

УДК 543.544:541.183

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖФАЗНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
В СТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ СЕРОЙ ЛЕСНОЙ ПОЧВОЙ****А.А. ПАНКИН, В.Н. ЛИННИК, канд. хим. наук Е.В. МОЛОТОК***(Полоцкий государственный университет)*

В статических условиях исследован процесс сорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов, содержащих ионы меди (II), свинца (II), кобальта (II) и цинка (II), верхним горизонтом серой лесной почвы в концентрационном интервале $10^{-4} \dots 10^{-2}$ моль/л и рН 5. Показано, что тяжелые металлы наиболее полно извлекаются почвой при содержании их во внешнем растворе в микроконцентрациях.

В настоящее время серьезную опасность представляет загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами. Наиболее общими теориями, описывающими сорбционные равновесия, являются теории Ленгмюра, Фрейндлиха. Отмечается, что сорбция металлов как отдельными компонентами, так и почвой в целом достаточно удовлетворительно описывается этими теориями.

Так, при сорбции ионов Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} наблюдается практически линейное увеличение обменной емкости почвы при увеличении исходной концентрации сорбируемого иона в растворе [1]. Однако попытка применить одно из уравнений для описания процесса сорбции в широком интервале концентраций не приводит к желаемому результату [2]. В области концентраций $10^{-5} \dots 10^{-6}$ моль/л имеется излом, что, возможно, объясняется отличием в химическом поведении ионов тяжелых металлов в сильно разбавленных растворах.

Анализируя исследования ионообменной сорбции катионной тяжелых металлов почвами, оказалось, что значительная часть изотерм для широкого концентрационного интервала имеет сложную форму и не соответствует общепринятым классическим уравнениям бинарного обмена или адсорбции [3]. При этом отмечается непостоянство как константы ионообменного равновесия, так и величины обменной емкости, равновесного значения рН почвенных ионообменных систем.

Для объяснения тех или иных особенностей ионообменных процессов были предложены различные гипотезы и количественные теории: рассмотрено влияние полифункциональности почвенного поглощательного комплекса на количественные характеристики ионообменных равновесий с участием катионов тяжелых металлов [4]; оценка с позиций сложного строения двойного электрического слоя [5], модель взаимодействия, основанная на идее Гапона о нейтрализации лишь части заряда катиона [6] и др.

Несмотря на имеющиеся достижения в решении некоторых вопросов по ионообменным равновесиям в почвах, единые общие представления о механизмах процессов обмена в почвах до настоящего времени не сформированы.

Для описания экспериментальных изотерм предложено уравнение, отличное от закона действующих масс – гибридное уравнение закона действующих масс и Фрейндлиха, обладающего свойствами последнего [3].

При исследовании ионообменной сорбции катионов тяжелых металлов почвами отмечаются [3] следующие особенности: несоответствие форм экспериментальных кривых классическим уравнениям бинарного обмена или адсорбции, разработанным для однородных ионообменников; подкисление равновесных растворов, усиливающееся по мере увеличения доли тяжелых металлов в сумме обменных катионов.

В работе [7] показано, что сорбция радиоцезия торфяными почвами удовлетворительно описывается уравнением Фрейндлиха в логарифмической форме. При этом угловые коэффициенты n в уравнении могут изменяться от 0,15 до 1, что подтверждает ионообменный механизм сорбции.

Взаимное влияние металлов на их поведение в почвах можно оценивать с использованием регрессионного анализа [8, 9]. Регрессионный анализ позволяет оценить и учесть факторы, влияющие на поглощение металлов. Выявлены математические закономерности, связывающие накопление металла в почве с ее структурой и характеристиками: кислотностью, влажностью, окислительно-восстановительными условиями, наличием органического вещества и других ионов.

Процессы ионообменной сорбции ионов тяжелых металлов почвами и их компонентами в большинстве случаев удовлетворительно описываются уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха. Эти уравнения позволяют представить криволинейную экспериментальную зависимость между равновесной концентрацией и количеством сорбированного металла в линейной форме, предсказать распределения металлов между жидкой и твердой фазами почв. Они удобны для сравнения экспериментальных данных по сорбции различных ионов металлов. Кроме того, существует возможность описания экспериментальных изотерм полуэмпирическим уравнением Ротмунда – совмещающего уравнения закона действующих масс и Фрейндлиха [3].

