

© А. А. КАЮГИН

Тюменский государственный университет
akaugin@utmn.ru

УДК 544.723

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДсорбЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
АНАЛОГОВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ПРИРОДНЫМ КАОЛИНИТОМ**
**REGULARITIES OF ADSORPTION OF LOW-MOLECULAR ANALOGUES
OF HUMIC ACIDS ONTO NATURAL KAOLINITE**

Изучена адсорбция орто- и паракрезолов, пирокатехина, резорцина, гидрохинона, бензойной, салициловой, параоксибензойной кислот на природном каолините в зависимости от концентрации и pH. Сорбционный эксперимент проведен в статических условиях при совместном присутствии фенолов или карбоновых кислот в растворе при постоянной ионной силе с последующим определением равновесной концентрации веществ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ-детектором. Показана зависимость степени извлечения веществ из раствора от количества и положения функциональных групп, причем положение гидроксильных групп в бензольном кольце оказывает более выраженный эффект на сорбционную способность органических молекул, чем их количество. Показано, что гидроксильные группы имеют большее сродство к поверхности каолинита, чем карбоксильные. Установлено, что зависимость сорбции фенолов и кислот от pH сильнее проявляется при повышении начальной концентрации веществ. Полученные закономерности можно распространить на сорбцию природного органического вещества, в частности гуминовых веществ, на глинах.

The study concerns adsorption of ortho- and para-cresols, catechol, resorcinol, hydroquinone, benzoic, salicylic, p-hydroxybenzoic acids onto natural kaolinite depending on concentration and pH. The sorption experiment was conducted under static conditions at simultaneous presence of phenols or carboxylic acids in the solution at a constant ionic strength, with subsequent determination of the equilibrium concentration of substances by HPLC with a UV detector. We studied the dependence of the level of extraction of substances from the solution on the number and position of functional groups. The position of the hydroxyl groups on the benzol ring has a more pronounced effect on the sorption of organic molecules than their number. Hydroxyl groups showed greater affinity to the kaolinite surface than carboxyl groups. The pH-dependence of acids and phenols sorption is more pronounced at higher initial concentrations of the compounds. The obtained regularities may be extended to the sorption of natural organic substances, in particular humic substances onto clays.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Адсорбция, каолинит, фенолы, оксибензойные кислоты.
KEY WORDS. Adsorption, kaolinite, phenols, oxybenzoic acids.

Введение. Сорбция природного органического вещества, представленного в основном гуминовыми веществами, на глинистых минералах — важный процесс в окружающей среде. Он стабилизирует почвенный органический углерод в глобальном круговороте углерода [1], влияет на подвижность и доступность питательных веществ и загрязнителей в почве и воде [2] и является возможным механизмом сохранения лабильных биополимеров [3].

Известно, что химические свойства природных гуминовых веществ (элементные отношения, ароматичность, содержание основных функциональных групп) влияют на сорбцию гуминовых веществ на минеральных поверхностях, в том числе глинистых. Однако до сих пор механизмы сорбции гуминовых веществ на глинистых частицах не выяснены. Одним из возможных способов прояснения механизмов связывания природного органического вещества с минеральными поверхностями является изучение сорбции низкомолекулярных аналогов гуминовых веществ, содержащих фенольные и карбоксильные группы.

Систематическое изучение роли структурных особенностей низкомолекулярных аналогов природного органического вещества на их связывание с оксидными поверхностями проведено в работе [4]. Исследовалась адсорбция 28 ароматических карбоновых кислот и фенолов, отличающихся количеством и положением фенольных и карбоксильных групп, длиной алифатической цепочки при карбоксильной группе и размером ароматического цикла. В качестве субстрата использовался искусственно приготовленный оксид железа (гетит). В работе [5] изучено влияние pH на адсорбцию бензойной и щавелевой кислот на гематите и глиноземе. Закономерности сорбции алифатических дикарбоновых кислот на каолините и монтмориллоните представлены в работе [6]. В работе [7] в качестве низкомолекулярных аналогов гуминовых кислот выбраны галловая, протокатеховая и п-оксибензойная кислоты, а в качестве минерального субстрата — лапонитовая глина. На примере галловой кислоты методом рентгеноструктурного анализа показана зависимость механизма адсорбции от концентрации. Так, при малых концентрациях органического вещества, адсорбция происходит на поверхностных активных центрах — силанольных и алюмоильных группах, тогда как при высокой концентрации галловой кислоты ее молекулы проникают в межслоевое пространство лапонита.

