

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო
უნივერსიტეტი

ზუსტ და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა ფაკულტეტი
ქიმიის დეპარტამენტი

თ ა მ ა რ მ ა ხ ა რ ა ძ ე

Co (II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) და Cd (II) კომპლექსწარმოქმნის შესწავლა
ბუნებრივი წყლებიდან გამოყოფილ ფულვომჟავებთან

ქიმიის დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად
წარდგენილი

დ ი ს ე რ ტ ა ც ი ა

სადოქტორო პროგრამის კოორდინატორი:

ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი , თსუ პროფესორი,

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული

აკადემიის აკადემიკოსი

შოთა სამსონია

სამეცნიერო ხელმძღვანელები:

ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი , საქართველოს

საბუნებისმეტყველო აკადემიის აკადემიკოსი

გურამ სუპატაშვილი

ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი

გიორგი მახარაძე

თ ბ ი ლ ი ს ი

2019

Ivane Javakishvili Tbilisi State University

Faculty of Exact and Natural Sciences

Department of Chemistry

Tamar Makharadze

Thesis on the theme

Investigation of Complex Formation Process of Co (II), Ni(II), Cu(II),Zn(II) and Cd (II) with Fulvic Acids, Isolated from Natural Waters

Presented to obtain academic degree of Doctor of Chemistry

Coordinator of Doctoral Program:

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Full Member
of the Georgian National Academy of Sciences

Shota Samsonia

Scientific Supervisors:

Doctor of Chemical Sciences , Full Member
of the Georgian Academy of Natural Sciences

Guram Supatashvili

Doctor of Chemical Sciences

Giorgi Makharadze

Tbilisi
2019

ანოტაცია

ბუნებრივი ,მაკრომოლეკულური ორგანული ნივთიერებები, ფულვომჟავები , ფუნქციური ჯგუფების მეშვეობით, აქტიურად მონაწილეობს ბუნებრივ წყლებში, ფსკერულ ნალექებსა და ნიადაგებში მიმდინარე სორბციულ და კომპლექსწარმოქმნის პროცესებში. ფულვომჟავები იძლევა მდგრად კომპლექსებს, როგორც მძიმე მეტალებთან, ასევე რადიოაქტიურ ელემენტებთან და განაპირობებს ბუნებრივ ობიექტებში მათ მიგრაციის ფორმებს .

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

ჩვენს მიზანს შეადგენდა , pH-ის სხვადასხვა მნიშვნელობებზე, Co (II), Ni(II), Cu(II),Zn(II) და Cd (II) ფულვატური კომპლექსების შედგენილობების და პირობითი მდგრადობის მუდმივების დადგენა და მათვის დამახასიათებელი კანონზომიერებების გამოვლენა.

ბუნებრივი წყლებიდან გამოყოფილია ფულვომჟავების სუფთა ნიმუშები . დადგენილია მათი ელემენტური შედგენილობა, დისოციაციის მუდმივები და გელ-ქრომატოგრაფიულ ფრაქციებში (სეფადექსი G-25), სხვადასხვა pH-ზე მათი განაწილების კანონზომიერებები .

ხსნადობისა და გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდების გამოყენებით, pH-ის სხვადასხვა მნიშვნელობებზე (5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0), ექსპერიმენტულად დადგენილია და ლედენის მეთოდით გათვლილია Co (II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) და Cd (II) ფულვატური კომპლექსების პირობითი მდგრადობის მუდმივები.

დადგენილია, რომ ფულვომჟავების „ოლიგომერის“ საშუალო მოლეკულური მასის გამოყენება ოპტიმალურია ფულვატების მდგრადობის მუდმივების გათვლისას. განსაზღვრულია Co (II), Ni(II), Cu(II),Zn(II) და Cd (II) ფულვატური კომპლექსების პირობითი მდგრადობის მუდმივების (β) მნიშვნელობები სხვადასხვა pH-ზე „ასოციატის“, „ოლიგომერის“ და „აქტიური ასოციატის“ მიხედვით.

ნაჩვენებია, რომ ფულვატური კომპლექსებისთვის დამახასიათებელია შემდეგი კანონზომიერება $\beta(\text{pH}9) > \beta(\text{pH}8) > \beta(\text{pH}7) > \beta(\text{pH}6) > \beta(\text{pH}5)$, ამასთან pH -ის ნებისმიერ მნიშვნელობაზე $\beta(\text{Cu}) > \beta(\text{Ni}) > \beta(\text{Zn}) \geq \beta(\text{Co}) > \beta(\text{Cd})$.

ჩატარებული კვლევები ფუნდამენტური ხასიათისაა. შედეგები წარმატებით შეიძლება გამოყენებული იყოს ნებისმიერი კლასის და ტიპის ბუნებრივ წყლებში მძიმე მეტალების მიგრაციის ფორმების გასათვლელად და წყალსაცავების ეკოლოგიური მდგომარეობის პროგნოზირებისთვის.

Annotation

Fulvic acids represent macromolecular natural organic substances. Due to functional groups they take an active part in complex formation and sorption processes proceeded in natural waters, bottom sediments and soils. Fulvic acids form stable complexes with heavy metals and radioactive elements and stipulate their migration forms in natural objects.

Existed data about stability constants of complex compounds of fulvic acids differ in several order from each other. This condition is mainly stipulated by avoiding the dependence of ionization degree of fulvic acids and average molecular masses of their associates on pH, which causes the wrong results.

The purposes of the presented work were to identify composition of fulvate complexes of Co (II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd (II), to calculate conditional stability constants and to reveal their characterizing regularities at different values of pH.

Pure samples of fulvic acids were isolated from natural waters. It was established their elemental composition, dissociation constants and regularities of their distribution constants in the gel -chromotographic fractions (Sephadex G-25) at various pH.

Conditional stability constants of fulvate complexes of Co (II), Ni(II), Cu(II),Zn(II) and Cd (II) were experimentally determined with the solubility and gel- chromatographic methods and were calculated by Leden method at various values of pH (5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0).

It was established that the use of average molecular mass of “oligomer ” is optimal for the calculation of the conditional stability constants of fulvate complexes.

The values of conditional stability constants (β) of fulvate complexes of Co (II), Ni(II), Cu(II),Zn(II) and Cd (II) at different pH according to “associate”, “oligomer” and “active associate” were determined.

It was shown, that fulvate complexes are characterized by following regularity: $\beta(\text{pH}9) > \beta(\text{pH}8) > \beta(\text{pH}7) > \beta(\text{pH}6) > \beta(\text{pH}5)$, besides $\beta(\text{Cu}) > \beta(\text{Ni}) > \beta(\text{Zn}) \geq \beta(\text{Co}) > \beta(\text{Cd})$ at any values of pH.

The presented investigations belong to the fundamental research. The obtained results may be successfully used for calculation of the migration forms of heavy metals in any type of natural waters and for the prediction of ecological condition of water reservoirs.

შ ი ნ ა ა რ ს ი

| | |
|--|----|
| შესავალი | 6 |
| თავი I. ლიტერატურის მიმოხილვა. | 8 |
| 1.1. ელემენტური შედგენილობა და ფუნქციური ჯგუფები..... | 8 |
| 1.2. ფულვომჟავების მოლეკულური მასები..... | 9 |
| 1.3. ფულვომჟავების სტრუქტურული ფორმულები..... | 11 |
| 1.4. ფულვომჟავების კომპლექსწარმომქნელი ცენტრები და ფულვატების მდგრადობის მუდმივები..... | 14 |
| 1.5. სეფადექსები. | 19 |
| თავი II. ექსპერიმენტული ნაწილი..... | 21 |
| 2.1. ბუნებრივი წყლებიდან ფულვომჟავების დაკონცენტრირების და გამოყოფის მეთოდიკები | 21 |
| 2.2. ფულვომჟავების პოტენციომეტრული გატიტვრის და სეფადექს G-25 დაკალიბრების მეთოდიკები. | 23 |
| 2.3. ხსნადობის და გელფიტრაციული მეთოდები | 24 |
| თავი III . შედეგები და განსჯა..... | 26 |
| 3.1. ფულვომჟავების ელემენტური შედგენილობა და დისოციაციის მუდმივები..... | 26 |
| 3.2. Co(II) ,Ni (II) ,Cu(II), Zn (II), და Cd (II)-ის ფულვატური კომპლექსების შედგენილობა და მდგრადობის მუდმივები..... | 31 |
| 3.2.1 ფულვატური კომპლექსების შედგენილობის და მდგრადობის მუდმივების დადგენა ხსნადობის მეთოდით | 31 |
| 3.2.2. ფულვომჟავებთან, მძიმე მეტალების კომპლექსწარმოქმნის შესწავლა გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდით..... | 56 |
| დასკვნები..... | 95 |
| გამოყენებული ლიტერატურა..... | 96 |

შესავალი

აქტუალობა. 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 განსხვავდებიან 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.

მიზანი და ამოცანები. ჩვენს მიზანს შეადგენდა: ბუნებრივი წყლებიდან ფულვომჟავების გამოყოფა და სუფთა ნიმუშების მიღება; მათი ელემენტური შედგენილობის და მჟავური დისოციაციის მუდმივების განსაზღვრა; pH-ის სხვადასხვა მნიშვნელობებზე (5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0), ხსნადობის და გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდების გამოყენებით , Co (II), Ni(II), Cu(II),Zn(II) და Cd (II) ფულვატური კომპლექსების შედგენილობების და პირობითი მდგრადობის მუდმივების დადგენა და მათვის დამახასიათებელი კანონზომიერებების გამოვლენა. **სამუშაოს მეცნიერული ღირებულება, სიახლე და პრაქტიკული გამოყენება.**

ხსნადობის და გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდების გამოყენებით, pH-ის სხვადასხვა მნიშვნელობებზე, შესწავლილია Co (II), Ni(II), Cu(II),Zn(II) და Cd (II) კომპლექსწარმოქმნის პროცესები ბუნებრივ მაკრომოლეკულურ ორგანულ ნივთიერებებთან, ფულვომჟავებთან .

მიღებული მონაცემების დამუშავების შედეგად, დადგენილია ფულვომჟავების „აქტიური ასოციატების“ საშუალო მოლეკულური მასები და მათი შესაბამისი ფულვატური კომპლექსების პირობითი მდგრადობის მუდმივების მნიშვნელობები.

ნაჩვენებია , რომ რაც უფრო ძლიერი კომპლექსწარმოქმნელია მეტალი, მით უფრო დიდ გავლენას ახდენს “აქტიური ასოციატების“ საშუალო მოლეკულური მასების ცვლილება ფულვატური კომპლექსის მუდმივას მნიშვნელობაზე.

დადგენილია , რომ ფულვატების მდგრადობის მუდმივების გათვლისას ოპტიმალურია ფულვომჟავების „ოლიგომერის“ საშუალო მოლეკულური მასის გამოყენება, რომლის საშუალებითაც ნებისმიერი მეტალის შემთხვევაში შესაძლებელია თავისუფალი ლიგანდის კონცენტრაციების და შესაბამისად მდგრადობის მუდმივების კორექტული გათვლები.

შესწავლილია ფულვომჟავების მოლეკულურ-მასური განაწილება სეფადექს G-25 -ზე, pH-ის მიხედვით. დადგენილია რომ გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდით ფულვომჟავებთან კომპლექსწარმოქმნის შესწავლა ოპტიმალურია $pH \geq 5$ -ზე, რადგან

pH-ის უფრო დაბალ მნიშვნელობებზე, G-25-ის საშუალებით, კომპლექსში მყოფი და თავისუფალი მეტალის რაოდენობრივი დაცილება და განსაზღვრა პრაქტიკულად შეუძლებელია.

ხსნადობის და გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდებით მიღებული მონაცემების, ლედენის მეთოდით დამუშავების შედეგად, ბუნებრივი წყლებისთვის დამახასიათებელი pH-ის ფართო ზღვრებში, დადგენილია Co (II), Ni(II), Cu(II),Zn(II) და Cd (II) ფულვატური კომპლექსების შედგენილობები და პირობითი მდგრადობის მუდმივების მნიშვნელობები. ნაჩვენებია, რომ ფულვატური კომპლექსებისთვის დამახასიათებელია შემდეგი კანონზომიერებები: $\beta(\text{pH9}) > \beta(\text{pH8}) > \beta(\text{pH7}) > \beta(\text{pH6}) > \beta(\text{pH5})$ და pH-ის ნებისმიერ მნიშვნელობაზე $\beta(\text{Cu}) > \beta(\text{Ni}) > \beta(\text{Zn}) \geq \beta(\text{Co}) > \beta(\text{Cd})$.

ჩატარებული კვლევები ფუნდამენტური ხასიათისაა და გააჩნია როგორც თეორიული ასევე პრაქტიკული ღირებულებები. მიღებული შედეგები წარმატებით შეიძლება იქნეს გამოყენებული, ნებისმიერი კლასის და ტიპის ბუნებრივი წყლებში მძიმე მეტალების მიგრაციის ფორმების გასათვლელად და წყალსაცავების ეკოლოგიური მდგომარეობის პროგნოზირებისათვის.

სამეცნიერო პუბლიკაციები. დისერტაციის მასალები გამოქვეყნებულია 5სამეცნიერო სტატიის (ერთი ტომსონის ბაზაში შესულ, იმპაქტ-ფაქტორის მქონე ჟურნალში, ერთი სამეცნიერო კრებულში, ორი საერთაშორისო და ერთი ადგილობრივ რეფერირებად და რეცენზირებად ჟურნალში) და 5 საერთაშორისო კონფერენციების თეზისების სახით.

ნაშრომის მოცულობა და სტრუქტურა. სადისერტაციო ნაშრომი დაბეჭდილია 106 გვერდზე, შედგება შესავლისგან, სამი თავისაგან (ლიტერატურის მიმოხილვა, ექსპერიმენტული ნაწილი, შედეგები და მათი განსჯა), დასკვნებისაგან და 140 ციტირებული ლიტერატურის ნუსხისაგან. შეიცავს 55 ცხრილს და 58 ნახაზს.

სადოქტორო ნაშრომი შესრულებულია ზუსტ და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა ფაკულტეტის, ქიმიის დეპარტამენტის, ფიზიკური და ანალიზური ქიმიის მიმართულებაზე, შოთა რუსთაველის ეროვნულ სამეცნიერო ფონდის, CRDF –Global (USA), World Federation of Scientists (Geneva) და IWA (UK) დაფინანსებით და მხარდაჭერით.

თავი I.ლიტერატურის მიმოხილვა.

1.1. ელემენტური შედგენილობა და ფუნქციური ჯგუფები

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 [2] 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 [3].

ფულვომჟავების მოლეკულური სტრუქტურა რთულია. ამიტომ, მათი შესწავლისას ძირითადად შემოსაზღვრებიან სხვადასხვა ობიექტებიდან გამოყოფილი ნიმუშების ელემენტურ შედგენილობის, მჟავურ-ფუძური თვისებების, მოლეკულურ-მასური განაწილების და ფუნქციური ჯგუფების დადგენით. მრავალრიცხოვანი გამოკვლევის მიუხედავად, მონაცემები ფულვომჟავების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლების შესახებ არაერთგვაროვანია.

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 ჟანგბადის - 35-დან 58 %-მდე (ცხრ. 1).

ცხრილი 1

სხვადასხვა ბუნებრივი ობიექტიდან გამოყოფილი ფულვომჟავების ელემენტური შედგენილობა [3-5]

| 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 | - |

ფულვომჟავების სტანდარტიზირებული ნიმუშის ელემენტური შედგენილობაა (%-ში) : C 53.75, H-4.29, O-40.48, N-0.68, S-0.50, P-0.01, ნაცრიანობა 0.82 [6]. ხაზგასმით უნდა აღინიშნოს, რომ ფულვომჟავების იდენტიფიკაცია მხოლოდ ერთი ან ორი მაჩვენებლით შეუძლებელია. მისი იდენტიფიკაციისათვის, ასევე საჭიროა მონაცემები მჟავურ-ფუძური თვისებების შესახებ, მოლეკულურ-მასური განაწილება და სხვ. მდგომარეობა გართულდა მას შემდეგ, რაც დაიწყო მისი გამოყენება მედიცინაში (სხივური და ონკოლოგიური დაავადებების სამკურნალოდ) სოფლის მეურნეობაში (მცენარების ზრდის სტიმულატორი) და კოსმეტიკაში [6]. გაჩნდა ე.წ. კომერციული ჰუმუსური მჟავები, რომლებსაც არავითარი საერთო არა აქვთ არც ჰუმინის და არც ფულვომჟავებთან. ამიტომ ყველაზე მართებულია კვლევებისათვის თავად მივიღოთ ფულვომჟავების სუფთა ნიმუშები.

ფულვომჟავებში აღმოჩენილია რამდენიმე ათეული, სხვადასხვა ტიპის ჟანგბად-, აზოტ- და გოგირდშემცველი ჯგუფები [3,6–20] : ფენოლური და სპირტული ჰიდროქსილები, კარბოქსილური, კარბონილური, ამინო, , სულფო და სხვა ჯგუფები.. თუ მხედველობაში მივირებთ ჟანგბადის , აზოტის და გოგირდის ფარდობით შემცველობებს, ლოგიკურია ვივარაუდოდ, რომ ჟანგბადშემცველი ჯგუფები ბევრად აღემატებიან აზოტის და გოგირდის შემცველ ჯგუფებს.

კარბოქსილის და ფენოლის ჯგუფები, ფულვომჟავების ძირითად კომპლექსწარმომქნელ ცენტრებს წარმოადგენენ. რაც შეეხება სპირტულ OH ჯგუფებს, მათ მძიმე მეტალების და რადიონუკლიდების მიმართ იმდენად უმნიშვნელო რეაქციისუნარიანობა ახასიათებთ , რომ შეგვიძლია მხედველობაში არც კი მივიღოთ.

კარბოქსილური ჯგუფების შემცველობა ფულვომჟავებში 1.0-დან 7.5 მმოლ.ექვ/გ-მდე, ხოლო ფენოლური ჰიდროქსილის – 0.2-დან 9.5 მმოლ.ექვ/გ-მდე იცვლება [3,7,21, 22].

განსხვავებული მონაცემებია ფულვომჟავების ერთ-ერთი ფუნდამენტური მახასიათებლის, დისოციაციის მუდმივების შესახებაც $pK_{H,COOH} = 1.6 \div 7.0$, $pK_{H,Ph-OH} = 9.0 \div 10.5$ [3.23.25–30] . ასეთი განსხვავებული მონაცემების გამო, განსაკუთრებით ეს ეხება $pK_{H,COOH}$ შეუძლებელი ხდება სხვადასხვა pH-ზე ფულვომჟავების იონიზაციის ხარისხის და ფულვატური კომპლექსების მდგრადობის მუდმივების კორექტული გათვლა.

1.2 ფულვომჟავების მოლეკულური მასები

ფულვომჟავების მოლეკულური მასების შესწავლის მიზნით გამოყენებული ანალიზის ფიზიკური მეთოდების სპექტრი საკმაოდ ფართო: ულტრაცენტრიფუგირება, ულტრაფილტრაცია, ვისკოზომეტრია, ოსმომეტრია, კრიოსკოპია, გელ-ქრომატოგრაფია, მასსპექტრომეტრია. ფულვომჟავების საშუალო მოლეკულური მასა, სხვადასხვა ავტორის მონაცემებით , 170 –დან 300 000 დალტონამდე იცვლება [3,7,24.28,31–51] . ასეთი არაერთგვაროვანი შედეგების მიღების მიზეზი, გამოყენებული მეთოდები მიხედვით, სხვადასხვაა. მაგ. ის მეთოდები რომლებიც პოლიმერის კოლიგატური თვისებების გაზომვაზეა დაფუძნებული (ოსმომეტრია, კრიოსკოპია, ებულიოსკოპია) განსაკუთრებით მგრძნობიარე არიან საანალიზო ნიმუშის დაბალმოლეკულური მინარევების მიმართ . მცირე მინარევიც კი საგრძნობლად ამცირებს M_n და პრაქტიკულად მხოლოდ უნაცრო ნიმუშებისთვის გამოიყენებიან [49]. ულტრაფილტრაციის მეთოდის გამოყენებისას, არასწორი შედეგის მიღების მიზეზი, ფულვომჟავების შემზრანასთან ურთიერთქმედებაა [50].

წყალხსნარებში, ფულვომჟავების მოლეკულურ-მასური განაწილების შესასწავლად ეფექტურია გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი [31–33,51]. ამ დროს მხედველობაში უნდა მივიღოთ ის ფაქტი, რომ სუსტ მჟავა გარემოში ადგილი აქვს შეკავებას, რაც ფულვომჟავების გელზე სორბციით შეიძლება აიხსნას.

გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდით მიღებული მონაცემების ინტერპრეტაციისას, ამ ეფექტის გატვალისწინებლობის გამო, შეიძლება აბსურდულ შედეგამდეც კი მივიდეთ. მაგ [51]–ის მიხედვით შავმიწა ნიადაგიდან გამოყოფილ ფულვომჟავებში დომინირებული ფრაქციის საშუალო მოლეკულური მასა 170 დალტონია. ამ დროს, მართო ფტალის მჟავას ფრაგმენტის მასა, რომელიც ფულვომჟავების შემადგენელი ნაწილია, 160 დალტონია. ყველაზე უფრო უმარტივესი ფორმულის შემთხვევაშიც კი, ფულვომჟავების მოლეკულური მასა არ შეიძლება 380–ზე ნაკლები იყოს.

არანაკლებ მნიშვნელოვანია ის ფაქტიც, რომ ფულვომჟავების მოლეკულურ მასებზე მსჯელობისას ავტორები ხშირად სხვადასხვა ცნებებით აპელირებენ

1. საშუალო რიცხვითი მოლეკულური მასა $M_n = \sum n_i M_i / \sum n_i$, სადაც n_i მოლეკულების რიცხვი, M_i მოლეკულური მასა. გამოიყენება იმ შემთხვევაში, როდესაც ფულვომჟავების მოლეკულური მასების განსაზღვრა ხდება კოლიგატური თვისების (გაყინვის წერტილის ან ოსმოსური წნევის ცვლილება და სხვ.) გაზომვაზე დაფუძნებული მეთოდებით.

2. M_v – საშუალო ბლანტური მოლეკულური მასა, გამოიყენება ვისკოზომეტრიაში.

3. M_w – საშუალო მასური მოლეკულური მასა $M_w = \sum n_i M_i^2 / \sum n_i M_i$

4. M_z – საშუალო მოლეკულური მასა, გამოიყენება ულტრაცენტრიფუგირების შემთხვევაში $M_z = \sum n_i M_i^3 / \sum n_i M_i^2$

ცხადია, რომ $M_z > M_w > M_n$. ფარდობას M_w/M_n ფულვომჟავების პოლიდისპერსულობის ხარისხის დასადგენად იყენებენ. სხვაობა M_w და M_n შორის მით უფრო დიდია, რაც უფრო მეტია დაბალმოლეკულური ფრაქციის წილი.

ვარშალი [31–33], ფუნდამენტური გამოკვლევის შედეგად მივიდა იმ დასკვნამდე, რომ წყალხსნარებში, წყალბადური ბმების ხარჯზე, ფულვომჟავები ასოციატებს წარმოქმნიან. ასოციატების საშუალო მოლეკულური მასების მნიშვნელობები დამოკიდებულია ხსნარის pH-ის სიდიდეზე. pH-ის გაზრდისას, ფულვომჟავების საშუალო მოლეკულური მასებიც იზრდება. ეს დამოკიდებულება pH5-დან 11-მდე, სწორხაზოვანია და გამოისახება ფორმულით

:

$$M_w = 1350 \text{ pH} - 4540$$

[52] -ის მიხედვით, ფულვომჟავების მაკრომოლეკულას გორგლის სახე აქვს. მისი გაშლის ხარისხი და შესაბამისად მოლეკულის ზომა დამოკიდებულია ხსნარში ფულვომჟავების კონცენტრაციაზე და pH -ზე. წყალბადიონების კონცენტრაციის შემცირებისას, გორგლის გაშლის ხარისხი იზრდება. ეს ჰიპოთეზა ექსპერიმენტით არ დასტურდება.

[53,54] -ის მიხედვით, ფულვომჟავების მოლეკულები სუსტ მჟავა გარემოში (pH =2) ე. წ. `ხისტი სფეროკოლოიდების სახით არიან წარმოდგენი. ისინი საშუალოდ ოთხ–ოთხი, სპირალისებურად დახვეული მოლეკულებისაგან შედგება, ანუ

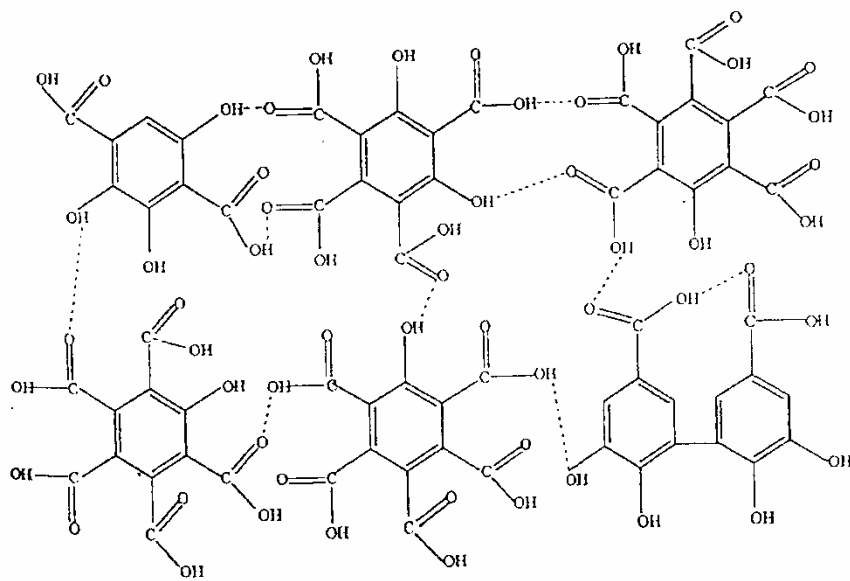
ფაქტობრივად ფულვომჟავების ასოცირებულ ფორმებს წარმოადგენს. ასოციატების საშუალო მოლეკულური მასა, იონური ძალის ფართო დიაპაზონში (0,001–0.1) პრაქტიკულად არ იცვლება, რასაც ვერ ვიტყვით pH -ის გავლენაზე. pH -ის გაზრდით საშუალო რიცხვითი მოლეკულური მასა (Mn) მცირდება: pH 2-ზე ტოლია 4270-ის, pH 3.5-ზე = 1180-ის და pH 6.5-ზე = 1020-ის. Mn-ის ასეთი ცვლილება იმაზე მიუთითებს, რომ ასოციაციის მოვლენა, რომელიც ხორციელდება წყალბადური ბმების ხარჯზე, უფრო გამოხატულია pH =2-ზე, ვიდრე pH 6.5-ზე. რაც უფრო მეტია ასოციაციის ხარისხი, მით უფრო დახვეულია მაკრომოლეკულა [53,54].

ამრიგად, შეიძლება დავასკვნათ, რომ მიუხედავად იმისა რომ ასოციატების წარმოქმნა ეჭვს არ იწვევს, ასოციატების წარმოქმნის მექანიზმები დიამეტრალურად განსხვავდება ერთმანეთისგან.

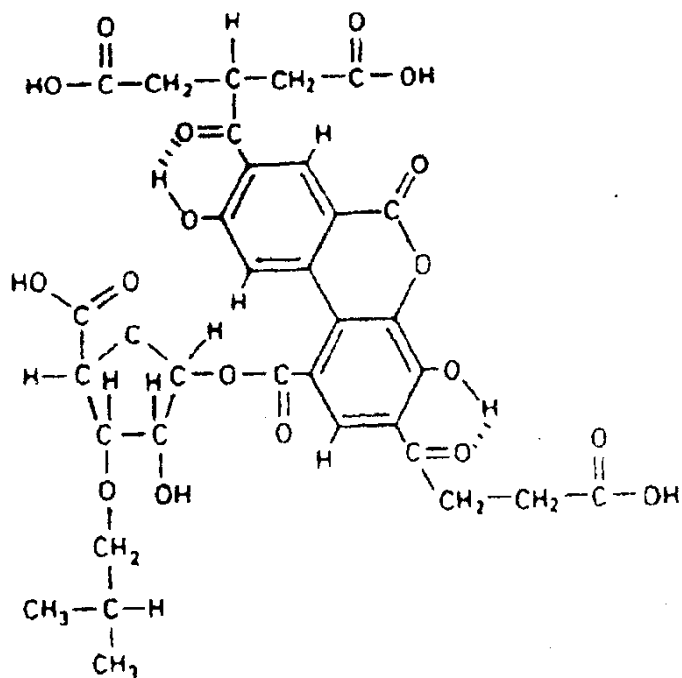
1.3 ფულვომჟავების სტრუქტურული ფორმულები

მიუხედავად იმისა, რომ მეტ-ნაკლებად ცნობილია ფულვომჟავების ელემენტური შედგენილობა, საშუალო მოლეკულური მასა, დადგენილია მასში შემავალი ცალკეული სტრუქტურული ფრაგმენტები, შესწავლილია ფუნქციური ჯგუფების ბუნება, არ არის ერთიანი აზრი ფულვომჟავების სტრუქტურული ფორმულის შესახებ.

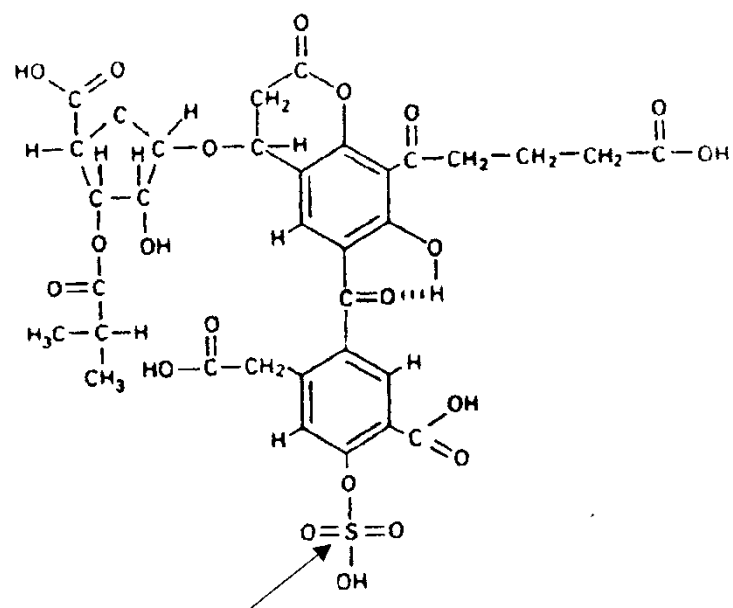
დღეისათვის ფულვომჟავებში აღმოჩენილია რამდენიმე ათეული სხვადასხვა ტიპის ჟანგბად-, აზოტ, და გოგირდშემცველი ჯგუფები: ფენოლური და სპირტული ჰიდროქსილები, კარბოქსილური-, კარბონილური-, ამინო-, და სულფო ჯგუფები, რთული ეთერები, თავისუფალი რადიკალები და ა.შ . ფულვომჟავებში აღმოჩენილი ჯგუფების მიხედვით ,მოწოდებულია მისი სტრუქტურული ფორმულების სხვადასხვა ვარიანტი [13,55-62]. სტრუქტურული ფორმულის ზოგერთი ნიმუშები მოცემულია ქვემოთ:



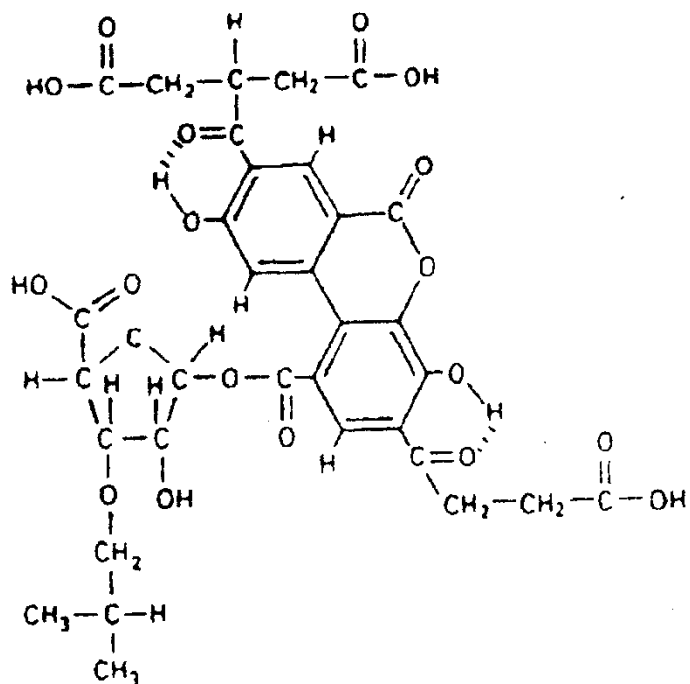
[56]



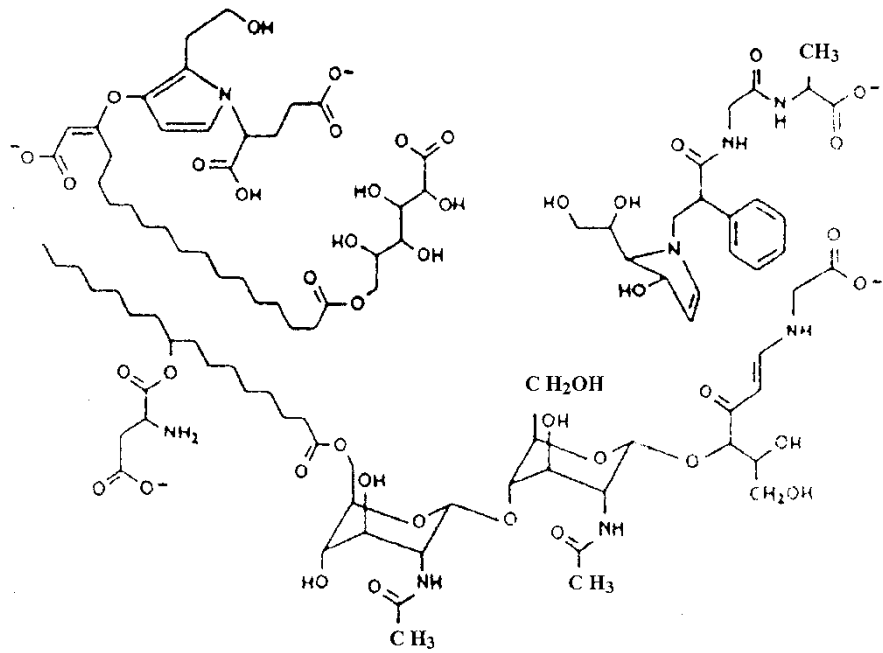
[57]



[58]



[57]



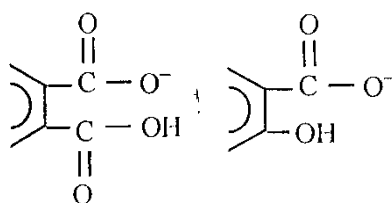
[62]

მიუხედავად იმისა, რომ ფულვომჟავების სტრუქტურული ფორმულების ავტორები აპელირებენ ანალიზის ისეთი მძლავრი მეთოდებით, როგორცაა ეპრ, რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი და ზმრ სპექტროსკოპია, განხილული მოდელების კრიტიკული ანალიზი და ერთმანეთთან შედარება პრაქტიკულად შეუძლებელია. ამიტომ დღეისათვის მკვლევარები უმეტესად შემოისაზღვრებიან კომპლექსწარმომქნელი ცენტრების დაფიქსირებით.

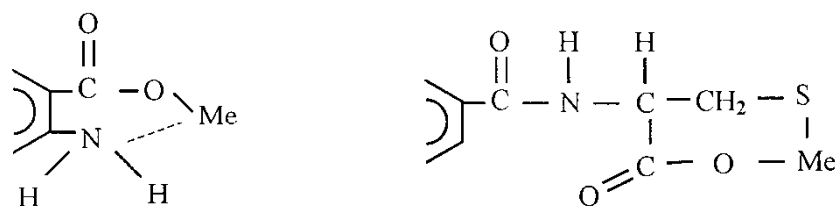
1.4. ფულვომჟავების კომპლექსწარმომქნელი ცენტრები და ფულვატების მდგრადობის მუდმივები

გააჩნიათ რა კომპლექსწარმომქნელი ცენტრები, ფულვომჟავები აქტიურ მონაწილეობას ღებულობენ ბუნებრივ წყლებსა, ფსკერულ ნალექებსა და ნიადაგებში მიმდინარე კომპლექსწარმოქმნის და სორბციულ პროცესებში, წარმოქმნიან მდგრად ნაერთებს როგორც მეტალებთან ასევე რადიონუკლიდებთან [3,32,56,59,63-90,97-106] და განაპირობებენ მათ მიგრაციის ფორმებს ბუნებრივ ობიექტებში [3,32, 62, 63, 80, 93-97, 109-113]. ფულვომჟავების კონცენტრაცია წყლებში რამდენიმე ათეული მკგ/ლ-დან 100 მგ/ლ-მდე იცვლება , ფსკერულ ნალექებში 0.24%- დან 1.00 % -მდე [3,42,63]. ნიადაგებში, ტიპების და კლიმატის მიხედვით, მთელი ორგანული ნივთიერებების 20-80 % ფულვომჟავებია [1].

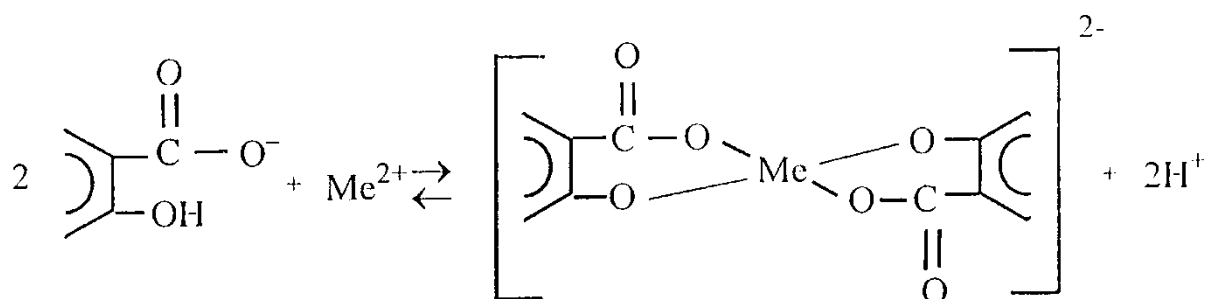
ფულვომჟავებში ძირითად კომპლექსწარმომქნელ ცენტრებად სალიცილის და ფტალის მჟავების ფრაგმენტები გვევლინებიან[59,70.73.75.81]:



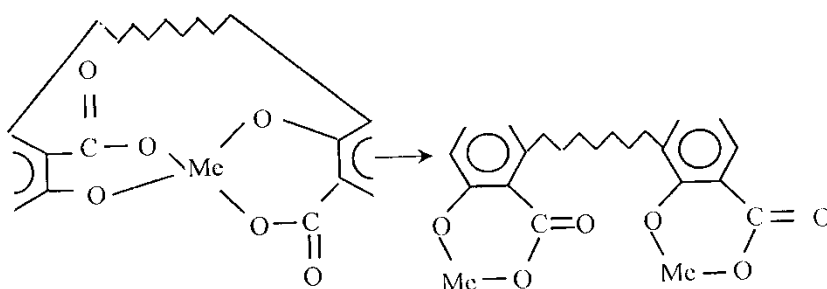
გამორიცხული არაა კომპლექსწარმოქმნაში ფულვომჟავების, აზოტის და გოგირდის შემცველი ჯგუფების მონაწილეობაც [59] :



[64] მიხედვით. მეტალთა იონებს წყალხსნარებში შეუძლიათ შეასრულონ იმ მოლეკულათშორისი ხიდის როლიც, რომლის საშუალებითაც ფულვომჟავების მოლეკულები ერთმანეთს უკავშირდებიან :

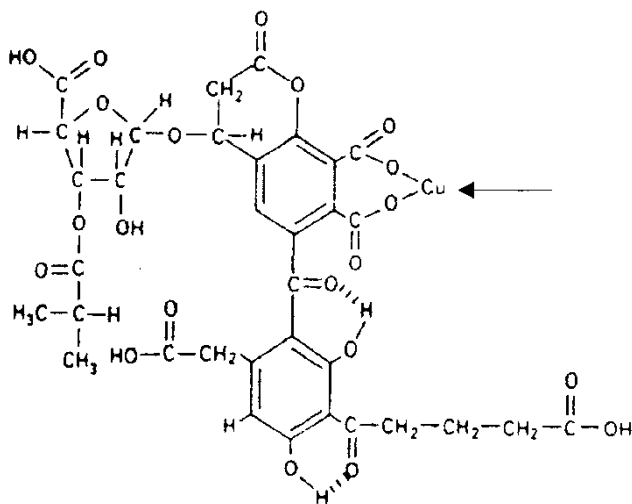
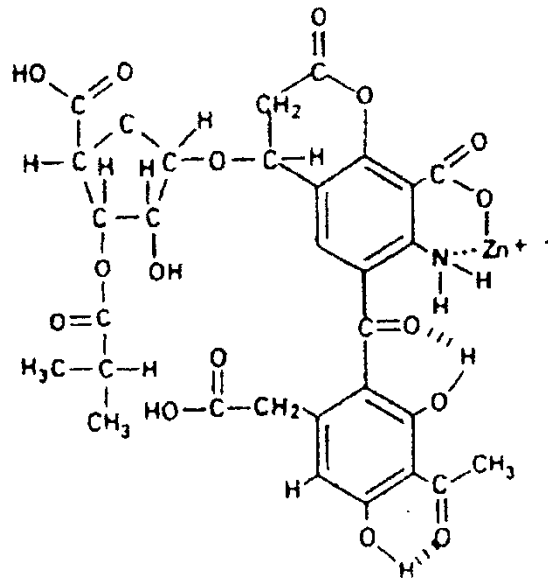


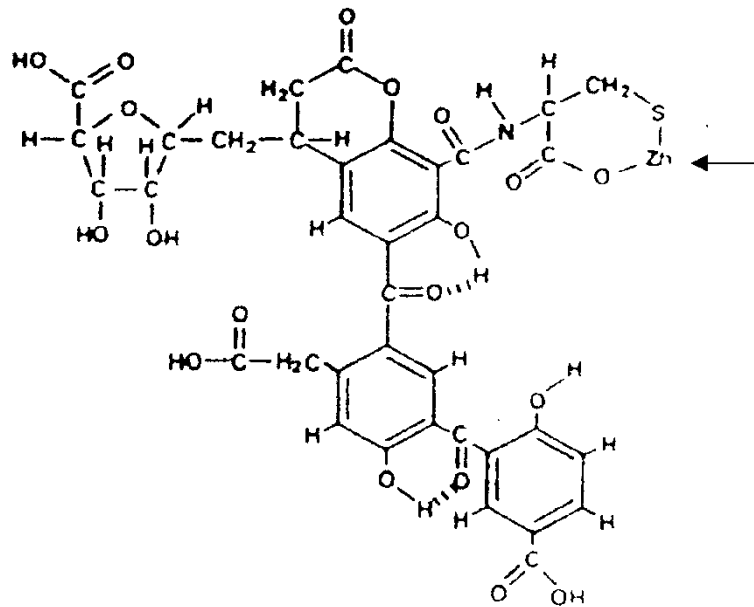
მეტალის კონცენტრაციის სიჭარბისას, მდგრადი ტეტრაედრული კომპლექსი შეიძლება ბიდენტატურში გადავიდეს[65]



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

მეტალის ბუნებაზე [78]. ქვემოთ მოცემულია ფულვატური კომპლექსების სავარაუდო ფორმულები[59]:





აღსანიშნავია, რომ ფულვატური კომპლექსების მდგრადობის მუდმივები (ცხრ. 2) ერთი და იგივე მეტალის ფულვატებისთვისაც კი რამდენიმე რიგით განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან , რაც პრაქტიკულად შეუძლებელს ხდის მათ გამოყენებას.

ცხრილი 2

ფულვატების მდგრადობის მუდმივები

| ელემენტი | pH | მეთოდი | lgβ | ლიტ |
|----------|-----|-------------------|-----|------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Co(II) | 3.0 | იონგაცვლა | 2.8 | [73] |
| | 3.5 | „-“ | 2.2 | [74] |
| | 5.0 | “ - ” | 3.7 | [74] |
| | 5.0 | “ - ” | 4.1 | [73] |
| | 7.0 | “ - ” | 3.2 | [77] |
| | 8.0 | გელ-ქრომატოგრაფია | 4.9 | [66] |
| | 3.0 | იონგაცვლა | 3.2 | [73] |

| | | | | |
|--------|----------|-------------------|---------|------|
| Ni(II) | 3.5 | “ _ ” | 3.5 | [74] |
| | 5.0 | “ _ ” | 4.2 | [73] |
| | 4-8 | “ _ ” | 7.1 | [68] |
| | 8.0 | გელ-ქრომატოგრაფია | 5.2 | [66] |
| Cu(II) | 3.0 | იონგაცვლა | 3.3 | [73] |
| | 3.0 | იონომეტრია | 3.2 | [74] |
| | 3.0 | იონგაცვლა | 2.2 | [70] |
| | 3.3 | “ _ ” | 3.8 | [75] |
| | 4.0 | იონომეტრია | 3.7 | [71] |
| | 3-5 | იონგაცვლა | 3.7-4.6 | [62] |
| | 5.0 | “ _ ” | 4.0 | [73] |
| | 5.0 | იონომეტრია | 4,3 | [71] |
| | 6.0 | “ _ ” | 4.1-5.6 | [72] |
| | 8.0 | გელ-ქრომატოგრაფია | 8,4-9.3 | [66] |
| | 8.0 | “ _ ” | 5.6-7.4 | [69] |
| | 8.0 | ხსნადობა | 6,3 | [3] |
| | 7-8 | ეპრ | 10-13 | [3] |
| Zn(II) | 3.0 | იონგაცვლა | 2.2 | [73] |
| | 3-5 | “ _ ” | 3.3-4.3 | [62] |
| | 3.4- 6.5 | “ _ ” | 6.2 | [77] |
| | 5.0 | “ _ ” | 3.6 | [73] |
| | 8.0 | გელ-ქრომატოგრაფია | 4.7-6.4 | [69] |
| | 8.0 | “ _ ” | 6.2 | [66] |
| | 8.0 | ხსნადობა | 6.1 | [97] |

| | | | | |
|--------|-----|-------------------|---------|------|
| Cd(II) | 4.9 | იონომეტრია | 3.0 | [71] |
| | 3-5 | იონგაცვლა | 2.9-3.8 | [62] |
| | 6.0 | იონომეტრია | 3.6 | [71] |
| | 8.0 | გელ-ქრომატოგრაფია | 4.7 | [66] |
| | 4.9 | იონომეტრია | 3.0 | [71] |

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

ყველა ამ მეთოდს გააჩნია თავის უპირატესობა და შეზღუდვა. მაგ.. გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდის გამოყენებისას ხდება თავისუფალი მეტალის იონის ადსორბცია უძრავ ფაზაზე. იონგაცვლისას, იონიტებზე თავად ფულვომჟავების ადსორბირდებიან, ულტრაფილტრაციის დროს ასევე ადგილი აქვს ლიგანდის მემბრანაზე ადსორბციას. პოტენციომეტრით შესწავლისას აუცილებელი ხდება მეტალების მაღალ კონცენტრაციებთან მუშაობა $\gg 10^{-4}$ 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.

