

УДК 541.183.12:543.544

Н. А. САНКЕВИЧ, В. Е. ГАЙШУН, О. В. БОЖКО,
А. В. СЕМЧЕНКО, В. В. СИДСКИЙ, С. А. МЕЧКОВСКИЙ

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ И КАТИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ SiO_2 И Fe_3O_4

Ионообменные процессы в природных и искусственных гетерогенных системах с развитой поверхностью межфазного контакта характеризуются исключительно высокой чувствительностью к протонной активности жидкой фазы [1—4]. Априорная оценка протонных эффектов в системах такого рода связана с серьезными затруднениями в связи с существенными отклонениями от линейности изотерм распределения ионов между фазами [1, 2, 5]. В этом плане не являются исключением и гибридные ионообменные материалы, перспективность которых определяется широкими возможностями варьирования емкостных и селективных свойств, гранулометрического состава, а также доступностью химически и термически стабильных материалов, обладающих требуемыми ионообменными свойствами. Несомненный интерес представляют гибридные ионообменные материалы, проявляющие магнитные свойства [6]. Благодаря высокой накопительной способности к микроэлементам, эти ионообменники важны для оптимизации процессов водоочистки, извлечения ценных компонентов из жидких сред, пульп, очистки грунтов, твердых поверхностей. Особую значимость приобретают магнитные сорбенты в геохимических исследованиях [7]. В данной работе нами изучена зависимость емкостных характеристик обмена ионов Na^+ , Cs^+ , Sr^{2+} и Pb^{2+} на ион H^+ от pH водной фазы на серии гибридных сорбентов $\text{SiO}_2\text{—Fe}_3\text{O}_4$ при содержании в композиции 5, 10, 20 и 30 масс. % Fe_3O_4 . Определены уровни нелинейности связи между степенью превращения ионообменника в металл-форму и pH внешнего раствора. Метод бренстедовской рК-спектроскопии [4] применен для количественной оценки влияния природы иона металла на емкость обмена $\text{M}^{m+}\text{—H}^+$ в интервале pH 2—11.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Емкость обмена протон — металл определяли на основе измерения pH водных суспензий сорбентов в присутствии ионов исследуемых металлов (растворы нитратов) при отношении сорбент : металл = 1,0 г : 6,7 ммоль. Изменение pH суспензии достигалось постепенным воздействием водного раствора щелочи. Измеренный расход щелочи, отвечающий заданному значению pH, использовали для вычисления емкости протонного обмена. На основе кривых емкость обмена — значение pH строили рК-спектры бренстедовской кислот-

ности [8]. Соответствующие pK -спектры для водных растворов NaNO_3 , CsNO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, снятые в отсутствие сорбента, использованы для вычисления приращений протонной емкости (dq) жидкой фазы (при заданных pK), вызываемых воздействием ионов металлов на сорбент.

Угловые коэффициенты функции Грегора [1] вычисляли по уравнению:

$$pH = pK + n \lg(\alpha/(1 - \alpha)), \quad (1)$$

где pH — показатель внешнего раствора, pK — «кажущаяся» константа диссоциации бренстедовской кислотности, n — угловой коэффициент, α — доля нейтрализованных ионогенных групп.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены данные, отражающие функциональную связь между степенью превращения сорбентов в металл-форму и pH внешнего раствора. Линеаризация данной функции, согласно [1], дает наглядную информацию о характере влияния природы противоиона и соотношения SiO_2 и Fe_3O_4 в сорбенте на обменное равновесие металл — протон. Угловые коэффициенты функций $pH = f(\lg[\alpha/(1 - \alpha)])$ и протяженность линейных участков, отвечающих определенным значениям этих коэффициентов, можно рассматривать в качестве критериев, характеризующих емкостные и интенсивные составляющие процесса иммобилизации ионов металлов исследуемыми сорбентами. При этом особую значимость приобретает факт высокой чувствительности рассматриваемых критериев к изменениям свойств и фазы сорбента, и внешнего раствора.

