

ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА В ПОЧВЕ

А. И. КАРПУХИН, А. М. ГАСАНОВ, Т. С. ГОНЧАРУК

(Кафедра почвоведения)

Растворимость соединений железа и выпадение этого элемента в осадок в значительной мере связаны с природой иона, т. е. зарядом ядра и состоянием электронов, которые определяют гидратирующую способность, комплексообразование, подверженность гидролизу и многие другие свойства. От наличия в системе органических соединений во многом зависит агрегатное состояние ионов железа. Внешние условия также накладывают определенный отпечаток на фазовые превращения их в почве [8].

Нами изучалось влияние концентрации железа в растворе, соотношения Fe : С, его взаимодействия с различными органическими лигандами, реакции среды на процессы ассоциации и диссоциации соедине-

ний железа, их растворимость и выпадение этого элемента в осадок. Исследование проводили методом систематизированной гелевой хроматографии в сочетании с общепринятыми методами аналитической химии. Содержание железа определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре и фотометрическим методом.

Гелевая хроматография в настоящее время широко используется для изучения состава и свойств неорганических и органических соединений. Благодаря молекулярно-ситовому эффекту стало возможным выделять фракции в лабильных условиях. Применение гелевой хроматографии позволяет определять многие молекулярно-массовые параметры соединений в растворах (молекулярные массы, средние эффективные их значения, молекулярно-массовое распределение), изучать ассоциацию и диссоциацию соединений железа, особенно при оценке влияния гумусовых веществ на их растворимость [2—7].

Систематизированное фракционирование, т. е. полное разделение смеси веществ на фракции по молекулярным массам, возможно только при использовании системы гелей с взаимно перекрывающимися пределами разделений. Для каждой марки геля имеется свой предел разделений. Если молекулярная масса хроматографируемого вещества находится выше предела разделения этой марки геля, то средняя линейная скорость движения зоны этого вещества в колонке равна таковой потока элюирующего растворителя. Для перемещения вещества через всю колонку потребуется объем растворителя, равный объему подвижного растворителя в колонке, что составляет свободный объем колонки (V_0). В гелевой фильтрации применяется еще один эмпирический параметр — элюионный объем вещества (V_e), определяемый объемом растворителя, необходимого для выхода в фильтрат максимума элюионной волны хроматографируемого вещества. При $V_e = V_0$ молекулярная масса вещества или смеси веществ находится выше верхнего предела разделений данной марки геля.

Вещества, молекулярная масса которых находится в пределах разделения геля, передвигаются в колонке с меньшей средней линейной скоростью, чем высокомолекулярные соединения за пределами разделения. При этом линейная скорость тем ниже, чем меньше молекулярная масса веществ, т. е. создается обратный молекулярно-ситовый эффект. При систематизированном разделении веществ путем гелевой фильтрации фракционирование удобно начать с марки геля, имеющие невысокие границы разделений. Неразделившиеся вещества с молекулярной массой выше верхнего предела разделений геля будут элюироваться из колонки со свободным объемом. Эту фракцию концентрируют и проводят дальнейшее разделение на другом геле с более высокой границей разделения и так далее, до полного фракционирования изучаемой смеси на отдельные химические соединения или узкие фракции.

При неоднократном пропускании хроматографируемого вещества через одну и ту же колонку элюионный объем воспроизводится очень точно и полученные данные гелевой хроматографии позволяют решить обратную задачу, т. е. определить молекулярные массы неизвестных соединений по экспериментально найденным V_0 и V_e и другим объемам. При определении молекулярных масс методом гелевой хроматографии исходят из того, что элюионный объем вещества, молекулярная масса которого лежит в пределах разделения данной марки геля, является линейной функцией логарифма молекулярной массы ($\lg MM$) соединения:

$$V_e = \varphi(\lg MM). \quad (1)$$

Эта зависимость установлена эмпирически и подтверждается многочисленными данными для различных классов химических соединений. V_e — относительно постоянная для одной и той же гелевой колонки величина, которая может меняться в процессе эксплуатации последней.

