

**С.С. Ставицкая, В.М. Викарчук, М.Ф. Ковтун,  
О.И. Поддубная, А.М. Пузий**

**АДСОРБЦИЯ ИОНОВ МЕДИ УГЛЕРОДНЫМИ  
АДСОРБЕНТАМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ  
ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ  
ТЕМПЕРАТУРАХ**

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, г. Киев  
alexander.puziy@ispe.kiev.ua

*Изучена адсорбция ионов меди активными углями из кокосового ореха, модифицированными фосфорной кислотой при разных температурах (400–900°С). Адсорбцию ионов меди изучали при различных значениях рН и исходных концентраций. Показано, что повышение температуры модифицирования угля приводит к росту степени извлечения меди. Также выявлено, что присутствие яичного альбумина в растворе не влияет на степень извлечения меди.*

**Ключевые слова:** адсорбция ионов меди, концентрация и рН растворов, температура термообработки, угли, содержащие фосфор.

**Введение.** Вследствие антропогенной активности тяжелые металлы загрязняют водную среду и могут быть причиной ряда заболеваний. Повышенная концентрация ионов меди в питьевой воде может вызывать заболевания печени, почек и желудочно-кишечного тракта, нарушение деятельности центральной нервной системы. Рекомендованное Всемирной организацией здоровья содержание ионов меди в питьевой воде составляет 2 мг/дм<sup>3</sup> [1]. Поэтому удаление тяжелых металлов из водных систем является важной научной и практической задачей. Одним из наиболее эффективных способов очистки воды от тяжелых металлов является адсорбция на активном угле. При помощи сорбционных методов, кроме водоподготовки, можно проводить профилактику и успешное лечение заболеваний, вызванных попаданием в организм тяжелых металлов [2].

Известно, что наличие поверхностных функциональных групп усиливает способность углеродных адсорбентов поглощать катионы

© С.С. Ставицкая, В.М. Викарчук, М.Ф. Ковтун, О.И. Поддубная, А.М. Пузий, 2014

металлов из водных растворов [3, 4]. Ранее было показано, что модифицирование углеродных адсорбентов соединениями фосфора приводит к появлению кислотных свойств и увеличению адсорбционной способности по отношению к катионам металлов [5, 6]. Гетероатомы фосфора могут быть введены в структуру угля как модифицированием углеродного сырья перед карбонизацией [7 – 10], так и в уже готовый углеродный адсорбент [11].

Цель данной работы, являющейся продолжением начатых ранее исследований [11], – изучение сорбционных свойств по отношению к ионам меди углей из кокосового ореха (Aquacarb 607С, фирма "Chemvigon"), модифицированных фосфорной кислотой при различных температурах (400 – 900°C). Для сравнения использовали уголь, полученный окислением в 25%-ном растворе  $\text{HNO}_3$  того же исходного кокосового угля (образец Ох).

**Методика эксперимента.** Количество фосфора в углеродных адсорбентах определяли при помощи рентгенофлуоресцентного анализатора Elvax (Украина). Адсорбцию ионов меди исследовали методом отдельных навесок из водных растворов при различных значениях рН и исходных концентрациях 50 и 500 мг/дм<sup>3</sup> на фоне 0,1 М  $\text{NaNO}_3$ . Соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1 : 200, продолжительность контакта – 24 ч. рН равновесных растворов регулировали добавлением 0,1 М  $\text{HNO}_3$  и 0,1 М  $\text{NaOH}$  в различных количествах и измеряли при помощи стеклянного электрода на приборе ЭВ-74. Начальные и равновесные концентрации ионов меди определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе АА-6300 ("Shimadzu", Japan). Результаты адсорбции ионов меди на исследуемых углях представлены в виде зависимости степени извлечения ( $A = 1 - C/C_0$ ) от рН равновесных растворов.

**Результаты и их обсуждение.** Модифицирование угля фосфорной кислотой привело к резкому сдвигу точки нулевого заряда (ТНЗ) из слабощелочной (8,3) в сильнокислую область (1,9 – 2,2), что свидетельствует о кислотном характере модифицированных фосфорной кислотой углей (табл. 1). При возрастании температуры модифицирования повысилось общее содержание поверхностных функциональных групп до уровня, характерного для окисленного угля. Кроме того, при модифицировании углеродного адсорбента фосфорной кислотой наблюдается значительное внедрение фосфора в структуру угля, причем при росте температуры модифицирования содержание фосфора повышается, достигая максимума при 800°C, и несколько снижается при 900°C (см. табл. 1).