Результаты экспериментов (рис. 1) указывают на существование качественных различий ионообменного процесса в разных областях pH жидкой фазы, контактирующей с сорбентом. Для большинства изученных систем характерно наличие двух четко выраженных участков линий. Участки с относительно низкими угловыми коэффициентами, как правило, расположены в области $pH > 7$. Исключение составляет система $\text{H}^+ - \text{Pb}^{2+}$, где линии с малыми наклонами смещены в область $pH < 7$. Последнее можно объяснить исключительно высокой склонностью ионов Pb^{2+} к образованию комплексов с кислородсодержащими функциональными группами [9].

Как показывают данные таблицы, участки функций $pH = f(\lg[\alpha/(1 - \alpha)])$ с малыми углами наклона характеризуются угловыми коэффициентами, близкими к единице. Эти участки могут быть отнесены к обменным процессам, протекающим в режимах, соответствующих эквивалентности обмена протона на ион металла, или близких к эквивалентности. Поэтому можно судить о способности ионов металлов к образованию гидроксокомплексов как о факторе, определяющем интенсивность переноса в фазу сорбента в средах с повышенной кислотностью.

Области с большими угловыми коэффициентами функций $pH = (\lg[\alpha/(1 - \alpha)])$ заслуживают специального рассмотрения. В случае ионов свинца значения n , существенно отличные от единицы, наиболее характерны для участков, отвеча-

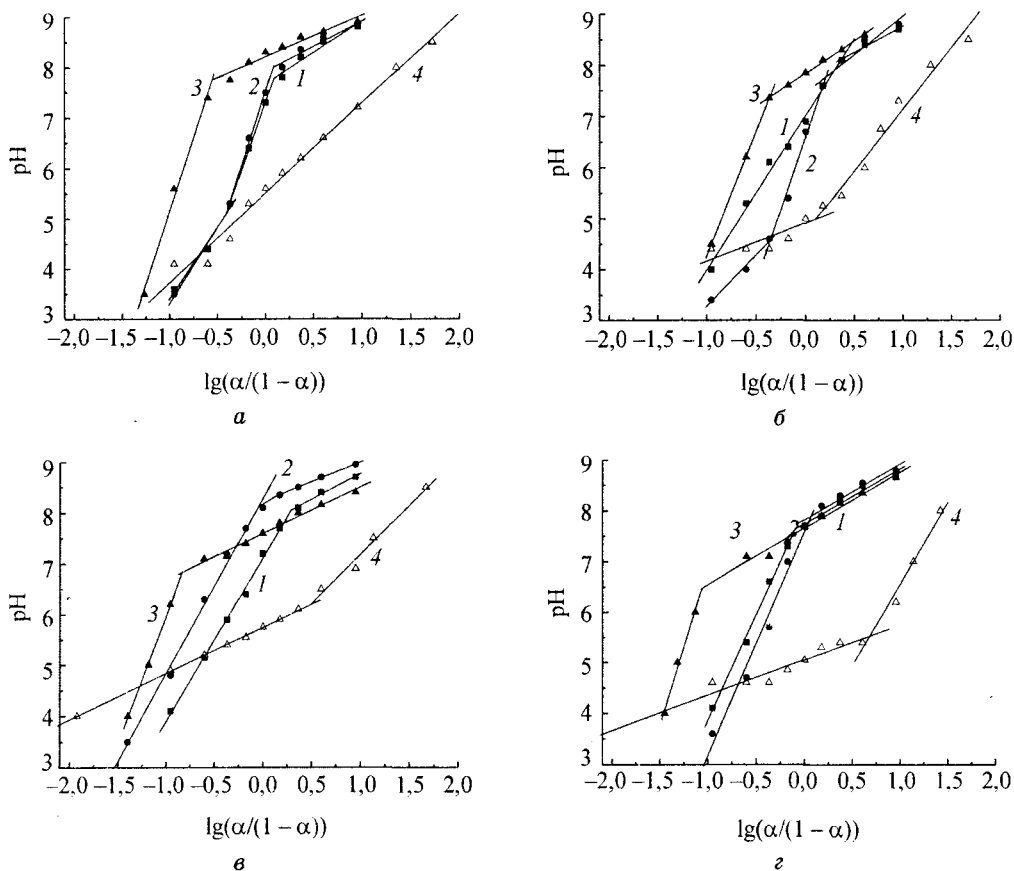


Рис. 1. Функции Грегора при содержании Fe_3O_4 в сорбенте:
а — 5 масс. %, б — 10 масс. %, в — 20 масс. %, г — 30 масс. %; 1 — Cs⁺, 2 — Na⁺,
3 — Sr²⁺, 4 — Pb²⁺

