

Сорбционные системы в решении проблем мониторинга и охраны водных объектов

Введение

Гетерогенные системы с развитой поверхностью межфазного контакта все больше привлекают внимание ученых, технологов и специалистов природоохранных служб. Определяется это уникальными свойствами граничных структур твердых тел и жидкостей, где характерные химические свойства веществ могут проявляться на больших расстояниях, а селективность взаимодействий между растворенными компонентами и контактирующими фазами усиливается благодаря мобильности надмолекулярных формирований в обеих фазах. Такие системы уже в настоящее время эффективно используются в качестве сенсорных элементов измерительных приборов эколого-аналитического назначения, устройств для предварительного концентрирования компонентов при анализе природных вод на содержание супертоксиантов [1], накопительно-индикаторных хроматографических сенсоров [2]. Особую значимость приобретают сорбционные методы очистки сточных вод промышленных предприятий [3], рекультивации загрязненных природных объектов [4], исследований миграционных свойств радионуклидов и других опасных загрязнителей [5]. Для этих целей перспективны сорбционноактивные фотоматериалы в связи с их дешевизной и широкими возможностями возобновления. Такие сорбенты во многих случаях применимы (после отработки) в качестве составных частей микроэлементсодержащих удобрений, кормовых добавок [6, 7].

Нами в настоящей работе исследованы возможности эколого-аналитического мониторинга водоемов (на примере воды и донных отложений реки Свислочь) с применением сорбционных сенсорных устройств и накопительных систем, а также изучены возможности экспрессной сертификации природных сорбентов для выработки рекомендаций по их использованию в целях снижения негативных последствий антропогенного загрязнения водоемов.

Материалы и методы

Пробы воды и донных отложений отбирались по методике, описанной авторами [1], в 5 точках по течению реки Свислочь в пределах города. Для сравнения взяли воду из артезианского источника в микрорайоне «Веснянка» и заказника «Лебяжий». В качестве основных показателей для исследуемых объектов выбраны:

- 1) Водородный показатель (рН) образцов воды и водных вытяжек из донных отложений (ВДО)
- 2) Общая солевая концентрация воды и ВДО
- 3) Содержание хлоридов в воде и ВДО
- 4) Жесткость карбонатная и общая
- 5) Протолитическая буферность воды и донных отложений (ДО)

б) Способность ДО инактивировать тяжелые металлы

Для измерения протолитических свойств образцов использовалась пара электродов - стеклянный электрод (индикаторный) и хлорсеребряный (электрод сравнения). Измерения восстановительных свойств проводили с помощью платинового электрода (в паре с хлорсеребряным).

Общую солевую концентрацию, ионный состав определяли с помощью Н-катионита с завершением анализа рН-метрическим методом (метод кривых титрования).

Определение хлоридов велось потенциометрическим титрованием (с Ag-электродом).

Способность ДО инактивировать тяжелые металлы изучалась методом фронтальной хроматографии с использованием хроматотитриметрического метода [3] определения Cu^{2+} в элюате (раствор после выхода из колонки, заполненной исследуемыми донными отложениями).

Фотоматериалы для исследования отбирались в августе-сентябре 2005 года из различных частей растений, выращиваемых на суглинистой дерново-подзолистой почве, характерной для ландшафтов Беларуси. Отобранные образцы промывались водой, высушивались и измельчались с помощью агатовой ступки до размера частиц меньше 0,1 мм. Навески образцов по 0,5 грамма (точность взвешивания $\pm 0,0001$ грамма) с поправкой на влажность приводились в равновесие с электролитным фоном (20 мл 0,1 М NaCl или 0,05 М CuCl_2), после чего титровались 0,1 М растворами HCl и NaOH. Дозы прибавляемой кислоты или щелочи составляли 0,20-1,00 мл. после добавления каждой дозы реагента измерялась величина рН раствора с точность $\pm 0,01$. для этого использовался лабораторный ионометр И-130 со стеклянным индикаторным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения. По результатам измерений строились кривые титрования в координатах рН-V, где V – объем прибавляемого раствора кислоты или щелочи. Протолитическую емкость титруемых образцов рассчитывали по формуле:

$$Z = \frac{c \times V}{m}, \quad (2)$$

где Z – обменная емкость (ммоль-экв/г), c – концентрация реагента (моль/л), m – масса навески исследуемого материала (г).

