

УДК 631.414.3:502.55

УДАЛЕНИЕ ГИГРОСКОПИЧЕСКОЙ ВЛАГИ В СТАНДАРТНЫХ УСЛОВИЯХ И ВОЗМОЖНОЕ НЕОБРАТИМОЕ ИЗМЕНЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЧВ

*А.А. Шинкарев (мл.), А.М. Губайдуллина, И.П. Бреус,
Т.З. Лыгина, А.А. Шинкарев*

Аннотация

Совмещенными ТГ-Фурье ИКС экспериментами показано, что стандартная процедура удаления гигроскопической влаги для образцов из верхней части гумусового профиля целинных лесостепных почв приводит к потере летучих органических продуктов. Сделан вывод о том, что ранее обнаруженное явление снижения сорбционной активности почв в отношении экзогенных углеводородов, обусловленное дегидратацией при 105 °С, является необратимым. Для освобождения всех сорбционных центров, занятых молекулами воды, перед исследованиями парофазной сорбции углеводородов на почвах рекомендуется использовать «сходящий» способ дегидратации – высушивание над Р₂О₅ при комнатной температуре.

Ключевые слова: почва, высушивание при 105 °С, термический анализ, ИК-Фурье спектроскопия.

Введение

Изучению сорбционных характеристик почв в последние годы уделяется все большее внимание, поскольку сорбция является ключевым процессом, определяющим поведение загрязняющих веществ и в почве, и в ландшафте. От сорбционных свойств почв зависит поступление поллютантов, в частности жидких углеводородов (УВ), в грунтовые и поверхностные воды и пищевые цепи так, что среди общепланетарных и биосферных экологических функций почвы выделяют и самостоятельные «сорбционные функции» [1].

Поскольку жидкие УВ имеют низкую растворимость в воде, основным экспериментальным методом изучения их связывания почвами является сорбция из паровой фазы. Интерпретация результатов сорбционных экспериментов в этом случае становится существенно проще, чем при изучении сорбции из водного раствора, поскольку не требует учета конкуренции между растворителем и функциональными группами на минеральных и органических компонентах почв за молекулы растворенного вещества. Однако экспериментально сорбция из паровой фазы определяется значительно более сложно, чем из водного раствора, в том числе и потому, что появляется строгая необходимость анализа сорбционного поведения образцов, не содержащих гигроскопической влаги. Она обусловлена тем, что в естественном состоянии природные сорбенты обладают некоторой влажностью и наиболее активные сорбционные центры на их поверхности в значительной степени блокированы молекулами воды. Таким

образом, изучение таких сорбентов в естественном (воздушно-сухом) состоянии не позволяет определить их истинную сорбционную активность, так как сорбируемая вода конкурирует с молекулами УВ, снижая их сорбцию. Для корректного определения активности необходимо освободить все сорбционные центры, занятые молекулами воды, проводя высушивание до абсолютно-сухого состояния. Специфика исследования парофазной сорбции УВ почвами заключается в том, что учет конкурентной сорбции воды становится абсолютно обязательным. Без точной фиксации содержания влаги в конкретных почвенных образцах сорбционные эксперименты, по сути, теряют смысл. Кроме того, необходимо определение сорбционных характеристик абсолютно сухого (контрольного) образца.

Исследованием парофазной сорбции УВ на почвах до сих пор занимались преимущественно узкие исследовательские коллективы зарубежных специалистов в области прикладной химии, в работах которых часто не учитывались некоторые «подводные камни», лежащие на пути к получению достоверных выводов в почвенных исследованиях. Этим, возможно, объясняется слишком «простое» решение совершенно типичной для почвоведов методической трудности: модифицировать тот или иной подход (прием) с учетом специфической природы объекта, когда для удаления гигроскопической воды из исходной пробы или для приготовления только одного образца, не содержащего гигроскопическую воду, стало широко использоваться высушивание при 105 °С [2–4] и даже при 130 °С [5, 6].

