

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო
უნივერსიტეტი

ზუსტი და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა ფაკულტეტი

სესილი როგავა

ფულვომჟავებთან, ტყვიის კომპლექსწარმოქმნის შესწავლა ,ხსნადობის
მეთოდით

ქიმიის მაგისტრის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად წარდგენილი
ნაშრომი



ხელმძღვანელი: თამარ მახარაძე

ქიმიის აკადემიური დოქტორი

თბილისი 2023

სარჩევი

ანოტაცია.....	3
ANNOTATION.....	4
შესავალი	5
თავი I.ლიტერატურის მიმოხილვა.....	6
1.1. ელემენტური შედგენილობა , დისოციაციის მუდმივები და მოლეკულური მასები	6
1.2 ფულვომჟავების სტრუქტურული ფორმულები	8
1.3. ფულვომჟავების კომპლექსწარმომქნელი ცენტრები და ტყვიის ფულვატების მდგრადობის მუდმივები.....	11
თავი II. ექსპერიმენტული ნაწილი.....	17
2.1.ბუნებრივი წყლებიდან ფულვომჟავების დაკონცენტრირების და გამოყოფის მეთოდები	17
2.2 ფულვომჟავებთან ტყვიის კომპლექსწარმოქმნის პროცესის ხსნადობის მეთოდით შესწავლის მეთოდება.....	19
თავი III შედეგები და განსჯა.....	20
3.1 ხსნადობის მეთოდით, ტყვიის ფულვატური კომპლექსის შედგენილობის და პირობითი მდგრადობის მუდმივების მნიშვნელობების დადგენა.....	20
დასკვნები.....	35
ლიტერატურა	36
16. QUAN,G.;YAN,J.;BINDING CONSTANTS OF LEAD BY HUMIC AND FULVIC ACIDS STUDIED BY ANODIC STRIPPING SQUARE WAVE VOLTAMMETRY. <i>RUSSIAN J. OF ELECTROCHEMISTRY</i> .2010, 46, 90-94.....	37

ანოტაცია

გააჩნიათ რა ფუნქციური ჯგუფები, გეოპოლიმერები ფულვომჟავები, აქტიურად მონაწილეობენ ბუნებრივ წყლებში, ფსკერულ ნალექებსა და ნიადაგებში მიმდინარე კომპლექსწარმოქმნის პროცესებში. ფულვომჟავები იძლევიან მდგრად კომპლექსებს, როგორც მძიმე მეტალებთან, ასევე რადიოაქტიურ ელემენტებთან და განაპირობებს ბუნებრივ ობიექტებში მათ მიგრაციის ფორმებს.

მონაცემები ფულვატური კომპლექსების მდგრადობის მუდმივების შესახებ რამდენიმე რიგით განსხვავდება ერთმანეთისგან. ასეთი მდგომარეობა ძირითადად განპირობებულია, კომპლექსწარმოქმნის პროცესში, ფულვომჟავების საშუალო მოლეკულური მასების pH-ზე დამოკიდებულების გაუთვალისწინებლობით, რასაც საბოლოოდ არასწორ შედეგებამდე მივყავართ.

ჩვენს მიზანს შეადგენდა, pH 9.0-ზე ტყვიის ფულვატური კომპლექსის შედგენილობის და მდგრადობის მუდმივას მნიშვნელობების დადგენა, რადგან ასეთი მონაცემები ლიტერატურაში არ იძებნება.

პალიასტომის ტბიდან, ადსორბციულ ქრომატოგრაფიული მეთოდით გამოყოფილია ფულვომჟავების სუფთა ნიმუშები. კომპლექსწარმოქმნის პროცესი შესწავლილია ხსნადობის მეთოდით.

დადგენილია, ტყვიის დიჰიდროქსოფულვატური კომპლექსის მდგრადობის მუდმივების (Π) მნიშვნელობები „ოლიგომერის“ და „აქტიური ასოციატის“ მიხედვით.

Annotation

Geopolymers, fulvic acids have functional groups and that is why they take an active part in complex formation processes proceeding in natural waters, bottom sediments and soils. Fulvic acids form stable complexes with heavy metals and radionuclides and stipulate their migration forms in natural objects.

The data about stability constants of fulvate complexes differ in several lines from each other. This condition is mainly stipulated by the ignoring the dependence of average molecular weights (Mw) of FA on the value of pH, which finally causes the wrong results.

Our objective was to determine composition and the values of stability constants of lead fulvate complex at pH=9.0, because such data are not found in literature.

Pure samples of fulvic acids were isolated from Paliastomi Lake by the adsorption-chromatographic method. The complex formation process was studied by the solubility method.

The values of stability constants (β) of lead dihydroxy fulvate complex were determined according to “oligomer” and “active associate”.

შესავალი

ბუნებრივი მაკრომოლეკულური ნივთიერებები, ფულვომჟავები, აქტიურად მონაწილეობს ბუნებრივ წყლებში, ფსკერულ ნალექებსა და ნიადაგებში მიმდინარე კომპლექსწარმოქმნის და სორბციულ პროცესებში. ფულვომჟავები იძლევა მდგრად კომპლექსებს, როგორც მძიმე მეტალებთან, ასევე რადიონუკლიდებთან და განაპირობებს ბუნებრივ ობიექტებში ელემენტთა მიგრაციის ფორმებს.

მონაცემები ფულვომჟავების კომპლექსების მდგრადობის მუდმივების შესახებ, რამდენიმე რიგით განსხვავდება ერთმანეთისგან. ასეთი მდგომარეობა, ძირითადად განპირობებულია კომპლექსწარმოქმნის პროცესში, pH-ის მნიშვნელობების მიხედვით, ფულვომჟავების ასოციატების საშუალო მოლეკულური მასების ცვლილებების გაუთვალისწინებლობით, რასაც საბოლოოდ არასწორ შედეგებამდე მივყავართ. ამის გამო შეუძლებელი ხდება ბუნებრივ წყლებში ტოქსიკური მძიმე მეტალების არსებობის ფორმების კორექტული გათვლა, წყალსაცავების ეკოქიმიური მდგომარეობის ობიექტური შეფასება და პროგნოზირება.

ჩვენს მიზანს შეადგენდა: ბუნებრივი წყლებიდან ფულვომჟავების სუფთა ნიმუშების მიღება; pH9-ზე ხსანდობის მეთოდის საშუალებით, ტყვიის ფულვატური კომპლექსების შედგენილობის და პირობითი მდგრადობის მუდმივას მნიშვნელობების დადგენა.

დადგენილია, რომ ტყვიის ფულვატის მდგრადობის მუდმივას გათვლისას „აქტიური ასოციატის“ საშუალო მოლეკულური მასის გამოყენებაზე, უფრო ოპტიმალურია, ფულვომჟავების „ოლიგომერის“ საშუალო მოლეკულური მასის გამოყენება.

თავი I.ლიტერატურის მიმოხილვა.

1.1. ელემენტური შედგენილობა , დისოციაციის მუდმივები და მოლეკულური მასები

ფულვომჟავები ბუნებრივ ობიექტებში აღმოჩენილი ერთ-ერთი პირველი ორგანული ნივთიერებებია. ბერცელიუსმა, მეცხრამეტე საუკუნის 30–იან წლებში, წყაროს წყლიდან და მისი დანალექიდან, ნატრიუმის ტუტის საშუალებით, გამოყო მუქი ფერის მჟავური ბუნების ორგანული ნივთიერებები და მათ შესაბამისად კრენის და აპოკრენის მჟავები უწოდა [1].

მოგვიანებით ოდენმა ეს ნაერთები მათი განზავებული ხსნარების დამახასიათებელი მოოქროსფერო ყვითელი ფერის გამო ფულვომჟავების სახელწოდების ქვეშ გააერთიანა (FULVIUS - ლათინურად ოქროსფერი). თავდაპირველად ეს ტერმინი მჟავაში ხსნადი ყველა ბუნებრივი ორგანული ნივთიერების სახელწოდებისათვის გამოიყენებოდა, რომლებიც ხსნარში რჩებოდნენ ნიადაგის ტუტე ექსტრაქტის შემჟავებისას. დღეისათვის ამ ტერმინს ქვეშ იგულისხმებიან ის ნივთიერებები რომლებიც მჟავაში ხსნადებია და სხვა ორგანული ნივთიერებებიდან მათი დაცილება ხდება გააქტივებულ ნახშირზე ან სხვა სორბენტზე ფრაქციონირებისას [1].

ფულვომჟავების კონცენტრაცია წყლებში რამდენიმე ათეული მკგ/ლ–დან 100 მგ/ლ–მდე იცვლება, ფსკერულ ნალექებში 0.24%–დან 1.00 % –მდე [1]. ნიადაგებში, ტიპების და კლიმატის მიხედვით, მთელი ორგანული ნივთიერებების 20–80 % ფულვომჟავებია [1].

ელემენტური ანალიზის შედეგების მიხედვით ნახშირბადის შემცველობა ფულვომჟავებში იცვლება 28,1–დან 59,7 %-მდე, წყალბადის - 0,4–დან 8.9 %-მდე, აზოტის - 0,3–დან 8,2 %-მდე, გოგირდის - 0.1–დან 4,3 %-მდე და ქანგბადის - 35–დან 58 %-მდე (ცხრილი 1) .

ცხრილი 1

სხვადასხვა ბუნებრივი ობიექტიდან გამოყოფილი ფულვომჟავების ელემენტური შედგენილობა [1-3]

ბუნებრივი ობიექტი	ელემენტები.%-ში				
	C	H	N	O	S
ნიადაგი	35-75	3.2-7.0	0.4-5.9	17-56	0.1-3.6
ტორფი	47-61	4.2-7.2	1.2-2.6	31-44	0.2-1.9
მდინარეები	28-60	0.4-8.9	0.3-8.2	35-58	0.1-4.3
ზღვა	38-50	4.3-6.8	1.0-6.8	37-55	0.6-2.1
ფსკ.ნალექები	48-54	4.2-5.2	1.7-2.8	38-45	—

ფულვომჟავებში აღმოჩენილია რამდენიმე ათეული, სხვადასხვა ტიპის ჟანგბად-, აზოტ- და გოგირდშემცველი ჯგუფები [1]: ფენოლური და სპირტული ჰიდროქსილები, კარბოქსილური, კარბონილური, ამინო, , სულფო და სხვა ჯგუფები.. თუ მხედველობაში მივიღებთ ჟანგბადის , აზოტის და გოგირდის ფარდობით შემცველობებს, ლოგიკურია ვივარაუდოდ, რომ ჟანგბადშემცველი ჯგუფები ბევრად აღემატებიან აზოტის და გოგირდის შემცველ ჯგუფებს.