1.5.სეფადექსები. 1959წ. ფლოდინმა და პორატმა დექსტრანის ბაზაზე მიიღეს უნივერსალური გელი, რომელიც გაყიდვაში გამოჩნდა სეფადექსის სახელწოდებით [114]. სეფადექსების გამოყენება საფუძვლად დაედო მოლეკულური მასების მიხედვით დაცილების ქრომატოგრაფიულ მეთოდს, რომელიც გელ-ქრომატოგრაფიის (გელფილტრაციის) სახელწოდებითაა ცნობილი.

სეფადექსები წამოადგენს მაღალმოლეკულური პოლისაქარიდ-დექსტრანისაგან მიღებულ გელებს . დექსტრანი ბაქტერია *Leuconostoc mesenteroides*-დან , საქაროზას გარემოში გამოყვანისას წარმოიქმნება. ჰიდროქსილური ჯგუფების მაღალი შემცველობის გამო დექსტრანი ძალიან ჰიდროფილურია. დექსტრანსა და ეპიქლორჰიდრინს შორის რეაქციით მიიღება სეფადექსები.

სეფადექსში ჰიდროქსილის ჯგუფების რაოდენობა განსაზღვრავს წყლისადმი მათ სწრაფვას , ანუ მის გაჯირჯვების ხარისხს, რაც სეფადექსის ნომენკლატურის მაჩვენებელია. რაც უფრო ნაკლებია გაჯირჯვების ხარისხი, მით ნაკლებია სეფადექსის გრანულებში ფორების ზომა. წარმოებაში გამოშვებულია სეფადექსების 8 ტიპი, რომლებიც ერთმანეთისგან განსხვავდებიან გაჯირჯვების ხარისხით და მოლეკულების ფრაქციონირების უნარით. რაც უფრო მაღალია გაჯირჯვების ხარისხი , მით უფრო ნაკლებად მკვრივია გელი ანუ მით უფრო თხელია . სეფადექსები მდგრადებია ტუტე და სუსტ მჟავა გარემოშიც (pH 2მდე) [114]. დიდი ხნის შენახვისას გელში შეიძლება წარმოიქმნან მიკროორგანიზმები. ამ დროს ის მწვანდება და გამოსაყენებლად უვარგისი ხდება.

გელის სვეტის საერთო მოცულობა, $V_t = V_0 + V_i + V_g$ სადაც V_0 –სვეტის გრანულებს შორის მოცულობაა, (გარე მოცულობა, , თავისუფალი მოცულობა), რომელიც ექსპერიმენტულად ადვილად ისაზღვრება მაღალმოლეკულური ნივთიერების საშუალებით. V_i - შიგა მოცულობაა, V_g –გელის მოცულობა.

გელის სვეტის საერთო მოცულობა, სვეტის საწყისი წერტილიდან , საბოლოო წერტილამდე არსებული მოცულობის გაზომვით დგინდება.

გამოსაკვლევ ნივთიერებასა და სეფადექსს შორის ურთიერთქმედებას საფუძვლად უდევს დიფუზია. ნივთიერებები , რომელთა მოლეკულების ზომები გელის ფორებზე ნაკლებია, თავისუფლად დიფუნდირებიან მასში. გელიდან, ნარევის კომპონენტები ელუირდებიან მოლეკულური მასის შემცირების რიგით.

მოცემული სვეტიდან კონკრეტული ნივთიერება ყოველთვის ერთსა და იმავე მოცულობაში (V_e) ელუირდება . ანუ V_e არის ელუატის ის მოცულობა, რომელიც გროვდება სეფადექსზე ნივთიერების დატანის დროიდან, ნივთიერების ელუირებამდე.

დატანილი ნივთიერების მასასა და V_e ვე–ს შორის დამოკიდებულება გამოსახება ტოლობით: $V_e = \text{const} \lg M$. თუ const მივიღებთ თავისუფალ მოცულობას, რომელიც მოცემული სვეტისათვის პრაქტიკულად მუდმივია, შეგვიძლია დავწეროთ: $V_e / V_i = \lg M$, ეს ტოლობა საშუალებას გვაძლევს გამოვთვალოთ ნებისმიერი ფრაქციის საშუალო მოლეკულური მასა .

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, ნიადაგების 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 [115] 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, 3, 63]. 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, ცხიმოვანი მჟავების, ცილოვანი ნაერთების და ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების გამოყოფაც [116]. 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 ბიდისტილატით მჟავე რეაქციის მოცილებამდე.

წყლის ნიმუშების კონცენტრირება. გაფილტრული წყლის ნიმუშებიდან (მდ მტკვარი ვარძიაში, ფარავნის ტბა) ორგანული ნივთიერებების დაკონცენტრირებისათვის ვიყენებდით გამოყინვის ან თანდალექვის მეთოდებს [3].

გამოყინვით კონცენტრირებასას, სინჯს ვამჟავებდით $pH=2$ -მდე და ვათავსებდით 20 სმ დიამეტრისა და 20 სმ სიმაღლის ცილინდრულ ჭურჭელში. თერმოიზოლაციის მიზნით ჭურჭელს ვათავსებდით ჩაღრმავების მქონე ფენოპლასტის სადგამზე და ვათავსებდით მაცივარში, საყინულე კამერის ქვემოთ. პერიოდულად ვაცილებდით ყინულის ზედა ფენას და ვუმატებდით წყლის ახალ ულუფას. ყინულის ფენის საბოლოო მოცილების შემდეგ შესაძლებელია წყლის ისეთი სინჯის მიღება, რომლის კონცენტრაციის ხარისხი $K=20$.

თანდალექვის მეთოდის გამოყენებისას, 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 ვაყოვნებით, სიფონირებით ვაცილებდით თხევად ფაზას და CaCO_3 -ის ნალექს ვხსნიდით განზავებულ HCl -ში(1:1). კონცენტრირების ეს მეთოდი ოპტიმალურია ბუნებრივ წყლებში ფულვომჟავების განსაზღვრის ან სწრაფი კონცენტრირების საჭიროების დროს.

ფულვომჟავების ფრაქციის მიღება. კონცენტრატებს ვამჟავებდით $\text{pH}2$ -მდე და ჰუმინის მჟავების კოაგულაციისთვის, 2 საათის განმავლობაში წყლის აბაზანაზე ვაცხელებდით. ხსნარს ვაცენტრიფუგირებდით. ცენტრუფუგატს 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 გაბაცებამდე.

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 გადაგვექონდა მინის სვეტში ($d\ 2\text{სმ}, h=60\text{ სმ}$). კათიონიტის დასამუშავებლად მასზე ვატარებდით 5% HCl -ს . შემდეგ კათიონიტს ვრეცხავდით ბიდესტილატით, ვერცხლის ნიტრატით ქლორზე უარყოფით რეაქციამდე. ამის შემდეგ მასზე ვატარებდით ფულვომჟავების ტუტე ხსნარს, სახამ 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 მშრალ ნიმუშებს და ტიტრიან ხსნარებს, ვიყენებდით ელემენტური ანალიზისთვის, სხვადასხვა pH -ზე მოლეკულურ-მასური განაწილების, პოტენციომეტრული მეთოდით დისოციაციის მუდმივების დასადგენად და მეტალებთან 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.ფულვომჟავების პოტენციომეტრული გატიტვის და სეფადექს G-25 დაკალიბრების მეთოდები

. 50 მგ ფულვომჟავების ნიმუშს ვხსნიდით 20 მლ , 0,095 M ნატრიუმის ტუტეში. ხსნარის საბოლოო მოცულობა ორჯერ გამოხდილი წყლით მიგვყავდა 25 მლ-მდე ($\mu=0.1$ KCl).

ფულვომჟავების ტუტე ხსნარს ვუმატებდით 0.1–0.1 მლ 0.11 M HCl .უკუგატიტვის დამთავრებისთანავე (pH=3.01) ხსნარს ვუმატებდით 0.1–0.1 მლ 0.095 M NaOH. pH -ის ანათვალს (pH meter pH2006) ,ორივე შემთხვევაში ვიღებდით რეაგენტების ყოველი ულუფის დამატების შემდეგ. ფულვომჟავების პოტენციომეტრული გატიტვის მონაცემებით ავაგეთ პირდაპირი და უკუ გატიტვის დიფერენციალური მრუდები.

ვიღებდით 17გ სეფადექს G-25 . ვუმატებდით ბიდესტილატს და ვაყოვნებთ 3–4 სთ გაჯირჯვებამდე . პერიოდულად ვუცვლიდით გამხსნელს, სანამ მისი პერმანგანატული ჟანგვადობა მუდმივ სიდიდეს არ მიაღწევდა. შემდეგ ჭარბ წყალს ვაცილებდით და სეფადექსის სუსპენზია, სხვადასხვა ფენის წარმოქმნის ასაცილებლად, ერთბაშად გადაგვქონდა სვეტში. 2–3 წთ-ის შემდეგ ვხნიდით სვეტის ონკანს და გელი იწყებდა თანაბრად დალექვას, პერიოდულად ვუმატებდით გამხსნელს. გელის სვეტის პარამეტრები: გაჯირჯვებული ფენის სიმაღლე 42 სმ, სვეტის შიგა დიამეტრი 1,6 სმ. სვეტის თავისუფალ მოცულობას ვსაზღვრავდით $2,5 \cdot 10^6$ მოლეკულური მასის მქონე 2 მლ ბლუდექსტრანის ელუირების მოცულობის დადგენით (T=1 მგ/მლ, გატარების სიჩქარე $v=3$ მლ/წთ). ელუანტად ვიყენებდით ბიდესტილატს . ვაგროვებდით 5 მლ მოცულობის ფრაქციებს და სპექტროფოტომეტრული მეთოდით (Spectrophotometer LI-722,model 4201/20, $\lambda=340$ ნმ, l=10 მმ) ვზომავდით 5 მილილიტრიანი ფრაქციების ოპტიკურ სიმკვრივეებს. დადგინდა , რომ მიღებული გელის სვეტის თავისუფალი მოცულობა $V_0 = 35$ მლ.

G-25 -ის სვეტის დაკალიბრებისათვის ვიყენებდით 300, 600 და 1000 საშუალო მოლეკულური მასის მქონე პოლიეთილენგლიკოლებს და გლუკოზას (M=180). T=1მგ/მლ, $v=3$ მლ/წთ, დატანილი მოცულობა– 2 მლ. 30მლ–დან (თავისუფალი მოცულობის წინა ფრაქცია) ვაგროვებდით 5-5 მლ ფრაქციებს. მათში სტანდარტული ნივთიერებების კონცენტრაციას ვადგენდით პერმანგანატული ჟანგვადობის მეთოდით.

დაკალიბრების შედეგები : თავისუფალი მოცულობა 35მლ (I ფრაქცია).

სტანდარტული ნივთიერებების გამოსვლის მოცულობები, საშუალო მოლეკულური მასების მიხედვით : 40მლ , Mw1000, II ფრაქცია, 45მლ,Mw600, III ფრაქცია,50მლ,Mw300,IY ფრაქცია, 55 მლ ,300 >Mw>180,Yფრაქცია და 60მლ , Mw180, YI ფრაქცია.

2.3.ხსნადობის და გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდები

M-FA-H₂O სისტემაში კომპლექსწარმოქმნის შესწავლისას, აუცილებელია რომ გამოყენებული კვლევის მეთოდით შეძლებოდეს, როგორც თავისუფალი მეტალის იონის, ასევე ფულვატური კომპლექსის და თავისუფლი ლიგანდის კონცენტრაციის მაქსიმალური სიზუსტით განსაზღვრა –გათვლა. ამ თვალსაზრისით, გელფილტრაციის მეთოდს კონკურენტი არ გააჩნია. მისი საშუალებით შესაძლებელია უშუალოდ კომპლექსში მყოფი მეტალის რაოდენობრივი განსაზღვრა. ხოლო ხსნადობის მეთოდი და სწორად შერჩეული მეტალის მცირედ ხსნადი ნაერთი, გამორიცხავს სისტემაში პოლიბირთვული ჰიდროქსოკომპლექსების წარმოქმნას, რაც საიმედოს ხდის ფულვატების მდგრადობის მუდმივების გათვლას.

ხსნადობის მეთოდით შესწავლის მეთოდიკა.

pH-ის სხვადასხვა მნიშვნელობაზე, მეტალთა ჰიდროქსიდების ხსნადობების გათვალისწინებით, ფულვომჟავებთან კომპლექსწარმოქმნის პროცესებს ვსწავლობდით pH7.0-ზე (Cu(II), 8.0-ზე და 9.0-ზე (Zn(II), Cu(II) და Ni(II)).

15 მლ ტევადობის ფთოროპლასტის ცილინდრებში, ცალ-ცალკე ვათავსებდით 0.1 მლ ZnO, Cu(OH)₂, Ni(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. მოდელოურ ხსნარებში წყალბად-იონების კონცენტრაციას ვარეგულირებდით 0.01 M კალიუმის ტუტისა და აზოტმჟავას ხსნარებით და ვაკონტროლებდით pH-მეტრით (pH meter pH2006). მოდელოურ ხსნარებს, 60 საათის განმავლობაში ვათავსებდით მექანიკურ სანჯღრველაზე და ვფილტრავდით მემბრანულ ფილტრში (სინპორი N6, ფორების საშუალო დიამეტრი 420 ნმ). ფილტრატებში მეტალების კონცენტრაციას ვსაზღვრავდით ატომურ-აბსორბციული მეთოდით (Perkin elmer 200 და Agilent 280 Z AA).

გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდით შესწავლის მეთოდიკა.

გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდით, ფულვომჟავებთან მძიმე მეტალების კომპლექსწარმოქმნის პროცესებს ვსწავლობდით Co(II)-ისა და Cd(II)-ისათვის pH5.0-დან 9-მდე, Ni(II)-ისა და Zn(II)-ისათვის pH5.0-დან 7-მდე, Cu(II)-ისათვის pH5.0-დან 6-მდე.

15 მლ ტევადობის ფთოროპლასტის ცილინდრებში ცალ-ცალკე ვათავსებდით Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) და Cd(II) გარკვეული კონცენტრაციის ხსნარებს, რომლებსაც ვამზადებდით ატომოაბსორბციული მეთოდით განსაზღვრისათვის განკუთვნილი სტანდარტული ხსნარებიდან. მათი კონცენტრაციების შერჩევისას ვითვალისწინებდით, pH-ის კონკრეტულ მნიშვნელობებზე, გელზე საკვლევი მეტალების ჰიდროქსიდების გამოლექვის შესაძლებლობებს. ვუმატებდით ფულვომჟავების სტანდარტული ხსნარების მზარდ რაოდენობებს. მუდმივ იონურ ძალას ვქმნიდით 1მლ 0.1 მოლური კალიუმის ნიტრატის ხსნარის დამატებით. ხსნარების საბოლოო მოცულობა V= 10 მლ. მოდელოურ ხსნარებში, წყალბადიონების კონცენტრაციას, ვარეგულირებდით 0.01 M კალიუმის ტუტისა და აზოტმჟავას ხსნარების საშუალებით.

გელის სვეტის ზედა ნაწილში დაგვექონდა მოდელოური ხსნარების ალიქვოტები (2-2 მლ). ელუირებას ვახდენდით საკვლევი ხსნარის შესაბამისი pH-ის მქონე 0.01

მოლური კალიუმის ნიტრატის ხსნარით. ბუფერული ხსნარების გამოყენება, იონური ძალის მკვეთრი ცვლილებების გამო, მიზანშეწონილად არ ჩავთვალეთ.

ფულვატების გამოსვლის შესაძლო ფრაქციების დასადგენად, წინასწარ შევისწავლეთ სხვადასხვა pH-ის მქონე სუფთა ფულვომჟავების მოლეკულურ-მასური განაწილება ($T = 400 \text{ mg/ml}$, $V=2$ მლ) სეფადექს G-25-ის სვეტზე. ფულვომჟავების ელუირებას ვახდენდით საკვლევი ხსნარის შესაბამისი pH-ის მქონე 0.01 M KNO_3 -ის ხსნარით. ფრაქციებში (I-YI) ფულვომჟავების რაოდენობას ვსაზღვრავდით სპექტროფოტომეტრული მეთოდით (სპექტროფოტომეტრი Spectrophotometer LI-722, model 4201/20, $\lambda = 340 \text{ nm}$, $l=1 \text{ cm}$)

სეფადექსზე, სხვადასხვა pH-ზე ფულვომჟავების მოლეკულურ-მასური განაწილების გათვალისწინებით, ფულვომჟავებთან დაკავშირებული მეტალების რაოდენობას ვსაზღვრავდით I- IY ფრაქციებში. ანუ იმ ფრაქციებში რომელთა გამოსვლის მოცულობა შეესაბამებოდა ნივთიერებებს მოლეკულური მასით $300 \leq M_w < 5000$. ამისათვის I- IY ფრაქციებს ვაგროვებდით ერთად, და მეტალების რაოდენობას ვსაზღვრავდით ატომურ-აბსორბციული მეთოდით (Perkin elmer 200 და Agilent 280 Z AA). გაერთიანებულ ფრაქციაში მეტალის რაოდენობას (მოლ/ლ) ვანგარიშობდით ფორმულით $[M] = (C \times K) / (1000 \times A_r)$. სადაც C მეტალის კონცენტრაციაა მკგ/მლ ან მგ/ლ, A_r - მეტალის ატომური მასა, K - განზავების კოეფიციენტი. თავის მხრივ $K = V_1 / V_2$ სადა V_1 - სეფადექსიდან გამოსული გაერთიანებული ფრაქციების მოცულობაა, მლ-ში, V_2 - სეფადექსზე გატარებული საწყისი ხსნარის მოცულობა, მლ-ში.

თავი III . შედეგები და განსჯა.

მონაცემები ფულვომჟავების კომპლექსების პირობითი მდგრადობის მუდმივების შესახებ არაერთგვაროვანია და რამდენიმე რიგით განსხვავდება ერთმანეთისგან (ცხრ.2). ასეთი მდგომარეობა ძირითადად განპირობებულია, კომპლექსწარმოქმნის პროცესში როგორც ფულვომჟავების იონიზაციის ხარისხის, ასევე pH-ის მნიშვნელობების მიხედვით, მათი ასოციატების საშუალო მოლეკულური მასების ცვლილებების გაუთვალისწინებლობით, რასაც საბოლოოდ არასწორ შედეგებამდე მივყავართ. ამის გამო შეუძლებელი ხდება ბუნებრივ წყლებში ტოკსიკური მძიმე მეტალების არსებობის ფორმების კორექტული გათვლა, წყალსაცავების ეკოქიმიური მდგომარეობის ობიექტური შეფასება და პროგნოზირება.

ჩვენს მიზანს შეადგენდა: ბუნებრივი წყლებიდან ფულვომჟავების სუფთა ნიმუშების მიღება, მათი ელემენტური შედგენილობის და მჟავური დისოციაციის მუდმივების დადგენა, pH-ის სხვადასხვა მნიშვნელობებზე (5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0), Ni(II), Co(II), Cd(II), Cu(II) და Zn (II) ფულვატური კომპლექსების შედგენილობების და პირობითი მდგრადობის მუდმივების მნიშვნელობების დადგენა.

3.1. ფულვომჟავების ელემენტური შედგენილობა და დისოციაციის მუდმივები

ბუნებრივი ობიექტებიდან გამოყოფილი ფულვომჟავების ელემენტური შემადგენლობა (%-ში), ფართო ზღვრებში იცვლება: C, 28.1-დან 59.7 მდე; H, 0.4-დან 8.9 -მდე; N, 0.3-დან 8.2 -მდე; S, 0.1-დან 4.3 მდე და O. 35-დან 58 -მდე (ცხრ.1.).

განსხვავებული მონაცემებია ფულვომჟავების ერთ-ერთი ფუნდამენტური მახასიათებლის, დისოციაციის მუდმივების შესახებაც $pK_{H,COOH} = 1.6 \div 7.0$, $pK_{H,Ph-OH} = 9.0 \div 10.5$ [3,23,25-30,119].

ასეთი განსხვავებული მონაცემების მიზეზი, როგორც ეს უკვე აღინიშნა ლიტერატურის მიმოხილვაში, ფულვომჟავების ჰიგროსკოპულობა, საკვლევი ნიმუშების მაღალი ნაცრიანობა და რაც მთავარია, ფულვომჟავების გამოსაყოფად სხვადასხვა მეთოდის გამოყენებაა.

ფულვომჟავების იდენტიფიკაცია, მხოლოდ ერთი ან ორი მაჩვენებლით შეუძლებელია. თუ არაა დაცული ბუნებრივი ობიექტებიდან მათი გამოყოფის მეთოდიკა. მდგომარეობა ზალზე გართულდა ე.წ. კომერციული ჰუმუსური მჟავების გამოჩენით, რომლებსაც არავითარი საერთო არა აქვთ არც ჰუმინის და არც ფულვომჟავებთან. ამიტომ საჭიროდ ჩავთვალეთ მძიმე მეტალებთან ფულვომჟავების კომპლექსწარმოქმნის პროცესის შესწავლისათვის არ გამოგვეყენებინა კომერციული ფულვომჟავები და თავად მიგველო ლიგანდის სუფთა ნიმუშები.

დადგინდა, რომ ბუნებრივი წყლებიდან, ადსორბციულ-ქრომატოგრაფიული მეთოდით (სორბენტი გააქტიურებული ნახშირი) გამოყოფილი ფულვომჟავების სუფთა ნიმუშები, ელემენტური შედგენილობით და ნაცრიანობით, პრაქტიკულად არ განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან (ცხრ. 3).

წყლიდან ბუნებრივი გამოყოფილი ფულვომჟავების ელემენტური შედგენილობა

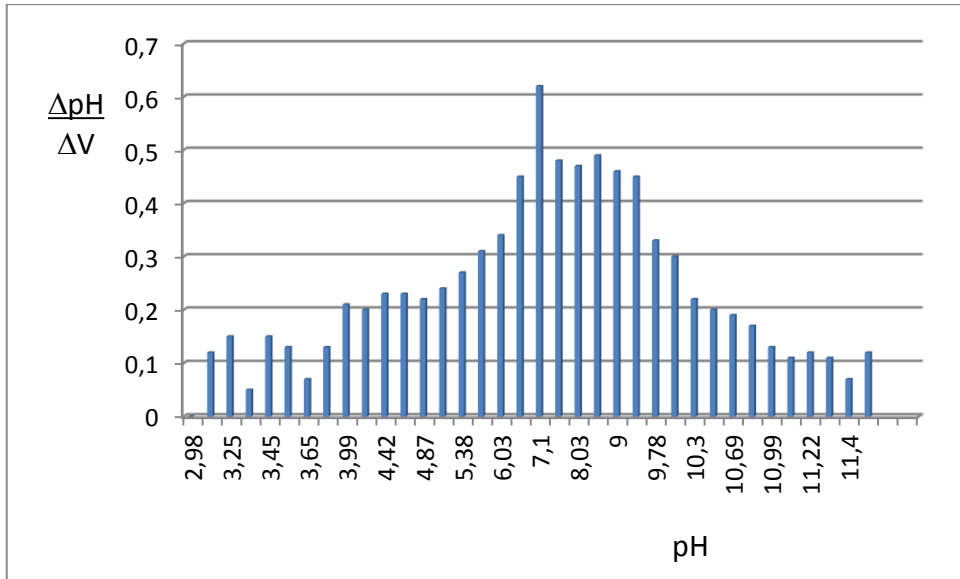
| საკვლევი ობიექტი | ნაცრ,% | % | | | | |
|------------------------|--------|------|-----|-----|------|-----|
| | | C | H | N | O | S |
| ფარავნის ტბა | 0.35 | 51.5 | 3.8 | 1.5 | 42.0 | 1.2 |
| მდ. მტკვარი- ვარძია | 0.45 | 54.2 | 5.3 | 2.0 | 37.7 | 0.8 |

ფულვომჟავების მჟავური ჯგუფების დისოციაციის მუდმივების განსაზღვრისათვის, გამოვიყენეთ პირდპირი და უკუგატიტვრის პოტენციომეტრული მეთოდები რადგან მხოლოდ ასეა შესაძლებელი, დიფერენციალური გატიტვრის მრუდზე, როგორც კარბოქსილური, ასევე ფენოლური ჯგუფების შესაბამისი მკვეთრი პიკების დაფიქსირება (ნახ.1).

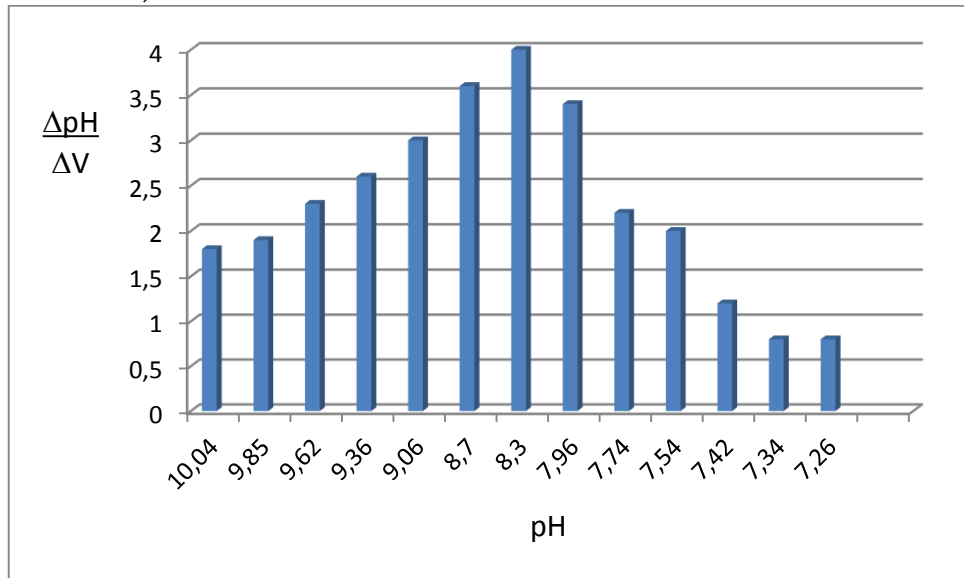
პიკების ასეთი ხასიათი, საშუალებას იძლევა, ფულვომჟავები pH-ის მოცემულ უბანში განვიხილოთ როგორც მონოფუნქციური ნივთიერებები და დისოციაციის მუდმივას გასათვლელად გამოვიყენოთ ჰენდერსონ-ჰასელბახის მეთოდის გრაფიკული ვარიანტი.

კავშირი, pH ,დისოციაციის ხარისხსა და მჟავური დისოციაციის მუდმივას მაჩვენებელს შორის გამოისახება განტოლებით: $pH = pK_a - \lg[(1-\alpha)/\alpha]$, სადაც α დისოციაციის ხარისხია. pH-ის ყოველ მნიშვნელობას შეესაბამება მოცემული ფუნქციური ჯგუფის დისოციაციის ხარისხი რომელიც ადვილად გამოითვლება თანაფარდობით: $\alpha = C_i / C_{max}$, სადაც C_i – ტუტის ის რაოდენობაა მოლეზში (მოლეკულალებში, მლ-ში და ა.შ), რომელიც დაიხარჯა კონკრეტული pH –ის მიღწევისთვის. ხოლო C_{max} ტუტის ის რაოდენობაა , რომელიც დაიხარჯა დიფერენციულ მრუდზე , პიკის შესაბამისი pH-მნიშვნელობის მისაღწევად.

გრაფიკულად , ჰენდერსონ-ჰასელბახის განტოლება $pH - \lg[(1-\alpha)/\alpha]$ კოორდინატებში აგებული წრფის სახით გამოისახება . როდესაც $\lg[(1-\alpha)/\alpha] = 0$, $pH = pK_a$. რადგან ექსპერიმენტისას მოხერხდა, კარბოქსილის და ფენოლის ჯგუფების შესაბამისი ნულოვანი წერტილების დაფიქსირება (ცხრ.4-5), გრაფიკის აგება საჭიროდ არ ჩავთვალეთ, რადგან გრაფიკული ვარიანტი სწორედაც რომ იმისთვისაა მოწოდებული, ეს წერტილები რომ დავაფიქსიროთ.



ა)



ბ)

ნახ.1. ფულვომჟავების პოტენციომეტრული გატიტრის დიფერენციალური მრუდებია ა). პირდაპირი გატიტრა ბ). უკუგატიტრა

ფულვომჟავების კარბოქსილური ჯგუფების დისოციაციის მუდმივას
გასათვლელად საჭირო მონაცემები

| pH | 0,095M NaOH, მმოლ | α | $(1 - \alpha)/\alpha$ | $\lg[(1 - \alpha)/\alpha]$ |
|------|------------------------|----------|-----------------------|----------------------------|
| 3.10 | 9.5×10^{-3} | 0.056 | 16.86 | 1.2269 |
| 3.25 | 19.0×10^{-3} | 0.111 | 8.01 | 0.9036 |
| 3.30 | 28.5×10^{-3} | 0.167 | 4.99 | 0.6981 |
| 3.45 | 38.0×10^{-3} | 0.222 | 3.50 | 0.5441 |
| 3.58 | 47.5×10^{-3} | 0.278 | 2.60 | 0.4150 |
| 3.65 | 57.0×10^{-3} | 0.333 | 2.00 | 0.3010 |
| 3.99 | 66.5×10^{-3} | 0.389 | 1.57 | 0.1959 |
| 4.19 | 85.5×10^{-3} | 0.500 | 1.00 | 0.0000 |
| 4.42 | 95.5×10^{-3} | 0.556 | 0.80 | -0.0969 |
| 4.65 | 104.5×10^{-3} | 0.611 | 0.64 | -0.1938 |
| 4.87 | 114.5×10^{-3} | 0.667 | 0.50 | -0.3010 |
| 5.11 | 123.5×10^{-3} | 0.722 | 0.38 | -0.4202 |
| 5.38 | 133.0×10^{-3} | 0.778 | 0.28 | -0.5528 |
| 5.69 | 142.5×10^{-3} | 0.833 | 0.20 | -0.6990 |
| 6.03 | 152.0×10^{-3} | 0.889 | 0.12 | -0.9208 |
| 6.48 | 161.5×10^{-3} | 0.944 | 0.06 | -1.2218 |

ფულვომჟავების ფენოლური ჰიდროქსილის ჯგუფების დისოციაციის მუდმივას გასათვლელად საჭირო მონაცემები

| pH | 0.11M HCl მმოლ. | α | $(1-\alpha)/\alpha$ | $\lg[(1-\alpha)/\alpha]$ |
|-------|------------------------|----------|---------------------|--------------------------|
| 11.46 | 10.6×10^{-3} | 0.062 | 15.13 | 1.1798 |
| 11.38 | 21.2×10^{-3} | 0.125 | 7.00 | 0.8451 |
| 11.29 | 31.8×10^{-3} | 0.187 | 4.35 | 0.6385 |
| 11.16 | 42.4×10^{-3} | 0.250 | 3.00 | 0.4771 |
| 11.04 | 53.0×10^{-3} | 0.312 | 2.20 | 0.3424 |
| 10.88 | 63.6×10^{-3} | 0.375 | 1.67 | 0.2227 |
| 10.68 | 74.5×10^{-3} | 0.437 | 1.29 | 0.1106 |
| 10.46 | 84.8×10^{-3} | 0.500 | 1.00 | 0 |
| 10.24 | 95.4×10^{-3} | 0.562 | 0.78 | -0.1079 |
| 10.04 | 106.0×10^{-3} | 0.625 | 0.60 | -0.2218 |
| 9.85 | 116.6×10^{-3} | 0.687 | 0.46 | -0.3372 |
| 9.62 | 127.2×10^{-3} | 0.750 | 0.33 | -0.4815 |
| 9.36 | 138.8×10^{-3} | 0.812 | 0.23 | -0.6383 |
| 9.06 | 148.4×10^{-3} | 0.875 | 0.14 | -0.8539 |

ბუნებრივი წყლებიდან გამოყოფილი ფულვომჟავების მჟავურ-ფუძური მახასიათებლების განსაზღვრები რამდენჯერმე ჩატარდა. დადგინდა, რომ $pK_{H,COOH}$ მნიშვნელობები მერყეობს 4.17 დან 4.40 მდე, ხოლო $pK_{H,Ph-OH}$ -ისა 10.32-დან 10.56-მდე.

3.2. Ni (II) ,Zn(II), Cd (II), Co(II) და Cu (II)-ის ფულვატური კომპლექსების შედგენილობა და მდგრადობის მუდმივები.

ფულვომჟავები, წარმოქმნიან რა მდგრად ნაერთებს როგორც მეტალებთან ასევე რადიონუკლიდებთან, აქტიურ როლს ასრულებენ, ბუნებრივ წყლებსა და ნიადაგებში მიმდინარე კომპლექსწარმოქმნის და სორბციულ პროცესებში [3,32,56,59,63–90,97-106,120-128] და განაპირობებენ ელემენტთა მიგრაციის ფორმებს ბუნებრივ ობიექტებში [3,32, 62, 63, 80, 93-97, 109-113,129].

ფულვატური კომპლექსების მდგრადობის მუდმივები (ცხრილი 2) ერთი და იგივე მეტალის ფულვატებისთვისაც კი რამდენიმე რიგით განსხვავდება ერთმანეთისაგან , რის გამოც პრაქტიკულად შეუძლებელი ხდება მათი გამოყენება .

ჩვენს მიზანს შეადგენდა Co (II), Ni(II), Cu(II),Zn(II) და Cd (II) ფულვატური კომპლექსების შედგენილობების და პირობითი მდგრადობის მუდმივების გათვლა და მათვის დამახასიათებელი კანონზომიერებების გამოვლენა [131-140].

3.2.1 ფულვატური კომპლექსების შედგენილობების და პირობითი მდგრადობის მუდმივების დადგენა ხსნადობის მეთოდით

ფულვატური კომპლექსების წარმოქმნის პროცესებს , ვსწავლობდით pH 7-ზე (Cu(II) , pH 8-ზე და 9-ზე(Cu(II),Ni(II) და Zn(II)) . მყარ ფაზებად, ექსპერიმენტის პირობებიდან გამომდინარე , შევარჩიეთ ZnO, Cu(OH)₂ და Ni(OH)₂ .

სისტემაში: მყარი ფაზა-M(II)-FA, pH მუდმივი მნიშვნელობებისას, ფულვომჟავების კონცენტრაციის გადიდებასთან ერთად, სპილენძის, ნიკელის და თუთიის კონცენტრაციები , რამდენჯერმე იზრდება (ცხრ. 6-12.) ,რაც მხოლოდ ფულვატური კომპლექსების წარმოქმნით შეიძლება აიხსნას.

ცხრილი 6

სპილენძის ჰიდროქსიდის ხსნადობის დამოკიდებულება ფულვომჟავების კონცენტრაციაზე და ფულვატური კომპლექსების შედგენილობის დასადგენად საჭირო მონაცემები , pH=7.0, Mw(FA)=4910 ,
 $[Cu_{free}]=9.28 \times 10^{-6}$ მოლ/ლ

| მოლ/ლ | | | [Cu(II) _{total}]: | lg [FA _{tota}] | lg [CuFA _m] |
|------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------------|--------------------------|-------------------------|
| [FA _{total}] | [Cu _{total}] | [CuFA _m] | [FA _{total}] | | |
| 1.78x10 ⁻⁵ | 3.64x10 ⁻⁵ | 2.71x10 ⁻⁵ | 1:0.49 | -4.7496 | -4.5670 |
| 2.67 x10 ⁻⁵ | 4.88 x10 ⁻⁵ | 3.95 x10 ⁻⁵ | 1:0.54 | -4,5735 | -4.4034 |
| 3.56 x10 ⁻⁵ | 6.40 x10 ⁻⁵ | 5.47 x10 ⁻⁵ | 1: 0.56 | -4,4485 | -4.2620 |
| 4,45 x10 ⁻⁵ | 7.77 x10 ⁻⁵ | 6.84 x10 ⁻⁵ | 1:0.57 | -4.3516 | -4.1649 |
| 5.34 x10 ⁻⁵ | 9.10 x10 ⁻⁵ | 8.17 x10 ⁻⁵ | 1:0.59 | -4.2724 | -4.0878 |
| 6.23 x10 ⁻⁵ | 10.45 x10 ⁻⁵ | 9.52 x10 ⁻⁵ | 1:0.59 | -4.2055 | -4.0214 |
| 7.12 x10 ⁻⁵ | 11.48 x10 ⁻⁵ | 10.55 x10 ⁻⁵ | 1:0.62 | -4.1475 | -3.9767 |

$Cu(II)_{total}]: [FA_{total}] = 1:0.56$

ცხრილი 7

სპილენძის ჰიდროქსიდის ხსნადობის დამოკიდებულება ფულვომჟავების კონცენტრაციაზე და სპილენძის ფულვატური კომპლექსების შედგენილობის დასადგენად საჭირო მონაცემები . pH=8.0, Mw (FA)=6260 .
 $[Cu_{free}] = 3.30 \times 10^{-6}$ მოლ/ლ

| მოლ/ლ | | | [Cu(II) _{total}]: | lg [FA _{tota}] | lg [CuFA _m] |
|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|--------------------------|-------------------------|
| [FA _{total}] | [Cu _{total}] | [CuFA _m] | [FA _{total}] | | |
| 1.4×10^{-5} | 4.22×10^{-5} | 3.89×10^{-5} | 1:0.33 | -4,8539 | -4,4100 |
| 2.1×10^{-5} | 6.00×10^{-5} | 5.67×10^{-5} | 1:0.35 | -4.6778 | -4.2464 |
| 2.8×10^{-5} | 8.02×10^{-5} | 7.69×10^{-5} | 1:0.35 | -4,5528 | -4.1141 |
| 3.5×10^{-5} | 10.10×10^{-5} | 9.77×10^{-5} | 1:0.35 | -4,4559 | -4.0101 |
| 4.2×10^{-5} | 12.03×10^{-5} | 11.70×10^{-5} | 1:0.36 | -4,3767 | -3,9318 |
| 4.9×10^{-5} | 13.93×10^{-5} | 13.60×10^{-5} | 1:0.35 | -4,3098 | -3.8665 |
| 5.6×10^{-5} | 15.43×10^{-5} | 15.10×10^{-5} | 1:0.36 | -4.2518 | -3.8210 |

Cu(II)_{total}]: [FA_{total}]= 1:0.35

ცხრილი 8

სპილენძის ჰიდროქსიდის ხსნადობის დამოკიდებულება ფულვომჟავების კონცენტრაციაზე და სპილენძის ფულვატური კომპლექსების შედგენილობის დასადგენად საჭირო მონაცემები pH=9.0, Mw (FA)=7610 . $[Cu_{free}] = 1.92 \times 10^{-6}$ მოლ/ლ

| მოლ/ლ | | | [Cu(II) _{total}]: | lg [FA _{tota}] | lg [CuFA _m] |
|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|--------------------------|-------------------------|
| [FA _{total}] | [Cu _{total}] | [CuFA _m] | [FA _{total}] | | |
| 1.15×10^{-5} | 4.79×10^{-5} | 4.60×10^{-5} | 1:0.24 | -4.9393 | -4,3372 |
| 1.72×10^{-5} | 6.89×10^{-5} | 6.70×10^{-5} | 1:0.25 | -4,7645 | -4.1739 |
| 2.30×10^{-5} | 9.22×10^{-5} | 9.03×10^{-5} | 1:0.25 | -4,6383 | -4.0443 |
| 2.87×10^{-5} | 11.61×10^{-5} | 11.42×10^{-5} | 1:0.25 | -4,5421 | -3,9423 |
| 3.45×10^{-5} | 13.67×10^{-5} | 13.48×10^{-5} | 1:0.25 | -4.4622 | -3.8703 |
| 4.02×10^{-5} | 16.01×10^{-5} | 15.82×10^{-5} | 1:0.25 | -4,3958 | -3.8008 |
| 4.60×10^{-5} | 17.34×10^{-5} | 17.15×10^{-5} | 1:0.26 | -4,3372 | -3.7657 |

Cu(II)_{total}]: [FA_{total}]= 1:0.25

ცხრილი 9

ნიკელის ჰიდროქსიდის ხსნადობის დამოკიდებულება ფულვომჟავების კონცენტრაციაზე და ნიკელის ფულვატური კომპლექსების შედგენილობის დასადგენად საჭირო მონაცემები, pH=8.0, Mw(FA)=6260 [Ni_{free}]=7.9×10⁻⁶ მოლ/ლ

| მოლ/ლ | | | [Ni _{total}]: [FA _{total}] | lg [FA _{tota}] | lg [NiFA _m] |
|-------------------------|-------------------------|--------------------------|---|--------------------------|-------------------------|
| [FA _{total}] | [Ni _{total}] | [NiFA _m] | | | |
| 1.35x10 ⁻⁵ | 4.58× 10 ⁻⁵ | 3.79 × 10 ⁻⁵ | 1:0.29 | -4.8697 | -4.3010 |
| 2.02 x10 ⁻⁵ | 6.95× 10 ⁻⁵ | 6.16 × 10 ⁻⁵ | 1:0.29 | -4.6946 | -4.1302 |
| 2.70 x 10 ⁻⁵ | 8.88× 10 ⁻⁵ | 8.09 × 10 ⁻⁵ | 1:0.30 | -4.5686 | -4.0150 |
| 3.37 x 10 ⁻⁵ | 11.56× 10 ⁻⁵ | 10.77 × 10 ⁻⁵ | 1:0.29 | -4.4724 | -3.9450 |
| 4.05x10 ⁻⁵ | 13.25x10 ⁻⁵ | 12.46x10 ⁻⁵ | 1:0.30 | -4.3925 | -3.8306 |
| 4.72x10 ⁻⁵ | 15.68 x10 ⁻⁵ | 14.89x10 ⁻⁵ | 1:0.30 | -4.3260 | -3.7256 |
| 5.40x10 ⁻⁵ | 18.50x10 ⁻⁵ | 17.71x10 ⁻⁵ | 1:0.29 | -4.2676 | -3.6734 |

[Ni(II)_{total}]: [FA_{total}]= 1:0.29

ცხრილი 10

ნიკელის ჰიდროქსიდის ხსნადობის დამოკიდებულება ფულვომჟავების კონცენტრაციაზე და ნიკელის ფულვატური კომპლექსების შედგენილობის დასადგენად საჭირო მონაცემები , pH=9.0, Mw (FA)=7610 . [Ni_{free}]= 3.8 × 10⁻⁶ მოლ/ლ

| მოლ/ლ | | | [Ni _{total}]: [FA _{total}] | lg [FA _{tota}] | lg [NiFA _m] |
|-------------------------|-------------------------|--------------------------|---|--------------------------|-------------------------|
| [FA _{total}] | [Ni _{total}] | [NiFA _m] | | | |
| 1.11x10 ⁻⁵ | 4.64× 10 ⁻⁵ | 4.26 × 10 ⁻⁵ | 1:0.23 | -4.9547 | -4.3706 |
| 1.66 x0 ⁻⁵ | 6.64× 10 ⁻⁵ | 6.26 × 10 ⁻⁵ | 1:0.25 | -4.7799 | -4.2034 |
| 2.22 x 10 ⁻⁵ | 9.00× 10 ⁻⁵ | 8.62 × 10 ⁻⁵ | 1:0.25 | -4.6536 | -4.0645 |
| 2.77 x 10 ⁻⁵ | 11.08× 10 ⁻⁵ | 10.62 × 10 ⁻⁵ | 1:0.25 | -4.5575 | -3.9739 |
| 3.33x10 ⁻⁵ | 12.40x10 ⁻⁵ | 12.02x10 ⁻⁵ | 1:0.27 | -4.4775 | -3.9201 |
| 3.88x10 ⁻⁵ | 15.68 x10 ⁻⁵ | 15.30x10 ⁻⁵ | 1:0.25 | -4.4112 | -3.8153 |
| 4.44x10 ⁻⁵ | 17.60x10 ⁻⁵ | 17.22x10 ⁻⁵ | 1:0.25 | -4.3526 | -3.7640 |

[Ni(II)_{total}]: [FA_{total}]= 1:0.25

ცხრილი 11

თუთიის ოქსიდის ხსნადობის დამოკიდებულება ფულვომჟავების კონცენტრაციაზე და თუთიის ფულვატური კომპლექსის შედგენილობის დასადგენად საჭირო მონაცემები . pH=8.0, Mw(FA)=6260, [Zn_{free}]=4.31x10⁻⁵ მოლ/ლ

| მოლ/ლ | | | [Zn(II) _{total}]: | lg [FA _{total}] | lg [ZnFA _m] |
|------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------------|---------------------------|-------------------------|
| [FA _{total}] | [Zn _{total}] | [ZnFA _m] | [FA _{total}] | | |
| 1.39x10 ⁻⁵ | 8.11 x10 ⁻⁵ | 3.80 x10 ⁻⁵ | 1:0.17 | -4,8570 | -4,4202 |
| 1.81 x10 ⁻⁵ | 9.03 x10 ⁻⁵ | 4.72 x10 ⁻⁵ | 1:0.20 | -4.7423 | -4,3261 |
| 2.15 x10 ⁻⁵ | 11.00 x10 ⁻⁵ | 6.69 x10 ⁻⁵ | 1:0.19 | -4,6676 | -4.1746 |
| 2.57 x10 ⁻⁵ | 12.79 x10 ⁻⁵ | 8.48 x10 ⁻⁵ | 1:0.20 | -4,5901 | -4.0716 |
| 2.92 x10 ⁻⁵ | 13.72 x10 ⁻⁵ | 9.41 x10 ⁻⁵ | 1:0.21 | -4,5346 | -4.0264 |
| 3.61 x10 ⁻⁵ | 16.50 x10 ⁻⁵ | 12.19 x10 ⁻⁵ | 1:0.22 | -4.4425 | -3,9140 |
| 4.38 x10 ⁻⁵ | 19.28 x10 ⁻⁵ | 14.97 x10 ⁻⁵ | 1:0.23 | -4.3585 | -3.8248 |
| 5.07 x10 ⁻⁵ | 21.31 x10 ⁻⁵ | 17.00 x10 ⁻⁵ | 1:0.24 | -4.2950 | -3.7695 |

Zn(II) _{total}]: [FA_{total}]= 1:0.21

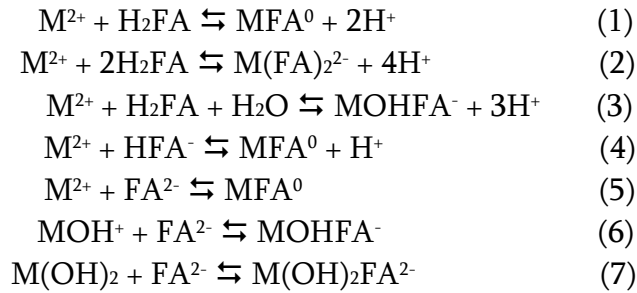
ცხრილი 12

თუთიის ოქსიდის ხსნადობის დამოკიდებულება ფულვომჟავები კონცენტრაციაზე და თუთიის ფულვატური კომპლექსის შედგენილობის დასადგენად საჭირო მონაცემები . pH=9.0, Mw(FA)=7610, [Zn_{free}]=2.52x10⁻⁵ მოლ/ლ

| მოლ/ლ | | | [Zn(II) _{total}]: | lg [FA _{total}] | lg [ZnFA _m] |
|------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------------|---------------------------|-------------------------|
| [FA _{total}] | [Zn _{total}] | [ZnFA _m] | [FA _{total}] | | |
| 1.14x10 ⁻⁵ | 6.08 x10 ⁻⁵ | 3.56 x10 ⁻⁵ | 1:0.19 | -4.9431 | -4.4485 |
| 1.48 x10 ⁻⁵ | 6.80 x10 ⁻⁵ | 4.28 x10 ⁻⁵ | 1:0.22 | -4.8297 | -4,3685 |
| 1.77 x10 ⁻⁵ | 8.28 x10 ⁻⁵ | 5.76 x10 ⁻⁵ | 1:0.21 | -4,7520 | -4.2396 |
| 2.11 x10 ⁻⁵ | 9.60 x10 ⁻⁵ | 7.08 x10 ⁻⁵ | 1:0.22 | -4.6757 | -4.1499 |
| 2.39 x10 ⁻⁵ | 10.59 x10 ⁻⁵ | 8.07 x10 ⁻⁵ | 1:0.22 | -4,6260 | -4.0931 |
| 2.96 x10 ⁻⁵ | 12.67 x10 ⁻⁵ | 10.15 x10 ⁻⁵ | 1:0.23 | -4,5287 | -3,9935 |
| 3.59 x10 ⁻⁵ | 14.86 x10 ⁻⁵ | 12.34 x10 ⁻⁵ | 1:0.24 | -4.4449 | -3,9087 |
| 4.16 x10 ⁻⁵ | 17.00 x10 ⁻⁵ | 14.48 x10 ⁻⁵ | 1:0.24 | -4.3809 | -3.8392 |

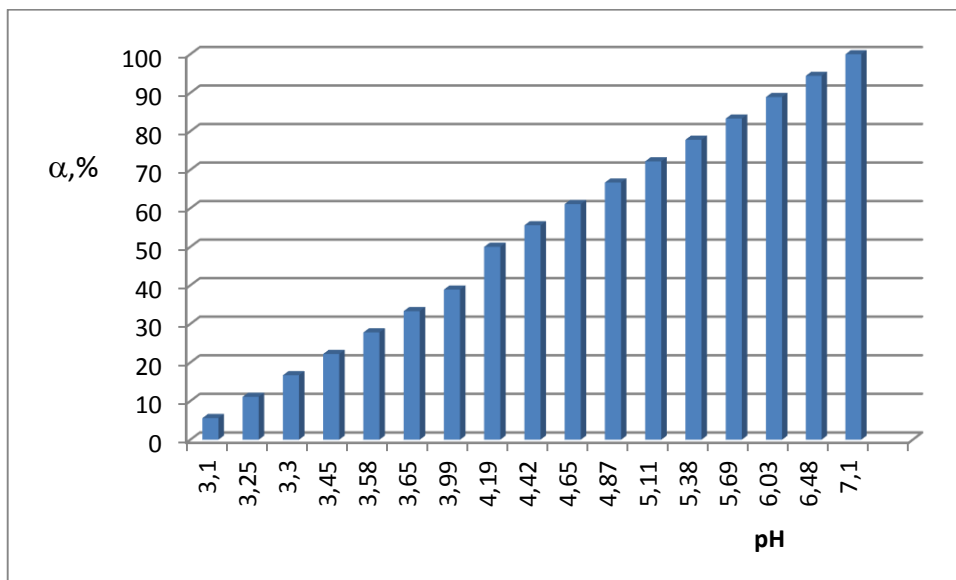
Zn(II) _{total}]: [FA_{total}]= 1:0.22

წყალხსნარებში , pH-ის სიდიდის , ფულვომჟავების და მეტალების ფორმების მიხედვით, თეორიულად შესაძლებელია შემდეგი ტიპის რეაქციები



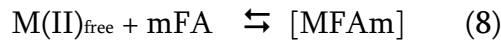
პირველი ოთხი რეაქცია სამართლიანია $pH \leq 4$ დროს, როდესაც საკვლევი მეტალები მხოლოდ იონური ფორმის M^{2+} სახით იმყოფებიან, ხოლო ფულვომჟავების დომინირებულ ფორმას , პოტენციომეტრული გატიტვის თანახმად არადისოცირებული ან ნაწილობრივ დისოცირებული ფორმები წარმოადგენენ (ნახ.2). ამ დროს, კომპლექსის მდგრადობის მუდმივას გათვლისას ,მხედველობაში უნდა იქნეს მიღებული ფულვომჟავების დისოციაციის მუდმივების მნიშვნელობებიც.