При таком способе подготовки почвенных образцов к сорбционным экспериментам для прямой экстраполяции результатов лабораторного исследования влияния влажности на парофазную сорбцию УВ на реальные почвенные условия в некоторых случаях могут появиться слишком серьезные ограничения. Подробный анализ этих ограничений сделан в обзорной части нашей работы, посвященной исследованию влияния двух альтернативных способов подготовки почвенных образцов к сорбционным экспериментам («жесткого» и «щадящего») на величины парофазной сорбции *n*-ксилола в зависимости от содержания органического вещества (ОВ) в почве¹. Первый способ предусматривал дегидратацию образцов при 105 °С (стандартная процедура определения гигроскопической влаги), второй – высушивание над P₂O₅ при 20 °С в вакууме (процедура, широко используемая в практике органического анализа почв за рубежом [7]). На примере целинных темно-серых лесных и черноземных почв было показано, что «щадящая» подготовка почвенных образцов обладает явными аналитическими преимуществами. Для образцов верхних слоев почв применение «жесткого» способа приводило к снижению их сорбционной емкости в отношении УВ в интервале влажностей от 0 до 4–5%. Большая часть зарубежных работ по парофазной сорбции экзогенных УВ была ориентирована на конструирование технологий защиты и/или реабилитации именно верхних горизонтов почв. Нами было сделано заключение, что метод «жесткой» дегидратации, искажающий сорбционные характеристики реальных объектов, недостаточно отвечает целям исследования.

¹ Шинкарев А.А. (мл), Бреус И.П., Неклюдов С.А., Бреус В.А. Влияние температурного режима дегидратации почв на их сорбционные свойства в отношении экзогенных углеводов // Почвоведение. – 2010. – № 3 (в печати).

Вопрос о влиянии температурного режима дегидратации почв на их сорбционные свойства в отношении УВ остался недостаточно изученным. Высушивание при 105 °С вполне вероятно вызывает изменения в структуре и составе ОВ. Однако проведенные ранее эксперименты можно расценивать только как феноменологическое свидетельство изменения сорбционных свойств почв, вызванные их высушиванием, но не как свидетельство, например, необратимых фазовых переходов ОВ. В то же время прямым доказательством необратимого изменения сорбционных свойств образцов верхних слоев почв могла бы быть экспериментально подтвержденная комплексом физико-химических методов анализа потеря летучих органических продуктов в условиях проведения стандартной процедуры удаления гигроскопической влаги, которая, очевидно, указывала бы на изменение компонентного состава системы.

Целью настоящей работы является исследование термического поведения образцов из верхней части гумусового профиля целинных темно-серых лесных и черноземных почв и качественных характеристик продуктов, удаляющихся из них при нагреве до 105 °С.

1. Объекты и методы

Оптимальными объектами для оценки влияния температурного режима дегидратации почвенных образцов на сорбционные свойства в отношении УВ являются лесостепные почвы. Они имеют типично аккумулятивный профиль с максимумом накопления ОВ с поверхности при постепенном его падении с глубиной и характеризуются наиболее благоприятными предпосылками для формирования органо-минерального комплекса (высокое содержание ОВ, тонкодисперсных минеральных компонентов и др.). В совмещенных экспериментах термогравиметрия-инфракрасная спектроскопия (ТГ-Фурье ИКС) были исследованы образцы верхних слоев целинных темно-серых лесных и черноземных почв (табл. 1), ранее использованные в сорбционных экспериментах. На рис. 1 в качестве примера приведены изотермы сорбции *n*-ксилола на образцах верхних слоев целинных темно-серых лесных и черноземных почв. Различия между величинами сорбции (*V_s*) на образцах, высушенных при двух режимах, были достоверными и существенно превышали экспериментальную ошибку их определения ($\pm 5\%$).

Предварительная подготовка почвенных образцов к совмещенным ТГ-Фурье ИКС исследованиям заключалась в их высушивании над P₂O₅ в вакуум-эксикаторе при 20 °С. Осушитель заменяли, когда он расплывался. Для увеличения скорости достижения равновесия в эксикаторе создавали разрежение роторным насосом с азотной ловушкой, остаточное давление в системе после откачки составляло 0.1 Па. Время сушки варьировало в зависимости от природы образца и занимало около недели. До анализов образцы хранились в пробирках с завинченными крышками.