Таблица 1. Точка нулевого заряда, общее количество кислотных групп ( $Q_1$ ), содержание сильнокислых поверхностных групп ( $Q_2$ ) и их  $pK$

Образец	ТНЗ	$Q_2$	$Q_1$	Содержание групп $Q_1$ , %	$pK_1$	Содержание фосфора, %
		ммоль/г				
Исходный	8,34	0,62		0		—
P400	2,22	0,83	0,18	22	2,29	2,8
P500	2,19	0,95	0,20	21	2,25	3,8
P600	1,94	1,15	0,27	23	1,96	4,0
P700	2,11	1,25	0,27	22	2,30	5,7
P800	2,19	1,16	0,27	23	2,27	6,5
P900	2,01	1,38	0,40	29	2,13	5,5
Ох	2,51	1,23	0,16	13	2,67	—

Очевидно, что наиболее сильнокислые поверхностные группы модифицированных углей с константами диссоциации, которые близки к первой константе диссоциации фосфорной кислоты, следует отнести к фосфатным группам. Содержание фосфатных групп составляет 20 – 30% от общего содержания поверхностных функциональных групп. Таким образом, характерной особенностью углей, модифицированных фосфорной кислотой, как и углей, полученных модифицированием углеродного сырья [7 – 10], являются ярко выраженные катионообменные свойства благодаря наличию значительного количества кислотных поверхностных функциональных групп (0,8 – 1,4 ммоль/г).

Адсорбция ионов меди на всех изученных углях возрастала с увеличением pH раствора независимо от общего содержания меди в растворе (рис. 1). Возможно, наблюдаемое увеличение адсорбции с ростом pH происходит вследствие депротонирования поверхностных функциональных групп и образования поверхностных комплексов с ионами меди [12, 13]. При pH > 4,5 – 5 снижение концентрации свободных ионов меди происходит также за счет образования нерастворимых гидроксокомплексов меди. Следует отметить довольно значительную адсорбцию ионов меди в сильнокислой области, что является важным для оценки эффективности использования углеродных адсорбентов, содержащих фосфор, в качестве энтеросорбентов для детоксикации

организма от примесей ядовитых металлов из кислой среды желудка при различных отравлениях.

