

А. К. Смирнов, М. А. Яндимиров, Л. Г. Смирнова,
А. С. Зиганшина

СОРБЦИЯ ИОНОВ СВИНЦА (II) СМЕКТИТОМ ДИОКТАЭДРИЧЕСКИМ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Ключевые слова: сорбция, Pb(II), смектит, степень извлечения, изотерма сорбции, предельная сорбция, эффективная энергия сорбции, модель Ленгмюра, уравнение Дубинина-Радушкевича.

Изучены сорбционные свойства энтеросорбента природного происхождения смектита диоктаэдрического по отношению к ионам свинца (II) из водных растворов Pb(NO₃)₂. Рассчитаны значения удельной площади поверхности сорбента, константы сорбционно-десорбционного равновесия (константы Ленгмюра), эффективной энергии активации. Показана применимость моделей сорбции Ленгмюра и Дубинина-Радушкевича для аппроксимации экспериментальных изотерм, а также согласованность результатов обработки при их использовании. Значения параметра "эффективная энергия активации" в рамках модели Дубинина-Радушкевича позволяют отнести суммарный сорбционный процесс в рассматриваемой системе к физической сорбции, определяемой преобладанием обратимых взаимодействий сорбент – сорбат, как следствие малой доли групп с высокой хелатирующей способностью, а также групп, способных к ионному обмену. Экспериментально выявлены высокие значения степеней извлечения ионов Pb(II) (порядка 90% при исходной концентрации 10⁻⁵ M), а также скоростей достижения сорбционно-десорбционного равновесия в системе смектит диоктаэдрический – водный раствор нитрата свинца (II).

А. К. Smirnov, M. A. Yandimirov, L. G. Smirnova,
A. S. Ziganshina

SORPTION OF LEAD (II) IONS BY DIOCTAHEDRAL SMECTITE FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Keywords: sorption, Pb(II), smectite, degree of extraction, sorption isotherm, limiting sorption, effective sorption energy, Langmuir model, Dubinin-Radushkevich equation.

The sorption properties of dioctahedral smectite, a natural enterosorbent, were studied for lead(II) ions from aqueous Pb(NO₃)₂ solutions. The specific surface area of the sorbent, the sorption-desorption equilibrium constants (Langmuir constants), and the effective activation energy were calculated. The applicability of the Langmuir and Dubinin-Radushkevich sorption models for approximating experimental isotherms, as well as the consistency of the processing results when using them, are demonstrated. The values of the "effective activation energy" parameter within the Dubinin-Radushkevich model allow us to attribute the overall sorption process in the system under consideration to physical sorption, determined by the predominance of reversible sorbent-sorbate interactions due to the small proportion of groups with high chelating capacity, as well as groups capable of ion exchange. High values of the degree of extraction of Pb(II) ions (about 90% at an initial concentration of 10⁻⁵ M), as well as the rates of achieving sorption-desorption equilibrium in the system of dioctahedral smectite - aqueous solution of lead(II) nitrate, were experimentally revealed.

Введение

Загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами представляет собой значительную медико-экологическую проблему. Как известно, тяжелые металлы и их соединения оказывают пагубное влияние на живые организмы. Одним из известных токсикантов в данном контексте является свинец, предельно допустимое содержание которого в воде составляет 0,03 мг/дм³, а в воздухе – 0,01 мг/м³ [1]. Токсичность свинца, как и других тяжелых металлов, обусловлена их высокой аффинностью к нуклеофильным центрам биологических молекул, что приводит, в частности, к ингибированию их ферментативной активности и нарушению различных метаболических процессов. В организме ионы свинца попадают через дыхательные пути, желудочно-кишечный тракт, а также способны проникать через кожу. Аккумуляция свинца в организме, в частности, в костной ткани, с формированием депо, обуславливает пролонгированное токсическое действие и сложность элиминации. Нейротоксический эффект ионов свинца может проявляться в виде судорожного синдрома, коматозных состояний, а также летального исхода [2-3]. Одним из вариантов снижения токсического воздействия свинца в

условиях хронической интоксикации является сорбция ионов металла из тканевых депо и их последующее выведение из организма с использованием различных энтеросорбентов [4-6]. Энтеросорбенты, как известно, представляют собой фармацевтические препараты, содержащие вещества синтетического и природного спектра, которые могут связывать токсические соединения в желудочно-кишечном тракте и выводить их из организма, не нанося ему вреда [7-8].