Для построения бренстедовской рК-спектров рассчитывались значения Z, отвечающие изменению рН жидкой фазы, равному единице. В каждой выделенном интервале рН рассчитывали рK_a бренстедовской кислотности титруемого материала, используя уравнение Гендерсона-Хассельбаха:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[A]}{[HA]}, \quad (3)$$

где [A] – моляльность металл-формы сорбента, [HA] – моляльность протонированной формы.

По разности величин Z растворов NaCl и CuCl_2 находили приращение протолитической емкости, вызываемое заменой ионов Na^+ на ионы Cu^{2+} в электролитном фоне.

Результаты

Таблица 1

Характеристики воды артезианского источника и реки Свислочь в пределах г. Минска

№	Источник	pH	Общая солевая концентрация, ммоль-экв/л	Концентрация хлоридов, ммоль-экв\л	Процентное содержание хлоридов, %	Концентрация SiO_3^{2-}
1	источник «Веснянка»	7,4	6,4	0,46	7,0	3,4
2	заказник «Лебяжий»	7,9	4,6	1,94	42,0	-
3	парк Горького	7,2	3,4	0,43	13,0	1,6
4	о. Комсомольское	7,6	2,4	0,32	13,0	-
5	Чижевское водохранилище	7,7	2,2	0,47	21,0	-
6	а\в «Восточный»	7,7	2,0	0,23	12,0	-
7	птицефабрика	7,5	1,6	0,25	16,0	-

Данные ионометрических измерений приведены в таблице. Кривые потенциометрического титрования исследуемых образцов воды реки Свислочь и заказника Лебяжий представлены на рис.1,2.

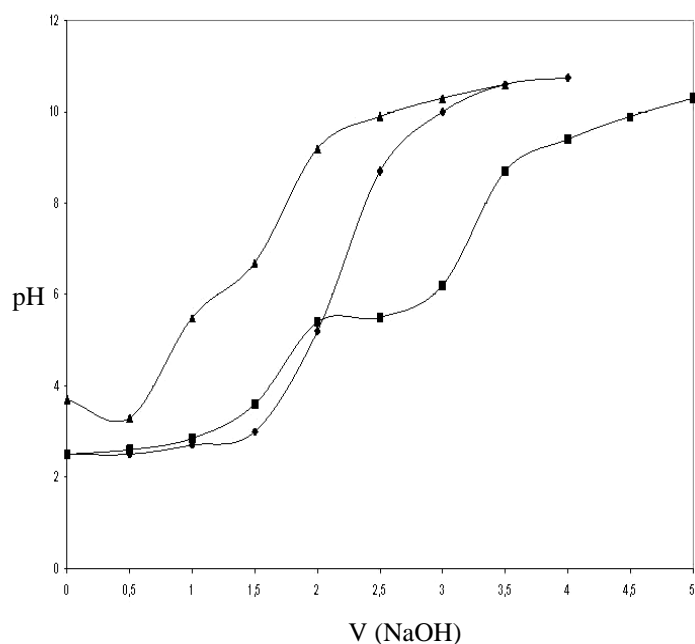


Рисунок 1. Кривые потенциометрического титрования образцов воды реки Свислочь:

—◆— заказник "Лебяжий" —■— источник "Веснянка" —▲— парк Горького

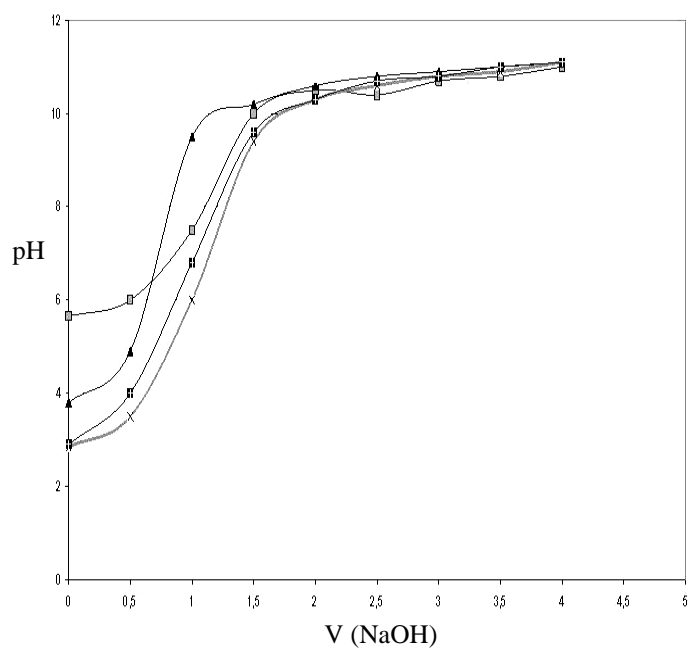


Рисунок 2. Кривые потенциметрического титрования образцов воды реки Свислочь:

—□— о. Комсомольское —▲— птицефабрика —x— Чижовское вдхр —■— а\в "Восточный"

Фронтальные выходные кривые ионов меди (II) на донных отложениях реки Свислочь, отобранных в двух точках (парк Горького и а\в «Восточный») изображены на рис.3.

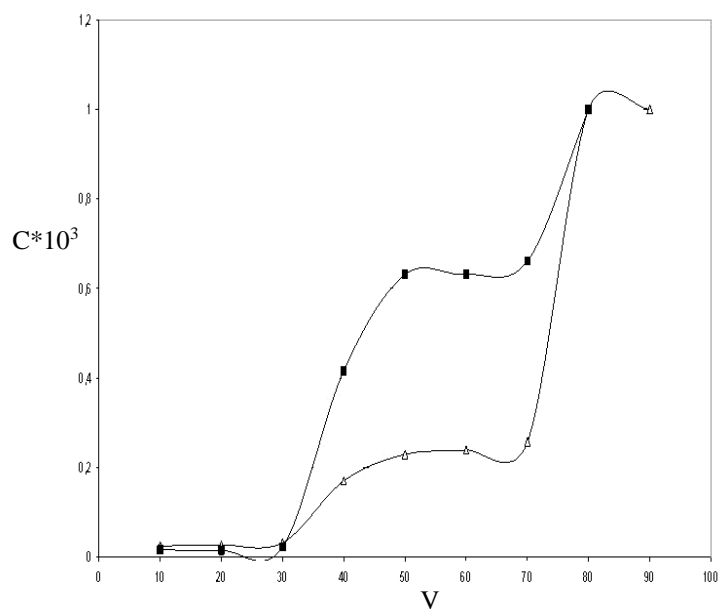


Рисунок 3. Выходные кривые фронтальной хроматографии донных отложений реки Свислочь:

—△— а\в "Восточный" —■— парк Горького

Бренстедовские рК-спектры исследуемых фитоматериалов приведены на рис.1-16 приложения. Соответствующие этим данным константы кислотности и обменной емкости представлены в таблицах 2-4.