Более строго соблюдается линейность функциональной зависимости:

$$V_e - V_0 = \varphi(\lg MM). \quad (2)$$

Разность ($V_e - V_o$) представляет собой часть объема связанного растворителя (V_i), в который проникает хроматографируемое вещество. Данный показатель зависит не только от молекулярной массы хроматографируемых веществ, но и от размеров колонки. Коэффициенты распределения K_d и K_{av} не зависят от плотности наполнения колонки, поэтому для определения молекулярных масс чаще используют функции

$$K_d = \frac{V_e - V_o}{V_o} = \varphi(\lg MM), \quad (3)$$

$$K_{av} = \frac{V_e - V_o}{V_i - V_o} = \varphi(\lg MM). \quad (4)$$

При расчете молекулярных масс соединений можно также исходить из соотношения

$$MM = K_1 - K_2(V_e - V_o), \quad (5)$$

где K_1 и K_2 — константы, значения которых для геля Г-10 равны соответственно 700 и 65; Г-50 — 10 000 и 79; Г-75 — 50 000 и 500.

Нами использовались колонки с гелями «Молселект» фирмы Ursala. Соединения железа при пропускании через колонку с гелем марки Г-10 выходят из нее в порядке уменьшения значений молекулярных масс. Как видно из табл. 1, молекулярные массы, рассчитанные по калибровочным графикам, удовлетворительно совпадают с табличными значениями исследуемых соединений. Важно рассчитывать молекулярные массы и по эмпирической формуле (5). Данные, полученные двумя способами, могут быть использованы для оценки молекулярных масс соединений железа при изучении влияния некоторых условий на агрегатное состояние ионов железа. В опытах задавались разные параметры растворов (рН, концентрация металла, соотношение С : Fe и т. д.). Все ионы железа в изучаемом интервале концентраций (от 0,01 до 100 мг/мл) при рН 1 находились в растворимом состоянии.

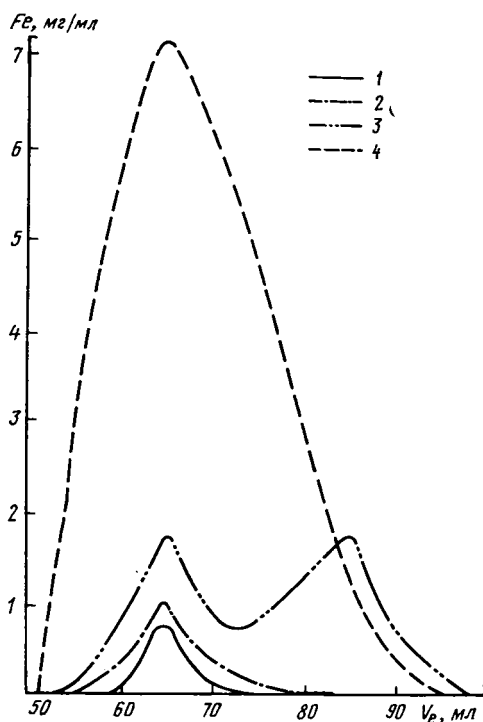


Рис. 1. Гель-хроматограмма сернокислого железа на колонке с гелем марки Г-10. 1 и 2 — концентрация Fe^{3+} 1 мг/мл, рН соответственно 1 и 2; 3 — концентрация Fe^{2+} 10 мг/мл, рН 1; 4 — концентрация Fe^{3+} 100 мг/мл, рН 1.

При гелевой фильтрации на колонке с гелем марки Г-10 раствора, содержащего 1 мг железа в 1 мл (рис. 1), получена одна фракция, молекулярная масса которой составила 608, а при фильтрации раствора с максимальным содержанием железа (100 мг/мл) — одна диффузная зона с молекулярной массой 608. В этом интервале концентраций ионы двухвалентного железа при рН 1 также находились в растворимом состоянии, т. е. осадок не образовался.