В данной работе предпринята попытка установления закономерностей адсорбции орто- и паракрезол, гидрохинона, резорцина, пирокатехина, бензойной, пара- и ортогидроксibenзойных кислот на природном каолините.

Материалы и методы. В работе использованы химические реактивы квалификации не ниже «ч. д. а.», бензойная кислота дополнительно очищена перекристаллизацией, крезолы очищены перегонкой. Использовался каолинит марки КЕ-2 с площадью удельной поверхности (по адсорбции метиленовой сини) 15,4 м²/г. Каолинит имел следующий гранулометрический состав: 10-50 мкм — 93,60%; 5-10 мкм — 2,04%; 1-5 мкм — 2,54%; < 1 мкм — 1,82%. Содержание органического вещества (по методу Тюрина) не превышало 0,04%.

Сорбционный эксперимент проводился в статических условиях. В мерную колбу вместимостью 50 мл вносился водный раствор смеси исследуемых фенолов или карбоновых кислот, предварительно приготовленная суспензия каолинита (до концентрации 1 г/л), раствор фоновой электролита (нитрата натрия) до концентрации 0,01 моль/л, деионизированная вода до объема 50 мл. Смесь

тщательно перемешивалась. По 7 мл смеси помещалось во флаконы вместимостью 10 мл, pH от 2 до 7 задавался добавлением в каждый флакон микроколичеств 0,1 М растворов азотной кислоты или гидроксида натрия. Флаконы плотно закупоривались и встряхивались на шейкере в течение 7 суток до достижения адсорбционного равновесия. Контроль pH проводился до и после эксперимента.

По истечении 7 суток суспензии центрифугировались 20 мин. при 3000 об./мин. и отфильтровывались через мембранный фильтр Миллипор.

Определение равновесной концентрации фенолов и карбоновых кислот проводилось методом ВЭЖХ на приборе «Agilent 1100» с использованием колонки Диасорб 130-С10СН, 6 мкм, 4,0×150 мм. Состав элюента: А — 70% вода деионизированная, В — 25% ацетонитрил, С — 5% модификатор (1,0%-я трифторуксусная кислота), скорость элюирования — 0,8 мл/мин., объем вводимой пробы — 10 мкл, температура термостата — 30 °С, длины волн детектирования — 274 нм (фенолы), 234 нм (бензойная и п-оксибензойная кислоты), 302 нм (салициловая кислота). Градуировка проводилась в диапазоне концентраций 10^{-6} – 10^{-3} моль/л.

Результаты работы и их обсуждение. Для исследования закономерностей влияния структурных особенностей простейших аналогов гуминовых кислот выбрано девять ароматических соединений, отличающихся типом, количеством и положением заместителей (рис. 1).

