

НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ О ВОЗМОЖНОСТЯХ НАКОПЛЕНИЯ Mn (VII) В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

¹Казанчева А.А., ¹Мирзоева А.А., ¹Казанчев С.С., ¹Кумышева Ю.А., ¹Иттиев А.Б.

¹ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова», Нальчик, Россия (Нальчик, ФПП, ул. Ленина 1"в"), mpiezhieva@mail.ru

В работе изложена возможность накопления Mn (VII) в природной воде. Путем лабораторного моделирования установлены процессы восстановления Mn (VII) наиболее распространенными органическими соединениями. Кинетику восстановления перманганата калия в природной воде проводили методом добавок. К 100 мл природной воды добавляли Mn (VII) в количестве 25,50 и 100 мг. Установлено, что восстановление Mn (VII) до MnO₂ протекает в два этапа (ускоренный, замедленный). На первом этапе восстанавливается 90% (10 мин) на втором 9,9%. Время восстановления зависит от начальной концентрации органического вещества - природной воды. Скорость восстановления Mn (VII) зависит от температуры воды и качественного состава органического вещества. По результатам модельных опытов выяснили, что наибольшую роль в процессе восстановления перманганата калия в природной воде играют органические азотосодержащие соединения – белки, аминокислоты. Результаты свидетельствуют, что накопления в природных водах больших количеств Mn (VII) практически невозможно, так как время его существования при концентрациях 100-50 мкг/л составляет всего несколько минут.

Ключевые слова: микроэлементы, окисляемость, перманганат, температурный режим, насыщаемость.

SOME INFORMATION ABOUT POSSIBILITY OF ACCUMULATION OF Mn (VII) IN NATURAL WATERS

¹Kazancheva L.A., ¹Mirzoeva A.A., ¹Kazanchev S.C., ¹Kumysheva Y.A., ¹Ittiev A.B.

¹FGBOU VPO "Kabardino-Balkaria State Agricultural University. V.M. Kokova", Nalchik, Russia, (Nalchik, FPP, St. Lenina, 1"v"), mpiezhieva@mail.ru

Possibility of accumulation of Mn (VII) is in-process expounded in natural water. By a laboratory design the processes of renewal of Mn (VII) are set by the most widespread organic compounds. Kinetics of renewal of permanganate of potassium in natural water was conducted by the method of additions. To a 100 ml of natural water Mn (VII) added in an amount 25,50 and 100 mgs. It is set that renewal of Mn (VII) to MnO₂ flows in two stages (speed-up, slow). On the first stage 90% (10 mines) is restored on second 9,9% . Time of renewal depends on the initial concentration of organic substance - natural water. Speed of renewal of Mn (VII) depends on the temperature of water and quality composition of organic substance. On results model experiments found out that most role in a process renewal of permanganate of potassium natural water is played by organic азотосодержащие compounds - squirrel, amino acids. Results testify that accumulations it is practically impossible in natural waters of plenties of Mn (VII), because time of his existence at concentrations 100-50 the mcg/of л makes only a few minutes.

Keywords: microelements, oxidableness, permanganate, temperature condition, saturability.

Изучению состояния микроэлементов в природных водах уделяют особое внимание в связи с их важной физиологической ролью в жизнедеятельности гидробионтов [3]. Марганец является непременным компонентом природных вод. Его содержание в реках колеблется от единиц до десятков микрограммов в 1 л.[3,4]. Возросший интерес к исследованию содержания этого элемента в естественных водоемах обусловлен не только его физиологической активностью, но и проблемами, возникающими в водоснабжении из-за присутствия его в воде.

Марганец относится к числу элементов, способных существовать в разных степенях окисления [2,3]. Валентное состояние его зависит главным образом от величины окислительно-восстановительного потенциала среды и концентрации водородных ионов [1]. В природных водах марганец чаще всего находится в двухвалентном (растворенная часть) и четырехвалентном (взвеси) состояниях [3,6]. Трехвалентный марганец в растворенном состоянии устойчив только в сильноокислой среде в присутствии значительных количеств комплексообразователей-пирофосфита, сульфата, фторида, оксалата [1,3]. Однако, концентрации указанных комплексообразователей в водоемах недостаточны для стабилизации трехвалентного марганца. Соединения шестивалентного марганца устойчивы только в сильнощелочной среде.

