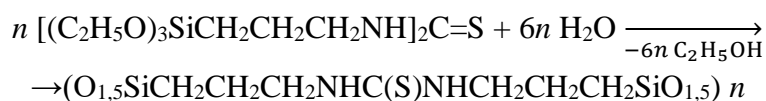


МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ РТУТИ(II) ИЗ РАСТВОРА НА СИНТЕТИЧЕСКОМ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОМ СОРБЕНТЕ

Фяйзуллина Р.В., Кузнецов Е.В., Салаватова Д.С.

Ртуть и ее соединения являются неотъемлемой частью окружающей среды, где они, как правило, находятся в крайне низких концентрациях. Аналитическая химия ртути заметно шагнула вперед за последнее пятидесятилетие. Однако до сих пор существуют такие природные резервуары, концентрации в которых не поддаются прямому определению. В таких случаях одним из решений является использование различного рода синтетических сорбентов, значительно понижающих предел обнаружения ртути. Дополнительным преимуществом их использования является возможность транспортировки накопленной на сорбенте ртути от места отбора непосредственно к месту измерения, т.е. в оснащенную аналитическую лабораторию. В районах с повышенной антропогенной нагрузкой особо остро стоит другая проблема, связанная с повышенными концентрациями этого элемента. Большое количество данных об отрицательном воздействии ртути на окружающую среду свидетельствует о необходимости очистки промышленных и сточных вод. При отсутствии контроля и надёжных защитных устройств она поступает в почву, поверхностные и подземные воды, донные осадки, оказывая крайне негативное воздействие на окружающую среду. В частности, поступая в водную экосистему ртуть аккумулируется и трансформируется в каждом последующем звене пищевой цепи, достигая максимального содержания на её вершине. Анализ существующих в настоящее время методов очистки природных и сточных вод от тяжелых металлов показал, что одним из перспективных является сорбционный метод. На роль сорбента, способного обеспечить решение этих двух диаметрально противоположных по своей сути проблем, подходит синтетический сорбент ПСТМ-3Т, синтезированный группой ученых из Института химии имени А.Е. Фаворского СО РАН под руководством академика М.Г. Воронкова. Сорбент представляет собой пространственно-сшитый кремнеорганический полимер с тиокарбамидными группами – поли[N, N' - бис(3-силесквиоксанилпропил)тиокарбамид] (ПСТМ-3), получаемый гидролитической поликонденсацией в водной среде при 90-100°C N, N'-бис-(3-триэтоксисилилпропил) тиокарбамида [1]:



Его отличительной особенностью является повышенная термическая и химическая стабильность, позволяющая проводить эксплуатацию в агрессивных средах, о чем свидетельствует отсутствие изменения массы и статической сорбционной емкости при воздействии на него в течении часа гидроксидом аммония, серной и соляной кислот при температуре 100°C. Разрушение полимера происходит при воздействии на него концентрированными растворами натрия или калия. Высокая химическая стабильность позволяет данному сорбенту функционировать в широком диапазоне кислотности среды: от 12 pH до сильных концентрированных кислот [2]. Таким образом, целью нашего исследования стало изучение сорбционных свойств кремнийорганического сорбента ПСТМ-3Т в отношении ртути. На протекание адсорбции может влиять целый ряд факторов: количество адсорбента, время его контакта с раствором, температура и величина pH. Температура воздуха лаборатории на протяжении всех экспериментов

составила $24,0 \pm 1,5^\circ\text{C}$. Для измерения равновесной концентрации ртути был использован метод «холодного пара» с атомно-абсорбционным окончанием на универсальном комплексе ртутетрическом УКР-1МЦ с приставкой ПАР-3м («ЭкОН», Москва). Восстановителем служил 1% раствор боргидрида натрия в 1% растворе щёлочи натрия. Для контроля кислотности растворов был использован рН-метр «Эксперт-001» («Эконикс-Эксперт», Москва). В качестве рН-электрода использовался комбинированный стеклянный электрод «ЭСК-10601» («Измерительная техника», Москва). Концентрацию адсорбированной ртути определяли по разнице концентраций в растворах с помощью формулы:

$$G_i = \frac{(C - C_i) \cdot m_{p-ra}}{m_{сорбента}}$$

где G_i - величина адсорбции (нг/г); C и C_i - исходная и равновесная концентрации ионов металла в растворе (нг/г); m_{p-ra} - масса раствора (г); $m_{сорбента}$ - масса адсорбента (г).

