

УДК 541.183.12

М.М. Соколова, О.В. Нагорный, В.В. Вольхин, Л.В. Аникина

**СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ПРИМЕСЕЙ
 $Fe(CN)_6^{3-}$ И ОЦЕНКА ЕЕ КАЧЕСТВА
БИОТЕСТИРОВАНИЕМ**

Национальный исследовательский политехнический
университет, г. Пермь;
Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь, Россия

Исследована сорбционная очистка воды от примесей $Fe(CN)_6^{3-}$. В качестве сорбента использован специально синтезированный двойной магниевый гидроксид со структурой типа гидроталькита. Методом биотестирования с использованием различных тест-объектов доказана эффективность сорбционной очистки воды от $Fe(CN)_6^{3-}$.

Ключевые слова: биотестирование, двойной гидроксид, тест-объект, фитотоксичность, ферроцианид (III)-ионы.

Введение. Анионы $Fe(CN)_6^{3-}$ появляются в промышленных сточных водах при обезвреживании CN-содержащих жидких отходов, образующихся при обогащении руд некоторых благородных металлов [1], а также в гальванических производствах [2]. Они обладают высокой устойчивостью ($K_{\text{нестойкости}} Fe(CN)_6^{3-} = 10^{-31}$) и, конечно, меньшей, чем свободные цианиды, токсичностью. Однако в некоторых условиях, например в природных объектах, не исключено разложение этих анионов с выделением токсических веществ – циановодородной кислоты или цианид-ионов.

Достаточно полное удаление анионов $Fe(CN)_6^{3-}$ из растворов можно осуществить сорбционным методом. В качестве сорбентов крупных анионов используют двойные гидроксиды металлов со слоистой структурой типа гидроталькита [3,4]. Однако безопасность очищенной воды для окружающей среды, включая отсутствие в ней компонентов самого сорбента, можно установить только на основе результатов биотестов.

Биотестирование является основным элементом биологического мониторинга состояния окружающей среды и широко используется для контроля за токсичностью сточных вод и загрязняемых вод водных объектов. Метод биотестирования основан на использовании тест-объектов, с помощью которых можно оценить токсическое действие загрязненных вод. Тест-объект позволяет выявить интегральный биологический эф-

© М.М. СОКОЛОВА, О.В. НАГОРНЫЙ, В.В. ВОЛЬХИН, Л.В. АНИКИНА, 2013

фект комплекса неблагоприятных экологических факторов, в том числе и химической природы. В качестве тест-объектов рекомендован широкий круг организмов, охватывающий все группы биологического сообщества: бактерии, водоросли, наземные растения, простейшие, ракообразные, рыбы и др.

Цель данной работы – исследование сорбционной очистки воды от примесей $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Эффективность очистки, а также безопасность для живых систем очищенной воды предлагается проконтролировать с помощью методов химического анализа и биотестирования.

Методика эксперимента. В качестве сорбента для извлечения $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ выбран двойной магниевый-алюминиевый гидроксид, который получали методом соосаждения из смеси водных растворов солей $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Растворы 1М $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 1М $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ смешивали в заданном соотношении (соотношение Mg : Al приняли равным 1 : 5,5) и осаждали раствором 1 М NaOH. Значение pH в процессе соосаждения поддерживали на уровне 9. Осадок выдерживали в маточном растворе в течение 24 ч, промывали дистиллированной водой и подвергали высушиванию при $295 \pm 2\text{K}$.

Образцы исходных гидроксидов и продуктов сорбции идентифицировали рентгенофазовым методом анализа на дифрактометре ДРОН-2.0 с монохроматором на первичном пучке, излучение $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$. Химический состав растворов и твердофазных образцов (после растворения) определяли при помощи атомно-абсорбционного метода на спектрофотометре ААС-30. Концентрации гексацианоферрат-ионов находили йодиметрическим титрованием [5], нитрат-ионов – фотометрическим методом с салицилатом натрия [5]. Гидроксид-ионы анализировали методом потенциометрического титрования.

