



Щучка Роман Викторович

канд. с.-х. наук, доцент

Кравченко Владимир Александрович

канд. с.-х. наук, доцент

Гулидова Валентина Андреевна

д-р с.-х. наук, профессор

Дубровина Ольга Александровна

научный сотрудник

Брыкина Юлия Владимировна

научный сотрудник

ФГБОУ ВПО «Елецкий государственный

университет им. И.А. Бунина»

г. Елец, Липецкая область

НЕКОТОРЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

ТЕРБУНСКОГО ЦЕОЛИТА

Аннотация: получены новые фундаментальные знания об аналитических свойствах репрезентативных образцов цеолита Тербунского месторождения, расположенного в д. Казинка, Тербунского района, Липецкой области. Исследования проводили методами спектрофотометрии и жидкостной хроматографии. Авторами установлено, что количественная сорбция ионов в среднем составляет 80–90%; для катионов свинца она наиболее эффективно протекает в интервале pH4–6; для катионов мышьяка при pH 3–6 и для катионов меди при pH 3–5.5. Образцы цеолита характеризуются различной сорбционной способностью. Ряд селективности сорбции для исследуемых катионов металлов следующий: As³⁺ > Cu²⁺ > Pb²⁺. Закономерности и селективность сорбции катионов меди, свинца и мышьяка объясняется наличием пор в цеолитах, размерами радиуса катионов и pH процесса сорбции. Изучены спектральные характеристики и антиоксидантная активность водных и спиртовых экстрактов представительных фракций цеолита.

Ключевые слова: цеолит, сорбция, жидкостная хроматография.

В кремнисто-карбонатных отложениях Европейской части России цеолиты образуются на различных стадиях диагенеза или путем прямой кристаллизации из щелочных растворов, или при замещении кремниевых (но не вулканогенных) матриц, или же путем литификации и цеолитизации кремниевых гелей [2; 3; 6]. Другая точка зрения – образование цеолитов в этом регионе связано поствулканической гидротермальной деятельностью [5].

Цеолитовая минерализация отмечается практически во всех верхнемеловых отложениях Русской платформы и приурочена к кремнисто-карбонатной формации. Проявления и крупные месторождения цеолитолитов выявлены в пределах Орловской, Брянской, Воронежской, Курской, Липецкой областей. По сравнению с цеолитами ряда промышленных месторождений, где их содержание колеблется в пределах от 60 до 90%, в осадочных породах Европейской России содержания цеолитов не превышают 50%. Однако, по своим технологическим характеристикам, таким как адсорбционная способность и ионообменная емкость, они превосходят руды многих месторождений вулканогенного типа за счет комплексности сырья (присутствия в нем ряда других полезных минералов).

Экспедиционные исследования места разработки Тербунского цеолита позволили отобрать 8 репрезентативных образцов, различающихся по текстуре и цвету минеральных частиц, на рис. 1 представлен характерный вид этих образцов.

Изучение процесса сорбции катионов Pb^{2+} Cu^{2+} As^{3+} различными образцами цеолитсодержащей породы из модельных 0,01M растворов ионов металлов проводили в интервале pH от 2 до 9. Контроль содержания катионов металлов в растворе осуществляли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.



Рис. 1. Разнообразие образцов цеолитсодержащей породы Тербунского месторождения (в чашках диспергированные образцы)

Степень сорбции $R, \%$, характеризует эффективность сорбента и зависит от pH среды, сорбируемого элемента и сорбента (образца цеолита). Количественная сорбция ионов Pb^{2+} (рис. 2) наиболее эффективно, протекает в области pH 2,5–6. Образцы 1,3,4 и 5 при этих значениях pH сорбируют 60–80% ионов свинца из раствора. Сорбция ионов свинца образцом 2 наиболее эффективно происходит в интервале pH 4–6. Степень сорбции ионов свинца образцом 6 на 10–15% ниже образцов 1–5. Сорбция катионов мышьяка происходит активнее всеми исследуемыми образцами при pH 3–6 и составляет в среднем 60–90%, что в среднем на 10% выше сорбции ионов свинца, характер кривых более сглаженный. В интервале pH 7–9 сорбция снижается на 20–30%, однако у образцов цеолита 1, 2 и 3 сорбция имеет достаточно высокие значения в более широкой области pH – 3,5–8. Характер кривых сорбции катионов меди в основном идентичен сорбции катионов свинца, основная доля сорбции осуществляется в интервале pH 3–5,5. Образец 4 выделяется максимальной сорбцией катионов меди – 90%. Различия в характере сорбции связаны с ионными радиусами катионов, которые составляют:

$Pb^{2+} = 1,18 \text{ \AA}$; $Cu^{2+} = 1.28 \text{ \AA}$ и $As^{3+} = 0,57\text{\AA}$ [4]. Полученные результаты сорбции согласуются с проведенными нами ранее электронно-микроскопическими исследованиями, которые подтвердили наличие множества макро- и микропор в образцах 3, 4, 5 и 6 [7]. Макропоры играют несущественную роль в статике адсорбции, но оказывают существенное влияние на кинетику процесса, выполняя роль транспортных пор для адсорбируемых катионов [1]. Эффективные размеры пор цеолита соизмеримы с эффективными размерами сорбируемых катионов; сорбция протекает по ионному и смешанно-диффузионному механизму. Ряд селективности сорбции для исследуемых катионов металлов имеет вид:

$$As^{3+} > Cu^{2+} > Pb^{2+}.$$

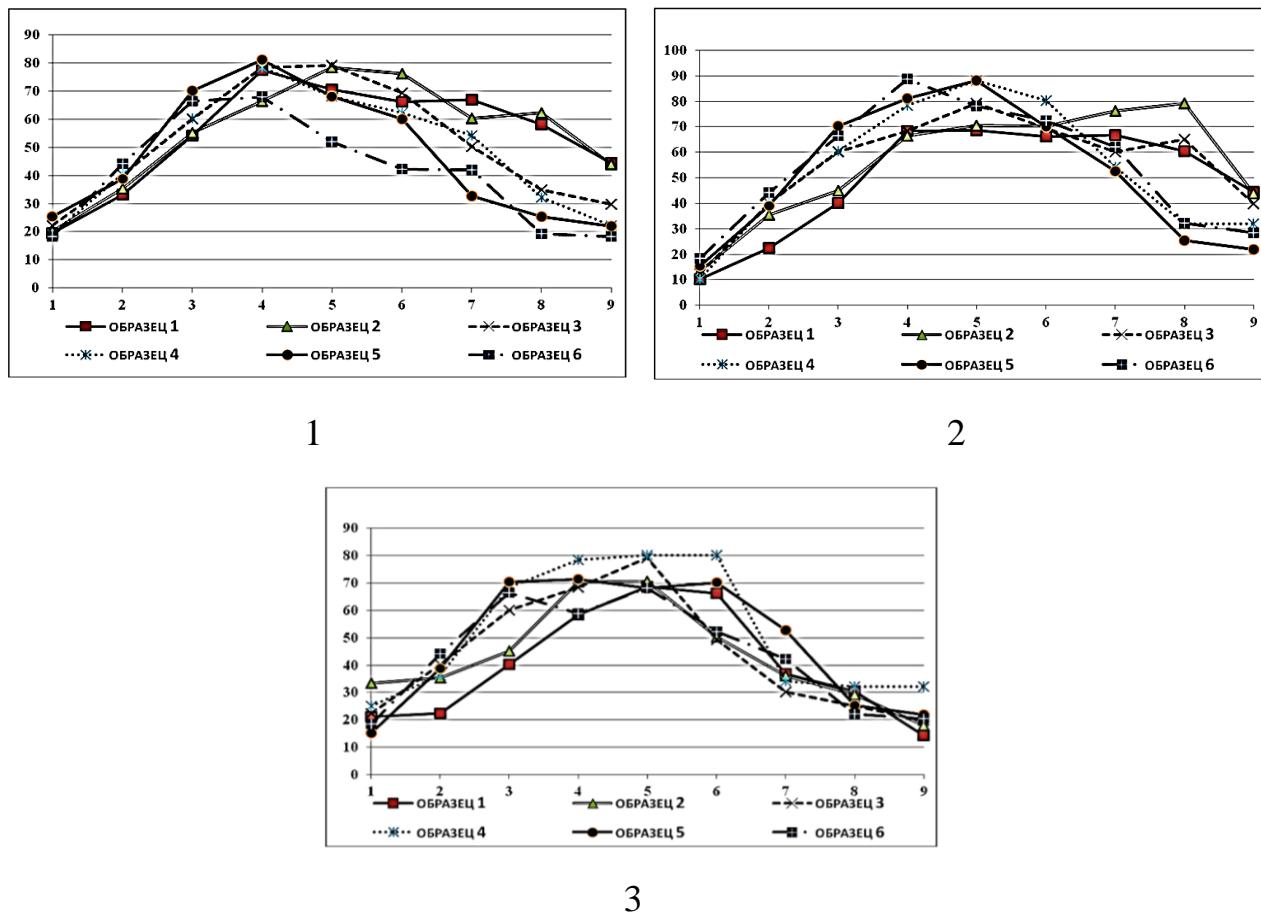


Рис. 2. Влияние pH (горизонтальная ось) на степень извлечения R , %

(вертикальная ось) ионов Pb^{2+} (1), As^{3+} (2) и Cu^{2+} (3) из $0,01M$ растворов
 (время сорбции 1 час, $T = 20 \pm 2^\circ C$; 25 мл раствора, 0,1 г цеолита,
 скорость перемешивания 400 об./мин.)