Таким образом, наряду с Mn (II) и Mn (IV) в природных водах возможно присутствие ионов марганца только в наиболее высокой степени окисления (+7).

Целью настоящей работы было исследовать возможность накопления Mn (VII) в природной воде и путем лабораторного моделирования проследить процессы восстановления этой его формы наиболее распространенными органическими соединениями [5].

Материалы и методика исследования

Для выяснения устойчивости Mn (VII), возможности накопления его в природных водах, а также исследование скорости восстановления некоторыми органическими соединениями в модельных опытах использован метод добавок. В изучаемые системы вводили определенные количества $KMnO_4$ и через разные промежутки времени устанавливали остаточную концентрацию перманганата калия хемилюминесцентным методом [4] с помощью хемилюминесцентного фотометра [2,4]. Опыты проводили с водой, отобранной из Черекского водохранилища (в устьях р. Черек). Воду предварительно пропускали через фильтр «синяя лента», измеряли величину pH и определяли бихроматную (БО) и перманганатную (ПО) окисляемость.

Для выяснения возможности лабораторного моделирования процессов восстановления Mn (VII) растворенными органическими соединениями создавали модельные системы «органическое вещество-перманганат калия», в которых изучали влияние природы органического соединения и его концентрации на скорость восстановления Mn (VII). Использованы белки (альбумин из сыворотки крови), аминокислоты (глутаминовая, аспарагиновая, гистидин), фульво-оксикислоты (щавелевая, лимонная, уксусная), сахара, мочевины и фенолы. Концентрация органического вещества, как правило, намного превышала содержание Mn (VII). В модельных системах создавали pH = 8,0- величина, характерная для воды Черекского водохранилища. Опыты проводили в стеклянных колбах емкостью 150-200 мл при комнатной температуре (18-20°C).

Результаты исследования

Нами изучена кинетика восстановления перманганата калия в природной воде. Для этого к 100 мл природной воды добавляли $Mn(VII)$ в количестве 25;50 и 100 мкг. Остаточные концентрации определяли через 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 мин. Из полученных данных относительно восстановления $Mn(VII)$ «органическим веществом» (суммарное количество органических соединений, растворенных в исследуемой природной воде) природных вод (рис.1) видно, что восстановление $Mn(VII)$ до MnO_2 протекает в два этапа (ускоренный и замедленный). На первом этапе (продолжительность около 10 мин) восстанавливается около 90% введенного перманганата калия. Время полного (99%) восстановления зависит от начальной его концентрации и состава «органического вещества» природной воды в данный сезон года (рис.2). В пределах 0,50-1,50 мкг/л $Mn(VII)$ зависимость носит линейный характер. При более высоких концентрациях $Mn(VII)$ линейность нарушается в основном за счет непрореагировавшего на первом этапе его количества.

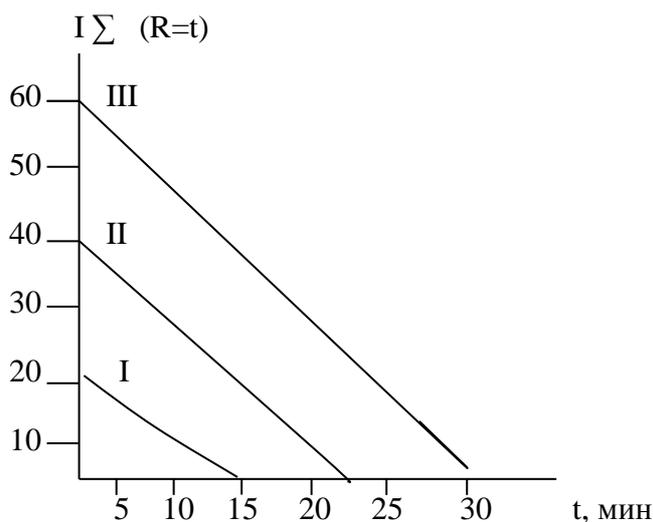


Рис. 1. Зависимость $I\Sigma$ от времени нахождения $Mn(VII)$ в природной воде. Концентрация марганца: 1-25, 2-50, 3-100 (мкг/л); рН-7,65; БО-38,4; ПО-14,5 мкг О/л; R- чувствительность прибора; $I\Sigma$ -сумма света, выделяющегося за 60 сек в результате хемилюминесцентной реакции