ბოლო სამი რეაქცია სამართლიანია წყალხსნარებისთვის ,რომელთა $pH \geq 5$ და ფულვომჟავების დომინირებულ ნაწილს , კარბოქსილური ჯგუფების მიხედვით ,მისი დისოცირებული ფორმა წარმოადგენს (ნახ.2). რაც შეეხება მეტალთა იონებს, [3,118] მიხედვით pH 5-ზე და 6 -ზე Cd(II),Co(II),Cu(II),Ni(II) და Zn(II) იონები წყალხსნარებში, მხოლოდ M^{2+} სახით არსებობენ. ამ ფორმის სახით იქნებიან ხსნარებში Co(II)-ი pH 7-ზე, 8-ზე და 9-ზეც, Zn(II)-ი და Cd(II) -ი, pH 7-ზე. MOH^+ დომინირებული ფორმა იქნება Cd(II)-თვის და Zn(II)-ისთვის pH 8-ზე და 9-ზე, Cu(II)-ისთვის pH 7-ზე. $M(OH)_2$ სახით იქნებიან წარმოდგენილები Ni(II)-ი pH 7-ზე, 8-ზე და 9-ზე, Cu(II)-ი pH 8-ზე და 9-ზე.



ნახ.2. ფულვომჟავების კარბოქსილური ჯგუფების დისოციაციის ხარისხის დამოკიდებულება pH-ის მნიშვნელობებზე

ფულვომჟავებთან კომპლექსწარმოქმნის რეაქციებში მონაწილეობენ, როგორც იონური M^{2+} ასევე მონო და დიჰიდროქსოკომპლექსებიც [3,32]. ამიტომ სხვადასხვა pH, ფულვატური კომპლექსების შედგენილობების და პირობითი (კონცენტრაციული) მდგრადობის მუდმივების გათვლის სქემის გამარტივებისათვის, მიზანშეწონილად ჩავთვალეთ კომპლექსწარმოქმნის რეაქციის ასეთი სახით წარმოდგენა:



$$\beta = [MFAm] / ([M(II)_{free}] \times [FA]^m) \quad (9)$$

სადაც $M(II)_{free}$ -ში იგულისხმება როგორც მეტალის იონური ფორმა (M^{2+}), ასევე ჰიდროქსოკომპლექსებიც, ხოლო $[FA]$ -ფულვომჟავების საერთო კონცენტრაციაა..

$$(9)\text{-დან } \beta \times [M(II)_{free}] = [MFAm] / [FA]^m \quad (10)$$

ფიქსირებული pH-ის დროს, ჰეტეროგენულ სისტემებში, (10) განტოლების მარცხენა ნაწილი მუდმივი სიდიდეა. ეს მუდმივი სიდიდე აღვნიშნოთ K' .

$$K' = [MFAm] / [FA]^m \quad (11)$$

(11) განტოლების გალოგარიტმებით მივიღებთ:

$$\lg K' = \lg [MFAm] - m \lg [FA] \quad (12)$$

სტექიომეტრული კოეფიციენტის რიცხვითი მნიშვნელობა (m), ანუ კომპლექსის შიგა კოორდინაციულ სფეროში ლიგანდების რიცხვი $\lg [MFAm]$ და $\lg [FA]$ კოორდინატებში აგებული წრფის დახრის კუთხის ტანგენტის ტოლია. ჰეტეროგენულ სისტემებში, ფულვატური კომპლექსის კონცენტრაცია ხსნარში, კომპლექსის წარმოქმნის შემდეგ მიღებული მეტალის ჯამური $[M(II)_{total}]$ და ხსნარში ლიგანდის შეტანამდე არსებული მეტალის საწყისი $[M(II)_{free}]$ კონცენტრაციების სხვაობის ტოლია $[MFAm] = [M(II)_{total}] - [M(II)_{free}] \quad (13)$.

ჰომოგენურ სისტემებში, სადაც $[M(II)_{free}]$ მუდმივი სიდიდე არაა, სტექიომეტრული კოეფიციენტის რიცხვითი მნიშვნელობა (m), $\lg([MFAm]/[M(II)_{free}])$ და $\lg [FA]$ კოორდინატებში აგებული წრფის დახრის კუთხის ტანგენტის ტოლია. ფულვატების გელ-პრომატოგრაფიული მეთოდით შესწავლისას $[MFAm]$ მაღალმოლეკულურ ფრაქციებში ($300 \leq Mw < 5000$) განსაზღვრული მეტალის კონცენტრაციის ტოლია, ხოლო $[M(II)_{free}] = [M(II)_{total}] - [MFAm] \quad (14)$.

გრაფიკების აგებისას სისტემატური შეცდომის აცილების მიზნით, დახრის კუთხის ტანგენტების ზუსტი მნიშვნელობებს უმცირეს კვადრატთა მეთოდით ვითვლიდით: $m = \text{tg } \alpha = (n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i) / (n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2) \quad (15)$

სადაც $x_i = \lg [FA]$. ჰეტეროგენულ სისტემებში $y_i = \lg([M(II)_{total}] - [M(II)_{free}]) = \lg [MFAm]$, ხოლო ჰომოგენურ სისტემებში $y_i = \lg([MFAm]/[M(II)_{free}])$.

ფულვატური კომპლექსების შიგა კოორდინაციულ სფეროში, ლიგანდების რიცხვითი მნიშვნელობა, მეტალების და ლიგანდის კონცენტრაციების პირობებში, pH-ის ფართო ზღვრებში, პრაქტიკულად მუდმივი სიდიდეა და არაა დამოკიდებული კომპლექსწარმოქმნის რეაქციებში მონაწილე ფულვომჟავების საშუალო მოლეკულური მასების მნიშვნელობების ცვლილებებზე (ნახ.3).

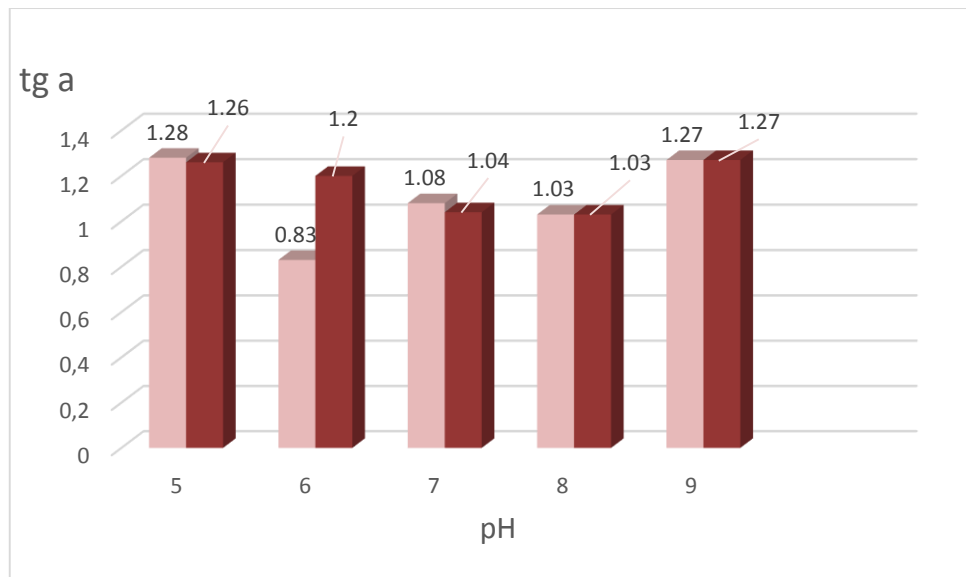
საკვლევ სისტემებში, მეტალთა ფულვატური კომპლექსების შიგა კორდინაციულ სფეროში, ლიგანდების რიცხვითი მნიშვნელობები 0.83-დან 1.30 - მდე იცვლება. რაც იმის მაჩვენებელია, რომ მოცემულ საკვლევ სისტემებში , უპირობოდ დომინირებს ფულვატური კომპლექსები შედგენილობით 1:1. აქედან გამომდინარე (9) განტოლება , ასე შეგვიძლია გამოვსახოთ :

$\beta = [MFA_m] / [M(II)_{free}] \times [FA]^m$ (16). თუ (16) განტოლებაში $[FA_{total}]$ შევცვლით თავისუფალი ლიგანდით, მივიღებთ მდგრადობის მუდმივას გამოსათვლელ ფორმულას $\beta = [MFA] / [M(II)_{free}] \times [FA_{free}]$ (17) ,სადაც $[FA_{free}] = [FA_{total}] - [MFA]$.

ხსნადობის მეთოდში , თავისუფალი მეტალის კონცენტრაცია $[M(II)_{free}]$, ხსნარში ლიგანდის შეტანამდე არსებული მეტალის საწყისი კონცენტრაციის ტოლია, ხოლო გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდის გამოყენებისას $[M(II)_{free}] = [M(II)_{total}] - [MFA]$. სპილენძის, ნიკელის და თუთიის ფულვატების მდგრადობის მუდმივების პირველ საორიენტაციო მნიშვნელობებს ვითვლიდით მე(17) ფორმულით . ფულვატების პირობითი მდგრადობის მუდმივების უფრო ზუსტი მნიშვნელობების მისაღებად , გამოვიყენეთ ლედენის მეთოდი.

ზოგადად, იმისათვის რომ გავითვალოთ კომპლექსის მუდმივა, აუცილებელია თავისუფალი მეტალის , კომპლექსის და თავისუფალი ლიგანდის კონცენტრაციების ცოდნა. აი ამ ბოლო მახასიათებლის გათვლით იწყება პრობლემები.

ხსნადობის მეთოდის გამოყენებისას, სრული ასოციატის შემთხვევაში , ექსპერიმენტის არცერთ წერტილში არ ხერხდება თავისუფალი ლიგანდის გათვლა (ცხრ.6-12). ავტორთა უმრავლესობა ამ პრობლემას გაურბის და პირდაპირ ლიგანდის საერთო კონცენტრაციას თვლის თავისუფალი ლიგანდის კონცენტრაციად, რაც თავისთავად არაკორექტული შედეგების მიღებით მთავრდება.



ნახ.3. Cd(II)-FA სისტემაში , $tg \alpha$ მნიშვნელობების დამოკიდებულება pH-ის და ფულვომჟავების ასოციატების საშუალო მოლეკულური მასების სიდიდეებზე: $M_w = 2210$ (pH5.0), 3560 (pH6.0), 4910 (pH7.0), 6260

(pH8.0), 7610 (pH9.0). მუქი დიაგრამები შეესაბამება „სრულ“ ასოციატებს ,
 ბაცი-„ოლიგომერებს „ :Mw=1350

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

ჰეტეროგენულ სისტემებში, წონასწორულ ხსნარებში, თანაფარდობა $[M_{total}]:[FA_{total}]$ კონკრეტული მეტალისთვის , კონკრეტულ pH-ზე ,ფულვომჟავების კონცენტრაციის ფართო დიაპაზონში, ასოციატებზე გაანგარიშებით საკმაოდ სტაბილურია: $[Cu_{total}]:[FA_{total}]=1:0.56$ (pH7), $1:0.35$ (pH8), $1:0.25$ (pH9). $[Ni_{total}]:[FA_{total}]=1:0.29$ (pH8), $1:0.25$ (pH9). $[Zn_{total}]:[FA_{total}]=1:0.21$ (pH8), $1:0.22$ (pH9).

ეს ნიშნავს ,რომ კომპლექსწარმოქმნის დროს , ფულვომჟავების ასოციატი, რომელიც მოცემულ pH-ზე დომინირებს ხსნარში, მეტალების იონებთან ურთიერთქმედების შედეგად „იმლება“ რამდენიმე ნაწილად და ასეთ მდგომარეობაში , როგორც ერთიანი ლიგანდი, ინერგება მეტალის იონის შიგა კორდინაციულ სფეროში . ასეთი „აქტიური ასოციატების“ საშუალო მოლეკულური მასები , რომლებსაც საფუძვლად უდევს , წონასწორულ ხსნარში $[M_{total}]:[FA_{total}]$ თანაფარდობა,სხვადასხვა მეტალის შემთხვევაში, ერთმანეთისაგან განსხვავებულია და შესაბამისად ტოლია : Cu(II)-FA სისტემისთვის 2749.6(pH7), 2191 (pH8) ,1903(pH9), Ni-FA სისტემისთვის 1815(pH8), 1903(pH9), Zn(II)-FA სისტემისთვის1314.6(pH8),1675,5(pH9). როგორც მონაცემებიდან ჩანს ,რაიმე კანონზომიერება „აქტიური აცოციატის“ მასების ცვლილებაში მეტალების მიხედვით არ შეიმჩნევა.

ფულვატური კომპლექსების პირობითი მდგრადობის მუდმივებს ვითვლიდით ლედენის მეთოდით.

ლედენის მეთოდს საფუძვლად უდევს ლედენის F(L) ფუნქციის გამოყენება , რომელიც თავის მხრივ კომპლექსწარმოქმნის ფუნქციის გამოყენებაზეა დაფუძნებული: $F_i=(\Phi-1)/[FA]=\beta_{1,1}+\beta_{1,2}[L]$ (18). სადაც Φ -კომპლექსწარმოქმნის ფუნქციაა

$\Phi=[M_{total}]/[Me_{free}]$ (19) , $[M_{total}]$ - ხსნარში მეტალის საერთო რაოდენობა, $[M_{free}]$ - კომპლექსში შეუსვლელი მეტალის რაოდენობა. მე (18) განტოლების მე- (19)-ში ჩასმით მივიღებთ ლედენის ფუნქციის გამოსახულებას , რომელსაც ჩვენ შემთხვევაში ასეთი სახე ექნება :

$$F(L)=F(FA)=[MFA]/([M(II)_{free}]x[FA_{free}])=$$

$$([M(II)_{total}] - [M(II)_{free}])/([M(II)_{free}]x[FA_{free}])= \beta_{1,1}+\beta_{1,2}[FA_{free}] \quad (20)$$

სადაც $[FA_{free}]$ თავისუფალი ლიგანდია $[FA_{free}]=[FA_{total}] - [MFA]$. ლედენის ფუნქციის გამოყენებით , გრაფიკული მეთოდით შესაძლებელია კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას პოვნა. როდესაც თავისუფალი ლიგანდის კონცენტრაცია ნოლისკენ მიისწრაფვის, მონაკვეთი რომელსაც $F(FA)$ და $[FA_{free}]$ კორდინატებში აგებული წრფე ორდინატაზე მოჭრის, მდგრადობის მუდმივას ტოლია. სისტემატური შეცდომების

მინიმალიზაციისათვის მდგრადობის მუდმივას მნიშვნელობას ვითვლიდით უმცირეს კვადრატთა მეთოდით :

$$\beta = b = (\sum y_i - a \sum x_i) / n \quad (21) \text{ სადაც } a = (n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i) / (n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2), \quad x_i = [FA_{free}] \text{ და } y_i = F(FA).$$

ყურადღებით თუ დავაკვირდებით ლედენის ფუნქციას, მნელი არაა იმის დანახვა, რომ ის (17) ფორმულის იდენტურია. აქედან გამომდინარე ცხადია რომ ცალკეულ წერტილებში ლედენის ფუნქციის მონაცემების მიხედვით შესაძლებელია პირობითი მდგრადობის მუდმივას საშუალო მნიშვნელობის და მისი ნდობის ინტერვალის დადგენა: $\Delta = \bar{\beta} \pm St / \sqrt{n}$ (21) ,სადაც S სტანდარტული გადახრაა -t სტიუდენტის კოეფიციენტი, n-განსაზღვრათა რიცხვი ,P=0,95(95%).

ხაზგასმით უნდა აღინიშნოს, რომ „აქტიური ასოციატების“ საშუალო მოლეკულური მასების გამოყენება მოცემულ სისტემებში რეალურიცაა და იძულებითიც, რადგან ხსნადობის მეთოდის გამოყენებისას, ფულვატური კომპლექსის [MFA] მოლური კონცენტრაცია, ნებისმიერ წერტილში აღემატება თავად სრული ასოციატის მოლურ კონცენტრაციას, რომლის საშუალო მოლური მასა pH მატებისას კიდევ უფრო იზრდება: $M_w = 1350 \text{ pH} - 4540$. ამის გამო თავისუფალი ლიგანდის გათვლა შეუძლებელია. ცხადია რომ ფულვომჟავების ერთი და იგივე ტიტრის (მკგ/მლ) შემთხვევაში, რაც უფრო მაღალი იქნება ასოციატის საშუალო მოლური მასა, მით უფრო მცირე იქნება ფულვომჟავების ხსნარის მოლური კონცენტრაცია .

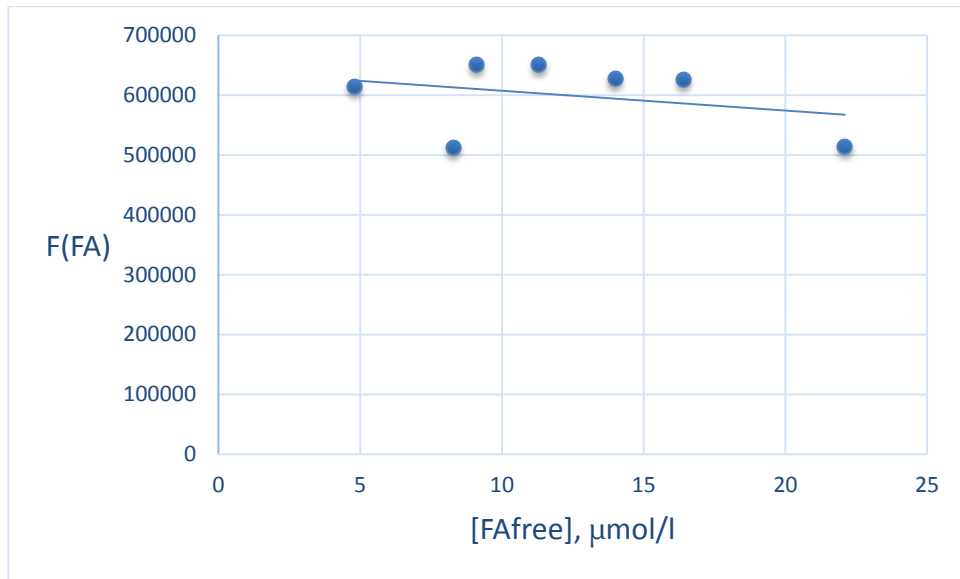
ჰეტეროგენულ სისტემებში, „აქტიური ასოციატების“ საშუალო მოლეკულური მასების გამოყენებით. ფულვატური კომპლექსების პირობითი მდგრადობის მუდმივების გასათვლელად საჭირო მონაცემები და შედეგები , მოცემულია ცხრ.13-18 და ნახ. 4-10.

ცხრილი 13

ხსნადობის მეთოდი. სპილენძის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები. pH=7.0, „აქტიური ასოციატი“, $M_w(FA) = 2749.6$, $[Cu_{free}] = 9.28 \times 10^{-6}$ მოლ/ლ

| მოლ/ლ, | | | | F (FA) |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|-----------------------|
| [FA] total | [Cu _{total}] | [CuFA] | [FA _{free}] | |
| 3.19x10 ⁻⁵ | 3.64x10 ⁻⁵ | 2.71x10 ⁻⁵ | 0.48 x10 ⁻⁵ | 6.15x10 ⁵ |
| 4.78 x10 ⁻⁵ | 4.88 x10 ⁻⁵ | 3.95 x10 ⁻⁵ | 0.83 x10 ⁻⁵ | 5.13 x10 ⁵ |
| 6.38 x10 ⁻⁵ | 6.40 x10 ⁻⁵ | 5.47 x10 ⁻⁵ | 0.91 x10 ⁻⁵ | 6.51 x10 ⁵ |
| 7.97 x10 ⁻⁵ | 7.77 x10 ⁻⁵ | 6.84 x10 ⁻⁵ | 1.13 x10 ⁻⁵ | 6.51 x10 ⁵ |
| 9.57 x10 ⁻⁵ | 9.10 x10 ⁻⁵ | 8.17 x10 ⁻⁵ | 1.40 x10 ⁻⁵ | 6.28 x10 ⁵ |
| 11.16 x10 ⁻⁵ | 10.45 x10 ⁻⁵ | 9.52 x10 ⁻⁵ | 1.64 x10 ⁻⁵ | 6.26 x10 ⁵ |
| 12.76 x10 ⁻⁵ | 11.48 x10 ⁻⁵ | 10.55 x10 ⁻⁵ | 2.21 x10 ⁻⁵ | 5.15 x10 ⁵ |

$$\beta = 6.40 \times 10^5, \lg \beta = 5.81, \bar{\beta} = (6.0 \pm 0.55) \times 10^5, S = 0.60 \times 10^5$$



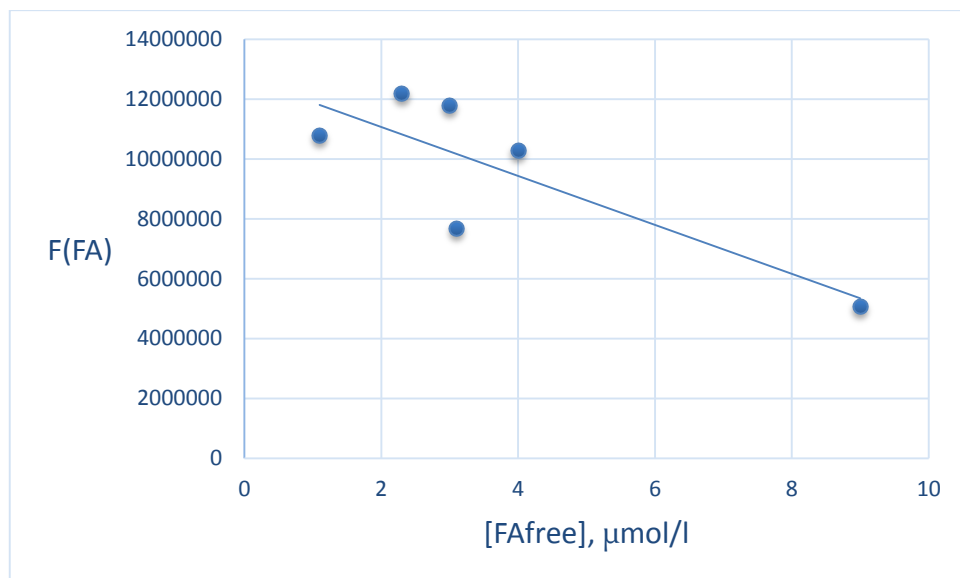
ნახ. 4. ხსნადობის მეთოდი. სპილენძის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით. pH=7.0 , “აქტიური ასოციატი“ $M_w(FA)= 2749.6$, $\sum X_i=8.60 \times 10^{-5}$, $\sum X_i^2=73.96 \times 10^{-10}$, $\sum Y_i = 41.9945 \times 10^5$, $\sum X_i^2 = 12.558 \times 10^{-10}$, $\sum X_i Y_i= 50.929$, $\beta = 6.40 \times 10^5$

ცხრილი 14

ხსნადობის მეთოდი. სპილენძის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები. pH=8.0, “აქტიური ასოციატი“ $M_w(FA)=2191$, $[Cu_{free}]=3.30 \times 10^{-6}$ მოლ/ლ

| მოლ/ლ, | | | | F (FA) |
|-----------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|--------------------|
| [FA] total | [Cu _{total}] | [CuFA] | [FA _{free}] | |
| 4.0×10^{-5} | 4.22×10^{-5} | 3.89×10^{-5} | 0.11×10^{-5} | 1.08×10^7 |
| 6.0×10^{-5} | 6.00×10^{-5} | 5.67×10^{-5} | 0.33×10^{-5} | 5.2×10^6 |
| 8.0×10^{-5} | 8.02×10^{-5} | 7.69×10^{-5} | 0.31×10^{-5} | 7.69×10^6 |
| 10.0×10^{-5} | 10.10×10^{-5} | 9.77×10^{-5} | 0.23×10^{-5} | 1.22×10^7 |
| 12.0×10^{-5} | 12.03×10^{-5} | 11.70×10^{-5} | 0.30×10^{-5} | 1.18×10^7 |
| 14.0×10^{-5} | 13.93×10^{-5} | 13.60×10^{-5} | 0.4×10^{-5} | 1.03×10^7 |
| 16.0×10^{-5} | 15.43×10^{-5} | 15.10×10^{-5} | 0.90×10^{-5} | 5.08×10^6 |

$$\beta = 1.18 \times 10^7, \lg \beta = 7.07, \bar{\beta} = (9.01 \pm 2.79) \times 10^6, S = 3.01 \times 10^6$$



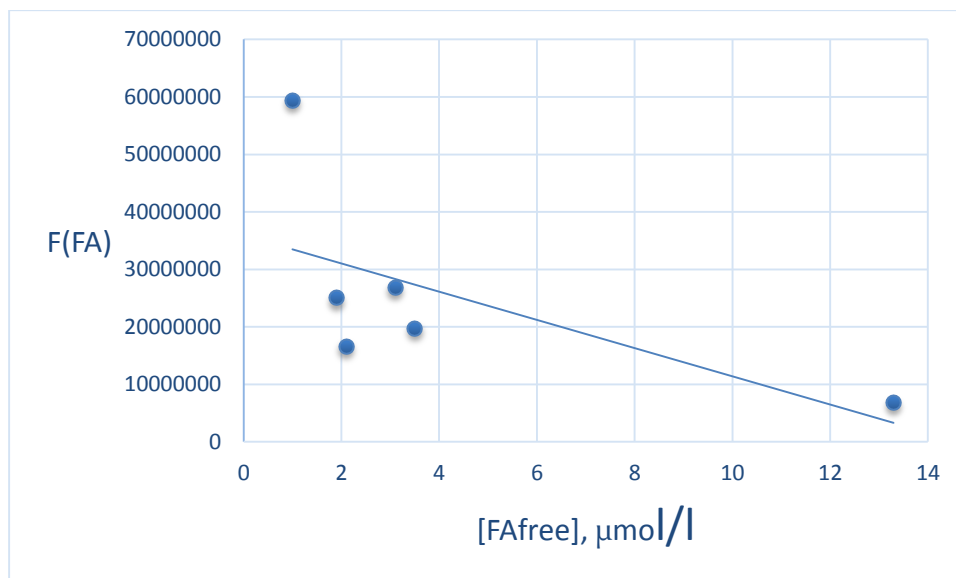
ნახ. 5. ხსნადობის მეთოდი. სპილენძის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით. pH=8.0, “აქტიური ასოციატი“ Mw(FA)=2191, $X_i = [FA_{free}]$, $Y_i = F(FA)$, $\sum X_i = 2.58 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2 = 6,6564 \times 10^{-10}$, $\sum Y_i = 6.31 \times 10^7$, $\sum X_i^2 = 1.33 \times 10^{-10}$, $\sum X_i Y_i = 203.61$, $\beta = 1.18 \times 10^7$

ცხრილი 15

ხსნადობის მეთოდი. სპილენძის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები, pH=9.0, “აქტიური ასოციატი“ Mw(FA)=1903, $[Cu_{free}] = 1.92 \times 10^{-6}$ მოლ/ლ

| მოლ/ლ | | | | F (FA) |
|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|--------------------|
| [FA] total | [Cu _{total}] | [CuFA] | [FA _{free}] | |
| 6.91×10^{-5} | 6.89×10^{-5} | 6.70×10^{-5} | 0.21×10^{-5} | 1.67×10^7 |
| 9.22×10^{-5} | 9.22×10^{-5} | 9.03×10^{-5} | 0.19×10^{-5} | 2.50×10^7 |
| 11.52×10^{-5} | 11.61×10^{-5} | 11.42×10^{-5} | 0.10×10^{-5} | 5.94×10^7 |
| 13.83×10^{-5} | 13.67×10^{-5} | 13.48×10^{-5} | 0.35×10^{-5} | 1.98×10^7 |
| 16.13×10^{-5} | 16.01×10^{-5} | 15.82×10^{-5} | 0.31×10^{-5} | 2.68×10^7 |
| 18.48×10^{-5} | 17.34×10^{-5} | 17.15×10^{-5} | 1.33×10^{-5} | 0.68×10^7 |

$$\beta = 2.25 \times 10^7, \lg \beta = 7.35, \bar{\beta} = (2.57 \pm 1.88) \times 10^7, S = 1.79 \times 10^7$$



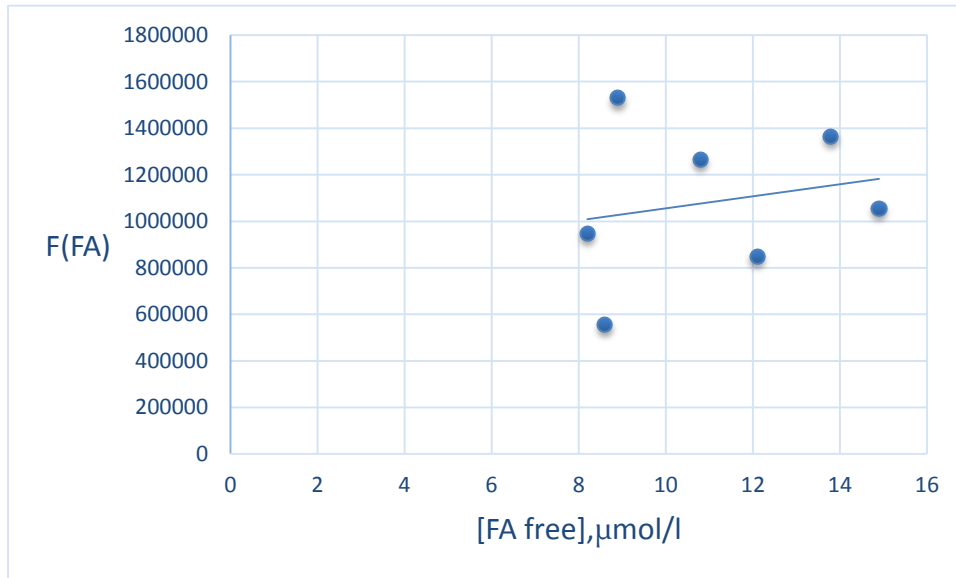
ნახ.6. ხსნადობის მეთოდი. სპილენძის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით. pH=9.0, “აქტიური ასოციატი“ Mw(FA)=1903, $X_i = [FA_{free}]$, $Y_i = F(FA)$, $\sum X_i = 2.49 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2 = 6.2001 \times 10^{-10}$, $\sum Y_i = 15.45 \times 10^7$, $\sum X_i^2 = 2.0777 \times 10^{-10}$, $\sum X_i Y_i = 384.79$, $\beta = 2.25 \times 10^7$

ცხრილი 16

ხსნადობის მეთოდი. ნიკელის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები, pH=8.0, “აქტიური ასოციატი“, Mw(FA)=1815,4, $[Ni(II)_{free}] = 7.9 \times 10^{-6}$ მოლ/ლ

| მოლ/ლ | | | | F(FA) |
|------------------------|----------------------------|------------------------|-----------------------|---------------------|
| [FA] total | [Ni(II) _{total}] | [NiFA] | [FA _{free}] | |
| 4.65×10^{-5} | 4.58×10^{-5} | 3.79×10^{-5} | 0.86×10^{-5} | 5.57×10^5 |
| 6.98×10^{-5} | 6.95×10^{-5} | 6.16×10^{-5} | 0.82×10^{-5} | 9.48×10^5 |
| 9.30×10^{-5} | 8.88×10^{-5} | 8.09×10^{-5} | 1.21×10^{-5} | 8.51×10^5 |
| 11.62×10^{-5} | 11.56×10^{-5} | 10.77×10^{-5} | 1.08×10^{-5} | 12.67×10^5 |
| 13.95×10^{-5} | 13.25×10^{-5} | 12.46×10^{-5} | 1.49×10^{-5} | 10.56×10^5 |
| 16.27×10^{-5} | 15.68×10^{-5} | 14.89×10^{-5} | 1.38×10^{-5} | 13.66×10^5 |
| 18.60×10^{-5} | 18.50×10^{-5} | 17.71×10^{-5} | 0.89×10^{-5} | 15.30×10^5 |

$$\beta = 7.95 \times 10^5, \lg \beta = 5.90, \bar{\beta} = (1.08 \pm 0.31) \times 10^6, S = 0.33 \times 10^6$$



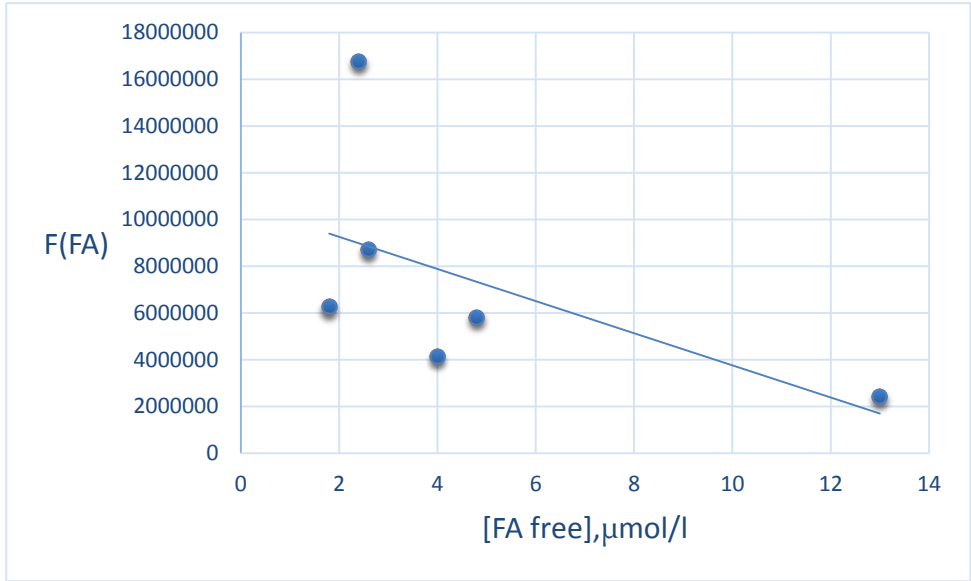
ნახ. 7. ხსნადობის მეთოდი. ნიკელის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით. pH=8.0, „აქტიური ასოციატი“ Mw (FA)=1815.4, $\sum X_i = 7.73 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2 = 59.7529 \times 10^{-10}$, $\sum Y_i = 75.75 \times 10^5$, $\sum X_i^2 = 8.9591 \times 10^{-10}$, $\sum X_i Y_i = 84.7467$, $\sum X_i Y_i = 111.6704$, $\beta = 7.95 \times 10^5$

ცხრილი 17

ხსნადობის მეთოდი, ნიკელის ფულვატური კომპლექსის პირობით მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები, pH=9.0, „აქტიური ასოციატი“ Mw(FA)=1903, $[Ni(II)_{free}] = 3.8 \times 10^{-6}$ მოლ/ლ

| Mol/l | | | | F (FA) |
|------------------------|----------------------------|------------------------|-----------------------|---------------------|
| [FA] total | [Ni(II) _{total}] | [NiFA] | [FA _{free}] | |
| 4.44×10^{-5} | 4.64×10^{-5} | 4.26×10^{-5} | 0.18×10^{-5} | 6.26×10^6 |
| 6.66×10^{-5} | 6.64×10^{-5} | 6.26×10^{-5} | 0.40×10^{-5} | 4.12×10^6 |
| 8.88×10^{-5} | 9.00×10^{-5} | 8.62×10^{-5} | 0.26×10^{-5} | 8.72×10^6 |
| 11.10×10^{-5} | 11.08×10^{-5} | 10.62×10^{-5} | 0.48×10^{-5} | 5.83×10^6 |
| 13.32×10^{-5} | 12.40×10^{-5} | 12.02×10^{-5} | 1.30×10^{-5} | 2.43×10^6 |
| 15.54×10^{-5} | 15.68×10^{-5} | 15.30×10^{-5} | 0.24×10^{-5} | 16.77×10^6 |
| 17.76×10^{-5} | 17.60×10^{-5} | 17.22×10^{-5} | 0.54×10^{-5} | 8.40×10^6 |

$\beta = 1.07 \times 10^7$, $\lg \beta = 7.03$, $\bar{\beta} = (7.5 \pm 4.28) \times 10^6$, $S = 4.64 \times 10^6$



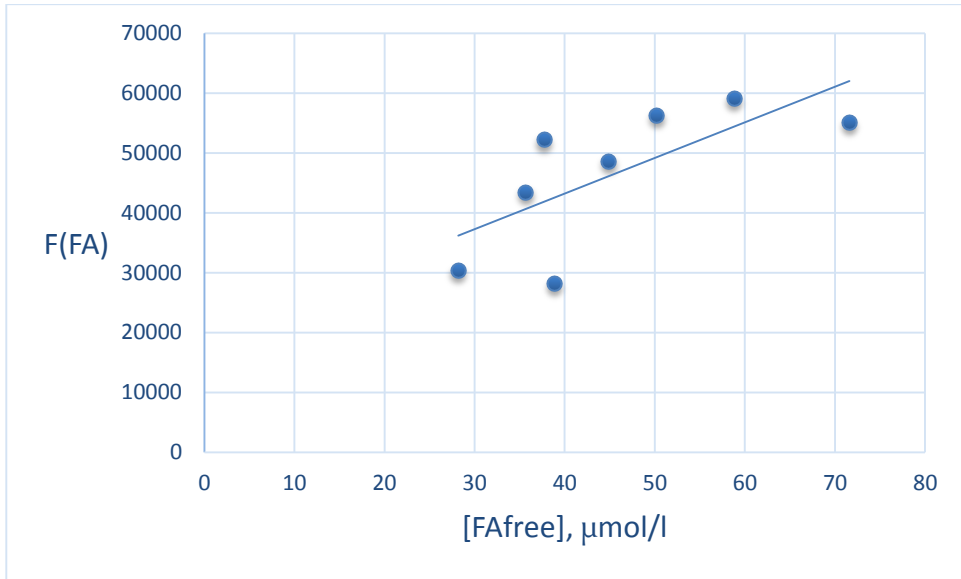
ნახ. 8. ხსნადობის მეთოდი. ნიკელის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით pH=9.0, “აქტიური ასოციატი“ $M_w(FA)=1903$, $\sum X_i = 3.4 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2 = 11.56 \times 10^{-10}$, $\sum Y_i = 52.53 \times 10^6$, $\sum X_i^2 = 2.5296 \times 10^{-10}$, $\sum X_i Y_i = 195.604$, $\beta = 1.07 \times 10^7$

ცხრილი 18

ხსნადობის მეთოდი, თუთიის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები, pH=8.0, “აქტიური ასოციატი“ $M_w(FA) = 1314,6$, $[Zn_{free}] = 4.31 \times 10^{-5}$ მოლ/ლ

| მოლ/ლ | | | | F (FA) |
|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|--------------------|
| [FA] total | [Zn _{total}] | [ZnFA] | [FA _{free}] | |
| 6.62×10^{-5} | 8.11×10^{-5} | 3.80×10^{-5} | 2.82×10^{-5} | 3.04×10^4 |
| 8.61×10^{-5} | 9.03×10^{-5} | 4.72×10^{-5} | 3.89×10^{-5} | 2.82×10^4 |
| 10.26×10^{-5} | 11.00×10^{-5} | 6.69×10^{-5} | 3.57×10^{-5} | 4.35×10^4 |
| 12.25×10^{-5} | 12.79×10^{-5} | 8.48×10^{-5} | 3.77×10^{-5} | 5.22×10^4 |
| $13,90 \times 10^{-5}$ | 13.72×10^{-5} | 9.41×10^{-5} | $4,49 \times 10^{-5}$ | 4.86×10^4 |
| 17.21×10^{-5} | 16.50×10^{-5} | 12.19×10^{-5} | 5.02×10^{-5} | 5.63×10^4 |
| 20.85×10^{-5} | 19.28×10^{-5} | 14.97×10^{-5} | 5.88×10^{-5} | 5.91×10^4 |
| 24.16×10^{-5} | 21.31×10^{-5} | 17.00×10^{-5} | 7.16×10^{-5} | 5.51×10^4 |

$$\beta = 1.94 \times 10^4, \lg \beta = 4.29, \bar{\beta} = (4.67 \pm 0.99) \times 10^4, S = 1.18 \times 10^4$$



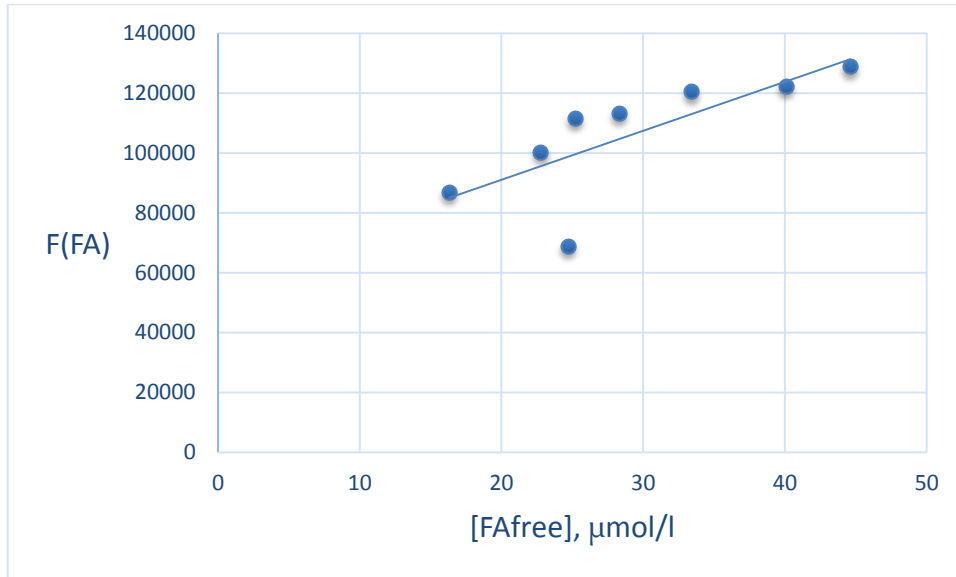
ნახ. 9. ხსნადობის მეთოდი. თუთიის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით . pH=8.0 ,
 “აქტიური ასოციატი“ $M_w(FA) = 1314.6$, $\sum X_i = 36.6 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2 = 1339.56 \times 10^{-10}$,
 $\sum Y_i = 37.34 \times 10^4$, $\sum X_i^2 = 181.2428 \times 10^{-10}$, $\sum X_i Y_i = 17.9038$. $\beta = 1.94 \times 10^4$

ცხრილი 19

ხსნადობის მეთოდი, თუთიის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები, pH=9.0, “აქტიური ასოციატი“, $M_w(FA) = 1675.5$
 $[Zn_{free}] = 2.52 \times 10^{-5}$ მოლ/ლ.

| მოლ/ლ | | | | F (FA) |
|------------------------|-------------------------|------------------------|-----------------------|---------------------|
| [FA] total | [Zn _{total}] | [ZnFA] | [FA _{free}] | |
| 5.19×10^{-5} | 6.08×10^{-5} | 3.56×10^{-5} | 1.63×10^{-5} | 8.68×10^4 |
| 6.75×10^{-5} | 6.80×10^{-5} | 4.28×10^{-5} | 2.47×10^{-5} | 6.88×10^4 |
| 8.04×10^{-5} | 8.28×10^{-5} | 5.76×10^{-5} | 2.28×10^{-5} | 10.03×10^4 |
| 9.60×10^{-5} | 9.60×10^{-5} | 7.08×10^{-5} | 2.52×10^{-5} | 11.15×10^4 |
| 10.90×10^{-5} | 10.59×10^{-5} | 8.07×10^{-5} | 2.83×10^{-5} | $11,32 \times 10^4$ |
| 13.49×10^{-5} | 12.67×10^{-5} | 10.15×10^{-5} | 3.34×10^{-5} | 12.05×10^4 |
| 16.35×10^{-5} | 14.86×10^{-5} | 12.34×10^{-5} | 4.01×10^{-5} | 12.22×10^4 |
| 18.94×10^{-5} | $17.00, \times 10^{-5}$ | 14.48×10^{-5} | 4.46×10^{-5} | 12.88×10^4 |

$$\beta = 5.56 \times 10^4, \lg \beta = 4.74, \bar{\beta} = (10.65 \pm 1.69) \times 10^4, S = 2.02 \times 10^4$$



ნახ. 10. ხსნადობის მეთოდი. თუთიის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით pH=9.0, „აქტიური ასოციატი“, $M_w(FA) = 1675.5$, $X_i = [FA_{free}]$, $Y_i = F(FA)$,
 $\sum X_i = 23.54 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2 = 554.1316 \times 10^{-10}$, $\sum Y_i = 85.21 \times 10^4$,
 $\sum X_i^2 = 75.4428 \times 10^{-10}$, $\sum X_i Y_i = 26.172$, $\beta = 5.56 \times 10^4$

ხსნადობის მეთოდით მიღებული მონაცემების დამუშავების შედეგად, დადგინდა ფულვომჟავების „აქტიური ასოციატების“ საშუალო მოლეკულური მასები და მათი შესაბამისი ფულვატური კომპლექსების პირობითი მდგრადობის მუდმივების მნიშვნელობები:

pH9-ზე: [NiFA] → $M_w = 1903$, $\text{tg}\alpha = 1.00$, $\beta = 1.07 \times 10^7$, $\lg \beta = 7.03$, $\bar{\beta} = (7.5 \pm 4.28) \times 10^6$.
[ZnFA] → $M_w = 1675$, $\text{tg}\alpha = 1.11$, $\beta = 5.56 \times 10^4$, $\lg \beta = 4.74$, $\bar{\beta} = (10.65 \pm 1.69) \times 10^4$.
[CuFA] → $M_w = 1903$, $\text{tg}\alpha = 0.94$, $\beta = 2.25 \times 10^7$, $\lg \beta = 7.35$, $\bar{\beta} = (2.57 \pm 1.88) \times 10^7$.
pH8-ზე: [NiFA] → $M_w = 1815$, $\text{tg}\alpha = 1.23$, $\beta = 7.95 \times 10^5$, $\lg \beta = 5.90$, $\bar{\beta} = (1.08 \pm 0.31) \times 10^6$.
[ZnFA] → $M_w = 1314$, $\text{tg}\alpha = 1.20$, $\beta = 1.94 \times 10^4$, $\lg \beta = 4.29$, $\bar{\beta} = (4.67 \pm 0.99) \times 10^4$.
[CuFA] → $M_w = 2191$, $\text{tg}\alpha = 1.01$, $\beta = 1.18 \times 10^7$, $\lg \beta = 7.07$, $\bar{\beta} = (9.01 \pm 2.79) \times 10^6$.
pH7-ზე: [CuFA] → $M_w = 2749$, $\text{tg}\alpha = 0.99$, $\beta = 6.40 \times 10^5$, $\lg \beta = 5.81$, $\bar{\beta} = (6.0 \pm 0.55) \times 10^5$.