Спектральные характеристики водных и водно-спиртовых растворов представлены на примере образцов 1, 2 и 3 получены в УФ и видимой области спектра (200–450) нм. Экстракты, полученные дистиллированной водой, физиологическим раствором и 50% этианолом имели слабую окраску различных оттенков желтого цвета. Спектры поглощения экстрактов, в основном, имеют вид плавных ниспадающих кривых без выраженных максимума и минимума поглощений. Это свидетельствует об отсутствии или минимальном содержании в экстрактах фенольных соединений и канцерогенных полициклоароматических углеводородов (рис. 3).

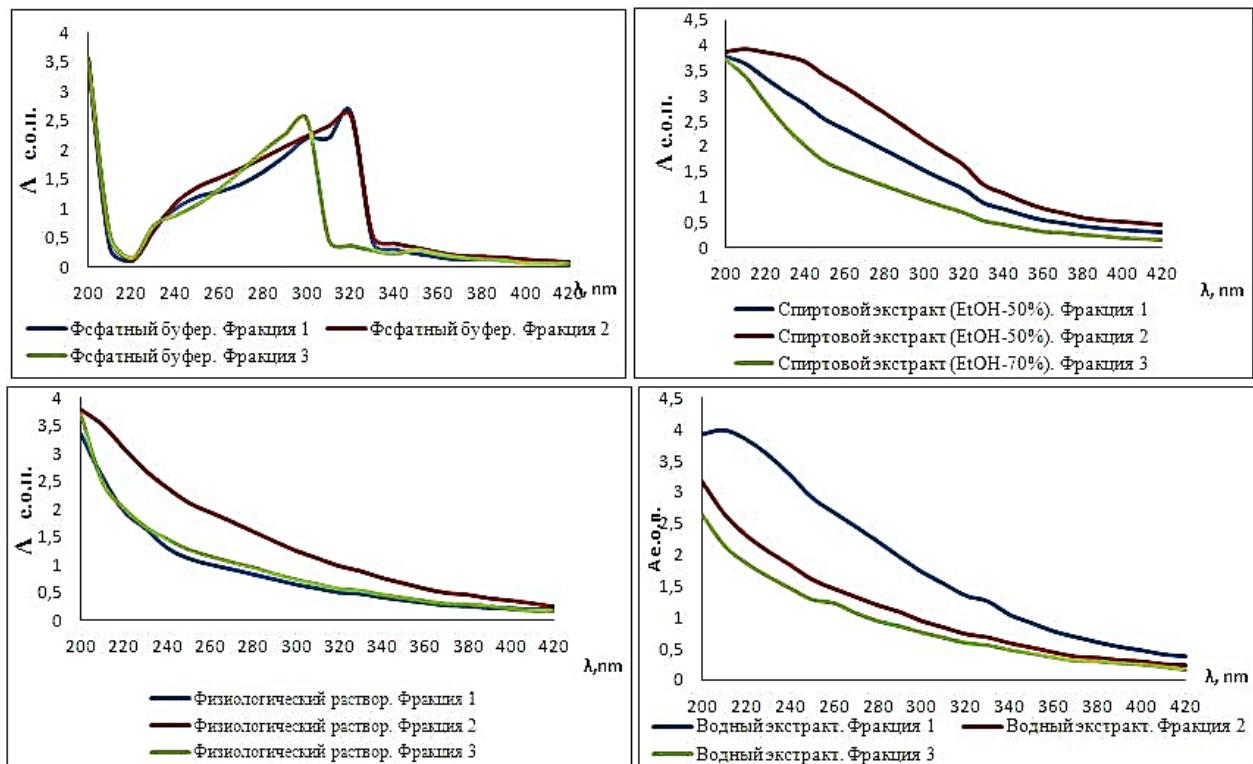


Рис. 3. Спектры поглощения экстрактов, фракция = образец

Экстракты, полученные фосфатным буфером pH 7, были окрашены интенсивнее и отличались по спектральным характеристикам – в УФ области спектра ярко выражен min , а в видимой области – ярко выражен max . Методом жидкостной хроматографии подтверждено отсутствие ароматических соединений в экстрактах дистиллированной водой и физиологическим раствором, а в экстрактах фосфатным буфером pH 7 и 50% спиртовым раствором наличие веществ фенольной природы (рис. 4).