განსხვავებული მონაცემებია ფულვომჟავების ერთ-ერთი ფუნდამენტური მახასიათებლის, დისოციაციის მუდმივების შესახებაც $pK_{H,COOH}= 1.6\div 7.0$, $pK_{H,Ph-OH}=8.9\div 10.9$ [1,4,5].

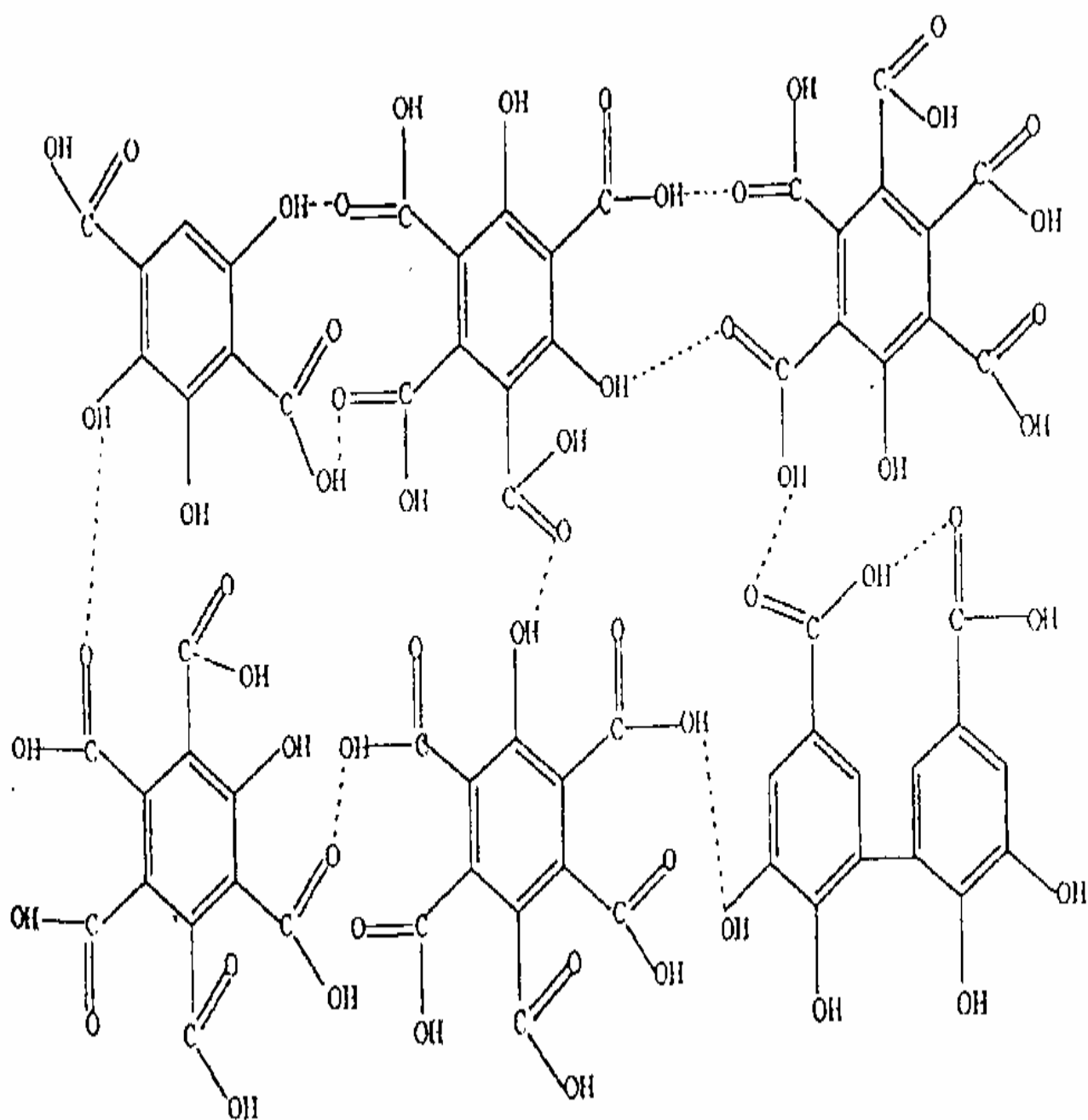
ფულვომჟავების საშუალო მოლეკულური მასა, სხვადასხვა ავტორის მონაცემებით , რამდენიმე 300-დან 100 000 დალტონამდე იცვლება [1,5,6]. ასეთი არაერთგვაროვანი შედეგების მიღების მიზეზი, გამოყენებული მეთოდების არაერთგვაროვნების გარდა, ფულვომჟავების საშუალო მოლეკულური მასების მნიშვნელობების, ხსნარის pH-ის სიდიდეზე დამოკიდებულებაცაა. გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდით დამტკიცებული იქნა , რომ pH-ის გაზრდისას, ფულვომჟავების საშუალო მოლეკულური მასებიც იზრდება. ეს დამოკიდებულება pH5-დან 11-მდე, სწორხაზოვანია [5]და გამოისახება ფორმულით : $M_w=1350\text{ pH} - 4540$

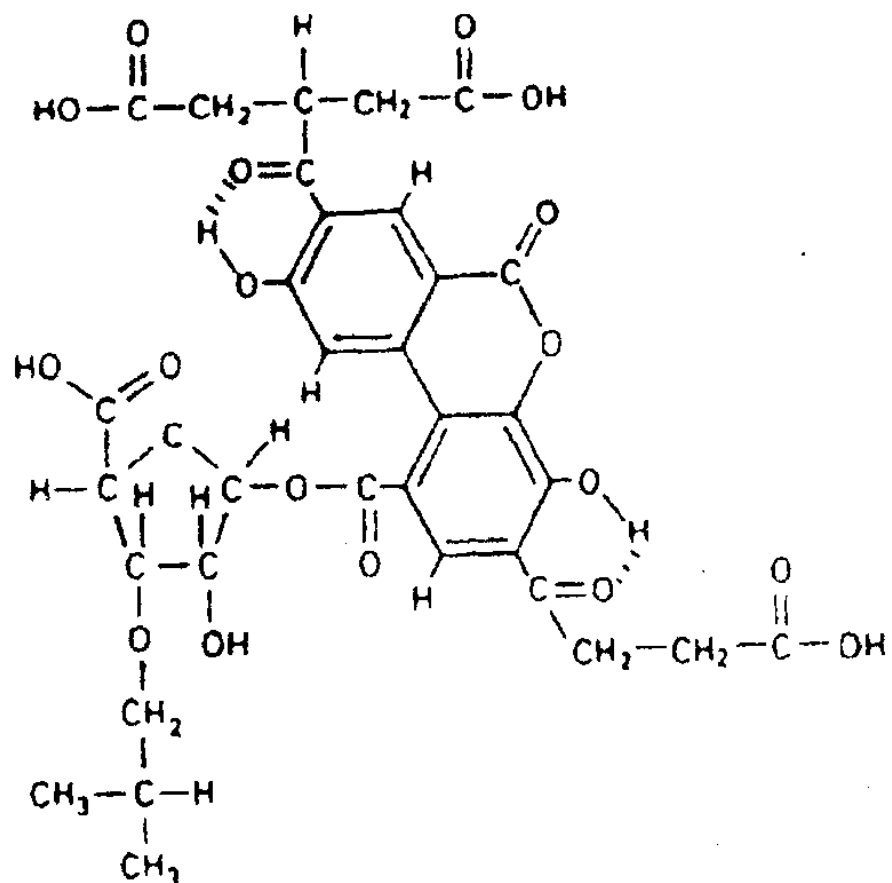
1.2 ფულვომჟავების სტრუქტურული ფორმულები

მიუხედავად იმისა, რომ მეტ-ნაკლებად ცნობილი აფულვომჟავების ელემენტური შედგენილობა, საშუალო მოლეკულური მასა, დადგენილია მასში შემავალი ცალკეული სტრუქტურული ფრაგმენტები, შესწავლილია ფუნქციური ჯგუფების ბუნება, არარის ერთიანი აზრი ფულვომჟავების სტრუქტურული ფორმულის შესახებ. მიუხედავად იმისა რომ მრავალი სამეცნიერო ცენტრი მუშაობს ფულვომჟავების სტრუქტურის გასარკვევად, მისი საბოლოო სტრუქტურული ფორმულა დადგენილი არაა. მოწოდებულ ვარიანტებს შორის იმდენად დიდი განსხვავებაა, რომ კრიტიკულ ანალიზს არ ექვემდებარება.

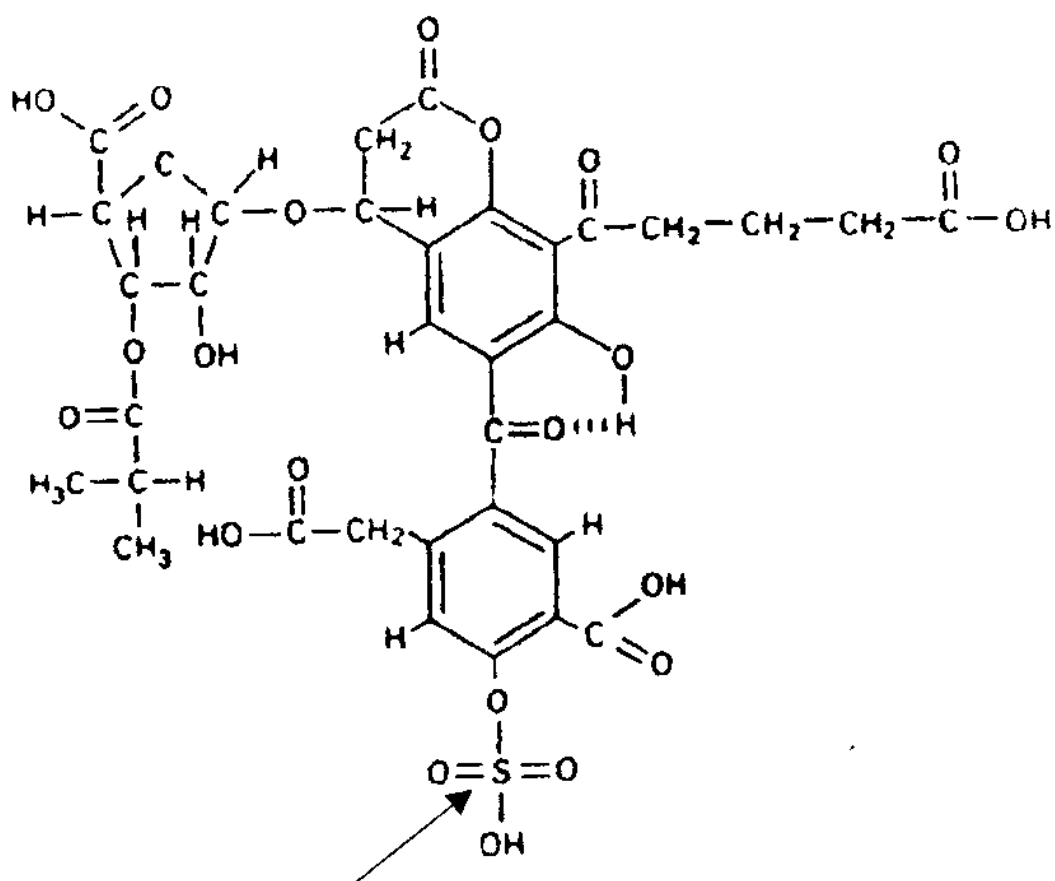
ფულვომჟავების სტრუქტურული ფორმულების რამდენიმე ყველაზე გავრცელებული ნიმუში, მოცემულია ქვემოთ:

[7]





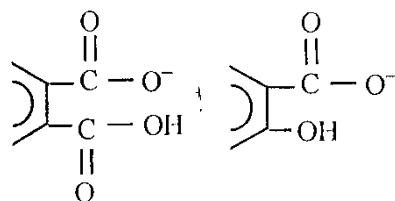
[8]



[9]

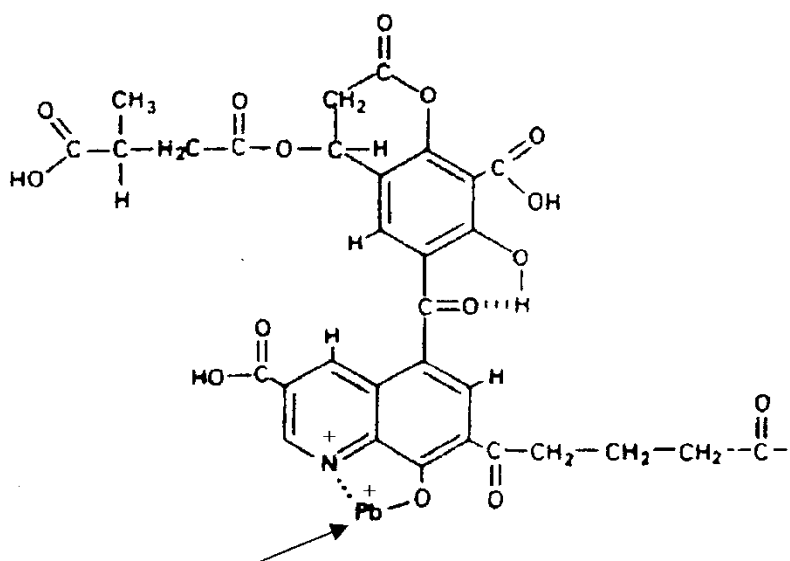
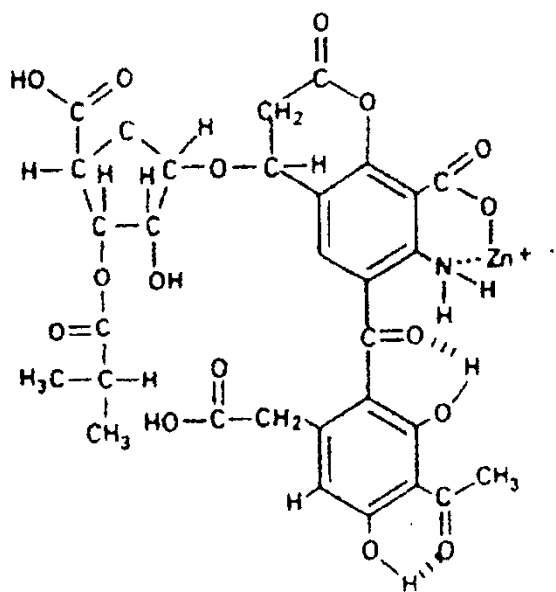
1.3. ფულვონების კომპლექსწარმოქმნელი ცენტრები და ტყვიის ფულვატების მდგრადობის მუდმივები

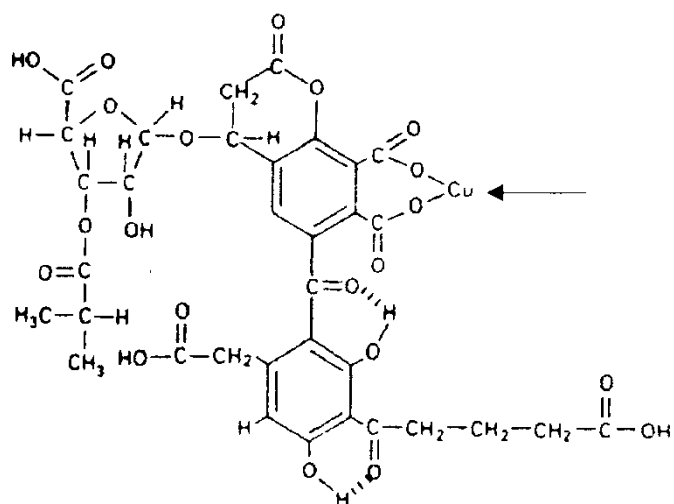
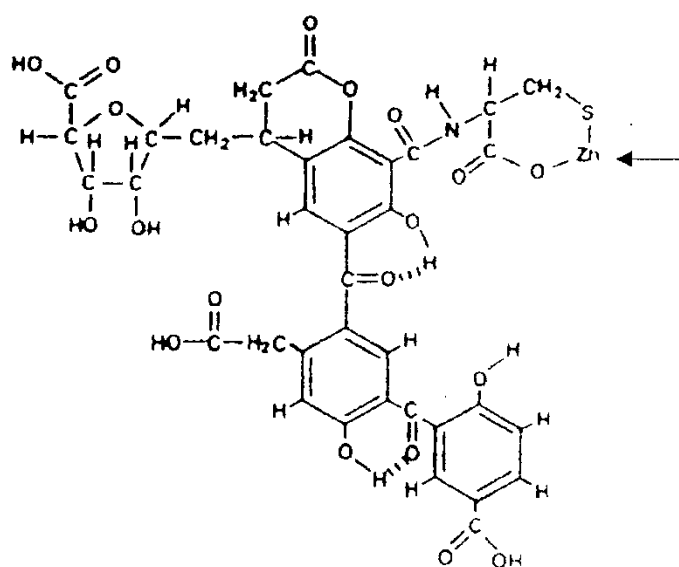
ფულვომჟავებში ძირითად კომპლექსწარმოქმნელ ცენტრებს სალიცილის და ფტალის მჟავების ფრაგმენტები, ანუ კარბოქსილის და ფენოლის ჯგუფები, წარმოადგენენ [1,510-12]. რაც შეეხება სპირტულ OH ჯგუფებს, მათ მძიმე მეტალების და რადიონუკლიდების მიმართ იმდენად უმნიშვნელო რეაქციისუნარიანობა ახასიათებთ, რომ შეგვიძლია მხედველობაში არც კი მივიღოთ[1].



დისკუსია იმის შესახებ, უპირატესად კარბოქსილის ჯგუფები მონაწილეობენ კომპლექსწარმოქმნაში თუ ფენოლის ჰიდროქსილები, დაუსრულებლად შეიძლება გაგრძელდეს. ეს საკითხი არაა გადაწყვეტილი ფულვომჟავების ისეთ უმარტივეს ანალოგებშიც კი, როგორიცაა სალიცილის მჟავა. კომპლექსწარმოქმნაში კარბოქსილური თუ ფენოლური ჰიდროქსილის ჯგუფების მონაწილეობა დამოკიდებულია მრავალ ფაქტორზე, პირველ რიგში კი pH-ის მნიშვნელობასა და მეტალის ბუნებაზე [1].

კომპლექსწარმოქმნაში მონაწილეობის მიღება შეუძლიათ ასევე აზოტის და გოგირდის შემცველ ჯგუფებსაც [12]. ამ დასკვნის საფუძველზე შემოთავაზებული იქნა ფულვომჟავების სტრუქტურული მოდელის 4 ვარიანტი:





ტყვია ტიპიური ტოქსიკური მძიმე მეტალია. განსაკუთრებით ტოქსიკური თვისებებით გამოირჩევიან Pb^{2+} , $[PbOH^+]$, $[Pb(OH)_2^0]$, რომლებიც ორგანიზმის ბიომოლეკულებთან, მდგრად ბიოტოქსიკურ ნაერთებს წარმოქმნიან. ფულვომჟავები კი გავლენას ახდენენ ტყვიის ბიოშელწევადობაზე, წარმოქმნიან რა მდგრად მაღალმოლეკულურ ტყვიის ფულავტებს.

ტყვიის ფულვატური კომპლექსების მდგრადობის მუდმივების მონაცემები თავმოყრილია ცხრ. 2 -ში. როგორც ამ მონაცემებიდან ჩანს ერთი და იგივე pH მნიშვნელობების დროსაც კი რამდენჯერმე განსხვავდებიან ამის ძირითადი მიზეზი ის არის რომ მკვლევარები ფულვომჟავების მოლეკულური მასების სხვადასხვა მნიშვნელობებით აპელირებენ. ამის გამო შეუძლებელი ხდება, ბუნებრივ წყლებში ტყვიის მიგრაციის ფორმების გათვლა, რის გარეშეც არ ხერხდება ტყვიის ტოქსიკური ფორმების დადგენა და წყალსაცავების ქიმიურ-ეკოლოგიური მდგომარეობის ობიექტური შეფასება.

