

*Татьяна Анатольевна КРЕМЛЕВА —
доцент кафедры органической
и экологической химии
Тюменского государственного университета,
кандидат химических наук
krem1-ta@yandex.ru*

*Любовь Сергеевна БРОННИКОВА —
лаборант Антипинского
нефтеперерабатывающего завода (НПЗ)
(г. Тюмень)
lrodneva@mail.ru*

УДК 504.45

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ НА ПРИМЕРЕ СОРБЦИИ ИОНОВ МЕДИ

QUANTITATIVE ASSESSMENTS OF RIVER BOTTOM DEPOSITS ADSORPTION ABILITY ON THE CUPRUM IONS EXAMPLE

АННОТАЦИЯ. В работе определены количественные характеристики процесса сорбции ионов меди донными отложениями различной природы. Для математической обработки использованы уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха.

SUMMARY. The article defines the quantitative characteristics of the sorption process of copper sediments of different nature. For the mathematical processing the Langmuir and Freundlich equations were used.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Донные отложения, сорбция ионов меди, количественное описание сорбции.

KEY WORDS. River bottom, cuprum ions adsorption, quantitative assessments of adsorption.

Введение. Ведущую роль в формировании химического состава веществ в водоемах играют донные отложения. Постоянно возрастающая антропогенная нагрузка на водоемы делает особенно актуальным изучение роли донных отложений в процессах самоочищения и вторичного загрязнения водной среды; последнее определяется интенсивностью и направленностью межфазовых взаимодействий, а также поглотительной способностью донных отложений [1]. Количественная оценка сорбционной способности позволяет прогнозировать поведение донных отложений при контакте с водами, содержащими тяжелые металлы. В работе проведено изучение сорбционных свойств донных отложений различной природы, переведенных в Н-форму, в отношении ионов меди с целью определения количественных характеристик сорбционного процесса. Для описания сорбции использовали уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха.

Объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования взяты десять природных образцов донных отложений различной природы. Место отбора проб — Яро-Яхинский лицензионный участок. Все исследуемые объекты относятся к водной системе бассейна р. Пур (Пуровский район, ЯНАО). В табл. 1 указано место отбора проб, тип донных отложений и содержание в них органического вещества (по методу Тюрина в модификации ЦИНАО по ГОСТ 26213-91). Исследуемые образцы донных отложений в соответствии с таблицей можно разделить на четыре группы: глинистые, песчаные, заиленные пески и песчанистые илы.

Таблица 1

Место отбора проб и типы донных отложений

№	Место отбора пробы	Тип донного отложения	Содержание органического вещества, %
ДО 1	р. Толгьяха	Песчаное	2,03±0,41
ДО 2	р. Бол. Ярьяха	Глинистое	1,40±0,28
ДО 3	р. Толгьяха	Песчаное	0,45±0,09
ДО 4	оз. Безымянное	Заиленный песок	7,44±1,06
ДО 5	ручей Безымянный	Заиленный песок	4,56±1,09
ДО 6	ручей Безымянный	Заиленный песок	5,80±0,58
ДО 7	ручей Безымянный	Песчаное	1,66±0,33
ДО 8	р. Сэловаяха	Песчанистый ил	10,74±1,26
ДО 9	р. Сэловаяха	Песчаное	1,59±0,32
ДО 10	оз. Безымянное	Песчанистый ил	19,04±2,23

Для определения концентрации ионов меди использовали стандартные условия атомно-абсорбционного анализа на отечественном приборе КВАНТ-ЗЭТА с электротермической атомизацией пробы.

Способность донных отложений аккумулировать тяжелые металлы или же наоборот, отдавать их в воду, контактирующую с ним, определяется их сорбционными свойствами. В литературе есть разные данные по конкретным способам изучения этого вопроса [2], [3]. Поскольку почву или донное отложение можно условно считать ионитом, то все исследования были проведены по аналогии с экспериментами для ионитов. Основными характеристиками ионитов являются полная и рабочая обменная емкость, сорбционная способность и сорбируемость ионов [4].