Таблица 2

Константы кислотности и емкость обмена протона на металл корней растений

Растение	фон	Интервал рК			Соотношение, %	Общая емкость
		2-4	4-9	9-11		
Горох	NaCl	1,87	0,67	0,89	55:19:26	3,43
Картофель	NaCl	1,25	0,44	0,20	66:23:11	1,89
Клевер красный	NaCl	4,32	1,05	1,41	64:15:21	6,78
Клевер белый	NaCl	1,50	0,53	3,86	31:11:58	4,89
Пшеница	NaCl	1,53	0,46	0,78	55:17:28	2,75
Рожь (11 месяцев)	NaCl	0,91	0,37	0,49	51:19:30	1,77
Рожь (10 дней)	NaCl	1,82	0,21	0,88	62:7:31	2,91
Фасоль (проростки)	NaCl	7,07	1,10	4,25	57:9:34	12,4

Таблица 3

Константы кислотности и емкость обмена листьев

Растение	Фон	Интервал рК			Соотношение, %	Общая емкость
		2-4	4-9	9-11		
Картофель	NaCl	3,06	1,14	0,37	67:25:8	4,57
Картофель	CuCl ₂	5,41	2,68	0,86	61:30:9	8,95
Горчица	NaCl	2,12	1,13	3,11	33:18:49	6,36
Горчица	CuCl ₂	3,77	2,32	1,75	48:30:22	7,84
Каштан	CuCl ₂	2,54	1,84	1,42	44:32:24	5,80

Константы кислотности и емкость обмена семян

Растение	Фон	Интервал рК			Соотношение, %	Общая емкость
		2-4	4-9	9-11		
Горох (семядоли)	NaCl	1,62	0,63	0,75	54:21:25	3,00
Фасоль (семядоли)	NaCl	1,58	0,56	0,40	62:22:16	2,54
Фасоль (оболочки)	NaCl	1,38	0,44	0,57	58:18:24	2,39

Обсуждение

Как показывают полученные результаты (таблица 1), величины рН всех изученных образцов воды варьируют незначительно – в пределах 7,2-7,9 (средняя величина рН составляет 7,6). Из этого следует, что в городе Минске нет источников, которые в большой степени загрязняли бы воду веществами щелочной или кислотной природы (свободные щелочи и кислоты, или сильно гидролизующие соли).

Солевая концентрация в исследованных образцах воды изменяется довольно сильно. Самая засоленная вода в артезианском источнике (6,4 ммоль-экв/л). Что вполне естественно для артезианской воды. Также высокое содержание солей в заказнике «Лебяжий» (значительно выше, чем в речной). Источниками солей могут быть строительные работы, продукты жизнедеятельности лебедей. Самое низкое содержание солей в реке Свислочь на входе в город, что указывает на некоторое поступление солей в реку в черте города; это вероятно соли, вносимые в речную воду поверхностными водами. Следует отметить, что вода в реке относится к типу мягких [8].

По содержанию хлоридов выделяется образец воды из заказника «Лебяжий». Здесь содержание хлоридов примерно в 4 раза выше среднего содержания хлоридов в реке Свислочь. В данном водоеме процентное содержание хлоридов самое высокое (42 %).

В 2-ух образцах исследуемой воды (ист. в Веснянке, парк Горького) по данным потенциометрического титрования предполагается наличие силикат-ионов. Для артезианской воды это вполне естественно, для парка Горького наличие SiO_3^{2-} несколько неожиданно. Вероятно, это связано с фактором рельефа – при больших наклонах поверхности возможен смыв относительно больших количеств глинистых высокодисперсных минералов. О наличии силикатов в воде можно судить по формам кривых титрования (рис.1, 2). Эти кривые для большей части изученных вод имеют плавный характер. Это означает, что при Н-катионировании соли,

содержащиеся в воде, превращаются в сильные кислоты. Кривые для образцов, где предполагается наличие SiO_3^{2-} , имеют перегибы в районе pH 5,6–6,0. Это отвечает соответствующему интервалу величин рК кислотных групп, что характерно для кремниевой кислоты.

