

УДК 546.56-71:544.478.3:547.992.2+544.723

ИММОБИЛИЗАЦИЯ ИОНОВ МЕДИ(II) ГУМИНОВОЙ КИСЛОТОЙ, ПЕРЕВЕДЕННОЙ В МАЛОРАСТВОРИМОЕ СОСТОЯНИЕ

© 2008 г.

А.В. Портнова, В.В. Вольхин

Пермский государственный технический университет

annysky2002@mail.ru

Поступила в редакцию 10.06.2008

Гуминовая кислота (НА), выделенная из торфа, применена для иммобилизации ионов Cu^{2+} с целью ремедиации загрязненной почвы. Достигнуто понижение растворимости НА при $\text{pH} \geq 5$ за счет её обработки ионами Fe^{3+} (0.1 ммоль/г НА). Сорбционные равновесия в системе $\text{НА}-\text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$ исследованы при pH 3.5; 4.0 и 5.0 и при 25°C , анализ результатов проведен с помощью уравнений изотерм Генри, Лэнгмюра и Фрейндлиха. Для уточнения механизма сорбции записаны ИК-спектры НА и продуктов сорбции. Показано, что с повышением pH среды возрастает сорбционная емкость НА, усиливается связь Cu^{2+} с ионами $-\text{COO}^-$ и понижается значение молярного коэффициента обмена $\text{H}^+/\text{Cu}^{2+}$.

Ключевые слова: гуминовая кислота, иммобилизация, ионы Cu^{2+} , изотермы сорбции, ИК-спектры.

В окружающей среде продолжают накапливаться промышленные отходы, содержащие тяжелые металлы и являющиеся источниками поступления ионов металлов в почву и гидросферу [1]. Попадая в пищевой цикл, ионы металлов оказывают неблагоприятное воздействие на здоровье людей и животных. Однако токсичность металлов зависит не от их общего содержания в почве, а определяется формой их состояния и обусловленной ею мобильностью и биодоступностью для растений [1–3]. Поэтому ставится задача иммобилизации ионов тяжелых металлов путем их адсорбции твердыми веществами или за счет осаждения в виде малорастворимых соединений [1–4]. Иммобилизацию осуществляют с помощью добавок к почве неорганических соединений, обычно отходов производств [1, 5], или растительных остатков [6]. Однако сами добавки к почве нередко оказываются веществами, загрязняющими почву.

Среди естественных компонентов почвы по способности связывать ионы тяжелых металлов особо выделяется гуминовая кислота [7, 8]. Но результат распределения ионов тяжелых металлов между жидкой и твердой фазами в присутствии гуминовой кислоты может быть разным в зависимости от «растворимости» самой гуминовой кислоты. Для понижения растворимости гуминовую кислоту специально термически обрабатывают (до 330°C) [9], что требует повышенных энергетических затрат и приводит к существенному ухудшению её сорбционных свойств, поэтому необходим поиск новых решений.

Задача данной работы заключалась в том, чтобы найти более простой путь стабилизации гуминовой кислоты для предотвращения перехода её в жидкую фазу, с учетом разных значений pH среды, и получить основные характеристики сорбции гуминовой кислотой ионов Cu^{2+} . Среди тяжелых металлов медь наиболее широко представлена в исследованиях как поллютант почв.

Экспериментальная часть

Гуминовую кислоту выделяли из торфа по известной методике [9]. Результаты элементного анализа полученного образца (мас.%): С 55.2%, Н 5.3%, N 2.5%, О 36.0%, зола $\leq 1\%$. По результатам потенциометрического титрования содержание карбоксильных групп в этом образце составило 1.8 ммоль/г, общее содержание функциональных групп – 3.5 ммоль/г. Содержание растворимой НА оценивали фотоэлектроколориметрически.

