

ХИМИЯ

ПОЧВ

УДК631.4

ВЫДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМЫХ И СОРБИРОВАННЫХ ФОРМ МЕДИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРО-УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ

© 2004 г. А. В. Чумаков, К. Грнчиарова

Институт неорганической химии, Словацкой академии наук, 84236

Братислава, Дубравска цеста 9, Словакия

Поступила в редакцию 15.11.2001 г.

Экстрагировали медь из раствора и Cu-монтмориллонита методом электро-ультрафильтрации (ЭУФ). Во избежание восстановления ионов меди на катодном электроде вместо дистиллированной воды были использованы хелат (трилон-Б), раствор борной кислоты и их смесь. По сравнению с оригинальным методом ЭУФ, где выщелачивание ионов происходило в дистиллированной воде, медь при определенных параметрах экстракции полностью переходила в вытяжку.

ВВЕДЕНИЕ

Исследователи [1, 3] в протяжении многих лет решали вопрос экстракции тяжелых металлов химическими экстракционными методами, а в последнее время и методом электродиализа [2,10] и ЭУФ [8].

Несмотря на то, что химические методы широко применяются к экстракции как питательных веществ, так и вредных металлов, агрохимии не вполне удовлетворены получаемыми результатами. Главное преимущество химических методов экстракции в том, что они не трудоемки и не требуют сложной аппаратуры, но имеют некоторые методические недостатки [7]. Поэтому агрохимики не переставали уделять внимание проблематике экстракции питательных веществ и тяжелых металлов. Пурвис и Ханна [10], позднее Большаков [2] при экстракции ионов пользовались методом электродиализа. В качестве электролита вместо дистиллированной воды использовали разбавленный раствор борной кислоты. Результаты показали, что по сравнению с дистиллированной водой в значительной мере увеличилось количество элементов, перешедших в вытяжку.

Этой проблемой занимались и мы, но вместо стационарной аппаратуры построили проточную и модифицировали экстракционную ячейку. Получили результаты, сравнимые со стационарной аппаратурой, а само проведение экстракции проще и быстрее.

В 60-е гг. XX в. Неметом [8] предложен новый метод экстракции питательных веществ из почвы - ЭУФ. Экстракция элементов проходит из водной суспензии с помощью электрического тока. К. Немет одновременно предложил и методику подсчета оптимальных доз макроудобрений, которая нашла в практике применение прежде всего при оптимизации доз удобрений под сахарную свеклу и виноград.

Метод ЭУФ отличается от химических методов экстракции тем, что в зависимости от параметров экстракции (электрическое напряжение и ток, величина вакуума) при экстракции одного образца можно получить две-три (и больше) фракции питательных веществ, которые в почве связаны разными силами. Это значит, что растения их усваивают неодинаково. На основании полученных аналитических данных можно по методу ЭУФ более точно подсчитать потребность растений в отдельных элементах питания, чем при помощи современных химических методов экстракции. Экстракция микроэлементов - металлов (Cu, Fe, Zn, Co, Cd и т.д.) методом ЭУФ не проходит полностью. Ионы металлов при соприкосновении с катодом восстанавливаются, осаждаются на ультраfiltре и на катодном электроде. Это происходит прежде всего тогда, когда в качестве электролита применяется чистая дистиллированная вода. Поэтому большинство авторов не рекомендует выщелачивать металлы из почв методом ЭУФ. Если в качестве электролита используется раствор, который служит донором водородных ионов или имеет комплексообразующие свойства, то в зависимости от химической природы электролита металлы при соприкосновении с катодным электродом не восстанавливаются, или восстанавливаются в малой степени и переходят в вытяжку.

В работе использовали метод ЭУФ к экстракции обменного калия из почв и из монтмориллонита [4, 5]. На основании полученных результатов пришли к выводу, что при определенных параметрах экстракции (напряжение, ток, вакуум, температура) можно из почвы и из монтмориллонита насыщенного калием, полностью выщелочить не только фракцию обменного калия, но и отдельные субфракции обменного калия, которые находятся в разных позициях и связаны разной Силой, что пока не удавалось сделать хими-

Экстракция меди из раствора (под чертой) и Cu-монтмориллонита (под чертой) в %, (распределение меди по фракциям)

