимодействия металлов с гуминовыми веществами в интервале E, реально существующем в почвах (от 600 до

Рис. 4. Катодные вольт-амперные кривые Cu. 1 — в ГК; 2 — в ФК; 3 — в растворе фона — 0,01 н. NaOH.

Рис. 5. Вольт-амперные кривые Cu, Ni, Cd в растворе ГК (А) и ФК (Б) в интервале E от —0,6 до 0,6 В.



—600 мВ). На рис. 1 и 4 видно, что именно в этом интервале потенциалов, характерном для реальных условий, скорость взаимодействия Cu с ГК и ФК заметно выше, чем скорость растворения менее электроположительных металлов (Ni и Cd), т. е. влияние комплексообразующей способности почвенных кислот на устойчивость металлов практически важно. Вероятно, на практике нужно учитывать, что коррозионная устойчивость Cu при контакте с почвой может оказаться значительно ниже, чем при отсутствии гумусовых веществ.

### Выводы

1. Скорость растворения Cu, Ni, Cd, Cr, Mn, Zn, Co и Al при E от 1 до -1 В в ГК больше, чем в ФК.

2. Скорость взаимодействия металлов с ГК и ФК возрастает в следующей последовательности: Mn > Co > Cu > Ni > Cd > Cr. Она определяется значением стандарт-

ного потенциала (этот фактор является определяющим для таких электроотрицательных металлов, как Mn, Zn, Al) и устойчивостью комплексов металлов с ГК и ФК. Роль данного фактора особенно велика при растворении металлов с электроположительными или невысокими отрицательными значениями стандартных потенциалов, что в наибольшей степени проявляется для Cu.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кауричев И. С., Карпухин А. И., Степанова Л. П. Изучение состава и устойчивость водорастворимых железо-органических комплексов.— Почвоведение, 1979, № 2, с. 39—52.— 2. Орлов Д. С. Химия почв.— М.: Изд-во МГУ, 1985.— 3. Савич В. И. Термодинамика трансформации соединений ионов в почве.— В кн.: Итоги науки и техники, т. 6. Серия: Почвоведение и агрохимия. М.: ВНИТИ, 1986, с. 7—86.

*Статья поступила 19 марта 1991 г.*

### SUMMARY

Interaction of metals with humic acids (concentration  $10^{-3}$  m/l) solved in 0.01 n. NaOH and with fulvoacids (the same concentration) solved in 0.01 n. KC was investigated on a potentiostat in the band of 1.6—1.5 V. It is shown that the solution rate of metals in humic acid is higher than that in fulvoacid, the rate of interaction being determined by the standard oxidation-reduction potential and by stability of the complexes formed. The rate of interaction of metals with both acids increased in the following sequence: Mn > Co > Cu > Ni > Cd > Cr. For the metals having positive or not high negative values of standard potentials the solution rate correlated with the stability constants of the formed complexes Cu > Ni > Cd > Cr.