ющих высоким степеням превращения сорбента в металл-форму (область значений $\lg(\alpha/(1-\alpha))$ от 0,5 до 1,5). При этом просматривается тенденция к возрастанию n по мере увеличения доли Fe_3O_4 в сорбенте. Объяснить последнее можно, исходя из представлений [10] о влиянии Pb^{2+} на агрегатное состояние высокодисперсных твердых фаз. С учетом того факта, что относительно высокие значения угловых коэффициентов характерны в области $\text{pH} > 5$, можно судить об особой роли взаимодействия ионов свинца с кислородом поверхности частиц в процессе агрегации. Именно для данной области pH характерно образование различных соединений между Pb^{2+} и OH^- [9]. Поскольку увеличение значений n наблюдается с возрастанием содержания Fe_3O_4 , есть основание считать, что данная фаза является ответственной за иммобилизацию ионов свинца. Важно при этом отметить, что увеличение значений n в работах [1, 11] отождествляется с усилением эффектов кооперативности во взаимодействии сорбент — сорбат.

Угловые коэффициенты (n) функции Грегора

Фон	Содержание Fe_3O_4 , масс. %							
	5		10		20		30	
	интервал pH	n	интервал pH	n	интервал pH	n	интервал pH	n
NaNO_3	3,0—5,5	3,0	3,0—4,5	2,0	3,0—8,0	3,4	3,0—8,0	4,4
	5,5—7,5	6,0	4,5—7,5	5,7	8,0—9,0	0,8	8,0—9,0	1,1
	7,5—9,0	1,0	7,5—9,0	1,5				
CsNO_3	3,0—5,5	2,8	3,0—8,0	3,0	3,0—8,0	3,2	3,0—7,5	4,2
	5,5—7,5	5,4						
	7,5—9,0	1,2	8,0—9,0	1,0	8,0—9,0	1,0	7,5—9,0	1,1
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	3,0—7,5	5,8	3,0—7,5	4,9	3,0—6,0	5,0	3,0—6,0	6,2
	7,5—9,0	0,8	7,5—9,0	1,3	6,0—9,0	0,9	6,0—9,0	1,1
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	3,0—9,0	1,8	3,0—5,0	0,8	3,0—6,0	0,9	3,0—5,5	0,7
			5,0—9,0	2,4	6,0—9,0	1,9	5,5—9,0	3,2

Качественно иной характер влияния степени замещения ионов H^+ на металл наблюдается в случае ионов стронция. Как типичная жесткая кислота ионы Sr^{2+} проявляют способность к образованию мостиковых связей с кислородсодержащими функциональными группами поверхностей частиц как SiO_2 , так и Fe_3O_4 . Исключительно высокие значения n для всех изученных композиций указывают на высокую степень кооперативности образующихся связей [1].

Для ионов Na^+ и Cs^+ характерно сходство функций $\text{pH} = f(\lg[\alpha/(1 - \alpha)])$ во всем диапазоне значений pH. Сходно также расположение областей эквивалентного обмена катионов ($n \approx 1$) и областей с повышенным проявлением кооперативности (значения n от 3,0 до 6,0). Относительно оси $\lg[\alpha/(1 - \alpha)]$ зоны, характеризующиеся высокой степенью кооперативности, для ионов Na^+ и Cs^+ занимают промежуточное положение между Sr^{2+} и Pb^{2+} . В этом проявляется способность ионов металлов не только воздействовать на степень диссоциации Н-форм функциональных групп оксигидратных сорбентов, но и существенно влиять на структуру и сольватационную способность воды, содержащейся в фазе сорбента [12].