ცხრილი 2

ტყვიის ფულვატების მდგარდობის მუდმივები

Pb(II)	3,0	იონგაცვლა	2,7	[13]
	3,5	“ ” —	3.1	[14]
	4,5	“ ” —	3.7	[15]
	4,5	ვოლტამპერომეტრია	4,1	[16]
	5,0	იონგაცვლა	4.0	[13]
	5,0	“ ” —	6.1	[14]
	5,0	პოტენციომეტრია	6,9	[17]
	5,0	იონგაცვლა	4.7	[15]
	6,0	“ ” —	3.2-4.8	[18]
	8,0	“ ” —	5.1	[15]
	8,0	ხსნადობა	6,5	[19]
	8,0	“ ” —	7,0	[20]

თავი II. ექსპერიმენტული ნაწილი

2.1. ბუნებრივი წყლებიდან ფულვომჟავების დაკონცენტრირების და გამოყოფის მეთოდები

ტერმინი ფულვომჟავები, თითქმის 100 წლის განმავლობაში გამოიყენებოდა, ორგანული ნივთიერებების იმ ნაწილის აღსანიშნავად, რომელიც ხსნარში რჩებოდა, ნიადაგის ტუტე ექსტრაქტიდან, ჰუმინის მჟავების დალექვის შემდეგ. მოგვიანებით, როდესაც დადგინდა, რომ ასეთი ხსნარი შეიცავდა ინდივიდუალური თვისების მქონე სხვა ორგანულ ნაერთებსაც: კარბომჟავებს, ამინომჟავებს, პოლიფენოლებს, ნახშირწყლებს და ა.შ. საჭირო გახდა მათგან ფულვომჟავების დაცილების სელექტიური მეთოდის დამუშავება.

ამ მიზნით, ფორსიტის მიერ შემუშავდა ადსორბციულ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი, ადსორბენტი-გააქტიურებული ნახშირი. ელუენტები აცეტონი და ტუტე. ფორსიტის მეთოდი, საფუძვლად დაედო სხვადასხვა ობიექტიდან ფულვომჟავების გამოყოფის და სუფთა ნიმუშების მიღების მეთოდებს [1,21,22]. ფულვომჟავების გამოსაყოფად, არცთუ იშვიათად, იყენებენ XAD-ის ტიპის იონიტებს. ამ ადსორბენტების ძირითადი ნაკლი ტუტით დამუშავებისას პოლიმერული მატრიცის კომპონენტების გამორეცხვაა. გარდა ამისა, იონიტიდან ფულვომჟავების ტუტით დესორბციისას ხდება XAD -ზე ადსორბირებული პოლიფენოლების, ცხიმოვანმჟავების, ცილოვანი ნაერთების და ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების გამოყოფაც [1]. ნათქვამიდან ცხადია რომ მათი საშუალებით შეუძლებელია ფულვომჟავების სუფთა ნიმუშების მიღება. ამ თვალსაზრისით ის კონკურენციას ვერ უწევს ერთ-ერთ სრულყოფილ, თუმცა შრომატევად ფორსიტის მეთოდს, რომელიც ჩვენ გამოვიყენეთ, ფულვომჟავების სუფთა ნიმუშების მისაღებად

გააქტიურებული ნახშირის გასუფთავება. ფთოროპლასტის 200 მლ-იან ჯამში ვათავსებდით გააქტივებულ ნახშირს (BAY-რუსეთი). ვუმატებდით ფტორმჟავას კონცენტრირებულ ხსნარს და

ვაშრობდით წყლის აბაზანაზე. ამ ოპერაციას ვიმეორებდით 2-ჯერ. მშრალ ნახშირს, HF-ის მოსაცილებლად ვუმატებდით 1M მარილმჟავას და ისევ ვაშრობდით. ამ პროცედურასაც ვიმეორებდით ორჯერ. შემდეგ გააქტივებულ ნახშირს ვრეცხავდით ბიდესტილატით მჟავე რეაქციის მოცილებამდე.

წყლის ნიმუშების კონცენტრირება. გაფილტრული წყლის ნიმუშებიდან (პალიასტომის ტბა) ორგანული ნივთიერებების დაკონცენტრირებისათვის ვიყენებდით თანდალექვის მეთოდს [1].

ვიღებდით 10-10 ლიტრ წყალს. ერთ ნაწილში ვხსნიდით კალციუმის ქლორიდს, მეორე ნაწილში კი- ნატრიუმის კარბონატს. კალციუმის ქლორიდის და ნატრიუმის კარბონატის კონცენტრაციები, შესაბამისად 0.45 და 0.40 მოლ/ლ-ის ტოლი იყო. ორივე ნაწილის შერევისას, ახალ წარმოქმნილ კალციუმის კარბონატის ნალექთან ერთად, წყალში გახსნილი ყველა ორგანული ნივთიერების თანდალექვა ხდება. ხსნარს ვაყოვნებდით, სიფონირებით ვაცილებდით თხევად ფაზას და CaCO_3 -ის ნალექს ვხსნიდით განზავებულ HCl-ში(1:1).

ფულვომჟავების ფრაქციის მიღება. კონცენტრატებს ვამჟავებდით pH2 -მდე და ჰუმინის მჟავების კოაგულაციისთვის, 2 საათის განმავლობაში წყლის აბაზანაზე ვაცხელებდით. ხსნარს ვაცენტრიფუგირებდით. ცენტრიფუგატს ვატარებდით გააქტიურებული ნახშირის სვეტზე ($v=1\text{მლ/წთ}$, $d=2\text{სმ}$. $l=60\text{სმ}$), შეფერილი ხსნარის გამოჩენამდე. ამინომჟავების და კარბომჟავების სორბცია ამ დროს პრაქტიკულად არ ხდება. მაგრამ დაზღვევის მიზნით, ამინომჟავების შესაძლო ფრაქციის მოსაცილებლად ნახშირზე ვატარებდით 0.1M HCl. ნახშირის სვეტს ვრეცხავდით ბიდესტილატით, ვერცხლის ნიტრატით, ქლორზე უარყოფით რეაქციამდე. პოლიფენოლების ელუირებას ვახდენდით აცეტონის 90%-იანი წყალხსნარით, უფერო ხსნარის გამოსვლამდე. აცეტონის მოსაცილებლად ნახშირის სვეტს ვრეცხავდით ბიდესტილატით, ელუატში აცეტონის სუნის გაქრობამდე. ფულვომჟავების ფრაქციის ელუირებას ვახდენდით 0.1 M NaOH-ის ხსნარით, მუქი ყავისფერი ხსნარის გაბაცვამდე.

ფულვომჟავების სუფთა ნიმუშების მიღება. ფულვომჟავების ტუტე ხსნარის გასასუფთავებლად, შევისწავლეთ კათიონიტების : Lewatit S 1468 (გერმანია), KB-4 и KY-2-8 (რუსეთი) ვარგისიანობა. დადგინდა, რომ ფულვომჟავები, წინა ორისაგან განსხვავებით, სადაც ფულვომჟავების დანაკარგი 10–25%-ია, პრაქტიკულად არ სორბირდებიან KY-2-8-ზე. აღსანიშნავია ისიც, რომ KY-2-8 გამოირჩევა განსაკუთრებული სისუფთავით და პრაქტიკულად არ შეიცავს მეტალთა მინარევებს. აქედან გამომდინარე ეს კათიონიტი შეირჩა, ფულვომჟავების ტუტე ხსნარიდან სუფთა ნიმუშის მისაღებად.

კათიონიტს გასაჯირჯვებლად რამდენიმე დღე ვათავსებდით წყალში და შემდეგ გადაგვქონდა მინის სვეტში (d 2სმ, h=60 სმ). კათიონიტის დასამუშავებლად მასზე ვატარებდით 5% HCl-ს . შემდეგ კათიონიტს ვრეცხავდით ბიდისტილატით, ვერცხლის ნიტრატით ქლორზე უარყოფით რეაქციამდე. ამის შემდეგ მასზე ვატარებდით ფულვომჟავების ტუტე ხსნარს, სანამ არ შევამჩნევდით კათიონიტიდან გამოსული ხსნარის pH-ის მატებას ,ან ხსნარის ფერის გამუქებას. მიღებული სუფთა ფულვომჟავების წყალხსნარების ნაწილს , ტიტრის დასადგენად ,ვათავსებდით ექსიკატორში ფტოროფლასტის ჯამზე და ვაშრობით ვაკუუმში , ოთახის ტემპერატურაზე . სუფთა ფულვომჟავების ტიტრიან ხსნარებს, ვიყენებდით ტყვიასთან კომპლექსწარმოქმნის პროცესების შესასწავლად .

ნაცრიანობა. ფულვომჟავების მახასიათლებლის და კომპლექსწარმოქმნის შესწავლისას აუცილებელი პირობაა, გამოყოფილი ნიმუშები ხასიათდებოდეს მცირე ნაცრიანობით და პრაქტიკულად არ შეიცავდეს მეტალთა მინარევებს . ფულვომჟავების ნიმუშების ნაცრიანობას ვსაზღვრავდით მუფელის ღუმელში 900 გრადუსამდე გახურების შემდეგ დარჩენილი ნაშთის აწონვით . ჩვენს მიერ მიღებული ნიმუშების ნაცრიანობა <0,4

2.2 ფულვომჟავებთან ტყვიის კომპლექსწარმოქმნის პროცესის ხსნადობის მეთოდით შესწავლის მეთოდოლოგია.

15 მლ ტევადობის ფტოროფლასტის ცილინდრებში , ცალ–ცალკე ვათავსებდით 0.1 მლ $Pb(OH)_2$ სუსპენზიებს და ვუმატებდით ფულვომჟავების სტანდარტული ხსნარების მზარდ რაოდენობებს . მუდმივ იონურ ძალას ვქმნიდით 1მლ 0.1 მოლური კალიუმის ნიტრატის ხსნარის დამატებით. ხსნარების საბოლოო მოცულობა $V=10$ მლ. მოდელურ ხსნარებში წყალბად-იონების კონცენტრაციას ვარეგულირებდით 0.01 M კალიუმის ტუტისა და აზოტმჟავას ხსნარებით და ვაკონტროლებდით pH -მეტრით (pH meter pH2006). მოდელურ ხსნარებს, 60 საათის განმავლობაში ვათავსებდით მექანიკურ სანჯღრეველაზე და ვფილტრავდით მემბრანულ

ფილტრში (სინპორი N6, ფორების საშუალო დიამეტრი 420 ნმ) ფილტრატებში მეტალების კონცენტრაციას ვსაზღვრავდით ატომურ-აბსორბციული მეთოდით (Agilent 280 Z AA).