Напряжение, В	Анод	Катод	Электроды	Ультрафильтры	Камера
Электролит 0.3 М Н ₃ ВО ₃					
50	19.3	13.5	54.1	11.4	1.7
	4.4	20.4	37.9	35.9	1.4
100	4.7	13.1	75.2	6.7	0.3
	1.6	11.5	39.4	45.8	1.8
150	1.8	17.4	71.7	9.1	0
	0.6	8.9	48.5	42.0	0
200	1.9	13.9	79.8	3.7	0.9
	1.0	8.3	48.8	41.6	0.3
Электролит 0.0001 М ЭДТА					
50	96.3	0.3	0.8	0.8	1.8
	93.4	1.8	2.4	1.0	1.4
100	97.7	0	1.5	0.8	0
	94.0	0.9	2.0	1.1	2.0
150	99.2	0.2	0.4	0.2	0
	95.7	0.5	2.3	1.2	0.3
200	98.5	0	0.8	0.7	0
	97.1	0.4	1.5	1.0	0
Электролит 0.0001 М ЭДТА – 0.3 М Н ₃ ВО ₃					
50	95.2	2.0	1.2	0.4	1.2
	93.7	5.3	0.2	0.8	0
100	99.2	0	0.8	0	0
	95.3	4.3	0.4	0	0
150	98.2	0	0.1	1.7	0
	97.2	0.2	1.6	0.8	0.2
200	98.5	0	1.5	0	0
	97.1	0	1.0	1.6	0.3

ческими методами экстракции [6]. Пришли к выводу, что при соблюдении определенных параметров экстракции можно использовать метод ЭУФ в исследованиях содержания тяжелых (токсичных) элементов в окружающей среде. В настоящее время к выщелачиванию тяжелых металлов применяются растворы соляной и азотной кислот. Эти кислоты выщелачивают из почвы больше элементов, чем растения способны усвоить в течении многих лет. Поэтому для характеристики токсичности окружающей среды нужны сведения о количествах металлов, которые связаны в почве силами, препятствующими их усвоению растениями или переходу в почвенный раствор. С этой точки зрения метод ЭУФ имеет ряд преимуществ перед химическими методами экстракции. Поэтому решили проверить этот метод при экстракции тяжелых металлов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для экстракции использовали прибор электро-ультрафильтрации EUF 724 (fi VOGEL, Германия), который модифицировали. Вместо механического счетчика времени поставили микропроцессор, что дало возможность автоматически отбирать отдельные вытяжки в разных интервалах от 1 до 20 минут в любую продолжительность экстракции.

В качестве пробного элемента – металла выбрали медь и проверили влияние следующих электролитов: на полноту ее экстракции: а) 0.3 М Н₃ВО₃, б) 0.0001 М ЭДТА и в) 0.3 М Н₃ВО₃ – 0.0001 М ЭДТА. Медь экстрагировали из чистого водного раствора CuSO₄, который содержал 150 мг Cu в 25 мл и из монтмориллонита, который был насыщен медью и содержал 29.155 мг/г Cu.

Количество электролита в экстракционной камере поддерживалось автоматически на 60 мл. Вытяжки отбирались каждые 10 минут при температуре 20°C. Проверили влияние разного напряжения от 50, 100, 150 до 200 В. Скорость протекания электролита около электродов была 20 ± 2 мл за 20 минут. Экстракция длилась 120 минут. Опыты проводились в трехкратной повторности.

Чтобы получить представление об общем балансе меди (то есть медь невыщелоченная, медь восстановленная на электроде и осажденная на ультрафильтрах, медь перешедшая в анодную и катодную вытяжку), проанализировали обе вытяжки – катодную и анодную, оба электрода и прилегающие к ним ультрафильтры.

Медь определяли атомно-абсорбционным методом на приборе ААС-3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было обнаружено, что в оптимальных условиях (напряжение, электролит и скорость протекания электролита через ультрафильтры) в вытяжку из чистого раствора и из Cu-монтмориллонита может перейти до 100% меди, содержащейся в анализируемом материале. Это подтвердили анализы растворов, которые остались в экстракционной камере (таблица). В зависимости от используемого электролита на ультрафильтрах и платиновых электродах осталось разное количество восстановленной меди. Распределение меди в экстрактах (анолит - католит) в зависимости от электролита было разное.

Если в качестве электролита применили раствор борной кислоты, то в зависимости от напряжения на электродах восстановилось от 37.9 до 79.8% меди, на ультрафильтрах осталось от 3.7 до 45.8, а в вытяжку перешло лишь от 1.0 до 20.4% меди. Эти результаты показали, что электролит 0.3 М Н₃ВО₃ в сконструированном приборе мало влияет на снижение восстановления меди.

Лучшие результаты получали, когда в качестве электролита использовали чистый раствор 0.0001 М ЭДТА (трилон-Б) и его комбинация с H_3BO_3 - (0.3 М H_3BO_3 - 0.0001 М ЭДТА). Разница между этими электролитами была статистически недостоверна.