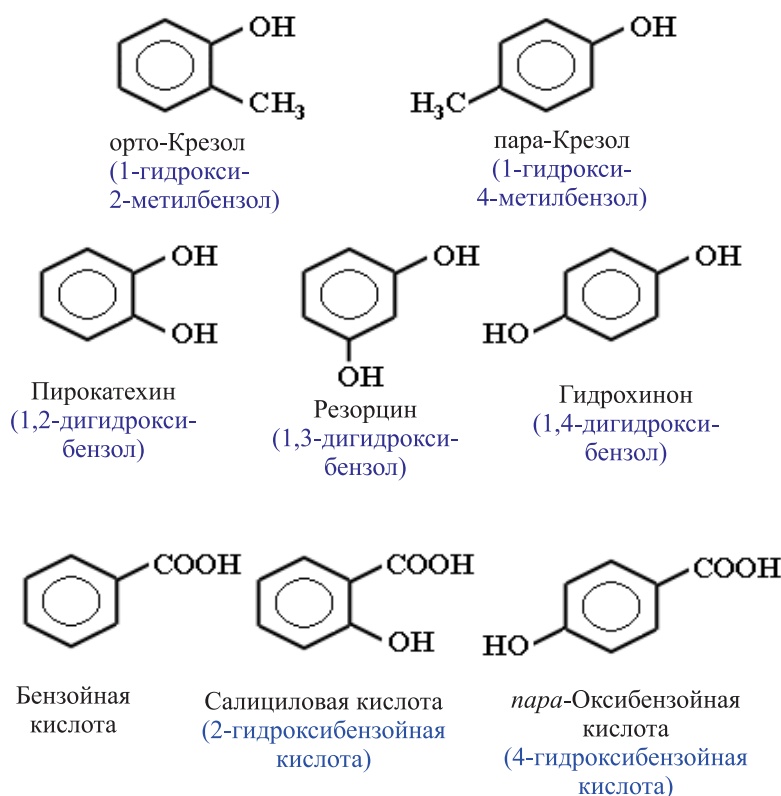


Рис. 1. Соединения, использованные в исследовании

Константы кислотности исследуемых веществ представлены в таблице.

Таблица

Константы кислотности исследуемых веществ [8]

Вещество	pK _a	
	I	II
Орто-крезол	10,29	-
Пара-крезол	10,26	-
Пирокатехин	9,34	12,6
Резорцин	9,32	11,1
Гидрохинон	9,85	11,4
Бензойная кислота	4,20	-
Салициловая кислота	2,98	13,6
Пара-оксибензойная кислота	4,57	9,46

Данные таблицы показывают, что в исследованной области pH фенолы недиссоциированы. Отличие по кислотным свойствам в рядах одноатомных и двухатомных фенолов небольшое. Крезолы проявляют худшие кислотные свойства, чем фенол за счет электронодонорных заместителей. Среди двухатомных фенолов наиболее слабой кислотой является гидрохинон, в молекуле которого вторая гидроксигруппа за счет положительного мезомерного эффекта снижает активность первой группы.

Наиболее сильной из выбранных карбоновых кислот является салициловая. Это объясняется стабилизацией карбоксилат-аниона внутримолекулярной водородной связью. Пара-оксибензойная кислота при этом слабее бензойной также за счет положительного мезомерного эффекта гидроксигруппы. В то же время карбоксильная группа снижает электронную плотность в бензольном кольце и усиливает кислотность гидроксигруппы по сравнению с фенолом.

В исследованной области pH выбранные карбоксильные кислоты находятся как в недиссоциированной, так и в диссоциированной по первой ступени формах.

Исследование зависимости адсорбции фенолов от pH проводилось при двух начальных концентрациях каждого фенола — 0,001 и 0,0005 моль/л.

Степень извлечения (R, %) рассчитывали по уравнению:

$$R = (C_0 - C) \cdot 100 / C_0,$$

где C₀ и C — концентрации определяемого вещества в исходном растворе до и после сорбции соответственно.

Графики зависимости степени извлечения фенолов от pH при начальных концентрациях 0,001 и 0,0005 моль/л представлены на рис. 2 и 3 соответственно.

Зависимость сорбции фенолов от pH раствора выражена не значительно (степень извлечения изменяется в пределах 0,5-2% при изменении pH на 3-4 единицы). Аналогичная картина наблюдалась при сорбции фенола, метанитрофенола и орто-крезола на модифицированном монтмориллоните [9].

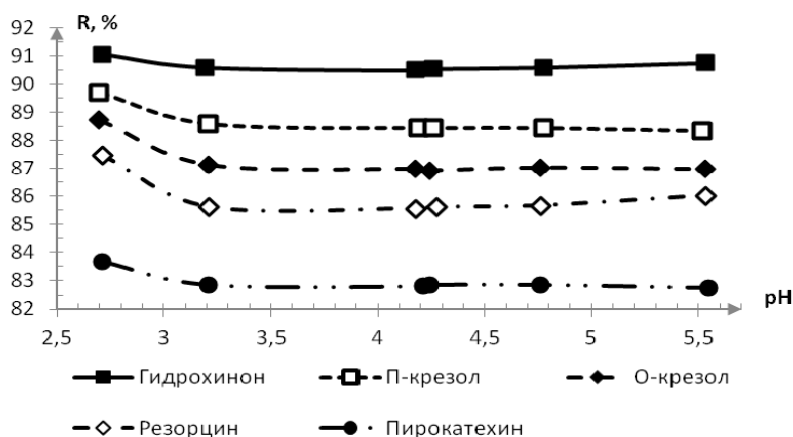


Рис. 2. Зависимость степени извлечения фенолов от pH раствора при начальной концентрации 0,001 моль/л