Настоящая работа посвящена изучению сорбционных свойств одного из известных и широко представленных на фармацевтическом рынке энтеросорбентов из категории смектитов «смектит диоктаэдрический» [9-10]. Исследуемый энтеросорбент является смесью минералов монтмориллонит и сапонит. Состав вышеупомянутых глинистых минералов представлен смесью оксидов кремния, магния, алюминия, натрия и калия, кроме того в составе присутствуют молекулы воды [11]. Смектит, согласно исследованиям, также характеризуется хорошо выраженной обволакивающей способностью, низкой степенью набухаемости и приемлемыми сорбционными свойствами [12-13]. Стоит, однако, заметить

отсутствие достаточной информации в литературных источниках, касающейся количественных характеристик, описывающих сорбционные свойства смектита.

Экспериментальная часть

Сорбцию ионов Pb^{2+} проводили в статических условиях из водных растворов $Pb(NO_3)_2$ с начальными концентрациями (C_0) 10^{-6} – 10^{-1} моль/л при модуле (отношение массы сорбента (в г) к объёму раствора (в мл) – 1:100) и температуре $20,0 \pm 0,1$ °C, поддерживаемой в термостате ТЖ-ТС-01. Концентрацию ионов свинца до и после сорбции определяли фотометрически с использованием на фотометре фотоэлектрическом КФК-3-01, согласно методике [14], предполагающей регистрацию при 540 нм оптической плотности красно-оранжевого комплекса свинца с сульфарсазеном. Все реагенты, используемые в работе, характеризовались квалификацией не ниже ч.д.а.

Обсуждение результатов

Как установлено в ряде исследований, одним из ключевых факторов, определяющих величину сорбционной емкости сорбента по отношению к ионам металлов, является водородный показатель (рН) раствора. Зависимость сорбции от рН может иметь различный характер, что определяется природой сорбента и сорбата. Оптимальный диапазон кислотности, соответствующий максимальному извлечению ионов, формируется под влиянием двух основных конкурирующих процессов. С одной стороны, эффективность сорбции лимитируется соотношением энергий сольватации и конкуренцией за активные центры сорбента между гидратированными катионами металла и ионами водорода (H^+). С другой стороны, верхняя граница рабочего интервала рН определяется началом процессов гидролиза ионов металла с последующим выпадением осадков их гидроксидов или основных солей, что исключает данные формы из процесса сорбции. В настоящей работе оценка влияния рН на сорбцию $Pb(II)$ смектитом проведена для исходной концентрации ионов свинца в растворе $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Для создания определенной кислотности среды использовали растворы азотной кислоты и гидроксида калия. После подкисления (или подщелачивания) растворов нитрата свинца(II) устанавливалась концентрация этих ионов по измеренной оптической плотности до и после процесса сорбции. Для расчета величины степени извлечения (α) применяли следующее выражение:

$$\alpha = \frac{C_0 - C_s}{C_0} \cdot 100\%,$$

где C_0 – исходная концентрация $Pb(NO_3)_2$ в растворе (моль/л), C_s – равновесная концентрация сорбтива, моль/л;

Экспериментальные данные, представленные на рис. 1, наглядно демонстрируют описанные закономерности.

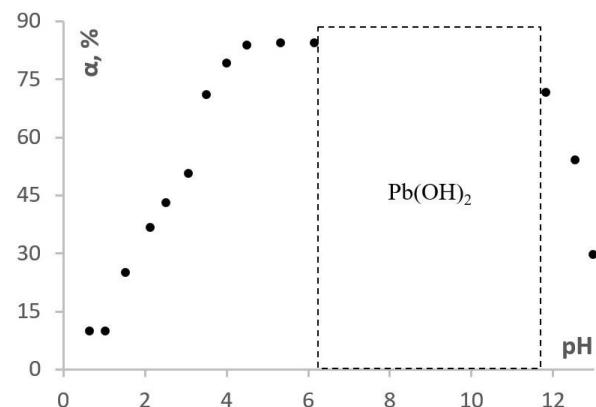


Рис. 1 - Зависимость степени извлечения $Pb(II)$ от кислотности среды ($C_0(Pb^{2+}) = 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

