

О. М. Пузій, О. І. Піддубна,
член-кореспондент НАН України В. М. Зайцев

Двобазисний метод дослідження механізму адсорбції іонів важких металів на неоднорідних адсорбентах

Запропоновано двобазисний метод дослідження механізму адсорбції іонів металів на неоднорідних адсорбентах. Перший етап включає розрахунок розподілу поверхневих груп за константами дисоціації з даних потенціометричного титрування. Отриману інформацію про кількість типів поверхневих груп, їх концентрацію та константи дисоціації використовують на другому етапі для моделювання адсорбції іонів металів. Метод застосовано для визначення ролі окремих поверхневих груп в адсорбції іонів міді на фосфоровмісному вугіллі.

При стандартному підході до аналізу механізму адсорбції іонів використовують модель хімічних реакцій, яка включає перебіг реакції у розчині (комплексоутворення, гідроліз тощо) та реакції на поверхні адсорбенту (формування поверхневих комплексів між поверхневими групами та іонами) [1]. Для розрахунків констант утворення поверхневих комплексів за допомогою моделі хімічних реакцій було розроблено кілька комп'ютерних програм, наприклад CLINP [2], HYDRAQL [3], FITEQL [4], GRFIT [5] тощо. Перевагою даної моделі є придатність до систем з довільною кількістю реакцій та будь-якими формулами реагентів. Проте ця модель потребує знання кількості типів функціональних груп на поверхні адсорбенту. Зазвичай така інформація практично не відома для неоднорідних адсорбентів, зокрема природних глинистих мінералів, активованого вугілля або вуглецево-мінеральних композиційних адсорбентів.

Мета роботи авторів даного повідомлення — вдосконалення розрахунку констант поверхневого комплексоутворення іонів металів шляхом застосування двобазисного методу — розширення експериментального базису для розрахунків констант поверхневого комплексоутворення, використання поетапного обчислення параметрів, які відносяться до поверхневих груп, а також до їх взаємодії з іонами металів. На першому етапі визначають кількість типів протогенних груп, їх концентрацію та константи дисоціації з експериментально виміряних ізотерм адсорбції протонів за допомогою моделі безперервного розподілу поверхневих груп за константами дисоціації [6]. У цій моделі властивості адсорбенту однозначно визначаються функцією розподілу, яка описує концентрацію поверхневих груп залежно від констант дисоціації. Перевагою цього методу є можливість розрахувати функцію розподілу без попереднього знання про кількість типів поверхневих груп. Отриману інформацію про їх кількість, концентрацію та константи дисоціації використовують на другому етапі методу (у моделі хімічних реакцій). Таким чином, поєднуючи переваги обох методів, можна значно зменшити кількість змінних параметрів моделі та підвищити її адекватність. Для розрахунків функції розподілу поверхневих груп за константами дисоціації застосовували метод CONTIN [6], а константи поверхневого комплексоутворення визначали за комп'ютерною програмою GRFIT [5].