თავი III შედეგები და განსჯა

ტყვია, ტიპური ტოქსიკური მძიმე მეტალია. განსაკუთრებით ტოქსიკური თვისებებით გამოირჩევიან მისი არაორგანული ფორმები . ფულვომჟავები წარმოქმნიან რა მდგრად მაღალმოლეკულურ კომპლექსებს ტყვიასთან მკვეთრად ამცირებენ მის ბიოშელწევადობის უნარს. მონაცემები ტყვიის ფულვატების პირობითი მდგრადობის მუდმივების შესახებ არაერთგვაროვანია და რამდენიმე რიგით განსხვავდება ერთმანეთისგან (ცხრ.2). ასეთი მდგომარეობა ძირითადად განპირობებულია, კომპლექსწარმოქმნის პროცესში pH-ის მნიშვნელობების მიხედვით, მათი ასოციატების საშუალო მოლეკულური მასების ცვლილებების გაუთვალისწინებლობით, რასაც საბოლოოდ არასწორ შედეგებამდე მივყავართ. ხოლო pH 9-ზე ტყვიის ფულვატის მდგრადობის შესახებ ლიტერატურაში მონაცემები არ იძებნება. ამის გამო შეუძლებელი ხდება ბუნებრივ წყლებში ტყვიის არსებობის ფორმების კორექტული გათვლა , წყალსაცავების ეკოქიმიური მდგომარეობის ობიექტური შეფასება და პროგნოზირება.

ჩვენს მიზანს შეადგენდა: ბუნებრივი წყლებიდან ფულვომჟავების სუფთა ნიმუშების მიღება, და pH9-ზე ტყვიის ფულვატური კომპლექსის შედგენილობების და პირობითი მდგრადობის მუდმივას მნიშვნელობების დადგენა.

3.1 ხსნადობის მეთოდით, ტყვიის ფულვატური კომპლექსის შედგენილობის და პირობითი მდგრადობის მუდმივას მნიშვნელობების დადგენა

მძიმე მეტალებთან, ფულვომჟავების კომპლექსწარმოქმნის შესასწავლად გამოყენებული მეთოდების სპექტრი, საკმაოდ მრავალფეროვანია: ხსნადობის მეთოდი, იონომეტრია, ეპრ, გელ-ქრომატოგრაფია, სპექტროფოტომეტრია, იონგაცვლა, პოტენციომეტრული გატიტვრა და სხვ. [1].

ყველა ამ მეთოდს გააჩნია თავის უპირატესობა და შეზღუდვა. მაგ.. გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდის გამოყენებისას ხდება თავისუფალი მეტალის იონის ადსორბცია უმრავლეს შემთხვევაში. იონგაცვლისას, იონიტზე თავად ფულვომჟავების ადსორბირდებიან, ულტრაფილტრაციის დროს ასევე ადგილი აქვს ლიგანდის მემბრანაზე ადსორბციას. პოტენციომეტრით შესწავლისას აუცილებელი ხდება მეტალების მაღალ კონცენტრაციებთან მუშაობა $>10^{-4}$ M, რაც თავის მხრივ პოლიბირთვული ჰიდროქსოკომპლექსების წარმოქმნის და ჰიდროლიზის წინაპირობაა, პოლაროგრაფიის და იონომეტრიის გამოყენებისას მთავარი პრობლემა, ფულვომჟავების ელექტროდებზე ადსორბციაა, ხსნადობის მეთოდის დროს კი დიდი მნიშვნელობა აქვს მყარი ფაზის სწორედ შერჩევას. ის დროში მდგრადობით და მცირედ ხსნადობით უნდა ხასიათდებოდეს.

ამრიგად მეტალების ფულვომჟავებთან კომპლექსწარმოქმნის შესწავლის ექსპერიმენტალური მეთოდის არჩევა, სამუშაოს მიზნის და შერჩეული მეთოდის შეზღუდულობას შორის კომპრომისის შედეგია. განხილული მეთოდებიდან ფულვატური კომპლექსების შესწავლისათვის, კერძოდ მათი შედგენილობის და მდგრადობის მუდმივების დადგენისათვის ყველაზე ოპტიმალურია ხსნადობის და გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდების გამოყენება. ხსნადობის მეთოდის გამოყენებისას, მყარი ფაზის სწორად შერჩევის შემთხვევაში, პრაქტიკულად გამორიცხულია პოლიბირთვული ჰიდროლიზი, ხოლო გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდით, ზუსტად დგინდება ის ფრაქციები, სადაც მოსალოდნელია ფულვატური კომპლექსების არსებობა.

ტყვიის ფულვატური კომპლექსების წარმოქმნის პროცესებს, ვსწავლობდით pH 9-ზე ხსნადობის მეთოდით.

ექსპერიმენტის მონაცემები: ხსნარების საბოლოო მოცულობა 10 მლ. ფულვომჟავების კონცენტრაცია ხსნარებში იცვლებოდა 84,5 მკგ/მლ -დან 338 მკგ/მლ-მდე, იონური ძალა 0,01 (KNO_3), მყარი ფაზა ტყვიის ჰიდროქსიდი. ტყვიის საწყისი კონცენტრაცია ხსნარებში $3,0 \times 10^{-6}$ მოლ/ლ. ფულვომჟავების სრული ასოციაციის საშუალო მოლური მასა 7610 დალტონი.

სისტემაში: $\text{Pb}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-FA}$, pH მუდმივი მნიშვნელობებისას, ფულვომჟავების კონცენტრაციის გადიდებასთან ერთად, ტყვიის კონცენტრაცია ხსნარში რამდენჯერმე იზრდება (ცხრ.3) ,რაც მხოლოდ ფულვატური კომპლექსების წარმოქმნით შეიძლება აიხსნას. ხსნარში ფულვომჟავების კონცენტრაციის გათვლისას მხედველობაში ვღებულობდით ,რომ pH 9-ზე ,მისი ასოციატის საშუალო მოლეკულური მასა 7610 დალტონის ტოლია ($M_w=1350 \text{ pH} - 4540$).

ცხრილი 3

ხსნადობის მეთოდი, ტყვიის დიჰიდროქსოფულვატური კომპლექსების შედგენილობის დასადგენად საჭირო მონაცემები, $\text{pH}=9.0$; $\overline{M_w}(\text{FA})=7610$; $[\text{Pb}(\text{II})_{\text{free}}]=3.00 \times 10^{-6}$ მოლ/ლ .

მოლ/ლ			$[\text{Pb}(\text{II})_{\text{total}}]:[\text{FA}_{\text{total}}]$	$\lg [\text{FA}_{\text{total}}]$	$\lg [\text{Pb}(\text{OH})_2\text{FA}_m]$
$[\text{FA}_{\text{total}}]$	$[\text{Pb}(\text{II})_{\text{total}}]$	$[\text{PbFA}_m]$			
1.11×10^{-5}	4.77×10^{-5}	4.47×10^{-5}	1:0.23	-4.9547	-4.3497
1.66×10^{-5}	6.86×10^{-5}	6.56×10^{-5}	1:0.24	-4.7799	-4.1831
2.22×10^{-5}	9.34×10^{-5}	9.04×10^{-5}	1:0.24	-4.6536	-4.0438
2.77×10^{-5}	11.45×10^{-5}	11.15×10^{-5}	1:0.24	-4.5575	-3.9527
3.33×10^{-5}	13.20×10^{-5}	12.90×10^{-5}	1:0.25	-4.4775	-3.8894
3.88×10^{-5}	15.66×10^{-5}	15.36×10^{-5}	1:0.25	-4.4112	-3.8136
4.44×10^{-5}	18.36×10^{-5}	18.06×10^{-5}	1:0.24	-4.3526	-3.7433

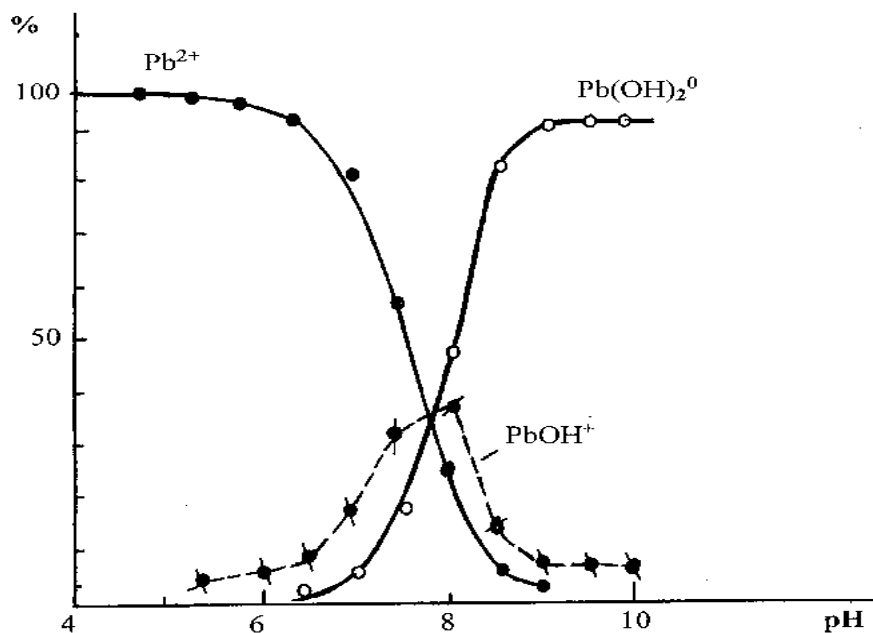
საშუალოდ $[\text{Pb}(\text{II})_{\text{total}}]:[\text{FA}_{\text{total}}]=1:0.24$

ტყვიის მონო და დიჰიდროკომპლექსების მუდმივების გამოყენებით ($\beta_{1,1}=1,84.106$, $\beta_{1,2}=3,17.10^{12}$ [19]) , (1), (2) და (3) განტოლებების საშუალებით pH-ის ფართო ინტერვალში გათვლილი იქნა $\text{Pb}(\text{II})$ არსებობის ფორმები და აგებული იქნა მისი მდგომარეობის დიაგრამები განზავებულ წყალხსნარებში (ნახ.1).

$$Pb^{2+}\% = 100 / (1 + \beta_{1,1} [OH^-] + \beta_{1,2} [OH^-]^2) \quad (1)$$

$$PbOH^+\% = \beta_{1,1} [OH^-] 100 / (1 + \beta_{1,1} [OH^-] + \beta_{1,2} [OH^-]^2) \quad (2)$$

$$Pb(OH)_2^0 \% = \beta_{1,2} [OH^-]^2 100 / (1 + \beta_{1,1} [OH^-] + \beta_{1,2} [OH^-]^2) \quad (3)$$