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. ასევე სხვადასხვა იქნება მისი მნიშვნელობა, წონასწორულ ხსნარში ერთი და იგივე თანაფარდობის და განსხვავებული pH-ის დროს, რადგან სრული ასოციატის საშუალო მოლეკულური მასა დამოკიდებულია pH-ის სიდიდეზე: $M_w = 1350 \text{pH} - 4540$ ($\text{pH} \geq 5$). სხვადასხვა pH-ზე, სხვადასხვა მოლეკულური მასის „აქტიური ასოციატის“

გამოყენება ავტომატურად იწვევს მდგრადობის მუდმივას მნიშვნელობის ცვლილებას. შესაბამისად ძნელია იმის დადგენა თუ რა კავშირია წონასწორული ხსნარის pH-ის სიდიდესა და ფულვატების მდგრადობის მუდმივებს შორის. გარდა ამისა, მისი გამოყენება პრაქტიკულად დაუძლეველ სირთულეს ჰქმნის ბუნებრივ წყლებში ტოკსიკური მეტალების ფორმების გათვლისას, რადგან შეუძლებელი ხდება ბალანსის განტოლების კორექტული შედგენა ლიგანდის მოლური მასების და ფულვატების მდგრადობის მუდმივების უწყვეტი ცვლილებების გამო.

ამრიგად, საჭირო გახდა ფულვომჟავებისათვის ისეთი მოლეკულური მასის შერჩევა, რომელის სიდიდეც არ იქნებოდა დამოკიდებული pH-ის ცვლილებაზე.

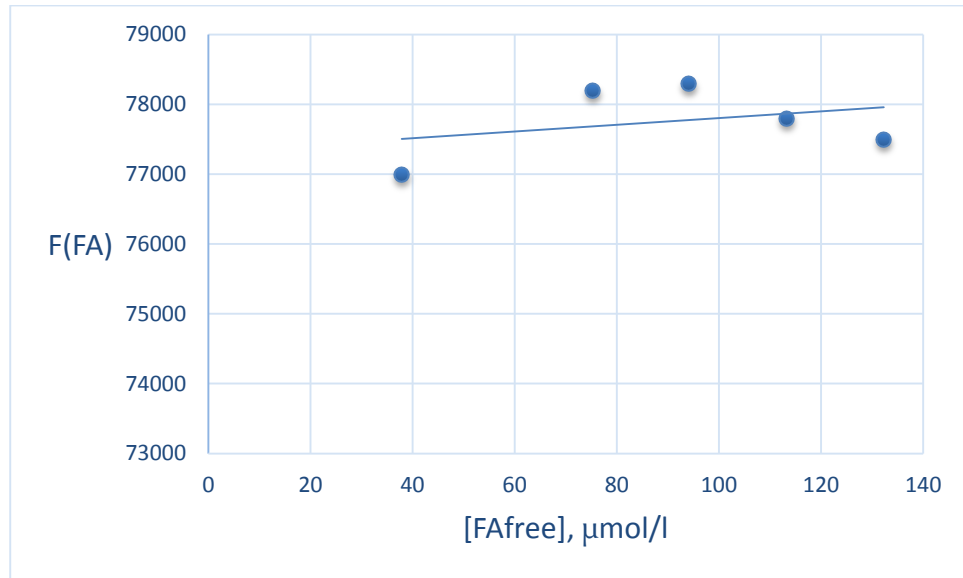
ამ თვალსაზრისით, თეორიულადაც და პრაქტიკულადაც გამართლებულია ფულვომჟავების „ოლიგომერის“ საშუალო მოლეკულური მასის გამოყენება: $M_w = 1350$. ამ სიდიდით იზრდება ფულვომჟავების სრული ასოციატების საშუალო მოლეკულური მასები, pH-ის ყოველი ერთი ერთეულით მომატების შემდეგ. «ოლიგომერის» მიხედვით, ფულვატური კომპლექსების პირობითი მდგრადობის მუდმივების გასათვლელად საჭირო პარამეტრები და მიღებული შედეგები მოცემულია ცხრ. 20-26 და ნახ. 11-16.

ცხრილი 20

ხსნადობის მეთოდი. სპილენძის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები pH=7.0, „ოლიგომერი“, $[Cu_{free}] = 9.28 \times 10^{-6}$ მოლ/ლ

| მოლ/ლ | | | | F (FA) |
|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|--------------------|
| [FA] total | [Cu _{total}] | [CuFA] | [FA _{free}] | |
| 6.50×10^{-5} | 3.64×10^{-5} | 2.71×10^{-5} | 3.79×10^{-5} | 7.70×10^4 |
| 9.75×10^{-5} | 4.88×10^{-5} | 3.95×10^{-5} | 5.80×10^{-5} | 7.34×10^4 |
| 13.00×10^{-5} | 6.40×10^{-5} | 5.47×10^{-5} | 7.53×10^{-5} | 7.82×10^4 |
| 16.25×10^{-5} | 7.77×10^{-5} | 6.84×10^{-5} | 9.41×10^{-5} | 7.83×10^4 |
| 19.50×10^{-5} | 9.10×10^{-5} | 8.17×10^{-5} | 11.33×10^{-5} | 7.78×10^4 |
| 22.75×10^{-5} | 10.45×10^{-5} | 9.52×10^{-5} | 13.23×10^{-5} | 7.75×10^4 |
| 26.00×10^{-5} | 11.48×10^{-5} | 10.55×10^{-5} | 15.45×10^{-5} | 7.35×10^4 |

$$\beta = 7.70 \times 10^4, \lg \beta = 4.89, \bar{\beta} = (7.65 \pm 0.20) \times 10^4, S = 0.215 \times 10^4$$



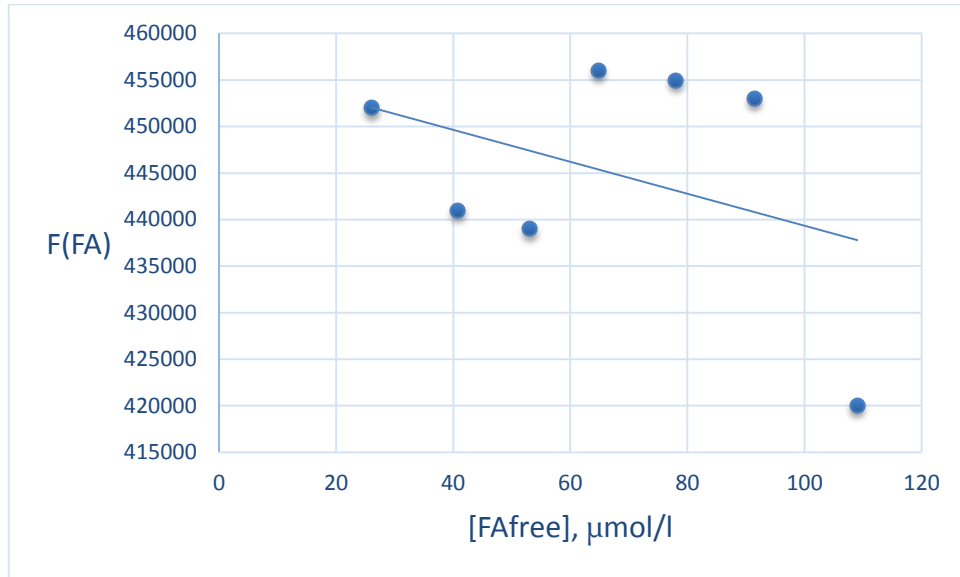
ნახ. 11. ხსნადობის მეთოდი. სპილენძის ფულვატის პირობითი იმდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით . pH=7.0 ,“ოლიგომერი“ ,
 $\sum X_i = 6654 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2 = 4427.5716 \times 10^{-10}$, $Y_i = 53.57 \times 10^4$, $\sum X_i^2 = 735.3574 \times 10^{-10}$,
 $\sum X_i Y_i = 50.854$, $\beta = 770 \times 10^4$

ცხრილი 21

ხსნადობის მეთოდი. სპილენძის ფულვატური კომპლექსის პირობითი იმდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები, pH=8.0, „ოლიგომერი“, $[Cu_{free}] = 3.30 \times 10^{-6}$ მოლ/ლ

| მოლ/ლ | | | | F (FA) |
|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|--------------------|
| [FA] total | [Cu _{total}] | [CuFA] | [FA _{free}] | |
| 6.50×10^{-5} | 4.22×10^{-5} | 3.89×10^{-5} | 2.61×10^{-5} | 4.52×10^5 |
| 9.75×10^{-5} | 6.00×10^{-5} | 5.67×10^{-5} | 4.08×10^{-5} | 4.21×10^5 |
| 13.00×10^{-5} | 8.02×10^{-5} | 7.69×10^{-5} | 5.31×10^{-5} | 4.39×10^5 |
| 16.25×10^{-5} | 10.10×10^{-5} | 9.77×10^{-5} | 6.48×10^{-5} | 4.56×10^5 |
| 19.50×10^{-5} | 12.03×10^{-5} | 11.70×10^{-5} | 7.80×10^{-5} | 4.55×10^5 |
| 22.75×10^{-5} | 13.93×10^{-5} | 13.60×10^{-5} | 9.15×10^{-5} | 4.53×10^5 |
| 26.00×10^{-5} | 15.43×10^{-5} | 15.10×10^{-5} | 10.90×10^{-5} | 4.20×10^5 |

$\beta = 4.47 \times 10^5$, $\lg \beta = 5.65$, $\bar{\beta} = (4.42 \pm 0.15) \times 10^5$, $S = 0.16 \times 10^5$



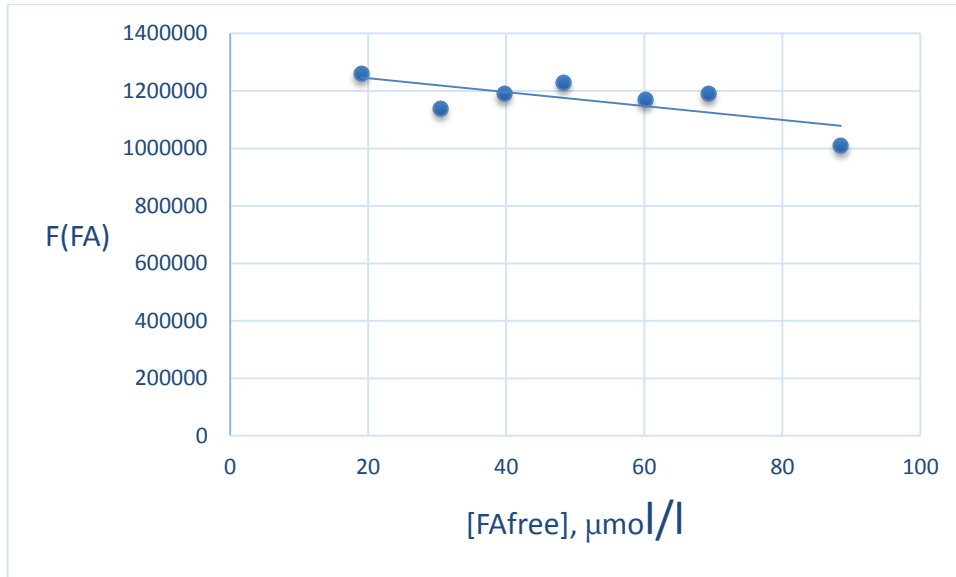
ნახ. 12. ხსნადობის მეთოდი. სპილენძის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით . pH=8.0 , “ოლიგომერი”,
 $\sum X_i=46.33 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2=2146.4689 \times 10^{-10}$, $Y_i = 30.96 \times 10^5$,
 $\sum X_i^2 = 357.0175 \times 10^{-10}$, $\sum X_i Y_i = 204.56$, $\beta = 4,47 \times 10^5$

ცხრილი 22

ხსნადობის მეთოდი. სპილენძის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები, pH=9.0, „ოლიგომერი“, $[Cu_{free}] = 1.92 \times 10^{-6}$ მოლ/ლ

| მოლ/ლ | | | | F (FA) |
|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|---------------------|
| [FA] total | [Cu _{total}] | [CuFA] | [FA _{free}] | |
| 6.50×10^{-5} | 4.79×10^{-5} | 4.60×10^{-5} | $1,9 \times 10^{-5}$ | 1.26×10^6 |
| 9.75×10^{-5} | 6.89×10^{-5} | 6.70×10^{-5} | 3.05×10^{-5} | 1.145×10^6 |
| 13.00×10^{-5} | 9.22×10^{-5} | 9.03×10^{-5} | 3.97×10^{-5} | 1.19×10^6 |
| 16.25×10^{-5} | 11.61×10^{-5} | 11.42×10^{-5} | $4,83 \times 10^{-5}$ | 1.23×10^6 |
| 19.50×10^{-5} | 13.67×10^{-5} | 13.48×10^{-5} | 6.02×10^{-5} | 1.17×10^6 |
| 22.75×10^{-5} | 16.01×10^{-5} | 15.82×10^{-5} | $6,93 \times 10^{-5}$ | 1.19×10^6 |
| 26.00×10^{-5} | 17.34×10^{-5} | 17.15×10^{-5} | $8,85 \times 10^{-5}$ | 1.01×10^6 |

$$\beta = 1.34 \times 10^6, \lg \beta = 6.13, \bar{\beta} = (1.17 \pm 0.73) \times 10^6, S = 0.80 \times 10^6$$



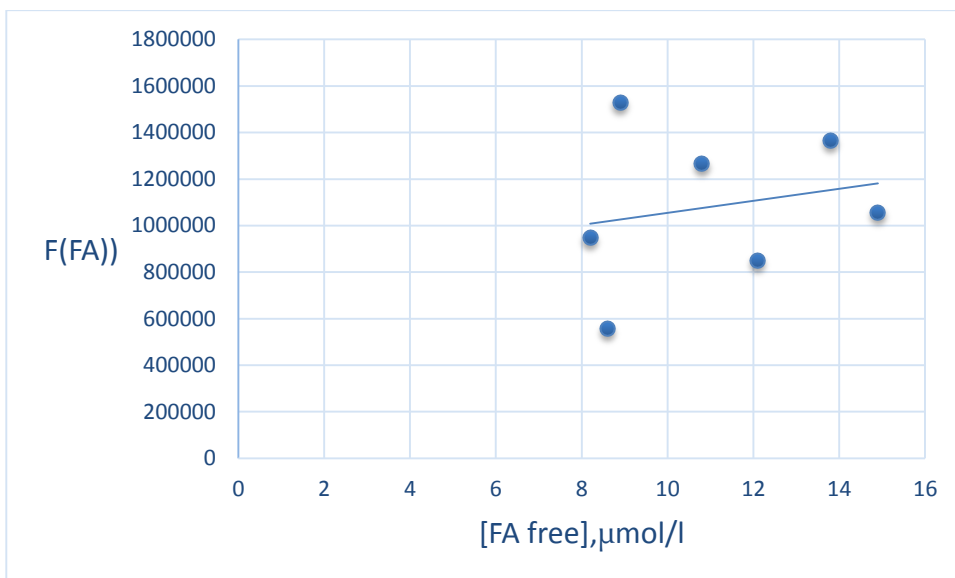
ნახ. 13. ხსნადობის მეთოდი. სპილენძის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით. pH=9.0, „ოლიგომერი“, $\sum X_i=35.55 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2=1263.8025 \times 10^{-10}$, $\sum Y_i = 8.19 \times 10^6$, $\sum X_i^2 = 214.5901 \times 10^{-10}$, $\sum X_i Y_i = 404.648$, $\beta = 1.34 \times 10^6$

ცხრილი 23

ხსნადობის მეთოდი, ნიკელის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები. pH=8.0, „ოლიგომერი“, $[Ni(II)_{free}] = 7.9 \times 10^{-6}$ მოლ/ლ

| მოლ/ლ | | | | F (FA) |
|------------------------|----------------------------|------------------------|-----------------------|---------------------|
| [FA] total | [Ni(II) _{total}] | [NiFA] | [FA _{free}] | |
| 6.25×10^{-5} | 4.58×10^{-5} | 3.79×10^{-5} | 0.86×10^{-5} | 5.57×10^5 |
| 9.37×10^{-5} | 6.95×10^{-5} | 6.16×10^{-5} | 0.82×10^{-5} | 9.48×10^5 |
| 12.50×10^{-5} | 8.88×10^{-5} | 8.09×10^{-5} | 1.21×10^{-5} | 8.51×10^5 |
| 15.62×10^{-5} | 11.56×10^{-5} | 10.77×10^{-5} | 1.08×10^{-5} | 12.67×10^5 |
| 18.75×10^{-5} | 13.25×10^{-5} | 12.46×10^{-5} | 1.49×10^{-5} | 10.56×10^5 |
| 21.87×10^{-5} | 15.68×10^{-5} | 14.89×10^{-5} | 1.38×10^{-5} | 13.66×10^5 |
| 25.00×10^{-5} | 18.50×10^{-5} | 17.71×10^{-5} | 0.89×10^{-5} | 15.30×10^5 |

$$\beta = 7.95 \times 10^5, \lg \beta = 5,90, \bar{\beta} = (1.08 \pm 0.31) \times 10^6, S = 0.33 \times 10^6$$



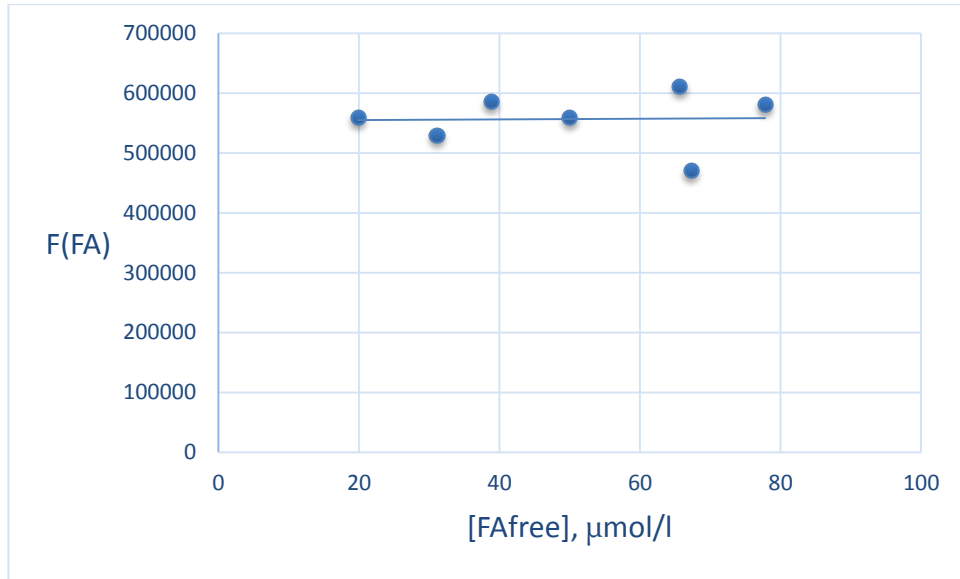
ნახ.14. ხსნადობის მეთოდი. ნიკელის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით . pH=8.0 , „ოლიგომერი“, $\sum X_i = 7.73 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2 = 59.7529 \times 10^{-10}$, $\sum Y_i = 75.75 \times 10^5$, $\sum X_i^2 = 8.9591 \times 10^{-10}$, $\sum X_i Y_i = 84.7467$, $\beta = 7.95 \times 10^5$

ცხრილი 24

ხსნადობის მეთოდი, ნიკელის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები, pH=9.0, „ოლიგომერი“, $[Ni(II)_{free}] = 3.8 \times 10^{-6}$ მოლ/ლ,

| მოლ/ლ | | | | F (FA) |
|------------------------|----------------------------|------------------------|-----------------------|--------------------|
| [FA] total | [Ni(II) _{total}] | [NiFA] | [FA _{free}] | |
| 6.25×10^{-5} | 4.64×10^{-5} | 4.26×10^{-5} | 1.99×10^{-5} | 5.60×10^5 |
| 9.37×10^{-5} | 6.64×10^{-5} | 6.26×10^{-5} | 3.11×10^{-5} | 5.30×10^5 |
| 12.50×10^{-5} | 9.00×10^{-5} | 8.62×10^{-5} | 3.88×10^{-5} | 5.86×10^5 |
| 15.62×10^{-5} | 11.08×10^{-5} | 10.62×10^{-5} | 5.00×10^{-5} | 5.59×10^5 |
| 18.75×10^{-5} | 12.40×10^{-5} | 12.02×10^{-5} | 6.73×10^{-5} | 4.71×10^5 |
| 21.87×10^{-5} | 15.68×10^{-5} | 15.30×10^{-5} | 6.57×10^{-5} | 6.12×10^5 |
| 25.00×10^{-5} | 17.60×10^{-5} | 17.22×10^{-5} | 7.78×10^{-5} | 5.81×10^5 |

$$\beta = 5.54 \times 10^5, \lg \beta = 5.74, \bar{\beta} = (5.57 \pm 0.42) \times 10^5, S = 0.46 \times 10^5$$



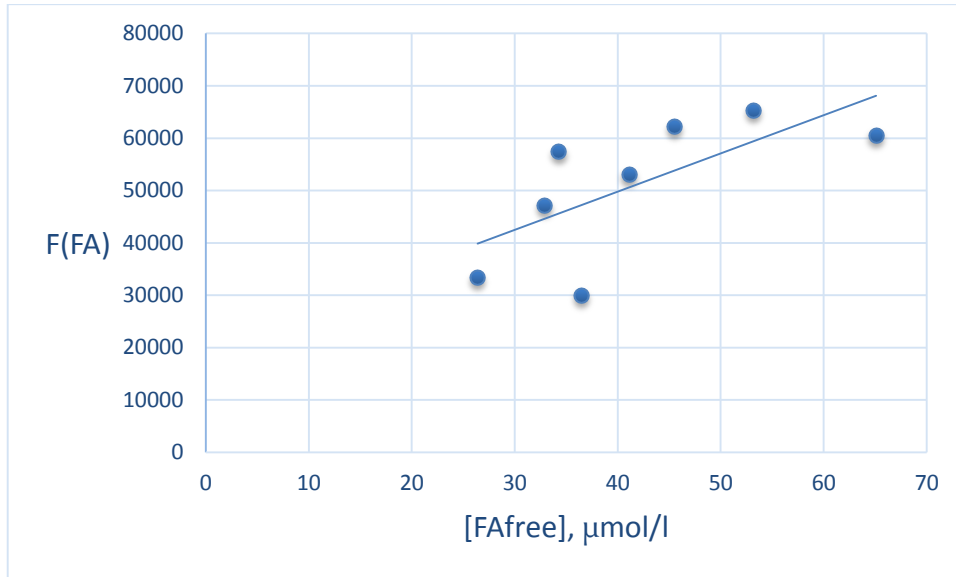
ნახ. 15 ხსნადობის მეთოდი. ნიკელის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით . pH=9.0 , „ოლიგომერი“
 $\sum X_i=35.06 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2=1229.2036 \times 10^{-10}$, $\sum Y_i =38.99 \times 10^5$, $\sum X_i^2=202.6728 \times 10^{-10}$,
 $\sum X_i Y_i= 195.4223$, $\beta= 5.54 \times 10^5$,

ცხრილი 25

ხსნადობის მეთოდი, თუთიის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები, pH=8.0, „ოლიგომერი“ , $[Zn_{free}] = 4.31 \times 10^{-5}$ მოლ/ლ

| მოლ/ლ | | | | F (FA) |
|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|--------------------|
| [FA] total | [Zn _{total}] | [ZnFA] | [FA _{free}] | |
| 6.44×10^{-5} | 8.11×10^{-5} | 3.80×10^{-5} | 2.64×10^{-5} | 3.34×10^4 |
| 8.37×10^{-5} | 9.03×10^{-5} | 4.72×10^{-5} | 3.65×10^{-5} | 3.00×10^4 |
| 9.98×10^{-5} | 11.00×10^{-5} | 6.69×10^{-5} | 3.29×10^{-5} | 4.72×10^4 |
| 11.91×10^{-5} | 12.79×10^{-5} | 8.48×10^{-5} | 3.43×10^{-5} | 5.74×10^4 |
| 13.52×10^{-5} | 13.72×10^{-5} | 9.41×10^{-5} | 4.11×10^{-5} | 5.31×10^4 |
| 16.74×10^{-5} | 16.50×10^{-5} | 12.19×10^{-5} | 4.55×10^{-5} | 6.22×10^4 |
| 20.29×10^{-5} | 19.28×10^{-5} | 14.97×10^{-5} | 5.32×10^{-5} | 6.53×10^4 |
| 23.51×10^{-5} | 21.31×10^{-5} | 17.00×10^{-5} | 6.51×10^{-5} | 6.06×10^4 |

$\beta=2.05 \times 10^4$, $\lg \beta=4.31$, $\bar{\beta} = (5.11 \pm 1.11) \times 10^4$, $S=1.33 \times 10^4$



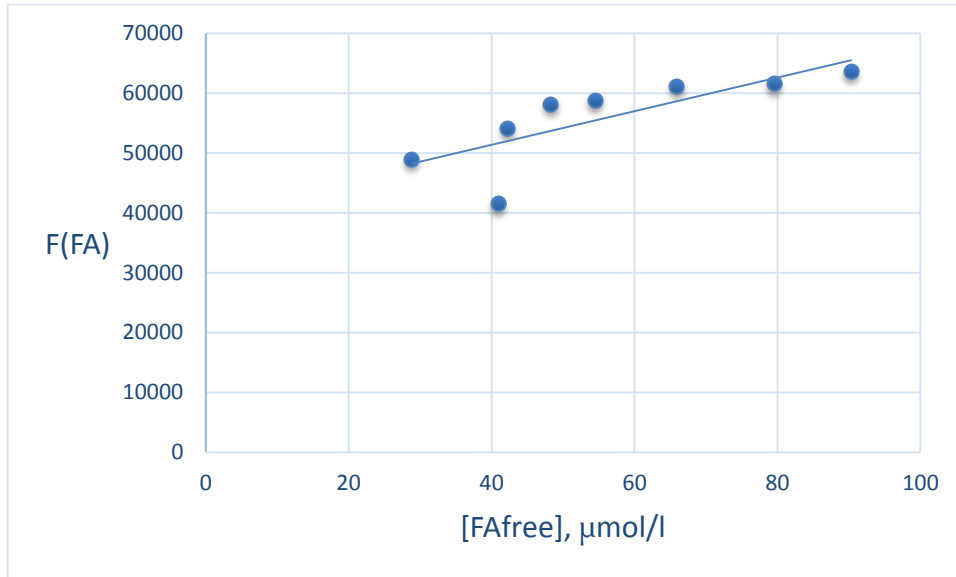
ნახ. 15. ხსნადობის მეთოდი. თუთიის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით . pH=8.0 , „ოლიგომერი“ ,
 $\sum X_i=33.5 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2=1122.25 \times 10^{-10}$, $\sum Y_i =40.92 \times 10^4$, $\sum X_i^2 =151.1582 \times 10^{-10}$,
 $\sum X_i Y_i= 17.9301$, $\beta=2.05 \times 10^4$

ცხრილი 26

ხსნადობის მეთოდი, თუთიის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები, pH=9.0, „ოლიგომერი“, $[Zn_{free}] = 2.52 \times 10^{-5}$ მოლ/ლ

| მოლ/ლ | | | | F (FA) |
|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|--------------------|
| [FA] total | [Zn _{total}] | [ZnFA] | [FA _{free}] | |
| 6.44×10^{-5} | 6.08×10^{-5} | 3.56×10^{-5} | 2.88×10^{-5} | 4.90×10^4 |
| 8.37×10^{-5} | 6.80×10^{-5} | 4.28×10^{-5} | 4.09×10^{-5} | 4.15×10^4 |
| 9.98×10^{-5} | 8.28×10^{-5} | 5.76×10^{-5} | 4.22×10^{-5} | 5.42×10^4 |
| 11.91×10^{-5} | 9.60×10^{-5} | 7.08×10^{-5} | 4.83×10^{-5} | 5.82×10^4 |
| 13.52×10^{-5} | 10.59×10^{-5} | 8.07×10^{-5} | 5.45×10^{-5} | 5.88×10^4 |
| 16.74×10^{-5} | 12.67×10^{-5} | 10.15×10^{-5} | 6.59×10^{-5} | 6.11×10^4 |
| 20.29×10^{-5} | 14.86×10^{-5} | 12.34×10^{-5} | 7.95×10^{-5} | 6.16×10^4 |
| 23.51×10^{-5} | 17.00×10^{-5} | 14.48×10^{-5} | 9.03×10^{-5} | 6.36×10^4 |

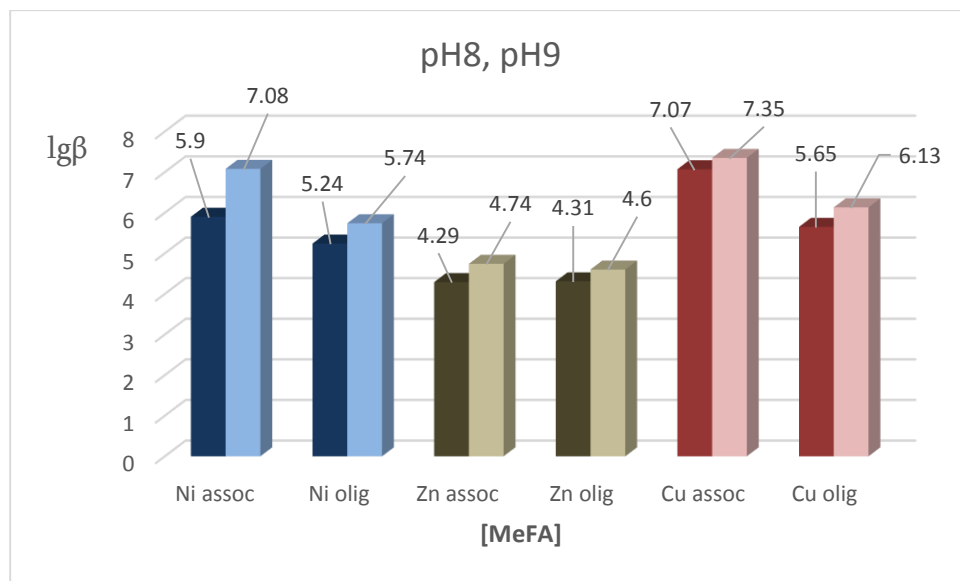
$\beta=4.02 \times 10^4$, $\lg \beta= 4.60$, $\bar{\beta} = (5.60 \pm 0.63) \times 10^4$, $S=0.75 \times 10^4$



ნახ.16. ხსნადობის მეთოდი. თუთიის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით . pH=9.0 , „ოლიგომერი“ ,
 $\sum X_i=45.04 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2=2028.6016 \times 10^{-10}$, $\sum Y_i =44.8 \times 10^4$, $\sum X_i^2 =284.0338 \times 10^{-10}$,
 $\sum X_i Y_i= 26.0782$, $\beta=4.02 \times 10^4$

„ოლიგომერის“ საშუალო მოლეკულური მასის ($\overline{Mw}(FA)=1350$) გათვალისწინებით, სისტემაში: მყარი ფაზა-H₂O-FA-M(II) , ხსნადობის მეთოდით მიღებული მონაცემების დამუშავების შედეგად, დადგენილია ფულვატური კომპლექსების პირობითი მდგრადობის მუდმივების შემდეგი მნიშვნელობები:

pH9-ზე: [NiFA] → $tg\alpha= 1,02$, $\beta= 5.54 \times 10^5$, $lg \beta= 5.74$, $\overline{\beta} = (5.57 \pm 0.42) \times 10^5$.
[ZnFA] → $tg\alpha= 1.11$, $\beta=4.02 \times 10^4$, $lg \beta= 4.60$, $\overline{\beta} = (5.60 \pm 0.63) \times 10^4$.
[CuFA] → $tg\alpha= 0,97$, $\beta= 1.34 \times 10^6$, $lg \beta= 6.13$, $\overline{\beta} = (1.17 \pm 0.73) \times 10^6$.
pH8-ზე: [NiFA] → $tg\alpha= 1,09$, $\beta= 1,74 \times 10^5$, $lg \beta=5.24$, $\overline{\beta} = (2,54 \pm 0.33) \times 10^5$.
[ZnFA] → $tg\alpha= 1.18$, $\beta=2.05 \times 10^4$, $lg \beta=4.31$, $\overline{\beta} = (5.11 \pm 1.11) \times 10^4$.
[CuFA] → $tg\alpha= 0.99$, $\beta= 4,47 \times 10^5$, $lg \beta= 5.65$, $\overline{\beta} = (4,42 \pm 0.15) \times 10^5$.
pH7-ზე: [CuFA] → $tg\alpha= 0.95$, $\beta= 7,70 \times 10^4$, $lg \beta= 4,89$, $\overline{\beta} = (7,65 \pm 0.20) \times 10^4$.



ნახ. 17. ხსნადობის მეთოდი. ფულვატური კომპლექსების პირობითი

მდგრადობის მუდმივების დამოკიდებულება „აქტიური ასოციატის“ და «ოლიგომერის» საშუალო მოლეკულურ მასებზე pH8 -ზე და 9-ზე(მუქი დიაგრამები pH8-ის შესაბამისია).

მიღებული მონაცემების საფუძველზე, შეიძლება დავასკვნათ, რომ „აქტიური ასოციატების“ საშუალო მოლეკულური მასების ცვლილება რაიმე კანონზომიერებას არ ემორჩილება. მაგრამ რაც უფრო კარგი კომპლექსწარმომქნელია მეტალი, მით უფრო დიდ გავლენას ახდენს ფულვატური კომპლექსის მუდმივას მნიშვნელობაზე „აქტიური ასოციატების“ საშუალო მოლეკულური მასების ცვლილება.

„აქტიური ასოციატის“ და «ოლიგომერის» გამოყენებით გათვლილი ფულვატური კომპლექსების პირობითი მდგრადობის მუდმივების მნიშვნელობები, ერთმანეთისდგან საგრძნობლად განსხვავდებიან (ნახ.17). მაგ. ნიკელის და სპილენძის შემთხვევაში, აქტიური ასოციატის გამოყენებით გათვლილი მუდმივები, საშუალოდ ერთი რიგით აღემატებაებიან, «ოლიგომერის» გამოყენებით გათვლილ მუდმივებს. ასეთი დიდი სხვაობები, იმდენად ხსნარის pH -ის 8-დან 9-მდე გაზრდით კი არაა გამოწვეული, რამდენადაც, ლიგანდის მასის ცვლილებითაა განპირობებული.

შეიძლება დავასკვნათ, მიუხედავად იმისა რომ ჰეტეროგენულ სისტემაში კომპლექსწარმოქმნის შესწავლისას და ფულვატური მუდმივების გათვლებისას, აქტიური ასოციატის „ცნების შემოტანა“, ყველა კონკრეტულ შემთხვევაში, მეტალ:ლიგანდის რეალური თანაფარდობითაა განპირობებული, ბევრად უფრო საიმედოა ფულვატების მუდმივების გათვლები ჰეტეროგენულ სისტემებში ვაწარმოთ „ოლიგომერის“ მიხედვით. მისი 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.

3.2.2. ფულვომჟავებთან, მძიმე მეტალების კომპლექსწარმოქმნის შესწავლა

გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდით.

ჰომოგენურ სისტემებში $M(II)-FA-H_2O$ კომპლექსწარმოქმნის შესწავლისას, სასურველია რომ გამოყენებული კვლევის მეთოდით, შეიძლებოდეს, ფულვატური კომპლექსის რაოდენობის მაქსიმალური სიზუსტით განსაზღვრა – გათვლა. ამ თვალსაზრისით გელ-ქრომატოგრაფიულის მეთოდი უკონკურენტოა. გარკვეული პირობების დაცვით, მისი საშუალებით შეიძლება უშუალოდ კომპლექსში მყოფი მეტალის რაოდენობრივი განსაზღვრა. ფულვომჟავების ასოციატების მოლეკულური მასების გათვალისწინებით, კომპლექსწარმოქმნის შესასწავლად მიზანშეწონილად ჩავთვალეთ სეფადექს G-25 -ის გამოყენება.

გელის სვეტის პარამეტრები და სტანდარტული ნივთიერებების (ბლუდექსტრანი, პოლიეტილენგლიკოლები და გლუკოზა) გამოსვლის მოცულობები 5 მლ ფრაქციებში, საშუალო მოლეკულური მასების მიხედვით : $h=42$ სმ, $d=1,6$ სმ, თავისუფალი მოცულობა 35მლ (I ფრაქცია), $M_w1000=40$ მლ (II ფრაქცია), $M_w600=45$ მლ (III ფრაქცია), $M_w300=50$ მლ (IV ფრაქცია), $300 > M_w > 180 = 55$ მლ (V ფრაქცია), $M_w180=60$ მლ (VI ფრაქცია).

გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდით, ფულვომჟავებთან მძიმე მეტალების კომპლექსწარმოქმნის პროცესებს ვსწავლობდით $Co(II)$ -ისა და $Cd(II)$ -ისათვის pH 5.0-ზე, 6-ზე, 7-ზე, 8-ზე და 9-ზე, $Ni(II)$ -ისა და $Zn(II)$ -ისათვის pH 5.0-ზე, 6-ზე და 7-ზე, $Cu(II)$ -ისათვის pH 5.0-ზე და 6-ზე.

მეტალთა ჰიდროქსიდების შესაძლო გამოლექვის გამო, გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდით, ფულვომჟავებთან კომპლექსწარმოქმნის შესწავლა არასასურველად ჩავთვალეთ: $Cu(II)$ -ისათვის pH 7-ზე, 8-ზე და 9-ზე, $Ni(II)$ -ისათვის და $Zn(II)$ -ისათვის pH 8-ზე და 9-ზე. გამოლექვის თავიდან ასაცილებლად საჭირო გახდებოდა 10^{-6} მოლ/ლ-ზე უფრო ნაკლები კონცენტრაციების მქონე ხსნარების გამოყენება, რაც შემდგომში გაართულებდა გელ-ქრომატოგრაფიულ ფრაქციებში ამ მეტალების საიმედო განსზღვრას.

გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდით კომპლექსწარმოქმნის პროცესების შესწავლამდე, მიზანშეწონილად ჩავთვალეთ, სხვადასხვა pH-ზე, სეფადექს G-25-ზე ფულვომჟავების ფრაქციონირების კანონზომიერების დადგენა. ასეთი ექსპერიმენტი აუცილებელია pH -ის იმ მნიშვნელობების შესარჩევად, რომლებზეც გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდის გამოყენებისას შესაძლებელი იქნებოდა კომპლექსში მყოფი მეტალების რაოდენობრივი განსაზღვრა. როგორც მიღებული შედეგებიდან ჩანს (ნახ.18), pH 3-ზე, ფულვომჟავების საერთო შემცველობის 47 % გამოდის დაბალმოლეკულურ ფრაქციაში $M_w \leq 180$. ამის შესაძლო მიზეზი ისაა, რომ pH ამ მნიშვნელობებზე, ფულვომჟავებსა და გელის მატრიცას შორის ადგილი აქვს ურთიერთქმედებას და ხდება საკვლევი ნივთიერების შეკავება.

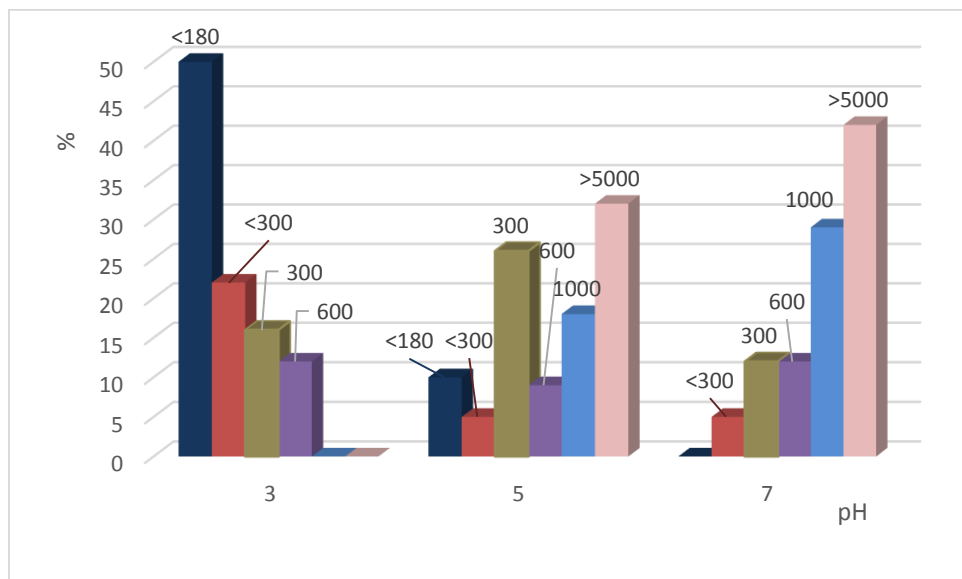
pH ≥ 5 ზე პრაქტიკულად ფულვომჟავების მთელი რაოდენობა გამოდის ფრაქციებში $M_w \geq 300$. აქედან გამომდინარე ცხადია, რომ სეფადექს G-25-ით ფულვომჟავებსა და მძიმე მეტალებს შორის კომპლექსწარმოქმნის შესწავლა, ოპტიმალური და საიმედო იქნება pH ≥ 5 -ზე, რადგან pH-ის უფრო დაბალ მნიშვნელობებზე, გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდის საშუალებით,

ფულვომჟავებთან დაკავშირებული და დაუკავშირებელი მეტალის რაოდენობრივი დაცილება და განსაზღვრა პრაქტიკულად შეუძლებელია .