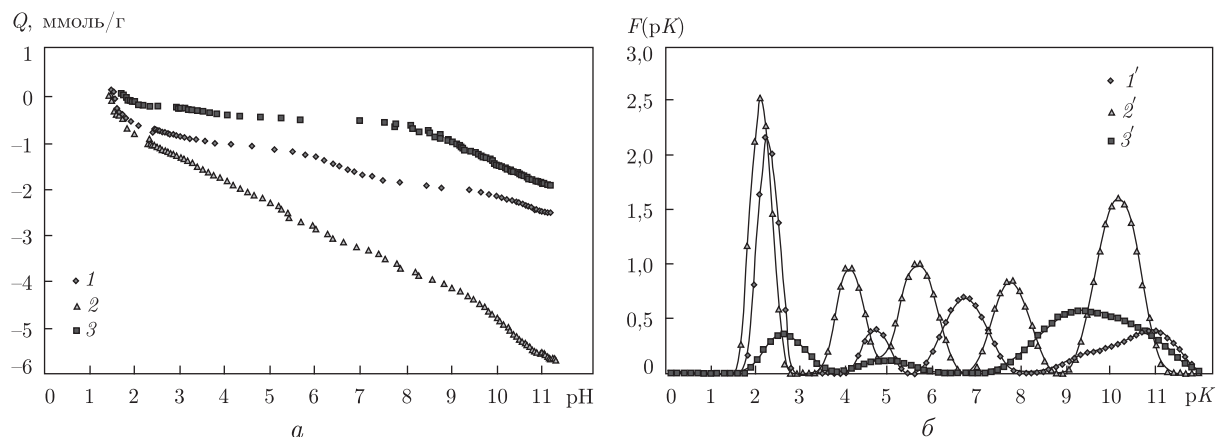


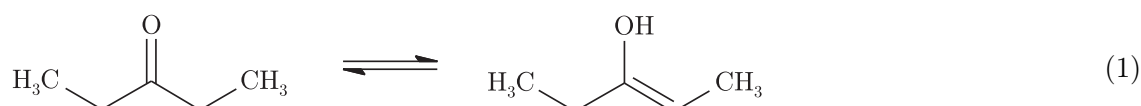
Рис. 1. Ізотерми сорбції протонів (а) та розподіл поверхневих груп за константами дисоціації (б) у фосфорвмісному вугіллі (1, 1'; 2, 2') та окисненому вугіллі (3, 3')

У роботі використовували дані сорбції протонів, а також адсорбції іонів міді на фосфоровмісних вуглецевих адсорбентах, отриманих зі співполімеру стиролу та дивінілбензолу. Вугілля SP800 було отримано карбонізацією співполімеру стиролу та дивінілбензолу після просочування фосфорною кислотою [7], вугілля SP800-Ох — окисненням вугілля SP800 азотною кислотою [8]. Для порівняння використовували вугілля SCS-Ох, яке було отримано карбонізацією вихідного співполімеру без додавання фосфорної кислоти з подальшим окисненням азотною кислотою. Сорбцію протонів вивчали методом потенціометричного титрування, яке здійснювали за допомогою титропроцесора 672 Titroprocessor (Metrohm, Herisau, Switzerland) з автоматичною бюреткою 655 Dosimat (Metrohm, Herisau, Switzerland). Адсорбцію іонів міді досліджували з 0,001 моль/л або 0,01 моль/л розчинів, які містили 0,1 моль/л фонового електроліту NaCl. Концентрацію іонів міді визначали титруванням ЕДТА.

Ізотерми сорбції протонів на досліджених вугіллях, які показують кількість іонів водню, увібраних адсорбентом, ілюструє рис 1, а. Сорбція протонів вугіллями знижується при збільшенні рН розчину від позитивних значень (процес сорбції протонів), проходить через точку нульового заряду (PZC) та зменшується до негативних значень (процес дисоціації або десорбції протонів). Процесами, що відповідають за утворення позитивного заряду, є основні кисневмісні поверхневі групи [9], протонування π -електронної системи [10, 11] або електрохімічне відновлення розчиненого кисню [12, 13]. Негативний заряд поверхні утворюється внаслідок дисоціації кислих поверхневих груп, до яких належать карбоксильні, лактонні, енольні та фенольні [9]. Ізотерми сорбції протонів показують, що всі вугілля мають близькі точки нульового заряду близько рН 1,5 (див. рис. 1, а; табл. 1). При рН < PZC поверхня адсорбенту заряджена позитивно внаслідок адсорбції протонів, а при рН > PZC вона заряджена негативно внаслідок дисоціації поверхневих груп. Як видно з рис. 1, а, фосфоровмісне вугілля SP800 має більшу катіонообмінну ємність (більш негативне значення сорбції протонів), ніж окиснене вугілля SCS-Ох при рН 3–10. Цей факт указує на більш високий вміст кислих поверхневих груп у фосфоровмісному вугіллі SP800 порівняно з окисненим вугіллям SCS-Ох, виготовленим з того самого співполімеру. При окисненні фосфоровмісного вугілля азотною кислотою катіонообмінна ємність зростає (вугілля SP800-Ох, див. рис. 1, а).

Кількісний та якісний склад поверхневих груп дослідженого вугілля аналізували за розподілом поверхневих груп за константами дисоціації, розрахованими з ізотерм сорбції протонів методом CONTIN [6, 7]. Як видно з рис. 1, б; табл. 1, досліджене вугілля залежно від способу отримання мають від трьох до п'яти типів поверхневих груп. Загальноприйнята інтерпретація хімічної структури поверхневих груп ґрунтується на порівнянні експериментальних констант дисоціації з константами дисоціації простих хімічних сполук [9, 14, 15]. Проте слід відзначити, що така класифікація є умовною й не дає прямої інформації про хімічну будову поверхневих груп, тому що окремі типи сполук можуть мати константи дисоціації в широких діапазонах, які перекривають один одного. Так, наприклад, карбоксильні групи мають pK від 0,7 до 7,5, енольні — від 5,8 до 10,7, а фенольні — від 7,6 до 10,3 [14, 15].