Исследование термического поведения в динамических неизотермических условиях и качественных характеристик выделяющихся при нагреве продуктов проводилось на синхронном термоанализаторе STA 409 PC Luxx производства фирмы «Netzsch», совмещенном с внешней газовой ячейкой Фурье-ИК спектрометра Tensor 27 производства фирмы «Bruker». Термогравиметрия является

Табл. 1

Гранулометрический состав и содержание органического углерода в исследованных образцах лесостепных почв

| Место отбора почвенных образцов | № образца | Горизонт | Слой, см | Доля фракций частиц, % | | $C_{\text{орг}}$, % |
|--|-----------|----------|----------|------------------------|-----------|----------------------|
| | | | | > 0.01 мм | < 0.01 мм | |
| Темно-серая лесная почва | | | | | | |
| Воронежская область (Шипов лес) | 1 | A0 | 0–5 | 48 | 52 | 7.5 |
| | 2 | A1 | 5–15 | 48 | 52 | 4.6 |
| Разновозрастные выщелоченные черноземы археологического комплекса «Больше-Кляринское городище» (Татарстан, Камско-Устьинский район) | | | | | | |
| Целинная почва (целинная территория, прилегающая к городищу) | 3 | A1 | 3–10 | 44 | 56 | 5.3 |
| Новообразованная почва (вершина периферического вала в низменной части городища) | 4 | A1 | 5–10 | 46 | 54 | 5.4 |
| Новообразованная почва (внешний откос перифе- рического вала в низмен- ной части городища) | 5 | A1 | 4–10 | 45 | 55 | 5.3 |

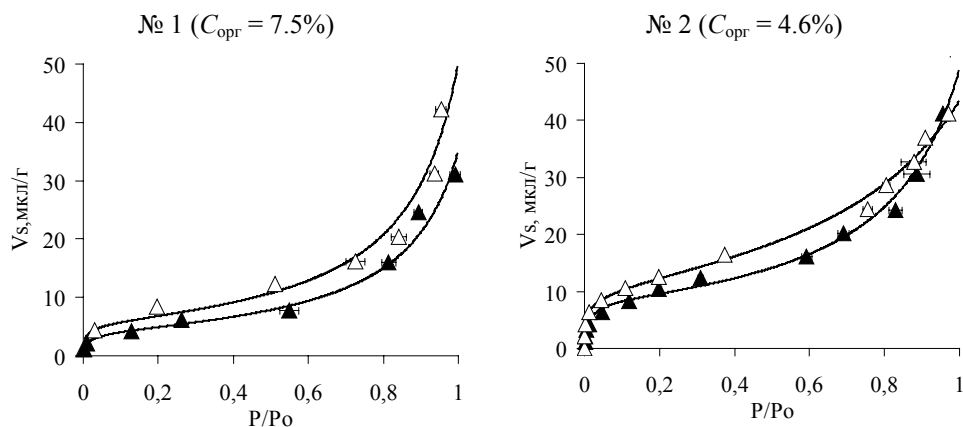


Рис. 1. Изотермы сорбции *n*-ксилола на образцах верхних слоев целинной темно-серой лесной почвы после их предварительного высушивания «жестким» (при 105 °С (▲)) и «щадящим» (в вакууме над P₂O₅ (△)) способами. Сплошные линии – аппроксимация по модифицированному уравнению Гуггенгейма – Андерсена-де Бура [8]. Номера образцов соответствуют данным табл. 1

основой для такого сопряжения. Эволюция летучих компонентов во время программного нагрева измеряется соответствующим изменением веса вплоть до 0.01% веса пробы. Продувочный газ проводит летучие компоненты через короткую обогреваемую транспортную линию в газовую ячейку Фурье-ИК спектрометра фирмы «Bruker». Все молекулы газов с переменным дипольным моментом идентифицируются в силу их типичного спектра поглощения. Высокая

чувствительность газового анализа обеспечивается малыми скоростями потоков продувочного газа в термовесах, вертикальным газовым потоком вокруг пробы, обогреваемым выходом газа из печи, кратчайшей обогреваемой линией транспорта и газовой ячейкой с чувствительным ИК-датчиком. Все перечисленное поддерживается, кроме того, успешной интеграцией программного обеспечения PROTEUS® для термического анализа и программного обеспечения OPUS для Фурье-ИК спектрометра. Вся информация строго коррелирует со значениями температуры и времени текущего эксперимента.

