



УДК 541.183/49 + 502.55 (204)

Влияние оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) на сорбцию тяжелых металлов гетитом

Антонова А.С., Кропачева Т.Н., Дидик М.В., Корнев В.И.

Удмуртский государственный университет, Ижевск

Поступила в редакцию 10.10.2013 г.

Аннотация

Представлены результаты изучения сорбционных равновесий в системах Cu(II)–гетит, ОЭДФ–гетит, Cu(II)–ОЭДФ–гетит (Cu(II)–ЭДТА–гетит, для сопоставления); предложены возможные механизмы сорбционных процессов в двойных и тройных системах. Показано, что под действием комплексонов наблюдается как ремобилизация, так и иммобилизация металла, что определяется устойчивостью и строением образующихся в растворе комплексонов, а также кислотностью среды. Полученные результаты проанализированы с точки зрения влияния комплексонов на сорбированное состояние металлов в природных и искусственных системах.

Ключевые слова: сорбция, тяжелые металлы, комплексоны, ОЭДФ, ЭДТА, гетит

Sorption equilibria in several systems: Cu(II)–goethite, HEDP–goethite, Cu(II)–HEDP–goethite (Cu(II)–EDTA–goethite, for comparison) have been studied and possible mechanisms for sorption process have been suggested. In presence of chelating agents both remobilization and immobilization of metal can be observed depending on complex stability and structure as well as solution acidity. The influence of chelating agents on metal sorbed state in natural and artificial systems has been analyzed.

Keywords: sorption, heavy metals, chelating agents, HEDP, EDTA, goethite

Введение

Изучение сорбции катионов тяжелых металлов (ТМ) имеет важное практическое значение для оценки степени подвижности металлов в природных и техногенных седиментах, таких как почва, донные отложения, производственные шламы, осадки сточных вод и пр. На равновесия в системе ТМ – сорбент оказывают влияние множество факторов, включая наличие в растворе неорганических и органических лигандов, в присутствии которых возможно как увеличение, так и снижение сорбции ТМ. Значительный интерес среди изучаемых лигандов представляют синтетические хелатирующие агенты – комплексоны, широкое применение которых связано с их способностью связывать катионы металлов в прочные комплексы (комплексонаты) с целью маскирования (для избежания ряда негативных эффектов, таких как осаждение, порча продуктов и др.), создания необходимой концентрации ионов металлов (технологические процессы), устранения дефицита металлов (лекарства, микроудобрения) [1]. Во многих случаях важно уметь предвидеть то, как образование комплексонов повлияет на сорбционное поведение металлов. Результаты экспериментальных работ, а также моделирования равновесий в системах ТМ – комплексон – сорбент показали, что воздействие комплексонов на

сорбцию металлов определяется их природой, соотношением концентраций, количеством твердой фазы, кислотностью среды и пр. [2-7]. В наибольшей степени охарактеризовано влияние ЭДТА, что связано с лидирующим положением этого аминополикарбоксилата по объемам производства и потребления. Закономерности воздействия на сорбцию ТМ другого класса комплексонов – фосфорорганических комплексонов (фосфонатов), содержащих вместо карбоксильных групп ($-\text{COOH}$) фосфоновые группировки ($-\text{CPO}(\text{OH})_2$), менее изучены. Типичным представителем фосфонатов, нашедшим большое практическое применение (наряду с диэтилентриаминпентаметилефосфоновой (ДТПФ), этилендиаминтетраметилефосфоновой (ЭДТФ) и нитрилтриметилефосфоновой (НТФ) кислотами), является оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ). В связи с чем целью настоящей работы являлось изучение сорбционных равновесий в системе ТМ – ОЭДФ – гетит. Изучаемым представителем двухзарядных катионов ТМ являлись катионы $\text{Cu}(\text{II})$, сорбционные и комплексообразующие свойства которых близки к таковым для других 3d-металлов ($\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ и пр.). Выбор в качестве сорбента гетита (кристаллический оксигидроксид железа(III), $\alpha\text{-FeOOH}$) связан с хорошо известными свойствами его поверхности, а также с его большим распространением в природных и искусственных сорбционных системах [8]. В задачи работы входило установление факторов, оказывающих влияние на процесс иммобилизации/ремобилизации катионов $\text{Cu}(\text{II})$ под действием ОЭДФ, а также практическая оценка полученных результатов.