Розподіл поверхневих груп за константами дисоціації показує наявність чотирьох типів поверхневих груп у фосфоровмісному вугіллі SP800 (див. рис. 1, б; табл. 1). Ґрунтуючись на подібності констант дисоціації поверхневих груп до констант дисоціації функціональних груп у простих сполуках, найбільш кислу поверхневу групу з $pK = 2,30$ можна віднести до сильно кислих карбоксильних та/або фосфоровмісних груп. Для порівняння pK першого ступеня дисоціації фосфорної кислоти $pK_1 = 2,148$ [15], а карбоксильні групи бензолгексакарбонної (мелітової) кислоти мають pK від 0,7 до 7,5 [15]. Другу константу дисоціації фосфоровмісного вугілля SP800 з $pK = 4,74$ можна віднести до карбоксильних груп (для порівняння бензойна кислота має $pK = 4,204$ [15]); третю константу дисоціації з $pK = 6,75$ — до другого ступеня дисоціації фосфоровмісних груп (для фосфорної кислоти $pK_2 = 7,199$ [15]). До цього типу можна віднести гідроксильні групи, які утворились з карбонільних сполук за реакцією (1) (кето-енольна таутомерія). Підтвердженням цього є те, що діацетилацетон має $pK = 7,42$ [14]



Четверту константу дисоціації поверхневих груп з $pK = 10,52$ можна пояснити дисоціацією фенольних груп (для фенолу $pK = 9,99$ [15]). Існування фосфоровмісних поверхневих груп пояснюється взаємодією фосфорної кислоти з вуглецевмісною сировиною при синтезі вугілля SP800 з утворенням сполук типу поліфосфатів. Наявність поліфосфатів була показана методами ІЧ, рентгенофотоелектронної та ЯМР спектроскопії [7].

При окисненні фосфоровмісного вугілля SP800 азотною кислотою зростає не тільки кількість поверхневих груп, а й кількість їхніх типів (див. рис. 1, б; табл. 1). Так, при розподілі поверхневих груп вугілля SP800-Ох відзначається п'ять піків, а загальна кількість поверхневих груп збільшується майже вдвічі. Крім груп, властивих фосфоровмісному ву-

Таблиця 1. Кислотно-основні характеристики поверхневих груп дослідженого вугілля

| Вугілля | PZC | Q_{tot} | Сильнокислі карбоксильні та фосфоровмісні | | Карбоксильні | | Фосфоровмісні та енольні | | Енольні або лактонні | | Фенольні | |
|----------|------|------------------|---|--------|--------------|--------|--------------------------|--------|----------------------|--------|----------|--------|
| | | | Q_1 | pK_1 | Q_2 | pK_2 | Q_3 | pK_3 | Q_4 | pK_4 | Q_5 | pK_5 |
| SP800 | 1,55 | 3,05 | 1,22 | 2,30 | 0,28 | 4,74 | 0,80 | 6,75 | — | — | 0,75 | 10,52 |
| SP800-Ох | 1,47 | 5,86 | 1,46 | 2,14 | 0,75 | 4,17 | 0,97 | 5,69 | 0,83 | 7,77 | 1,85 | 10,18 |
| SCS-Ох | 1,82 | 2,13 | 0,38 | 2,71 | 0,15 | 4,98 | — | — | — | — | 1,60 | 9,68 |

Примітка. PZC — точка нульового заряду; Q_i — у ммоль/г.

гілля SP800, для фосфоровмісного окисненого вугілля SP800-Ох характерна наявність ще й піка при $pK = 7,8$, який можна віднести до енольних або лактонних груп.