Эксперимент по сорбции проводили в статических условиях при 25°C . Навески воздушно-сухой НА (0.100 г) вводили в стеклянные сосуды. К ним добавляли раствор соли меди, варьируя концентрации ионов Cu^{2+} от $4.0 \cdot 10^{-6}$ до $1.6 \cdot 10^{-3}$ М. Ионную силу растворов поддерживали постоянной (0.1 М) с помощью NaNO_3 . Общий объем раствора в каждом сосуде довели дистиллированной водой до 100 мл. Для стабилизации pH растворов использовали автоматический титратор АТП-02. Пробы перемешивали в течение суток, используя термостати-

руемую качалку КТ-104, режим работы: 25°C, скорость вращения 150 об/мин. Концентрацию ионов Cu^{2+} в растворах определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре ААС-30.

ИК-спектры НА и продуктов сорбции записывали с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 380. Образцы готовили в виде таблеток с КВг.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные данные по сорбции ионов Cu^{2+} НА обрабатывали с помощью уравнений изотерм Лэнгмюра и Фрейндлиха. Использование для обработки экспериментальных данных разных уравнений – вынужденный шаг, обусловленный неоднородностью сорбционных центров НА [2, 10]. Из числа основных функциональных групп НА можно выделить два типа: карбоксильные $-\text{COOH}$ и фенольные $-\text{OH}$ [11], их основные области диссоциации характеризуются pK 3–4 и 8–9 соответственно. Следовательно изотерма сорбции вряд ли может быть однородной во всем диапазоне насыщения НА ионами металла. При этом в реальных условиях возможно наложение зависимостей, характеризующих сорбцию ионов металлов с участием функциональных групп разных типов. За счет разной зависимости диссоциации групп $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$ от pH можно ожидать, что характер изотерм сорбции будет изменяться в зависимости от pH среды.

На рис. 1 приведены изотермы сорбции ионов Cu^{2+} НА при pH 3.5; 4.0 и 5.0. Кривые отражают зависимости C_C от C_P , где C_C – содержание ионов Cu^{2+} в НА, ммоль/г, и C_P – содержание ионов Cu^{2+} в равновесном растворе, ммоль/л.

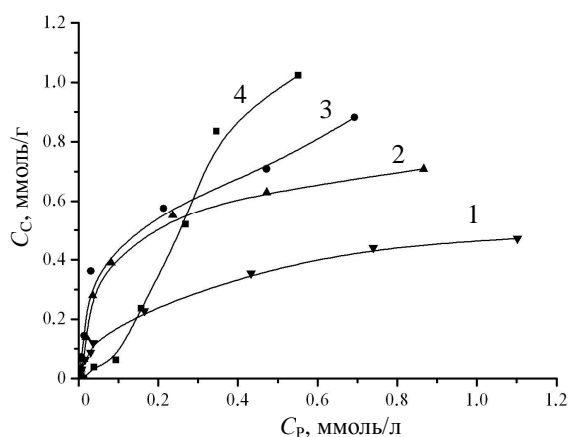


Рис. 1. Зависимость C_C от C_P для системы НА– Cu^{2+} – H_2O . Условия эксперимента: 1 – pH 3.5; 2 – pH 4.0 (1, 2 – НА); 3 – pH 5.0 (НА+ Fe^{3+}) и 4 – pH 5.0 (НА)

Изотермы сорбции, полученные при pH 3.5 и 4.0, имеют типичный характер. Но изотерма при pH 5.0 приобрела необычный вид. Было установлено, что при pH 3.5 и 4.0 растворы практически не содержат растворенной НА. Но при pH 5.0 растворы, относящиеся к интервалу C_P от 0 до 0.3 ммоль/л, интенсивно окрашены. Содержание НА в них составляет от 0.045 до 0.003 г/л по мере увеличения концентрации меди. Переход НА в водную фазу можно объяснить усилением диссоциации кислотных функциональных групп при росте pH , что приводит к появлению избыточного заряда на поверхности частиц гуминового полиэлектролита.