На сорбционные свойства донных отложений влияет природа неорганической матрицы (кварц, алюмосиликаты), имеющихся органических веществ, характер функциональных групп. Объект анализа — реальное донное отложение — не является синтетическим ионитом с одинаковыми функциональными группами, привитыми на однородную поверхность. Определение сорбционных характеристик в этом случае бывает очень затруднительным. Поэтому необходимо было некоторым образом модифицировать изучаемый объект. Природные донные отложения были переведены в Н-форму, более удобную для модельных исследований. Перевод донных отложений в Н-форму осуществляли в статическом режиме с использованием 10%-ной соляной кислоты. При переводе донного отложения в Н-форму происходит вытеснение ионов металлов ионами водорода. Основная часть имеющихся функциональных групп при этом переходит из солевой формы в кислотную.

Для модельных исследований в качестве сорбируемого металла была выбрана медь по двум основным причинам: во-первых, ионы меди имеют высокую степень сродства к органическим соединениям, во-вторых, обладают явно выраженным токсическим действием. Сорбцию проводили в статическом режиме, к навескам донного отложения (2,00±0,01 г.) приливали по 20,0 см³ стандартного раствора ионов меди различной концентрации, встряхивали в течение 3-х часов, затем фильтровали. В фильтрате определяли равновесную концентрацию ионов меди.

Результаты и их обсуждение. Для всех образцов донных отложений были построены изотермы сорбции меди. Изотермы сорбции строили в координатах $\Gamma=f(C_s)$. Величину Γ рассчитывали по уравнению:

$$\Gamma = \frac{(C_o - C_s) \cdot V}{m} \quad (1)$$

где Γ — количество адсорбированного металла, мкмоль/г;
 C_o — начальная концентрация ионов металла, мкмоль/дм³;
 C_s — равновесная концентрация ионов металла, мкмоль/дм³;
 V — объем раствора, дм³;
 m — масса навески сорбента, г.

По виду изотерм сорбции можно судить о характере сорбционного процесса, их математическая обработка позволяет получить количественные характеристики сорбционного процесса. Вид изотермы сорбции для песчаного донного отложения (№1) приведен на рис. 1. Для большинства песчаных и глинистых образцов донных отложений изотермы имели сходный вид. По форме такого рода изотерм можно предположить, что они могут быть описаны уравнением Ленгмюра или Фрейндлиха. Каждая изотерма характеризуется значением предельной сорбции и диапазоном равновесных концентраций. Исключением стали образцы № 8, 10 — песчаные илы с высоким содержанием органического вещества. Для них не удалось построить изотермы сорбции в связи со значительным разбросом экспериментальных данных. Вероятно, это связано с природой данных образцов, сложностью их состава, наличием сорбционных центров разного типа.

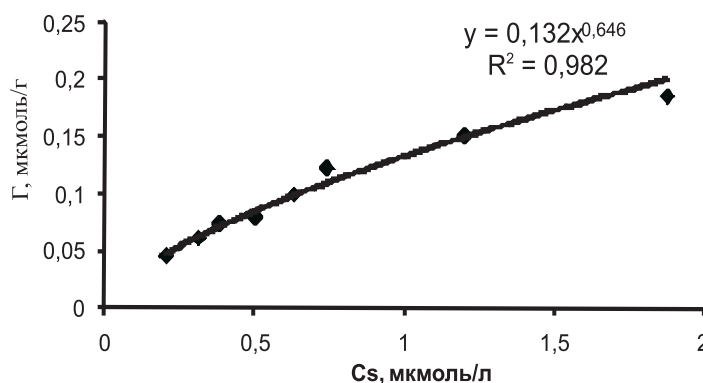


Рис. 1. Изотерма сорбции ионов меди донным отложением № 1

Математическая обработка построенных изотерм сорбции. Все полученные изотермы могут быть описаны уравнением Ленгмюра (2) или уравнением Фрейндлиха (3):

$$\Gamma = \frac{KC_s}{1 + KC_s} \Gamma_{\infty} \quad (2),$$

где Γ — количество адсорбированного вещества, мкмоль/г;
 K — константа адсорбционного равновесия;
 C_s — равновесная концентрация ионов металла, мкмоль/дм³;
 Γ_{∞} — предельная сорбция, или сорбционная емкость адсорбента, мкмоль/г.

$$\Gamma = m \cdot C_s^n, \quad (3)$$

где Γ — количество адсорбированного вещества, мкмоль/г;
 C_s — равновесная концентрация ионов металла, мкмоль/дм³;
 m и n — эмпирические константы.