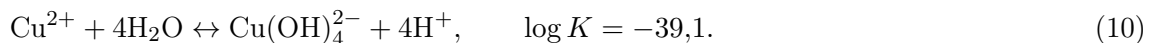
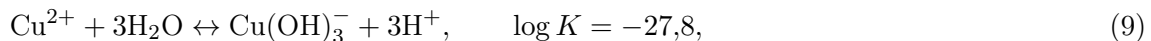
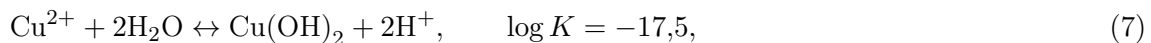
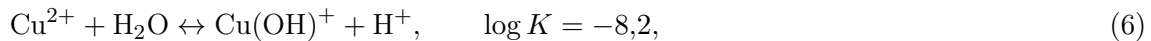
Окиснене вугілля SCS-Ох, що отримане окисненням вугілля з співполімеру Ст-ДВБ, має тільки сильноокислі карбоксильні групи ($pK = 2,7$), слабоокислі карбоксильні ($pK = 5,0$) та фенольні групи ($pK = 9,7$).

Таким чином, потенціометричним титруванням із застосуванням моделі безперервного розподілу поверхневих груп за константами дисоціації показана наявність від трьох до п'яти типів поверхневих груп на поверхні дослідженого вугілля, які можна віднести до фосфоровмісних та кисневмісних функціональних груп.

Отриману інформацію про кількість типів поверхневих груп, їх концентрацію та константи дисоціації застосовували на другому етапі для розрахунку констант взаємодії поверхневих груп з іонами металів з використанням експериментальних даних по адсорбції іонів металів та моделі хімічних реакцій. Визначення констант утворення поверхневих комплексів здійснювали за програмою GRFIT [5]. У моделі хімічних реакцій адсорбент представлений масивом поверхневих груп (Q_iH). Q_iH розглядається як ліганд, що має специфічні кислотно-основні характеристики (сорбція протонів, рівняння (2)) та утворює поверхневі комплекси з іонами металів аналогічно до утворення комплексів у розчині (рівняння (3)–(5)):



Крім поверхневих реакцій, у розрахунках брали до уваги утворення комплексів у розчині (рівняння (6)–(10)):



Згідно з аналізом ізотерм сорбції протонів, фосфоровмісні вуглецеві адсорбенти SP800 й SP800-Ох містять чотири й п'ять типів незалежних одноосновних поверхневих груп (сильноокислі карбоксильні та фосфоровмісні, карбоксильні, фосфоровмісні, лактонні або енольні та фенольні), а окиснене вугілля SCS-Ох має три типи поверхневих груп (сильноокислі карбоксильні, слабоокислі карбоксильні та фенольні). При визначенні констант утворення поверхневих комплексів брали одночасно обидва експерименти по адсорбції міді з розчинів з початковими концентраціями 0,001 моль/л та 0,01 моль/л. При розрахунках використовували значення концентрації поверхневих груп та константи їх дисоціації, що отримані при аналізі ізотерм сорбції протонів.

Різноманітні функціональні групи на поверхні вуглецевих адсорбентів, наявність яких було показано методом потенціометричного титрування, є відповідальними за адсорбцію

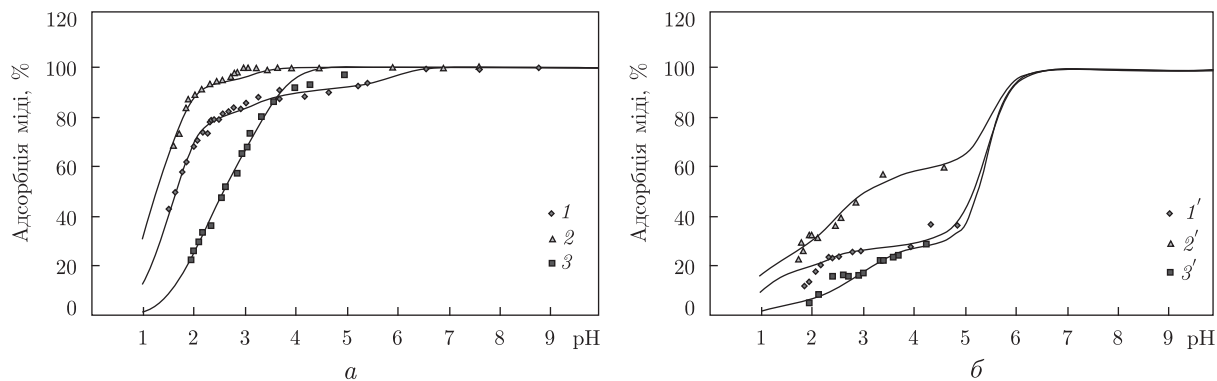


Рис. 2. Залежність поглинання міді фосфоровмісним та окисненим вугіллям з 0,001 моль/л (а) та 0,01 моль/л (б) розчинів з різними рН.