სეფადექს G-25-ზე, ფულვომჟავების ფრაქციონირების გათვალისწინებით , ფულვომჟავებთან დაკავშირებული მეტალების რაოდენობას, ვსაზღვრავდით I– IY ფრაქციებში. ანუ იმ ფრაქციებში რომელთა გამოსვლის მოცულობა შეესაბამებოდა ნივთიერებებს მოლეკულური მასით $300 \leq M_w < 5000$.

ფულვატური კომპლექსების გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდით შესწავლისას, ლედენის ფუნქციის მახასიათებლები $F(L)=F(FA)=[MFA]/([M(II)_{free}] \times [FA_{free}])$ ადვილი გასათვლელია. . ფულვომჟავებთან დაკავშირებული მეტალის კონცენტრაცია $[MFA]$ რაოდენობრივად მაღალმოლეკულურ ფრაქციებში ($300 \leq M_w < 5000$, I-IY ფრაქციები) განსაზღვრული მეტალის რაოდენობის (მოლ/ლ) ტოლია, $[FA_{free}] = [FA_{total}] - [MFA]$, ხოლო $[M(II)_{free}] = [M(II)_{total}] - [MFA]$, სადაც $[FA_{total}]$ -ხსნარში ფულვომჟავების საერთო რაოდენობაა, $[FA_{free}]$ -თავისუფალი ლიგანდის კონცენტრაცია , ხოლო $[M(II)_{total}]$ საკვლევ ხსნარში მეტალის საერთო რაოდენობაა (მოლ/ლ), რომელიც ექსპერიმენტის პირობის თანახმად , კონკრეტული მეტალისთვის მუდმივი სიდიდეა.

ფულვომჟავების კონცენტრაციის ზრდასთან ერთად , მეტალების შემცველობა მაღალმოლეკულურ ფრაქციებში (, I-IY ფრაქციები) მატულობს, რაც მხოლოდ ფულვატური კომპლექსების წარმოქმნით შეიძლება აიხსნას.



ნახ.18 ფულვომჟავების საშუალო შემცველობა (%) სხვადასხვა მოლეკულური მასის მქონე ფრაქციებში ($M_w \leq 180$, $180 < M_w < 300$, $M_w = 300$, $M_w = 600$, $M_w 1000-5000$. $M_w > 5000$), pH-ის მნიშვნელობების მიხედვით.

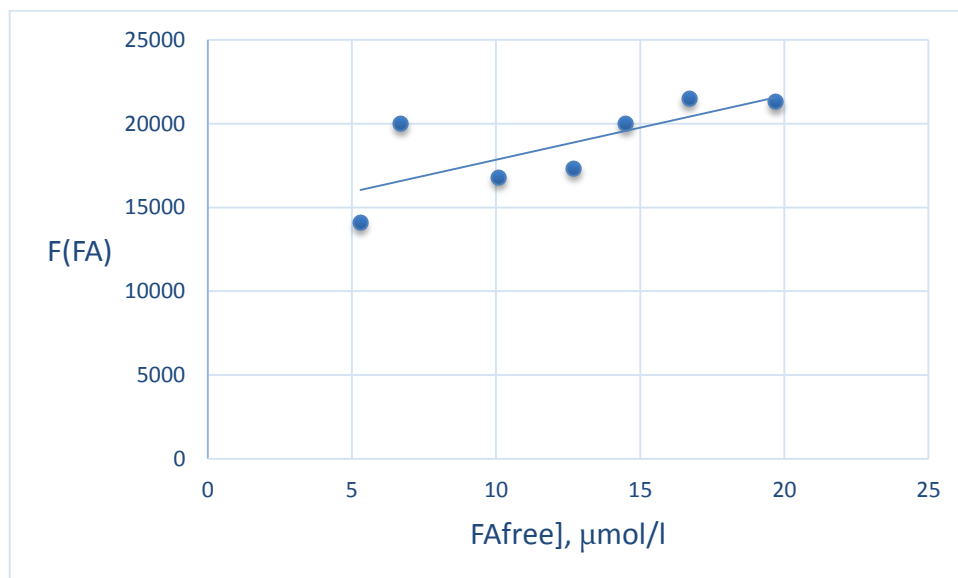
Cd(II),Co(II),Ni(II),Zn(II) და Cu(II) ფულვატური კომპლექსების პირობითი მდგრადობის მუდმივების ,ლედენის მეთოდით გათვლის შედეგები მოცემულია ცხრ. 27- 55 და ნახ. 19-51.

ცხრილი 27

გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი. ლედენის მეთოდით კადმიუმის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლისათვის საჭირო მონაცემები $pH=9.0$, $\overline{Mw}(FA)=7610$, $[Cd(II)_{total}]=8.89 \times 10^{-5}$, მოლ/ლ

| Mol/L | | | | F(FA) |
|------------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------|--------------------|
| [FA _{total}] | [CdFA] | [Cd(II) _{free}] | [FA _{free}] | |
| 1.15×10^{-5} | 0.62×10^{-5} | 8.27×10^{-5} | 0.53×10^{-5} | 1.41×10^4 |
| 1.72×10^{-5} | 1.05×10^{-5} | 7.84×10^{-5} | 0.67×10^{-5} | 2.00×10^4 |
| 2.30×10^{-5} | 1.29×10^{-5} | 7.60×10^{-5} | 1.01×10^{-5} | 1.68×10^4 |
| 2.87×10^{-5} | 1.60×10^{-5} | 7.29×10^{-5} | 1.27×10^{-5} | 1.73×10^4 |
| 3.45×10^{-5} | 2.00×10^{-5} | 6.89×10^{-5} | 1.45×10^{-5} | 2.00×10^4 |
| 4.02×10^{-5} | 2.35×10^{-5} | 6.54×10^{-5} | 1.67×10^{-5} | 2.15×10^4 |
| 4.60×10^{-5} | 2.63×10^{-5} | 6.26×10^{-5} | 1.97×10^{-5} | 2.13×10^4 |

$$\beta = 1.36 \times 10^4, \quad \lg \beta = 4.13, \quad \bar{\beta} = (1.87 \pm 0.25) \times 10^4, \quad S = 0.27 \times 10^4$$



ნახ.19. გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი. კადმიუმის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით. $pH=9.0$. სრული ასოციატი $\overline{Mw}(FA)=7610$, $\sum X_i = 8.57 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2 = 73.44 \times 10^{-10}$, $\sum Y_i = 13.1 \times 10^4$,

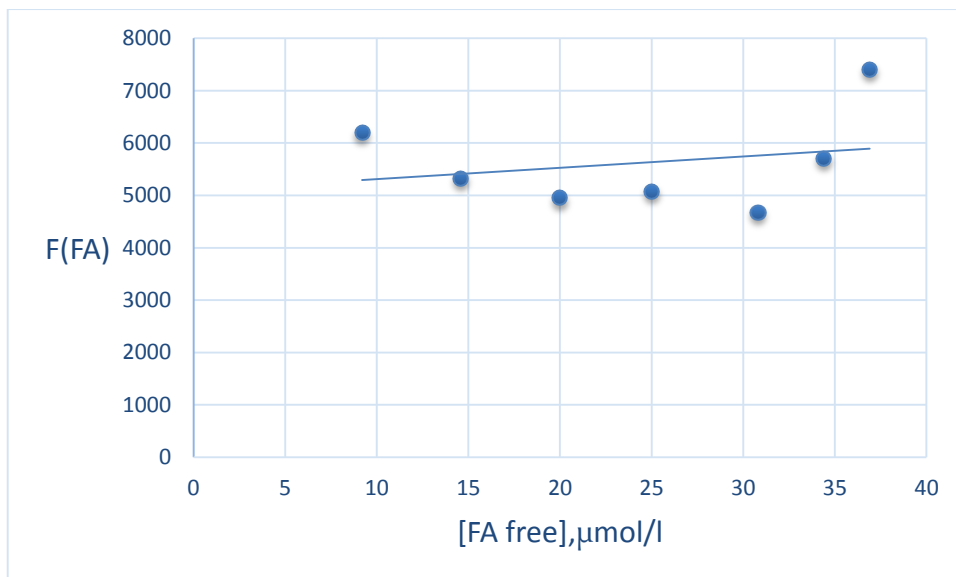
$$\sum X_i^2 = 12.1351 \times 10^{-10}, \sum X_i Y_i = 1.668, \beta = 1.36 \times 10^4$$

ცხრილი 28

გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი., კადმიუმის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები pH=8.0, 'სრული ასოციატი', Mw=6260, [Cd(II)_{total}]=8.89x10⁻⁵მოლ/ლ

| Mol/L | | | | F(FA) |
|------------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------|----------------------|
| [FA _{total}] | [CdFA] | [Cd(II) _{free}] | [FA _{free}] | |
| 1.40x10 ⁻⁵ | 0.48x10 ⁻⁵ | 8,41x10 ⁻⁵ | 0,92x10 ⁻⁵ | 6.20x10 ³ |
| 2.10x10 ⁻⁵ | 0.64x10 ⁻⁵ | 8,25x10 ⁻⁵ | 1.46x10 ⁻⁵ | 5.33x10 ³ |
| 2.80x10 ⁻⁵ | 0.80x10 ⁻⁵ | 8.09x10 ⁻⁵ | 2.00x10 ⁻⁵ | 4.95x10 ³ |
| 3.50x10 ⁻⁵ | 1,00x10 ⁻⁵ | 7,89x10 ⁻⁵ | 2.50x10 ⁻⁵ | 5.08x10 ³ |
| 4.20x10 ⁻⁵ | 1,12x10 ⁻⁵ | 7.77x10 ⁻⁵ | 3.08x10 ⁻⁵ | 4,68x10 ³ |
| 4.90x10 ⁻⁵ | 1.46x10 ⁻⁵ | 7,43x10 ⁻⁵ | 3.44x10 ⁻⁵ | 5,71x10 ³ |
| 5.60x10 ⁻⁵ | 1,91x10 ⁻⁵ | 6.98x10 ⁻⁵ | 3.69x10 ⁻⁵ | 7,41x10 ³ |

$$\beta = 5.06 \times 10^3, \lg \beta = 3.70, \bar{\beta} = (5.62 \pm 0.86) \times 10^3, S = 0.93 \times 10^3$$

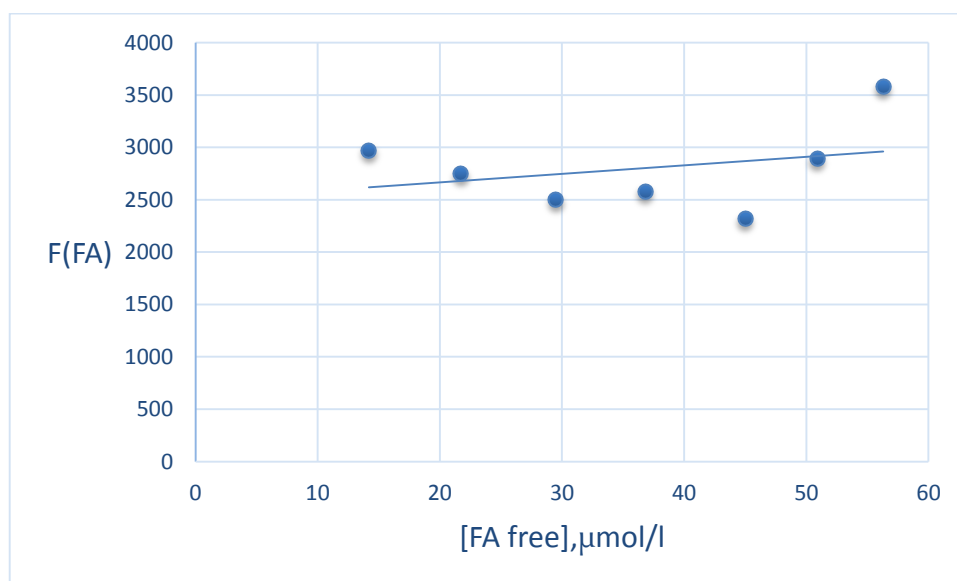


ნახ. 20. გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი. კადმიუმის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით. pH=8.0. 'სრული ასოციატი' Mw(FA)=6260, $\sum X_i = 17.09 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2 = 292.0681 \times 10^{-10}$, $\sum Y_i = 39.36 \times 10^3$, $\sum X_i^2 = 48.1641 \times 10^{-10}$, $\sum X_i Y_i = 0.9747$, $\beta = 5.06 \times 10^3$

გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი. კადმიუმის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას, ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები pH=7.0, „სრული ასოციატი“, $M_w(FA)=4910$, $[Cd(II)_{total}]=8.89 \times 10^{-5}$ მოლ/ლ

| | | | | |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|
| 1.78×10^{-5} | 0.36×10^{-5} | 8.53×10^{-5} | 1.42×10^{-5} | 2.97×10^3 |
| 2.67×10^{-5} | 0.50×10^{-5} | 8.39×10^{-5} | 2.17×10^{-5} | 2.75×10^3 |
| 3.56×10^{-5} | 0.61×10^{-5} | 8.28×10^{-5} | 2.95×10^{-5} | 2.50×10^3 |
| 4.45×10^{-5} | 0.77×10^{-5} | 8.12×10^{-5} | 3.68×10^{-5} | 2.58×10^3 |
| 5.34×10^{-5} | 0.84×10^{-5} | 8.05×10^{-5} | 4.50×10^{-5} | 2.32×10^3 |
| 6.23×10^{-5} | 1.14×10^{-5} | 7.75×10^{-5} | 5.09×10^{-5} | 2.89×10^3 |
| 7.12×10^{-5} | 1.49×10^{-5} | 7.40×10^{-5} | 5.63×10^{-5} | 3.58×10^3 |

$$\beta = 2.47 \times 10^3, \quad \lg \beta = 3.39, \quad \bar{\beta} = (2.80 \pm 0.38) \times 10^3, \quad S = 0.41 \times 10^3$$

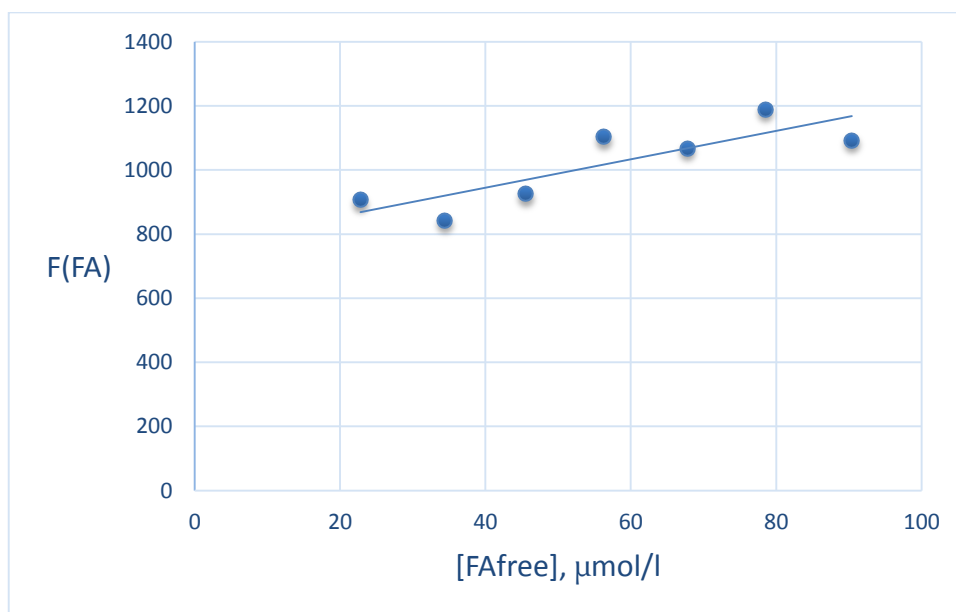


ნახ. 21. გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი. კადმიუმის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით pH=7.0, „სრული ასოციატი“ $M_w(FA)=4910$, $\sum X_i = 25.44 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2 = 647.1936 \times 10^{-10}$, $\sum Y_i = 19.59 \times 10^3$, $\sum X_i^2 = 105.1977 \times 10^{-10}$, $\sum X_i Y_i = 0.7228$, $\beta = 2.47 \times 10^3$

გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი., კადმიუმის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები pH=6.0, „სრული ასოციატი“, Mw(FA)=3560, [Cd(II)_{total}]=8.89x10⁻⁵მოლ/ლ,

| Mol/L | | | | F(FA) |
|------------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------|-----------------------|
| [FA _{total}] | [CdFA] | [Cd(II) _{free}] | [FA _{free}] | |
| 2.46x10 ⁻⁵ | 0.18x10 ⁻⁵ | 8.71x10 ⁻⁵ | 2.28x10 ⁻⁵ | 9.06x10 ² |
| 3.69x10 ⁻⁵ | 0.25x10 ⁻⁵ | 8.4x10 ⁻⁵ | 3.44x10 ⁻⁵ | 8.1x10 ² |
| 4.92x10 ⁻⁵ | 0.36x10 ⁻⁵ | 8.3x10 ⁻⁵ | 4.6x10 ⁻⁵ | 9.510 ² |
| 6.15x10 ⁻⁵ | 0.52x10 ⁻⁵ | 8.37x10 ⁻⁵ | 5.63x10 ⁻⁵ | 11.03x10 ² |
| 7,38x10 ⁻⁵ | 0.60x10 ⁻⁵ | 8.9x10 ⁻⁵ | 6.8x10 ⁻⁵ | 10.67x10 ² |
| 8.61x10 ⁻⁵ | 0.76x10 ⁻⁵ | 8.3x10 ⁻⁵ | 7.5x10 ⁻⁵ | 11.0x10 ² |
| 9,84x10 ⁻⁵ | 0.80x10 ⁻⁵ | 8.09x10 ⁻⁵ | 9.04x10 ⁻⁵ | 10.3x10 ² |

$\beta=7.69x10^2$, $lg\beta=2.88$, $\bar{\beta} = (10.17\pm 1.17)x10^2$, $S=1.27x10^2$

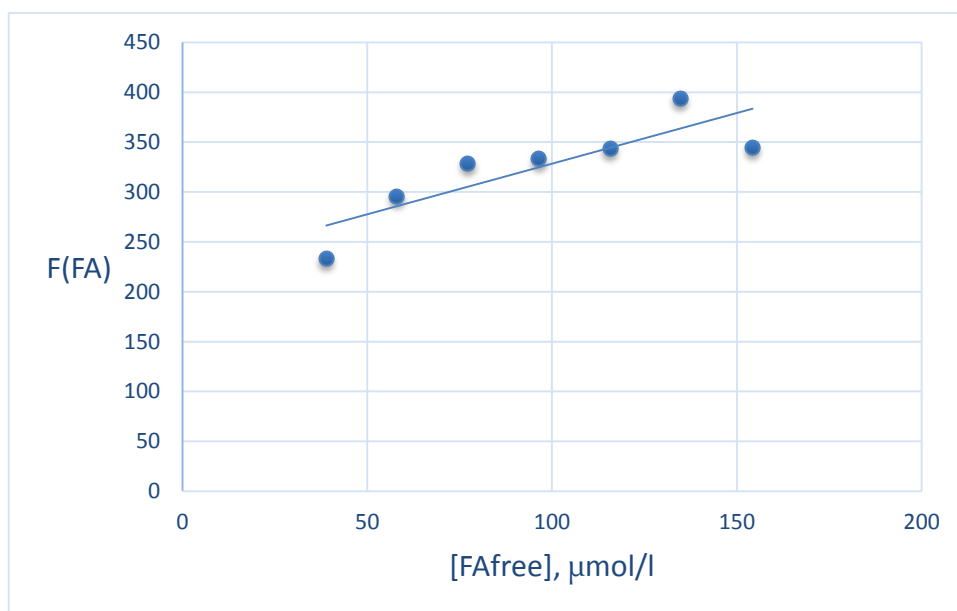


ნახ.22. გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი.. კადმიუმის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით. pH=6.0, „სრული ასოციატი“. Mw(FA)=3560, $\sum Xi=39.58x10^{-5}$, $(\sum Xi)^2=1566.5764x10^{-10}$, $\sum Yi =71.25x10^2$, $\sum Xi^2=258.835x10^{-10}$, $\sum XiYi =0.4183$, $\beta=7.69x10^2$

გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი.. კადმიუმის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები pH=5.0, „სრული ასოციატი,, Mw(FA)=2210, [Cd(II)]total=8.89x10⁻⁵მოლ/ლ

| Mol/L | | | | F(FA) |
|------------------------|-----------------------|---------------------------|------------------------|----------------------|
| [FA _{total}] | [CdFA] | [Cd(II) _{free}] | [FA _{free}] | |
| 3.97x10 ⁻⁵ | 0.08x10 ⁻⁵ | 8.81x10 ⁻⁵ | 3.89x10 ⁻⁵ | 2.33x10 ² |
| 5.95x10 ⁻⁵ | 0.15x10 ⁻⁵ | 8.74x10 ⁻⁵ | 5.80x10 ⁻⁵ | 2.96x10 ² |
| 7.94x10 ⁻⁵ | 0.22x10 ⁻⁵ | 8.67x10 ⁻⁵ | 7.72x10 ⁻⁵ | 3.29x10 ² |
| 9.92x10 ⁻⁵ | 0.28x10 ⁻⁵ | 8.61x10 ⁻⁵ | 9.64x10 ⁻⁵ | 3.33x10 ² |
| 11.91x15 ⁻⁵ | 0,34x10 ⁻⁵ | 8.55x10 ⁻⁵ | 11.57x10 ⁻⁵ | 3.44x10 ² |
| 13.89x15 ⁻⁵ | 0.42x10 ⁻⁵ | 8.47x10 ⁻⁵ | 13.47x10 ⁻⁵ | 3,94x10 ² |
| 15.88x10 ⁻⁵ | 0.45x10 ⁻⁵ | 8.44x10 ⁻⁵ | 15.43x10 ⁻⁵ | 3.45x10 ² |

$\beta=2.22 \times 10^2$, $\lg\beta=2.35$, $\bar{\beta} = (3.25 \pm 0.46) \times 10^2$, $S=0.50 \times 10^2$

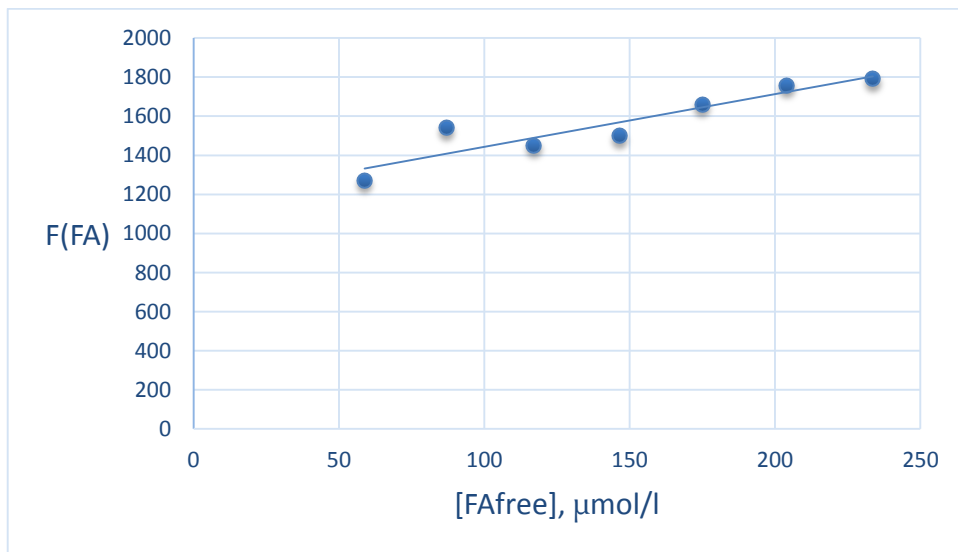


ნახ.23. გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი.კადმიუმის ფულვატის მდგრადობის პირობითი მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით pH=5.0.“სრული ასოციატი“, Mw(FA)=2210, $\sum X_i = 67.52 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2 = 4558.9504 \times 10^{-10}$, $\sum Y_i = 22.74 \times 10^2$, $\sum X_i^2 = 754.6908 \times 10^{-10}$, $\sum X_i Y_i = 0.2303$. , $\beta=2.22 \times 10^2$

გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი.. კადმიუმის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები . pH=9.0, „ოლიგომერი“ , $[Cd(II)_{total}] = 8.89 \times 10^{-5}$ მოლ/ლ

| Mol/L | | | | F(FA) |
|------------------------|-----------------------|---------------------------|------------------------|--------------------|
| [FA _{total}] | [CdFA] | [Cd(II) _{free}] | [FA _{free}] | |
| 6.50×10^{-5} | 0.62×10^{-5} | 8.27×10^{-5} | 5.88×10^{-5} | 1.27×10^3 |
| 9.75×10^{-5} | 1.05×10^{-5} | 7.84×10^{-5} | 8.70×10^{-5} | 1.54×10^3 |
| 13.00×10^{-5} | 1.29×10^{-5} | 7.60×10^{-5} | 11.71×10^{-5} | 1.45×10^3 |
| 16.25×10^{-5} | 1.60×10^{-5} | 7.29×10^{-5} | 14.65×10^{-5} | 1.50×10^3 |
| 19.50×10^{-5} | 2.00×10^{-5} | 6.89×10^{-5} | 17.50×10^{-5} | 1.66×10^3 |
| 22.75×10^{-5} | 2.35×10^{-5} | 6.54×10^{-5} | 20.40×10^{-5} | 1.76×10^3 |
| 26.00×10^{-5} | 2.63×10^{-5} | 6.26×10^{-5} | 23.37×10^{-5} | 1.79×10^3 |

$\beta = 1.17 \times 10^3$, $\lg \beta = 3.07$, $\bar{\beta} = (1.57 \pm 0.17) \times 10^3$, $S = 0.18 \times 10^3$

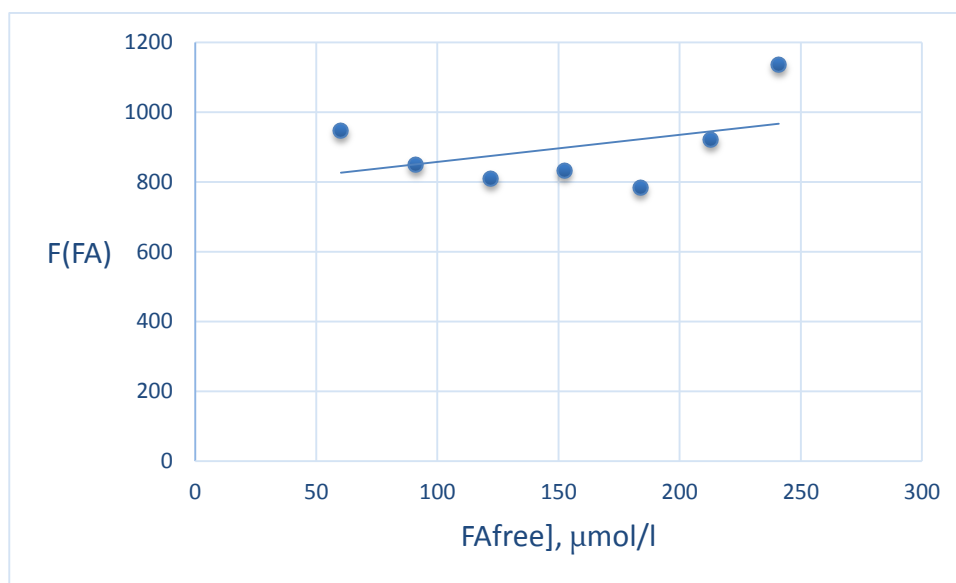


ნახ.24. გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი. კადმიუმის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით, pH=9.0 „ოლიგომერი“, $\sum X_i = 102.21 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2 = 10446.884 \times 10^{-10}$, $\sum Y_i = 10.97 \times 10^3$, $\sum X_i^2 = 1730.5779 \times 10^{-10}$, $\sum X_i Y_i = 1.6670$, $\beta = 1.17 \times 10^3$

გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი.. კადმიუმის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები . pH=8.0, „ოლიგომერი“ , $[Cd(II)_{total}] = 8.89 \times 10^{-5}$ მოლ/ლ

| Mol/L | | | | F(FA) |
|------------------------|-----------------------|---------------------------|------------------------|---------------------|
| [FA _{total}] | [CdFA] | [Cd(II) _{free}] | [FA _{free}] | |
| 6.50×10^{-5} | 0.48×10^{-5} | 8.41×10^{-5} | 6.02×10^{-5} | 9.48×10^2 |
| 9.75×10^{-5} | 0.64×10^{-5} | 8.25×10^{-5} | 9.11×10^{-5} | 8.51×10^2 |
| 13.00×10^{-5} | 0.80×10^{-5} | 8.09×10^{-5} | 12.20×10^{-5} | 8.10×10^2 |
| 16.25×10^{-5} | 1.00×10^{-5} | 7.89×10^{-5} | 15.25×10^{-5} | 8.33×10^2 |
| 19.50×10^{-5} | 1.12×10^{-5} | 7.77×10^{-5} | 18.38×10^{-5} | 7.84×10^2 |
| 22.75×10^{-5} | 1.46×10^{-5} | 7.43×10^{-5} | 21.29×10^{-5} | 9.22×10^2 |
| 26.00×10^{-5} | 1.91×10^{-5} | 6.98×10^{-5} | 24.09×10^{-5} | 11.36×10^2 |

$$\beta = 7.78 \times 10^2, \lg \beta = 2.89, \bar{\beta} = (8.98 \pm 1.11) \times 10^2, S = 1.20 \times 10^2$$

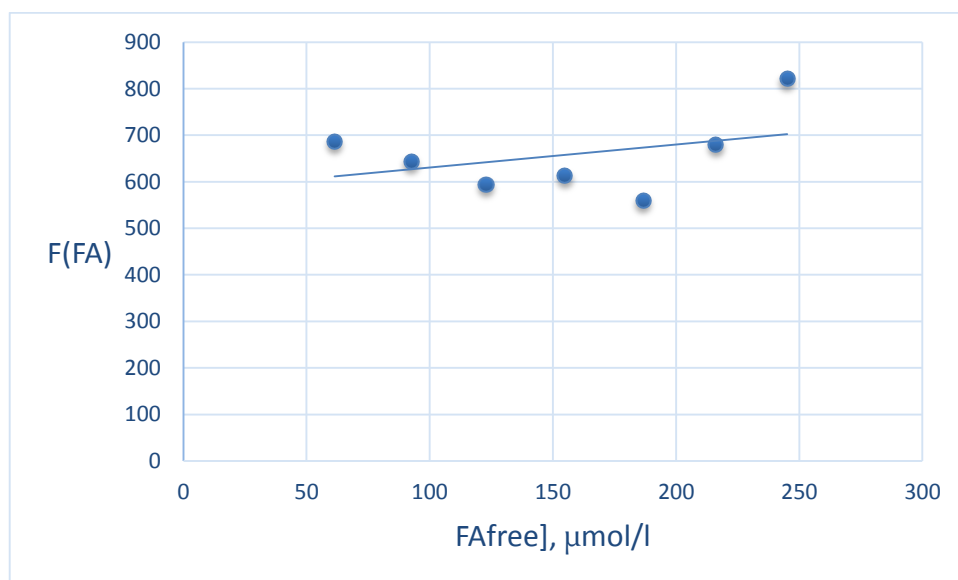


ნახ.25 გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი.კადმიუმის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით, pH=8.0 .“ოლიგომერი“, $\sum X_i = 106.34 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2 = 11308.1950 \times 10^{-10}$, $\sum Y_i = 62.84 \times 10^2$, $\sum X_i^2 = 1872.0507 \times 10^{-10}$, $\sum X_i Y_i = 0.9743$, $\beta = 7.78 \times 10^2$

გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი.. კადმიუმის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები pH=7.0, “ოლიგომერი“ $[Cd(II)_{total}] = 8.89 \times 10^{-5}$ მოლ/ლ

| Mol/L | | | | F(FA) |
|------------------------|------------------------|---------------------------|------------------------|--------------------|
| [FA _{total}] | [CdFA] | [Cd(II) _{free}] | [FA _{free}] | |
| 6.50×10^{-5} | 0.36×10^{-5} | 8.53×10^{-5} | 6.14×10^{-5} | 6.87×10^2 |
| 9.75×10^{-5} | 0.50×10^{-5} | 8.39×10^{-5} | 9.25×10^{-5} | 6.44×10^2 |
| 13.00×10^{-5} | 0.61×10^{-5} | 8.28×10^{-5} | 12.29×10^{-5} | 5.95×10^2 |
| 16.25×10^{-5} | 0.77×10^{-5} | 8.12×10^{-5} | 15.48×10^{-5} | 6.13×10^2 |
| 19.50×10^{-5} | 0.84×10^{-5} | 8.05×10^{-5} | 18.66×10^{-5} | 5.60×10^2 |
| 22.75×10^{-5} | 1.145×10^{-5} | 7.75×10^{-5} | 21.61×10^{-5} | 6.81×10^2 |
| 26.00×10^{-5} | 1.49×10^{-5} | 7.40×10^{-5} | 24.51×10^{-5} | 8.21×10^2 |

$$\beta = 6.69 \times 10^2, \lg \beta = 2.82, \bar{\beta} = (6.57 \pm 0.78) \times 10^2, S = 0.85 \times 10^2$$

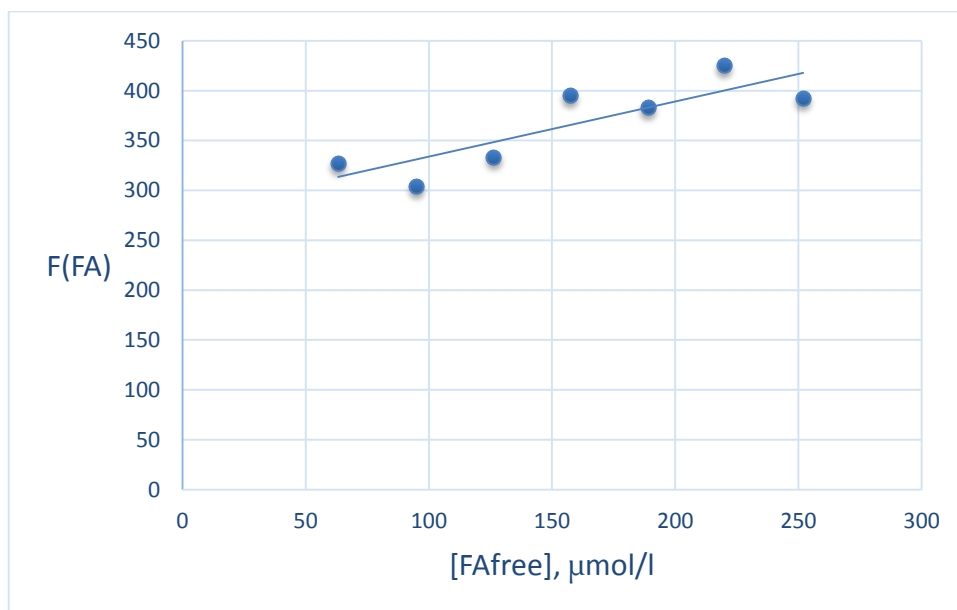


ნახ.26.გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი.კადმიუმის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით, pH=7.0.“ოლიგომერი“, $\sum X_i = 107.94 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2 = 11651.043 \times 10^{-10}$, $\sum Y_i = 46.01 \times 10^2$, $\sum X_i^2 = 1929.8644 \times 10^{-10}$, $\sum X_i Y_i = 0.7227$, $\beta = 6.69 \times 10^2$

გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი. კადმიუმის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები pH=6.0, „ოლიგომერი“ $[Cd(II)_{total}] = 8.9 \times 10^{-5}$ მოლ/ლ

| Mol/L | | | | F(FA) |
|------------------------|-----------------------|---------------------------|------------------------|--------------------|
| [FA _{total}] | [CdFA] | [Cd(II) _{free}] | [FA _{free}] | |
| 6.50×10^{-5} | 0.18×10^{-5} | 8.71×10^{-6} | 6.32×10^{-5} | 3.27×10^2 |
| 9.75×10^{-5} | 0.25×10^{-5} | 8.64×10^{-6} | 9.50×10^{-5} | 3.04×10^2 |
| 13.00×10^{-5} | 0.36×10^{-5} | 8.53×10^{-6} | 12.64×10^{-5} | 3.33×10^2 |
| 16.25×10^{-5} | 0.52×10^{-5} | 8.37×10^{-6} | 15.73×10^{-5} | 3.95×10^2 |
| 19.50×10^{-5} | 0.6×10^{-5} | 8.29×10^{-6} | 18.90×10^{-5} | 3.83×10^2 |
| 22.75×10^{-5} | 0.76×10^{-5} | 8.13×10^{-6} | 21.99×10^{-5} | 4.25×10^2 |
| 26.00×10^{-5} | 0.80×10^{-5} | 8.09×10^{-6} | 25.20×10^{-5} | 3.92×10^2 |

$$\beta = 2.27 \times 10^2, \quad \bar{\beta} = (3.65 \pm 0.41) \times 10^2, \quad S = 0.44 \times 10^2$$

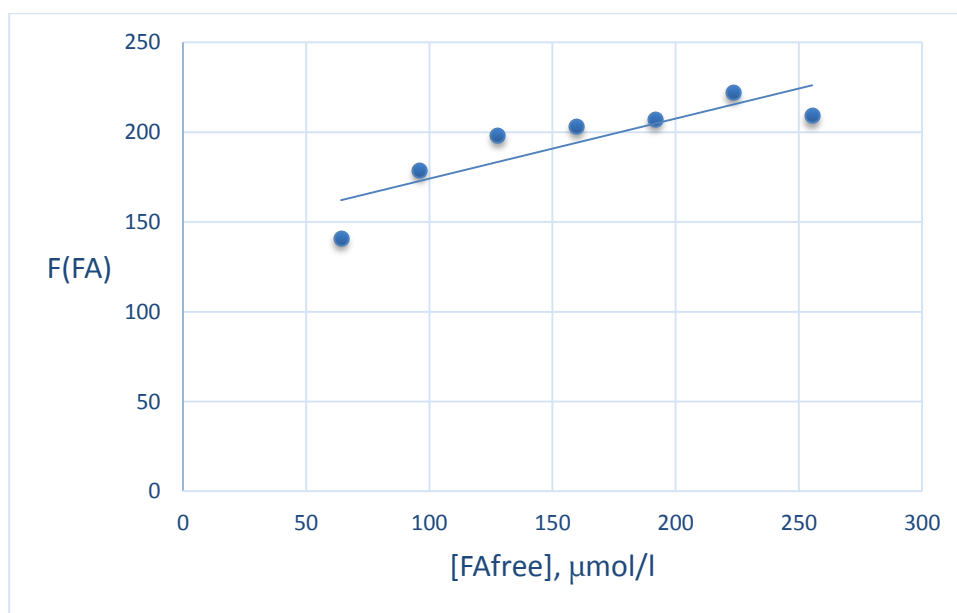


ნახ.27 გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი.კადმიუმის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით, pH=6.0 „ოლიგომერი“, $\sum X_i = 110.28 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2 = 12161.678 \times 10^{-10}$, $\sum Y_i = 25.59 \times 10^2$, $\sum X_i^2 = 2013.205 \times 10^{-10}$, $\sum X_i Y_i = 0.4274$, $\beta = 2.27 \times 10^2$

გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი.. კადმიუმის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები pH=5.0 , „ოლიგომერი“ $[Cd(II)_{total}] = 8.9 \times 10^{-5}$ მოლ/ლ

| Mol/L | | | | F(FA) |
|------------------------|-----------------------|---------------------------|------------------------|--------------------|
| [FA _{total}] | [CdFA] | [Cd(II) _{free}] | [FA _{free}] | |
| 6.50×10^{-5} | 0.08×10^{-5} | 8.81×10^{-5} | 6.42×10^{-5} | 1.41×10^2 |
| 9.75×10^{-5} | 0.15×10^{-5} | 8.74×10^{-5} | 9.60×10^{-5} | 1.79×10^2 |
| 13.00×10^{-5} | 0.22×10^{-5} | 8.67×10^{-5} | 12.78×10^{-5} | 1.98×10^2 |
| 16.25×10^{-5} | 0.28×10^{-5} | 8.61×10^{-5} | 15.97×10^{-5} | 2.03×10^2 |
| 19.50×10^{-5} | 0.34×10^{-5} | 8.55×10^{-5} | 19.16×10^{-5} | 2.07×10^2 |
| 22.75×10^{-5} | 0.42×10^{-5} | 8.47×10^{-5} | 22.33×10^{-5} | 2.22×10^2 |
| 26.00×10^{-5} | 0.45×10^{-5} | 8.44×10^{-5} | 25.55×10^{-5} | 2.09×10^2 |

$$\beta = 1.42 \times 10^2, \quad \lg \beta = 2.15, \quad \bar{\beta} = (2.80 \pm 0.25) \times 10^2, \quad S = 0.27 \times 10^2$$

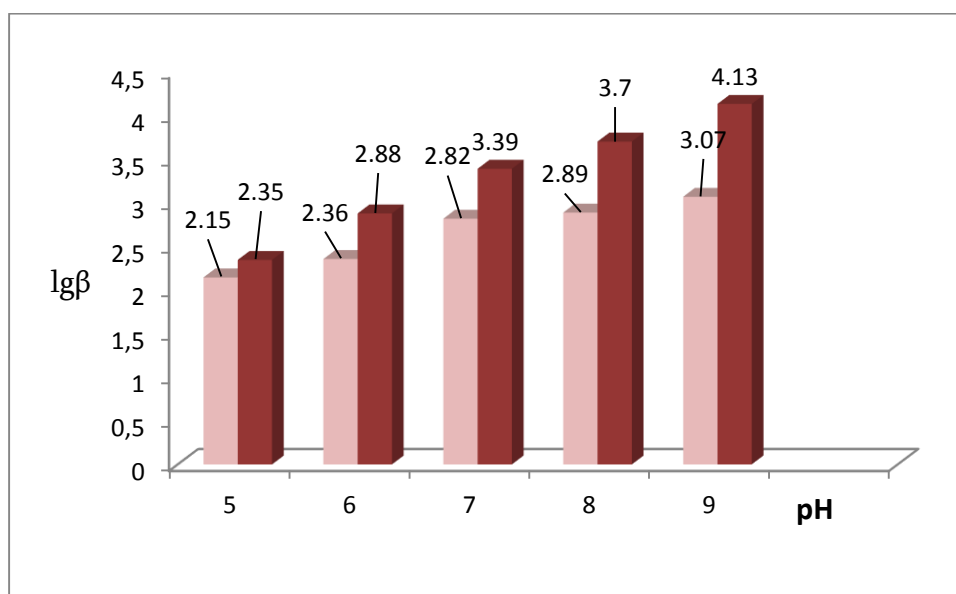


ნახ.28. გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი. კადმიუმის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით. pH=5.0, „ოლიგომერი“, $\sum X_i = 111.81 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2 = 12501.476 \times 10^{-10}$, $\sum Y_i = 13.59 \times 10^2$, $\sum X_i^2 = 2070.2827 \times 10^{-10}$, $\sum X_i Y_i = 0.2263$, $\beta = 1.42 \times 10^2$

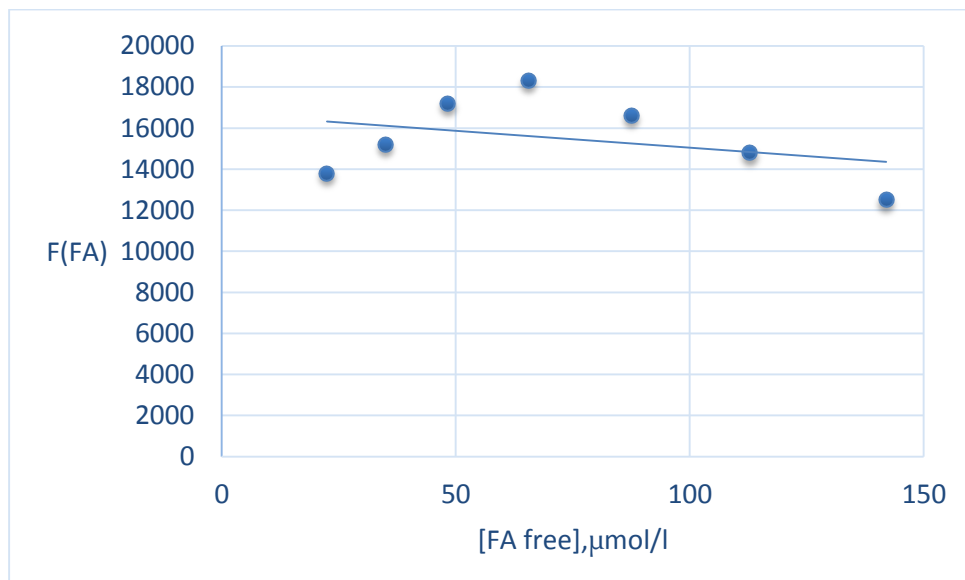
გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი.. კობალტის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები pH=9.0, [Co(II)_{total}]= 16.90x10⁻⁵მოლ/ლ„ოლიგომერი“

| მოლ/ლ | | | | F(FA) |
|-------------------------|-------------------------|---------------------------|------------------------|----------------------|
| [FA _{total}] | [CoFA] | [Co(II) _{free}] | [FA _{free}] | |
| 6.25 x10 ⁻⁵ | 4.00 x10 ⁻⁵ | 12.90x10 ⁻⁵ | 2.25x10 ⁻⁵ | 1.38x10 ⁴ |
| 9.37 x10 ⁻⁵ | 5.87 x10 ⁻⁵ | 11.03x10 ⁻⁵ | 3.50x10 ⁻⁵ | 1.52x10 ⁴ |
| 12.50 x10 ⁻⁵ | 7,67 x10 ⁻⁵ | 9.23x10 ⁻⁵ | 4.83x10 ⁻⁵ | 1.72x10 ⁴ |
| 15.62 x10 ⁻⁵ | 9.06 x10 ⁻⁵ | 7.54x10 ⁻⁵ | 6.56x10 ⁻⁵ | 1.83x10 ⁴ |
| 18.75 x10 ⁻⁵ | 10.00 x10 ⁻⁵ | 6.90x10 ⁻⁵ | 8.75x10 ⁻⁵ | 1.66x10 ⁴ |
| 21.87 x10 ⁻⁵ | 0.59 x10 ⁻⁵ | 6.31x10 ⁻⁵ | 11.28x10 ⁻⁵ | 1.48x10 ⁴ |
| 25.00 x10 ⁻⁵ | 10.80x10 ⁻⁵ | 6.10x10 ⁻⁵ | 14.20x10 ⁻⁵ | 1.25x10 ⁴ |