Программный пакет OPUS/3 D поддерживает двух- и трехмерное представление данных совместно с данными термогравиметрии и времени. Он также позволяет создание трехмерных файлов с индивидуальными спектрами. Таким образом, комбинация двух методов, термогравиметрического и спектроскопического, дает дополнительные возможности идентификации выделяющихся газов. Обмен данными между Netzsch PROTEUS и Bruker OPUS программным обеспечением происходит в режиме реального времени в ходе эксперимента. Это гарантирует синхронное начало и конец измерений, а также идеальную корреляцию время – температура для обоих приборов.

Образцы нагревались от комнатной температуры до 1000 °С со скоростью 10 К/мин в корундовых тиглях, закрытых проницаемыми крышками. Анализ проводился в атмосфере инертного газа – аргона. Измерение температуры осуществлялось платина-платинородиевой термопарой. Разрешение аналитических весов составляло 2 мкг, стабильность по температуре ± 0.03 К.

2. Результаты и их обсуждение

Результаты термического анализа в области до 250 °С (рис. 2) у всех исследованных образцов показывают достаточно однотипное поведение кривых термогравиметрии (ТГ) и термогравиметрии по производной (ДТГ). В температурном интервале 50–180 °С на диаграммах Грамм – Шмидт, показывающих суммарное количество выделяющихся летучих компонентов, отчетливо регистрируются максимумы. Таким образом, графический анализ кривых дает обычную картину температурной дегидратации почвенных образцов. Следует отметить, что по сравнению с обычным способом дегидратации в атмосфере воздуха при нагревании в атмосфере инертного газа возможность окисления ОВ в области относительно низких температур сильно ограничена. Однако эти условия не исключают перевода части органических компонентов в парообразное состояние. Поэтому наличие только эндотермического пика на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) из-за перехода гигроскопической воды и (или) части органических компонентов в паровую фазу совсем не исключает наложения на него экзотермических эффектов, обусловленных, например, частичной дефрагментацией ОВ.

Более подробная характеристика летучих компонентов во всем интервале температур, в котором потери массы могли быть связаны с удалением гигроскопической воды, была проведена методами ТГ-Фурье-ИК спектроскопии. В качестве иллюстрации возможностей непрерывной Фурье-ИК спектроскопии выделяющихся при термическом анализе продуктов на рис. 3 приведено 3D-изображение, полученное в результате совмещенного ТГ-Фурье-ИКС эксперимента