Эксперимент

Препарат синтетического гетита получали по методике [5] смешиванием растворов $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и KOH . Полученную суспензию «старили» при температуре 70°C в течение 60 ч, промывали дистиллированной водой до $\text{pH} \approx 7$ и отрицательной реакции на NO_3^- -ионы, после чего осадок отфильтровывали и сушили на воздухе. Удельная площадь поверхности гетита, определенная по методу БЭТ, составила $82 \text{ м}^2/\text{г}$.

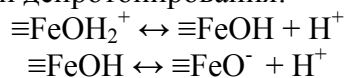
Сорбция изучалась в статическом режиме в присутствии фонового электролита ($0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ KNO}_3$). Необходимую кислотность среды создавали/поддерживали растворами HNO_3 и KOH . Время установления равновесия в системе определяли в ходе предварительных кинетических экспериментов. Суспензию гетита после сорбции отфильтровывали через бумажный фильтр и в полученном фильтрате проводили фотометрическое определение $\text{Cu}(\text{II})$ (образование диэтилдитиокарбамата меди) и ОЭДФ (образование молибденовой сини после предварительного окисления ОЭДФ до фосфата персульфатом аммония). Исходное содержание реагентов в сорбционных экспериментах составляло: $10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ ($\text{Cu}(\text{II})$, ОЭДФ) и 1 г/дм^3 (гетит).

Оптическая плотность растворов измерялась на спектрофотометре СФ-2000. Концентрацию ионов водорода определялась на иономере И-160МИ (рабочий электрод ЭС-10603/7, электрод сравнения ЭСр-10103). Все измерения проводили при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Обсуждение результатов

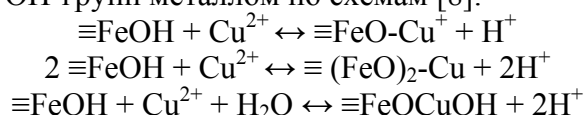
В соответствии с современными представлениями процессы сорбции на поверхности различных (гидр)оксидов Fe , Al , Mn , Ti и пр. рассматриваются с позиций

теории поверхностного комплексообразования [9]. Изучаемый в настоящей работе в качестве сорбента гетит является амфолитом, поскольку его поверхностные ОН-группы (2-6 групп/нм² [8]) в зависимости от кислотности среды могут вступать в реакции как протонирования, так и депротонирования:



Константы этих равновесий и точка нулевого заряда поверхности были определены нами потенциометрическим титрованием суспензии гетита [10]. Полученные значения сопоставимы с литературными данными [8] и составляют: $\text{p}K_1 = 5,9$ и $\text{p}K_2 = 8,2$, $\text{pH}_{\text{ТНЗ}} = 7,1$.

Одним из важнейших факторов, влияющих на сорбционный процесс с участием катионов металлов и анионов лигандов, является кислотность среды. Экспериментальные зависимости сорбции катионов Cu(II) и ОЭДФ на гетите от pH равновесного раствора приведены на рис.1 и 2, соответственно. Увеличение сорбции Cu(II) с ростом pH наблюдается при таких значениях кислотности среды, для которых поверхность гетита заряжена положительно, что исключает электростатический механизм сорбции. Действительно, было установлено, что сорбция катионов Cu(II) , как и многих других катионов d-металлов, на поверхности различных (гидр)оксидов происходит за счет образования внутрисферных комплексов в результате замещения ионов H^+ поверхностных ОН-групп металлом по схемам [8]:



Повышение pH раствора смещает равновесие этих реакций в сторону образования поверхностных комплексов, что и является причиной увеличения сорбции с ростом pH . Значение pH , при котором 50% ионов Cu(II) адсорбируется на поверхности, составляет $\text{pH}_{50} = 5,6$. Полученное нами значение сопоставимо с данными исследований сорбции катионов Cu(II) гетитом ($\text{pH}_{50}=5,2$ [4], $\text{pH}_{50}=4,9$ [7]). Схематически строение поверхностных комплексов меди (II) на гетите представлено на рис.3а.

