

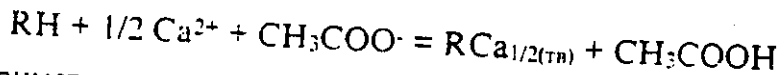
1050

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ С АЦЕТАТОМ КАЛЬЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОКСИЛЬНОЙ КИСЛОТНОСТИ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ КАЛЬЦИЙ-АЦЕТАТНЫМ МЕТОДОМ

Данченко Н.Н., Гармаш А.В.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Одной из важнейших химико-экологических характеристик гумусовых кислот (ГК, RH) является карбоксильная кислотность (КК). Классический кальций-ацетатный (КА) метод определения КК основан на взаимодействии ГК с $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$



и титриметрическом определении CH_3COOH . Количество последней может не отвечать величине КК, если диапазоны распределения величин pK_a карбоксильных и фенольных групп ГК перекрываются между собой.

Для изучения возможности определения КК КА методом при перекрывании диапазонов pK_a карбоксильных и фенольных групп ГК проведено моделирование взаимодействия ГК с $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ с учетом образования гуматов кальция (описываемого как ионный обмен между H^+ и в твердой фазе ГК). Параметры распределения констант кислотности и ионного обмена ионогенных групп ГК оценены из экспериментальных кривых титрования ГК растворами KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и из литературных данных по взаимодействию ГК и их аналогов с ионами H^+ и Ca^{2+} .

Взаимодействие Ca^{2+} с ионогенными группами ГК приводит к увеличению их эффективной кислотности – в большей мере для карбоксильных групп ввиду их большего, по сравнению с фенольными группами, сродству к Ca^{2+} . Кроме того, для карбоксильных групп существует положительная корреляция между величинами pK_a и $\lg \beta$ комплексов с Ca^{2+} . Поэтому чем менее кислой является карбоксильная группа ГК, тем более возрастает ее эффективная кислотность вследствие взаимодействия с Ca^{2+} (это справедливо, вероятно, и для фенольных групп). Указанные факторы приводят к сужению интервалов распределения “эффективных” констант кислотности карбоксильных и фенольных групп ГК и увеличению расстояния между ними, т.е. уменьшению их перекрытия. Показана возможность определения КК КА методом даже при сильном перекрытии диапазонов pK_a карбоксильных и фенольных групп ГК.