$\beta = 1.67 \times 10^4$, $\lg \beta = 4.22$, $\bar{\beta} = (1.55 \pm 0.18) \times 10^4$, $S = 0.20 \times 10^4$



ნახ. 29. კადმიუმის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას მნიშვნელობების (lgβ) დამოკიდებულება pH -ის და ფულვომჟავების ასოციატების საშუალო მოლეკულური მასების მნიშვნელობებზე . მუქი დიაგრამები შეესაბამება „სრულ“ ასოციატებს: Mw=2210 (pH5), 3560 (pH6), 4910 (pH7), 6260(pH8), 7610 (pH9), ბაცი-„ოლიგომერებს“, Mw=1350



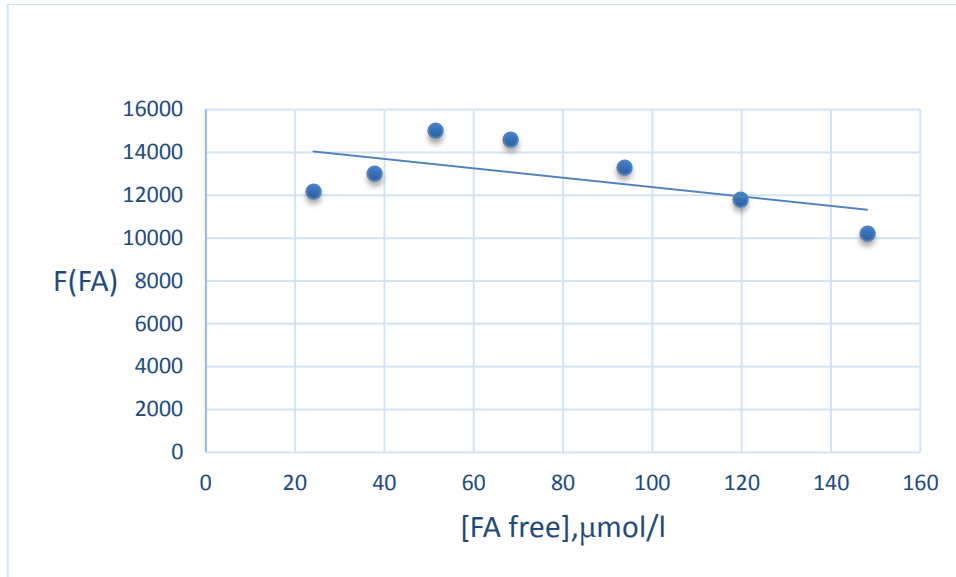
ნახ. 30. გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი..კობალტის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით , pH=9.0, „ოლიგომერი“, $\sum X_i = 51.37 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2 = 2638.8769 \times 10^{-10}$, $\sum Y_i = 10.84 \times 10^4$, $\sum X_i^2 = 489.1159 \times 10^{-10}$, $\sum X_i Y_i = 7.7706$, $\beta = 1.67 \times 10^4$

ცხრილი 38

გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი.. კობალტის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები, pH=8.0, „ოლიგომერი“ $[Co(II)_{total}] = 16.90 \times 10^{-5}$ მოლ/ლ

| მოლ/ლ | | | | F(FA) |
|------------------------|------------------------|---------------------------|------------------------|--------------------|
| [FA _{total}] | [CoFA] | [Co(II) _{free}] | [FA _{free}] | |
| 6.25×10^{-5} | 3.84×10^{-5} | 13.06×10^{-5} | 2.41×10^{-5} | 1.22×10^4 |
| 9.37×10^{-5} | 5.58×10^{-5} | 11.32×10^{-5} | 3.79×10^{-5} | 1.30×10^4 |
| 12.50×10^{-5} | 7.36×10^{-5} | 9.54×10^{-5} | 5.14×10^{-5} | 1.50×10^4 |
| 15.62×10^{-5} | 8.79×10^{-5} | 8.11×10^{-5} | 6.83×10^{-5} | 1.46×10^4 |
| 18.75×10^{-5} | 9.38×10^{-5} | 7.52×10^{-5} | 9.37×10^{-5} | 1.33×10^4 |
| 21.87×10^{-5} | 9.90×10^{-5} | 7.00×10^{-5} | 11.97×10^{-5} | 1.18×10^4 |
| 25.00×10^{-5} | 10.19×10^{-5} | 6.71×10^{-5} | 14.81×10^{-5} | 1.02×10^4 |

$$\beta = 1.47 \times 10^4, \lg \beta = 4.17, \bar{\beta} = (1.28 \pm 0.15) \times 10^4, S = 0.16 \times 10^4$$



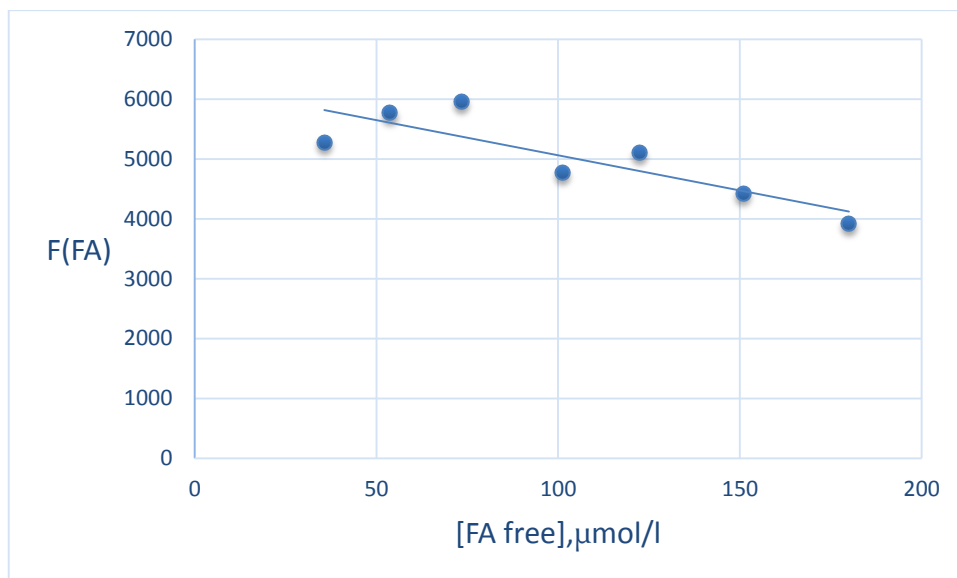
ნახ.31. გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი. კობალტის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით. pH=8.0, „ოლიგომერი“, $\sum X_i = 54.2.47 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2 = 2950.6624 \times 10^{-10}$, $\sum Y_i = 9.01 \times 10^4$, $\sum X_i^2 = 536.7155 \times 10^{-10}$, $\sum X_i Y_i = 6.7225$, $\beta = 1.47 \times 10^4$

ცხრილი 39

გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი.. კობალტის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები. pH=7.0, „ოლიგომერი“ $Co(II)_{total} = 16.90 \times 10^{-5}$ მოლ/ლ

| Mol/L | | | | F(FA) |
|------------------------|-----------------------|---------------------------|------------------------|--------------------|
| [FA _{total}] | [CoFA] | [Co(II) _{free}] | [FA _{free}] | |
| 6.25×10^{-5} | 2.68×10^{-5} | 14.22×10^{-5} | 3.57×10^{-5} | 5.28×10^3 |
| 9.37×10^{-5} | 4.00×10^{-5} | 12.90×10^{-5} | 5.37×10^{-5} | 5.77×10^3 |
| 12.50×10^{-5} | 5.15×10^{-5} | $11,75 \times 10^{-5}$ | 7.35×10^{-5} | 5.96×10^3 |
| 15.62×10^{-5} | $5,50 \times 10^{-5}$ | 11.40×10^{-5} | 10.12×10^{-5} | 4.77×10^3 |
| 18.75×10^{-5} | 6.51×10^{-5} | 10.39×10^{-5} | 12.24×10^{-5} | 5.11×10^3 |
| 21.87×10^{-5} | 6.78×10^{-5} | 10.12×10^{-5} | 15.09×10^{-5} | 4.43×10^3 |
| 25.00×10^{-5} | 7.00×10^{-5} | 9.90×10^{-5} | 18.00×10^{-5} | 3.92×10^3 |

$\beta = 6.23 \times 10^3$, $\lg \beta = 3.79$, $\bar{\beta} = (5.03 \pm 0.67) \times 10^3$, $S = 0.72 \times 10^3$



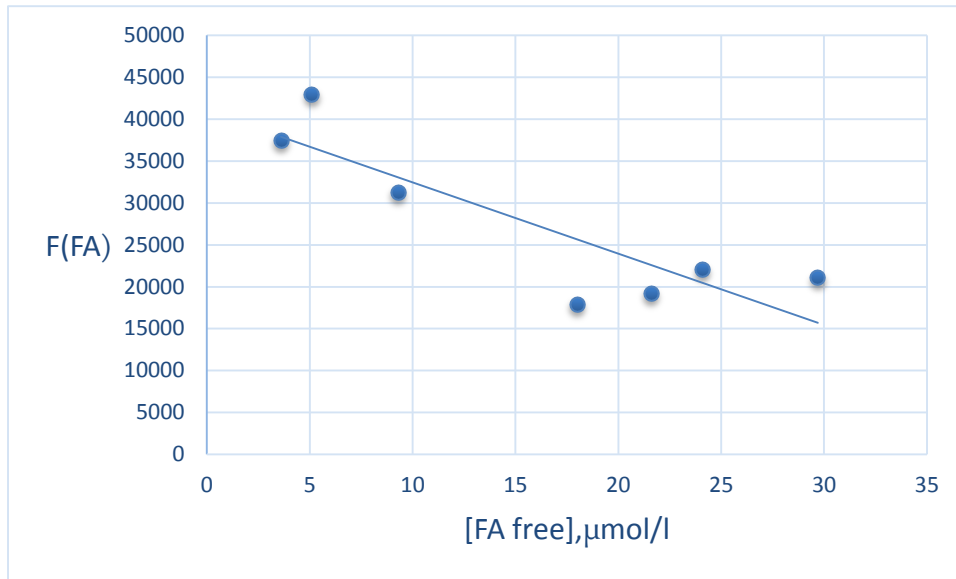
ნახ. 32. გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი.კობალტის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით .pH=7.0,“ოლიგომერი“
 $\sum X_i$ 71.74x10⁻⁵, ($\sum X_i$)²=5146.6276x10⁻¹⁰, $\sum Y_i$ =35.24x10³, $\sum X_i^2$ =899.5444x10⁻¹⁰,
 $\sum X_i Y_i$ =3.4187, β = 6.23x10³

ცხრილი 40

გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი.. კობალტის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები pH=6.0, [Co(II)_{total}]= 16.90x10⁻⁵M, სრული ასოციატი
 $\overline{Mw}(FA)$ =3560

| Mol/L | | | | F(FA) |
|------------------------|------------------------|---------------------------|------------------------|-----------------------|
| [FA _{total}] | [CoFA] | [Co(II) _{free}] | [FA _{free}] | |
| 2.37 x10 ⁻⁵ | 2.01 x10 ⁻⁵ | 14.89x10 ⁻⁵ | 0.36x10 ⁻⁵ | 3.75x10 ⁴ |
| 3.55 x10 ⁻⁵ | 3.04 x10 ⁻⁵ | 13.86 x10 ⁻⁵ | 0.51 x10 ⁻⁵ | 4.30 x10 ⁴ |
| 4.74 x10 ⁻⁵ | 3.81x10 ⁻⁵ | 13.09 x10 ⁻⁵ | 0.93 x10 ⁻⁵ | 3.13x10 ⁴ |
| 5.92 x10 ⁻⁵ | 4.12 x10 ⁻⁵ | 12.78 x10 ⁻⁵ | 1.80 x10 ⁻⁵ | 1.79x10 ⁴ |
| 7.11 x10 ⁻⁵ | 4.95x10 ⁻⁵ | 11,95 x10 ⁻⁵ | 2.16 x10 ⁻⁵ | 1.92x10 ⁴ |
| 8.29 x10 ⁻⁵ | 5.88 x10 ⁻⁵ | 11.02 x10 ⁻⁵ | 2.41 x10 ⁻⁵ | 2.21x10 ⁴ |
| 9.48 x10 ⁻⁵ | 6.51 x10 ⁻⁵ | 10.39 x10 ⁻⁵ | 2.97 x10 ⁻⁵ | 2.11x10 ⁴ |

β = 4.10x10⁴, lg β=4.61 , $\bar{\beta}$ = (2.74±0.84)x10⁴, S=0.99x10⁴



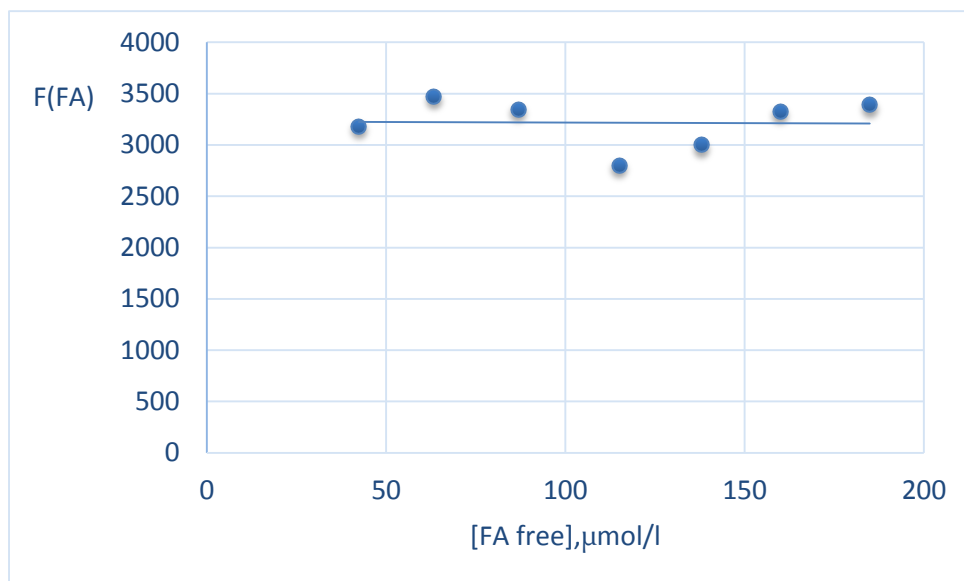
ნახ.33. გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი კობალტის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით. pH=6.0, სრული ასოციატი $\overline{Mw}(FA)=3560$, $\sum Xi = 11.145 \times 10^{-5}$, $(\sum Xi)^2 = 124.0996 \times 10^{-10}$, $\sum Yi = 19.21 \times 10^4$, $\sum Xi^2 = 23.7892 \times 10^{-10}$, $\sum XiYi = 2.5417$, $\beta = 4.10 \times 10^4$

ცხრილი 41

გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი.. კობალტის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები pH=6.0, „ოლიგომერი“ $[Co(II)_{total}] = 16.90 \times 10^{-5}$ მოლ/ლ

| Mol/L | | | | F(FA) |
|------------------------|-----------------------|---------------------------|------------------------|--------------------|
| [FA _{total}] | [CoFA] | [Co(II) _{free}] | [FA _{free}] | |
| 6.25×10^{-5} | 2.01×10^{-5} | 14.89×10^{-5} | 4.24×10^{-5} | $3,18 \times 10^3$ |
| 9.37×10^{-5} | 3.04×10^{-5} | 13.86×10^{-5} | 6.33×10^{-5} | 3.47×10^3 |
| 12.50×10^{-5} | 3.81×10^{-5} | 13.09×10^{-5} | 8.69×10^{-5} | 3.35×10^3 |
| 15.62×10^{-5} | 4.12×10^{-5} | 12.78×10^{-5} | 11.50×10^{-5} | 2.80×10^3 |
| 18.75×10^{-5} | 4.95×10^{-5} | 11.95×10^{-5} | 13.80×10^{-5} | 3.00×10^3 |
| 21.87×10^{-5} | 5.88×10^{-5} | 11.02×10^{-5} | 15.99×10^{-5} | 3.33×10^3 |
| 25.00×10^{-5} | 6.51×10^{-5} | 10.39×10^{-5} | 18.49×10^{-5} | 3.39×10^3 |

$\beta = 3.36 \times 10^3$, $\lg \beta = 3.53$, $\bar{\beta} = (3.22 \pm 0.22) \times 10^3$, $S = 0.24 \times 10^3$



ნახ.34. გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი. კობალტის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით , pH=6.0 , „ოლიგომერი“ , $\sum X_i = 79.04 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2 = 6247.3216 \times 10^{-10}$, $\sum Y_i = 22.52 \times 10^3$, $\sum X_i^2 = 1053.8128 \times 10^{-10}$, $\sum X_i Y_i = 2.5225$, $\beta = 3.36 \times 10^3$

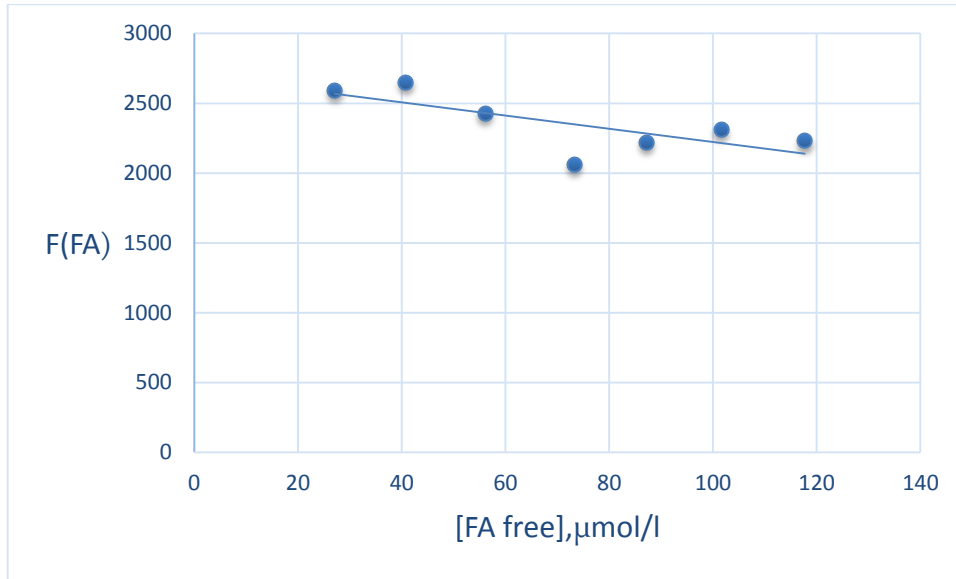
ცხრილი 42

გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი.. კობალტის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები. pH=5.0, $[Co(II)_{total}] = 16.90 \times 10^{-5} M$, სრული ასოციატი

$\overline{M_w}(FA) = 2210$

| Mol/L | | | | F(FA) |
|------------------------|-----------------------|---------------------------|------------------------|-----------------------|
| [FA _{total}] | [CoFA] | [Co(II) _{free}] | [FA _{free}] | |
| 3.82×10^{-5} | 1.11×10^{-5} | 15.79×10^{-5} | 2.71×10^{-5} | 2.59×10^{-3} |
| 5.73×10^{-5} | 1.65×10^{-5} | 15.25×10^{-5} | 4.08×10^{-5} | 2.65×10^{-3} |
| 7.64×10^{-5} | 2.03×10^{-5} | 14.87×10^{-5} | 5.61×10^{-5} | 2.43×10^{-3} |
| 9.55×10^{-5} | 2.22×10^{-5} | 14.68×10^{-5} | 7.33×10^{-5} | 2.06×10^{-3} |
| 11.46×10^{-5} | 2.74×10^{-5} | 14.16×10^{-5} | 8.72×10^{-5} | 2.22×10^{-3} |
| 13.37×10^{-5} | 3.21×10^{-5} | 13.69×10^{-5} | 10.16×10^{-5} | 2.31×10^{-3} |
| 15.28×10^{-5} | 3.51×10^{-5} | 13.39×10^{-5} | 11.77×10^{-5} | 2.23×10^{-3} |

$\beta = 2.69 \times 10^3$, $\lg \beta = 3.43$, $\bar{\beta} = (2.35 \pm 0.19) \times 10^3$, $S = 0.21 \times 10^3$



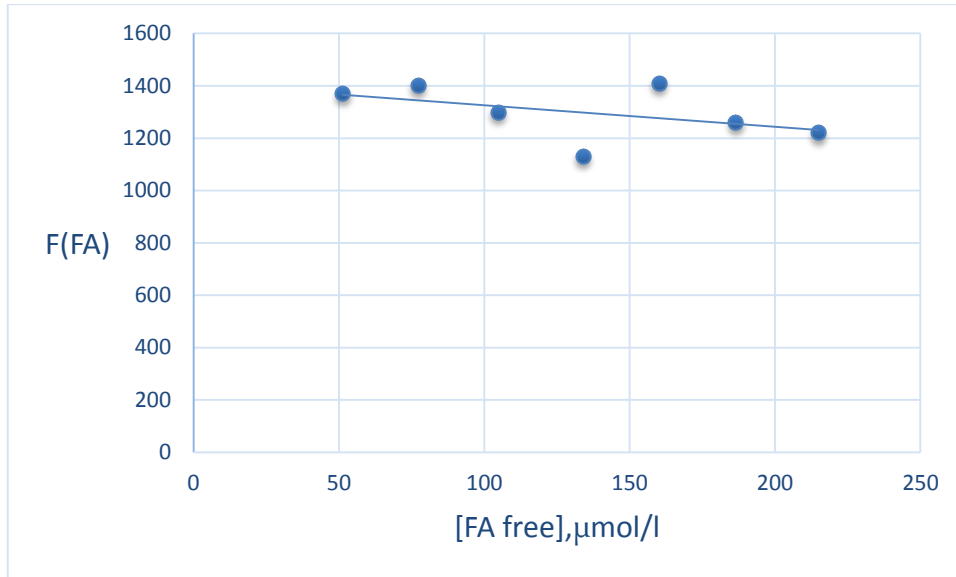
ნახ.35. გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი.კობალტის ფულვატის პირობითი მდგრადობის პირობითი მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით,გრაფიკული ვარიანტი.,
 $pH=5.0, \sum X_i=50.38 \times 10^{-5}, (\sum X_i)^2=2538.1444 \times 10^{-10}, \sum Y_i=16.49 \times 10^3,$
 $\sum X_i^2=426.9884 \times 10^{-10}, \sum X_i Y_i =1.1564, \beta= 2.69 \times 10^3$

ცხრილი 43

გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი.. კობალტის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები $pH=5.0, [Co(II)_{total}] = 16.90 \times 10^{-5}$ „ოლიგომერი“

| Mol/L | | | | F(FA) |
|------------------------|-----------------------|---------------------------|------------------------|-----------------------|
| [FA _{total}] | [CoFA] | [Co(II) _{free}] | [FA _{free}] | |
| 6.25×10^{-5} | 1.11×10^{-5} | 15.79×10^{-5} | 5.14×10^{-5} | 1.37×10^{-3} |
| 9.37×10^{-5} | 1.65×10^{-5} | 15.25×10^{-5} | 7.72×10^{-5} | 1.40×10^{-3} |
| 12.50×10^{-5} | 2.03×10^{-5} | 14.87×10^{-5} | 10.47×10^{-5} | 1.30×10^{-3} |
| 15.62×10^{-5} | 2.22×10^{-5} | 14.68×10^{-5} | 13.4×10^{-5} | 1.13×10^{-3} |
| 18.75×10^{-5} | 2.74×10^{-5} | 14.16×10^{-5} | 16.01×10^{-5} | 1.41×10^{-3} |
| 21.87×10^{-5} | 3.21×10^{-5} | 13.69×10^{-5} | $18,66 \times 10^{-5}$ | 1.26×10^{-3} |
| 25.00×10^{-5} | 3.51×10^{-5} | 13.39×10^{-5} | 21.49×10^{-5} | 1.22×10^{-3} |

$\beta = 1.4 \times 10^3, \lg \beta = 3.15, \bar{\beta} = (1.30 \pm 0.09) \times 10^3, S = 0.10 \times 10^3$



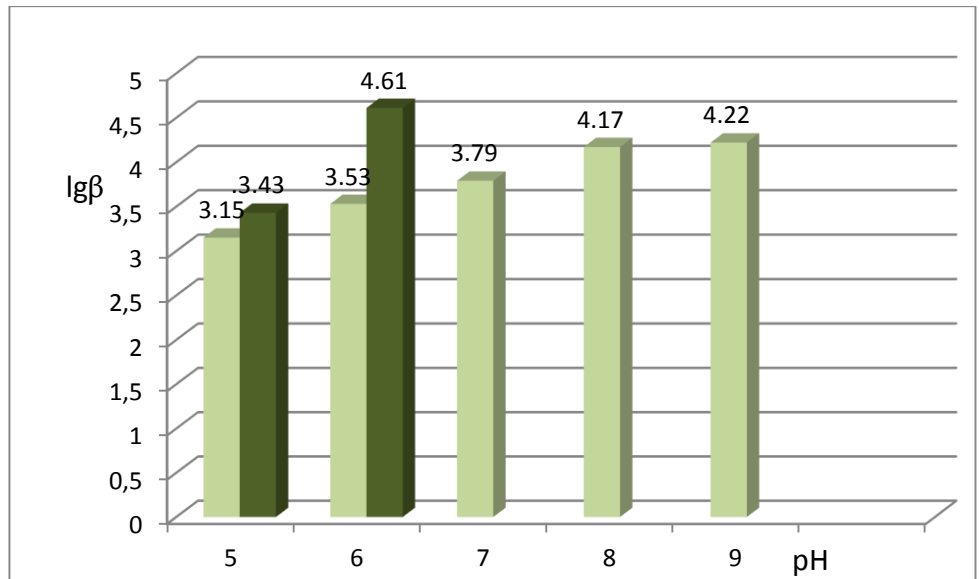
ნახ.36. გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი. კობალტის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით, pH=5.0, „ოლიგომერი“, $\sum X_i = 92.89 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2 = 8628.5521 \times 10^{-10}$, $\sum Y_i = 9.09 \times 10^3$, $\sum X_i^2 = 1441.5347 \times 10^{-10}$, $\sum X_i Y_i = 1.189$, $\beta = 1.40 \times 10^3$

ცხრილი 44

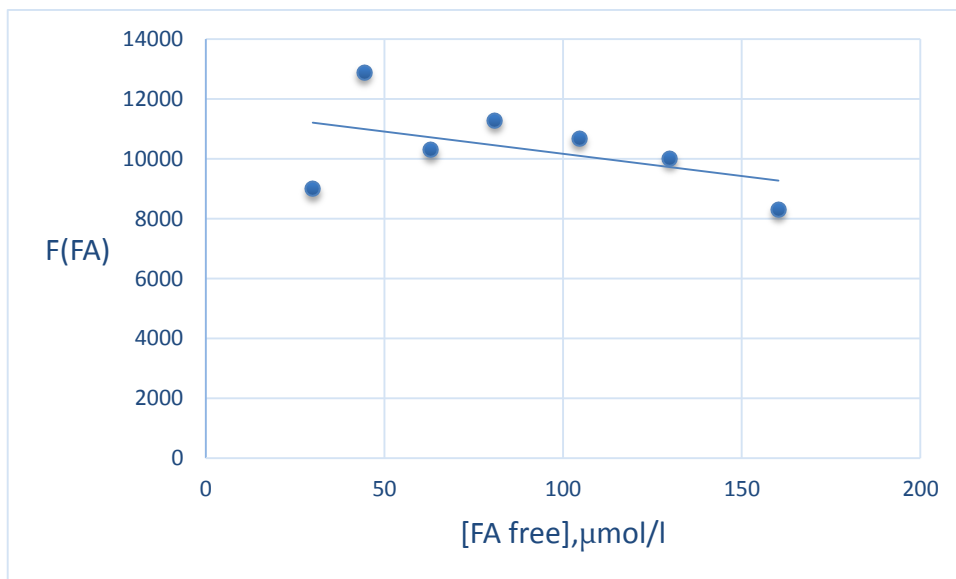
გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი.. კობალტის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები, pH=6.0, „ოლიგომერი“ $[Cu(II)_{total}] = 15.73 \times 10^{-5}$ მოლ/ლ

| Mol/L | | | | F(FA) |
|------------------------|-----------------------|---------------------------|------------------------|--------------------|
| [FA _{total}] | [CuFA] | [Cu(II) _{free}] | [FA _{free}] | |
| 6.25×10^{-5} | 3.35×10^{-5} | 12.38×10^{-5} | 3.00×10^{-5} | 0.90×10^4 |
| 9.37×10^{-5} | 4.93×10^{-5} | 10.8×10^{-5} | 4.44×10^{-5} | 1.29×10^4 |
| 12.50×10^{-5} | 6.20×10^{-5} | 9.53×10^{-5} | 6.30×10^{-5} | 1.03×10^4 |
| 15.62×10^{-5} | 7.53×10^{-5} | 8.20×10^{-5} | 8.09×10^{-5} | 1.13×10^4 |
| 18.75×10^{-5} | 8.30×10^{-5} | 7.43×10^{-5} | 10.45×10^{-5} | 1.07×10^4 |
| 21.87×10^{-5} | 8.88×10^{-5} | 6.85×10^{-5} | 12.99×10^{-5} | 1.00×10^4 |
| 25.00×10^{-5} | 8.97×10^{-5} | 6.76×10^{-5} | 16.03×10^{-5} | 0.83×10^4 |

$$\beta = 1.15 \times 10^4, \lg \beta = 4.06, \bar{\beta} = (1.03 \pm 0.14) \times 10^4, S = 0.15 \times 10^4$$



ნახ.37. კობალტის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივების მნიშვნელობების (lgβ) დამოკიდებულება pH-ის სიდიდეზე ., .მუქი დიაგრამები შეესაბამება სრულ ასოციატებს :Mw=3560 (pH=6), 2210(pH=5), ბაცი „ოლიგომერს“

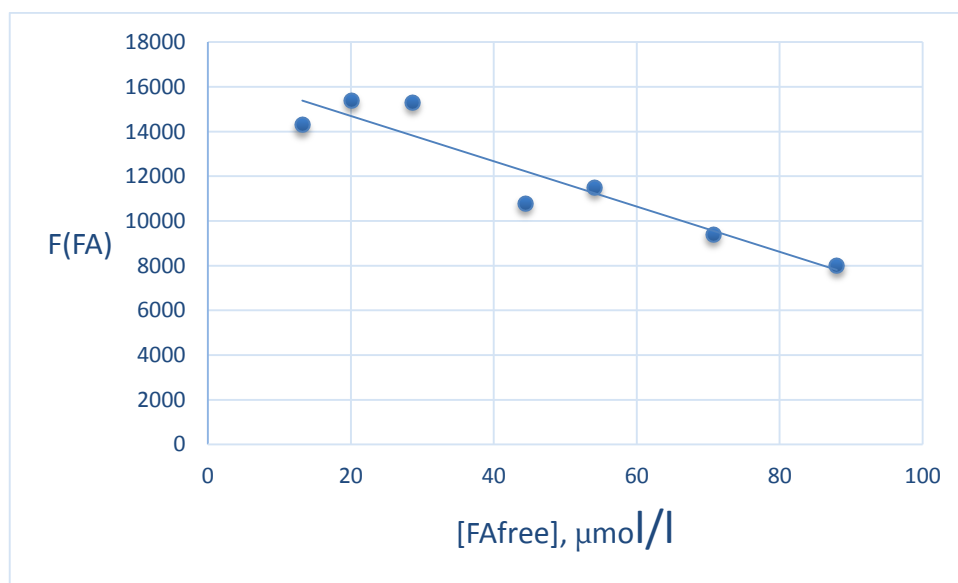


ნახ.38. გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი. სპილენძის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით .pH=6.0 , „ოლიგომერი“, $\sum X_i = 61.30 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2 = 3757.69 \times 10^{-10}$, $\sum Y_i = 7.25 \times 10^4$, $\sum X_i^2 = 637.6996 \times 10^{-10}$, $\sum X_i Y_i = 6.2165$, $\beta = 1.15 \times 10^4$

გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი.. სპილენძის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები $\text{pH}=5.0$, $[\text{Cu(II)}_{\text{total}}]=15.73 \times 10^{-5}$ მოლ/ლ, სრული ასოციატი, $\overline{Mw}(\text{FA})=2210$

| Mol/L | | | | F(FA) |
|------------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------|--------------------|
| [FA _{total}] | [CuFA] | [Cu(II) _{free}] | [FA _{free}] | |
| 3.82×10^{-5} | 2.50×10^{-5} | 13.23×10^{-5} | 1.32×10^{-5} | 1.43×10^4 |
| 5.73×10^{-5} | 3.72×10^{-5} | 12.01×10^{-5} | 2.01×10^{-5} | 1.54×10^4 |
| 7.64×10^{-5} | 4.78×10^{-5} | $10,95 \times 10^{-5}$ | 2.86×10^{-5} | 1.53×10^4 |
| 9.55×10^{-5} | 5.11×10^{-5} | 10.62×10^{-5} | 4.44×10^{-5} | 1.08×10^4 |
| 11.46×10^{-5} | 6.05×10^{-5} | 9.68×10^{-5} | $5,41 \times 10^{-5}$ | 1.15×10^4 |
| 13.37×10^{-5} | $6,30 \times 10^{-5}$ | 9.43×10^{-5} | 7.07×10^{-5} | $0,94 \times 10^4$ |
| 15.28×10^{-5} | 6.48×10^{-5} | 9.25×10^{-5} | $8,80 \times 10^{-5}$ | 0.80×10^4 |

$$\beta = 1.67 \times 10^4, \lg \beta = 4.22, \bar{\beta} = (1.21 \pm 0.27) \times 10^4, S = 0.29 \times 10^4$$

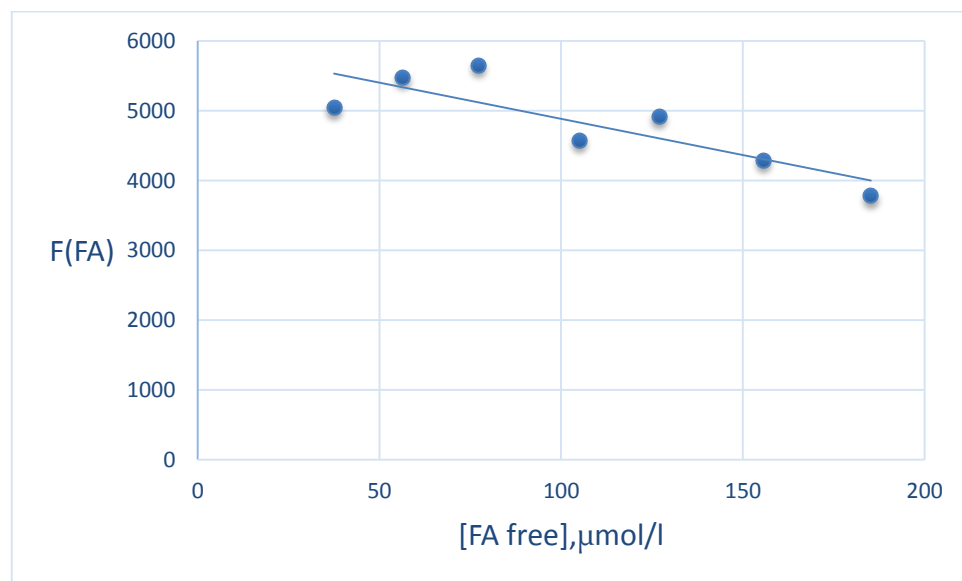


ნახ. 39. გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი სპილენძის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით. $\text{pH}=5.0$, ასოციატი $\overline{Mw}(\text{FA})=2210$, $\sum X_i = 31,91 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2 = 1018.2481 \times 10^{-10}$, $\sum Y_i = 8.47 \times 10^4$, $\sum X_i^2 = 190.3687 \times 10^{-10}$, $\sum X_i Y_i = 3.4061$, $\beta = 1.67 \times 10^4$

გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი.. სპილენძის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები pH=5.0, „ოლიგომერი“ $[Cu(II)_{total}] = 15.73 \times 10^{-5}$ მოლ/ლ

| Mol/L | | | | F(FA) |
|------------------------|-----------------------|---------------------------|------------------------|--------------------|
| [FA _{total}] | [CuFA] | [Cu(II) _{free}] | [FA _{free}] | |
| 6.25×10^{-5} | 2.50×10^{-5} | 13.23×10^{-5} | 3.75×10^{-5} | 5.04×10^3 |
| 9.37×10^{-5} | 3.72×10^{-5} | 12.01×10^{-5} | 5.65×10^{-5} | $5,48 \times 10^3$ |
| 12.50×10^{-5} | 4.78×10^{-5} | $10,95 \times 10^{-5}$ | 7.72×10^{-5} | 5.65×10^3 |
| 15.62×10^{-5} | 5.11×10^{-5} | 10.62×10^{-5} | $10,51 \times 10^{-5}$ | 4.58×10^3 |
| 18.75×10^{-5} | 6.05×10^{-5} | $9,68 \times 10^{-5}$ | 12.70×10^{-5} | 4.92×10^3 |
| 21.87×10^{-5} | $6,30 \times 10^{-5}$ | $9,43 \times 10^{-5}$ | 15.57×10^{-5} | 4.29×10^3 |
| 25.00×10^{-5} | $6,48 \times 10^{-5}$ | 9.25×10^{-5} | $18,52 \times 10^{-5}$ | 3.78×10^3 |

$\beta = 5.92 \times 10^3$, $\lg \beta = 3.77$, $\bar{\beta} = (4.82 \pm 0.61) \times 10^3$, $S = 0.66 \times 10^3$

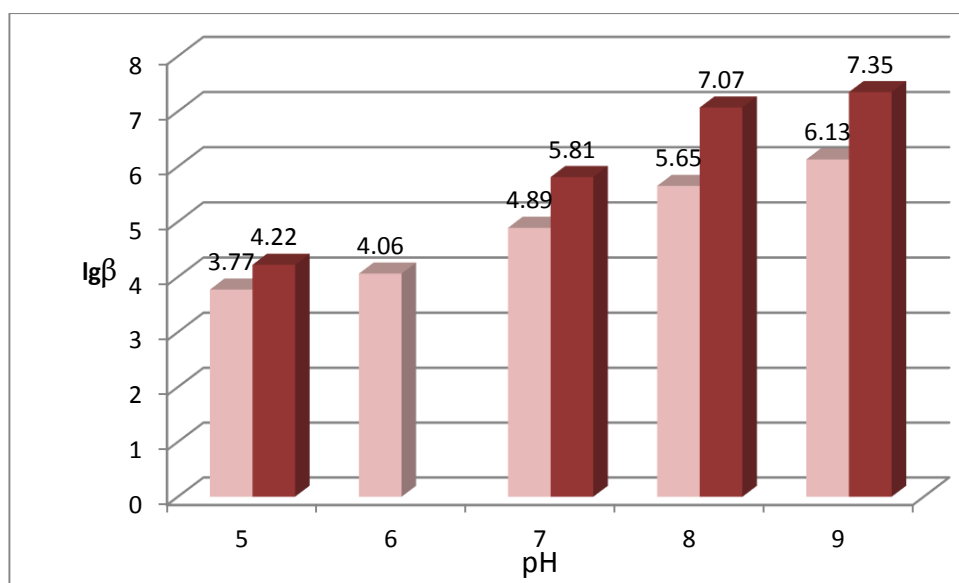


ნახ. 40. გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი. სპილენძის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით . pH=5.0 , „ოლიგომერი“, $\sum X_i = 74.42 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2 = 5538.3364 \times 10^{-10}$, $\sum Y_i = 33.74 \times 10^3$, $\sum X_i^2 = 962.7488 \times 10^{-10}$, $\sum X_i Y_i = 3.4088$ $\beta = 5.92 \times 10^3$

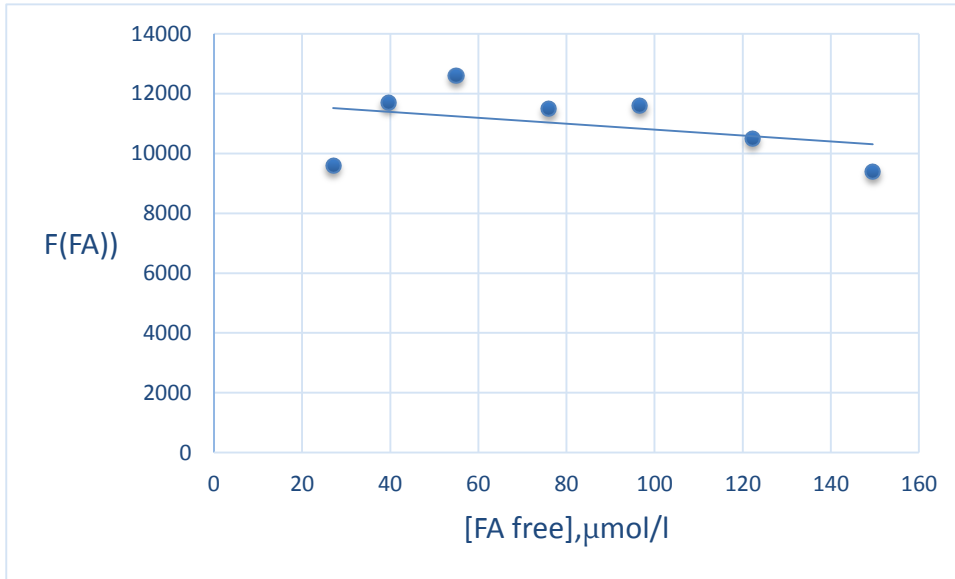
გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი.. ნიკელის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები. pH=7.0, [Ni(II)_{total}]= 17.17x10⁻⁵მოლ/ლ., „ოლიგომერი“

| Mol/L | | | | F(FA) |
|-------------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|----------------------|
| [FA _{total}] | [NiFA] | [Ni(II) _{free}] | [FA _{free}] | |
| 6.25 x10 ⁻⁵ | 3.55 x10 ⁻⁵ | 13.62x10 ⁻⁵ | 2.70 x10 ⁻⁵ | 0,96x10 ⁴ |
| 9.37 x10 ⁻⁵ | 5,42 x10 ⁻⁵ | 11,75x10 ⁻⁵ | 3.95 x10 ⁻⁵ | 1.17x10 ⁴ |
| 12.50 x10 ⁻⁵ | 7.01 x10 ⁻⁵ | 10.16x10 ⁻⁵ | 5.49 x10 ⁻⁵ | 1.26x10 ⁴ |
| 15.62 x10 ⁻⁵ | 8.02 x10 ⁻⁵ | 9,15x10 ⁻⁵ | 7.60 x10 ⁻⁵ | 1.15x10 ⁴ |
| 18.75 x10 ⁻⁵ | 9.09 x10 ⁻⁵ | 8.08x10 ⁻⁵ | 9.66 x10 ⁻⁵ | 1.16x10 ⁴ |
| 21.87 x10 ⁻⁵ | 9,65 x10 ⁻⁵ | 7.52x10 ⁻⁵ | 12.22 x10 ⁻⁵ | 1.05x10 ⁴ |
| 25.00 x10 ⁻⁵ | 10.05 x10 ⁻⁵ | 7.12x10 ⁻⁵ | 14.95 x10 ⁻⁵ | 0.94x10 ⁴ |

$\beta=1.18 \times 10^4$, $\lg \beta= 4.07$, $\bar{\beta} = (1.10 \pm 0.11) \times 10^4$, $S=0.12 \times 10^4$



ნახ. 41. სპილენძის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივების მნიშვნელობების (lgβ) დამოკიდებულება pH-ზე . მუქი დიაგრამები შეესაბამება „სრულ“Mw=2210(pH5) და „აქტიურ“ ასოციატებს“:Mw=2749 (pH7), Mw=2191 (pH8), 1903 (pH9), ბაცი- „ოლიგომერს „



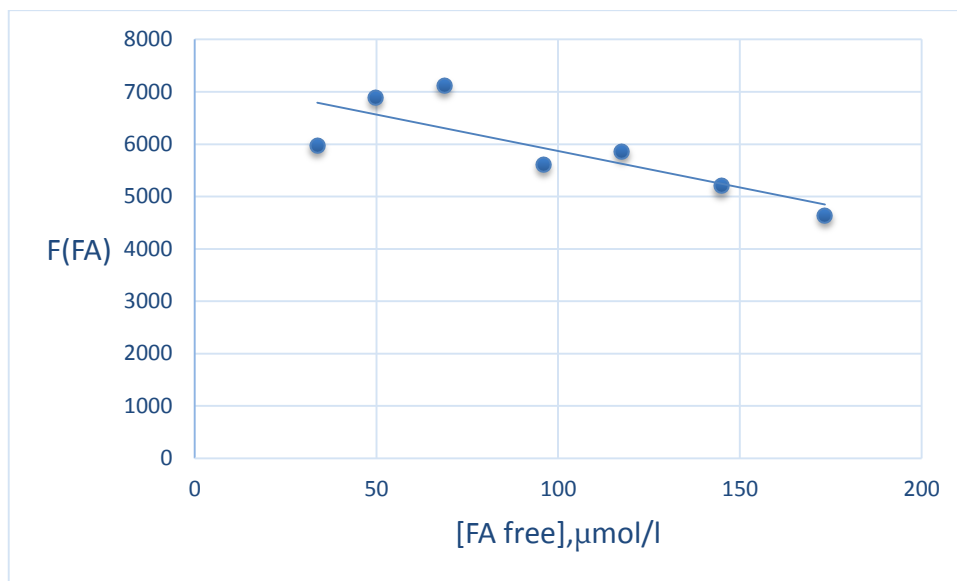
ნახ.42.გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი.ნიკელის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით .გრაფიკული ვარიანტი. pH=7.0 , „ოლიგომერი“ , $\sum X_i = 56.57 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2 = 3200.1649 \times 10^{-10}$, $\sum Y_i = 7.69 \times 10^4$ $\sum X_i^2 = 576.9335 \times 10^{-10}$, $\sum X_i Y_i = 6.0959$, $\beta = 1.18 \times 10^4$