К числу наиболее интересных результатов можно отнести данные, представленные на рис.3. Здесь приведены фронтальные выходные кривые, полученные на двух образцах донных отложений реки Свислочь. По данным кривым была определена сорбционная емкость ДО относительно иона металла (в нашем случае Cu^{2+}). Расчет проводили по формуле $(C \times V)/m$, где C – концентрация металла в выходном растворе, V – объем раствора до «центра тяжести» на выходной кривой, m – масса сорбента (в нашем случае ДО). Расчет показал, что ДО парка Горького характеризуется сорбционной емкостью в 0,0028 ммоль/г, для ДО а\в «Восточный» этот показатель составляет 0,0049 ммоль/г. Как видно емкость сорбции небольшая. Однако можно считать, что ДО изученных источников обладает довольно сильным инактивирующим действием – коэффициенты распределения для обоих образцов выше единицы: 2,8 (парк Горького), 4,9 (а\в «Восточный»).

Общим для всех изученных фитоматериалов является неравномерность изменения протолитической емкости при изменении pH фонового электролита. Так, для корней (таблица 2) в кислой области (интервалах pH 2-4) емкость по ионам H^+ варьирует в пределах 0,91-4,32 ммоль-экв/г, что соответствует 0,455-2,16 на единицу pH. В щелочной области (pH 9-11) емкость по H^+ изменяется от 0,2 до 2,86 или 0,1-1,43 на единицу pH. В слабокислотной и слабощелочной областях (pH 4-9) изменение pH на 1 сопряжено с изменением обменной емкости в пределах 0,05-0,2. Сходные данные получены также для листьев и семян исследованных растений (таблицы 3 и 4). Усредненная суммарная емкость по всем изученным материалам в соответствии с данными таблиц 2-4 для интервалов pH 2-4, 4-9, 9-11 выражается соотношениями:

корни 4,2 : 1 : 2,5

листья 1,9 : 1 : 0,8

семена 2,7 : 1 : 1,1

Полученные результаты по их значимости можно рассматривать в трех аспектах:

1) способности растений проявлять защитные функции по отношению к внешнему химическому воздействию;

2) выбора оптимальных условий применения фитоматериалов в химической технологии и аналитической химии для целей извлечения микроэлементов, а также для получения микроэлементосодержащих удобрений и кормовых добавок;

3) оценки физико-химических условий функционирования органов растений в процессе их естественного развития.

Защитные свойства растений проявляются в их способности минимизировать воздействие посторонних химических компонентов, способных нарушать естественное развитие растений. В этом плане полезно применять приемы, используемые для оценки буферных свойств веществ, т.е. их способности сохранять химическую структуру и свойства при изменении химического состава среды [4]. Для случаев воздействия кислот, щелочей или тяжелых металлов количественная оценка буферности возможна с помощью уравнения Гендерсона-Хассельбаха (уравнение 3). Мерой защитной функции может служить буферная емкость, т.е. химическое количество вещества, которое способно изменить величину pH вещественной системы на 1. По этому критерию – чем больше подвижных ионов H^+ содержит вещество, тем выше его буферная емкость.

Как показывают полученные нами результаты, максимальные защитные функции растений проявляются в сильнокислых и сильнощелочных средах. Именно эта особенность буферности растений ограничивает действие посторонних веществ на те части живых тканей, где имеет место среда близкая к нейтральной (pH 4-9), обеспечивающая наибольшую «свободу» для формирования новых структур и синтеза новых соединений. Эту область можно назвать областью «мобильных структур» или «наноструктур». Такие системы представляют большой интерес для науки ближайшего будущего, поскольку будут раскрываться механизмы количественных превращений в «мягких» природных условиях, о которых приемы традиционной химии (химии сильных взаимодействий и жестких структур) не дает достаточной информации [9].

С точки зрения оптимизации методов концентрирования микроэлементов с помощью фитоматериалов полученные нами данные показывают, что путем изменения pH среды можно управлять процессом межфазного переноса этих компонентов, поскольку есть возможность сопоставлять величины обмена ионов H^+ на ион металла (например, Cu^{2+} , таблица 2) и величину pH тех растворов, из которых данный металл необходимо выделить.