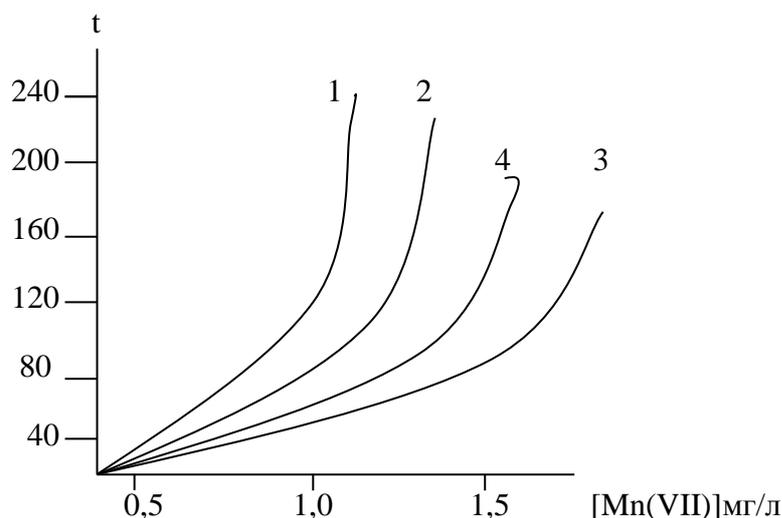


Рис.2. Зависимость времени полного (99%) восстановления Mn (VII) от его исходной концентрации в природной воде: 1-зима; 2-весна; 3-лето; 4-осень; pH воды: 7,70 (1), 8,35 (2) 8,05 (3), 7,90 (4), БО: 28,6 (1), 36,4 (2), 58,4 (3) и 26,8 (4) мгО/л. ПО: 8,6 (1), 12,4(2), 21,8 (3) и 11,6 (4) мгО/л

Данные рис.1 (кривая 3) использовали для нахождения эффективной величины порядка (n) реакции восстановления перманганата калия «органическим веществом» природных вод. При этом учитывали, что концентрация последнего в несколько раз превышала концентрацию перманганата калия. В таком случае зависимость скорости реакции $\frac{dc}{dt}$ от концентрации перманганата (C) можно описать уравнением:

где t-время нахождения перманганата калия в природной воде,

$$-\frac{dc}{dt} = -KC^n, \quad (1) \quad C - \text{его концентрация ко времени } t, n - \text{порядок концентрации.}$$

Между концентрацией Mn (VII) и суммой света (I_{Σ}), выделяющегося в результате хемиллюминесцентной реакции при определении остаточной концентрации семивалентного марганца в момент времени t, существует прямо пропорциональная зависимость. Поэтому можно записать:

$$-\frac{dI_{\Sigma}}{dt} = K I_{\Sigma}^{\pi}, \quad (2)$$

Значение n находили графически как величину тангенса угла наклона прямой, построенной в координатах:

$$\text{Ед.} \left(\frac{\Delta I_{\Sigma}}{\Delta t} \right) = \text{ед.} (I_{\Sigma t})^{\pi},$$

где $(I_{\Sigma t})_{\text{ср}}$ – средняя величина суммы света в интервале времени Δt ; ΔI_{Σ} - изменение суммы света за время Δt .

Восстановление перманганата калия на первом этапе протекает по мономолекулярному типу, (рис.3). Учитывая, что на первом, более активном этапе $n \approx 1$, и подставляя его значение в уравнение (I) после соответствующих математических преобразований получаем уравнение для определения, константы скорости (восстановление перманганата калия в природной воде протекает в присутствии смеси разнообразных органических соединений в связи с чем невозможно написать конкретнее уравнение происходящей реакции: мы определяли условную константу скорости восстановления Mn (VII) «органическим веществом» природных вод):

$$K = \frac{2,3}{t} \text{ ед. } \frac{I\Sigma_0}{I\Sigma t} \quad (3)$$

В (рис.4) представлена динамика сезонного изменения константы скорости восстановления Mn (VII) «органическим веществом» исследованных вод.