ნახ1. ტყვიის იონების მდგომარეობის დიაგრამა განზავებულ ხსნარებში

როგორც ნახ.1 ჩანს, pH9-ზე, განზავებულ ხსნარებში, ტყვია პრაქტიკულად იმყოფება დიჰიდროქსოკომპლექსის $Pb(OH)_2^0$ სახით. ამიტომ შეგვიძლია დავწეროთ:



$$\beta = [Pb(OH)_2 FA_m] / \{ [Pb(OH)_2^0] [FA]^m \} \quad (5)$$

სისტემაში, ტყვიის დიჰიდროქსოფულვატური კომპლექსის კონცენტრაცია, ხსნარში კომპლექსის წარმოქმნის შემდეგ მიღებული ტყვიის ჯამური $[Pb(II)_{total}]$ და ხსნარში ლიგანდის შეტანამდე არსებული მეტალის საწყისი $[Pb(II)_{free}]$ კონცენტრაციების სხვაობის ტოლია:

$$[Pb(OH)_2 FA_m] = [Pb(II)_{total} - Pb(II)_{free}] \quad (6) \text{ და } [Pb(OH)_2^0] = [Pb(II)_{free}] \quad (7)$$

მეხუთე ტოლობაში, (6) და (7) ჩასმით მივიღებთ:

$$\beta = [Pb(II)_{total} - Pb(II)_{free}] / \{ [Pb(II)_{free}] [FA]^m \} \quad (8)$$

$$(8) - \text{დან } \beta[\text{Pb(II)}_{\text{free}}] = [\text{Pb(II)}_{\text{total}} - \text{Pb(II)}_{\text{free}}] / [\text{FA}]^m \quad (9)$$

ფიქსირებული pH-ის დროს, ჰეტეროგენულ სისტემებში, (9) განტოლების მარცხენა ნაწილი მუდმივი სიდიდეა [23]. ეს მუდმივი სიდიდე აღვნიშნოთ K'

$$K' = [\text{Pb(II)}_{\text{total}} - \text{Pb(II)}_{\text{free}}] / [\text{FA}]^m \quad (10)$$

(10) განტოლების გალოგარითმებით მივიღებთ:

$$\lg K' = \lg [\text{Pb(II)}_{\text{total}} - \text{Pb(II)}_{\text{free}}] - m \lg [\text{FA}] \quad (11)$$

სტექიომეტრული კოეფიციენტის რიცხვითი მნიშვნელობა (m), ანუ კომპლექსის შიგა კოორდინაციულ სფეროში ლიგანდების რიცხვი $\lg[\text{Pb(II)}_{\text{total}} - \text{Pb(II)}_{\text{free}}]$ და $\lg[\text{FA}]$ კოორდინატებში აგებული წრფის დახრის კუთხის ტანგენტის ტოლია.

გრაფიკების აგებისას სისტემატური შეცდომის აცილების მიზნით, დახრის კუთხის ტანგენტების ზუსტი მნიშვნელობებს უმცირეს კვადრატთა მეთოდით ვითვლიდით:

$$m = \text{tg } \alpha = (n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i) / (n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2) \quad (12)$$

$$\text{სადაც } x_i = \lg[\text{FA}] , \text{ ხოლო } y_i = \lg[\text{Pb(II)}_{\text{total}} - \text{Pb(II)}_{\text{free}}] = \lg [\text{Pb(OH)}_2 \text{ FA}] \quad (13)$$

საკვლევ სისტემებში, ტყვიის ფულავტის შიგა კოორდინაციულ სფეროში, ლიგანდის რიცხვითი მნიშვნელობები 0,99 ტოლია (ცხრ.4) რაც იმის მაჩვენებელია, რომ მოცემულ საკვლევ სისტემებში, უპირობოდ დომინირებს ფულვატური კომპლექსები შედგენილობით 1:1. აქედან გამომდინარე (5) განტოლება, ასე შეგვიძლია გამოვსახოთ:

$$\beta = [\text{Pb(OH)}_2 \text{ FA}] / \{[\text{Pb(OH)}_2] [\text{FA}]\} \quad (14)$$

ცხრილი 4

ტყვიის ფულვატური კომპლექსების შედგენილობის გათვლა უმცირეს კვადრატთა მეთოდით , $\overline{Mw}(FA)=7610$ $pH=9,0$. $X_i=\log [FA_{total}]$, $Y_i=\log [PbFA_m]$

X_i	Y_i	$X_i Y_i$	X_i^2
-4.9547	-4.3497	21.5514	24.5490
-4.7799	-4.1831	19.9948	22.8474
-4.6536	-4.0438	18.8182	21.6560
-4.5575	-3.9527	18.0144	20.7708
-4.4775	-3.8894	17.4148	20.0480
-4.4112	-3.8136	16.8225	19.4587
-4.3526	-3.7433	16.2931	18.9451

$$\sum X_i = -32.187; (\sum X_i)^2 = 1036.0029; \sum Y_i = -27.9756; \sum X_i^2 = 148.275; \sum X_i Y_i = 128.9092$$

$$Y = ax + b, m = a = \frac{\sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{(n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2)} = 0.99$$

ფულვატური კომპლექსების პირობითი მდგრადობის მუდმივების გათვლისათვის ოპტიმალურია ლედენის მეთოდის გამოყენება [24] .

ლედენის მეთოდს საფუძვლად უდევს ლედენის $F(L)$ ფუნქციის გამოყენება [25] :

$$F_1 = (\Phi - 1) / [L] = \beta_{1,1} + \beta_{1,2} [L] \quad (15).$$

სადაც Φ - კომპლექსწარმოქმნის ფუნქციაა $\Phi = [M_{total}] / [Me_{free}]$ (16) , $[M_{total}]$ - ხსნარში მეტალის საერთო რაოდენობა, $[M_{free}]$ - კომპლექსში შეუსვლელი მეტალის რაოდენობა. მე (16) განტოლების მე- (15)-ში ჩასმით მივიღებთ ლედენის ფუნქციის გამოსახულებას , რომელსაც ჩვენ შემთხვევაში ასეთი სახე ექნება :

$$F(L) = F(FA) = [Pb(OH)_2 FA] / ([Pb(II)_{free}] [FA_{free}]) = ([Pb(II)_{total}] - [Pb(II)_{free}]) / ([Pb(II)_{free}] [FA_{free}]) = \beta_1 + \beta_2 [FA_{free}] \quad (17)$$

სადაც $[FA_{free}]$ თავისუფალი ლიგანდია $[FA_{free}] = [FA_{total}] - [Pb(OH)_2 FA]$ (18) . ლედენის ფუნქციის გამოყენებით , გრაფიკული მეთოდით შესაძლებელია კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას პოვნა. როდესაც თავისუფალი ლიგანდის კონცენტრაცია ნოლისკენ მიისწრაფვის, მონაკვეთი რომელსაც $F(FA)$ და $[FA_{free}]$ კოორდინატებში აგებული წრფე ორდინატზე მოჭრის, მდგრადობის მუდმივას ტოლია. სისტემატური შეცდომების მინიმალიზაციისათვის მდგრადობის მუდმივას მნიშვნელობას ვითვლიდით უმცირეს

კვადრატით მეთოდით: $\beta = (\sum y_i - a \sum x_i) / n$ (19) სადაც $a = (n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i) / (n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2)$ (20), $x_i = [FA_{free}]$ და $y_i = F(FA)$.

ზოგადად, კომპლექსის მუდმივას გასათვლელად, აუცილებელია თავისუფალი მეტალის, კომპლექსის და თავისუფალი ლიგანდის კონცენტრაციების ცოდნა. აი ამ ბოლო მახასიათებლის გათვლით იწყება პრობლემები. როგორც მიღებული შედეგებიდან ჩანს (ცხრ.3), ხსნადობის მეთოდის გამოყენებისას, სრული ასოციატის შემთხვევაში, ექსპერიმენტის არცერთ წერტილში არ ხერხდება თავისუფალი ლიგანდის გათვლა.

ამ სიტუაციიდან გამოსავალი, ერთი შეხედვით, წონასწორულ ხსნარებში, მეტალის და ფულვომჟავების კონცენტრაციების თანაფარდობაშია $[M_{total}]:[FA_{total}]$.

ჰეტეროგენულ სისტემებში, წონასწორულ ხსნარებში, თანაფარდობა $[Pb(II)_{total}]:[FA_{total}]$ pH9-ზე, ფულვომჟავების კონცენტრაციის ფართო დიაპაზონში, ასოციატზე გაანგარიშებით (ცხრ.3) საკმაოდ სტაბილურია: 1:0.24. ეს ნიშნავს, რომ კომპლექსწარმოქმნის დროს, ფულვომჟავების ასოციატი, რომელიც მოცემულ pH-ზე დომინირებს ხსნარში, ტყვიის დიჰიდროკომპლექსთან ურთიერთქმედებისას „იშლება“ დაახლოებით ოთხ ნაწილად და ასეთ მდგომარეობაში, როგორც ერთიანი ლიგანდი, ინერგება მეტალის იონის შიგა კორდინაციულ სფეროში. ფულვომჟავების ასეთ ასოციატს, „აქტიური ასოციატი“ ეწოდება [26].

„აქტიური ასოციატების“ საშუალო მოლეკულური მასების გამოყენება ფულვატების მდგრადობის მუდმივების გათვლისათვის რეალურიცაა და იძულებითიც, რადგან როგორც უკვე ითქვა, ხსნადობის მეთოდის გამოყენებისას, ტყვიის დიჰიდროქსო ფულვატური კომპლექსის მოლური კონცენტრაცია, ნებისმიერ წერტილში აღემატება თავად სრული ასოციატის მოლურ კონცენტრაციას. ამის გამო თავისუფალი ლიგანდის და შესაბამისად მდგრადობის მუდმივას გათვლა შეუძლებელია.

„აქტიური ასოციატების“ საშუალო მოლეკულური მასის გამოყენებით ($M_w = 7610 \times 0,24 = 1826,4$) ტყვიის დიჰიდროქსო ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივის გასათვლელად საჭირო მონაცემები და შედეგები, მოცემულია ცხრ.5-10.