Существенное отличие функции Грегора в случае ионов свинца в сравнении с ионами s-элементов может быть объяснено исключительно высокой склонностью ионов Pb^{2+} к образованию прочных комплексов переменного состава с кислородсодержащими лигандами [9]. Функции

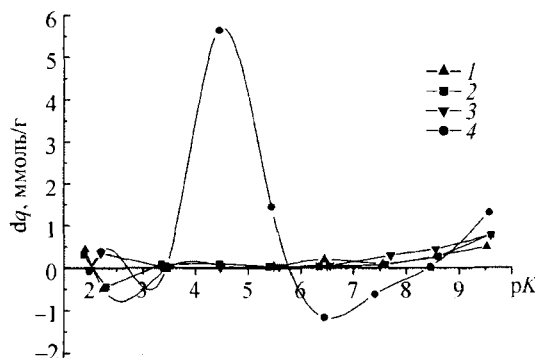


Рис. 2. Изменение приращений протонной емкости (dq) при содержании в сорбенте 10 масс. % Fe_3O_4 :
1 — Cs^+ , 2 — Na^+ , 3 — Sr^{2+} , 4 — Pb^{2+}

ональные группы исследуемых композиционных сорбентов, безусловно, различны по донорной способности, и этот фактор, по-видимому, является определяющим [1] в процессе переноса свинца в твердую фазу, что в свою очередь определяет сильное смещение равновесия обмена протона на металл в сторону переноса ионов H^+ в жидкую фазу. На рис. 2 представлены данные по величинам приращения протолитической емкости суспензий как функции pK бренстедовских кислотных групп. Преимущественное высвобождение ионов H^+ в случае обмена протон — ионы свинца не вызывает сомнения. При этом максимальные значения dq относятся к области pK 4,0—5,5. Это отвечает уровню бренстедовской кислотности среды, обеспечивающему оптимальные условия для формирования комплексов ионов свинца с кислородсодержащими лигандами.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что гибридные сорбенты, полученные на основе высокодисперсных SiO_2 и Fe_3O_4 , обладают высокой поглотительной способностью по отношению к ионам Cs^+ , Sr^{2+} и Pb^{2+} . Емкость и селективность сорбции варьируют в широких пределах в зависимости от протолитических свойств внешнего раствора.

2. Функции Грегора в приложении к сорбентам $SiO_2-Fe_3O_4$ иллюстрируют высокую степень кооперативности в процессах переноса ионов металлов в твердую фазу при pH внешнего раствора 5—8.

3. «Кажущиеся» константы равновесия обмена в системах протон — ион металла варьируют в зависимости от величины заряда и жесткости ионов металлов, pH среды и содержания Fe_3O_4 в композиции.

4. Установлено аномальное поведение ионов Pb^{2+} в исследуемых системах, что предположительно определяется лабильностью ионов свинца в процессах комплексообразования с кислородсодержащими лигандами как в жидкой фазе, так и в фазе сорбента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лейкин Ю. А., Черкасова Т. А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. Т. 4, вып. 5. С. 625—638.
2. Пинский Д. // Почвоведение. 1998. № 11. С. 1348—1355.
3. Ярославцев А. Б., Никоненко В. В., Заболоцкий В. И. // Успехи химии. 2003. Т. 72, № 5. С. 438—469.
4. Рязанов М. А., Дудкин Б. Н. // Коллоид. ж. 2003. Т. 65, № 6. С. 831—836.
5. Асин Л. Д., Федоров А. А., Чекрышкин Ю. С. // Изв. РАН. Сер. хим. 2000. № 1. С. 175—177.
6. SenGupta A. K., DeMarco M. J. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т. 5, вып. 6. С. 242—256.
7. Лукашев В. К. Искусственные сорбенты в прикладной и экспериментальной геохимии. Мн., 1992. 311 с.
8. Leuenberger B., Schindler P. W. // Anal. Chem. 1986. Vol. 58, № 7. P. 1471—1474.
9. Инцеди Я. Использование комплексных соединений в аналитической химии. М., 1979. 376 с.
10. Курочкина Г. Н., Пинский Д. Л. // Агрехимия. 2004. № 3. С. 55—62.
11. Холин Ю. В., Мирошник Л. В., Бугаевский А. А., Мухин А. В. // Неформальные математические модели в химической термодинамике: Сб. научн. тр. Новосибирск. 1991. С. 26—35.
12. Лук В. // Вода в полимерах. М., 1984. С. 50—80.