В данной работе в статических условиях исследован процесс сорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов, содержащих ионы меди (II), свинца (II), кобальта (II) и цинка (II), верхним горизонтом серой лесной почвы (глубина 0...10 см) в концентрационном интервале 10^{-4} ... 10^{-2} моль/л и pH 5.

Из почв предварительно удалялись растительные объекты.

Для последующих исследований использовали фракцию почв 0...2 мм. Физические характеристики почв определяли согласно [10].

Начальные и равновесные концентрации ионов металлов определяли по известным методикам титриметрически или фотометрическим методом на фотоэлектроколориметре КФК-2 [11 – 14].

По полученным данным были построены изотермы поглощения ионов меди (II), свинца (II), кобальта (II) и цинка (II) в координатах COE – статическая обменная емкость, мкмоль/г, C_p – равновесная концентрация ионов металла в растворе, моль/л (рис. 1).

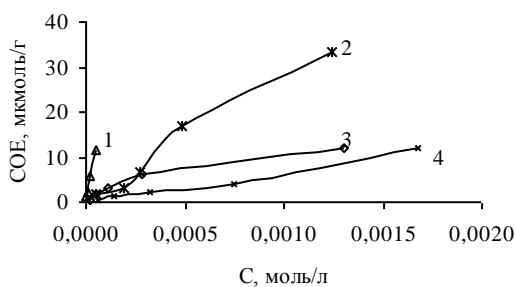


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов:

1 – Pb^{2+} ; 2 – Cu^{2+} ; 3 – Zn^{2+} ; 4 – Co^{2+}

Для описания процесса сорбции ионов тяжелых металлов исследуемыми образцами почв использовали уравнение Фрейндлиха, так как попытки применить уравнение Ленгмюра для описания сорбции данных ионов во всем диапазоне концентраций оказались неудачными:

$$COE = kC^{1/n}, \quad (1)$$

где COE – статическая обменная емкость (количество металла, адсорбированного единицей массы сорбента), мкмоль/г; C – равновесная концентрация, моль/л; k и n – константы.

Изотерма сорбции ионов тяжелых металлов образцами строили в логарифмической форме уравнения (1):

$$\lg COE = \frac{1}{n} \lg C + \lg k. \quad (2)$$

Для всех металлов можно выделить два линейных участка на изотермах (рис. 2).

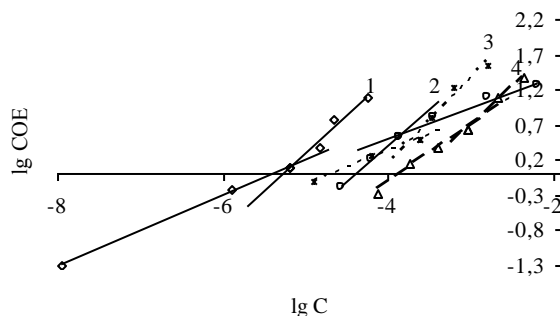


Рис. 2 – Изотермы сорбции ионов металлов в логарифмических координатах уравнения Фрейндлиха:

1 – Pb^{2+} ; 2 – Cu^{2+} ; 3 – Zn^{2+} ; 4 – Co^{2+}

Основой такого разделения послужили более высокие коэффициенты корреляции между $lg COE$ и $lg C$ для отдельных участков изотерм, чем для всей изотермы в целом (таблица).