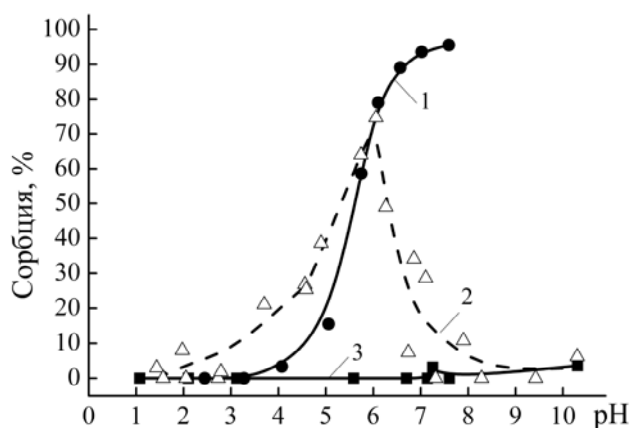


Рис. 1. Зависимость степени сорбции катионов меди(II) гетитом от кислотности среды: 1- Cu(II) , 2 – Cu(II) в присутствии ОЭДФ (1:1), 3- Cu(II) в присутствии ЭДТА (1:1). $C_{\text{Cu(II)}}=10^{-4}$ моль/дм³, $C_{\text{гетит}} = 1$ г/дм³

Изучение влияния кислотности раствора на сорбцию ОЭДФ на поверхности гетита показало, что ОЭДФ адсорбируется на гетите в широком диапазоне pH ($1 < \text{pH} < 11$), причем, так же как и для многих анионов, с ростом pH наблюдается

уменьшение сорбции ОЭДФ (рис.2). Однако, даже в том случае, когда поверхность гетита несет отрицательный заряд ($\text{pH} > 7,1$), адсорбция ОЭДФ остается значительной (40%), что невозможно при электростатическом механизме связывания ОЭДФ с поверхностью. Сорбция различных фосфонатов на гетите и других (гидр)оксидах является специфической за счет реакции лигандного обмена – замещения OH -групп гетита фосфоновыми группами комплексонов [11]. В случае ОЭДФ (H_4Hedpa) возможно образование поверхностных комплексов различной степени протонированности по уравнению:

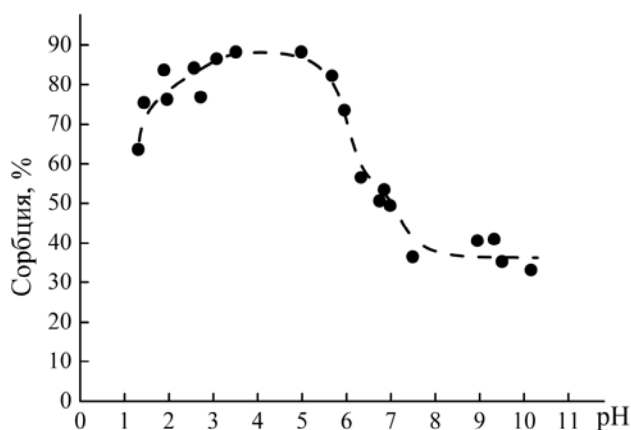
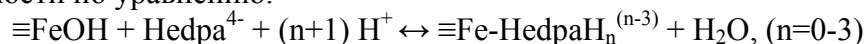


Рис. 2. Зависимость степени сорбции ОЭДФ гетитом от кислотности среды.

$$C_{\text{ОЭДФ}} = 10^{-4} \text{ моль/дм}^3, C_{\text{гетит}} = 1 \text{ г/дм}^3$$

Максимальная сорбция наблюдается при $\text{pH}=3-5$ и составляет около 90% от общего количества ОЭДФ (90 мкмоль/г, 1,1 мкмоль/ м^2 или 0,7 молекул/ нм^2). Полученное значение сорбционной емкости гетита по отношению к ОЭДФ хорошо согласуется с данными авторов (~80 мкмоль/г [11]). Небольшое снижение степени сорбции ОЭДФ в кислой среде ($\text{pH} < 3$) связано с протонированием лиганда в растворе (H_4Hedpa , H_3Hedpa^-), что затрудняет образование поверхностных комплексов. Сильная сорбция на гетите в широком интервале pH является отличительной особенностью всех фосфорорганических комплексонов, включая ОЭДФ, в то время как аминополикарбоксилаты (ЭДТА и др.) практически не сорбируются при $\text{pH} > 7$ [4-5].