При гелевой фильтрации раствора двухвалентного железа, концентрация которого составляла 10 мг/мл, получены две фракции с молекулярными массами 608 и 595 (рис. 1).

Реакция среды во многом определяет переход ионов железа из одного агрегатного состояния в другое. В связи с этим изучалось распределение железа при различном его содержании в интервале рН 1—12.

Трехвалентные формы железа при рН 2 не выпадают в осадок и остаются в растворе в ин-

Молекулярные массы неорганических форм железа

Соединение	Табличные значения	Расчет по формуле (5)	Расчет по калибровочному графику			
			V_e	K_d	lg MM	MM
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	270,3	149	195	0,57	2,46	288
$K_3[Fe(CN)_6]$	329,2	219	184	0,50	2,52	331
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	404,0	232	182	0,49	2,51	324
$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$	422,4	388	158	0,34	2,63	416
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	562,0	616	123	0,12	2,79	617

тервале концентрации от 0,01 до 100 мг/мл. В процессе гелевой фильтрации трехвалентного железа при pH 2 получена одна зона с молекулярной массой 608. Начиная с pH 3 в изучаемом пределе концентраций все железо выпадает в осадок, что характерно и для двухвалентных его форм.

Органические вещества активно влияют на растворимость соединений железа. В наших исследованиях в качестве источника органических веществ использовали препараты гуминовых кислот, фульвокислот и фенол. Гуминовые кислоты взаимодействуют с ионами трехвалентного железа и оказывают влияние на растворимость железа в выбранном интервале соотношения C : Fe.

Из табл. 2 видно, что весь углерод гуминовых кислот выпадает в осадок и только при максимальном его содержании в штамме (200 мг/мл) частично остается в растворе.

Для изучения природы соединения и распределения ионов железа по молекулярной массе раствор гуминовых соединений с железом был пропущен через колонку с сефадексом Г-10. Как показывает анализ данных гелевой фильтрации, железо выходит из колонки вместе с гуминовыми кислотами, что свидетельствует об образовании этими кислотами органо-минеральных производных с железом. На гель-хроматограмме (рис. 2) обнаружен один пик, для которого $V_e = V_0$. Это означает, что молекулярная масса указанной фракции больше верхнего предела разделений данной марки геля, т. е. больше 700. Поэтому фракция была сконцентрирована и пропущена через колонку с гелем марки Г-50. На выходной кривой гелевой фильтрации обнаружен один пик. Элюционный объем этой зоны равен свободному объему колонки, что дает возможность судить о высокомолекулярной природе железогуминовых соединений. Пик железа соответствует пику органической кислоты, что позволяет предположить наличие прочной связи железа с гуминовой кислотой.

Т а б л и ц а 2

Растворимость ионов трехвалентного железа (мг/мл) при их взаимодействии с гуминовыми кислотами

pH	Железо		Углерод	
	в растворе	в осадке	в растворе	в осадке
2,1	0,02	0,08	0,0	0,02
2,0	0,03	0,07	0,0	0,20
2,1	0,06	0,04	0,0	2,00
2,2	0,09	0,01	0,0	20,00
2,3	0,02	0,09	0,3	196,80

Т а б л и ц а 3

Агрегатное состояние ионов трехвалентного железа при их взаимодействии с фульвокислотами (мг/мл)

C:Fe	pH	Железо		Углерод	
		в растворе	в осадке	в растворе	в осадке
0,01	1,8	0	0,10	0	0,01
0,1	1,9	0	0,10	0	0,02
1,0	1,6	0	0,10	0	2,00
10,0	1,8	0	0,10	0	20,00
100,0	2,0	0	0,10	0	200,00
250,0	1,9	0,05	0,05	0,4	499,59