Согласно уравнению Ленгмюра, адсорбция стремится к некоторому предельному значению Γ_∞ . Эту величину считают предельной сорбцией монослоя или сорбционной емкостью. Для определения Γ_∞ и константы адсорбционного равновесия K полученные зависимости были преобразованы в линейную форму в соответствии с уравнением:

$$\frac{C_s}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot K} + \frac{1}{\Gamma_\infty} \cdot C_s \quad (4)$$

При графическом построении зависимости в координатах $(C_s/\Gamma)=f(C_s)$ отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $1/(\Gamma_\infty \cdot K)$, а тангенс угла наклона прямой — $1/\Gamma_\infty$. Величины Γ_∞ и K легко можно рассчитать, используя уравнение прямой. На рис. 2 представлена изотерма сорбции для образца № 1 в линейных координатах Ленгмюра.

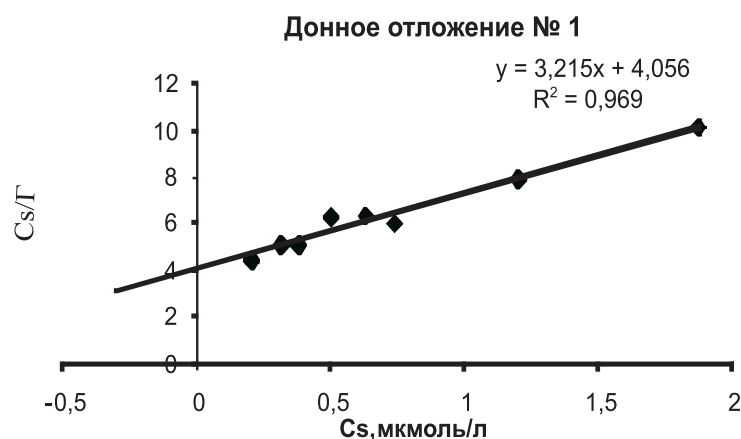


Рис. 2. Линеаризованная изотерма сорбции для донного отложения № 1

Изотермы адсорбции для образцов № 4 и № 6 (заиленный песок) не линеаризуются в указанных выше координатах, то есть адсорбцию на этих донных осадках также нельзя описать уравнением Ленгмюра. Частицы ила имеют развитую поверхность, содержат значительное количество органических веществ и химическая сорбция может идти одновременно с физической. В связи с этим возможно значительное несоответствие тем основным допущениям, на которых базируется теория Ленгмюра: все адсорбционные места на поверхности сорбента энергетически равноценны; сорбция проходит на отдельных местах и взаимодействие между сорбированными ионами отсутствует; сорбция имеет монослойный характер и максимум ее достигается при полном заполнении монослоя.

В качестве примера изотермы сорбции, математическая обработка которой проведена в соответствии с уравнением Фрейндлиха (3), представлена изотерма на рис. 1. Уравнение $y = m \cdot x^n$ соответствует уравнению адсорбции.

Изотермы сорбции исследуемых донных отложений обработали подобно тем, что приведены в качестве примера для образца № 1. Все полученные данные по исследуемым образцам приведены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры изотерм сорбции

№ донного отложения	Сорбционные характеристики				
	По Ленгмюру			По Фрейндлиху	
	Γ_{∞} , мкмоль/Г	K	R ²	K'	R ²
1	0,311±0,062	0,79±0,16	0,970	0,65±0,13	0,982
2	0,214±0,043	1,16±0,23	0,978	0,49±0,10	0,940
3	0,155±0,031-	1,22±0,24-	0,975-	0,48±0,10-	0,965-
5	0,192±0,038	2,47±0,49	0,998	—	—
6	—	—	—	2,21±0,44	0,853
7	0,178±0,036	0,96±0,19	0,968	0,39±0,08	0,911
9	0,137±0,027	0,52±0,10	0,979	0,35±0,07	0,849

Коэффициент корреляции R² сравнивали с табличным значением [5]. Для образцов № 4 и № 6 получили низкий коэффициент корреляции при линеаризации изотерм сорбции в ленгмюровских координатах, для образцов № 4 и № 5 — в координатах по Фрейндлиху. Это значит, что описание процесса сорбции с использованием данных видов математической обработки не применимо к этим образцам донных отложений.