Для предотвращения перехода НА в водную фазу было предложено обрабатывать её небольшими количествами ионов Fe^{3+} . Известно, что катионы металлов вызывают флокуляцию гуминовых веществ [12]. Ионы Fe^{3+} были выбраны с учетом их повышенного сродства к НА, что установлено экспериментально, и безопасности железа для окружающей среды. Эффект ионов Fe^{3+} оказался весьма положительным. Добавка железа в количестве 0.1 ммоль/г НА полностью устранила переход гуминовой кислоты в раствор и сравнительно мало повлияла на её сорбционные свойства. После обработки НА ионами Fe^{3+} изотерма сорбции ионов Cu^{2+} при pH 5.0 приобрела «нормальный» вид (см. рис. 1). В дальнейшем при pH 5.0 использовали НА с добавкой ионов Fe^{3+} .

Начальные участки изотерм в координатах C_C – C_P имеют линейный характер (область Генри), что позволяет вычислить значения коэффициента распределения:

$$K_d = \frac{C_C}{C_P},$$

где K_d – коэффициент распределения, мл/г.

Для обработки экспериментальных данных на последующих участках изотерм были применены линейные формы уравнений Лэнгмюра и Фрейндлиха.

Уравнение изотермы Лэнгмюра:

$$\frac{C_P}{C_C} = \frac{1}{a \cdot E_{\max}} + \frac{C_P}{E_{\max}},$$

где E_{\max} – емкость при насыщении, ммоль/г; a – константа, характеризующая сродство сорбента к сорбтиву, л/ммоль.

Уравнение изотермы Фрейндлиха:

$$\lg C_C = \lg k + \frac{1}{n} \lg C_P,$$

где k – константа Фрейндлиха, относящаяся к сорбционной емкости, $1/n$ – показатель, характеризующий интенсивность поглощения ионов сорбентом.

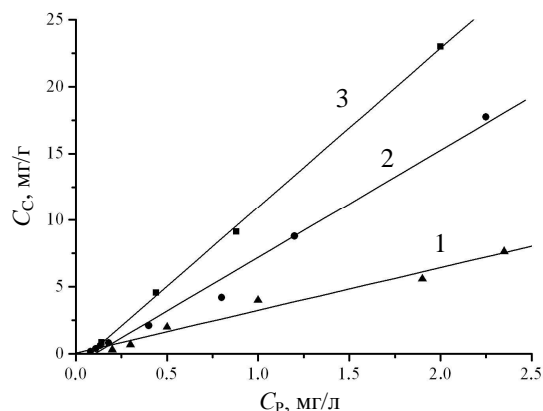


Рис. 2. Зависимость C_C от C_P , область Генри. Условия эксперимента: 1 – pH 3.5; 2 – pH 4.0; 3 – pH 5.0 (1, 2 – HA; 3 – HA+Fe³⁺)

Линейные участки изотерм в координатах $C_C - C_P$ представлены на рис. 2. Область выполнения линейности изотерм от (0.25–1.00) до (2.0–2.50) мг/л. В табл. 1 приведены значения коэффициента распределения K_d и коэффициента корреляции R^2 , полученные при разных pH среды.

Таблица 1

Значения K_d в зависимости от pH среды

pH	K_d , мл/г	R^2
3.5	3240	0.971
4.0	7200	0.990
5.0	11000	0.999

Величина K_d возрастает по мере роста pH среды, что свидетельствует о повышении сродства HA к ионам Cu²⁺.