Предположение о строении поверхностных комплексов ОЭДФ на гетите может быть сделано на основании установленных спектральными методами (FTIR, EXAFS) структур для фосфат-ионов ($-\text{PO}_4^{3-}$), сорбированных (гидр)оксидами железа [8, 9]. Этот анион может связываться с поверхностью как монодентатный или бидентатный лиганд, причем в последнем случае возможно образование как моноядерных, так и биядерных комплексов (рис.3б). Поскольку в молекуле ОЭДФ содержится две фосфоновые группы, то наряду с вышеуказанными комплексами, становится возможной и одновременная координация обеих групп с одним или двумя ионами железа (рис.3в), что приводит к образованию устойчивых циклов, как это имеет место при образовании комплексов ОЭДФ в растворах [1].

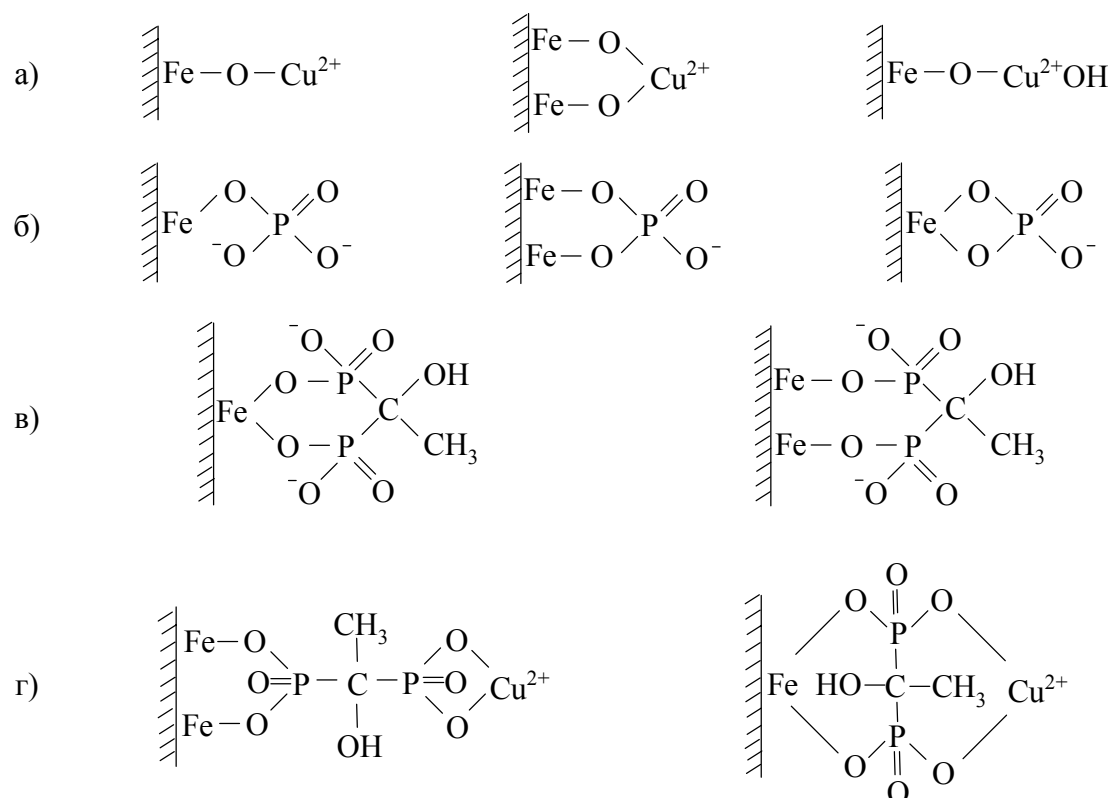
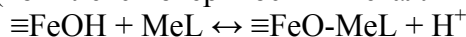


Рис. 3. Структуры поверхностных комплексов в системах Cu(II) – гетит (а), фосфат-ион – гетит (б), ОЭДФ – гетит (в), Cu(II) – ОЭДФ – гетит (г)

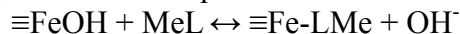
Изучение сорбции катионов Cu(II) на гетите в присутствии эквимольного количества ОЭДФ (и ЭДТА, для сопоставления) показало, что в присутствии ОЭДФ в кислой среде (pH=2-5) происходит небольшое увеличение сорбции Cu(II), а в щелочной (pH=7-11) – значительное снижение (по сравнению с растворами, не содержащими комплексона) (рис.1). В присутствии же ЭДТА связывание ионов Cu(II) гетитом уменьшается до уровня 0-5% во всем исследуемом диапазоне pH.