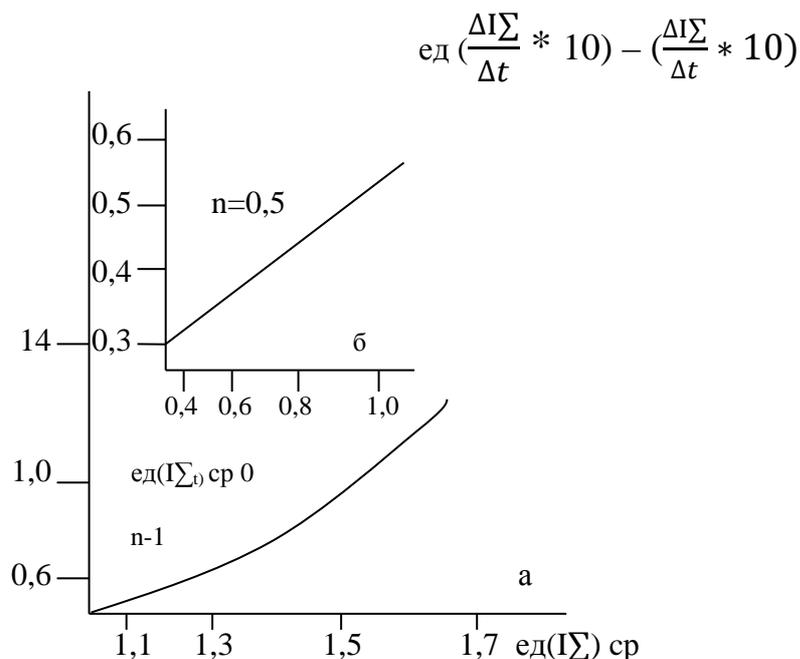


Рис.3. Порядок реакции восстановления Mn (VII) в природной воде: а- ускоренный, б-замедленный.

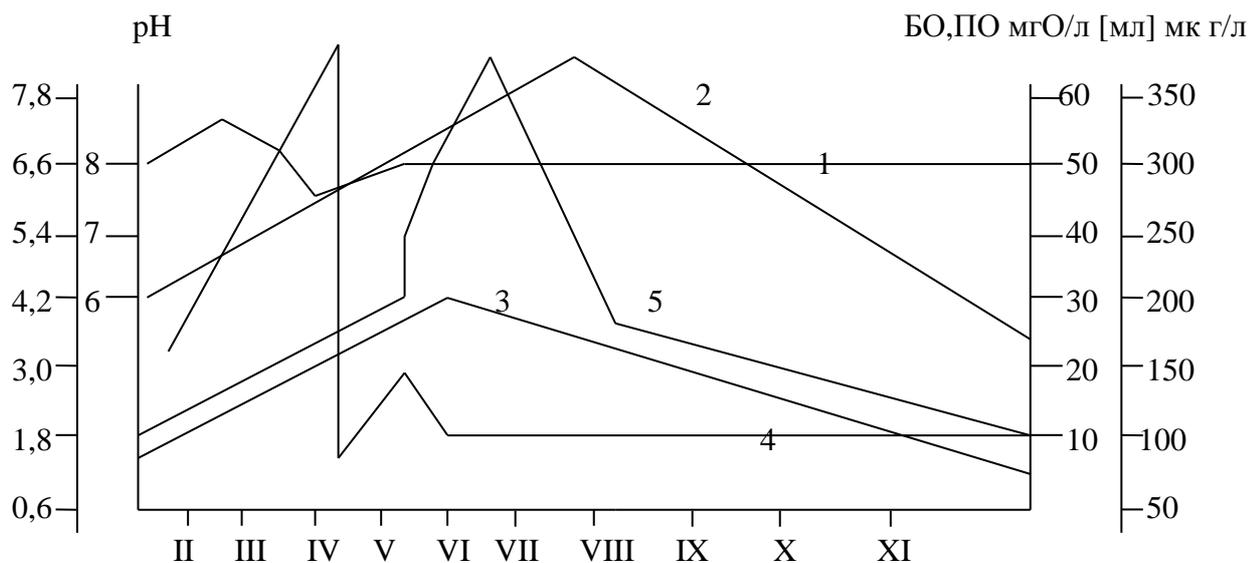


Рис.4. Сезонная динамика рН (1), БО (2), ПО (3), содержания марганца (4) и константы скорости восстановления Мп (VII) в воде Черекского водохранилища.