Линейная зависимость $C_P/C_C - C_P$ в соответствии с уравнением Лэнгмюра для pH 3.5, 4.0 и 5.0 представлена на рис. 3. Диапазон концентраций C_P , для которого выполняется линейная зависимость, составляет от 0.32 до 16.0 ммоль/л. Вычисленные значения E_{max} , a и коэффициента корреляции R^2 для разных pH среды приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения E_{max} и a в зависимости от pH среды

pH	E_{max} , ммоль/г	a , л/моль	R^2
3.5	0.68	2.31	0.999
4.0	0.94	3.67	0.998
5.0	1.12	6.64	0.999

Величину a используют для оценки прочности связи адсорбента с адсорбатом [2]. Следовательно в условиях выполнения уравнения изотермы Лэнгмюра прочность сорбции ионов Cu²⁺ HA усиливается по мере роста pH среды. Вероятно

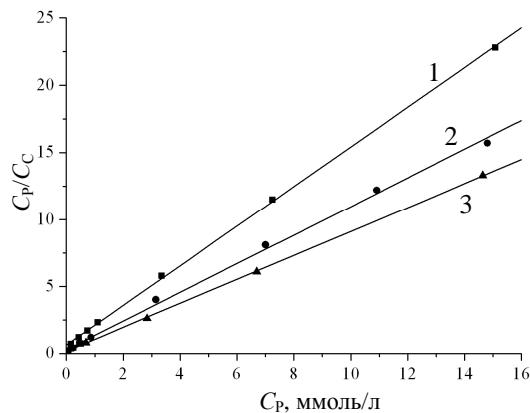


Рис. 3. Зависимость C_P/C_C от C_P , уравнение изотермы Лэнгмюра. Условия эксперимента: 1 – pH 3.5; 2 – pH 4.0; 3 – pH 5.0 (1, 2 – HA; 3 – HA+Fe³⁺)

точно возрастает доля ковалентной составляющей во взаимодействии ионов Cu²⁺ с кислородом карбоксильных групп HA по мере включения в процесс диссоциации функциональных групп с всё меньшими значениями pK . Соответственно возрастает и максимальная сорбционная емкость HA E_{max} .

При обработке экспериментальных данных с помощью уравнения изотермы Фрейндлиха выявлены две области значений C_P , в пределах которых выполняются зависимости $\lg C_C$ от $\lg C_P$: 0.01–0.16 ммоль/л и 0.40–16.0 ммоль/л. Вычисленные значения k оказались ниже (0.42; 0.68 и 0.85 ммоль/л), чем реальные значения емкости, но общая тенденция повышения сорбции HA ионов Cu²⁺ с ростом pH сохранилась.

С целью уточнения механизма поглощения ионов Cu²⁺ и Fe³⁺ гуминовой кислотой были записаны ИК-спектры образцов HA (pH 3.5 и 5.0) и продуктов сорбции: HA+Fe³⁺ (содержание Fe³⁺ 0.1 ммоль/г, pH 5.0), HA+Cu²⁺ (содержание Cu²⁺ 0.7 ммоль/г, pH 3.5) и HA+Fe³⁺+Cu²⁺ (содержание Fe³⁺ 0.1 ммоль/г, содержание Cu²⁺ 1.1 ммоль/г, pH 5.0). Отнесение максимумов полос поглощения в ИК-спектре гуминовой кислоты и гуматов к определенным типам колебаний достаточно известно [13, 14]. Поэтому остановимся на рассмотрении, прежде всего, тех изменений в ИК-спектре HA, которые происходят при её насыщении ионами металлов.

В ИК-спектре HA карбоксильным группам соответствуют валентные колебания C = O при 1717 см⁻¹. В спектре образца HA+Cu²⁺ (pH 3.5) они несколько ослабевают и почти полностью исчезают в остальных образцах (pH 5.0). При замещении протона карбоксильной группы ионом металла остается группа COO⁻ и в ИК-спектре образца HA+Cu²⁺ усиливается полоса 1636 см⁻¹, отнесенная к ассиметричным валент-

