

Таблица 2

Значения начальных скоростей увлажнения (Π_0) и показателей фильтрации (Φ) буровых растворов, содержащих разные количества ПАГ

Бентонит, %	NaКМЦ, %	ПАГ, %	KCl, %	Π_0 , см/ч	Φ , мл/30мин
6	0,6	0	0	6,8	2
6	0,6	1	0	5,8	1,7
6	0,6	2	0	5	1,3
6	0,6	2,5	0	4,8	1
6	0,6	3	0	4,7	1
6	0,6	5	0	4,7	0,9
6	0,6	3	1,5	3	2
6	0,6	3	3	2,2	2

выход на плато T_2 и $\eta_{пл}$ не отвечает составу комплекса. Однако вполне возможно, что состав NaКМЦ:ПАГ=1:12 (мас.) близок к стехиометрическому и соответствует полному связыванию ПАГ, о чем, в частности, свидетельствует резкое снижение показателя T_2 с 57 мс до 32 мс при введении в рассматриваемую систему 3 % (мас.) хлорида калия, сопровождающееся двукратным снижением начальной скорости увлажнения. При этом макромолекулы ПАГ, будучи, по-видимому, количественно вовлечены в состав комплекса $[NaКМЦ\text{ ПАГ}]_{мин}$, не участвуют в подандных взаимодействиях с катионами калия. Последние участвуют в конкурентных реакциях с карбоксилат-анионами карбоксиметилцеллюлозы, вытесняя поликатионные подандные ПАВ, что приводит к частичному разрушению амфифильных комплексов

$[NaКМЦ\text{ ПАГ}]_{мин}$ и повышает гидрофильность системы. На возможность такого процесса, в частности, указывают авторы [7].

Таким образом, совместное использование вискозиметрического метода и метода ЯМ-релаксации для изучения систем буровых растворов, содержащих полианионный стабилизатор и ПАГ является весьма успешным и позволяет выявить основные закономерности процесса комплексообразования в таких системах, а также установить оптимальные соотношения между компонентами, приемлемые для эффективного использования при создании новых буровых растворов, обладающих высокими технологическими характеристиками.

Литература

1. Беленко Е.В. и др. // Вопросы промывки скважин с горизонтальными участками ствола. Краснодар, 1998. С. 54–63.
2. Петиков А.И., Пентоян А.А. // Промывка скважин. Краснодар, 1983. С. 12–16.
3. Рохленко А.А., Трушкина Т.С. // Нефтяное хозяйство, 1986, Т. 4. С. 61–62.
4. Плетнева М.Ю. // Коллоидный журнал, 1987, Т. 49, № 1, С. 184–187.
5. Шабанова Н.А., Силое И.В. // Коллоидный журнал, 1991, Т. 53, № 1, С. 164–167.
6. Кучер Р.В. и др. // Коллоидный журнал, 1984, Т. 46, № 2, С. 262–267.
7. Барановский В.Ю. и др. // Коллоидный журнал, 1994, Т. 56, № 1, С. 20–26.
8. Гуляева Ж.Г. и др. // Высокомолекулярные соединения, 1997, Т. 39, № 2, С. 301–305.

ОАО НИО «Бурение»

16 июня 1999 г.

УДК 538.113

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ (II) С ГАЛАКТУРОНАТ-АНИОНОМ ПО ДАННЫМ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ

©2000г. А.И. Шестакин, С.Н. Болотин, Н.Н. Буков, В.Т. Панюшкин

Apparent stability constants for the chelates were determined at different pH by EPR spectroscopy method. Using the data on D-galacturonic acid dissociation constant, acquired by potentiometric and conductometric titration equilibrium constants were determined for the reaction of chelation of copper (II) with galacturonat-anion. Obtained data by electronic spectroscopy method were confirmed.

Способность пектиновых веществ связывать ионы металлов позволила использовать их сначала в качестве детоксикантов при отравлении солями свинца и ртути, а позднее – солями меди, стронция, кобальта и других металлов [1].

Качественный анализ спектров ЭПР Cu^{2+} – пектин [2] указывает на наличие комплексообразования. Наблюдается смещение сигнала и наличие слабозре-

шенной СТС. Следует отметить, что в спектрах ЭПР растворов, содержащих вещества, входящие в состав пектина в качестве мономеров (арабиноза, рамноза, галактоза), присутствует лишь сигнал аквакомплексов меди, что свидетельствует об отсутствии комплексообразования.

Целью настоящей работы является детальный анализ спектров ЭПР растворов, содержащих ион меди

(II) и D-галактуроновую кислоту, которая входит в состав пектина и, на наш взгляд, наиболее способна к комплексообразованию.