Влияние рН. Кислотность раствора является одним из важнейших параметров, контролирующих поглощение тяжелых металлов. В случае с ПСТМ-3Т нами было показано, что процесс адсорбции ртути наиболее значим в области более кислых значений рН (рис. 1).

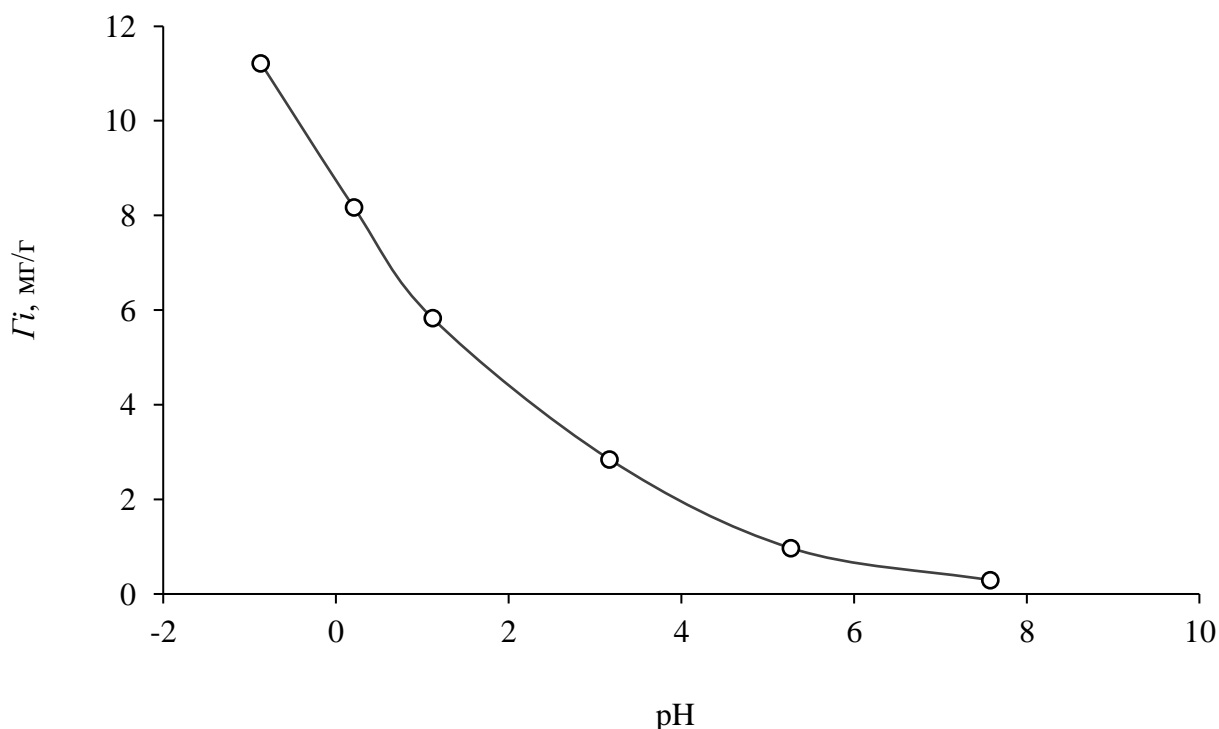


Рис. 1. Влияние pH раствора на адсорбцию ртути (II)

Это объясняется доминированием катионной формы двухвалентной ртути Hg^{2+} в области сильнокислых растворов. Об этом факте можно судить, исходя из книги [3] по гидролизу ионов металлов в сильноразбавленных растворах (рис. 2). Также следует отметить, что $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ (точки нулевого заряда), вероятно, находится в близнейтральной среде, и сорбент ПСТМ-3Т, в изучаемой нами области является катионитом, т.е. заряжен отрицательно (рис. 3). Поэтому в образовании двойного электрического слоя участвуют катионы Hg^{2+} , занимающие в результате конкурирующей адсорбции, абсолютное большинство адсорбционных центров. Снижение количества адсорбированного вещества, при

смещении в близейшую и слабощелочную зоны, связано с понижением концентрации частицы Hg^{2+} , а в области около величины рН равной 3, расположена изоэлектрическая точка, в которой происходит смена доминирующей формы: повышается концентрация гидроксида ртути (II) $\text{Hg}(\text{OH})^0$, не имеющего заряда, и, следовательно, не способного сорбироваться на отрицательно заряженную поверхность сорбента.