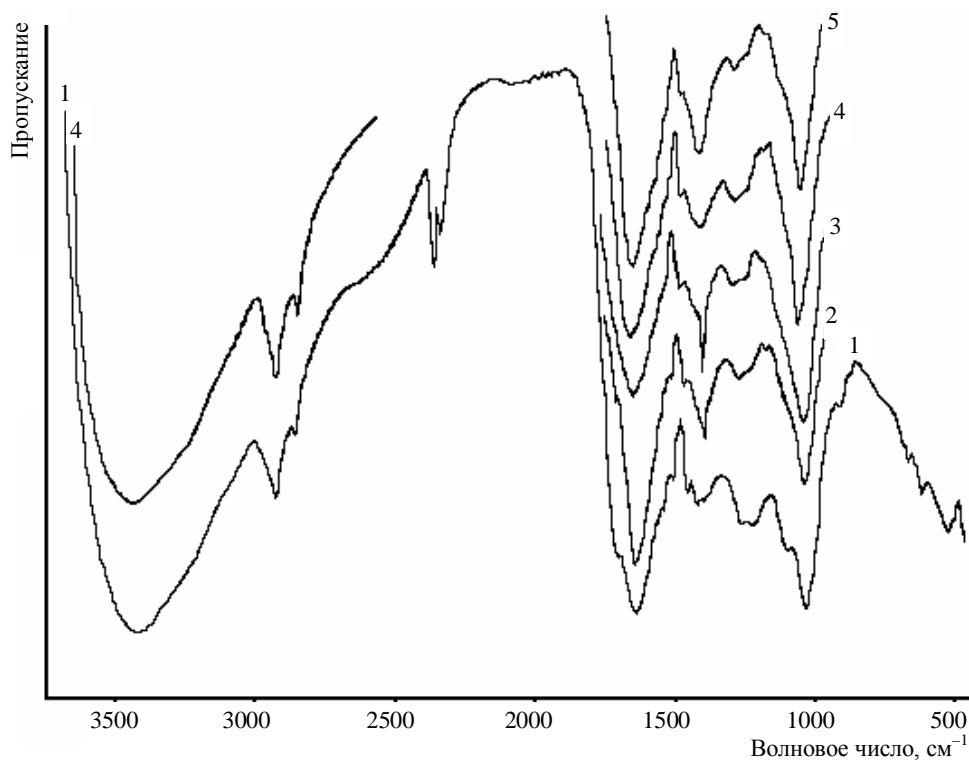


Рис. 4. ИК-спектры образцов: 1 – НА (рН 3.5); 2 – НА+Cu²⁺ (рН 3.5); 3 – НА (рН 5.0); 4 – НА+Fe³⁺ (рН 5.0); 5 – НА+Fe³⁺+Cu²⁺(рН 5.0)

ным колебаниям групп COO⁻. Вместе с тем ослабевает полоса поглощения 1218–1223 см⁻¹, также связанная с группой –COOH. Но понижение интенсивности этой полосы поглощения небольшое при сорбции НА малых количеств ионов Fe³⁺, и особенно усиливается при насыщении НА ионами Cu²⁺ (оба образца при рН 5.0). Имеет значение появление полосы поглощения около 3220 см⁻¹ в спектре образца НА+Fe³⁺, что отражает ассоциацию (полимеризацию) коротких цепей НА за счет образования мостиковых связей с участием Fe(III) [13]. Полимеризация обычно вызывает понижение растворимости веществ.

В свете информации, полученной при анализе ИК-спектров, можно заключить, что поглощение ионов Cu²⁺ НА при рН ≤ 5.0 происходит, в основном, с участием групп –COOH. Карбоксильные группы НА связаны преимущественно с атомами углерода ароматической структуры и проявляют сильно выраженную способность образовывать комплексы с ионами Cu²⁺ [14]. С увеличением рН в ионизацию включаются группы с более высоким сродством к протону и они же образуют более прочую связь с ионами Cu²⁺. Поскольку сорбция протекает с включением механизма комплексобразования, молярное отношение H⁺/Cu²⁺ при сорбции обычно меньше 2 и понижается от 1.8 до 1.2 при повы-

шении рН от 3.5 до 5.0. По мере повышения степени ионизации групп –COOH уменьшается доля связанных ими протонов.