Характер влияния лиганда на сорбцию металлов зависит от ряда факторов: природа металла, лиганда и сорбента; соотношение концентраций металл: лиганд: поверхность; кислотность среды и др. Образование прочных комплексов в растворе, не диссоциирующих при контакте с поверхностью, приводит значительному изменению сорбционных свойств металла. Специфическая сорбция комплекса MeL может происходить с образованием тройных поверхностных комплексов двух типов:

тип А (комплекс поверхность – металл – лиганд)



тип В (комплекс поверхность – лиганд – металл)



Образование комплексов типа А возможно в том случае, если координационная сфера металла не насыщена лигандом, и остается возможным образование связи металл-поверхность. Комплексы типа В образуются, если лиганд в комплексе имеет свободные функциональные группы, которые могут образовывать связь с поверхностью.

В случае, если образуются малопрочные комплексы MeL, то при контакте с поверхностью происходит их диссоциация с последующей независимой сорбцией компонентов, которые, однако, могут оказывать обоюдное влияние друг на друга за

счет изменения электростатических характеристик поверхности или конкуренции за сорбционные центры.

Проанализируем полученные результаты с этих позиций, используя литературные сведения об устойчивости и строении комплексов Cu(II) с ОЭДФ (H_4Hedpa) и ЭДТА (H_4Edta) в растворах. Диаграммы распределения (рис.4) показывают, что в исследуемом диапазоне pH ($\text{pH}=1-11$) в системе Cu(II)- комплексон в растворах образуются комплексы состава $\text{CuH}_i\text{Hedpa}^{2-i}$ ($i=0-2$) и $\text{CuH}_j\text{Edta}^{2-j}$ ($j=0-2$) [12, 13]. Значительно более высокая устойчивость комплексов с ЭДТА по сравнению с ОЭДФ приводит к тому, что практически полное связывание Cu(II) с ЭДТА наблюдается при $\text{pH}>2$, а с ОЭДФ – только при $\text{pH}>6$. Область существования средних комплексонов соответствует $\text{pH}=4-10$ (CuEdta^{2-} , $\lg\beta=18,8$ для $I=0,1$) и $\text{pH}=7-10$ (CuHedpa^{2-} , $\lg\beta=11,9$ для $I=0,1$).

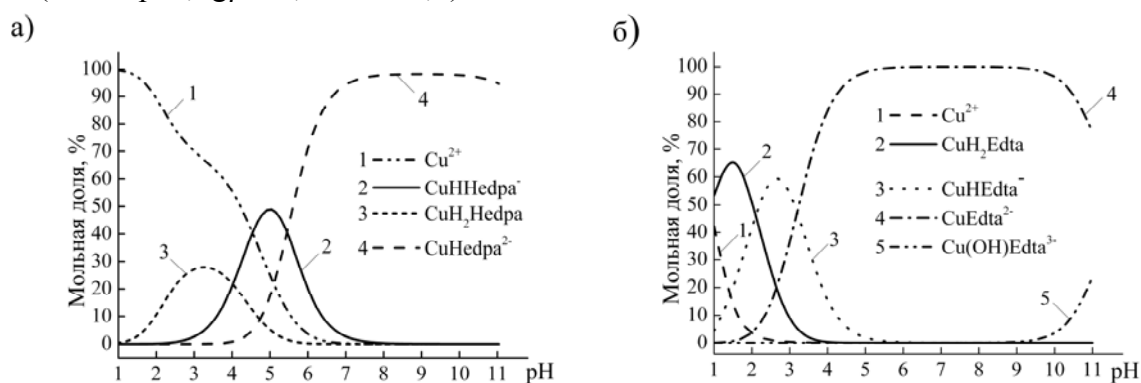


Рис. 4. Диаграмма мольного распределения Cu(II) в растворах Cu(II)-ОЭДФ (а) и Cu(II)-ЭДТА (б). $C_{\text{Cu(II)}} = C_{\text{ОЭДФ}} = C_{\text{ЭДТА}} = 10^{-4}$ моль/дм³