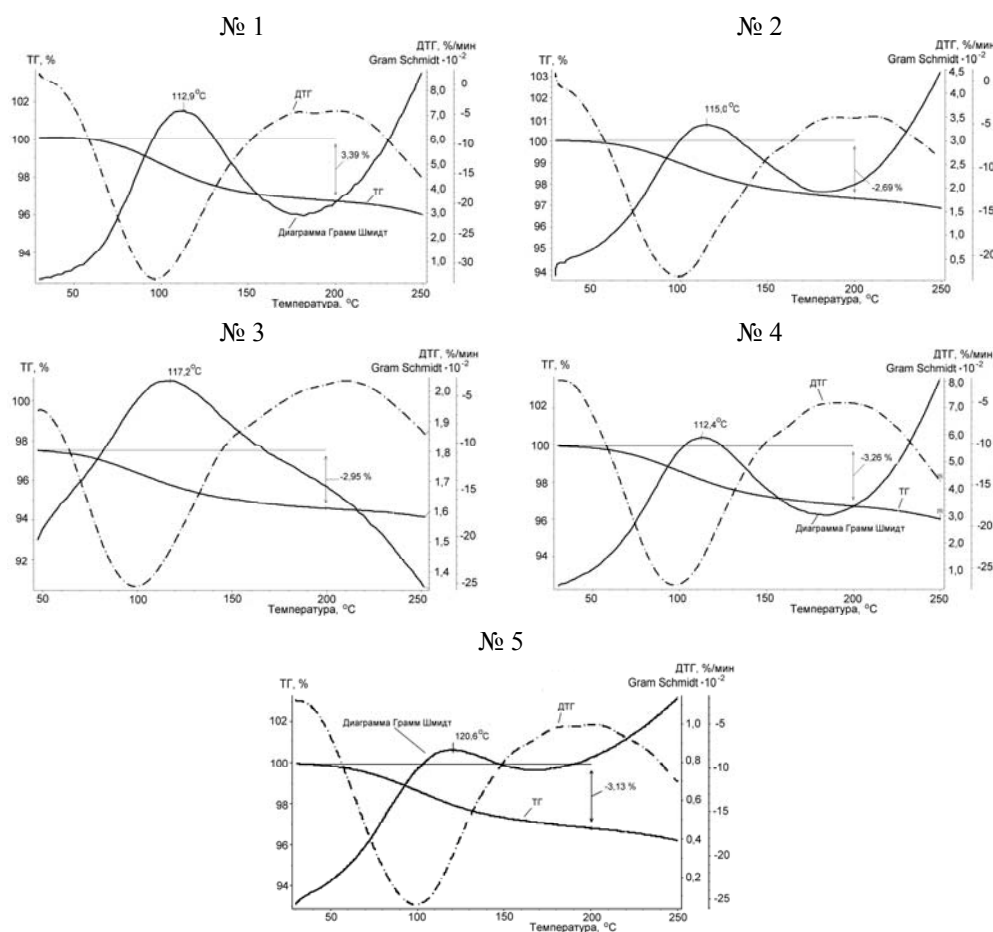


Рис. 2. Кривые термогравиметрии (ТГ), термогравиметрии по производной (ДТГ) и диаграммы Грамм – Шмидт образцов верхних слоев целинных лесостепных почв. Анализ в атмосфере аргона. Номера образцов соответствуют данным табл. 1

с образцом из слоя 5–15 см темно-серой лесной почвы. Необходимо заметить, что ИК-спектр вещества в газообразном или парообразном состоянии будет несколько отличаться от спектра данного вещества в конденсированном состоянии. Прежде всего, он отличается наличием большого количества очень узких полос поглощения из-за того, что у молекулы возрастает число степеней свободы и уровней колебательной энергии и практически отсутствуют межмолекулярные взаимодействия. Что касается H_2O в паровой фазе (мономера), то в области основных частот для нее характерны полосы поглощения при 3756, 3652, 3657 и 1595 cm^{-1} . Однако экстракция ИК-спектров, соответствующих 105 °C, с помощью программы OPUS (рис. 4) показывает, что в процессе высушивания при 100–105 °C из почвы удаляются не только гигроскопическая влага и адсорбированные почвой газы (CO_2 , NH_3 и др.), как обычно указывается в руководствах по анализу почв [9].