Фульвокислоты, как и гуминовые кислоты, активно влияют на агрегатное состояние ионов железа (табл. 3). При этом железо и фульвокислоты выпадают в осадок, лишь при соотношении С : Fe, равном 250, образуются растворимые железофульватные соединения. Для изучения природы железофульватных соединений и распределения ионов железа по молекулярным массам раствор фульвокислот с железом был пропущен через колонку с сефадексом Г-10. Как видно на гель-хроматограмме (рис. 3), железофульватные соединения образуют три пика с элюционными объемами 55, 65 и 83, молекулярные массы этих фракций составили соответственно >700, 608 и 518. Поскольку элюционный объем в интервале фракций равен свободному объему колонки, эта зона была сконцентрирована и пропущена через колонку Г-50. При фракционировании на высокомолекулярном геле получено три пика (рис. 3) с элюционными объемами 28, 36 и 44, молекулярные массы данных фракций составили соответственно >10 000, 9400 и 8000. Железо при хроматографии на геле марки Г-10 и Г-50 выходит из колонки

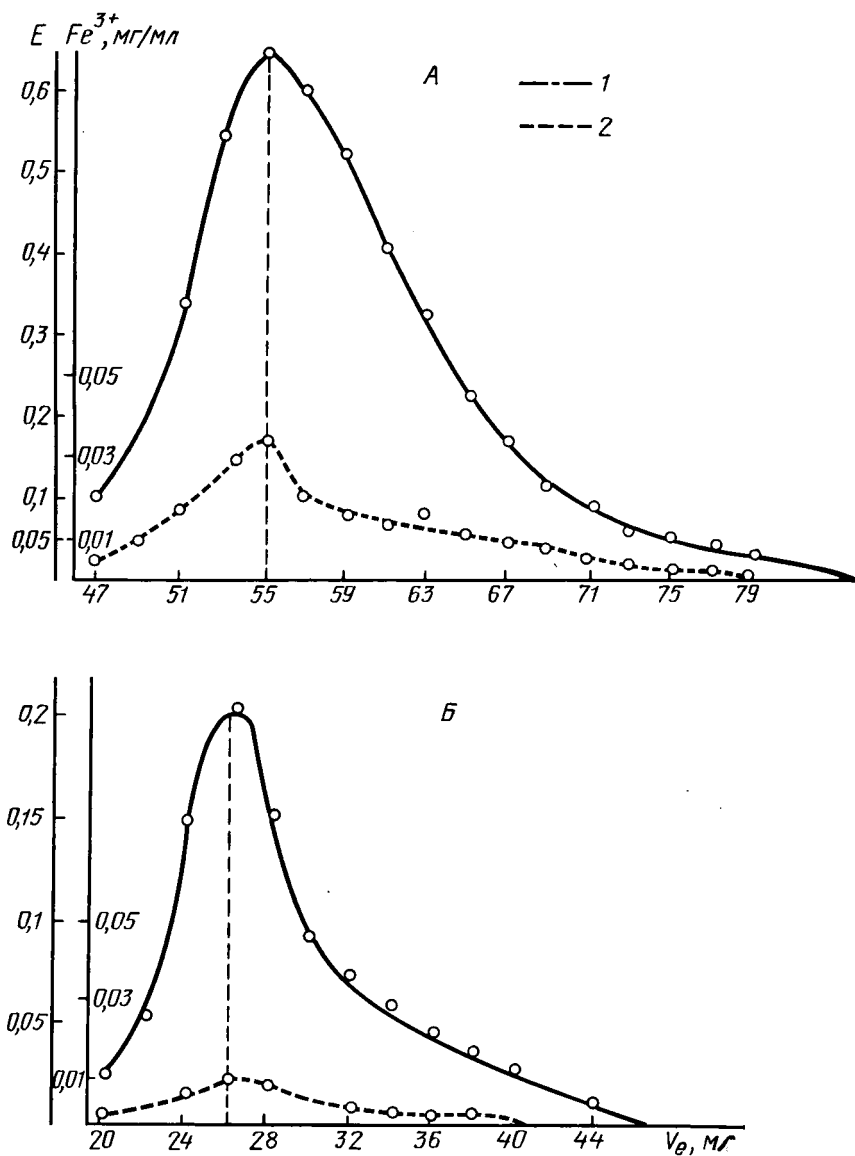


Рис. 2. Гель-хроматограмма железогуминовых соединений.
 А и Б — на колонке с гелем марки соответственно Г-10 и Г-50; 1 — оптическая плотность; 2 — содержание железа.