Литературные данные о величине константы диссоциации (K_D) галактуроновой кислоты отсутствуют, поэтому она определена нами методом потенциометрического титрования. В качестве титранта использовали 0,05 М раствор NaOH. Точную концентрацию NaOH определяли по известной методике [3]. Все измерения pH растворов проводили при $25 \pm 0,5$ °С на иономере И-130 с использованием стеклянного электрода ЭСЛ-63-07 и хлорсеребряного в качестве электрода сравнения с точностью измерения $\pm 0,01$ ед. pH. Кривая титрования была обработана методом наименьших квадратов, найдено значение $K_D = 2,96 \cdot 10^{-4}$ при используемой в работе ионной силе раствора (1 М KNO_3), что согласуется с нашими данными, полученными методом прямой кондуктометрии [2].

Из анализа спектров ЭПР водных растворов, содержащих нитрат меди(II) и галактуроновую кислоту (рис. 1), видно, что при pH >3 сигнал ЭПР смещается, что говорит о наличии в растворе комплекса меди с галактуронат-ионом. Сигнал комплекса имеет значе-

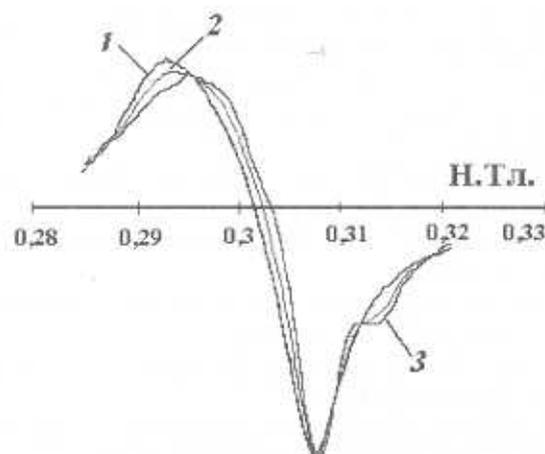


Рис. 1. Спектры ЭПР растворов, содержащих ионы меди(II) и галактуроновую кислоту в соотношении 1:1 (1); 1:2 (2); 1:4 (3) при pH 4

ние g -фактора несколько меньшее, чем у гидратированного иона меди ($g = 2,18$). Из-за большой ширины обоих сигналов линии перекрываются и для определения параметров, характеризующих спектр, применялась процедура анализа полной формы линии спектра по методу спиновой матрицы плотности [4]:

$$Y(H) = \text{Im} \left(p_0 Sp(\rho_0 S^+) + p_1 Sp(\rho_1 S^+) \right), \quad (1)$$

где p_0, p_1 – мольные доли Cu^{2+} и CuL^+ соответственно, ρ_0 и ρ_1 – соответствующие им элементы матрицы плотности.

В ходе итеративной подгонки варьировались параметры, характеризующие структуру комплекса (g -фактор, константа СТВ, ширина линий) и параметры, определяющие процесс комплексообразования (константа равновесия и среднее время жизни комплекса).

Проблема оптимизации зависимости, содержащей большое количество параметров, достаточно сложна и решалась в несколько этапов. Сначала использовался метод сеток: осуществлялся перебор всех параметров во всем диапазоне варьируемых значений и определялся набор параметров, дающих минимальное квадратичное отклонение теоретического спектра от экспериментального. В дальнейшем применялся метод координатного спуска [5].

В табл. 1 приведены значения кажущихся (условных) констант комплексообразования:

$$K_K = [CuL^+] / [Cu^{2+}][L^- + [HL]], \quad (2)$$

Для расчета константы равновесия процесса



определяемой соотношением $K = [CuL^+] / [Cu^{2+}][L^-]$, необходимо учесть равновесие между депротонированной и нейтральной формами $HL \rightleftharpoons H^+ + L^-$, с соответствующей константой равновесия:

$$K_D = [H^+][L^-] / [HL] \cdot K_D \quad (4)$$

Подставляя значение равновесной концентрации HL из (4) в (3), получим выражение, связывающее константу равновесия реакции комплексообразования (3) с кажущейся константой устойчивости K_K , определяемой в эксперименте

$$K_K = K_I K_D / ([H^+] + K_D). \quad (5)$$

Значение истинной константы равновесия процесса комплексообразования при данной ионной силе раствора определяется обработкой зависимости

$$1/K_K = [H^+] / (K K_D) + 1/K$$

по методу наименьших квадратов.

Определение константы диссоциации кислоты описано выше. Значение константы устойчивости, а также другие параметры, определенные в ходе итеративной подгонки, приведены в табл. 2.