С позиций сорбционного поведения важным является не только устойчивость, но и строение комплексонов Cu(II) с изучаемыми лигандами [1, 14]. Являясь гексадентатным лигандом, ЭДТА образует комплекс CuEdta^{2-} , в котором координационная сфера Cu(II) насыщена (невозможно образование комплексов $\equiv\text{FeO-MeL}$), и нет свободных функциональных -COOH-групп (невозможно образование комплексов $\equiv\text{Fe-LMe}$). Однако, в протонированных комплексах (CuHEDta^- , CuH_2Edta) лиганд становится пентадентатным и одна из ацетатных групп может в принципе связываться с поверхностью. Структура ОЭДФ, несмотря на наличие пяти электронодонорных групп, позволяет проявлять этому комплексоны (внутри одной координационной сферы) максимальную дентатность, равную трем (посредством двух атомов кислорода фосфоновых групп и атома кислорода гидроксигруппы). Таким образом, ОЭДФ не способна насытить координационную емкость катионов Cu(II), и оставшиеся координационные места могут заполняться другими лигандами, включая OH-группы поверхности гетита. С другой стороны, неиспользованная дентатность обуславливает способность ОЭДФ к образованию дополнительной связи с другим металлом, включая катионы Fe(III) поверхности гетита. Таким образом, в принципе, сорбция комплексонов $\text{CuH}_i\text{Hedpa}^{2-i}$ может осуществляться с образованием поверхностных комплексов обоих типов ($\equiv\text{FeO-MeL}$ и $\equiv\text{Fe-LMe}$).

Анализируя данные рис.1, можно предположить, что причиной увеличения сорбции меди в кислой среде в присутствии ОЭДФ является образование на поверхности тройных комплексов $\equiv\text{Fe-LMe}$, в которых фосфоновые группы комплексона участвуют в одновременном связывании с катионами Cu(II) и Fe(III) поверхности гетита (рис.3г). В случае ЭДТА подобные комплексы не образуются

ввиду значительно более слабой (по сравнению с ОЭДФ) сорбционной способности самого комплексона [4, 5]. Аналогичное увеличение сорбции различных двухзарядных катионов (Cu(II) , Zn(II) и Cd(II)) на оксиде алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) и бемите (AlOOH) наблюдали авторы [2, 3] в присутствии ОЭДФ и НТФ, что было объяснено ими формированием тройных поверхностных комплексов $\equiv\text{Fe-LMe}$. Напротив, авторы [4] сообщают об электростатическом механизме влияния различных фосфонатов (ОЭДФ, НТФБ ЭДТФ, ДТДФ) на сорбцию Cu(II) гетитом в кислой среде (уменьшение положительного заряда поверхности за счет сорбции лиганда, и, как следствие, рост сорбции катиона).

Высокая устойчивость комплексоната CuEdta^{2-} и отсутствие у него возможности для сорбции (смотри выше) объясняют снижение сорбции Cu(II) практически до нуля во всем интервале pH (рис.1). В присутствии ОЭДФ при $\text{pH}>6$ также наблюдается постепенное уменьшение сорбции Cu(II) до уровня 0-10% при $\text{pH}=8-11$, когда в растворе доминирует наиболее устойчивый средний комплексонат CuHedpa^{2-} (рис.4), не разрушающийся при контакте с гетитом. Полученные результаты показывают, что специфическая сорбция этого комплекса в щелочной среде (образование $\equiv\text{FeO-MeL}$) не происходит. Таким образом, в присутствии эквимольного количества ОЭДФ наблюдается иммобилизация катионов Cu(II) в кислой среде ($\text{pH}=3-5$) и ремобилизация в нейтральной и щелочной ($\text{pH}=7-11$). Десорбирующее воздействие ЭДТА выражено значительно сильнее и проявляется в широком интервале pH ($\text{pH}=3-11$).

Заключение

Влияние различных неорганических и органических лигандов, включая комплексоны, на сорбцию катионов металлов является предметом многочисленных исследований, однако, полное понимание роли всех факторов, влияющих на равновесия в этой гетерогенной системе, еще отсутствует. Результаты настоящей работы показывают, что образование в растворе прочных комплексонатов с низкой сорбционной способностью уменьшает сорбцию ТМ на (гидр)оксидах в нейтральной и щелочной среде. Предотвращение/снижение сорбции ТМ, необходимое во многих практически значимых системах и процессах, зависит от природы комплексона. Так, органические полифосфонаты (ОЭДФ и др.) ввиду сильного сродства ко многим поверхностям оказывают менее сильное десорбирующее воздействие на металлы, а в определенных условиях (умеренно кислая среда) даже иммобилизуют их за счет образования тройных поверхностных комплексов (сорбент – лиганд – металл), что не характерно для аминополикарбоксилатов (ЭДТА и др.). При использовании комплексонов для экстракции ТМ из загрязненных почв с целью их ремедиации, что уже широко применяется за рубежом, ЭДТА является более эффективным реагентом, по сравнению с фосфонатами. Напротив, с точки зрения возникающих экологических рисков, связанных с неконтролируемой десорбцией ТМ, удерживаемых почвой и другими седиментами, и последующей миграцией ТМ в поверхностные и грунтовые воды, фосфонаты являются более безопасными комплексонами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ,
проект № 12-03-31656 мол_а.*