Биотестирование растворов проводили с использованием методических рекомендаций, разработанных в ГУ НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина РАМН [6].

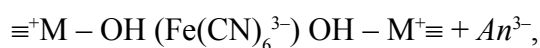
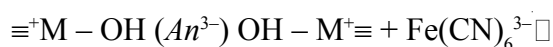
Результаты и их обсуждение. Состав синтезированного образца двойного гидроксида выражается формулой $\text{Mg}_{0,85}\text{Al}_{0,15}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,15-m}X_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $X = \text{OH}^-; 0,5\text{CO}_3^{2-}$. С помощью рентгенофазового анализа было определено, что полученная фаза является соединением со структурой типа гидроталькита. Рентгенофазовый анализ показал также, что при поглощении $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ двойной магниевый-алюминиевый гидроксид сохраняет структуру типа гидроталькита.

Проведен ионообменный эксперимент с образцом двойного гидроксида в динамическом режиме. Образец помещали в ионообменную колонку, через которую пропускали раствор $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. При обменной сорбции ионов $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (в фильтрате после колонок pH>8) определена эквивалентность их обмена с NO_3^- и OH^- (табл. 1).

Таблица 1. Эквивалентность обмена ионов $Fe(CN)_6^{3-}$ на A^- ($A^- - NO_3^-$, OH^-)

Номер фракции ($\approx 50\text{см}^3$)	Кол-во поглощенных ионов $Fe(CN)_6^{3-}$, мг-экв	Кол-во выделенных ионов, мг-экв	
		OH^-	NO_3^-
1	0,094	0,098	0,023
2	0,123	0,092	0,029
3	0,147	0,120	0,022

Судя по результатам исследования, ионный обмен является по крайней мере доминирующим процессом при поглощении $Fe(CN)_6^{3-}$ двойным гидроксидом. В обмене с ионами $Fe(CN)_6^{3-}$ участвуют ионы OH^- и NO_3^- , находящиеся в межслоевых пространствах двойного гидроксида, что можно описать как



где An^{3-} стехиометрически соответствует анионам $3OH^-$ или $3NO_3^-$, а в общем случае – их сумме.

Определены значения ионообменной емкости образца полученного гидроксида по отношению к ионам $Fe(CN)_6^{3-}$ при их сорбции в динамическом режиме. Проведено несколько циклов сорбции – десорбции. Сорбцию проводили из 0,001 М раствора $K_3Fe(CN)_6$. Десорбцию поглощенных ионов осуществляли 1М раствором NaOH. Значения обменной емкости, $E (Fe(CN)_6^{3-})$, приведены в табл. 2.

Результаты эксперимента свидетельствуют, что двойной магниевый гидроксид способен поглощать $Fe(CN)_6^{3-}$ в процессе очистки воды ниже уровня 1,25 мг/дм³ (уровень ПДК), а предельному значению соответствует емкость сорбента "до проскока". В последующих порциях фильтрата концентрация $Fe(CN)_6^{3-}$ возрастает и, в конечном итоге, достигается полное насыщение сорбента сорбируемыми ионами. Сорбент способен работать в циклическом режиме, частично теряя при этом сорбционные свойства.

Растворы, полученные после сорбционного извлечения из них $Fe(CN)_6^{3-}$, были проверены на безопасность для живых систем методом

биотестирования. Согласно методике [6] класс опасности отходов производства и потребления предложено определять по фитотоксичности.

Таблица 2. Емкость двойного магниево-алюминиевого гидроксида (E) при извлечении $Fe(CN)_6^{3-}$ в динамическом режиме в циклах сорбция – десорбция

Номер цикла	$E, \frac{\text{ммоль } Fe(CN)_6^{3-}}{\text{г сорбента}}$		
	Сорбция		Десорбция
	до проскока	полная емкость	
1	0,145	0,212	0,153
2	0,108	0,132	0,097
3	0,103	0,112	0,078

Следует отметить, что фитотестирование основано на способности семян растений адекватно реагировать на экзогенное химическое воздействие путем изменения интенсивности прорастания корней, что позволяет принять длину корней за показатель тест-функции. Критерием вредного воздействия загрязняющего вещества является ингибирование роста корней семян.