Уравнения изотерм сорбции тяжелых металлов почвами, параметры уравнения Фрейндлиха

Элемент	Область концентраций, моль/л	Уравнение изотермы	Коэффициент корреляции
Свинец (II)	$1 \cdot 10^{-4} \dots 2 \cdot 10^{-4}$	$y = 0,5073x + 2,7902$	0,9977
	$2 \cdot 10^{-4} \dots 2 \cdot 10^{-3}$	$y = 1,0724x + 5,7563$	0,9501
	$1 \cdot 10^{-4} \dots 2 \cdot 10^{-3}$	$y = 0,6149x + 3,5508$	0,9402
Цинк (II)	$1 \cdot 10^{-4} \dots 7,5 \cdot 10^{-4}$	$y = 1,026x + 4,599$	0,9926
	$7,5 \cdot 10^{-4} \dots 8 \cdot 10^{-3}$	$y = 0,4366x + 2,294$	0,9728
	$1 \cdot 10^{-4} \dots 8 \cdot 10^{-3}$	$y = 0,5924x + 2,7469$	0,9395
Кобальт (II)	$1 \cdot 10^{-4} \dots 8 \cdot 10^{-4}$	$y = 0,8045x + 3,1676$	0,9828
	$8 \cdot 10^{-4} \dots 8 \cdot 10^{-3}$	$y = 1,0983x + 4,0743$	0,9878
	$1 \cdot 10^{-4} \dots 8 \cdot 10^{-3}$	$y = 0,9019x + 3,5407$	0,9608
Медь (II)	$2 \cdot 10^{-4} \dots 8 \cdot 10^{-4}$	$y = 0,4717x + 2,2496$	0,9956
	$8 \cdot 10^{-4} \dots 8 \cdot 10^{-3}$	$y = 1,2551x + 5,2488$	0,9461
	$2 \cdot 10^{-4} \dots 8 \cdot 10^{-3}$	$y = 0,795x + 3,7162$	0,9265

Во всем диапазоне концентраций почва лучше извлекала ионы меди, нежели свинца, кобальта или цинка.

Исходя из вида изотерм сорбции (см. рис. 2) можно предположить, что в исследуемом материале есть сорбционные центры с различным сродством к ионам исследуемых металлов.

Изучая адсорбцию свинца и кадмия черноземом, автором работы [15] также было выделено два типа обменных центров, неравноценных по отношению к тяжелым металлам, высказывая при этом предположение, что первый тип наиболее селективных по отношению к тяжелым металлам центров обусловлен наличием органического вещества почвы.

Высокая селективность поглощения свинца в интервале микроконцентраций (см. рис. 1), когда изотерма практически параллельна оси ординат, может быть отнесена за счет протекания гидролиза и осаждения малорастворимых соединений свинца.

Во всем диапазоне концентраций наблюдается уменьшение обменной емкости с уменьшением исходной концентрации металла, которое не пропорционально исходной концентрации иона металла в растворе для исследуемых ионов.

По этим данным нами были рассчитаны важнейшие характеристики для описания поведения микроэлементов в гетерофазных системах – коэффициенты межфазного распределения в виде функций концентрационного показателя ионов металлов (II) в подвижной фазе.

Наблюдается характерное увеличение коэффициентов межфазного распределения при уменьшении концентрации исходного раствора (рис. 3, 4).

В этом проявляется особенность ионообменной сорбции катионов тяжелых металлов на фитоматериалах – несоответствие формы экспериментальных кривых классическим уравнениям бинарного обмена сорбции, разработанным для монофункциональных ионообменников (Гапона, Ленгмюра и др.).

Как видно из рисунков 3 и 4, эти величины существенно изменяются при изменении концентрации никеля в растворе.

Полученные данные хорошо согласуются с ранее высказанным предположением об особенностях ионообменной сорбции катионов тяжелых металлов на фитоматериалах, которые проявляются в несоответствии формы экспериментальных кривых классическим уравнениям бинарного обмена сорбции, разработанным для однородных ионообменников.

Поэтому для описания процесса сорбции катионов тяжелых металлов использовали уравнение Ротмунда, которое объединяет закон действия масс и уравнение Фрейндлиха и обладает свойствами последнего:

$$\frac{\overline{[m_{MR}]}}{[m_{HR}]} = K \left(\frac{m_M}{m_H} \right)^n, \quad (3)$$

где n – угловой коэффициент функций Гендерсона – Хассельбаха; $\frac{\overline{[m_{MR}]}}{[m_{HR}]} = \alpha^*$ – степень заполнения сорбента; \overline{m} и m – молярность сорбируемого компонента соответственно в фазе сорбента и фазе внешнего раствора; K – эмпирическая константа, характеризующая эффективность ионообменной сорбции; n – число, меньшее единицы.