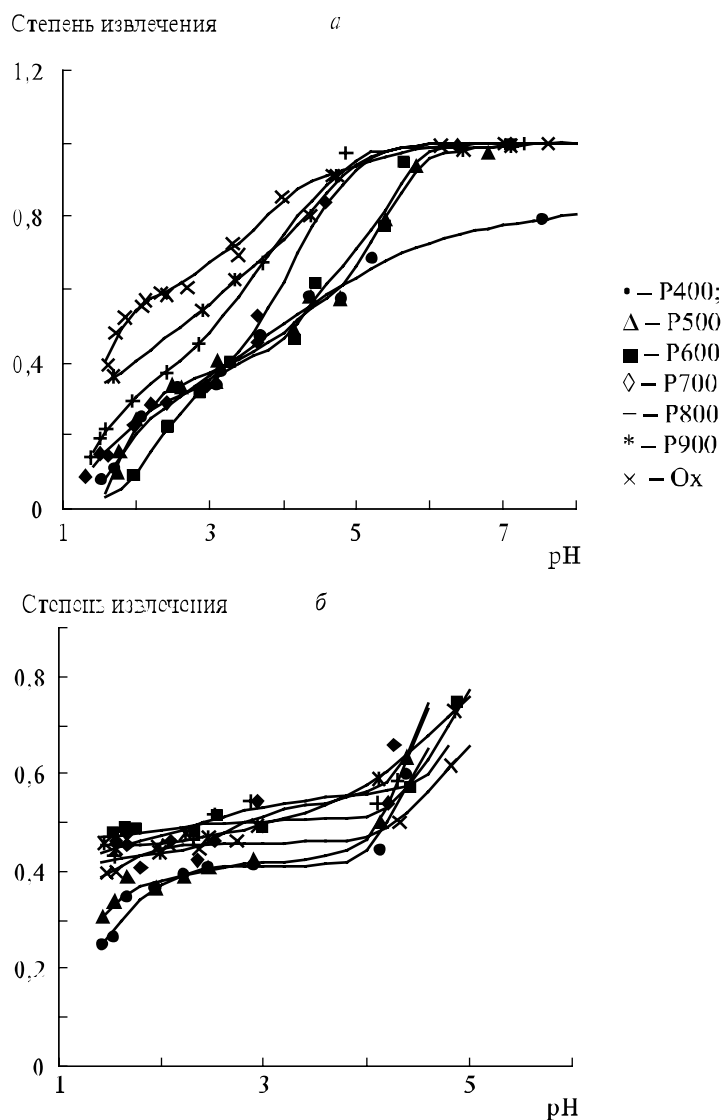


Рис. 1. Зависимость степени извлечения ионов меди из растворов с исходной концентрацией 50 (а) и 500 мг/дм<sup>3</sup> (б) от рН на модифицированных при разных температурах углях, содержащих фосфор (Р 400 – Р 900), и окисленном угле Ох.

При повышении температуры модифицирования угля фосфорной кислотой степень извлечения меди возрастает. Этот эффект более выражен при поглощении из раствора меди с более низкой концен-

трацией (см. рис. 1, а). Степень ее извлечения на модифицированных фосфорной кислотой углях была сравнима с поглощением ионов меди окисленным углем. Рассчитанные коэффициенты распределения также свидетельствуют о высокой эффективности извлечения меди особенно при ее повышенной концентрации (табл. 2). Поэтому модифицирование углеродных адсорбентов фосфорной кислотой можно рассматривать как эффективный способ создания поверхностных функциональных групп, который является альтернативным способу окисления угля различными окислителями.

Таблица 2. Коэффициенты распределения меди при адсорбции на углях, содержащих фосфор

Образец	рН 2	рН 4	рН 2	рН 4
	$C_c = 50 \text{ мг/дм}^3$		$C_0 = 500 \text{ мг/дм}^3$	
P400	44	207	119	158
P500	53	186	123	175
P600	21	175	187	205
P700	61	338	155	258
P800	88	753	180	254
P900	135	544	161	177
Ох	236	1079	169	273

Также определено, что степень извлечения ионов меди будет выше при сорбции из менее концентрированных растворов. Например, для растворов с исходной концентрацией ионов меди  $50 \text{ мг/дм}^3$  степень извлечения достигает единицы при  $\text{pH} > 6$ , в то время как при адсорбции из более концентрированных растворов ( $500 \text{ мг/дм}^3$ ) – лишь 0,7 (см. рис. 1, б). Следует отметить, что проведение адсорбционных экспериментов с более концентрированными растворами при высоких значениях pH приводит к сильному помутнению раствора вследствие выпадения в осадок гидроксокомплексов меди.

Известно, что в организме человека ионы тяжелых металлов связаны с молекулами альбумина, который выполняет транспортную функцию. Поэтому было проведено также исследование селективности сорбции ионов меди модифицированным фосфорной кислотой углем в присутствии яичного альбумина (рис. 2). Оказалось, что при  $\text{pH} 5,5 - 7,2$  присутствие альбумина в растворе практически не влияет

на извлечение ионов меди углем, содержащим фосфор, что свидетельствует о высокой селективности адсорбции. Высокая селективность сорбции обуславливает перспективность применения модифицированных углеродных адсорбентов для лечения заболеваний, вызванных попаданием в организм тяжелых металлов, которые являются одними из наиболее токсических веществ [14]. Однако использование обычных немодифицированных активных медицинских углеродных сорбентов в случае отравления тяжелыми металлами является малоэффективным вследствие отсутствия кислотных поверхностных функциональных групп.

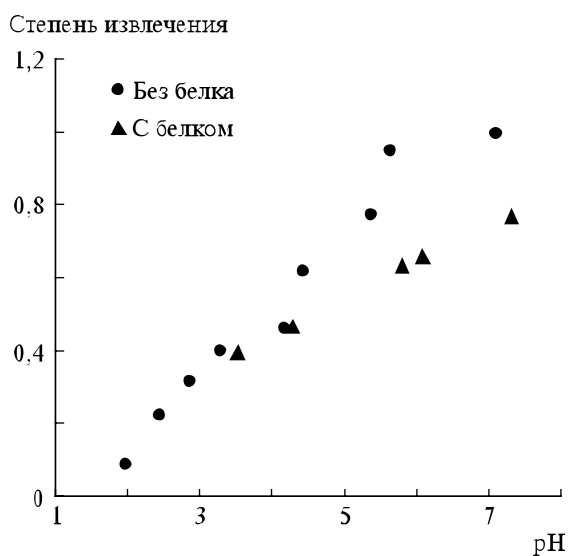


Рис. 2. Степень извлечения ионов меди на угле Р600, содержащем фосфор, в отсутствие и при наличии альбумина (1 г/дм<sup>3</sup>).