Точки — експериментальні дані; лінії — розрахунок за моделлю хімічних реакцій; 1, 1' — SP800; 2, 2' — SP800-Ох; 3, 3' — SCS-Ох

катіонів металів з водних розчинів. Дійсно, різке зростання поглинання міді при підвищенні рН рівноважного розчину для фосфоровмісного вугілля починається у більш кислій області, ніж для окисненого вугілля (рис. 2). Так, при початковій концентрації іонів міді 0,001 моль/л при рН 2 фосфоровмісне вугілля SP800 поглинає 70% міді, фосфоровмісне окиснене вугілля адсорбує SP800-Ох 90%, а окиснене вугілля SCS-Ох — тільки 30% міді (див. рис. 2, а). Більш висока адсорбційна здатність фосфоровмісного вугілля в кислих розчинах пояснюється значним вмістом сильноокислих поверхневих груп, що дисоціюють при низьких рН і тому здатні утворювати поверхневі комплекси з іонами міді. Істотна адсорбція іонів міді в сильноокислих розчинах на фосфоровмісному вугіллі показує їх перспективність для очищення кислих розчинів від іонів важких металів.

Оптимізовані константи утворення поверхневих комплексів наведено в табл. 2, а розраховані з цих констант значення адсорбції міді показано на рис. 2. За допомогою констант утворення різних сполук міді також було розраховано їх розподіл у розчині та на поверхні вугілля (рис. 3, 4). Аналіз цих даних показує що найстабільнішими є поверхневі комплекси складу $(Q_i)_2Cu$, що утворені за реакцією (5) з різними поверхневими групами (див. табл. 2).

Таблиця 2. Розраховані логарифми константи утворення комплексів міді з поверхневими групами фосфоровмісного вугілля SP800 й SP800-Ох та окисненого вугілля SCS-Ох

| Вугілля | Тип поверхневих груп | Поверхневий комплекс | | |
|----------|---------------------------|----------------------|-----------|-------------|
| | | Q_iCu^+ | Q_iCuOH | $(Q_i)_2Cu$ |
| SP800 | Фосфоровмісні | < -30 | < -30 | 2,26 |
| | Карбоксильні | < -30 | < -30 | -0,45 |
| | Лактонні та енольні | < -30 | < -30 | -5,11 |
| | Фенольні | < -30 | < -30 | < -30 |
| SP800-Ох | Фосфоровмісні | < -30 | < -30 | 2,64 |
| | Карбоксильні | < -30 | < -30 | -3,07 |
| | Енольні | < -30 | < -30 | -0,59 |
| | Лактонні | < -30 | < -30 | < -30 |
| SCS-Ох | Фенольні | < -30 | < -30 | < -30 |
| | Сильноокислі карбоксильні | < -30 | < -30 | 1,91 |
| | Карбоксильні | < -30 | < -30 | 0,28 |
| | Фенольні | < -30 | < -30 | -1,85 |

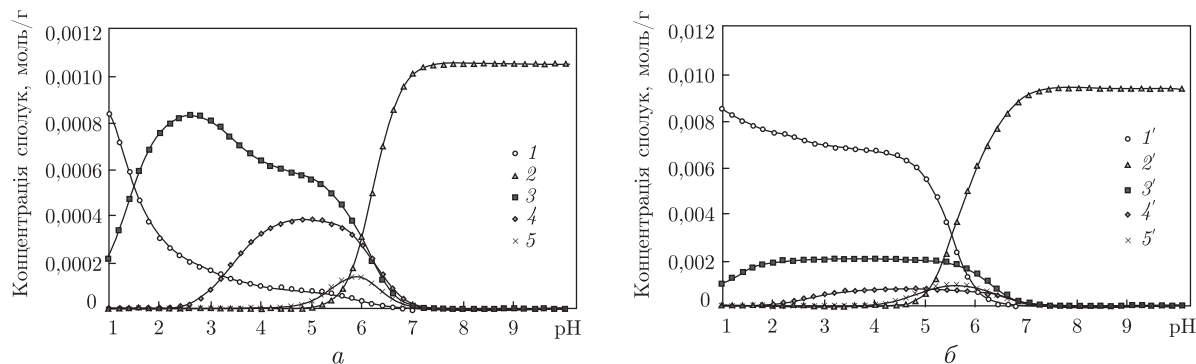


Рис. 3. Розподіл сполук міді при адсорбції з 0,001 моль/л (а) та 0,01 моль/л (б) розчинів на фосфоровмісному вугіллі SP800:

1, 1' – Cu^{++} ; 2, 2' – CuO ; 3, 3' – $(-\text{OPO}_3\text{H})_2\text{Cu}$; 4, 4' – $(-\text{COO})_2\text{Cu}$; 5, 5' – $(-\text{O})_2\text{Cu}$

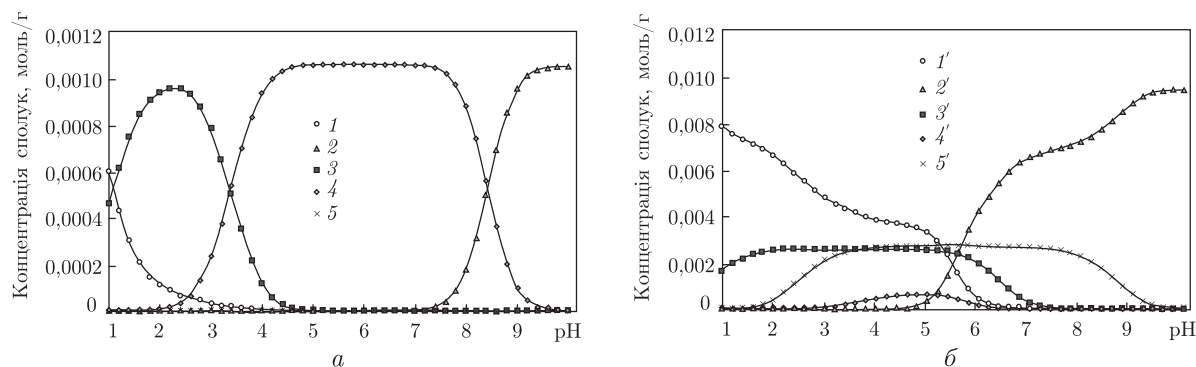


Рис. 4. Розподіл сполук міді при адсорбції з 0,001 моль/л (а) та 0,01 моль/л (б) розчинів на фосфоровмісному вугіллі SP800-Ox:

1, 1' – Cu^{++} ; 2, 2' – CuO ; 3, 3' – $(-\text{OPO}_3\text{H})_2\text{Cu}$; 4, 4' – $(-\text{COO})_2\text{Cu}$; 5, 5' – $(-\text{O})_2\text{Cu}$

В утворенні поверхневих комплексів беруть участь тільки три найбільш кислі поверхневі групи. Для фосфоровмісного вугілля SP800 й SP800-Ox це — фосфоровмісні, карбоксильні та енольні групи, а для окисненого вугілля SCS-Ox найважливішу роль в адсорбції іонів міді відіграють два типи карбоксильних груп та фенольні групи.

Модель поверхневого комплексоутворення допомагає пояснити, чому вугілля SP800 й SP800-Ox, активоване фосфорною кислотою, є кращими адсорбентами щодо міді, ніж окиснене вугілля SCS-Ox, виготовлене з тієї самої сировини без додавання фосфорної кислоти. Розподіл сполук міді (див. рис. 3, а; 4, а) показує, що при рН 2 на фосфоровмісних групах вугілля SP800 й SP800-Ox зв'язано 71 й 89% загальної кількості міді. Проте тільки 27% міді зв'язано з сильнокислими карбоксильними групами окисненого вугілля SCS-Ox. Інші групи при рН 2 зовсім не поглинають мідь. Отже, наявність фосфоровмісних груп надає перевагу фосфоровмісним вуглецевим адсорбентам при адсорбції іонів важких металів у кислих розчинах і тому ці адсорбенти можуть вважатись перспективними для поглинання іонів металів з водних розчинів.