В результате преобразований уравнение Ротмунда может быть записано в виде:

$$\lg K_p = \text{const} - (1-n) \lg m. \quad (4)$$

Предлогарифмический коэффициент $(1-n)$ в уравнении (4) можно рассматривать в качестве меры накопительной способности сорбента: чем ближе этот коэффициент к единице, тем интенсивнее возрастает K_p с разбавлением раствора, т.е. увеличивается доля находящегося в системе металла (применительно к изучаемым нами системам), которая переходит в фазу сорбента.

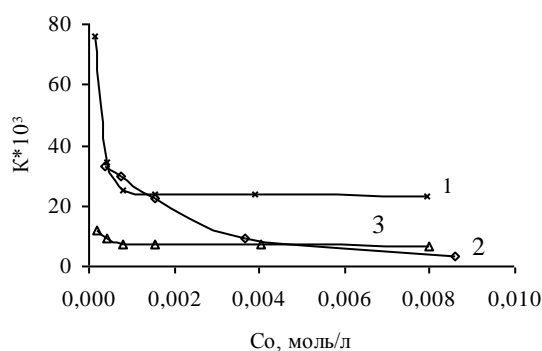


Рис. 3. Зависимость коэффициента межфазного распределения от начальной концентрации при pH подвижной фазы 5:

1 – Cu²⁺; 2 – Zn²⁺; 3 – Co²⁺

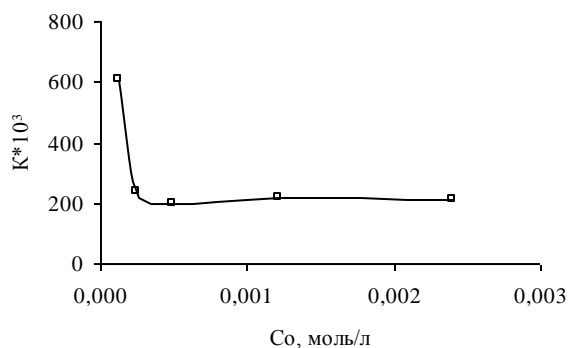


Рис. 4. Зависимость коэффициента межфазного распределения от начальной концентрации ионов Pb²⁺ при pH подвижной фазы 5

На рисунке 5 представлена в логарифмической форме зависимость коэффициента распределения для исследуемых ионов (II) в системе сорбент ГЛС – водный раствор соли металла при pH = 5.

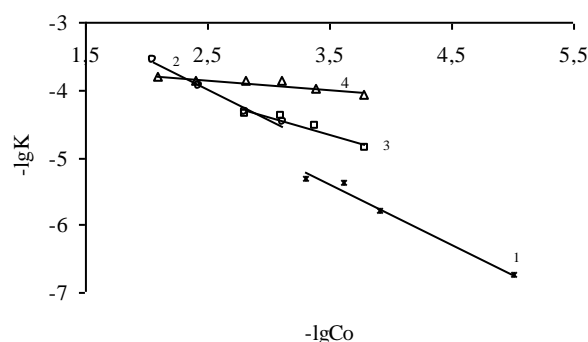


Рис. 5. Логарифм коэффициента распределения ионов металла в зависимости от отрицательного логарифма исходной концентрации ионов в подвижной фазе (pH = 5):
1 – Pb²⁺; 2 – Zn²⁺; 3 – Co²⁺; 4 – Cu²⁺

Как видно, результаты экспериментов хорошо описываются линейной зависимостью.

Однако для сорбции ионов Pb²⁺ эта зависимость соблюдается в области концентраций $1 \cdot 10^{-5} \dots 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; Zn²⁺ – $8 \cdot 10^{-4} \dots 9 \cdot 10^{-3}$ моль/л; Co²⁺ – $2 \cdot 10^{-4} \dots 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; Cu²⁺ – $2 \cdot 10^{-4} \dots 8 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Предлогарифмический коэффициент в уравнении (4) для сорбции исследуемых металлов равен:

$$\text{Pb}^{2+} - (-0,8943), \text{Zn}^{2+} - (-0,8975), \text{Co}^{2+} - (-0,525), \text{Cu}^{2+} - (-0,1437).$$

Полученные значения предлогарифмических коэффициентов хорошо согласуются с результатами изучения кинетики поглощения данных металлов почвой – в данном случае наблюдается преобладающее связывание ионов свинца (II) и цинка (II), т.е. с разбавлением раствора увеличивается доля находящихся в системе ионов Pb²⁺ и Zn²⁺, которая переходит в фазу сорбента.