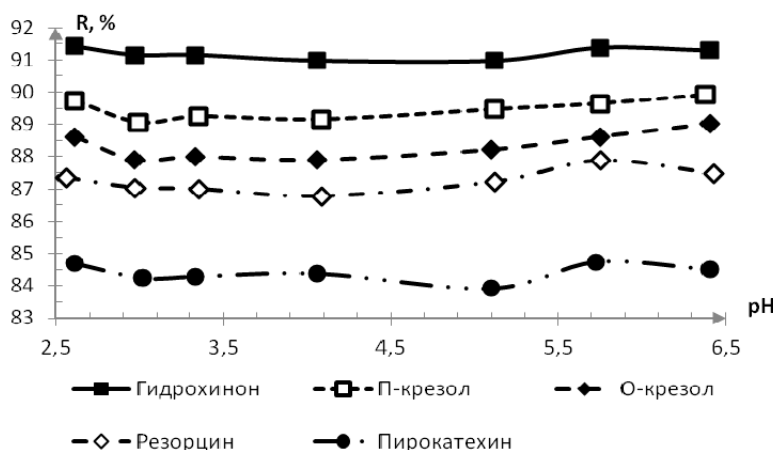


Рис. 3. Зависимость степени извлечения фенолов от pH раствора при начальной концентрации 0,0005 моль/л

При концентрации 0,001 моль/л более выражено повышение адсорбции всех пяти фенолов в области $\text{pH} < 3$. Такая же зависимость обнаружена при адсорбции полифенолов на модифицированном монтмориллоните [10].

Относительное сродство исследованных веществ к каолиниту не зависит от pH и начальной концентрации фенолов. В ряду крезолов различие в сорбционной способности минимальное, при этом крезолы расположены по степени извлечения в порядке увеличения кислотности.

Различие в сорбции между двухатомными фенолами более выражено. Вероятно, здесь в первую очередь проявляются стерические эффекты. Наилучшее сродство к каолиниту показывает гидрохинон. Это наиболее симметричная молекула (точечная группа симметрии D_{2h}), обе гидроксильные группы которой могут вступать в реакцию с поверхностью независимо друг от друга.

Гидроксильные группы пирокатехина, располагающиеся в орто-положениях, вероятнее всего образуют хелатную структуру с одним и тем же активным центром на поверхности каолинита. При этом не все поверхностные группы способны образовывать такие связи, а лишь те, что имеют два свободных поверхностных гидроксила. Поэтому сорбционная активность гидрохинона снижена по сравнению с другими одно- и двухатомными фенолами.

Сорбционная способность резорцина (точечная группа симметрии C_{2v}) в ряду двухатомных фенолов находится на среднем уровне и близка к сорбционной способности крезолов.

Графики зависимости степени извлечения карбоновых кислот от pH при их совместном присутствии в растворе приведены на рис. 4-5.

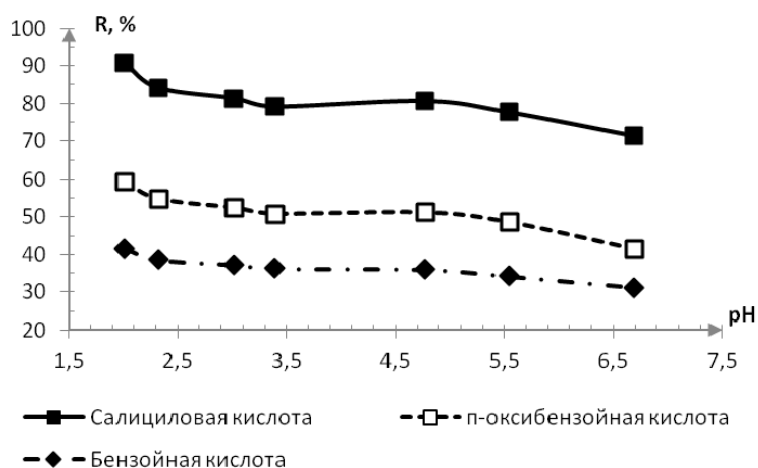


Рис. 4. Зависимость степени извлечения кислот от pH раствора при начальной концентрации 0,001 моль/л