Поскольку константа скорости химических реакций не зависит от концентрации реагирующих веществ, изменения ее значений в отдельные сезоны года указывает на изменение качественного состава «органического вещества» исследованных вод, что отражается и на относительном ходе кривых ПО и БО.

Для исследования влияние степени кислородного насыщения, величины рН и температуры воды на скорость восстановления перманганата калия, воду в течение 30 мин насыщали кислородом и затем вводили Мп (VII). Такие же модельные опыты были проведены в анаэробных условиях (пробы природной воды продували азотом в течение 30 мин). Оказалось, что степень кислородного насыщения воды практически не влияет на скорость восстановления Мп (VII).

При выяснении влияния на скорость восстановления Мп (VII) двух других факторов моделирование проводили при значениях рН 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 7,7 и 10,0 и температуре 1,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 и 25,0 °С. Расчет на основании полученных данных константы скорости восстановления семивалентного марганца при исследованных значениях рН и температуры показала, что с повышением рН константа уменьшается (рис.5), однако при рН 6-10 она практически постоянна (кривая 2). С повышением температуры константа возрастает (кривая 1). Следует отметить, что температура и качественный состав «органического вещества» являются определяющими в изменении скорости восстановления

перманганата калия в природных водах. Зависимость $E_{дК_{ср}}$ от величины, обратной абсолютной температуре, имеет линейный характер. Она использована для расчета энергии активации реакции по уравнению [2,3]

$$E = \frac{4,57 * T_1 * T_2 (E_{дК1} - E_{дК2})}{T_1 - T_2}$$

где K_1 и K_2 – константы скорости восстановления $Mn(VII)$ при абсолютных температуре T_1 и T_2

Энергия активации реакции восстановления $Mn(VII)$ «органическим веществом» природных вод характеризуется сравнительно низкими величинами: $\approx 7,1 - 9,6$ ккал-моль.

В лабораторных условиях мы определяли влияние на скорость восстановления $Mn(VII)$ некоторых органических соединений, содержащихся в природных водах. В колбу вводили 100 мл раствора с концентрацией органического вещества 5 мг/л и вносили 50 мг $Mn(VII)$. Остаточную концентрацию семивалентного марганца определяли хемилюминесцентным методом через 10, 20, 30, 40 мин. Из данных характеризующих влияние различных классов органических соединений на скорость восстановления $Mn(VII)$ (рис.6) видно, что с наибольшей скоростью восстановления протекает в присутствии белков и продуктов их распада – аминокислот, однако она на порядок ниже скорости восстановления «органическим веществом» природной воды. Расчет порядка исследованных реакций показал, что восстановления $Mn(VII)$ альбумином, амино- и фульвокислотами протекает по мономолекулярному типу, в присутствии: щавелевой, лимонной, уксусной кислот, мочевины, сахарозы и фенола $n \approx 2,0$. Увеличение концентрации органических веществ на порядок приводит к возрастанию скорости восстановления $Mn(VII)$. При этом порядок реакции не меняется, а константа скорости восстановления возрастает, что, по-видимому, обусловлено изменением механизма восстановления.