ცხრილი 5

ხსნადობის მეთოდი, ტყვიის დიჰიდროქსოფულვატური კომპლექსების შედგენილობის დასადგენად საჭირო მონაცემები, $\text{pH}=9.0$; $\overline{Mw}(\text{FA})=1826.4$ $[\text{Pb}(\text{II})_{\text{free}}]=3.0 \times 10^{-6}$ მოლ/ლ;

მოლ/ლ			$\lg [\text{FA}_{\text{total}}]$	$\lg [\text{Pb}(\text{OH})_2\text{FA}_m]$
$[\text{FA}_{\text{total}}]$	$[\text{Pb}(\text{II})_{\text{total}}]$	$[\text{Pb}(\text{OH})_2\text{FA}_m]$		
4.63×10^{-5}	4.77×10^{-5}	4.47×10^{-5}	-4.3344	-4.3497
6.94×10^{-5}	6.86×10^{-5}	6.56×10^{-5}	-4.1586	-4.1831
9.26×10^{-5}	9.34×10^{-5}	9.04×10^{-5}	-4.0334	-4.0438
11.57×10^{-5}	11.45×10^{-5}	11.15×10^{-5}	-3.9367	-3.9527
13.89×10^{-5}	13.20×10^{-5}	12.90×10^{-5}	-3.8573	-3.8894
16.20×10^{-5}	15.66×10^{-5}	15.36×10^{-5}	-3.7905	-3.8136
18.52×10^{-5}	18.36×10^{-5}	18.06×10^{-5}	-3.7323	-3.7433

ცხრილი 6

ტყვიის დიჰიდროქსოფულვატური კომპლექსების შედგენილობის გათვლა უმცირეს კვადრატთა მეთოდით $\overline{Mw}(\text{FA})=1826.4$. $\text{pH}=9,0$. $X_i=\lg [\text{FA}_{\text{total}}]$, $Y_i=\lg [\text{Pb}(\text{OH})_2\text{FA}_m]$

X_i	Y_i	$X_i Y_i$	X_i^2
-4.3344	-4.3497	18.8533	18.7870
-4.1586	-4.1831	17.3958	17.2939
-4.0334	-4.0438	16.3103	16.2683
-3.9367	-3.9527	15.5606	15.4976
-3.8573	-3.8894	15.0026	14.8788
-3.7905	-3.8136	14.4554	14.3679
-3.7323	-3.7433	13.9711	13.9301

$$\sum X_i = -27.8432; (\sum X_i)^2 = 775.2438; \sum Y_i = -27.9756; \sum X_i^2 = 111.0236; \sum X_i Y_i = 111.5491$$

$$Y = ax + b, m = a = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = 0.99$$

ცხრილი 7

ხსნადობის მეთოდი, ლედენის მეთოდით ტყვიის დიჰიდროქსოფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლისათვის საჭირო მონაცემები, $pH=9.0$; $\overline{Mw}(FA)=1826.4$; $[Pb(II)_{free}] = 3.0 \times 10^{-6}$ მოლ/ლ

მოლ/ლ				F (FA)
[FA _{total}]	[Pb(II) _{total}]	[Pb(OH) ₂ FA]	[FA _{free}]	
4.63x10 ⁻⁵	4.77× 10 ⁻⁵	4.47× 10 ⁻⁵	0.16x10 ⁻⁵	9.31x10 ⁶
6.94 x10 ⁻⁵	6.86× 10 ⁻⁵	6.56 × 10 ⁻⁵	0.38 x10 ⁻⁵	5.75 x10 ⁶
9.26 x10 ⁻⁵	9.34× 10 ⁻⁵	9.04 × 10 ⁻⁵	0.22 x10 ⁻⁵	13.70 x10 ⁶
11.57 x10 ⁻⁵	11.45× 10 ⁻⁵	11.15 × 10 ⁻⁵	0.42 x10 ⁻⁵	8.85 x10 ⁶
13.89 x10 ⁻⁵	13.20x10 ⁻⁵	12.90x10 ⁻⁵	0.99 x10 ⁻⁵	4.34 x10 ⁶
16.20 x10 ⁻⁵	15.66x10 ⁻⁵	15.36x10 ⁻⁵	0.84 x10 ⁻⁵	6.09x10 ⁶
18.52 x10 ⁻⁵	18.36x10 ⁻⁵	18.06x10 ⁻⁵	0.46 x10 ⁻⁵	13.08 x10 ⁶

$$\beta = 1,26 \times 10^7 \lg \beta = 7,10$$

ცხრილი 8

ტყვიის დიჰიდროქსოფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა უმცირეს კვადრატთა მეთოდით. $\overline{Mw}(FA)=1826.4$; pH=9.0 ; $X_i=[FA_{free}]$; $Y_i= F (FA)$

Xi	Yi	XiYi	Xi ²
0.16x10 ⁻⁵	9.31x10 ⁶	14.90	0.0256 x10 ⁻¹⁰
0.38 x10 ⁻⁵	5.75 x10 ⁶	21.85	0.1444x10 ⁻¹⁰
0.22 x10 ⁻⁵	13.70 x10 ⁶	30.14	0.0484x10 ⁻¹⁰
0.42 x10 ⁻⁵	8.85 x10 ⁶	37.17	0.1764x10 ⁻¹⁰
0.99 x10 ⁻⁵	4.34 x10 ⁶	42.97	0.9801x10 ⁻¹⁰
0.84 x10 ⁻⁵	6.09x10 ⁶	51.16	0.7056x10 ⁻¹⁰
0.46 x10 ⁻⁵	13.08 x10 ⁶	60.17	0.2116x10 ⁻¹⁰

$$\sum Xi = 3.47 \times 10^{-5}; (\sum Xi)^2 = 12.0409 \times 10^{-10}; \sum Yi = 61.12 \times 10^6; \sum Xi^2 = 2.29 \times 10^{-10}; \sum XiYi = 258.36$$

$$Y = ax + b, b = \beta = (\sum y_i - a \sum x_i) / n = 1.26 \times 10^7 \lg \beta = 7.10$$

$$\text{სადაც } a = (n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i) / (n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2)$$

ფულვატური კომპლექსების პირობითი მდგრადობის მუდმივების გაანგარიშებისას, ფულვომჟავების „აქტიური ასოციატის“ მასის გამოყენება, რეალობის მიუხედავად, მოუხერხებელია. სხვადასხვა მეტალისათვის, გამომდინარე მეტალის კომპლექსწარმოქმნის უნარიდან, ერთი და იგივე pH-ის დროსაც კი ეს სიდიდე სხვადასხვაა [24]. ამის გამო, მისი გამოყენება პრაქტიკულად დაუძლეველ სირთულეს ჰქმნის ბუნებრივ წყლებში ტოქსიკური მეტალების ფორმების გათვლისას, რადგან შეუძლებელი ხდება ბალანსის განტოლების კორექტული შედგენა ლოგანდის მოლური მასების და ფულვატების მდგრადობის მუდმივების უწყვეტი ცვლილებების გამო.

ამ თვალსაზრისით, თეორიულადაც და პრაქტიკულადაც გამართლებულია ფულვომჟავების „ოლიგომერის“ საშუალო მოლეკულური მასის გამოყენება: $M_w = 1350$. ამ სიდიდით იზრდება ფულვომჟავების სრული ასოციატების საშუალო მოლეკულური მასები, pH-ის ყოველი ერთი ერთეულით მომატების შემდეგ. „ოლიგომერის“ საშუალო მოლეკულური მასის სიდიდე, pH-ის

ფართო ზღვრებში არაა დამოკიდებული pH -ის მნიშვნელობების ცვლილებებზე, მისი საშუალებით პრაქტიკულად გარანტირებულია თავისუფალი ლიგანდის და შესაბამისად ფულვატების პირობითი მდგრადობის მუდმივას კორექტული გათვლა. «ოლიგომერის» მიხედვით, ფულვატური კომპლექსების პირობითი მდგრადობის მუდმივების გასათვლელად საჭირო პარამეტრები და მიღებული შედეგები მოცემულია ცხრ .9-12.

ცხრილი 9

ხსნადობის მეთოდი, ტყვიის დიჰიდროქსოფულვატური კომპლექსის შედგენილობის დასადგენად საჭირო მონაცემები , pH=9.0; $\overline{Mw}(FA)=1350$; $[Pb_{free}]=3.0 \times 10^{-6}$ მოლ/ლ;

მოლ/ლ			lg $[FA_{total}]$	lg $[Pb(OH)_2FA_m]$
$[FA_{total}]$	$[Pb(II)_{total}]$	$[Pb(OH)_2FA_m]$		
6.26×10^{-5}	4.77×10^{-5}	4.47×10^{-5}	-4.2034	-4.3497
9.39×10^{-5}	6.86×10^{-5}	6.56×10^{-5}	-4.0273	-4.1831
12.52×10^{-5}	9.34×10^{-5}	9.04×10^{-5}	-3.9024	-4.0438
15.65×10^{-5}	11.45×10^{-5}	11.15×10^{-5}	-3.8055	-3.9527
18.78×10^{-5}	13.20×10^{-5}	12.90×10^{-5}	-3.7263	-3.8894
21.91×10^{-5}	15.66×10^{-5}	15.36×10^{-5}	-3.6593	-3.8136
25.04×10^{-5}	18.36×10^{-5}	18.06×10^{-5}	-3.6014	-3.7433

ცხრილი 10

ტყვის დიჰიდროქსოფულვატური კომპლექსის შედგენილობის გათვლა უმცირეს კვადრატთა მეთოდით $\overline{Mw}(FA)=1350$ pH=9,0 . $X_i=\lg [FA_{total}]$, $Y_i=\lg [Pb(OH)_2FA_m]$

X_i	Y_i	$X_i Y_i$	X_i^2
-4.2034	-4.3497	18.2835	17.6686
-4.0273	-4.1831	16.8466	16.2191
-3.9024	-4.0438	15.7805	15.2287
-3.8055	-3.9527	15.0420	14.4818
-3.7263	-3.8894	14.4931	13.8853
-3.6593	-3.8136	13.9551	13.3905
-3.6014	-3.7433	13.4811	12.9701

$$\sum X_i = -26.9256; (\sum X_i)^2 = 724.9879; \sum Y_i = -27.9756; \sum X_i^2 = 103.8441; \sum X_i Y_i = 107.8819$$

$$Y = ax + b, m = a = \operatorname{tg} \alpha = (n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i) / (n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2) = 0.99$$