Приведенные экспериментальные и расчетные данные подтверждают высказанные предположения об общности закономерностей сорбции исследуемых ионов металлов фитоматериалами. На основании приведенных данных можно сделать вывод о том, что при разбавлении внешнего раствора возрастет перенос ионов металла в сорбент, что является одной из наиболее общих черт катионообменных материалов селективного действия, к которым может быть отнесена и почва, обладающая высокой накопительной способностью по отношению к ионам свинца (II).

Таким образом, проведенные исследования позволяют заключить, что тяжелые металлы наиболее полно извлекаются почвой при содержании их в растворе в микроконцентрациях.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований «Разработка научных основ получения ионообменных сорбентов на основе гидролизного лигнина и исследование их эффективности для сорбционной очистки почв» (X04M-181).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ладонин Д.В. Конкурентные взаимоотношения ионов при загрязнении почвы тяжелыми металлами // Почвоведение. – 2000. – № 10. – С. 1285 – 1293.
2. Горбатов В.С., Зырин Н.Г., Обухов А.И. Адсорбция почвой цинка, свинца и кадмия // Вестник МГУ. – 2004. – Сер 17. Почвоведение. – С. 10 – 15.
3. Пинский Д.Л. К вопросу о механизмах ионообменной адсорбции тяжелых металлов почвами // Почвоведение. – 1998. – № 11. – С. 1348 – 1355.

4. Пинский Д.Л. Коэффициенты селективности и величины максимальной адсорбции Cd^{2+} и Pb^{2+} почвами // Почвоведение. – 1995. – № 4. – С. 420 – 428.
5. Barrow N.J. Reactions with variable-charge soils // Martinus Nighoff. Publ. – 1987. – P. 191.
6. Гамаюнов Н.И. Механизмы ионного обмена в ионитах // Журнал физической химии. – 1987. – Т. 61, № 5. – С. 1267 – 1273.
7. Роль органического вещества и минеральной части торфов в сорбции радиоцезия / Т.М. Поникарова, В.Н. Ефимов, В.Ф. Дричко, М.Е. Рябцева // Почвоведение. – 1995. – № 9. – С. 1096 – 1100.
8. Кошелева Н.Е., Касимов Н.С., Самсонова О.А. Подвижные формы тяжелых металлов в почвах лесостепи Среднего Поволжья (опыт многофакторного регрессионного анализа) // Почвоведение. – 1995. – № 6. – С. 705 – 713.
9. Кошелева Н.Е., Касимов Н.С., Самсонова О.А. Регрессионные модели поведения тяжелых металлов в почвах Смоленско-Московской возвышенности // Почвоведение. – 2002. – № 8. – С. 954 – 966.
10. Пиловец Г.И., Федотов В.Л. География почв с основами почвоведения: Лабораторный практикум. – Витебск: ВГУ им. Машерова, 2005. – 30 с.
11. Азотсодержащие производные лигнина. XII. Аниониты из гидролизного лигнина / Л.Н. Можейко, М.Ф. Громова, В.Н. Сергеева, В.Р. Яруземс // Химия древесины. – 1975. – № 1. – С. 43 – 49.
12. Потапов Г.П., Федорова Э.И., Никулина Л.А. Получение модифицированного гидролизного лигнина с ионообменными свойствами // Химия древесины. – 1988. – № 5. – С. 67 – 69.
13. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. – М.: Химия, 1974. – 336 с.
14. Комплексные соединения в аналитической химии / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюнш. – М.: Мир, 1975. – 531 с.
15. Пинский Д.Л. Равновесие обмена кальция и свинца на образцах выщелоченного чернозема // Почвоведение. – 1980. – № 2. – С. 221 – 225.