Список литературы

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
2. Zenobi M.C., Rueda E.H. Ternary Surface Complex: Coadsorption of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Nitrilotris(methylenephosphonic) acid onto Boehmite// Quím. Nova. 2012.V.35. №3.P 505-509.
3. Hein L., Zenobi M.C., Rueda E. Adsorption of Me–HEDP complexes onto γ -Al₂O₃ // J. Colloid Interf. Sci. 2007. V.314. P. 317–323.
4. Nowack B., Stone A.T. The Influence of Metal Ions on the Adsorption of Phosphonates onto Goethite// Environ. Sci. Technol. 1999. V.3. P.3627–3633.
5. Nowack B., Sigg L. Adsorption of EDTA and Metal-EDTA Complexes onto Goethite// J. Colloid Interf. Sci. 1996.V.177. № 1. P.106-129.
6. Кропачева Т.Н., Дидик М.В., Корнев В.И. Моделирование сорбции катионов тяжелых металлов гидроксидами в присутствии ЭДТА// Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. № 3. С.360-368.
7. Переломов Л.В., Пинский Д.Л., Виоланте А. Влияние органических кислот на адсорбцию меди, свинца и цинка гетитом// Почвоведение 2011. №1. С. 26-33.
8. Cornell R.M., Schwertmann U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses: Wiley-VCH, 2003. 664 p.
9. Соколова Т.А., Трофимов С.Я. Сорбционные свойства почв. Адсорбция. Катионный обмен: учеб. пособие по некоторым главам химии почв. Тула: Гриф и К, 2009. 172 с.
10. Антонова А.С., Кропачева Т.Н., Дидик М.В. и др. Влияние ЭДТА на сорбцию тяжелых металлов гетитом // Вестн. Удмурт. универс. 2013. №1. С.3-10.
11. Nowack B., Stone A.T. Adsorption of Phosphonate onto Goethite-Water Interface // J. Colloid Interf. Sci. 1999, V.214. P.20-30.
12. NIST Standard Reference Database 46. Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes: Version 2.0 and 4.0.
13. Popov K., Rönkkömäki H., Lajunen L.H.J. Critical evaluation of stability constants of phosphonic acids // Pure Appl. Chem. 1994. V. 73. № 10. P. 1641-1677.
14. Сергиенко В.С. Структурная химия соединений на основе 1-оксиэтилидендифосфоновой кислоты // Координац. химия. 2001. Т.27. № 10. С.723-753.

Антонова Александра Сергеевна – аспирант, кафедра неорганической и аналитической химии, Удмуртский государственный университет, Ижевск

Кропачева Татьяна Николаевна – к.х.н, доцент, кафедра неорганической и аналитической химии, Удмуртский государственный университет, Ижевск

Дидик Марина Владимировна – к.х.н, доцент, кафедра неорганической и аналитической химии, Удмуртский государственный университет, Ижевск

Корнев Виктор Иванович – д.х.н, профессор, кафедра неорганической и аналитической химии, Удмуртский государственный университет, Ижевск

Antonova Alexandra S. – post-graduate student, Chair of Inorganic and Analytical Chemistry, Udmurt State University, Izhevsk, e-mail: an.alexandra2010@yandex.ru

Kropacheva Tatyana N. – candidate of science (chemistry), associated professor, Chair of Inorganic and Analytical Chemistry, Udmurt State University, Izhevsk, e-mail: krop@uni.udm.ru

Didik Marina V. – candidate of science (chemistry), associated professor, Chair of Inorganic and Analytical Chemistry, Udmurt State University, Izhevsk

Kornev Viktor I. – doctor of science (chemistry), professor, Chair of Inorganic and Analytical Chemistry, Udmurt State University, Izhevsk