Fig. 1 – Dependence of the degree of extraction of $Pb(II)$ on the acidity of the medium ($C_0(Pb^{2+}) = 2,5 \cdot 10^{-5}$ mol/l)

В области $pH < 1.2$ степень извлечения ионов свинца(II) составляет не более 10 %, что объясняется интенсивной конкуренцией со стороны ионов водорода и блокировкой активных центров вследствие их протонирования. При снижении кислотности среды (увеличении рН) наблюдается нелинейный рост величины сорбции, достигающей своего максимума и стабилизирующейся в интервале рН от 4.0 до 6.5. Данный факт свидетельствует о высокой доступности активных центров и их эффективном взаимодействии с катионами свинца в слабокислой среде. Область рН от 6.5 до 11.8 характеризуется выпадением в осадок гидроксида свинца(II). Щелочная область рН характеризуется достаточно низкими значениями степени извлечения металла, что связано с инверсией заряда сорбируемых ионов, а именно образованием отрицательно заряженных гидроксокомплексов свинца(II) [15]. Одним из практически важных следствий выявленной зависимости является наличие области оптимальных значений рН, характеризующейся плато максимальной степени извлечения ионов $Pb(II)$. Это технологическое преимущество, при рассмотрении смектита в качестве сорбента в более широком аспекте, снимает необходимость точной и затратной операции предварительной коррекции кислотности очищаемой воды до узкого заданного диапазона, что существенно упрощает и удешевляет потенциальный процесс водоочистки.

Одним из параметров оптимизации сорбционной системы с целью максимально эффективного извлечения металла является модуль раствор-сорбент, представляющий собой отношение объема раствора (V , мл) к массе сорбента (m , г). Исследование зависимости степени извлечения ионов от модуля V/m позволяет установить оптимальные условия проведения процесса, оценить реальную сорбционную емкость материала и спрогнозировать его поведение в различных режимах сорбции, что является обязательным этапом при переходе от лабораторных исследований к практическому применению сорбента. Для количественной оценки влияния модуля V/m на степень извлечения катионов

свинца в качестве постоянного параметра поддерживались масса навески сорбента ($m = 0,1$ г), начальная концентрация металла в растворе ($C_0 = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л), температура и продолжительность контакта фаз. Ключевой варьируемой величиной являлся объем водного раствора (от 10 до 100 мл). Таким образом, в ходе эксперимента модуль V/m принимал значения от 100 до 1000 мл/г. Величина степени извлечения ионов свинца из водных растворов, как оказалось, закономерно снижается по мере роста модуля раствора-сорбент. Экспериментальные значения были линеаризованы в координатах V/m от $1/\alpha - 1$ с целью расчёта величины константы сорбционного распределения между раствором ионов Pb(II) и поверхностью смектита (K_D), представляющую собой обратную величину тангенса угла наклона прямой в вышеупомянутых координатах (рис. 2) и составившую порядка 2 л/г.

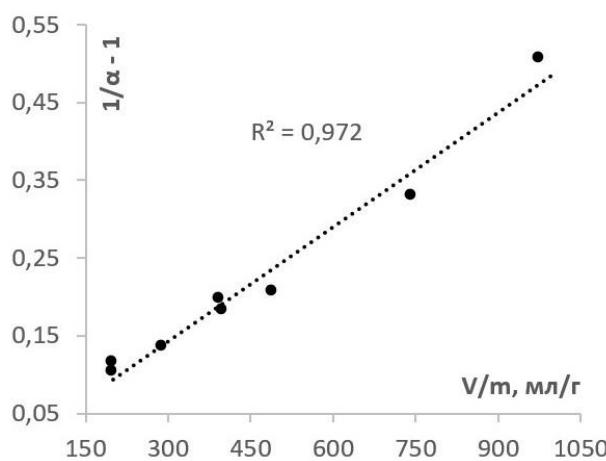


Рис. 2 - Линеаризованная зависимость степени извлечения Pb(II) от pH среды

Fig. 2 – Linearized dependence of the degree of Pb(II) extraction on the pH of the medium

Для изучения влияния концентрации на величину сорбции и оценки сорбционной способности, эффективной энергии сорбции и площади удельной поверхности энтеросорбента «смектит диоктаэдрический» был использован метод построения изотерм сорбции. Для построения изотермы сорбции были использованы растворы с начальными концентрациями в интервале: $1 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л (рис. 2).