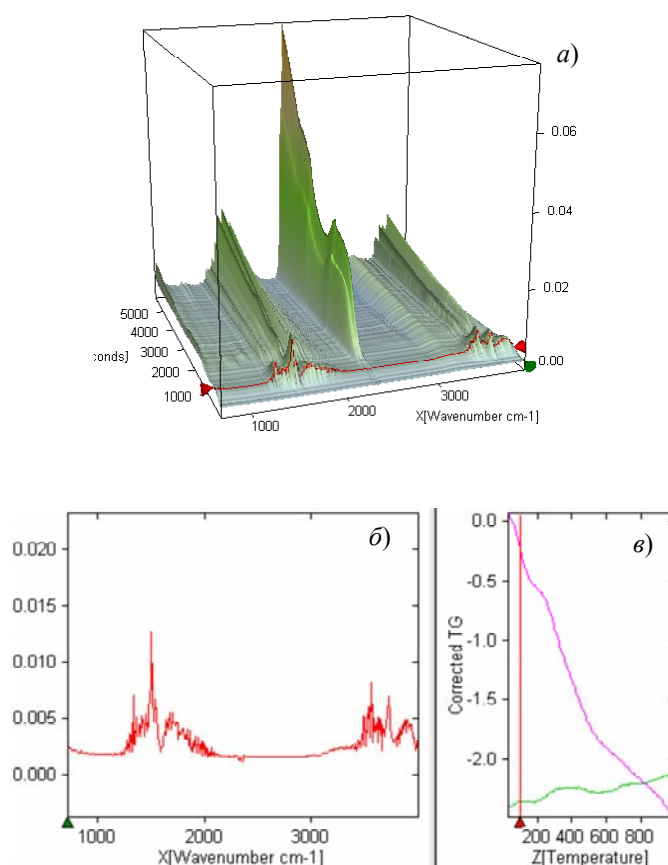


Рис. 3. Синхронизированный обмен данными между программным обеспечением Netzsch PROTEUS и Bruker OPUS: *a* – суммарное 3D-изображение ИК-спектров, полученных при анализе выделившихся газов при нагревании до 900 °С образца № 2 с наложенным изображением температурной шкалы нагрева; *б* – выделенный ИК-спектр газов при температуре 105 °С; *в* – кривая ТГ, масштабированная температурной шкалой. Анализ в атмосфере аргона

Судя по наличию большого количества дополнительных полос в средней ИК-области, мы имеем дело с достаточно сложной смесью летучих продуктов пиролиза ОБ так, что результаты ИК-спектроскопии не позволяют однозначно идентифицировать каждый из компонентов по соответствующим библиотекам ИК спектров. Можно только обозначить наличие в смеси молекул, содержащих определенные связи, функциональные группы и структурные фрагменты. Так, полосы поглощения выше 3100 см^{-1} свидетельствуют о присутствии связей =C-H , O-H , N-H , полосы в области $1700\text{--}1748\text{ см}^{-1}$ являются характеристическими групповыми частотами карбонильных групп. Набор полос $3500\text{--}3300$, $1650\text{--}1500$, 1360 см^{-1} является специфическим для поглощения в ИК-спектрах аминов, связанных валентными и деформационными колебаниями N-H и C-N -связей. Полосы 3587 , 3629 , 3647 , 3675 см^{-1} характерны для полос поглощения свободной не ассоциированной OH -группы спиртов и фенолов.