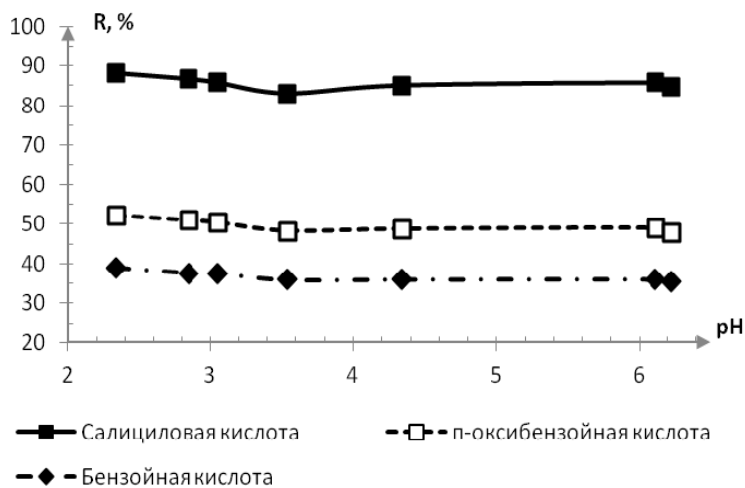


Рис. 5. Зависимость степени извлечения кислот от pH раствора при начальной концентрации 0,0005 моль/л

Влияние рН на степень извлечения сильнее проявляется при более высоких концентрациях. При уменьшении рН ниже 3 сорбция увеличивается. В диапазоне рН от 3 до 5 сорбция не зависит от кислотности среды, при дальнейшем увеличении рН степень извлечения снижается. Лучше всего эффект проявляется при более высокой концентрации кислот. Аналогичная зависимость от рН и концентрации ранее получена для гуминовых кислот [11].

Относительное различие кислот по степени извлечения свидетельствует о сильном влиянии гидроксильных заместителей в бензольном кольце. Исходя из строения молекулы, механизм сорбции салициловой кислоты должен совпадать с таковым у пирокатехина. Однако среди оксibenзойных кислот салициловая кислота характеризуется наилучшей адсорбционной способностью в отличие от пирокатехина в ряду двухатомных фенолов. Вероятной причиной повышенной сорбционной способности салициловой кислоты является ее максимальная кислотность в ряду оксibenзойных кислот. Если сравнить степень извлечения кислот и фенолов, то бензойная и параоксibenзойная кислоты сорбируются значительно хуже фенолов. Бензойная кислота, не содержащая в составе гидроксигруппы, характеризуется наихудшей адсорбцией. Это позволяет сделать вывод, что гидроксильные группы играют важную роль в механизмах адсорбции как простейших аналогов гуминовых кислот, так и в сорбции самих гуминовых веществ.

Заключение. Исследование сорбции ряда фенолов и ароматических карбоновых кислот в интервале рН от 2 до 6,5 позволило выделить ряд закономерностей, которые можно распространить, в том числе, и на сорбцию гуминовых кислот:

1. Положение гидроксильных групп в бензольном кольце оказывает более выраженный эффект на сорбционную способность органических молекул, чем их количество.
2. Гидроксильные группы имеют большее сродство к поверхности каолинита, чем карбоксильные.
3. Зависимость сорбции фенолов и кислот от рН сильнее проявляется при повышении начальной концентрации веществ, что, вероятно, приводит к повышению конкуренции за активные центры на поверхности глины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wattel-Koekkoek E. J. W., Buurman P. Mean residence time of kaolinite and smectite-bound organic matter in Mozambiquan soils. *Soil Science Society of America Journal*. 2004. Vol. 68. Pp. 154-161.
2. Xing, B. Sorption of naphthalene and phenanthrene by soil humic acids. *Environmental Pollution*. 2001. Vol. 111. Pp. 303-309.
3. Collins M. J., Bishop A. N., Farrimond P., Sorption by mineral surfaces: rebirth of the classical condensation pathway for kerogen formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1995. Vol. 59. Pp. 2387-2391.
4. Evanko C. R., Dzombak D. A. Influence of structural features on sorption of NOM-analogue organic acids to goethite. *Environ. Sci. Technol.* 1998. Vol. 32. Pp. 2846-2855.
5. Horányi, G. specific adsorption of simple organic acids on metal(hydr)oxides: a radiotracer approach. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2002. Vol. 254. Pp. 214-221.
6. Kang S., Xing B. Adsorption of dicarboxylic acids by clay minerals as examined by *in situ* ATR-FTIR and *ex Situ* DRIFT. *Langmuir*. 2007. Vol. 23. Pp. 7024-7031.
7. Giannakopoulos E. et al. Adsorption and radical stabilization of humic-acid analogues and Pb²⁺ on restricted phyllosilicate clay. *Langmuir*. 2006. Vol. 22. Pp. 6863-6873.