ცხრილი 48

გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი.. ნიკელის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები. pH=6.0, „ოლიგომერი“ $[Ni(II)_{total}] = 17.17 \times 10^{-5}$ მოლ/ლ

| Mol/L | | | | F(FA) |
|------------------------|-----------------------|---------------------------|------------------------|--------------------|
| [FA _{total}] | [NiFA] | [Ni(II) _{free}] | [FA _{free}] | |
| 6.25×10^{-5} | 2.88×10^{-5} | 14.29×10^{-5} | 3.37×10^{-5} | 5.98×10^3 |
| 9.37×10^{-5} | 4.39×10^{-5} | 12.78×10^{-5} | 4.98×10^{-5} | 6.89×10^3 |
| 12.50×10^{-5} | 5.64×10^{-5} | 11.53×10^{-5} | 6.86×10^{-5} | 7.13×10^3 |
| 15.62×10^{-5} | 6.02×10^{-5} | 11.15×10^{-5} | 9.60×10^{-5} | 5.62×10^3 |
| 18.75×10^{-5} | 7.00×10^{-5} | 10.17×10^{-5} | 11.75×10^{-5} | 5.86×10^3 |
| 21.87×10^{-5} | 7.38×10^{-5} | 9.79×10^{-5} | 14.49×10^{-5} | 5.20×10^3 |
| 25.00×10^{-5} | 7.66×10^{-5} | 9.51×10^{-5} | 17.34×10^{-5} | 4.64×10^3 |

$\beta = 7.26 \times 10^3$, $\lg \beta = 3.86$, $\bar{\beta} = (5.90 \pm 0.81) \times 10^3$, $S = 0.88 \times 10^3$



ნახ. 43. გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი. ნიკელის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით .pH=6.0 , „ოლიგომერი“, $\sum X_i = 68.39 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2 = 4677.1921 \times 10^{-10}$, $\sum Y_i = 41.32 \times 10^3$, $\sum X_i^2 = 824.0751 \times 10^{-10}$, $\sum X_i Y_i = 3.8198$, $\beta = 7.26 \times 10^3$

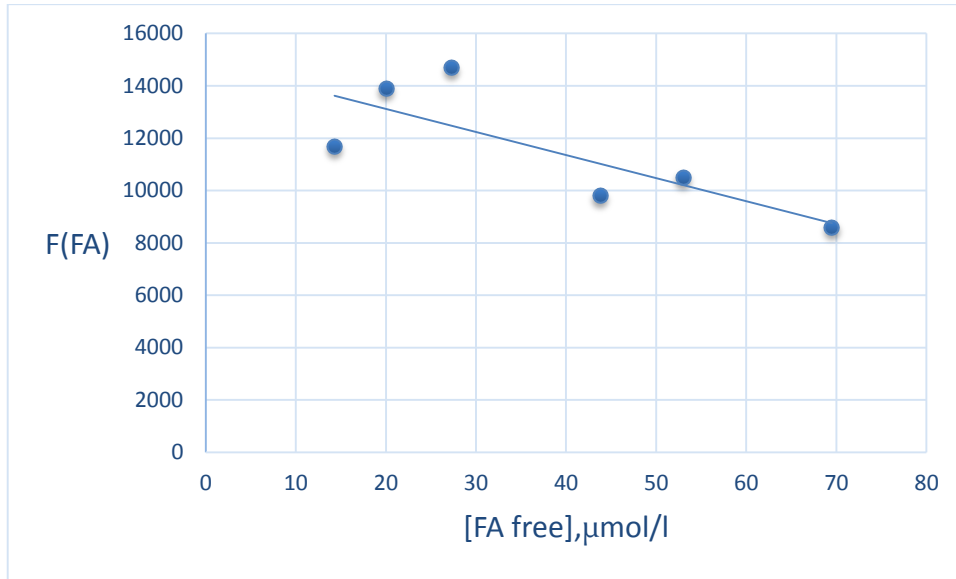
ცხრილი 49

გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი.. ნიკელის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები. **pH=5.0**, $[Ni(II)_{total}] = 17.17 \times 10^{-5} M$, სრული ასოციატი

$\overline{M_w(FA)} = 2210$

| Mol/L | | | | F(FA) |
|------------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------|--------------------|
| [FA _{total}] | [NiFA] | [Ni(II) _{free}] | [FA _{free}] | |
| 3.82×10^{-5} | 2.39×10^{-5} | 14.28×10^{-5} | 1.43×10^{-5} | 1.17×10^4 |
| 5.73×10^{-5} | 3.73×10^{-5} | 13.44×10^{-5} | 2.00×10^{-5} | 1.39×10^4 |
| 7.64×10^{-5} | 4.91×10^{-5} | 12.26×10^{-5} | 2.73×10^{-5} | 1.47×10^4 |
| 9.55×10^{-5} | 5.17×10^{-5} | 12.00×10^{-5} | 4.38×10^{-5} | 0.98×10^4 |
| 11.46×10^{-5} | 6.16×10^{-5} | 11.01×10^{-5} | 5.3×10^{-5} | 1.05×10^4 |
| 13.37×10^{-5} | 6.42×10^{-5} | 10.75×10^{-5} | 6.95×10^{-5} | 0.86×10^4 |
| 15.28×10^{-5} | 6.89×10^{-5} | 10.28×10^{-5} | 8.39×10^{-5} | 0.80×10^4 |

$$\beta = 1.47 \times 10^4, \lg \beta = 4.17, \bar{\beta} = (1.10 \pm 0.23) \times 10^4, S = 0.25 \times 10^4$$



ნახ.44.გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი.ნიკელის ფულვატის პირობითი მდგრადობის

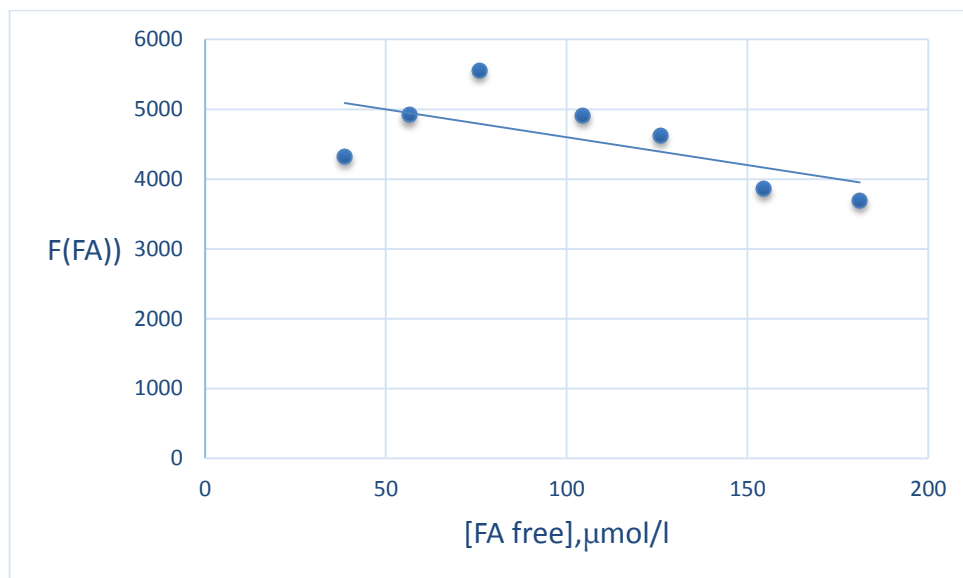
მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით .. pH=5.0 , $\overline{Mw}(FA)=2210$,
 $\sum Xi =31.18 \times 10^{-5}$, $(\sum Xi)^2=972.1924 \times 10^{-10}$, $\sum Yi =7.72 \times 10^4$, $\sum Xi^2=179.6670 \times 10^{-10}$,
 $\sum XiYi =3.1012$, $\beta= 1.47 \times 10^4$

ცხრილი 50

გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი.. ნიკელის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები pH=5.0, $[Ni(II)_{total}] = 17.17 \times 10^{-5}$ მოლ/ლ., „ოლიგომერი“

| Mol/L | | | | F(FA) |
|------------------------|-----------------------|---------------------------|------------------------|--------------------|
| [FA _{total}] | [NiFA] | [Ni(II) _{free}] | [FA _{free}] | |
| 6.25×10^{-5} | 2.39×10^{-5} | 14.28×10^{-5} | 3.86×10^{-5} | 4.33×10^3 |
| 9.37×10^{-5} | 3.73×10^{-5} | 13.44×10^{-5} | 5.64×10^{-5} | 4.92×10^3 |
| 12.50×10^{-5} | 4.91×10^{-5} | 12.26×10^{-5} | 7.59×10^{-5} | 5.56×10^3 |
| 15.62×10^{-5} | 5.17×10^{-5} | 12.00×10^{-5} | 10.45×10^{-5} | 4.91×10^3 |
| 18.75×10^{-5} | 6.16×10^{-5} | 11.01×10^{-5} | $12,59 \times 10^{-5}$ | $4,63 \times 10^3$ |
| 21.87×10^{-5} | 6.42×10^{-5} | $10,75 \times 10^{-5}$ | 15.45×10^{-5} | 3.86×10^3 |
| 25.00×10^{-5} | 6.89×10^{-5} | 10.28×10^{-5} | 18.11×10^{-5} | 3.70×10^3 |

$\beta = 4.65 \times 10^3$, $\lg \beta = 3.67$, $\overline{\beta} = (4.56 \pm 0.60) \times 10^3$, $S = 0.65 \times 10^3$



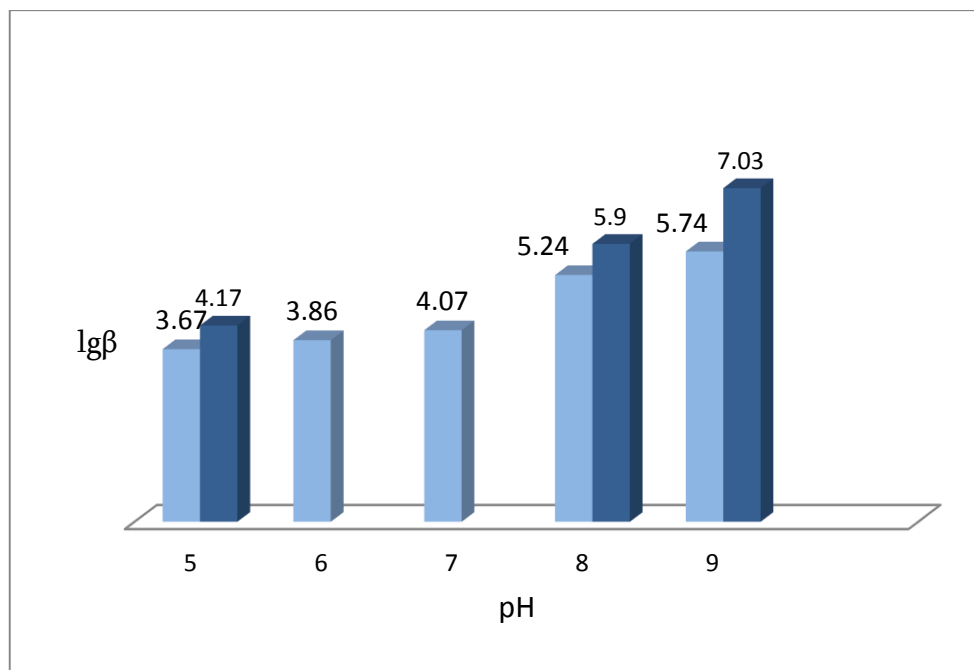
ნახ. 45. გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი.ნიკელის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით .. pH=5.0 , „ოლიგომერი“, $\sum X_i = 73.69 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2 = 5430.2161 \times 10^{-10}$, $\sum Y_i = 31.1 \times 10^3$, $\sum X_i^2 = 938.7025 \times 10^{-10}$, $\sum X_i Y_i = 3.2291$, $\beta = 4.65 \times 10^3$

ცხრილი 51

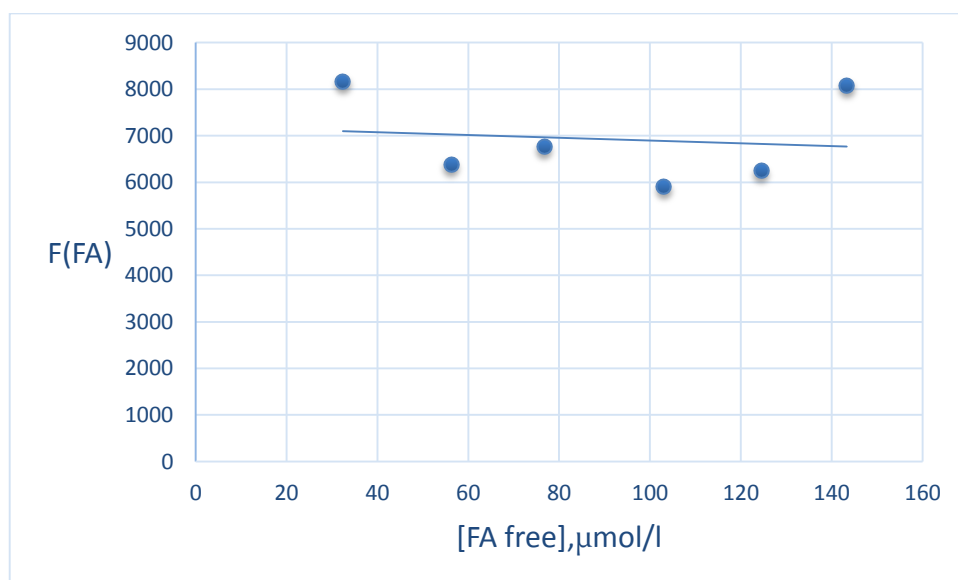
გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი.. თუთიის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები pH=7.0, $[Zn(II)_{total}] = 15.29 \times 10^{-5}$ მოლ/.ლ., „ოლიგომერი“

| Mol/L | | | | F(FA) |
|------------------------|-----------------------|---------------------------|------------------------|--------------------|
| [FA _{total}] | [ZnFA] | [Zn(II) _{free}] | [FA _{free}] | |
| 6.44×10^{-5} | 3.2×10^{-5} | 12.09×10^{-5} | 3.24×10^{-5} | 8.17×10^3 |
| 9.66×10^{-5} | 4.04×10^{-5} | 11.25×10^{-5} | 5.62×10^{-5} | 6.39×10^3 |
| 12.88×10^{-5} | 5.21×10^{-5} | 10.08×10^{-5} | 7.67×10^{-5} | 6.76×10^3 |
| 16.10×10^{-5} | 5.79×10^{-5} | 9.50×10^{-5} | 10.31×10^{-5} | 5.91×10^3 |
| 19.32×10^{-5} | 6.87×10^{-5} | 8.42×10^{-5} | 12.45×10^{-5} | 6.25×10^3 |
| 22.54×10^{-5} | 8.21×10^{-5} | 7.08×10^{-5} | 14.33×10^{-5} | 8.09×10^3 |
| 25.76×10^{-5} | 9.27×10^{-5} | 6.02×10^{-5} | 16.49×10^{-5} | 9.34×10^3 |

$$\beta = 6.32 \times 10^3, \lg \beta = 3.80, \bar{\beta} = (7.27 \pm 1.17) \times 10^3, S = 1.27 \times 10^3$$



ნახ.46. ნიკელის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას მნიშვნელობის ($lg\beta$) დამოკიდებულება pH -ის სიდიდეზე . მუქი დიაგრამები შეესაბამება „სრულ“ $M_w=2210$ (pH=5) და „აქტიურ“ასოციატებს“ $M_w=1815$ (pH=8.0), $M_w=1903$ (pH=9.0),ბაცი- „ოლიგომერს“

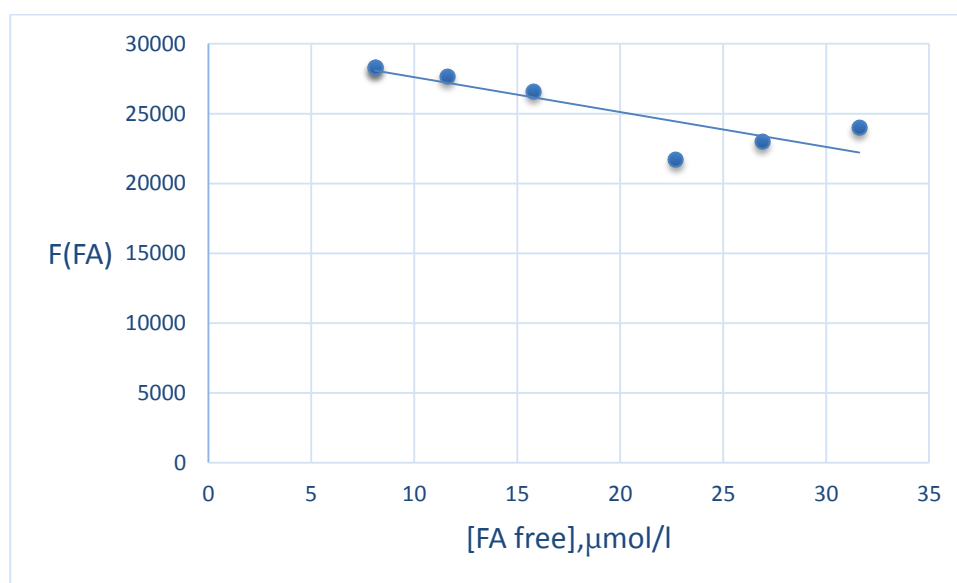


ნახ. 47. გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი. თუთიის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით . pH=7.0 , „ოლიგომერი“
 $\sum X_i = 70.11 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2 = 4915.4121 \times 10^{-10}$, $\sum Y_i = 50.91 \times 10^3$, $\sum X_i^2 = 839.4785 \times 10^{-10}$
 $\sum X_i Y_i = 5.2292$, $\beta = 6.32 \times 10^3$

გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი.. თუთიის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები $pH=6.0$, $[Zn(II)_{total}] = 15.29 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$, სრული ასოციატი, $Mw(FA)=3560$

| Mol/L | | | | F(FA) |
|------------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------|--------------------|
| [FA _{total}] | [ZnFA] | [Zn(II) _{free}] | [FA _{free}] | |
| 3.66×10^{-5} | 2.85×10^{-5} | 12.44×10^{-5} | 0.81×10^{-5} | 2.83×10^4 |
| 4.88×10^{-5} | 3.72×10^{-5} | 11.57×10^{-5} | 1.16×10^{-5} | 2.77×10^4 |
| 6.10×10^{-5} | 4.52×10^{-5} | 10.77×10^{-5} | 1.58×10^{-5} | 2.66×10^4 |
| 7.32×10^{-5} | 5.05×10^{-5} | 10.24×10^{-5} | 2.27×10^{-5} | 2.17×10^4 |
| 8.54×10^{-5} | 5.85×10^{-5} | 9.44×10^{-5} | 2.69×10^{-5} | 2.30×10^4 |
| 9.76×10^{-5} | 6.60×10^{-5} | 8.69×10^{-5} | 3.16×10^{-5} | 2.40×10^4 |

$\beta = 2.99 \times 10^4$, $\lg \beta = 4.47$, $\bar{\beta} = (2.52 \pm 0.28) \times 10^4$, $S = 0.27 \times 10^4$



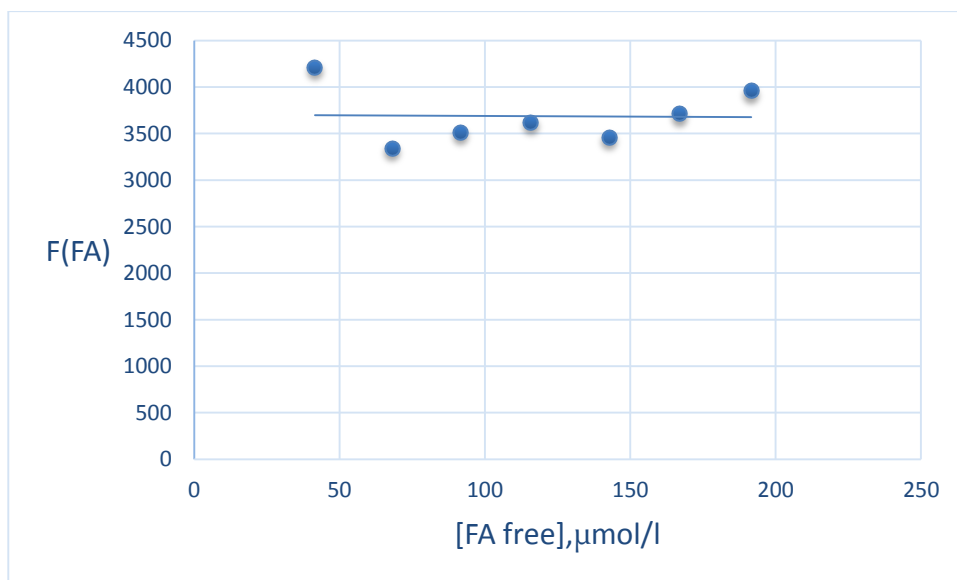
ნახ. 48. გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი. თუთიის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით .გრაფიკული ვარიანტი. $pH=6.0$, ასოციატი $Mw=3560$, $\sum X_i = 11.67 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2 = 136.1889 \times 10^{-10}$, $\sum Y_i = 15.13 \times 10^4$, $\sum X_i^2 = 26.8727 \times 10^{-10}$, $\sum X_i Y_i = 2.8404$, $\beta = 2.99 \times 10^4$

გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი.. თუთიის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები pH=6.0, „ოლიგომერი“ $[Zn(II)_{total}] = 15.29 \times 10^{-5}$ მოლ/ლ

]

| Mol/L | | | | F(FA) |
|------------------------|-----------------------|---------------------------|------------------------|--------------------|
| [FA _{total}] | [ZnFA] | [Zn(II) _{free}] | [FA _{free}] | |
| 6.44×10^{-5} | 2.28×10^{-5} | 13.01×10^{-5} | 4.16×10^{-5} | 4.21×10^3 |
| 9.66×10^{-5} | 2.85×10^{-5} | 12.44×10^{-5} | 6.81×10^{-5} | 3.34×10^3 |
| 12.88×10^{-5} | 3.72×10^{-5} | 11.57×10^{-5} | 9.16×10^{-5} | 3.51×10^3 |
| 16.10×10^{-5} | 4.52×10^{-5} | 10.77×10^{-5} | 11.58×10^{-5} | 3.62×10^3 |
| 19.32×10^{-5} | 5.05×10^{-5} | 10.24×10^{-5} | 14.27×10^{-5} | 3.46×10^3 |
| 22.54×10^{-5} | 5.85×10^{-5} | 9.44×10^{-5} | 16.69×10^{-5} | 3.71×10^3 |
| 25.76×10^{-5} | 6.60×10^{-5} | 8.69×10^{-5} | 19.16×10^{-5} | 3.96×10^3 |

$\beta = 3.70 \times 10^3$, $\lg \beta = 3.57$, $\bar{\beta} = (3.69 \pm 0.28) \times 10^3$, $S = 0.30 \times 10^3$

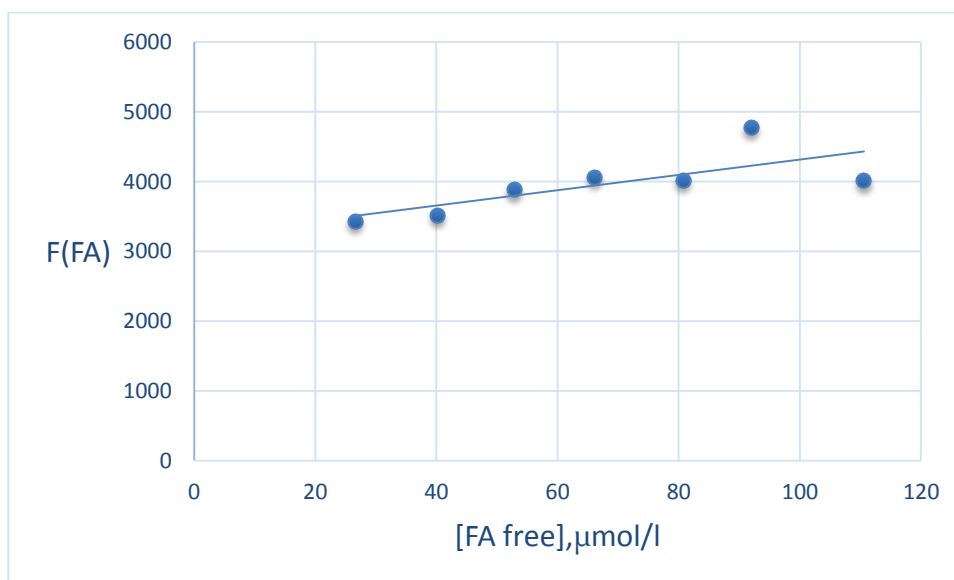


ნახ.49. გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი., თუთიის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით .გრაფიკული ვარიანტი. pH=6.0 , „ოლიგომერი“ , $\sum X_i = 81.83 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2 = 6696.1489 \times 10^{-10}$, $\sum Y_i = 25.81 \times 10^3$, $\sum X_i^2 = 1130.9783 \times 10^{-10}$, $\sum X_i Y_i = 3.0148$, $\beta = 3.70 \times 10^3$

გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი.. თუთიის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები, pH=5.0, [Zn(II)_{total}]=15.29x10⁻⁵მოლ/ლ., „სრული ასოციატი“, Mw(FA)=2210

| Mol/L | | | | F(FA) |
|-------------------------|------------------------|---------------------------|------------------------|----------------------|
| [FA _{total}] | [ZnFA] | [Zn(II) _{free}] | [FA _{free}] | |
| 3.94 x10 ⁻⁵ | 1.28 x10 ⁻⁵ | 14.01x10 ⁻⁵ | 2.66x10 ⁻⁵ | 3.43x10 ³ |
| 5.91 x10 ⁻⁵ | 1.89 x10 ⁻⁵ | 13.40 x10 ⁻⁵ | 4.02x10 ⁻⁵ | 3.51x10 ³ |
| 7.88 x10 ⁻⁵ | 2.60 x10 ⁻⁵ | 12.69 x10 ⁻⁵ | 5.28x10 ⁻⁵ | 3.88x10 ³ |
| 9,85 x10 ⁻⁵ | 3.24 x10 ⁻⁵ | 12.05 x10 ⁻⁵ | 6.61x10 ⁻⁵ | 4.06x10 ³ |
| 11.82 x10 ⁻⁵ | 3.75 x10 ⁻⁵ | 11.54 x10 ⁻⁵ | 8.07x10 ⁻⁵ | 4.02x10 ³ |
| 13.79 x10 ⁻⁵ | 4.59 x10 ⁻⁵ | 10.70 x10 ⁻⁵ | 9.2x10 ⁻⁵ | 4.77x10 ³ |
| 15.76 x10 ⁻⁵ | 4.70 x10 ⁻⁵ | 10.59 x10 ⁻⁵ | 11.06x10 ⁻⁵ | 4.01x10 ³ |

$\beta = 3.23 \times 10^3$, $\lg \beta = 3.51$, $\bar{\beta} = (3.95 \pm 0.41) \times 10^3$, $S = 0.44 \times 10^3$

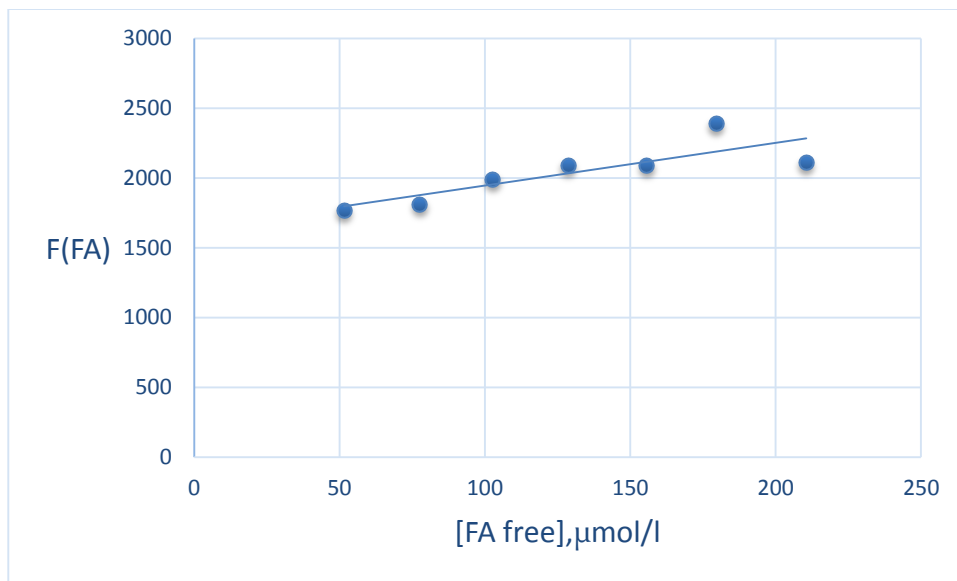


ნახ.50. გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი. თუთიის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით .გრაფიკული ვარიანტი. pH=5.0 , Mw(FA)=2210 , $\sum X_i = 46.9 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2 = 2199.61 \times 10^{-10}$, $\sum Y_i = 27.684 \times 10^3$, $\sum X_i^2 = 366.895 \times 10^{-10}$, $\sum X_i Y_i = 1.9122$, $\beta = 3.23 \times 10^3$

გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი.. თუთიის ფულვატური კომპლექსის პირობითი მდგრადობის მუდმივას ლედენის მეთოდით გათვლისათვის საჭირო მონაცემები, pH=5.0, [Zn(II)_{total}]=15.29x10⁻⁵მოლ/ლ.“ოლიგომერი“

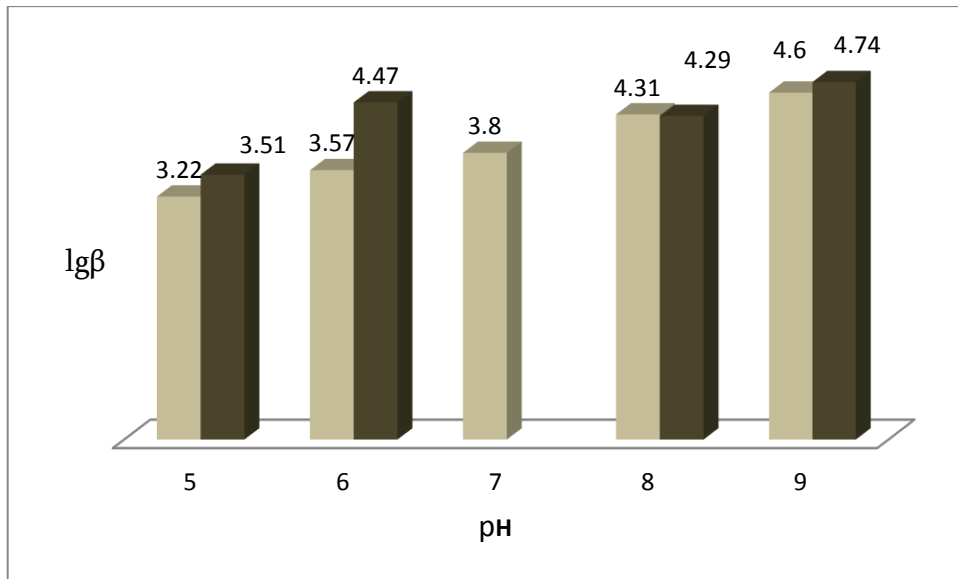
| Mol/L | | | | F(FA) |
|-------------------------|------------------------|---------------------------|-------------------------|-----------------------|
| [FA _{total}] | [ZnFA] | [Zn(II) _{free}] | [FA _{free}] | |
| 6.44 x10 ⁻⁵ | 1.28 x10 ⁻⁵ | 14.01x10 ⁻⁵ | 5.16x10 ⁻⁵ | 1.77x10 ³ |
| 9.66 x10 ⁻⁵ | 1.89 x10 ⁻⁵ | 13.40 x10 ⁻⁵ | 7.77 x10 ⁻⁵ | 1.81 x10 ³ |
| 12.88 x10 ⁻⁵ | 2,60 x10 ⁻⁵ | 12.69 x10 ⁻⁵ | 10.28 x10 ⁻⁵ | 1.99 x10 ³ |
| 16.10 x10 ⁻⁵ | 3.24 x10 ⁻⁵ | 12.05 x10 ⁻⁵ | 12.86 x10 ⁻⁵ | 2.09x10 ³ |
| 19.32 x10 ⁻⁵ | 3.75 x10 ⁻⁵ | 11.54 x10 ⁻⁵ | 15.57 x10 ⁻⁵ | 2.09 x10 ³ |
| 22.54 x10 ⁻⁵ | 4.59 x10 ⁻⁵ | 10,70 x10 ⁻⁵ | 17.95 x10 ⁻⁵ | 2.39 x10 ³ |
| 25.76 x10 ⁻⁵ | 4.70 x10 ⁻⁵ | 10.59 x10 ⁻⁵ | 21.06 x10 ⁻⁵ | 2.11 x10 ³ |

$\beta = 1.65 \times 10^3$, $\lg \beta = 3.22$, $\bar{\beta} = (2.03 \pm 0.19) \times 10^3$, $S = 0.21 \times 10^3$

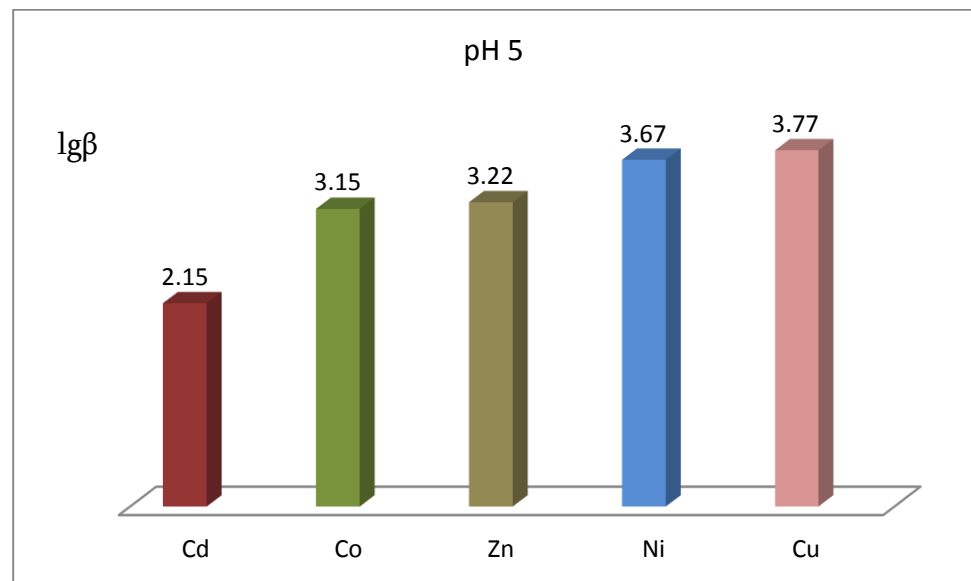


ნახ.51. გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი. თუთიის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივას გათვლა ლედენის მეთოდით . pH=5.0 ,“ოლიგომერი“

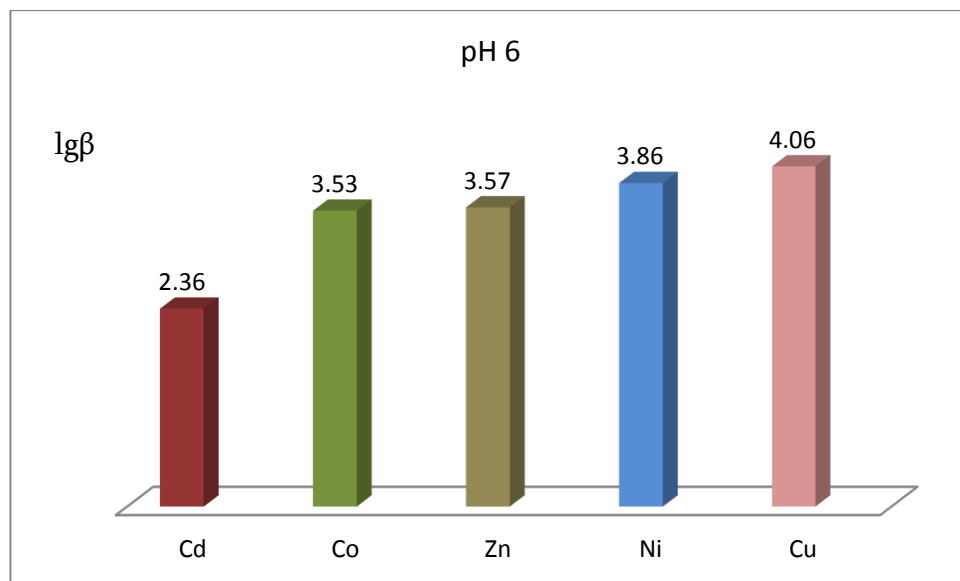
$\sum X_i = 90.65 \times 10^{-5}$, $(\sum X_i)^2 = 8217.4225 \times 10^{-10}$, $\sum Y_i = 14.25 \times 10^3$, $\sum X_i^2 = 1366.2075 \times 10^{-10}$,
 $\sum X_i Y_i = 1.9039$, $\beta = 1.65 \times 10^3$



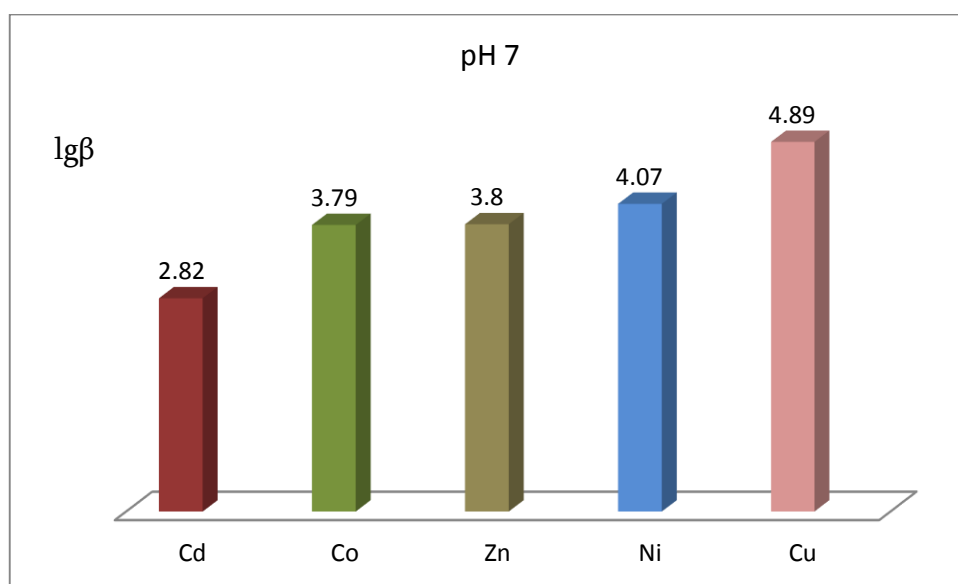
ნახ.52. თუთიის ფულვატის პირობითი მდგრადობის მუდმივების მნიშვნელობების (lgβ) დამოკიდებულება pH-ის სიდიდეზე .. .მუქი დიაგრამები შეესაბამება „სრულ“ :Mw=3560 (pH=6), 2210(pH=5)და „აქტიურ“ ასოციატებს:Mw=1314(pH=8) ,1675 (pH=9),ბაცი-„ოლიგომერ ს“



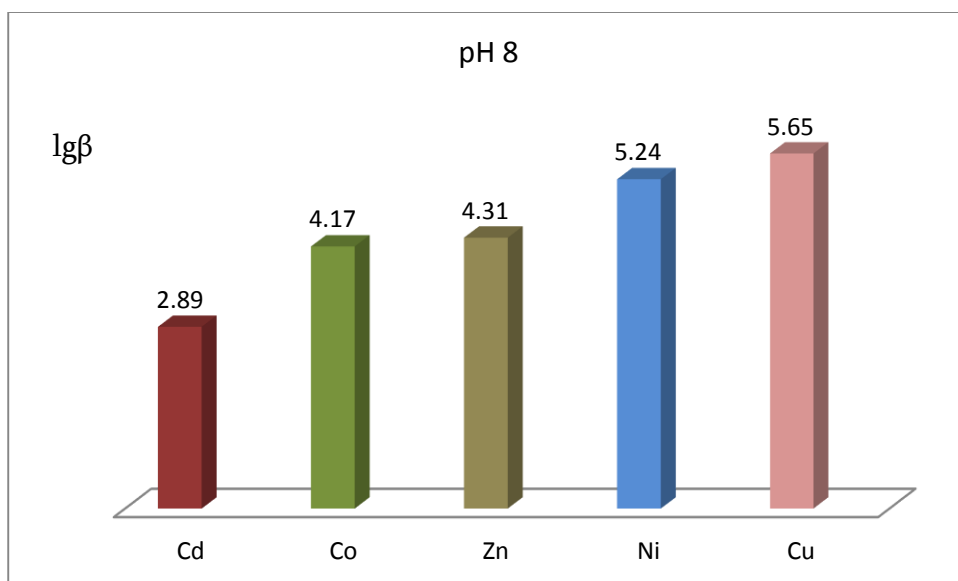
ნახ. 53. Cd(II),Zn(II),Cu(II),Co(II) და Ni(II) -ის ფულვატების პირობითი მდგრადობის მუდმივები (lgβ) pH 5-ზე, „ოლიგომერის „ მიხედვით,Mw=1350



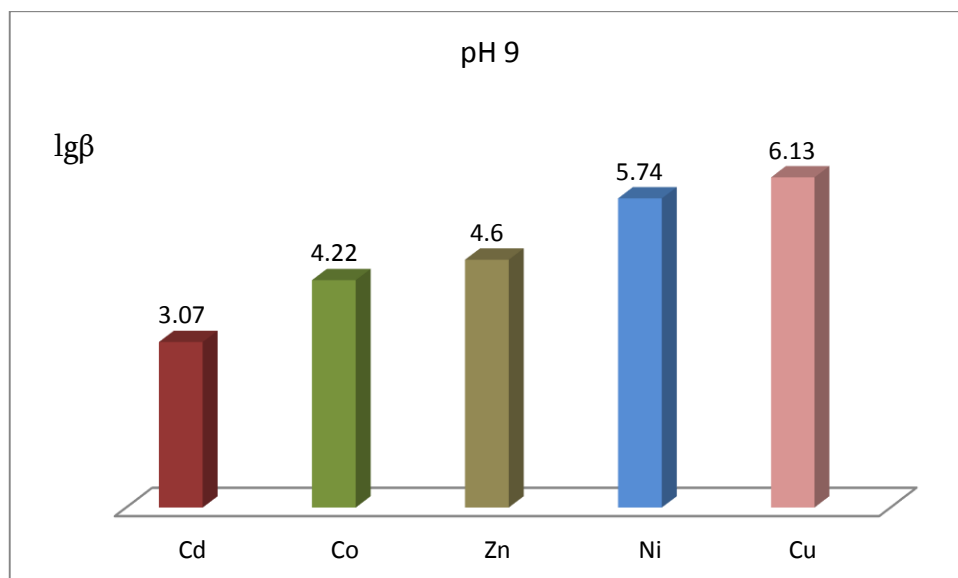
ნახ.54. Cd(II),Zn(II),Cu(II),Co(II) და Ni(II) -ის ფულვატების პირობითი მდგრადობის მუდმივები (lgβ) pH 6-ზე, „ოლიგომერის „ მიხედვით, Mw(FA)=1350



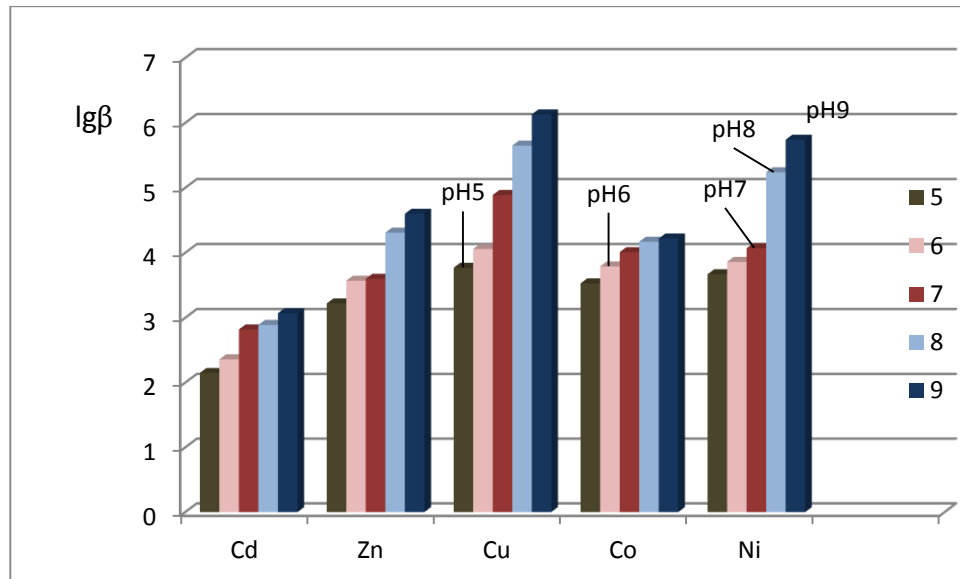
ნახ.55. Cd(II), Zn(II), Co(II) და Ni(II) -ის ფულვატების პირობითი მდგრადობის მუდმივები (lgβ) pH7-ზე, „ოლიგომერის“ მიხედვით, Mw=1350



ნახ.56. Cd(II),Zn(II),Cu(II),Co(II) და Ni(II) -ის ფულვატების პირობითი მდგრადობის მუდმივები (lgβ) pH 8.0-ზე, „ოლიგომერის“ მიხედვით,Mw=1350



ნახ.57. Cd(II),Zn(II),Cu(II),Co(II) და Ni(II) -ის ფულვატების პირობითი მდგრადობის მუდმივები (lgβ) pH 9.0-ზე, „ოლიგომერის“ მიხედვით,Mw=1350



ნახ.58. Cd(II),Zn(II),Cu(II),Co(II) და Ni(II) -ის ფულვატების პირობითი მდგრადობის მუდმივების ($lg\beta$) განაწილების კანონზომიერება pH 5-ზე, pH 6-ზე, pH 7-ზე, pH 8-ზე, pH 9-ზე, „ოლიგომერის“ მიხედვით, $M_w(FA)=1350$

მოცემულ კონცენტრაციულ პირობებში, გელფილტრაციული მეთოდით მიღებული შედეგების დამუშავებამ გვიჩვენა, რომ სრული ასოციატის მიხედვით გათვლა, pH 5-დან-9-მდე, მხოლოდ ისეთი სუსტი კომპლექსწარმომქნელის დროსაა შესაძლებელი, როგორც კადმიუმი (ნახ.19-23.29. ცხრ.27-31). დანარჩენი მეტალების შემთხვევებში, ასოციატის მიხედვით გათვლები მხოლოდ pH5-ზე (Co, Ni, Zn და Cu) და pH 6-ზე (Co და Zn) შესაძლებელი, ანუ იმ დროს როდესაც კომპლექსწარმოქმნის პროცესები შედარებით სუსტად მიმდინარეობენ.