ცხრილი 11

ხსნადობის მეთოდი, ლედენის მეთოდით ტყვიის დიჰიდროქსოფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლისათვის საჭირო მონაცემები, $\text{pH}=9.0$; $\overline{Mw}(\text{FA})=1350$;
 $[\text{Pb}(\text{II})_{\text{free}}]=3.00 \times 10^{-6}$ მოლ/ლ

მოლ/ლ				F (FA)
$[\text{FA}_{\text{total}}]$	$[\text{Pb}(\text{II})_{\text{total}}]$	$[\text{Pb}(\text{OH})_2\text{FA}]$	$[\text{FA}_{\text{free}}]$	
6.26×10^{-5}	4.77×10^{-5}	4.47×10^{-5}	1.79×10^{-5}	8.32×10^5
9.39×10^{-5}	6.86×10^{-5}	6.56×10^{-5}	2.83×10^{-5}	7.72×10^5
12.52×10^{-5}	9.34×10^{-5}	9.04×10^{-5}	3.48×10^{-5}	8.65×10^5
15.65×10^{-5}	11.45×10^{-5}	11.15×10^{-5}	4.5×10^{-5}	8.25×10^5
18.78×10^{-5}	13.20×10^{-5}	12.90×10^{-5}	5.88×10^{-5}	7.31×10^5
21.91×10^{-5}	15.66×10^{-5}	15.36×10^{-5}	6.55×10^{-5}	7.81×10^5
25.04×10^{-5}	18.36×10^{-5}	18.06×10^{-5}	6.98×10^{-5}	8.62×10^5

$$\beta=8.28 \times 10^5 ; \lg \beta= 5.92 ;$$

ცხრილი 12

ტყვიის დიჰიდროქსოფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა უმცირეს კვადრატთა მეთოდით. $\overline{Mw}(FA)=1350$; $pH=9.0$; $X_i=[FA_{free}]$; $Y_i=F(FA)$

X_i	Y_i	$X_i Y_i$	X_i^2
1.79×10^{-5}	8.32×10^5	14.8928	3.20×10^{-10}
2.83×10^{-5}	7.72×10^5	21.8476	8.00×10^{-10}
3.48×10^{-5}	8.65×10^5	30.102	1.21×10^{-9}
4.5×10^{-5}	8.25×10^5	37.125	2.02×10^{-9}
5.88×10^{-5}	7.31×10^5	42.9828	3.46×10^{-9}
6.55×10^{-5}	7.81×10^5	51.1555	4.29×10^{-9}
6.98×10^{-5}	8.62×10^5	60.1676	4.87×10^{-9}

$$\sum X_i = 32.01 \times 10^{-5}; (\sum X_i)^2 = 1.025 \times 10^{-7}; \sum Y_i = 5.67 \times 10^6; \sum X_i^2 = 1.697 \times 10^{-8};$$

$$\sum X_i Y_i = 258.2733$$

$$Y = ax + b, \quad b = \beta = (\sum y_i - a \sum x_i) / n = 8.28 \times 10^5; \lg \beta = 5.92$$

$$\text{სადაც } a = (n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i) / (n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2)$$

დასკვნები

1. პეტეროგენულ სისტემაში, $\text{pH} 9$ -ზე ხსნადობის მეთოდით შესწავლილია Pb (II) კომპლექსწარმოქმნის პროცესი ფულვომჟავებთან.
2. ნაჩვენებია, რომ $\text{pH} 9$ -ზე, განზავებულ წყალხსნარებში ტყვიის დომინირებულ ფორმას წარმოადგენს ტყვიის დიჰიდროქსოკომპლექსი Pb(OH)_2^0
3. დადგენილია, რომ მოცემულ კონცენტრაციულ პირობებში, წარმოიქმნება ტყვიის დიჰიდროქსოფულვატური კომპლექსი, თანაფარდობაა 1:1.
4. დადგენილია, რომ ხსნადობის მეთოდის გამოყენებისას, სრული ასოციატის მიხედვით, თავისუფალი ფულვომჟავების გაანგარიშება არ ხერხდება. შესაბამისად სრული ასოციატის მოლეკულური მასის გამოყენებით ტყვიის დიჰიდროქსოფულვატური კომპლექსის მუდმივას გაანგარიშება შეუძლებელია.
5. ნაჩვენებია, რომ ფულვატების მდგრადობის მუდმივების გაანგარიშებისათვის, ოპტიმალურია ფულვომჟავების „ოლიგომერების“ საშუალო მოლეკულური მასის გამოყენება, რადგან ის მუდმივი სიდიდეა.
6. ფულვომჟავების „ჟეტიური ასოციატის“ და „ოლიგომერის“ საშუალო მოლეკულური მასების გამოყენებით დადგენილია ტყვიის დიჰიდროქსოფულვატური კომპლექსის მდგრადობის მუდმივები, რომლებიც შესაბამისად ტოლია $1,26 \times 10^7$ და $8,28 \times 10^5$
7. მიღებული ტყვიის დიჰიდროქსოფულვატური კომპლექსის მდგრადობის მუდმივა წარმატებით შეიძლება იქნეს გამოყენებული სხვადასხვა კლასის და ტიპის ბუნებრივ წყლებში ტყვიის მიგრაციის ფორმების გასათვლელად.

ლიტერატურა

1. I. მახარაძე, გ. ფულვომჟავები, თბილისი, 2009, “მერიდიანი”, 135.
2. Arti Sharma, Ritika Anthal . Humic Substances in Aquatic Ecosystems: A review International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology. 2016, 5, , 10, 18462 -18470.
3. Nobuhide Fujitake, Hiroki Kodama, Seiya Nagao, Kumiko Tsuda, and Koyo Yonebayashi. Chemical properties of aquatic fulvic acids isolated from Lake Biwa, a clear water system in Japan,. Humic Substances Research. 5/6, 2009, 45-53
4. Klucakova M. Conductometric study of the dissociation behavior of humic and fulvic acids. Reactive and Functional Polymers, 2018, 128, 24-28.
5. Варшал Г. М., Инцкирвели Л. Н., Сироткина И. С., Колосов И. В., Кошеева И. Я. Об ассоциации фульвокислот в водных растворах. – Геохимия, 1975, №10, с. 1581-1584,
6. Rigobello E. S. , Campos S. X., Azevedo E. R., Dantas A., Vieira E. M. Comparative substances extracted from freshwater and peat of different apparent molecular sizes An Interdisciplinary Journal of Applied Science, 2017, 12 , 5 . 774-785.
7. Gamble D. S., Shnitzer M. The chemistry of fulvic acid and its reaction with metal ions.
– In: Trace metals and metal-organic interactions in natural waters. Ann. Arbor Science Publishers, 1973, pp. 265-302,
8. Leenheer J. A. Average structural models for the fulvic acid. – In: Humic substances in the Suwannee river, Georgia. U.S. Geological Survey, Denver, CO, 1989, pp. 340-347
9. Leenheer J. A., McKnight D. M., Thurman E. M., MacCarthy P. Structural components and proposed structural models of fulvic acid from the Suwannee River – Georgia U.S. Geological Survey, Open – File Report 87-557, Denver, CO, 1989, p. 331-359.
10. Cheam V. Chelation study of copper (II): fulvic system. – Can. J. Soil Science. 1973, 53, p. 377-382

11. Xiong, J.; Koopal, L. K.; Tan, W. F.; Fang, L. C.; Wang, M. X.; Zhao, W.; Liu, F.; Zhang, J.; Weng, L. P.; Lead binding to soil fulvic and humic acids: NICA-Donnan modeling and XAFS spectroscopy. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47, 11634–11642
12. McKnight D. M. Metal-binding structures. – In: Humic substances in the Suwannee river, Georgia. U.S. Geological Survey; Denver, CO, 1989, p. 347-350
13. Schnitzer M., Hansen E. H. An evaluation of methods for the determination of stability constants of metal-fulvic acid complexes. – Soil Science, 1970, 109, p. 333-340.
14. Schnitzer M., Skinner S. I. M. Stability constants of Pb, Ni, Mn, Co, Ca and Mg fulvic acid complexes. – Soil Science, 1967, 103, p. 247-252.
15. Saar R. A., Weber J. H. Lead (II) – fulvic acid complexes. – American Chemical Society, 1980, p. 877-880 .
16. Quan, G.; Yan, J.; Binding constants of lead by humic and fulvic acids studied by anodic stripping square wave voltammetry. *Russian J. of Electrochemistry*. 2010, 46, 90-94.
17. Chakraborty, P.; Chakraborty, Ch. L.; Competition from Cu(II), Zn(II) and Cd(II) in Pb(II) binding to Suwannee River Fulvic Acid. *Water Air Soil Pollut* .2008, 195, 63–71
18. Страд В. Комплексообразование меди, цинка, свинца и кадмия с фульвокислотами природных вод. Автореф. дис. ... канд. хим. наук, - Москва, 1984, 16с
19. Гурджия Ж.Г. Формы миграции свинца в природных водах. Автореф. дис.... канд. хим. наук, Тбилиси 1990, 22 с.
20. Measurement of Complex Formation Process of Lead (II) with Fulvic Acids at pH= 8
Tamar Makharadze
Current Topics on Chemistry and Biochemistry Vol. 1, 15 April 2022 , Page 148 -154
21. Варшал Г. М. Формы миграции фульвокислот и металлов в природных водах. Автореф. дис... докт. хим. наук. – Москва, 1994, 50
22. Орлов Д.С. Химия почв, М.: МГУ, 1992, 259
23. Makharadze G., Makharadze T. Method of Calculation of Stability Constants of Fulvic Complexes on the Example of Copper. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, USA. 2014, v8, pp 108-111

24. მახარაძე თ. Co (II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) და Cd (II) კომპლექსწარმოქმნის შესწავლა ბუნებრივი წყლებიდან გამოყოფილ ფულვომჟავებთან. ქიმიის დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად წარდგენილი დისერტაცია. თბილის 2019
25. Beck,M.T.; Nagypal,I., Chemistry of complex equilibria. Chichester , Horwood , New York,1990
- 26.Makharadze,G.;Supatashvili,G.;Makharadze T.' New Version of Calculation of Stability Constant of Metal-fulvate Complexes on the Example of Zinc Fulvate . International J.l of Environmental Science and Technology. **2018**, *15*,2165-2168 .