8. Serjeant E. P., Dempsey B. Ionization constants of organic acids in aqueous solution. Pergamon, Oxford. 1979. 989 p.
9. Juang R.-Sh, Lin S.-H., Tsao K.-H. Mechanism of sorption of phenols from aqueous solutions onto surfactant-modified montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2002. Vol. 254. Pp. 234-241.
10. Mousavi S. M., Alemzadeh I., Vossoughi M. Use of modified bentonite for phenolic adsorption in treatment of olive oil mill wastewater. *Iranian Journal of Science & Technology, Transaction B, Engineering*. 2006. Vol. 30. № B5. Pp. 613-619.
11. Каюгин А. А. Распределение кадмия в модельных системах, содержащих каолинит и гуминовые кислоты: дис. ... канд. хим. наук. Тюмень, 2009. 151 с.

REFERENCES

1. Wattel-Koekkoek, E. J. W., Buurman, P. Mean residence time of kaolinite and smectite-bound organic matter in Mozambiquan soils. *Soil Science Society of America Journal*. 2004. Vol. 68. Pp. 154-161.
2. Xing, B. Sorption of naphthalene and phenanthrene by soil humic acids. *Environmental Pollution*. 2001. Vol. 111. Pp. 303-309.
3. Collins, M. J., Bishop, A. N., Farrimond, P. Sorption by mineral surfaces: rebirth of the classical condensation pathway for kerogen formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1995. Vol. 59. Pp. 2387-2391.
4. Evanko, C. R., Dzombak, D. A. Influence of structural features on sorption of NOM-analogue organic acids to goethite. *Environmental Science and Technology*. 1998. Vol. 32. Pp. 2846-2855.
5. Horányi, G. specific adsorption of simple organic acids on metal(hydr)oxides: a radiotracer approach. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2002. Vol. 254. Pp. 214-221.
6. Kang, S., Xing, B. Adsorption of dicarboxylic acids by clay minerals as examined by in situ ATR-FTIR and ex Situ DRIFT. *Langmuir*. 2007. Vol. 23. Pp. 7024-7031.
7. Giannakopoulos, E. et al. Adsorption and radical stabilization of humic-acid analogues and Pb²⁺ on restricted phyllosilicate clay. *Langmuir*. 2006. Vol. 22. Pp. 6863-6873.
8. Serjeant, E. P., Dempsey, B. Ionization constants of organic acids in aqueous solution. Pergamon, Oxford. 1979. 989 p.
9. Juang, R.-Sh, Lin, S.-H., Tsao, K.-H. Mechanism of sorption of phenols from aqueous solutions onto surfactant-modified montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2002. Vol. 254. Pp. 234-241.
10. Mousavi, S. M., Alemzadeh, I., Vossoughi, M. Use of modified bentonite for phenolic adsorption in treatment of olive oil mill wastewater. *Iranian Journal of Science & Technology, Transaction B, Engineering*. 2006. Vol. 30. № B5. Pp. 613-619.
11. Kayugin, A. A. Raspredelenie kadmia v model'nykh sistemakh, soderzhashchikh kaolinit i guminovye kisloty [Distribution of Cadmium in Model Systems Containing Kaolinite and Humic Acid]: Diss. Cand. Sci. (chem.). Tyumen. 2009. 151 p. (in Russian).

Автор публикации

Аркадий Александрович Каюгин — доцент кафедры органической и экологической химии Тюменского государственного университета, кандидат химических наук

Author of the publication

Arkadiy A. Kayugin — Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor, Department of Organic and Ecological Chemistry, Tyumen State University