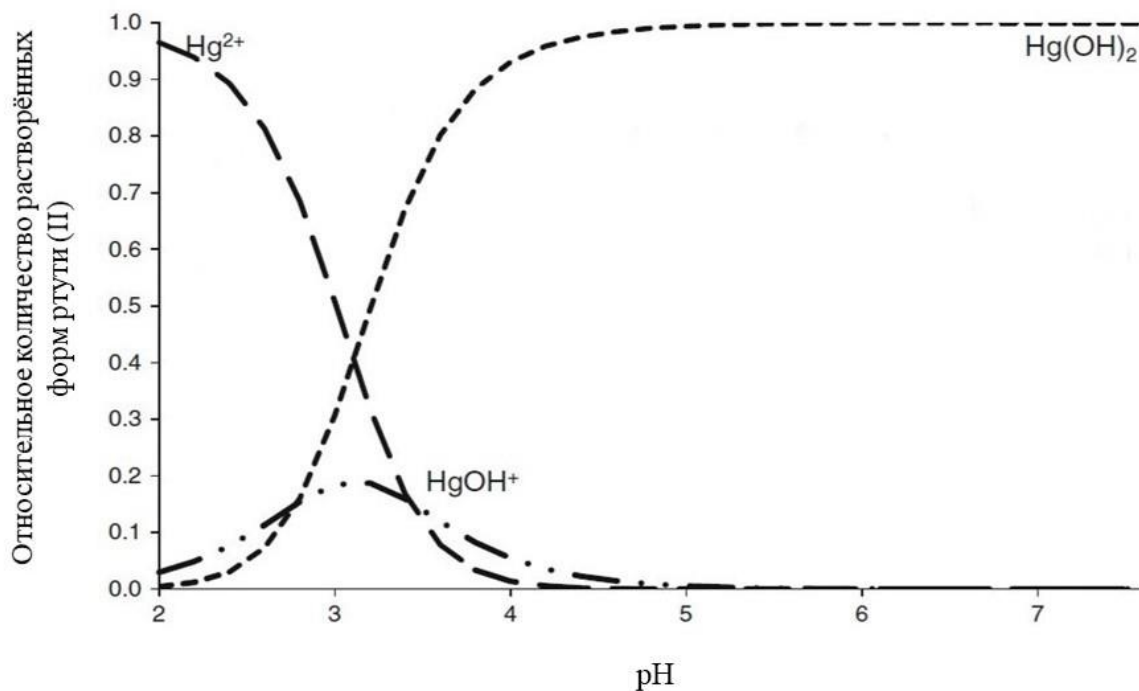


Рис. 2. Формы ртути (II) в растворе в зависимости от рН [3]