Выводы

1. Определена возможность использования гуминовой кислоты для иммобилизации ионов Cu²⁺ с целью ремедиации загрязненной почвы.
2. Показано, что растворимость НА в водной среде при рН = 3.5–4.0 остается низкой, но резко возрастает при рН ≥ 5.0, что способствует мобильности ионов Cu²⁺. Для понижения растворимости НА при рН ≥ 5.0 предложено обрабатывать её ионами Fe³⁺ в количестве 0.1 ммоль/г НА.
3. Анализ изотерм сорбции ионов Cu²⁺ НА показал, что при повышении рН от 3.5 до 5.0 происходит увеличение сорбционной емкости НА от 0.68 до 1.12 ммоль/г, усиление связи ионов Cu²⁺ с ионами –COO⁻, уменьшение значения молярного коэффициента обмена H⁺/Cu²⁺ с 1.8 до 1.2.

Список литературы

1. Basta N. Heavy Metal and Trace Element Chemistry in Residual-Treated Soil: Implications on Metal Bioavailability and Sustainable Land Application // Ab-

- stracts of Sustainable Land Application Conference. Lake Buena Vista, Florida. 4–8 January. 2004. P. 3–10.
2. Минкина Т.М., Пинский Д. Л., Самохин А.П. и др. // *Агрохимия*. 2005. № 8. С. 58–64.
 3. Cao J., Lam K.C., Dawson R.W., et al. // *Chemosphere*. 2004. V. 54. P. 507–514.
 4. Arias M., Barral M.T., Mejuto J.C. // *Chemosphere*. 2002. V. 48. P. 1081–1088.
 5. Lombi E., Zhao G., Zang G., et al. // *Environ. Pollut.* 2002. V. 118. P. 435–443.
 6. Basta N.T., Grandwohl R., Snethen K.L., et al. // *J. Environ. Qual.* 2001. V. 30. P. 1220–1230.
 7. Prado A.G.S., Airoldi C. // *Thermochemica Acta*. 2003. V. 405. P. 287–292.
 8. Gondar D., Iglesias A., Lopez R., et al. // *Chemosphere*. 2006. V. 63. P. 82–88.
 9. Masini G.C., Abate G., Lima E.C., et al. // *Analitica Chimica Acta*. 1998. V. 364. P. 223–233.
 10. Liu A., Gonzalez R.D. // *Langmuir*. 2000. V. 16. P. 3902–3909.
 11. Al-Faqih L., Johnson P.D., Allen S.J. // *Biore-source Technology*. 2008. V. 99. P. 1394–1402.
 12. Clemente R., Bernal M.P. // *Chemosphere*. 2006. V. 64. P. 1264–1273.
 13. Tan K.H. *Humic Matter in Soil and the Environment*. N.Y.-Basel: Marcel Dekker Inc., 2003. 386 p.
 14. Prado A.G.S., Torres J.D., Martins P.C., et al. // *J. of Hazardous Materials*. 2006. V. B136. P. 585–588.

COPPER(II) ION IMMOBILIZATION BY HUMIC ACID CONVERTED INTO POORLY SOLUBLE FORM

A.V. Portnova, V.V. Volkhin

Humic acid (HA) isolated from peat has been applied for immobilization of Cu^{2+} ions to remediate polluted soil. HA solubility has been decreased at $\text{pH} \geq 5$ by its treatment with Fe^{3+} ions (0.1 mmol/g HA). Sorption equilibria in $\text{HA}-\text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$ system have been investigated at pH 3.5, 4.0 and 5.0 at 25°C. The results have been analyzed using isotherm equations of Henry, Langmuir and Freundlich. To specify the sorption mechanism, the IR-spectra of HA and sorption products have been registered. It has been shown, that HA sorption capacity and the bond of Cu^{2+} with $-\text{COO}^-$ ions increase, the molar coefficient of $\text{H}^+/\text{Cu}^{2+}$ exchange decreases with the increase of pH.