Сорбционные характеристики Γ_{∞} и K между собой не связаны, то есть предельное значение сорбции Γ_{∞} не соответствует самым большим значениям константы адсорбционного равновесия K. Константа адсорбционного равновесия K характеризует степень сродства адсорбата к адсорбенту: чем значение K выше, тем сродство выше. Если же при сорбции ионов металла донным отложением K имеет максимальное значение, а значение предельной сорбции Γ_{∞} — нет, то это можно объяснить тем, что степень сродства металла к донному отложению наибольшая, но тех функциональных групп, которые обуславливают данное сродство, мало. Следовательно, и значение предельной сорбции тоже невелико.

Значения предельной сорбции для всех образцов примерно одного порядка. Наибольшее сродство к меди проявляет образец № 5 (заиленный песок). Сорбционный процесс для песчаных донных отложений и илистых с невысоким содержанием органического вещества (по исследуемым образцам — до 5%) описан с использованием уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха. На основании этих данных сделан вывод о возможности использования изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха для описания сорбционных процессов с участием донных отложений.

Выводы

1. Для описания процесса сорбции ионов меди донными отложениями в Н-форме предложено использование математических моделей Ленгмюра и Фрейндлиха. Установлено, что данные уравнения применимы в большей степени к песчаным донным отложениям с невысоким содержанием органического вещества.

2. Для шести образцов донных отложений, переведенных в Н-форму, определены основные сорбционные характеристики: 1) по модели Ленгмюра рассчитаны значения предельной сорбции Γ_{∞} и константа сорбционного равновесия K;

2) по модели Фрейндлиха — коэффициент, характеризующий степень сродства ионов меди к донным отложениям.

3. Для количественного определения сорбционных характеристик предпочтение отдано модели Ленгмюра, которая кроме константы равновесия сорбции позволяет определить значение предельной сорбции G_{∞} с высоким значением коэффициента корреляции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мизандронцев И.Б. Химические процессы в донных отложениях водоемов. М.: Химия, 1985. 150 с.
2. Нахшина Е.П. Тяжелые металлы в системе «вода — донные отложения» водоемов (обзор) // Гидробиологический журнал. 1985. Т. 21. № 2. С. 80-90.
3. Зорина М.Л., Суворов А.В. Сорбция тяжелых металлов донными осадками в присутствии нефтепродуктов (по данным модельных экспериментов) // Вопросы экологии и охраны природы. 1994. Вып. 4. С. 81-88.
4. Солдатов В.С., Перышкина Н. Г., Хорошко Р. П. Ионитные почвы / М.: Наука и техника. 1978. 272 с.
5. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.

Роман Марсирович ФАХРУТДИНОВ —
аспирант кафедры органической
и экологической химии
rom.87@mail.ru

Аркадий Александрович КАЮГИН —
ст. преподаватель кафедры органической
и экологической химии,
кандидат химических наук
akaugin@utmn.ru

Тюменский государственный университет
Любовь Васильевна ЧЕРКАШИНА —
инженер ОАО «ЮграФарм»
belka-letyaga.87@mail.ru

УДК 544.723, 631.417, 631.416.8

СВЯЗЫВАНИЕ СВИНЦА, КАДМИЯ И МЕДИ

ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ ОЗЕРНЫХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

BINDING OF LEAD, CADMIUM AND COPPER BY HUMIC ACIDS FROM LAKE BOTTOM SEDIMENTS

АННОТАЦИЯ. Изучены сорбционные свойства гуминовых кислот (ГК) по отношению к ионам свинца, кадмия и меди отдельно и при совместном присутствии. Построены ряды селективности для трех металлов. Показано влияние pH на ряды селективности.

SUMMARY. Sorption properties of humic acids (HA) in relation to ions of lead, cadmium and copper separately and with the joint presence were studied. The rows of selectivity for three metals were constructed. Effects of pH on the rows of selectivity were shown.