Для интерпретации изотерм сорбции ионов металлов из растворов сорбентами различной природы привлекается ряд теоретических моделей. В случае исследуемого сорбента неорганической природы, несмотря на ожидаемую гетерогенность его поверхности и, как следствие, отсутствием энергетической эквивалентности адсорбционных центров, экспериментальные данные демонстрируют удовлетворительное соответствие с моделью Ленгмюра (табл. 1), уравнение линеаризованной формы которого имеет вид:

$$\frac{C_s}{a} = \frac{C_s}{a_\infty} + \frac{1}{a_\infty K},$$

где a – значение равновесной сорбции, отвечающее

равновесной концентрации сорбата C_s , моль/г; a_∞ – величина предельной (максимальной) равновесной сорбционной емкости, моль/г; C_s – равновесная концентрация ионов Pb(II) в растворе, моль/л; K – константа сорбционно-десорбционного равновесия, отражающая аффинность сорбента к сорбату.

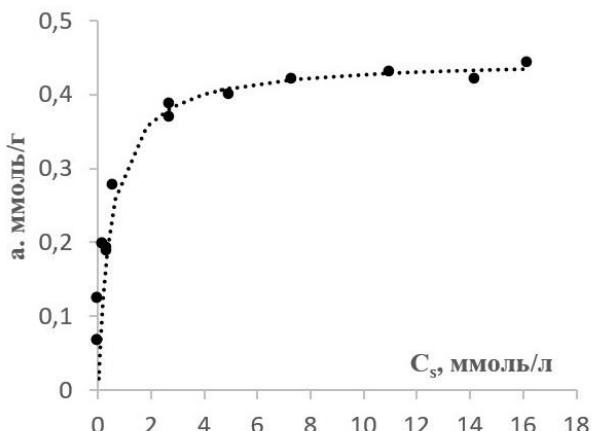


Рис. 3 – Изотерма сорбции Pb(II) смектитом

Fig. 3 – Isotherm of Pb(II) sorption by smectite

Успешное применение модели Ленгмюра позволяет получить приближенную оценку удельной поверхности адсорбента. Учитывая ожидаемую высокую способность материала связывать полярные молекулы воды, расчет сорбционной ёмкости осуществляли полагая, что площадь, занимаемая на поверхности одним ионом металла, отвечает площади проекции его гидратированной формы

$$S_0 = \pi \cdot (r_{Pb^{2+}} + 2 \cdot r_{H_2O})^2,$$

где $r_{Pb^{2+}} = 0,121$ нм – кристаллохимический радиус иона свинца(II), $r_{H_2O} = 0,145$ нм – эффективный радиус молекулы воды. Удельную поверхность ($S_{уд.}$) вычисляли по формуле (табл. 1):

$$S_{уд.} = a_0 S_0 N_a,$$

где $S_{уд.}$ – удельная поверхность сорбента, $\text{м}^2/\text{г}$; S_0 – расчетная площадь, экранируемая на поверхности одним гидратированным ионом металла, м^2 ; N_a – постоянная Авогадро, моль⁻¹.

Для теоретического описания сорбции из жидкой фазы, особенно в случаях, когда поверхность сорбента является энергетически неоднородной, в литературе широко применяется уравнение Дубинина-Радушкевича [12]:

$$\ln a = \ln a_0 - \left(\frac{RT}{E_{eff}} \right)^2 * \left(\ln \frac{C_0}{C_s} \right)^2,$$

где T – температура, К; E_{eff} – характеристическая свободная энергия сорбции, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

Классическая модель изотермы сорбции, разработанная Дубининым и Радушкевичем, предназначена для описания равновесия при адсорбции на микропористых твердых телах, где основной вклад в процесс вносит механизм объемного заполнения пор. С теоретической точки зрения, данное уравнение представляет собой

Таблица 1 – Параметры обработки изотерм сорбции ионов Pb^{2+} смектитом уравнениями Ленгмюра и Дубинина-Радушкевича

Table 1 – Parameters for processing the sorption isotherms of Pb^{2+} ions by smectite using the Langmuir and Dubinin-Radushkevich equations

Модель Ленгмюра		
a_∞ , ммоль/г	K , л/ммоль	$S_{y\theta}$, м ² /г
0,447	2132	143
Уравнение Дубинина-Радушкевича		
a_∞ , ммоль/г	E_{eff} , кДж/моль	$S_{y\theta}$, м ² /г
0,374	4,0	119