В качестве тест-объекта рекомендовано использовать семена овса, которые дают наиболее стабильные и воспроизводимые данные по сравнению с семенами других культур (горох, огурцы, пшеница, морковь и др.), отличаются быстрым ростом, почти 100 %-ным прорастанием и имеют четко выраженную реакцию на присутствие загрязняющего вещества.

Показателем тест-функции является величина L_{CP} контрольных и опытных семян, которая вычисляется как среднее арифметическое из совокупности данных о длине корней проростков, полученных в трех повторностях эксперимента. Ее рассчитывают по формуле

$$L_{CP} = \frac{\sum L_i}{n},$$

где L_i – длина максимального корня каждого семени, мм; n – общее количество семян, используемых в эксперименте.

Оценку степени опасности проводили по экспериментально установленной величине фитотоксического эффекта (эффекта торможения) $E_T, \%$, который можно определить как

$$E_T = \frac{L_K - L_{\text{оп}}}{L_K} \cdot 100,$$

где $L_{\text{оп}}$ – средняя длина корней в опыте, L_K – то же в контроле, мм.

Одним из наиболее чувствительных к загрязнению объектов окружающей среды является почва. Токсические вещества из почвы могут поступать в сельскохозяйственную продукцию. При этом их носителем обычно является почвенный раствор, который может быть объектом для биотестирования. Именно этот экстракт, полученный из образца почвы (водная почвенная вытяжка), был принят в качестве модельной среды, характеризующей ее состояние как комплексного природного объекта.

Для фитотестирования подготовили два образца почвы: в первый внесли раствор $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ из расчета 3 мг на 1 г почвы, а во второй – тот же раствор, очищенный с помощью сорбента и в той же пропорции по отношению к почве. Образцы почвы выдерживали после внесения в них указанных растворов в течение одних суток. Затем заливали дистиллированной водой, после интенсивного перемешивания отстаивали при комнатной температуре также в течение одних суток и пропускали через фильтр "синяя лента". Таким образом из обоих образцов почвы получили водные вытяжки. Анализ показал, что только в почвенном растворе загрязненного образца присутствуют ионы $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ при концентрации выше предельно допустимых. Но окончательное заключение о результатах очистки было сделано на основе биотестов (вначале применяли фитотест).

В каждую чашку Петри, с вложенными в нее кружочками фильтровальной бумаги, помещали по 25 сухих семян, всхожесть которых составляла не менее 95 %. В опытные чашки вносили по 5 см³ почвенных растворов, контрольные семена обрабатывали адекватным количеством водного экстракта из образца незагрязненной почвы. Все приготовленные таким образом образцы выдерживали в течение пяти суток, затем измеряли длину корней проростков в контрольных и опытных пробах, причем объектом измерения у каждого из семян являлся корень максимальной длины. Фитотоксический эффект определяли путем сопоставления показателей тест-функции ($L_{\text{ср}}$) в отношении контрольных и опытных семян. Результаты опытов представлены в табл. 3.

Фитотоксическое действие считается доказанным, если фитотоксический эффект (E_T) составляет 20 % и более. Результаты фитотестирования показывают, что присутствующие в почвенном растворе ионы $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ в значи-

тельной мере ингибируют рост растений. Вместе с тем использование воды для обработки почвы после сорбционной очистки не оказывает негативного воздействия на растения (фитоэффект составляет всего 2,4 %).