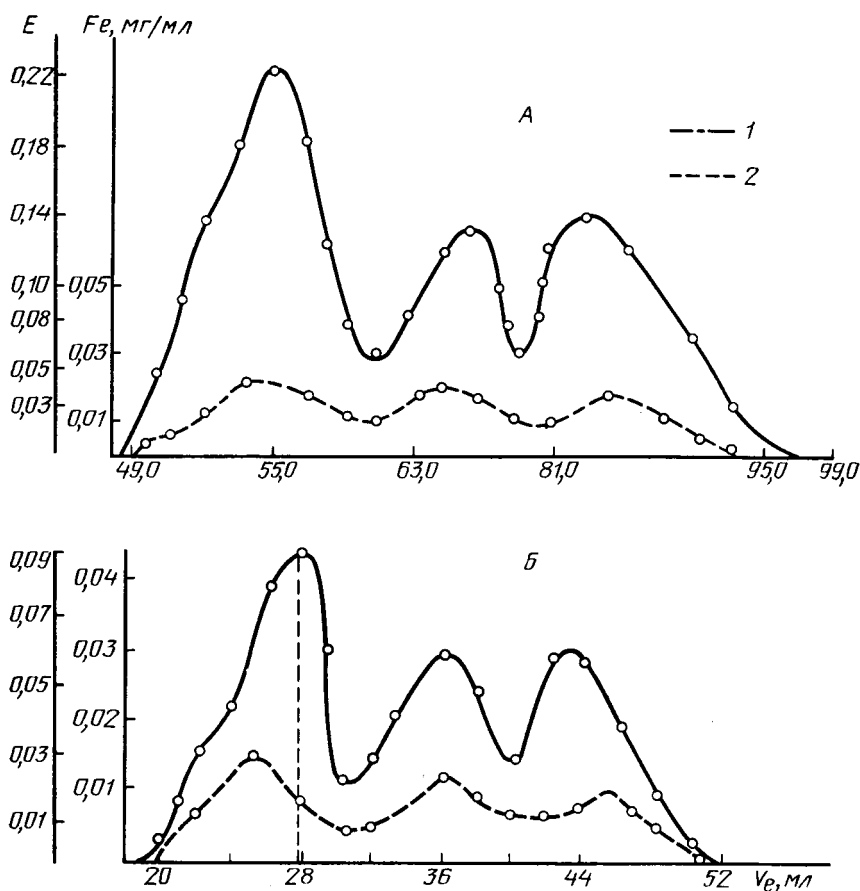


Рис. 3. Гель-хроматограмма железофульватных соединений.
Обозначения те же, что на рис. 2.

вместе с органическим веществом. Это позволяет предположить, что фульвокислоты прочно связывают ионы трехвалентного железа и, возможно, по комплексному типу [2].

Фенол также активно влияет на агрегатное состояние ионов железа в растворе (табл. 4). При этом образуются нерастворимые и растворимые железоорганические соединения. По мере увеличения соотношения С : Fe возрастает количество нерастворимых форм железа, т. е. увеличивается осадок.

При пропускании соединений фенола с железом через колонку с гелем Г-10 обнаружено два пика с элюиционными объемами 63 и 105. Молекулярные массы этих фракций соответственно составили 608 и

Таблица 4

Агрегатное состояние трехвалентного железа при его взаимодействии с фенолом
(мг/мл)

С:Fe	рН	Fe ³⁺		Углерод	
		в растворе	в осадке	в растворе	в осадке
0,01	1,9	0,062	0,038	0,0065	0,0035
0,1	1,8	0,028	0,072	0,07	0,03
1,0	1,7	0,032	0,068	0,20	0,80
10,0	1,9	0,025	0,075	0,75	9,25
100,0	1,6	0,031	0,069	1,28	98,72