В виду того, что медь с трилоном образует анионокомплекс при использовании электролитов, в составе которых был трилон медь почти полностью переходила в анодную вытяжку. Если электролитом был раствор борной кислоты, то большая часть меди переходила в катодную вытяжку и на распределение меди влияло напряжение. При напряжении 50 В из раствора большая часть меди перешла в анодную вытяжку и при экстракции меди из Си-монтмориллонита большая часть меди перешла в катодную вытяжку. При высоком напряжении из раствора и Си-монтмориллонита большая часть меди переходила в катодную вытяжку.

Разница в количестве меди, экстрагированной из раствора и из Си-монтмориллонита, была статистически не достоверна. В среднем, независимо от напряжения, в вытяжку из общего количества меди в анализируемом образце перешло при использовании ЭДТА - 97.9, а при электролите 0.3 М H_3BO_3 - 0.0001 М ЭДТА - 97.8% меди. При экстракции меди из монтмориллонита в анодную вытяжку перешло при использовании электролита ЭДТА - в среднем 95.05, а из смеси электролитов - 95.83% меди. Разница между электролитами статистически не достоверна.

Электролит ЭДТА и его смесь с H_3BO_3 показали приблизительно одинаковые результаты. Была обнаружена незначительная статистически недостоверная зависимость между количеством меди, перешедшей в вытяжку, и напряжением. С повышением напряжения количество меди в катодной вытяжке незначительно увеличивалось. Незначительное количество меди, которое осталось на ультрафильтрах и электродах, можно считать - по сравнению с общим ее количеством в анализируемом растворе - за статистически не достоверное.

ВЫВОДЫ

Результаты опытов показали, что метод электроультрафильтрации можно использовать для экстракции меди из растворов и минералов. В опреде-

ленных условиях (напряжение, электролит и скорость его протекания через ультрафильтры) при использовании электролитов 0.0001 М ЭДТА или 0.3 М H_3BO_3 -ЭДТА медь переходит полностью в вытяжку как из раствора, так из Си-монтмориллонита. Разница между этими электролитами незначительная, ее можно причесть к аналитической ошибке. Борная кислота в качестве электролита к экстракции меди методом ЭУФ не годится.

На основании полученных результатов можно предположить, что так себя будут вести и другие ионы металлов, что даст возможность применить метод ЭУФ и в области исследования тяжелых металлов в окружающей среде. Полученные результаты дадут более реальные результаты в отношении усвояемости меди растениями, чем применение к экстракции кислот.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агрохимические методы исследования почв. М., 1960. 268 с.
2. *Большаков В.Л.* Применение метода электродиализа для исследования почв // Химия почв. М.: Почвенный ин-т им. В.В. Докучаева, 1978. С. 20-48.
3. *Bujdos G.* Stanovenie jednotlivych foriem draslíka v pode a ich využitelnost rastlinami // Analytické metody v agrochémii. Sklene Teplice, 1977. P. 34-44.
4. *Cumakov A., Cicel B., Hrnčiarova K., Smrčok L.* Stanovenie výmenneho draslíka metódou elektroúltrafiltrácie // Rostlinná výroba. 1994. P. 4:499-508.
5. *Cumakov A., Hrnčiarova K., Komadel P.* Extraction of potassium from the clay fraction of a bentonite. Ceramics - SILIKASTY. 2000. V. 44. № 2. P. 48-53.
6. *Cumakov A., Hrnčiarova K., Kotvas F., Koutný B.* Zhodnotení metod stanovenia rastlinami prijateľnej formy draslíka v pode. 1996. V. 42. № 1. P. 6-17.
7. Micronutrients in agriculture. Soil. Sc. Doc. Am. Madison Wisconsin USA. 1972. 105. p.
8. *Nimeth K.* Die effective und potentielle Nährstoffverfügbarkeit im Boden und ihre Bestimmung min EUF Univesitat Giessen, 1976. 54 p.
9. *Novozdmsky I., Houba V.J.G.* Critical evaluation soil testing methods for K.Proc. 20th Coll. Int. Potash Inst. Bern., 1987. P. 13-22.
10. *Purvis E.P., Hanna W.J.* Rapid electrodiálisis of soil in dilute boric acid solution // Soil Sci. 1949. V. 67. № 1. P. 15-25.

Isolation of Soluble and Sorbed Copper Forms by Electro-Ultrafiltration

A. V. Chumakov and K. Hrnčiarova

Copper was extracted from solution and Cu-montmorillonite by electro-ultrafiltration (EUF). To avoid the reduction of copper ions on the cathode, a chelate (Trilon B), boric acid, and their mixture were used in place of distilled water. Unlike the original EUF method involving the leaching of ions with distilled water, the copper was completely extracted under specific extraction conditions.