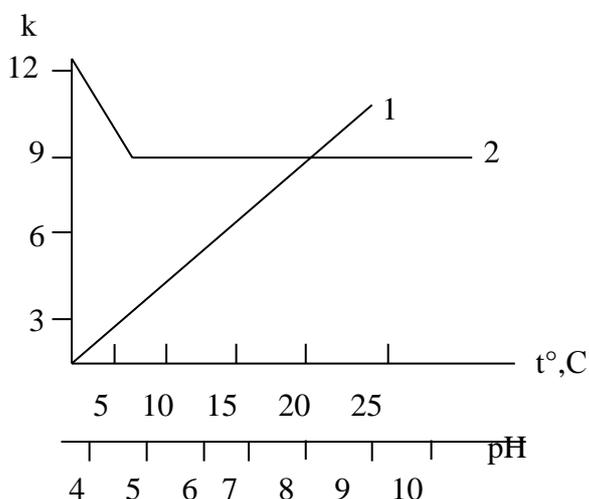


Рис.5. Зависимость константы скорости восстановления Mn (VII) от температуры (1) и величины рН воды (2). БО-38,6, ПО-11,8 мг О/л

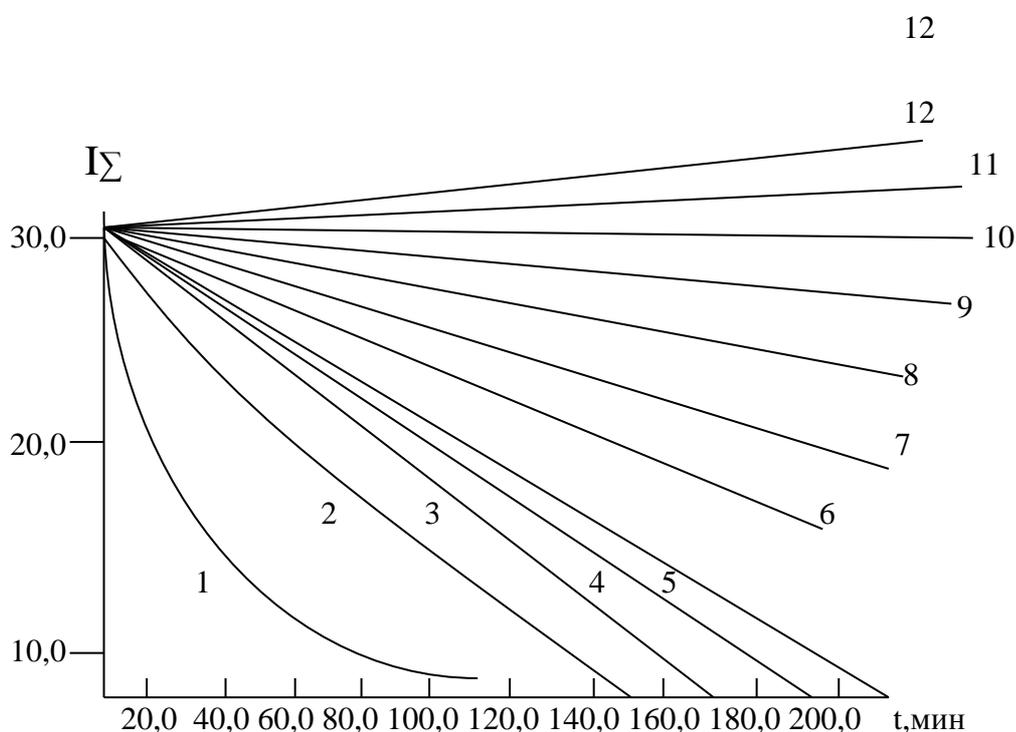


Рис.6. Зависимость I_{Σ} от времени нахождения Mn (VII) в системе «органическое вещество-перманганат калия»: 1-альбумин из сыворотки; 2- глютаминовая кислота; 3-гистидин; 4-аспарагиновая кислота; 5-фульвокислоты; 6-щавелевая кислота; 7-лимонная кислота; 8-сахароза; 9- пропиламин; 10- уксусная кислота; 11-мочевина; 12-фенол (концентрация органического вещества 5 мг/л. Mn (VII) 500 мкг/л; рН≈8,0; $t \approx 18-20^{\circ}C$).