Таблица 3. Результаты фитотестирования водных вытяжек из почвы

Образец	Средняя длина корней (L_{CP}), мм	Соотношение средней длины корней (L_{OP} / L_K), %	Фитоэффект E_T , %	Тест-реакция
Незагрязненная почва (контроль)	92	100	0	Норма
Почва и раствор $Fe(CN)_6^{3-}$	47	51	49,3	Эффект торможения
Почва и очищенный раствор (после сорбции)	90	98	2,4	Норма

Следует отметить, что результаты биотестирования можно считать надежными и достоверными в том случае, если ввести в эксперимент дополнительный независимый тест-объект, а именно беспородных белых мышей-самцов (две группы по 6 особей в каждой). Животных содержали на общем рационе вивария. Контрольная группа получала в поилке воду, опытная – исследуемый раствор после сорбционной очистки (неразбавленный). Для получения 1 дм³ очищенного раствора, в котором содержание $Fe(CN)_6^{3-} < 1,25$ мг/дм³, потребовалось 7 г сорбента (концентрация $Fe(CN)_6^{3-}$ в растворе до очистки – 212 мг/дм³). Эксперимент с группами мышей продолжался в течение 14 сут, при этом оценивали общее состояние животных (визуально) – возможную гибель и потерю в массе. Эксперимент выполняли в лаборатории биологически активных соединений Института технической химии УрО РАН.

Результаты биотестирования (табл. 4), выполненного в шести повторностях на животных, показали, что общее состояние опытной и контрольной групп визуально не отличалось. В обеих группах наблюдалась 100 %-ная выживаемость. Потеря в массе животных опытной группы не происходила, хотя и прироста ее не обнаружено.

Таблица 4. Результаты биотестирования животных

Показатель	Контрольная группа		Опытная группа	
	до	после	до	после
	эксперимента		эксперимента	
Общая масса, г	189	189	182	185
Средняя масса, г	31,5	31,5	30,3	30,8
Прирост массы, %	–	0	–	1,65
Выживаемость, %	–	100	–	100
Общее состояние (визуальная оценка)	–	Без изменений	–	Без изменений

Выводы. Показано, что сорбционный метод очистки водных растворов от $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ с использованием в качестве сорбента двойного магниево-алюминиевого гидроксида позволяет получать воду, которая становится экологически безопасной средой. Выявлено, что в процессе очистки в воду не поступают из состава сорбента компоненты, которые могли бы быть токсическими для растений и животных.

Резюме. Досліджено сорбційне очищення води від домішки $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Як сорбент використаний спеціально синтезований подвійний магнієво-алюмінієвий гідроксид із структурою типу гидроталькита. Методом біотестування з використанням різних тест-об'єктів доведена ефективність сорбційного очищення води від $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

M.M. Sokolova, O.V. Nagorny, V.V. Volkhin, L.V. Anikina

SORPTION REMOVAL OF THE ADMIXTURE OF $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ FROM WATER AND THE ESTIMATION OF WATER QUALITY AFTER THE PURIFICATION WITH BIOTESTING METHOD

Summary

Sorption purification of water from the admixture of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ was studied. Double magnesium aluminum hydroxide with structure of hydrotalcite was specially synthesized and used as a sorbent. Efficiency of the sorption purification of water from $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ was proved by means of the biotesting method using different test objects.

Список использованной литературы

- [1] *Кулешова Т. В.* [Электронный ресурс]// Аналитический портал химической промышленности "Новые химические технологии". – М., 2006. – Режим доступа: <http://www.newchemistry.ru/letter.php?n id=6479>.
- [2] *Вячеславов П. М.* Электролитическое осаждение сплавов. – [5-е изд, перераб. и доп.]. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1986. – 112 с.
- [3] *Нагорный О. В., Соколова М. М., Томчук Т. К., Вольхин В. В., Бахирева О. И., Ефимова А. Д.* // Вест. ПГТУ, Хим. технология и биотехнология. – 2011. – №12. – С. 29 – 34.
- [4] *Нагорный О. В., Соколова М. М., Бахирева О. И., Вольхин В. В.* // Вест. Башкир. ун-та. – 2011. – 16, Вып. 4. – С. 1139 – 1143.
- [5] *Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. Н.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1974. – 335 с.
- [6] *МР 2.1.7.2297 – 07.* Обоснование класса опасности отходов производства и потребления по фитотоксичности: Методические рекомендации. – Фед. служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2007. – 15 с.

Поступила в редакцию 18.06.2012 г.