ხსნადობის მეთოდით მიღებული შედეგების ანალიზისას უკვე აღინიშნა, რომ გათვლებისას „აქტიური ასოციატის“ გამოყენება მთელ რიგ უხერხულებას ჰქმის. აქედან ცხადია რომ გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდით მიღებული შედეგების მიხედვით ფულვატების მუდმივების, კერძოდ კი თავისუფალი ლიგანდის კონცენტრაციის გასათვლელად, აუცილებელია «ოლიგომერის» საშუალო მოლეკულური მასის გამოყენება. მეტიც, სრული ასოციატების საშუალო მოლეკულური მასების გამოყენებით, ფულვატური მუდმივების გათვლა ყველა მეტალის შემთხვევაში, სხვადასხვა pH-ზე შესაძლებელიც რომ ყოფილიყო, ჩვენ მაინც იძულებული ვიქნებოდით, გათვლები «ოლიგომერის» მიხედვით გვეწარმოებინა, რადგან pH-ის ცვლილებისას, სრული ასოციატების საშუალო მოლეკულური მასები მკვეთრად იცვლება $M_w = 1350$ pH-4540. ამის გამო არაკორექტულია pH-ის სხვადასხვა მნიშვნელობებზე მიღებული ფულვატური კომპლექსების მუდმივების შედარება, რადგან უპასუხოდ რჩება კითხვა, ფულვატების მდგრადობა იზრდება მყავა

გარემოდან ტუტე გარემოში გადასვლისას, თუ მდგრადობის მუდმივების გაზრდა მხოლოდ ლიგანდის მოლეკულური მასის ცვლილებებითაა განპირობებული.

ნათქვამი კარგად ილუსტრირდება კობალტის ფულვატის მაგალითზე (ნახ.37). pH=6-ზე, ასოციატის მიხედვით გათვლილი მუდმივა , pH 7-ზე ,8-ზე და 9-ზე , რომლებზეც ასოციატის საშუალო მოლეკულური მასის გამოყენება შეუძლებელია, გათვლილ მუდმივებზე ბევრად მეტია, რაც თეორიულადაც კი შეუძლებელია. ასეთი კაზუსების აცილება კი მხოლოდ ფულვომჟავების ერთნაირი მოლეკულურ მასების, კერძოდ «ოლიგომერის» საშუალო მოლეკულური მასის გამოყენებითაა შესაძლებელი. ამასთან დიდი მნიშვნელობა აქვს იმასაც , რომ ბუნებრივ წყლებში მძიმე მეტალების მიგრაციის ფორმების გათვლისას და ბალანსის განტოლებების შედგენისას, «ოლიგომერის» საშუალო მოლეკულური მასის გამოყენების დროს , ასოციატებისაგან განსხვავებით , ლიგანდის მოლური კონცენტრაციების გათვლისას pH სიდიდის მიხედვით კორექტირება საჭირო არაა.

გელ-ქრომატოგრაფიული მეთოდით მიღებული მონაცემების საფუძველზე, დადგენდა Cd(II),Co(II),Ni(II),Zn(II) და Cu(II) ფულვატური კომპლექსების პირობითი მდგრადობის მუდმივების შემდეგი მნიშვნელობები (ცხრ. 27- 55 და ნახ. 19-51):

CdFA → pH=9.0: ასოც., $M_w=7610$, $\text{tg}\alpha=1.27$, $\beta=1.36 \times 10^4$, $\lg\beta=4.13$, $\bar{\beta} = (1.87 \pm 0.25) \times 10^4$.

ოლიგ., $M_w=1350$, $\text{tg}\alpha=1.27$, $\beta=1.17 \times 10^3$, $\lg\beta=3.07$, $\bar{\beta} = (1.57 \pm 0.17) \times 10^3$.

pH=8.0: ასოც., $M_w=6260$, $\text{tg}\alpha=1.03$, $\beta=5.06 \times 10^3$, $\lg\beta=3.70$, $\bar{\beta} = (5.62 \pm 0.86) \times 10^3$.

ოლიგ., $M_w=1350$, $\text{tg}\alpha=1.03$, $\beta=7.78 \times 10^2$, $\lg\beta=2.89$, $\bar{\beta} = (8.98 \pm 1.11) \times 10^2$.

pH=7.0 : ასოც., $M_w=4910$, $\text{tg}\alpha=1.04$, $\beta=2.47 \times 10^3$, $\lg\beta=3.39$, $\bar{\beta} = (2.80 \pm 0.38) \times 10^3$.

ოლიგ., $M_w=1350$, $\text{tg}\alpha=1.08$, $\beta=6.69 \times 10^2$, $\lg\beta=2.82$, $\bar{\beta} = (6.57 \pm 0.78) \times 10^2$.

pH=6.0: ასოც., $M_w=3560$, $\text{tg}\alpha=1.20$, $\beta=7.69 \times 10^2$, $\lg\beta=2.88$, $\bar{\beta} = (10.17 \pm 1.17) \times 10^2$.

ოლიგ., $M_w=1350$, $\text{tg}\alpha=0.83$, $\beta=2.27 \times 10^2$, $\lg\beta=2.36$, $\bar{\beta} = (3.65 \pm 0.41) \times 10^2$.

pH=5.0: ასოც., $M_w=2210$, $\text{tg}\alpha=1.26$, $\beta=2.22 \times 10^2$, $\lg\beta=2.35$, $\bar{\beta} = (3.25 \pm 0.46) \times 10^2$.

ოლიგ., $M_w=1350$, $\text{tg}\alpha=1.28$, $\beta=1.42 \times 10^2$, $\lg\beta=2.15$, $\bar{\beta} = (2.80 \pm 0.25) \times 10^2$.

ZnFA → pH=7.0 :ოლიგ., $M_w=1350$, $\text{tg}\alpha=1.25$, $\beta=6.32 \times 10^3$, $\lg\beta=3.80$, $\bar{\beta} = (7.27 \pm 1.17) \times 10^3$.

pH=6.0 : ასოც., $M_w=3560$, $\text{tg}\alpha=1.13$, $\beta=2.99 \times 10^4$, $\lg\beta=4.47$, $\bar{\beta} = (2.52 \pm 0.28) \times 10^4$.

ოლიგ., $M_w=1350$, $\text{tg}\alpha=1.08$, $\beta=3.70 \times 10^3$, $\lg\beta=3.57$, $\bar{\beta} = (3.69 \pm 0.28) \times 10^3$.

pH=5.0 : ასოც., $M_w=2210$, $\text{tg}\alpha=0.85$, $\beta=3.23 \times 10^3$, $\lg\beta=3.51$, $\bar{\beta} = (3.95 \pm 0.41) \times 10^3$.

ოლიგ., $M_w=1350$, $\text{tg}\alpha=1.19$, $\beta=1.65 \times 10^3$, $\lg\beta=3.22$, $\bar{\beta} = (2.03 \pm 0.19) \times 10^3$.

CoFA → pH=9.0:ოლიგ., $M_w=1350$, $\text{tg}\alpha=1.30$, $\beta=1.67 \times 10^4$, $\lg\beta=4.22$, $\bar{\beta} = (1.55 \pm 0.18) \times 10^4$.

pH=8.0:ოლიგ., $M_w=1350$, $\text{tg}\alpha=1.24$, $\beta=1.47 \times 10^4$, $\lg\beta=4.17$, $\bar{\beta} = (1.28 \pm 0.15) \times 10^4$.

pH=7.0 :ოლიგ., $M_w=1350$, $\text{tg}\alpha=0.96$, $\beta=6.23 \times 10^3$, $\lg\beta=3.79$, $\bar{\beta} = (5.03 \pm 0.67) \times 10^3$.

pH=6.0: ასოც., $M_w=3560$, $\text{tg}\alpha=1.06$, $\beta=4.10 \times 10^4$, $\lg\beta=4.61$, $\bar{\beta} = (2.74 \pm 0.84) \times 10^3$.

ოლიგ., $M_w=1350$, $\text{tg}\alpha=1.06$, $\beta=3.36 \times 10^3$, $\lg\beta=3.53$, $\bar{\beta} = (3.22 \pm 0.22) \times 10^3$.

pH=5.0: ასოც., $M_w=2210$, $\text{tg}\alpha=0.91$, $\beta=2.69 \times 10^3$, $\lg\beta=3.43$, $\bar{\beta} = (2.35 \pm 0.19) \times 10^3$.

ოლიგ., $M_w=1350$, $\text{tg}\alpha=0.91$, $\beta=1.4 \times 10^3$, $\lg \beta=3.15$, $\bar{\beta}=(1.30 \pm 0.09) \times 10^3$.

NiFA → **pH=7.0**: ოლიგ., $M_w=1350$, $\text{tg}\alpha=1.24$, $\beta=1.18 \times 10^4$, $\lg \beta=4.07$, $\bar{\beta}=(1.10 \pm 0.11) \times 10^4$

pH=6.0: ოლიგ., $M_w=1350$, $\text{tg}\alpha=1.00$, $\beta=7.26 \times 10^3$, $\lg \beta=3.86$, $\bar{\beta}=(5.90 \pm 0.81) \times 10^3$.

pH=5.0: ასოც., $M_w=2210$, $\text{tg}\alpha=0.98$, $\beta=1.47 \times 10^4$, $\lg \beta=4.17$, $\bar{\beta}=(1.10 \pm 0.23) \times 10^4$.

ოლიგ., $M_w=1350$, $\text{tg}\alpha=0.98$, $\beta=4.65 \times 10^3$, $\lg \beta=3.67$, $\bar{\beta}=(4.56 \pm 0.60) \times 10^3$.

CuFA → **pH=6.0**: ოლიგ., $M_w=1350$, $\text{tg}\alpha=1.21$, $\beta=1.15 \times 10^4$, $\lg \beta=4.06$, $\bar{\beta}=(1.03 \pm 0.14) \times 10^4$.

pH=5.0: ასოც., $M_w=2210$, $\text{tg}\alpha=0.95$, $\beta=1.67 \times 10^4$, $\lg \beta=4.22$, $\bar{\beta}=(1.21 \pm 0.27) \times 10^4$.

ოლიგ., $M_w=1350$, $\text{tg}\alpha=0.93$, $\beta=5.92 \times 10^3$, $\lg \beta=3.77$, $\bar{\beta}=(4.82 \pm 0.61) \times 10^3$.

ჰეტეროგენულ და ჰომოგენურ სისტემებში, «ოლიგომერის» მიხედვით წარმოებულმა გათვლებმა გვიჩვენა, რომ ფულვატური კომპლექსებისთვის დამახასიათებელია შემდეგი კანონზომიერებები:

ნებისმიერი მეტალის ფულვატის მდგრადობის მუდმივას მნიშვნელობა დამოკიდებულია ხსნარის pH-ის სიდიდეზე (ნახ.29,37,41,46,52): $\beta(\text{pH}9) > \beta(\text{pH}8) > \beta(\text{pH}7) > \beta(\text{pH}6) > \beta(\text{pH}5)$ და pH-ის ნებისმიერ მნიშვნელობაზე (ნახ.53-58): $\beta(\text{Cu}) > \beta(\text{Ni}) > \beta(\text{Zn}) \geq \beta(\text{Co}) > \beta(\text{Cd})$.

ამრიგად ფულვომჟავების «ოლიგომერის» საშუალო მოლეკულური მასის გამოყენებამ საშუალება მოგვცა pH-ის ფართო ზღვრებში კორექტულად გაგვეთვალა თავისუფალი ლიგანდის კონცენტრაცია და პირობითი მდგრადობების მუდმივები. მიღებული სიდიდეები წარმატებით შეიძლება გამოვიყენოთ სხვადასხვა ტიპის, კლასის და ჯგუფის ბუნებრივ წყლებში ტოქსიკური მეტალების მიგრაციის ფორმების გასათვლელად.

დასკვნები

1. ჰეტეროგენულ და ჰომოგენურ სისტემებში, pH-ის ფართო ზღვრებში, შესწავლილია Co (II), Ni(II), Cu(II),Zn(II) და Cd (II) კომპლექსწარმოქმნის პროცესები ბუნებრივ წყლებიდან გამოყოფილ ფულვომჟავებთან . დადგენილია, რომ მოცემულ კონცენტრაციულ პირობებში, წარმოქმნილ ფულვატურ კომპლექსებში, მეტალ-ლიგანდის თანაფარდობაა 1:1.

2. ნაჩვენებია , რომ ფულვატური კომპლექსების პირობითი მდგრადობის მუდმივების გაანგარიშებისას , ფულვომჟავების როგორც „სრული”, ასევე „აქტიური ასოციატების“ საშუალო მოლეკულური მასების გამოყენება მოუხერხებელია ,რადგან ისინი ცვალებადი სიდიდებია .

3. დადგენილია, რომ „აქტიური ასოციატების“ საშუალო მოლეკულური მასების მნიშვნელობები დამოკიდებულია როგორც ხსნარში მეტალის რაოდენობაზე, ასევე მისი კომპლექსწარმოქმნის უნარზე , ხოლო „სრული“ ასოციატების“ საშუალო მოლეკულური მასების მნიშვნელობები დამოკიდებულია ხსნარის pH-ის იდიდეზე.

4. ნაჩვენებია, რომ ფულვატების პირობითი მდგრადობის მუდმივების გაანგარიშებისათვის ოპტიმალურია ფულვომჟავების „ოლიგომერების“ საშუალო მოლეკულური მასის, როგორც მუდმივი სიდიდის გამოყენება, რადგან ის მუდმივი სიდიდეა და მნიშვნელობა არაა დამოკიდებული არც მეტალის რაოდენობაზე და არც pH -ის მნიშვნელობაზე .

5. სხვადასხვა pH-ზე, ფულვომჟავების ასოციატების, „აქტიური ასოციატების“ და „ოლიგომერის“ საშუალო მოლეკულური მასების გამოყენებით , დადგენილია Co (II), Ni(II), Cu(II),Zn(II) და Cd (II) ფულვატური კომპლექსების (1:1) პირობითი მდგრადობის მუდმივების მნიშვნელობები.

6. ნაჩვენებია, რომ ფულვატური კომპლექსებისთვის დამახასიათებელია შემდეგი კანონზომიერებები:

- ნებისმიერი მეტალის ფულვატის $\beta(\text{pH}9) > \beta(\text{pH}8) > \beta(\text{pH}7) > \beta(\text{pH}6) > \beta(\text{pH}5)$;

- pH-ის კლების პარალერულად, განსხვავებები ასოციატების და „ოლიგომერის“ საშუალო მოლეკულური მასების გამოყენებით გათვლილ ფულვატების პირობით მდგრადობის მუდმივების მნიშვნელობებს შორის მცირდება;

- pH ის ნებისმიერ მნიშვნელობაზე $\beta(\text{Cu}) > \beta(\text{Ni}) > \beta(\text{Zn}) \geq \beta(\text{Co}) > \beta(\text{Cd})$.

7. ჩატარებული კვლევები ფუნდამენტური ხასიათისაა და გააჩნია როგორც თეორიული, ასევე პრაქტიკული ღირებულება. მიღებული შედეგები წარმატებით შეიძლება იქნეს გამოყენებული ნებისმიერი კლასის და ტიპის ბუნებრივ წყლებში მძიმე მეტალების მიგრაციის ფორმების გასათვლელად .

გამოყენებული ლიტერატურა

- 1 . Химия почв, Орлов Д.С. М.:МГУ, 1992, 259 ,
2. Oden S. Die Huminsauren. Kolloidchem. Beih. Bd. 1919, vol.11, pp.75-26,
- 3..ფულვომჟავები, მახარაძე გ., თბილისი, 2009,“მერიდიანი“.135,
- 4.Rice J.A., Mccarthy P. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. *Organic Geochemistry* 1991, vol.17, №5, pp.635-648,
5. Fujitake N, Kodama H, Nagao S., Tsuda K., Yonebayashi K. Chemical properties of aquatic fulvic acids isolated from Lake Biwa, a clear water system in Japan. *Humic Substances Research*. 2009, vol.5/6 , pp.45-53,
6. Гуминовые вещества в биосфере , Безуглова О.С., Учебное пособие, Ростов-на-Дону, 2009 ,120 ,
7. Sardesai S. Characteristics of humic and fulvic acids in Arabian Sea sediments. – *Indian Journal of Marine Sciences*. 1995, vol.24, pp.119-127,
8. Sihombing R., Greenwood P. F., Wilson M. A., Hanna J. V. Composition of size exclusion fractions of swamp water humic and acids a measured by solid state NMR and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *Organic Geochemistry*, 1996, vl.24, №8, pp.859- 873,
- 9 .Morris K. F., Cutak B. J., Dixon A. M., Lerville C. K. Analysis of diffusion coefficient distributions in humic and fulvic acids by means of diffusion ordered NMR spectroscopy. *Anal. Chem.*, 1999, vol.71, pp. 5315-5321,
10. Westerhoff P., Aiken G., Amy G., Debroux J. Relationships between the structure of natural organic matter and its reactivity towards molecular ozone and hydroxyl radicals. – *Water Research*, 1999, vol.33 , №10, pp.2265-2276 ,
11. Nanny M., Maza J. P. No covalent interactions between monoaromatic compounds and dissolved humic acids: A deuterium NMR T₁ relaxation study. – *Environ. Sci. Technol*. 2001, vol.35, pp.379-384,
12. Kogel-Knabner I. Analytical approaches for characterizing soil organic matter. – *Organic Geochemistry*, 2000, vol.31, №7-8, pp.609-625,
13. Lehtonen K., Hanninen k., Ketola M. Structurally bound lipids in peat humic acids. *Organic Geochemistry*, 2001, vol32,N1, pp.33-43 ,
14. Mao J D, Cory R M, McKnight D M and Schmidt-Rohr K . Characterization of a nitrogen-rich fulvic acid and its precursor algae from solid state NMR. *Organic Geochemistry*. 2007, vol.38, №8, pp.1277–1292,
15. Mao J.D., , Chen N , Cao X. Characterization of humic substances by advanced solid state NMR spectroscopy: Demonstration of a systematic approach. *Organic Geochemistry*,2011,

- vol.42, №8, pp.891–902,
16. Cawley K., McKnight D. , Miller P., Cory R., Fimmen R., Guerard J. Dieser M., Jaros Ch., Chin Y. and Foreman Ch. Characterization of fulvic acid fractions of dissolved organic matter during ice-out in a hyper-eutrophic, coastal pond in Antarctica. *Environmental Research Letters*, 2013, vol.8, № 4 ,pp.5015-5025,
 17. Spencer R G M, Pellerin B A, Bergamaschi B A, Downing B D, Kraus T E C., Smart D. , Dahgren R A and Hernes P J Diurnal variability in riverine dissolved organic matter Composition determined by in situ optical measurement in the San Joaquin River (California, USA). *Hydrol. Process.* 2007, vol.21 pp.3181–89,
 18. Minor E , Stephens B . Dissolved organic matter characteristics within the Lake Superior watershed .*Org. Geochem.* 2008, vol.39, pp.1489–1501,
 19. Jacobs L .E, Fimmen R. L, Chin Y. P, Mash H. E and Weavers L. K. Fulvic acid mediated photolysis of ibuprofen in water. *Water Res.*2011 ,vol.45, №15, pp. 4449– 4458,
 20. Fang X W, Mao J D, Cory R M, McKnight D M and Schmidt-Rohr K. 15N and 13C{14N} NMR investigation of the major nitrogen-containing segment in an aquatic fulvic acid : Evidence for a hydantoin derivative . *Magnetic Resonance in Chemistry* . 2011,vol.49, pp775- 780,
 21. Ma H., Allen H. E., Yin Y. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural water and a wastewater Effluent–*Water Research*,2000, vol.35, №4,pp.985-996,
 22. Lobartini J. C., Tan K. H., Asmussen L. E., Leonard R. A. Himmelsbach D., Gingle A. R. Chemical and spectral differences in humic matter from swamps, streams and soils in the southeastern United States. – *Geoderma*, 1991, vol.49,pp.241-254,
 23. Lenoir, T., Manceau, A. Number of Independent Parameters in the Potentiometric Titration of Humic Substances. *Langmuir* 2010,vol. 26,pp. 3998-4003,
 24. Remucal C.K.,Cory R.M., Sander M.,Mgneill K. Low molecular weight components in an aquatic humic substance as characterized by membrane dialysis and orbitral mass spectrometry . *Environ. Sci.Technol*, 2012,v.46,N17,pp.9350-9359,
 25. Варшал Г. М. Состояние минеральных компонентов в поверхностных водах. – В кн.: Методы анализа природных и сточных вод. М.: Наука, 1977, с.94-107,
 26. Ephreim J. H., Boren H., Arsenie I., Pettersson C. Allard B. A combination of acid- base titrations and derivatization for functional group determinations of an aquatic fulvic acid. – *The Science of the Total Environment*, 1989, vol.81/82, pp.615-624,
 27. Leenheer J.A., Wershaw R.L., Reddy M.M.. Strong acid, carboxyl-group structures in fulvic acid from the Suwannee river. Georgia. Minor structures. *Environmental Science Technology*, 1995,vol.29, №2 , pp.393-398,
 28. Ephraim J. H., Pettersson C., Norden M., Allard B. Potentiometric titrations of humic substances: do ionic strength effects depend on the molecular weight? – *Environmental*

- Science Technology, 1995, vol.29, № 3, pp.622-628,
29. Gamble D. S. Potentiometric titration of fulvic acid: equivalence point calculations and acidic functional groups. – *Can. J. Chem.*, 1972, vol.50, pp.2680-2690,
 30. Mathuthu A. S., Marinsky J. A., Ephraim J. H. Dissociation properties of fulvic acid: identifying the predominant acidic sites. – *Talanta*, 1995, vol.42, №3, pp. 441-447,
 31. 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,
 32. Варшал Г. М., Кошеева И. Я., Сироткина И. С., Велюханова Т. К., Инцкирвели Л. Н., Замокина Н. С. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействие с ионами металлов. – *Геохимия*, 1979, №4, с.598-607,
 33. Сироткина И. С., Варшал Г. М., Лурье Ю. Ю. и др. Применение целлюлозных сорбентов и сефадексов в систематическом анализе органических веществ природных вод. *Ж. аналит. химии*, 1974, т29, №8, с. 1626-1632,
 34. Rice J. A., Weil D. A. Absolute molecular weight distribution of fulvic acid. – In: *Humic substances in the global environment and implications on human health*, 1994, pp.355-359,
 35. Aiken G. R., Malcolm R. L. Molecular weight of aquatic fulvic acids by vapor pressure osmometry. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51, №8, pp. 2177-2184,
 36. Peuravuori J., Pihlaja K. Multi-method characterization of lake aquatic humic matter isolated with two different sorbing solids. – *Analitica Chimica Acta*, 1998, vol.363, №2, pp.235-247,
 37. Appiani E., Page S.E., McNeill K. On the Use of Hydroxyl Radical Kinetics to Assess the Number-Average Molecular Weight of Dissolved Organic Matter. – *Environ. Sci. Technol.*, 2014, vol.48, №20, pp.11794–11802,
 38. Reid P. M., Wilkinson A. E., Tipping E., Jones M. N. Determination of molecular weights of humic substances by analytical ultracentrifugation. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, vol.54, pp. 131-139,
 39. Peuravuori J., Pihlaja K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. – *Analitica chimica Acta*, 1997. Vol. 337, N2, pp.133-149,
 40. Perminoba I. V., Frimmel F. H., Kovalevski D.V. Development of a predictive model for calculation of molecular weight of humic substances. – *Water Res.* 1998, vol.32, №3, pp. 872-881,
 41. Conte P., Piccolo A. High pressure size exclusion chromatography of humic substances. – *Chemosphere*, 1999, vol.38, №3, p. 517-528,
 42. Djaneye-Boundjou G., Amouzou E., Kodom T., Bawa L. Characterization of extracted fulvic acids from a Dam in Notse and the Zio River in Togo. – *Current Research in Chemistry*, 2012, vol. 4, N3, pp.51-59,
 43. Chin Y. -P., Aiken G. R., Danielsen K. M. Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances: the role of molecular weight and aromaticity. – *Environ. Sci. Technol.*

- 1997, vol.31, pp. 1630-1635,
44. Egeberg P. K., Christy A.A., Eikenes M. The molecular size of natural organic matter determined by diffusivity and seven other methods. – *Water Research*, 2002, vol.36, №1. pp. 925-932,
 45. Remucal C.K., Cory R.M., Sander M., Mgoneill K. Low molecular weight components in an aquatic humic substance as characterized by membrane dialysis and orbitrap mass spectrometry. – *Environ.sci.technol*, 2012.46,N17,pp.9350-9359,
 46. Zhou Q., Cabanis S. E., Maurice P. A. Considerations in the use of high-pressure size exclusion chromatography for determining molecular weights of aquatic humic substances. – *Water Research*, 2000, vol. 34, №14, pp. 3505-3514,
 47. Cabanis S.E., Zhou Q., Maurice P.A. Chin Y.-P., Aiken G.R. A log-normal distribution model for the molecular weight of aquatic fulvic acids. – *Water Research*, 2000, vol.34, №4, pp. 1103-1109,
 48. O'Loughlin E., Chin Y. -P. Effect of detector wavelength on the determination of the molecular weight of humic substances by high-pressure size exclusion chromatography. – *Water Research*, 2000, vol.35, №1, p. 333-338,
 49. Aiken G.R., Gillam A.H. Humic Substances II. In Search of Structure. – NY:John Wiley&Sons, 1989. pp. 516-543,
 50. De Nobili M., Gjessing E., Sequi P.// Humic substances II. In search of structure. NY:John Wiley&Sons, 1989. pp. 562-591,
 51. Карпухин А.И., Фокин А.Д. Применение гелевой хроматографии для изучения фульвокислот и железофульватных соединений // Особенности почвенных процессов дерново-подзолистых почв. М.: МСХА, 1977. С. 102–114,
 52. Swift R. S. Molecular weight, size, shape and charge characteristics of humic substances. In: *Humic Substances II* .-John Wiley & Sons Ltd. 1989, pp. 450-465,
 53. Chen Y., Schintzer M. Size and shapes of humic substances by electron microscopy. In: *Humic Substances II. In search of structure*. – John Wiley & Sons Ltd. 1989, pp. 622-638,
 54. Ghosh K., Schitzer M. Macromolecular structures of humic substances. – *Soil Science*, 1980, vol.129, №5, pp. 266-276,
 55. Kodama H., Schnitzer M. X-ray studies of fulvic acid, a soil humic compound. – *Fuel*, 1967, vol.46, pp. 1147-1152,
 56. Gamble D. S., Schnitzer 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,
 57. 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,
 58. 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, pp. 331-359,

59. McKnight D. M. Metal-binding structures. – In: Humic substances in the Suwannee river, Georgia. U.S. Geological Survey, Denver, CO, 1989, pp. 347-350,
60. Saleh F. Organic free radicals. – In: Humic substances in the Suwannee river.- Georgia U.S. Geological Survey, Denver, CO, 1989, pp. 350-352,
61. Xiong J, . Koopal L.K. Tan W., Fang L., Wang M., Zhao W.. Lead Binding to Soil Fulvic and Humic Acids: NICA-Donnan Modeling and XAFS Spectroscopy. - Environ. Sci. Technol., 2013, vol.47, № 20, pp 11634–11642,
62. Страд В. Комплексообразование меди, цинка, свинца и кадмия с фульвокислотами природных вод. Автореф. дис. ... канд. хим. наук, - Москва, 1984, 16,
63. Варшал Г. М. Формы миграции фульвокислот и металлов в природных водах. Автореф. дис... докт. хим. наук. – Москва, 1994, 50,
64. Senesi N. Metal-humic substance complex in the environment. – Biogeochemistry of trace metals, Lewis Publishers, 1992, pp. 429-496,
65. Bresnahan T. W., Grant C. L., Weber J. H. Stability Constants for the Complexation of Copper (II) ions with Water and Soil Fulvic Acids Measured by an ion Selective Electrode. – Analytical Chemistry, 1978, vol. 50, №12, pp. 1675-1679,
66. Mantoura R. F. C., Dixon A. Rilly J. P. The speciation of trace metals with humic compounds in natural waters. – Thalassia Jugoslavia, 1978, vol.14, #№1-2, pp. 127-145.
67. Кощеева И.Я. и др. О взаимодействии хрома (III) с гумусовыми веществами почв, вод и донных осадков.- Геохимия, 2007, № 2, с.208-215,
68. Гончарова Т. О., Колосов И. В., Каплин В. Т. Гидролиз и комплексообразование ионов никеля в растворах фульвокислот. Гидрохим. материалы, 1978, т71, с. 64-72,
69. Shizuko Hirata. Stability constants for the complexes of transition-metal ions with fulvic and humic acids in sediments measured by gel-filtration. – Talanta, 1981, vol.28, №11 ,pp 809-815,
70. Cheam V. Chelation study of copper (II): fulvic acid system. –Can. J. Soil Science. 1973, vol. 53 ,pp. 377-382,
71. Cheam V., Gamble D. S. Metal-fulvic acid chelation equilibrium in aqueous NaNO₃ solution Hg (II), Cd (II) and Cu (II) fulvate complexes. – Can. J. Soil Science. 1974, vol.54, pp. 413- 417,
72. Buffle J., Deladoey P., Greter F. L., Haerdi W. Study of the complex formation of copper (II) by humic and fulvic substances. – Analitica Chimica Acta, 1980, vol.116, №2, pp. 255-274,
73. Schnitzer M., Hansen E. H. An evaluation of methods for the determination of stability constants of metal-fulvic acid complexes. – Soil Science, 1970, vol.109, pp. 333-340,
74. 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,
75. Gamble D. S., Schnitzen M., Hoffman I. Cu²⁺ - fulvic acid chelation equilibrium in 0.1 KCl at 25°C. – Can. J. of chemistry. 1970, vol.48, p p. 3197-3204,
 76. Higgo J. J., Kinniburgh D., Smith B., Tipping E. Complexation of Co²⁺, Ni²⁺, VO₂²⁺ and Ca²⁺ by humic substances in ground waters.- Radiochimica Acta, 1993,vol. 61, №1, pp. 91-103.
 77. Ephraim J. H., Marinsky A. J., Cramer J. S. Fulvic acid complexes with cobalt, zinc and europium. – Talanta, 1989, vol. 36, №4, pp. 437-443,
 78. Kulik F., Wieber J., Pethica B., Zuman P. Binding of copper (II) and zinc (II) ions on various lignins J.- Electroanal. Chem., 1986, vol.214, №1-2, pp. 331-342,
 79. Glaus M. A., Hummel W., Van Loon L. R. Trace metal-humate interactions I. Experimental determination of conditional stability constants.- Applied Geochemistry, 2000, vol.15, №7, pp. 953-973,
 80. Варшал Г. М., Велюханова Т. К., Кошеева И. Я. и др. Изучение химических форм элементов в поверхностных водах. Ж. аналитической химии, 1983, т38, №9. с. 1590- 1593,
 81. Manning P. G., Ramamourthy S. Equilibrium studies of metal ion complexes of interest to natural waters. – J. Inorg. Nucl. Chem. 1973, vol.35, №5, pp. 1577-1581 .
 82. Aliane A., Bounatiro N., Cherif A. T. Removal of chromium from aqueous solution by complexation – ultrafiltration using a water-soluble macroligand. – Water Research, 2001, vol.35, №9, pp. 2320-2326,
 83. Махарадзе Г.А. Исследование свойств фульвокислот, выделенных из поверхностных вод Грузии. Сообщение III. Комплексные соединения фульвокислот с металлами. - Проблемы экологии .2009 т. VII,с.43-53 ,
 84. Дину М.И. Сравнение комплексообразующих способностей фульвокислот и гуминовых кислот с ионами железа и цинка II Водные ресурсы. 2010, № 1, с. 65-69.
 85. Orsetti S , Marco-Brown J. L., Andrade E. M., Molina F. V.Pb(II) Binding to Humic Substances: An Equilibrium and Spectroscopic Study.- Environ. Sci. Technol., 2013,vol.47 , №15, pp 8325–8333,
 86. Larive C. K., Rogers A. , Morton M ,D., Robert Carper W.R ¹¹³Cd NMR Binding Studies of Cd–Fulvic Acid Complexes: Evidence of Fast Exchange.- *Environ. Sci. Technol.*, 1996, vol.30 , №9, pp 2828–2831,
 87. Christl I., Metzger A., , Heidmann I. , Kretzschmar R.Effect of Humic and Fulvic Acid Concentrations and Ionic Strength on Copper and Lead Binding. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, vol.39 , №14, pp.5319–5326,
 88. Raewyn M. Town R.M., Van Leeuwen H.P., Buffle J. Chemodynamics of Soft Nanoparticulate Complexes: Cu(II) and Ni(II) Complexes with Fulvic Acids and Aquatic Humic Acids.- *Environ. Sci. Technol.*, 2012, vol.46, №19, pp 10487–10498,
 89. Maurer F, Christl I., Hoffmann M., Kretzschmar R. Reduction and Reoxidation of

- Humic Acid: Influence on Speciation of Cadmium and Silver. - *Environ. Sci. Technol.*, 2012, vol.46, №16, pp 8808–8816,
90. Town R.M., Duval F.L., Buffle J., Van Leeuwen H.P Thermodynamics of Metal Complexation by Natural Soft Colloids: Cu(II) Binding by Humic Acid.-*J.Phys. Chem.* 2012, vol.116, №25, pp 6489–6496,
 91. Adegboyega N.F., Sharma V.K., Siskova K., Zbořil R., Sohn M., Schultz B.J., Banerjee S. Interactions of Aqueous Ag⁺ with Fulvic Acids: Mechanisms of Silver Nanoparticle Formation and Investigation of Stability. -*Environ. Sci. Technol.*, 2013, vol.47 №2, pp 757– 764,
 92. Rey-Castro C., Mongin S., Huidobro C., David C., Salvador J., Garcés J.L., Galceran J., Mas F., Puy J. Effective Affinity Distribution for the Binding of Metal Ions to a Generic Fulvic Acid in Natural Waters. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, vol. 43 ,№19, pp 7184–7191,
 93. Lauquet G., Gruau G., Dia A., Riou C., Jaffrezic A., Henin O. Release of trace elements in wetlands – *Water Research*, 2001, vol.35,№4, p. 943-952,
 94. Супаташвили Г. Д., Махарадзе Г. А. Формы нахождения элементов в природных водах и их зависимость от ионных потенциалов. – В кн.: *Химический анализ морских осадков*. М., Наука, 1988, с. 69-74,
 95. Carroll S. A., O'Day P. A., Piechowski M. Rock-water interactions controlling Zn, Cd and Pb concentrations in surface waters and sediments. – *Environ. Sci. Technol.*, 1998, vol.32, pp. 956-965,
 96. Махарадзе Г.А Формы миграции тяжелых металлов в природных водах. - *Проблемы экологии* 2009, т. VII, с117-123,
 97. ჩხიკვიშვილი ნ. თუთია საქართველოს ზედაპირულ წყლებში. ავტორეფერატი, თბილისი ტსუ, 2001.24,
 98. Xiangang Hu, Li Mu, Kaicheng Lu, Jia Kang, and Qixing Zhou. Green synthesis of low-toxicity graphene-fulvic acid with an open band gap enhances demethylation of ethylmercury.-*Acs.Appl.Mater.Interfaces*,2014,v,6,N12,pp.9220-9227,
 99. Gunsolus I.L., Mousavi M.P., Hussein K., Buhmann P., Haynes C.L. Effects of Humic and Fulvic Acids on Silver Nanoparticle Stability, Dissolution, and Toxicity.- *Environ. Sci. Technol.*, 2015, vol.49 №13, pp 8078–8086,
 100. Tinnacher R.M., Nico P.S., Davis J.A., Honeyman B.D. Effects of Fulvic Acid on Uranium(VI) Sorption Kinetics.- *Environ. Sci. Technol.*, 2013, vol 47, №12, pp 6214– 6222,
 101. Yan Li.Y., WenFeng Tan W., Koopal L.K., MingXia Wang M., Liu F., Willem Norde W. Influence of soil humic and fulvic acid on the activity and stability of lysozyme and urease. -*Environ. Sci. Technol.*, 2013, vol 47, N 10, pp.5050-5056,
 102. Chen W., Habibul N., Liu X., Sheng G., Yu H. FTIR and Synchronous Fluorescence Heterospectral Two-Dimensional Correlation Analyses on the Binding Characteristics of Copper onto Dissolved Organic Matter. -*Environ. Sci. Technol.*, 2015, vol.49 №4, pp 2052–

- 2058,
103. Tinacher R.M., Begg J.D., Mason H., Ranville J., Powel B.A., Wong J.C., Karsting A.B., Zavarin M. Effect of Fulvic Acid Surface Coatings on Plutonium Sorption and Desorption Kinetics on Goethite. - *Environ. Sci. Technol.*, 2015, vol.49 №5, pp 2776–2785,
104. French T., Houben A.J., Desforges J.W., Kimpe L.E., Kokelj S.V., Poulain A.J., Smol J.P., Xiao wa Wang X., Blais J.M. Dissolved Organic Carbon Thresholds Affect Mercury Bioaccumulation in Arctic Lakes *Environ. Sci. Technol.*, 2014, vol.48 №6, pp 3162–3168,
105. Ryan B.M., Kirby J., Degryse F., Scheiderich K., Mike J., Mclaughlin M.J. Copper isotope fractionation during equilibration with natural and synthetic ligands. - *Environ. Sci. Technol.*, 2014, vol.48, N15, pp .8620-8626,
106. Gustafsson I.P., Persson I., Oromin A.G., Van Schaik I.W., Sjostedt C., Kleja D.B. Chromium (III) complexation to natural organic matter: mechanisms and modelling - *Environ. Sci. Technol.*, 2014, vol.48, N3, pp.1753-1761,
107. Wang J., Li H., Chen Y., Fang Y., Wang Z, Tao T. ZuoY Comparative characterisation of two fulvic acids from East Lake and Liangzi Lake in central China. - *Environmental Chemistry*, 2015, vol.12, № 2, 189-197,
108. Tipping E., Lofts S., Sonke J.E. Humic Ion-Binding Model VII: a revised parameterisation of cation-binding by humic substances. - *Environmental Chemistry* 2011. vol.8, №3, pp. 225- 235,
109. Sharma P., Rolle M., Kocar B., Fendorf S., Kappler A., Influence of Natural Organic Matter on As Transport and Retention. - *Environ. Sci. Technol.*, 2011, vol.45. №2, pp 546– 553,
110. Fakhraei H., Driscoll C.T. Proton and Aluminum Binding Properties of Organic Acids in Surface Waters of the Northeastern U.S. - *Environ. Sci. Technol.*, 2015, vol.49 №5, pp 2939–2947,
111. Линник Р.П. Запорожец О.А. Сравнительная оценка расчетных и экспериментальных данных сосуществующих формах железа, кобальта и никеля в пресных поверхностных водах. - *Экологическая химия* 2003, т12, №2, с.79–92,
112. Дину М.И., Алмазова А.В., Казакова Г.Д. Взаимодействие тяжелых металлов с органическими компонентами почв. - *Естественные и технические науки.*, 2009, №1, с. 85-88,
113. Моисеенко Т.И., Дину М.И., Гашкина Н.А., Кремлева Т.А. Формы нахождения металлов в природных водах и их комплексообразование с гумусовым веществом. Доклады академии наук, 2012, т. 442, №5, с. 691-695,
114. Гель-хроматография, Детерман Г. М «Мир»1970, 253,
115. Forsyth W.C. Studies on the more soluble complexes of soil organic matter. I. A method of

- fractionation. -Biochem.Journ.,1947.v.41. №2,pp.176-181,
- 116.Aiken G. R. A critical evaluation of the use of macroporous resin for the isolation of aquatic humic substances. – In: Humic substances and their role in the environment.- John Wiley&Sons. Ltd. Chichester, 1988, pp. 15-28,
- 117.Green J.B., Manahan S.E. Свойства гуминовых веществ. – В кн.: ХИМИЯ промышленных сточных вод. М.: ХИМИЯ, 1983, с. 263-286,
118. The hydrolysis of cations. Baes Ch., Masmer R.E.,New-York,1976,489,
- 119.Lenoir, T., Manceau A. Number of Independent Parameters in the Potentiometric Titration of Humic Substances.- Langmuir., 2010, vol.26, pp3998-4003,
- 120.Bertoli AC., Garcia JS., Trevisan MG., Ramalho TC, Freitas MP
Interactions fulvate-metal (Zn^{2+} , Cu^{2+} and Fe^{2+}):theoretical investigation of thermodynamic, structural and spectroscopic properties. Biometals,2016,vol. 29,N2,pp.275-285,
- 121.Sasaki T., Yoshida H., Kobayashi T., Takagi I., Moriyama H. Determination of apparent formation constants of Eu(III) with humic Substances by ion selective liquid membrane electrode. -American Journal of Analytical Chemistry 2012, N 3, pp462-469,
- 122.de Castro Ramalho T., da Cunha EFF, de Alencastro RB, Espí nola A. Differential complexation between Zn^{2+} and Cd^{2+} with fulvic acid: a computational chemistry study. -Water, Air, Soil Poll , 2007,vol.183,pp467-472,
- 123.Wang J., Lu C., He J., Zhao B. Binding characteristics of Pb^{2+} to natural fulvic acids extracted from the sediments in lake Wuliangshuai,inner Mongolia plateau, P.R. China. -Environmental Earth Sciences .2016.vol.75,pp 768-779,
- 124.Kirishima A., Ohnishi T., Sato N., Tochiyama O . Simplified modeling of the complexation of humic substance for equilibrium calculations. J Nucl Sci Technol , 2010, vol.47,pp1044- 1054,
- 125.Erhayem M., Sohn M. Stability studies for titanium dioxide nanoparticles upon adsorption of Suwannee River humic and fulvic acids and natural organic matter. -Science of The Total Environment ,2014, vol. 468,pp249-257,
- 126.Qin X., Liu F, Wang G, Huang G . Adsorption of humic acid from aqueous solution by hematite: effects of pH and ionic strength .-Environmental Earth Sciences , 2015, vol.73, N8, pp 4011-4017,
- 127.Xi J., He M., Kong L. Adsorption of antimony on kaolinite as a function of time, pH, HA and competitive anions.- Environmental Earth Sciences . 2016,v75,pp 136-149,
- 128.Saldafia-Robles A., Saldafia-Robles N., Saldafia-Robles AL, Damian-Ascencio C., Rangel-Hernandez VH.,Guerra-Sanchez R . Arsenic removal from aqueous solutions and the impact of humic and fulvic acids.-Journal of Cleaner Production ,2017,v159,pp425-431,
- 129.Linnik P.N., Zhezherya V.A., Ivanechko Y.S., Zhezherya V.A., Ivanechko Y.S.,Linnik R.P. Humic substances and their role in migration of metals in the high colored surface waters: The case study of rivers of the Pripyat' river basin. - Russian Journal of

- General Chemistry. 2014,v84,N13,pp 2572-2587,
- 130.Chemistry of complex equilibria. Beck MT., Nagypal I . Chichester , Horwood ,
New York, 1990.402,
- 131.Makharadze T. Investigation of Complexformation of Nickel with Fulvic Acids.-Georgia
Chemical Journal, 2013, vol.13, N1, pp39-41, ISSN1512-0686,
- 132.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, vol.8 ,pp 108-111 , ISSN 1934-7375,
https://www.researchgate.net/publication/330812161_Method_of_Calculation_of_Stability_Constants_of_Fulvic_Complexes_on_the_Example_of_Copper
- 133.Makharadze G., GoliadzeN., Makharadze T., Supatashvili G. The Determination of
Average Stability Constant of Nickel-FA Complex at pH = 8.0 by the Solubility Method.
-Journal of Chemistry and Chemical Engineering,USA 2014,v.8,pp 344- 348, ISSN 1934-
7375,
https://www.researchgate.net/profile/Tamar_Makharadze2/publication/326151469_The_Determination_of_Average_Stability_Constant_of_Nickel-FA_Complex_at_pH_80_by_the_Solubility_Method/links/5c6321d4a6fdccb608be3396/The-Determination-of-Average-Stability-Constant-of-Nickel-FA-Complex-at-pH-80-by-the-Solubility-Method.pdf
- 134.Makharadze T.,Supatashvili G., Makharadze G. The Investigation of Complex Eormation
Process of Zink with Fulvic Acids, Isolated from Natural Waters by Gel Chromotographic
Method. -26th International symposium on pharmaceutical and biomedical analysis,
2015,5-8July, Tbilisi,Georgia,pp-37,p139, <http://www.pba2015tbilisi.tsy.ge/articls?aid=35>.
- 135.Makharadze T.,Supatashvili G.,Makharadze G. Investigation of Complex Formation
Process of Cadmium with Geopolymers(Fulvic Acids).- Researches and Prospects of Their
Use in Chemistry,Chemical Engeneering and Related Fields. 2016.21-23 September, Ureki,
Georgia. p166. <http://conference.iice.ge/important-dates/>.
- 136.Makharadze T.,SupatashviliG., Makharadze G. Investigation of Complex Formation
Process of Cadmium with Macromolecular Substances,Isolated from Natural Waters . –
Fifth Caucasian International Symposium on Polymers and Advanced Materials, 2017,2-
5July, Tbilisi ,p96, [http://www.icsp.tsu.ge/data/file_db/icsp/ICSP%205%20\(TSU\).pdf](http://www.icsp.tsu.ge/data/file_db/icsp/ICSP%205%20(TSU).pdf)
- 137.Makharadze T. Investigation of Complex Formation Process of Cobalt with Fulvic
Acids,Isolated from Natural Waters.- 7th World Congress on Petrochemistry and
Chemical Engeneering .13-14 NovemberJ,2017, Atlanta, USA, Pet Environ Biotechnol
2017, 8:5 (Suppl). DOI: 10.4172/2157-7463-C1-038,
<https://www.omicsonline.org/conference-proceedings/2157-7463-C1-038-008.pdf>
- 138.Makharadze G.,Supatashvili G., Makharadze T. New Version of Calculation of Stability
Constant of Metal-fulvate Complexes on the Example of Zinc Fulvate. -International
Journal of Environmental Science and Technology ,2018,vol.15,N10,pp2165-

- 2168.ISSN1735-1472. First Online October,2017,pp.1-6, DOI 10.1007/s13762-017-1576-8
- 139.Makharadze T., Supatashvili G., Makharadze G. Investigation of a Complex Formation Process of Copper with Fulvic Acids. -CHEMICAL ENGINEERING OF POLYMERS, Production of Functional and Flexible Materials, Apple Academic Press, Waretown,NJ USA,2018, pp 281-287,
<https://www.taylorfrancis.com/books/e/9781315365985/chapters/10.1201/9781315365985-21>
140. Makharadze T, Japaridze Sh, Makharadze Te. Investigation of complex formation process of zinc with macromolecular organic substances, isolated from natural waters in homogeneous system at pH=5 PolyChar 26 World Forum on Advanced Materials 10-13 September Tbilisi,2018,p.81,
HTTP://POLYCHAR26.TSU.GE/PUBLIC/UPLOADS/MEDIA/ELEQTRONULI_POLYCHAR.PDF