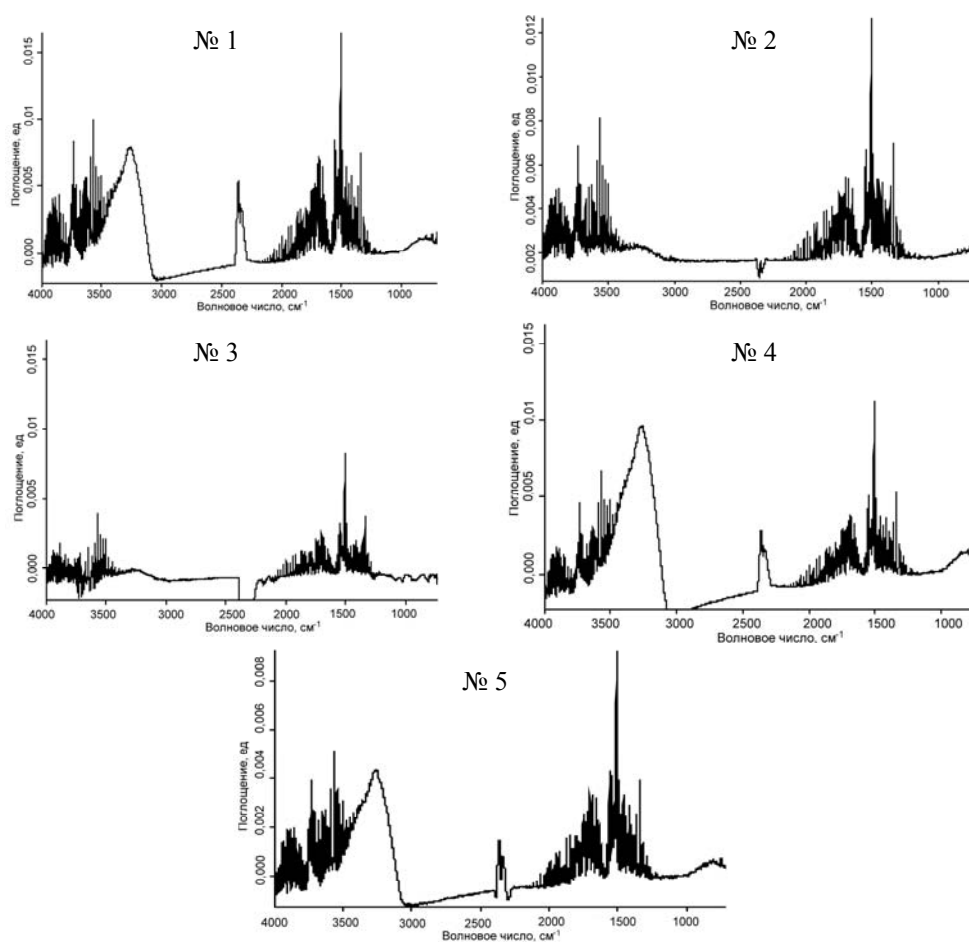


Рис. 4. Выделенные ИК-спектры поглощения продуктов термического разложения образцов верхних слоев целинных лесостепных почв при температуре 105 °С. Номера образцов соответствуют данным табл. 1

Заключение

Совмещенными методами термического анализа и ИК-Фурье спектроскопии показано, что стандартная процедура удаления гигроскопической влаги путем высушивания при 105 °С может приводить к потере летучих органических продуктов из образцов верхних слоев целинных темно-серых лесных и черноземных почв. Эти результаты могут рассматриваться как экспериментальное подтверждение необратимости ранее обнаруженного явления снижения сорбционной активности почв в отношении УВ, вызванного сушкой при 105 °С, поскольку этот способ дегидратации приводит к изменению компонентного состава сорбентов. Можно заключить, что для освобождения всех сорбционных центров, занятых молекулами воды, перед исследованиями парофазной сорбции УВ на почвах следует использовать «щадящий» способ приготовления абсолютно сухого контрольного образца – высушивание над P_2O_5 при комнатной температуре. Из этого, конечно, не следует, что дегидратация «ща-

дящим» способом является полностью обратимой. Еще четверть века назад для двух буроземных почв было обнаружено явление достоверного снижения общей емкости сорбции Cu^{2+} из водного раствора CuCl_2 даже у образцов, предварительно переведенных в воздушно-сухое (а не в абсолютно-сухое) состояние, по сравнению с их аналогами, использованными в экспериментах в состоянии полевой влажности без предварительного высушивания [10]. Аналогично несколько лет назад [11] исследованиями *in situ* методами атомно-силовой микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было обнаружено, что органические структуры на поверхности песчаных частиц (> 500 мкм) буроземной почвы коллапсируют после высушивания при обычной температуре, оставаясь в том же состоянии и после повторной гидратации. Однако приведенные выше экспериментальные примеры не исключают и того, что повторная гидратация макромолекулярных ансамблей ОВ, ставших после высушивания более структурированными (например, за счет образования при дегидратации дополнительных внутри- и межмолекулярных сшивок, обусловленных взаимодействием гидрофобных участков), до исходного состояния может просто требовать больших затрат времени. Это характерно и для воздушно-сухих образцов, и для образцов, высушенных над P_2O_5 .

Снижение сорбционной емкости в отношении УВ при применении жесткого способа дегидратации образцов верхних слоев почв вполне очевидно связано с повышенным содержанием фракций ОВ, находящихся на промежуточной стадии разложения между свежими растительными остатками и стабилизированным ОВ. В целинных почвах в соответствии с общими закономерностями образования органо-аккумулятивных поверхностных горизонтов доля этих фракций в составе ОВ максимальна в верхней части гумусового профиля и с глубиной уменьшается. Следует, однако, учитывать, что при исследовании свойств всего почвенного профиля однотипность подготовки образцов всегда имеет преимущества при сравнительном анализе данных. Поэтому «щадающий» способ дегидратации целесообразно применять ко всем профильным образцам.

Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры физики и мелиорации почв почвенного факультета Московского государственного университета докторам биологических наук Л.О. Карпачевскому и Т.А. Зубковой за предоставление профильных образцов темно-серой лесной почвы Воронежской области.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 08-04-00952, № 09-04-01436).