Таким чином, запропонований двостадійний метод розрахунків констант утворення поверхневих комплексів дає змогу впевнено визначити роль окремих поверхневих груп при адсорбції іонів важких металів і, отже, дає інформацію для оптимізації адсорбційних процесів та вдосконалення адсорбентів.

1. *Westal J., Hohl H.* A Comparison of Electrostatic Models for the Oxide/Solution Interface // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 1980. – **12**, No 4. – P. 265–294.
2. *Холли Ю. В.* Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. – Харьков: Фолио, 2000. – 288 с.
3. *Papelis C., Hayes K. F., Leckie J. O.* HYDRAQL: A Program for the Computation of Chemical Equilibrium Composition of Aqueous Batch Systems Including Surface-Complexation Modelling of Ion Adsorption at the Oxide/Solution Interface. Technical report 306. Environmental Engineering and Science Department of Civil Engineering, Stanford University, Stanford California, 1988. – 130 p.
4. *Herbelin A, Westall J.* FITEQL: A Computer Program for Determination of Chemical Equilibrium Constants from Experimental Data. Version 4.0. Rep. 99–01. Department of Chemistry, Oregon State Univer., Corvallis Oregon, 1999. – 151 p.
5. *Ludwig C. D.* GRFIT: A Program for Solving Speciation Problems: Evaluation of Equilibrium Constants, Concentrations and other Physical Parameters / C. D. Ludwig [Int. Rep.]. – Berne: Univ. Berne, 1992. – P. 121–153.
6. *Puziy A. M., Poddubnaya O. I., Ritter J. A. et al.* Elucidation of the Ion Binding Mechanism in Heterogeneous Carbon-Composite Adsorbents // *Carbon.* – 2001. – **39**, No 15. – P. 2313–2324.
7. *Puziy A. M., Poddubnaya O. I., Martínez-Alonso A. et al.* Synthetic Carbons Activated with Phosphoric Acid. 1. Surface Chemistry and Ion Binding Properties // *Ibid.* – 2002. – **40**, No 9. – P. 1493–1505.
8. *Puziy A. M., Poddubnaya O. I., Zaitsev V. N., Konoplitska O. P.* Modeling of Heavy Metal Ion Binding by Phosphoric Acid Activated Carbon // *Appl. Surface Sci.* – 2004. – **221**, No 1–4. – P. 421–429.
9. *Boehm H. P.* Chemical Identification of Surface Groups // *Advances in Catalysis* [D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz, Editors]. – New York: Acad. Press, 1966. – Vol. 16. – P. 179–274.
10. *Leon y Leon C. A., Solar J. M., Calemma V., Radovic L. R.* Evidence for the Protonation of Basal Plane Sites on Carbon // *Carbon.* – 1992. – **30**, No 5. – P. 797–811.
11. *Montes-Morán M. A., Menéndez J. A., Fuente E., Suárez D.* Contribution of the Basal Planes to Carbon Basicity: An Ab Initio Study of the H_3O^+ - π Interaction in Cluster Models // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – **102**. – P. 5595–5601.
12. *Фрумкин А. Н.* Потенциалы нулевого заряда. – Москва: Наука, 1982. – 260 с.
13. *Тарасевич М. Р.* Электрохимия углеродных материалов. – Москва: Наука, 1984. – 253 с.
14. *Lange's Handbook of Chemistry* / Ed. John A. Dean, 15th edition. – New York: McGraw-Hill, 1999. – Section 3. – P. 3–41.
15. *Kortüm G., Vogel W., Andrussow K.* Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solutions // *Pure Appl. Chem.* – 1960. – **1**. – P. 189–536.

*Институт сорбції та проблем ендоекології
НАН України, Київ
Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка*

Надійшло до редакції 12.03.2010

A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya,
Corresponding Member of NAS of Ukraine **V. N. Zaitsev**

A bibasic method for investigation of the mechanism of heavy metal ion adsorption on heterogeneous adsorbents

A bibasic method for investigation of the mechanism of metal ion adsorption on heterogeneous adsorbents has been proposed. The first stage comprises the calculation of a proton affinity distribution of surface groups from potentiometric titration data. The obtained information on the number of types of surface groups, their concentration, and dissociation constants is used at the second stage for modeling the metal ion adsorption. The proposed method is applied for revealing the role of surface groups in the adsorption of copper ions on phosphorus-containing carbons.