Таблица 1

Кажущиеся константы устойчивости комплекса меди(II) с галактуроновой кислотой

pH	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5
K_K , моль/л	$8,2 \pm 0,2$	$22 \pm 0,4$	58 ± 1	107 ± 2	149 ± 3	168 ± 3	175 ± 3

Параметры комплекса меди с галактуронат-ионом, определенные при обработке спектров ЭПР

K, моль/л	g	A, МГц	-lg τ	α, 10 ⁸ л/с	β, 10 ⁷ л/с
180±10	2,174±0,002	127±1	6,8±0,2	8,5±0,1	7,0±0,2

Значение константы устойчивости, а также структурные характеристики (g-фактор, константа СТВ, релаксационные параметры), приведенные в табл. 2, близки к аналогичным характеристикам комплексов меди с ацетат-ионом [4], что позволяет предположить аналогичный характер связи иона меди с карбоксильной группой без образования дополнительной связи с атомом кислорода из цикла галактуроновой кислоты.

С целью подтверждения полученных данных было проведено спектрофотометрическое исследование комплексообразования иона меди (II) с галактуроновой кислотой в области 800 нм на приборе Specord UV VIS. Для установления состава комплекса в растворе записали спектры серии растворов с соотношением C_M/C_L от 1; 0,1 до 1; 10. При этом обнаружено: отсутствие заметного смещения λ_{max} (795–805 нм); изменение интенсивности полосы поглощения, свидетельствующее, что при данных условиях (рН~3,5÷5,5)

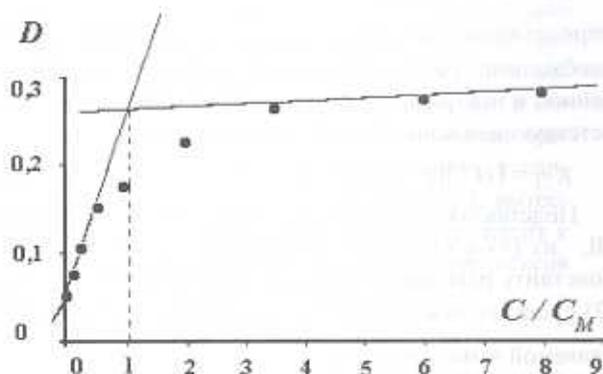


Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов от соотношения концентраций галактуроновой кислоты и ионов меди (II) при рН 5

Таблица 2

в растворе присутствует комплекс состава 1:1 (рис. 2).

Отсутствие смещения λ_{max} обычно [6] связывают с неизменностью ближайшего окружения иона меди в растворе, что и проявляется в нашем случае. Так, для гидратированного иона Cu^{2+} и для образующегося комплекса внутренняя координационная сфера неизменна (CuO_6).

Для нахождения значения константы устойчивости комплекса K используется соотношение [7]

$$\frac{1}{K} = \frac{C_M C_L K_D \Delta \epsilon}{([H^+] + K_D) \Delta D} - C_M - \frac{K_D}{[H^+] + K_D} + \frac{\Delta D}{\Delta \epsilon},$$

где $\Delta \epsilon = \epsilon_M - \epsilon_{M'}$, ΔD — разница между оптической плотностью раствора, содержащего галактуроновую кислоту (D) и раствора соли меди (II).

Значения ϵ_M и $\epsilon_{M'}$ равны 70,56 и 12,60 л/(см·моль) соответственно, $\Delta \epsilon = 57,96$ л/(см·моль), $\lambda = 800$ нм.

Используя значение D_i для систем с соотношением $C_M/C_L = 1:0,5 \div 1:2$, значение $K_D = 2,96 \cdot 10^{-4}$ и $[H^+] = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л получили значение $K = 165 \pm 15$ ($\lg K = 2,21$), что согласуется с данными ЭПР-спектроскопии.

Литература

1. Беззубов А.Д., Хатина А.И. Сборник научно-исследовательских работ за 1960–1964 гг. М., 1965.
2. Shestavin A.I. et al. // VII International Conference «The Problems of Solvation and Complex Formation in Solutions». Ivanovo, 1998. P. 377.
3. Панюшкин В.Т., Ахрименко И.В. // Журн. неорг. химии. 1995. Т. 40. № 2. С. 287.
4. Панюшкин В.Т. и др. // Журн. структ. химии. 1997. Т. 38. № 2. С. 383.
5. Закейм А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. М., 1982.
6. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. Ч. 2. М., 1987.
7. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений / Под ред. В.М. Вдовенко. М., 1964.