частный случай более общей теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), соответствующий значению параметра распределения $n=2$. Такое значение характерно для пористых структур, где преобладают сверхмикропоры с достаточно однородной энергией адсорбции. Ключевым преимуществом обработки экспериментальных данных в координатах уравнения Дубинина-Радушкевича является возможность количественной оценки параметра E_{eff} – характеристической свободной энергии сорбции. Этот параметр имеет фундаментальное значение для идентификации преобладающего механизма сорбционного процесса (природы сил, ответственных за сорбционное взаимодействие). Согласно установленной корреляции, численное значение энергии E_{eff} позволяет разграничить основные механизмы адсорбции: при величине $E_{eff} < 8$ кДж/моль процесс протекает преимущественно как физическая адсорбция, обусловленная слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями; при значениях E_{eff} в интервале от 8 до 16 кДж/моль наблюдаются процессы, характерные для хемосорбции, связанной с образованием более прочных химических связей между адсорбатом и поверхностью. Таким образом, применение модели Дубинина-Радушкевича выходит за рамки простого описания изотермы и предоставляет ценную информацию о энергетике и механизме изучаемого сорбционного процесса.

Сравнительный анализ данных, представленных в табл. 1, показывает, что значения предельной сорбционной емкости смектита по отношению к ионам свинца (Pb^{2+}), полученные при использовании линеаризующих координат уравнений Ленгмюра (C_s/a от C_s) и Дубинина-Радушкевича (lna от $(ln(C_0/C_s))^2$), находятся в удовлетворительном согласии друг с другом. Рассчитанная величина E_{eff} соответствует диапазону значений, характерных для процессов физической адсорбции. На этом основании можно заключить, что вклад физической адсорбции, обусловленной ван-дер-ваальсовыми и электростатическими взаимодействиями, является преобладающим в исследуемом процессе сорбции катионов свинца на поверхности смектита, в отличие от хемосорбции, связанной с образованием химических связей.

Литература

- ГН 2.2.5.686-98. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.
- В.С. Кошкина, Н.Н. Котляр, Л.В. Котельникова, Н.А. Долгушина, *Медицинские новости*, 1, 20-25 (2013).
- Г.В. Шестова Г.А. Ливанов, Ю.Н. Остапенко, Т.М. Иванова, К.В. Сизова, *Медицина экстремальных ситуаций*, 4, 65-76, (2012).
- Т.И. Никифорова. Дисс. докт. хим. наук, ФГБОУ ВПО “Ивановский государственный химико-технологический университет”, Иваново, 2014. 365 с.
- Нве Шван У. Дисс. канд. хим. наук, ФГБОУ ВПО “Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева”, Москва, 2014. 124 с.
- Р.З. Зейналов. Дис. канд. хим. наук, ФГБОУ ВПО “Дагестанский государственный университет”, Махачкала, 2015. 138 с.
- А.В. Фомичев, А.Е. Сосюкин, Е.В. Малышева, Б.С. Литвинцев, Н.В. Лапина, В.Ф. Пимбурский, А.Е. Чухарев, *Toxicological вестник*, 2, 42-47 (2020).
- А.А. Алексеева, Л.С. Намазова-Баранова, Р.М. Торшоева, Е.А. Вишнева, Ю.Г. Левина, Н.И. Вознесенская, *Вопросы современной педиатрии*, 5, 93-97 (2011).
- А.А. Новокшонова, Н.В. Соколова, *Клиническая эффективность смектита диоктаэдрического в составе комплексной терапии острых кишечных инфекций у детей*, 4, 30-33 (2016).
- О.В. Лобанова, С.Н. Рягин, О.В. Косенкова, М.З. Шайдабекова, *Известия Дагестанского государственного педагогического университета. Естественные и технические науки*, 4, 5-10 (2023).
- Х. Шаевска, П. Дзехцаж, И. Мрукович, *Вопросы современной педиатрии*, 6, 32-41 (2007).
- В.Д. Буханов, А.И. Везенцев, Н.Ф. Пономарева, Л.А. Козубова, С.В. Королькова, Н.А. Воловичева, В.А. Перистый, *Региональные системы*, 17, 57-63 (2011).
- Н.И. Урсова, *Вопросы современной педиатрии*, 11, 26-31 (2012).
- ПНД Ф 14.1.2.193-03 *Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации тетраэтилсвинца в пробах природных (в том числе морских) и сточных вод фотометрическим методом с сульфарсаноном*.
- И.А. Ежова *Современные проблемы естественных наук и фармации*, 14, 132-134 (2025).