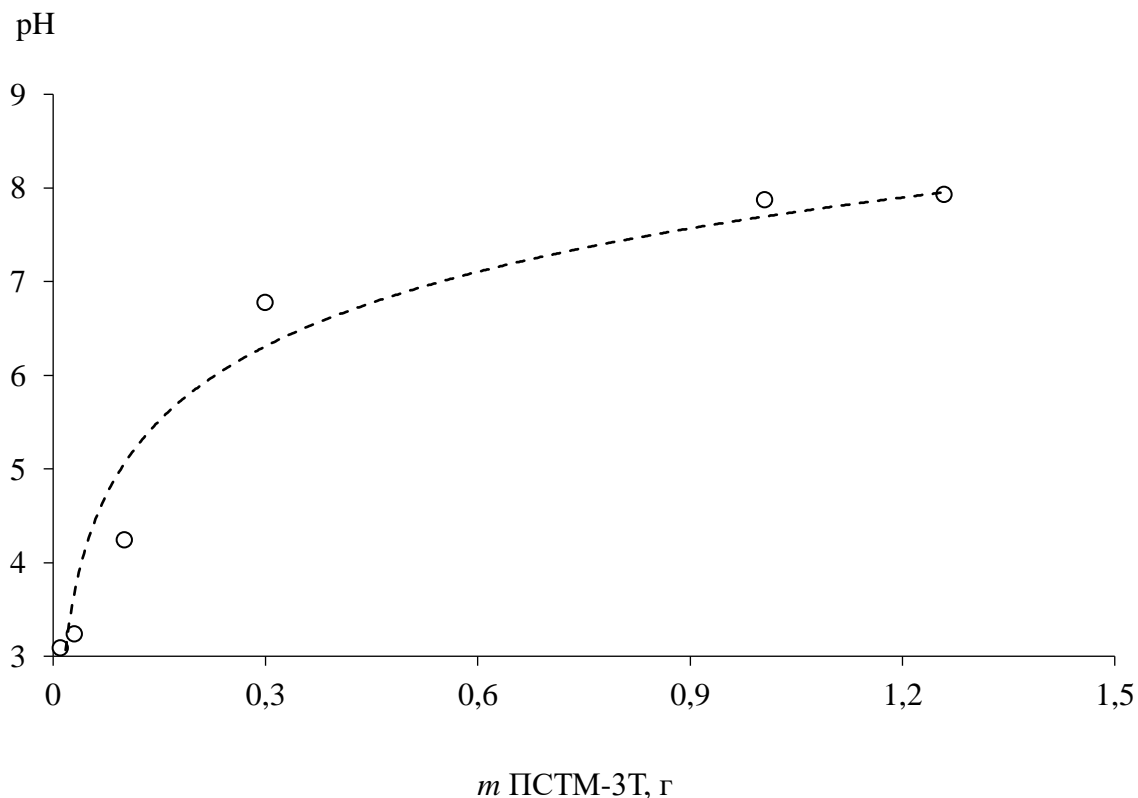


Рис. 3. Влияние количества сорбента на рН раствора

Из рисунка 3 также становится очевидным следующий факт: с увеличением количества сорбента в растворе, кислотность последнего сдвигается в более щелочную область. Это можно объяснить образованием двойного электрического слоя из отрицательно заряженной поверхности сорбента, и притянутыми ей положительно заряженными протонами. Совершенно очевидно, что с возрастанием количества сорбента в растворе, возрастает и адсорбция, за счет увеличения сорбирующей поверхности. Следовательно, за счет повышения содержания в растворе групп OH^- , pH смещается в щелочную область.

Кинетика адсорбции. Следует отметить, что все эксперименты по адсорбции, описанные в этой работе, проводились в статических условиях (без использования шейкеров, т.е. без активного перемешивания). Пробы перемешивались вручную в течение 2 минут один раз в сутки. В таких условиях равновесие было достигнуто за неделю и степень извлечения ртути из растворов составила более 95%.

Изотермы адсорбции. Анализ изотерм адсорбции позволяет установить особенности процесса, оценить целесообразность практического использования сорбента для поглощения каких-либо веществ. В настоящей работе анализ изотерм проводился с использованием хорошо известных уравнений: Ленгмюра и Фрейндлиха. В результате была построена экспериментальная изотерма адсорбции, а также изотермы, пересчитанные с помощью вышеупомянутых уравнений (рис. 4). Параметры изотерм адсорбции, рассчитанные по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха, приведены в таблице 1.