Данные об изменении протолитической емкости при замене ионов Na^+ на Cu^{2+} указывают на то, что листья растений (например, картофеля и горчицы) перспективна для их использования в качестве микроэлементосодержащих удобрений и кормовых добавок.

Представление данных pH-метрических измерений в виде рК-спектров – наиболее важных сорбционных характеристик изучаемых материалов (см. приложение). В рК-спектрах содержится полный банк данных о способности обмена H^+ на ион металла во всем диапазоне pH среды, где возможны количественные измерения, как значений pH, так и емкости обмена.

Заключение

1) В Минске нет источников загрязнения, способных к существенному изменению кислотно-основных характеристик воды в реке Свислочь.

2) Установлено существенное различие солевого содержания в разных точках отбора проб. Предполагается, что главный источник слей в реке Свислочь - поверхностные воды.

3) Обнаружено повышенное содержание хлорид-ионов в водах заказника "Лебяжий".

4) Наличие силикат-ионов в отдельных точках отбора проб (Веснянка, парк Горького) может быть объяснено геологическими условиями формирования вод, а также поступление SiO_3^{2-} при смывании с поверхности улиц, домов.

5) Донные отложения реки Свислочь проявляют достаточно высокую способность инактивировать тяжелые металлы.

6) Получен банк экспериментальных данных о протолитических свойствах фитоматериалов, отобранных из типичных для РБ растений (горох, картофель, каштан, клевер, пшеница, рожь, фасоль).

7) Установлено, что максимальная емкость (по обменному процессу) характерна для кислой области фонового раствора (рН 2-4). Более низкая емкость наблюдается в щелочной области (рН 9-11), и самая низкая емкость проявляется в средах близких к нейтральным (рН 4-9). Эти данные пригодны для оценки защитных функций растений по отношению к внешнему химическому воздействию, способности растительных организмов обеспечивать максимальную «свободу» для химических превращений в мягких условиях, а также возможности прикладного использования доступных возобновляемых естественным путем материалов для целей технологического или химико-аналитического концентрирования микроэлементов и получения микроэлементосодержащих удобрений и кормовых добавок.

Литература

1) В.Н. Майстренко, Р.З. Хамитов, Г.К. Будников Эколого-аналитический мониторинг супертоксиантов. – М.: «Химия». 1996. С. 169-198.

2) Ю.А. Золотов, В.М. Иванов, В.Г. Амелин Химические тест-методы анализа. – М.: УРСС. 2002. 302 с.

3) Е.В. Молоток. Микромасштабная фронтальная хроматография тяжелых металлов на фитоматериалах, модифицированных высокодисперсным магнетитом. Дис. канд. хим. наук. Минск, БГУ, 2002.

4) Г.В. Мотузова. Соединения микроэлементов в почвах. Москва, Эдиториал УРСС, 1999, с.165.

5) В.К. Лукашев. Искусственные сорбенты в прикладной и экспериментальной геохимии. Минск, Навука і тэхніка, 1992.

6) Б.А. Ягодин, Е.А. Крылов. Обеспечение сельскохозяйственного производства микроэлементами//Агрохимия, 2000, №12, с.45-52.

7) В.Я. Тихомиров. Хозяйственный баланс микроэлементов и тяжелых металлов в льняном севообороте//Агрохимия, 2004, №4, с.40-44.

8) А.М. Никоноров Гидрохимия. – Л.: Гидрометеиздат. 1989. С. 286.

9) О.В. Божко, Н.В. Карпукович, А.Н. Трифонова. Микромасштабная фронтальная хроматография на фитоматериалах, модифицированных высокодисперсными катионообменниками//Сорбционные и хроматографические процессы, 2001, №3, с.473-478.

Приложение