References

- ГН 2.2.5.686-98. Maximum permissible concentrations (MPC) of harmful substances in the air of the working area.
- В.С. Кошкина, Н.Н. Котляр, Л.В. Котельникова, Н.А. Долгушина, *Medical News*, 1, 20-25 (2013).
- Г.В. Шестова, Г.А. Ливанов, Ю.Н. Остапенко, Т.М. Иванова, К.В. Сизова, *Medicine of Extreme Situations*, 4, 65-76 (2012).
- Т.И. Никифорова. Diss. doc. chem. Sciences, Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Professional Education “Ivanovo State Chemical-Technological University”, Ivanovo, 2014. 365 p.
- Нве Шван У. Cand. of Chemical Sciences, Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Professional Education “D.I. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia”, Moscow, 2014. 124 p.
- Р.З. Зейналов. Dis. Cand. of Chemical Sciences, Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Professional Education “Dagestan State University”, Makhachkala, 2015. 138 p.
- А.В. Фомичев, А.Е. Сосюкин, Е.В. Малышева, Б.С. Литвинцев, Н.В. Лапина, В.Ф. Пимбурский, А.Е. Чухарев, *Toxicological Bulletin*, 2, 42-47 (2020).

8. A.A. Alekseeva, L.S. Namazova-Baranov, R.M. Torskhoeva, E.A. Vishneva, Y.G. Levina, N.I. Voznesenskaya, *Issues of modern pediatrics*, 5, 93097 (2011).
9. A.A. Novokshonova, N.V. Sokolova, *Clinical efficacy of dioctahedral smectite as part of complex therapy of acute intestinal infections in children*, 4, 30-33 (2016).
10. O.V. Lobanova, S.N. Ryagin, O.V. Kosenkova, M.Z. Shaidabekova, *Bulletin of the Dagestan State Pedagogical University. Natural and technical sciences*, 4, 5-10 (2023).
11. H. Szajewska, P. Dzechtzazh, I. Mrukovich, *Issues of modern pediatrics*, 6, 32-41 (2007).
12. V.D. Bukhanov, A.I. Vezentsev, N.F. Ponomareva, L.A. Kozubova, S.V. Korolkova, N.A. Volovicheva, V.A. Peristy, *Regional Systems*, 17, 57-63 (2011).
13. N.I. Ursova, *Issues of Modern Pediatrics*, 11, 26-31 (2012).
14. PND F 14.1:2.193-03 *Quantitative chemical analysis of water. Methodology for measuring the mass concentration of tetraethyl lead in samples of natural (including marine) and waste water using the photometric method with sulfarsazene*.
15. I.A. Yezhova, *Modern Problems of Natural Sciences and Pharmaceutics*, 14, 132-134 (2025).

© **А. К. Смирнов** – к.х.н., доцент кафедры Химии, Институт естественных наук и фармации (ИЕНФ), Марийский государственный университет (МарГУ), Йошкар-Ола, Россия, aksmi@yandex.ru; **М. А. Яндимиров** – студент 4 курса ИЕНФ, МарГУ, aksmi@yandex.ru; **Л. Г. Смирнова** – к.х.н., доцент кафедры Химии ИЕНФ, МарГУ, smirnova_lg@mail.ru; **А. С. Зиганшина** – к.х.н., доцент кафедры Технологии пластических масс, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, aygul.ziganshina.89@mail.ru.

© **A. K. Smirnov** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor of the department of Chemistry, at the Institute of Natural Sciences and Pharmacy (INSP), Mari State University (MarSU), Yoshkar-Ola, Russia, aksmi@yandex.ru; **M. A. Yandimirov** – 4th year student of the INSP, MarSU, aksmi@yandex.ru; **L. G. Smirnova** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor of the department of Chemistry INSP, MarSU, smirnova_lg@mail.ru; **A. S. Ziganshina** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, Department of Plastics Technology, Kazan State Technological University, Kazan, Russia, aygul.ziganshina.89@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 12.01.26.

Дата принятия рукописи в печать – 18.01.26.