**Выводы.** Установлено, что модифицирование фосфорной кислотой приводит к внедрению фосфора в структуру угля и, подобно окислению угля, придает поверхности углеродных материалов кислотный характер.

При увеличении pH раствора степень извлечения меди из растворов модифицированными фосфорной кислотой углями повышается, что сравнимо с поглощением ионов меди окисленным углем.

Показано, что присутствие яичного альбумина в растворе практически не влияет на степень извлечения ионов меди модифицированным фосфорной кислотой углем. Найденная высокая адсорбционная

емкость изучаемых углей по отношению к ионам меди в присутствии яичного альбумина свидетельствует о перспективности использования полученных модифицированных углей в качестве медицинских сорбентов при лечении отравлений тяжелыми металлами.

**Резюме.** Вивчено адсорбцію йонів міді вугіллям з кокосового горіха, модифікованого фосфорною кислотою при різних температурах (400 – 900°C). Адсорбцію йонів міді вивчали при різноманітних рН та різних вихідних концентраціях. Показано, що зростання температури модифікування приводить до зростання ступеня вилучення міді. Показано також, що наявність альбуміну у розчині не впливає на ступінь поглинання міді.

*S.S. Stavitskaya, V.M. Vikarchuk, V.F. Kovtun, O.I. Poddubnaya, A.M. Puziy*

## **COPPER BINDING BY CARBON ADSORBENTS MODIFIED WITH PHOSPHORIC ACID AT DIFFERENT TEMPERATURES**

### Summary

Copper binding by carbon adsorbents modified with phosphoric acid at different temperatures have been investigated. Copper binding was studied at various pH and different total concentrations. It has been shown that increasing modification temperature enhanced copper binding. It has been also shown that the presence of albumin in solution does not influence copper binding.

### Список использованной литературы

- [1] *Guidelines for Drinking-water Quality*. – Geneva: WHO Press, 2011. – 541 p.
- [2] *Ставицкая С. С.* Гибридные углеродно-минеральные лечебные препараты различного состава с улучшенными терапевтическими свойствами. – Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2012. – 70 p.
- [3] *Тарковская И.А.* Окисленный уголь. – К.: Наук. думка, 1981. – 200 с.
- [4] *Ставицкая С.С., Тарковская И.А., Стрелко В.В.* // Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах / Под ред. В.В. Стрелко. – К.: Наук. думка, 2008 – С. 88–107.

- [5] Пузий А.М. // Теор. и эксперим. химия. – 2011. – 47, № 5. – С. 265–278.
- [6] Puziy A.M., Tascon J.M.D. // Novel Carbon Adsorbents / Ed. by J.M.D. Tascon. – Amsterdam: Elsevier, 2012 – P.245–267.
- [7] Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A. et al. // Carbon. – 2002. – 40, N 9. – P. 1493–1505.
- [8] Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A. et al. // Ibid. – 2003. – 41, N 6. – P. 1181–1191.
- [9] Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A. et al. // Ibid. – 2005. – 43, N 14. – P. 2857–2868.
- [10] Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A. et al. // Ibid. – 2007. – 45, N 10. – P. 1941–1950.
- [11] Пузий А.М., Ставицкая С.С., Поддубная О.И. et al. // Теор. и эксперим. химия. – 2012. – 48, № 4. – С. 252–256.
- [12] Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Zaitsev V.N. et al. // Appl. Surf. Sci. – 2004. – 221, N 1/4. – P. 421–429.
- [13] Пузий О.М., Поддубна О.И., Зайцев В.М. // Доп. НАН України. – 2010. – №11. – С. 119–125.
- [14] ATSDR 2011. Priority List of Hazardous Substance. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2011. – 20 p.

Поступила в редакцию 03.04.2013 г.