Влияние дренажной воды (объем 5 мл) на растворимость Fe^{3+} (числитель — при pH 2,1) и Fe^{2+} (знаменатель — при pH 3,1)

Количество введенного железа, мг/мл	Содержание железа, мг		Содержание углерода, мг	
	в растворе	в осадке	в растворе	в осадке
1	0	1,00	0	0,15
	0	1,00	0	0,14
2	0	2,00	0	0,15
	0,03	1,97	0	0,14
4	0,080	3,930	0	0,15
	0,032	3,968	0,04	0,10
5	0,170	4,830	0	0,15
	0,035	4,965	0,10	0,04
8	0,420	8,580	0	0,15
	0,038	7,962	0,05	0,09
10	0,620	9,380	0	0,15
	0,044	9,956	0,11	0,03
25	1,850	23,150	0	0,15
	0,600	23,400	0,14	0

375. По химическому составу дренажных вод можно судить об общем содержании в них многих элементов. Начиная с концентрации железа 4 мг на 1 л часть его остается в растворе.

Как видно из табл. 5, дренажная вода активно влияет на агрегатное состояние Fe^{3+} и Fe^{2+} .

При пропускании растворов железа через колонку с гелем Г-10 в первом случае получено два пика с элюиционными объемами 73 и 117, молекулярная масса этих фракций — соответственно 583 и 297; во втором — три пика с молекулярными массами 680, 512 и 310. Гель-хроматограмма показывает более сложный молекулярный состав двухвалентных форм железа по сравнению с трехвалентными.

Закключение

Систематизированная гелевая фильтрация позволяет оценивать распределение неорганических соединений железа в растворах по молекулярным массам.

С помощью гель-фильтрации можно разделять неорганические и органо-минеральные формы железа.

Предложенная формула позволяет достаточно точно определить молекулярную массу растворимых соединений железа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьева Л. А., Гасанов А. М., Новых Л. Л. Влияние осушения на химический состав дренажных вод дерново-подзолистых почв Калининской области. — Гидротехника и мелиорация, 1983, № 4.
2. Карпухин А. И. Исследование взаимодействия фульвокислот и ионов железа методом радиоактивных индикаторов. — Автореф. канд. дис. М., 1970.
3. Карпухин А. И., Кулчаев Э. И. Сравнительное гель-хроматографическое исследование фракций гумусовых кислот. — Изв. ТСХА, 1978, вып. 4, с. 94—101.
4. Карпухин А. И., Платонов И. Г., Шестаков Е. И. Органо-минеральные соединения подзолистых остаточно-карбонатных легкосуглинистых почв Архангельской области. — Почвоведение, 1982, № 3, с. 37—45.
5. Карпухин А. И., Родионова Л. П., Гайсин В. Ф., Горковенко А. Н. Гель-хроматография в изучении солонцовых почв. — В сб.: Науч. основы и прак. приемы повышения плодородия почв Южного Урала и Поволжья. Уфа, 1982, с. 41—42.
6. Карпухин А. И., Фокин А. Д. Хроматографическое фракционирование фульвокислот. — Изв. ТСХА, 1969, вып. 5, с. 139—145.
7. Карпухин А. И., Фокин А. Д. Применение гелевой хроматографии для определения молекулярной массы фульвокислот. — Изв. ТСХА, 1970, вып. 5, с. 131—136.
8. Пономарева В. В., Плотникова Т. А. Гумус и почвообразование. Л.: Наука, 1980.

Статья поступила 6 декабря 1983 г.

SUMMARY

The article suggests a formula for sufficiently exact evaluation of molecular mass of iron compounds according to the data of gel chromatography. Application of systematized gel filtration allows to determine the existence of stable compounds of iron ions with organic ligands in broad range of their molecular masses. The article shows the active influence of organic compounds on molecular-mass condition of iron ions in solutions.