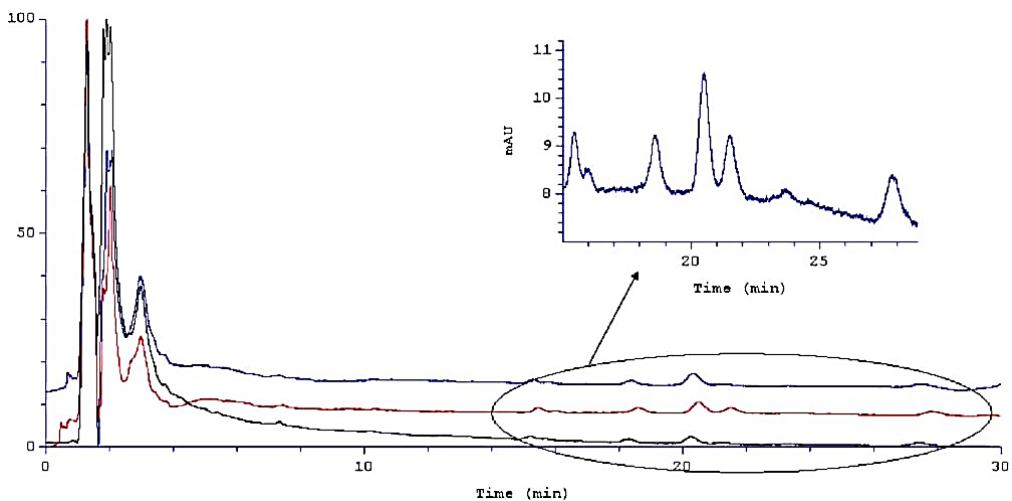


Рис. 4. Хроматографический профиль спиртового (50%) экстракта, образец 5

Антиоксидантная активность. Дополнительным подтверждением наличия веществ органической природы служили результаты определения антиоксидантной активности. Антиоксидантную активность (при ингибиции 0,025% раствора DPPH в метанольном и водном растворах) измеряли на спектрофотометре Thermo [8]. Процент ингибиции радикалов 1,1-дифенил-2-пикрилгидразила растворами (общая антиоксидантная активность) составляет от 4,7 до 11,9% (таблица 1).

Наибольшая антиоксидантная активность выявлена в фракциях 4 и 5, содержащих органические включения.

Таблица 1

Общая антиокислительная активность (АОА) экстрактов, %

№ фракции	% АОА	
	экстрагент	
	CH ₃ OH 96%	H ₂ O
1	5,9	6,1
2	4,7	6,2
3	3,8	4,2
4	10,9	11,1
5	10,7	11,9

Выводы.

- Закономерности и селективность сорбции катионов меди, свинца и мышьяка объясняется наличием пор в цеолитах, размерами радиуса катионов и pH

процесса сорбции. Эффективные размеры пор цеолита соизмеримы с эффективными размерами сорбируемых катионов; сорбция протекает по ионному и смешанно-диффузионному механизму.

2. Спектры поглощения экстрактов спиртом, водой, физиологическим раствором и в УФ и видимой области спектра (200–450) нм имеют вид ниспадающих кривых; спектры поглощения фосфатным буфером pH 7 в УФ области имеют ярко выраженный min, а в видимой области – max.

3. Антиоксидантная активность водного и спиртового экстрактов от 4,2 до 11,9%.

Авторы выражают благодарность РФФИ за поддержку настоящей работы (грант 13–04–97541 р_центр_a).

Список литературы

1. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость [Текст] / М.М. Дубинин. – М.: ВАХЗ, 1972. – 126 с.
2. Михно В.Б. Карстово-меловые геосистемы Русской равнины [Текст] / В.И. Михно. – Воронеж, 1990. – 200 с.
3. Михно В.Б. Меловые ландшафты Восточно-Европейской равнины [Текст] / В.И. Михно. – Воронеж, 1993. – 232 с.
4. Случинская И.А. Основы материаловедения и технологии полупроводников [Текст] / И.А. Случинская. – М., 2002. – 210 с.
5. Трегуб А.И. Неотектоническая структура и карбонатный карст Воронежской, Липецкой и Тамбовской областей [Текст] / А.И. Трегуб, А.А. Старухин, Г.И. Баловина. – Деп. ВИНТИ 985-В-94. – 1994. – 12 с.
6. Чикишев А.Г. Карст Русской равнины [Текст] / А.Г. Чикишев. – 1978. – 190 с.
7. Щучка Р.В. Особенности структуры и химическая характеристика природных минералов Тербунского месторождения (Липецкая область) [Текст] / Р.В. Щучка [и др.] // Аграрный вестник Урала. – 2014. – №2 (120). – С. 46 – 51.
8. Blois M.S. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical // Nature. – 1958. – №181. – Р. 1199–2000.