Summary

A.A. Shinkarev jr., A.M. Gubaidullina, I.P. Breus, T.Z. Lygina, A.A. Shinkarev. Removal of Hygroscopic Moisture in Standard Conditions and Possible Irreversible Change of Sorption Properties of Soils.

By methods of the thermogravimetry and infrared Fourier spectrometry in experiments with samples from the upper part of virgin forest-steppe soils profile it has been shown that the use of standard procedure of oven-drying (105 °C) can result in loss of volatile organic

products. The results indicate that earlier detected phenomenon of decrease of soil sorption capacity with respect to exogenous hydrocarbons, caused by dehydration at 105 °C, is irreversible. For clearing all sorption centres occupied with molecules of water, before investigating the vapour-phase sorption of hydrocarbons on soils it is recommended to use “sparing” way of dehydration, i. e. drying over P₂O₅ at room temperature.

Key words: soil, drying at 105 °C, thermal analysis, IR-Fourier spectrometry.

Литература

1. *Добровольский Г.В.* Функционально-экологическая роль почв биосфере // Добровольский Г.В. Избранные труды по почвоведению: в 3 т. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. – Т. 1. – С. 239–257.
2. *Ong S., Lion L.* Trichloroethylene vapor sorption onto soil minerals // *Soil Sci. Soc. Am. J.* – 1991. – V. 55. – P. 1559–1568.
3. *Unger D., Lam T., Schaefer C., Kosson D.* Predicting the effect of moisture on vapor-phase sorption of volatile organic compounds to soils // *Environ. Sci. Technol.* – 1996. – V. 30. – P. 1081–1091.
4. *Tekrony M.C., Ahlert R.C.* Adsorption of chlorinated hydrocarbon vapors onto soil in the presence of water // *J. Hazard. Mat.* – 2001. – V. 84. – P. 135–146.
5. *Pennell K., Rhue D., Rao S., Johnston C.* Vapor-phase sorption of p-xylene and water on soils and clay minerals // *Environ. Sci. Technol.* – 1992. – V. 26. – P. 756–763.
6. *Campagnolo J.F., Akgerman A.* A prediction method for gas-phase VOC isotherms onto soils and soil constituents // *J. Hazard. Mat.* – 1996. – V. 49. – P. 231–245.
7. *Pansu M., Gautheyrou J.* Handbook of soil analysis. Mineralogical, organic and inorganic methods. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. – 993 p.
8. *Poe S., Valsaraj K., Thibodeaux L., Springer Ch.* Equilibrium vapor phase adsorption of volatile organic chemicals on dry soils // *J. Hazard. Mat.* – 1988. – V. 19. – P. 17–32.
9. *Расворова О.Г., Андреева Д.П.* Подготовка почвенных проб к анализу и способы выражения результатов анализа // Теория и практика химического анализа почв. – М.: ГЕОС, 2006. – С. 103–114.
10. *Lehmann R.G., Barter R.D.* Copper adsorption by soils exposed to desiccation stress // *Soil Sci. Soc. Am. J.* – 1983. – V. 47. – P. 1085–1088.
11. *Gerin P.A., Dufrêne Y.F.* Native surface structure of natural soil particles determined by combining atomic force microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy // *Coll. Surf. B: Biointerfaces.* – 2003. – V. 28. – P. 295–305.

Поступила в редакцию
02.03.09

Шинкарев Александр Александрович (младший) – аспирант отдела Химии окружающей среды Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета

E-mail: Turbopascal007@mail.ru

Губайдуллина Альфия Максutowна – кандидат технических наук, руководитель Аналитического центра Центрального научно-исследовательского института геологии нерудных полезных ископаемых, г. Казань.

E-mail: Alfgub@mail.ru

Бреус Ирина Петровна – доктор биологических наук, профессор, заведующий отделом Химии окружающей среды Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: *Irina.Breus@ksu.ru*

Лыгина Талия Зинуровна – доктор геолого-минералогических наук, профессор, заместитель директора по науке Центрального научно-исследовательского института геологии нерудных полезных ископаемых, г. Казань.

E-mail: *Lygina@geolnerud.net*

Шинкарев Александр Александрович – доктор биологических наук, профессор кафедры почвоведения Казанского государственного университета.

E-mail: *Ashinkar@mail.ru*