Среди факторов, влияющих на скорость исследованных реакций, следует отметить температуру. Опыты проводили при 5 и 20°C для систем: «альбумин – $KMnO_4$ ». Средние значения константы скорости реакции оказались соответственно равны ($мин^{-2}$):

Альбумин - $KMnO_4$ $(1,06 \pm 0,26) * 10^{-2}$ $(3,27 \pm 0,42) * 10^{-2}$

Глютаминовая кислота - $KMnO_4$ $(0,46 \pm 0,12) * 10^{-2}$ $(1,86 \pm 0,26) * 10^{-2}$

Сахароза - $KMnO_4$ $(0,18 \pm 0,04) * 10^{-2}$ $(0,78 \pm 0,12) * 10^{-2}$

Рассчитанная по этим данным энергия активации указанных реакций составляет 12,2; 15,0 и 15,9 ккал/моль \times град, что значительно выше, чем при восстановлении Mn (VII) «органическим веществом» природных вод.

Исследование влияния состава главных ионов природных вод, в частности Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- , HCO_3^- , PO_4^{3-} и Cl^- на скорость восстановления перманганата калия никаких изменений в протекании процесса не показало.

Mn (VII) и другие микроэлементы часто катализируют многие реакции. В модельных опытах в систему «органическое вещество-перманганат калия» вводили Mn (II), Cu (II), Zn (II) и Co (II) в количестве, не превышающем их содержания в природных водах. Оказалось, что эти микроэлементы на скорость восстановления Mn (VII) практически не влияют. При использовании смеси органических веществ обнаружено, что каждое из них восстанавливает перманганат калия независимо от присутствия других.

Из приведенных данных следует, что Mn (VII) в природных водах неустойчив и восстанавливается растворенными в воде органическими соединениями до более низких степеней окисления.

Лабораторное моделирование процессов восстановления Mn (VII) органическими соединениями природных вод не раскрывает механизма реакций, а лишь позволяет установить, какие соединения являются наиболее активными восстановителями в условиях природных вод. Восстановление Mn (VII) в природных водах протекает с большей скоростью и меньшей энергией активации, что могло указывать на то, что восстановление Mn (VII) в природных водах - процесс микробиологический. По-видимому, восстановление Mn (VII) в условиях природных вод – свободнорадикальный процесс, который в лабораторных условиях не удалось смоделировать с достаточной полнотой.

Накопление в природных водах в больших количествах Mn (VII) в результате естественных процессов практически невозможно, так как время его существования при концентрациях 100-50 мкг/л и менее составляет всего несколько минут.

Выводы

1. Исследование свойств Mn (VII) в природных водах и лабораторное моделирование процессов его восстановления некоторыми органическими соединениями показало, что в природных водах невозможно накопление больших количеств Mn (VII) вследствие быстрого его восстановления до более низких степеней окисления.
2. Степень кислородного насыщения, состав главных ионов и присутствие микроэлементов на скорость восстановления Mn (VII) не влияют при $\text{pH} = 6-10$. Снижение температуры замедляет процесс восстановления.

3. С наибольшей скоростью восстановление протекает в летний период, что обусловлено появлением в водоемах белков, аминокислот и других азотосодержащих органических соединений - активных восстановителей марганца (VII).

Список литературы

1. Бессонов Н.М., Привезенцев Ю.А. Гидробиологические исследования водоемов М: 1987 с 75-91
2. Бессонов Н.М., Привезенцев Ю.А. Рыбохозяйственная гидрохимия М: Агроном издат, 1987 с.155-159
3. Воробьев В.И. Микроэлементы в рыбоводстве. ВКН. Биологическая роль и практическое применение микроэлементов. Рига, 1975 с. 90-101
4. Еременко В.Я. Спектрографические определения микроэлементов в природных водах. 2-изд. И.П. Гидромет издает, 1979 с. 34-43
5. Казанчев С.Ч., Казанчева Л.А. Эколого-гидрохимическая характеристика рыбохозяйственных водоемов КБР / Нальчик: КБГСХА, 2003, 150с
6. Казанчев С.Ч., Казанчева Л.А. Биологические показатели качества вод. Актуальные проблемы региона / Нальчик, 2002. С 41-43

Рецензенты:

Кумыков Р.М., д.х.н., профессор кафедры химии КБГАУ им. В.М. Кокова, г. Нальчик;

Карашаев М.Ф., д.б.н., доцент кафедры «Ветеринарно-санитарная экспертиза» ФВМиБ КБГАУ им. В.М. Кокова, г. Нальчик.