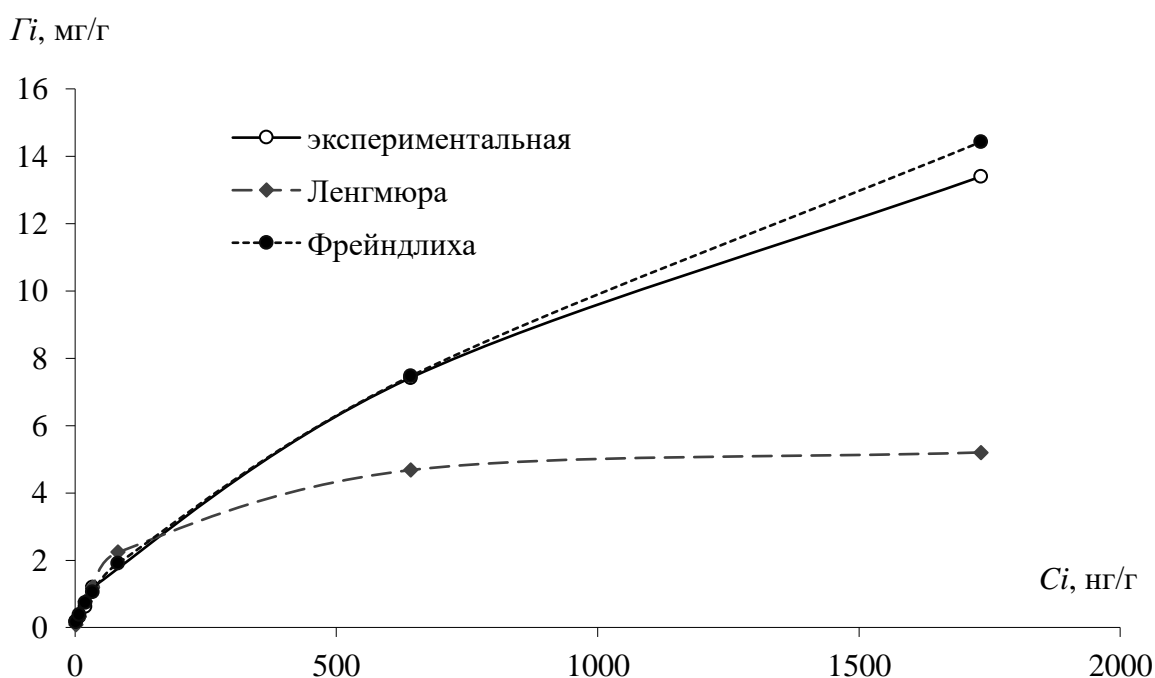


Рис. 4. Изотермы адсорбции ртути на сорбенте ПСТМ-3Т

Из полученных данных становится очевидным, что наиболее точно изученный процесс адсорбции описывает уравнение Фрейндлиха, о чём свидетельствует значение R^2 , большее 0,99. Из рисунка 4 становится ясно, что величина предельной адсорбции (G_∞) в ходе эксперимента не была достигнута, и её значение заметно превышает 15 мг/г, что свидетельствует о внушительной сорбционной ёмкости исследуемого сорбента. Величина предельной адсорбции, полученная из уравнения Ленгмюра, соответствующая 5,57 мг/г, не соответствует действительности — она заметно занижена, что говорит о

неприменимости теории мономолекулярной адсорбции в случае с выбранным нами сорбентом.

Табл. 1. Параметры изотерм адсорбции, рассчитанные по двум различным моделям

Изотерма	Параметр	Значение	R ²
Ленгмюра	G_{∞} , мг/г	5,57	0,9817
	K_L	0,0082	
Фрейндлиха	n	1,508	0,9932
	K_F	0,1025	

Таким образом, было установлено, что величина адсорбции ртути на сорбенте ПСТМ-3Т тем выше, чем выше величина кислотности, т.е. максимальная сорбция протекает в сильнокислой области рН. Это обусловлено абсолютным доминированием катионной формы двухвалентной ртути Hg^{2+} и отрицательным зарядом поверхности сорбента. Увеличение массы сорбента оказывает существенное влияние на смещение рН растворов в более щелочную область. Оптимальным соотношением сорбент – раствор следует считать соотношение 1:1000. Уравнение Фрейндлиха наиболее точно описывает процесс адсорбции ртути (II) на кремнийорганическом сорбенте ПСТМ-3Т.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №17-05-01055-а и №19-05-00519-а.

Литература:

1. Воронков М.Г., Власова Н.Н., Пожидаев Ю.Н., Пестунович А.Е., Кириллов А.И.. Высокоэффективный комплексит и амфолит – поли[N,N'- бис-(силсесквиоксанилпропил) тиокарбамид] // Доклады Академии наук СССР, 1991. Т.320, №3. С. 658–662.
2. Васильева И.Е., Пожидаев Ю.Н., Власова Н.Н., Воронков М.Г., Филипченко Ю.А. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота, платины и палладия в горных породах и рудах с использованием сорбента ПСТМ-3Т // Аналитика и контроль, 2010. Т.14. № 1. С. 16–24.
3. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.