

УДК:549.6:549.22:544 . 726.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ОБМЕННОЙ ЕМКОСТИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

А.А.Лукутцов, Ю.А.Александров, А.А.Степанова, Н.В.Клемес, И.П.Чечина
Нижегородский государственный университет им.Н.И.Лобачевского
603950, Нижний Новгород, пр.Гагарина, 23
slawe@mail.nnov.ru

Поступила в редакцию 10 октября 2005 г.

Потенциометрическим методом определена полная обменная емкость синтетических керамических материалов. Способами прямого и обратного потенциометрического титрования показано, что при контакте этих материалов с водным раствором щелочи наряду с ионным обменом на функциональных группах сорбента протекает также процесс щелочного гидролиза. Установлено, что при эксплуатации синтезированных материалов в качестве катионообменников снижение величины обменной емкости сопровождается ее последующей стабилизацией. Измельчение исследуемых материалов приводит к росту обменной емкости. Выяснено, что функциональные группы керамических материалов обладают избирательностью к обмену протонами. Ионы натрия, содержащиеся в водном растворе, вступают в обменные реакции с ионами водорода функциональных групп сорбента, обмена же с ионами меди при тех же условиях практически не происходит.

Лукутцов Альберт Алексеевич – доцент кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Область научных интересов: анализ объектов окружающей среды и технологических сред, хроматографические методы анализа.

Автор около 50 публикаций

Александров Юрий Арсентьевич – профессор кафедры физической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, действительный член РАЕН, Евро АЕН и Международной ААНОИ, заслуженный работник Высшей школы РФ, заслуженный профессор Нижегородского государственного университета.

Область научных интересов: кинетика и катализ (гетерогенный), реакции с участием малых молекул (кислород, озон, метан и др.)

Автор научного открытия и 600 оригинальных работ.

Степанова Анна Александровна – выпускница кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Область научных интересов: анализ объектов окружающей среды и технологических сред.

Клемес Наталья Владимировна – выпускница кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Область научных интересов: анализ объектов окружающей среды и технологических сред.

Чечина Ирина Петровна – студентка кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Область научных интересов: анализ объектов окружающей среды и технологических сред.

Работа проводилась на синтезированных образцах пенокерамических материалов типа "Хипек", различающихся между собой составом.

Экспериментально показано, что механические свойства, например твердость, синтезированного материала, зависят от времени их термообработки при температуре 600-650° С [1-3]. Изменение твердости обусловлено углублением процесса химического взаимодействия, приводящего к образованию более сшитой структуры син-

тезируемого материала. Каркасный характер структуры был установлен и описан нами в [4] на примере синтетических пенокерамических материалов на основе глиноземов, сшитых фосфорной или смесью фосфорной и ванадиевой кислот. Именно такой характер структуры рентгенографическим методом доказан нами и на более однородных кадмийцирконийфосфатных образцах [5].

Учитывая, что сшивающим агентом при син-

тезе исследуемых нами керамических материалов является фосфорная кислота, режим термообработки должен приводить к снижению числа не вступивших в реакцию фосфатных групп, и, следовательно, к снижению обменной емкости синтезируемых материалов вплоть до величины 10^{-1} – 10^{-2} ммоль-экв. / г. твердого сорбента. Такой порядок величин обменной емкости характерен для сорбентов, используемых в ионной хроматографии.

В качестве сорбентов для ионной хроматографии в настоящее время находят применение как материалы на полимерной основе, так и модифицированные сорбенты на основе силикагеля. Сорбенты на полимерной основе подвержены набуханию при контакте с жидкими средами. Это может приводить к повышению гидростатического давления в хроматографической колонке и последующим деструктивным изменениям в структуре сорбента. При этом изменяется обменная емкость, снижается эффективность процесса разделения и ухудшается воспроизводимость экспериментальных результатов по разделению компонентов анализируемой смеси.

Исследуемые нами образцы керамических материалов не набухают при контакте с жидкими средами, а фосфатсодержащие функциональные группы химически прочно входят в структуру твердого материала.

Обладая такими полезными свойствами, синтезированные нами образцы керамических материалов, тем не менее, требуют исследований по стабильности величины обменной емкости в процессе эксплуатации их в качестве катионообменников для хроматографии. Выяснение этого вопроса и явилось целью настоящей работы.

Образцы пенокерамических материалов типа "ХИПЕК" (ТУ 5759-010-10657190-97) [1], синтезировали на основе глинозема (образец 1) и отходов гальванического производства (образцы 2 и 3). В отличие от 2, образец 3 синтезирован с добавлением определенного количества мелкодисперсного угля марки СКГ. Свойства синтезированных и использованных в работе образцов пенокерамических материалов представлены в работе [6].

По физическим свойствам все три образца представляют собой механически прочные вспененные материалы, которым может быть придана определенная форма, удобная для дальнейшего практического использования.

Так как образцы 2 и 3 синтезированы с наполнителями в виде отходов гальванического производства, может быть предложена схема отверждения отходов с переработкой их в полезные ма-

териалы.

Экспериментально показано, что исследуемые нами керамические материалы проявляют ионодонорные свойства и поставляют в контактирующие среды ионы меди(II), железа (II;III) и фосфат-ионы [6]

Так как фосфат-ионы придают СПК ионообменные свойства, переход их из структуры образцов в контактирующие жидкости должен приводить к уменьшению обменной емкости сорбентов. Глубина такого изменения может поставить вопрос о возможности эффективного использования исследуемых керамических материалов в качестве катионообменников в хроматографии.

Экспериментальная часть

Обменную емкость сорбента можно установить как методом прямого титрования навески его после предварительного перевода в H^+ -форму, так и методом обратного титрования [7].

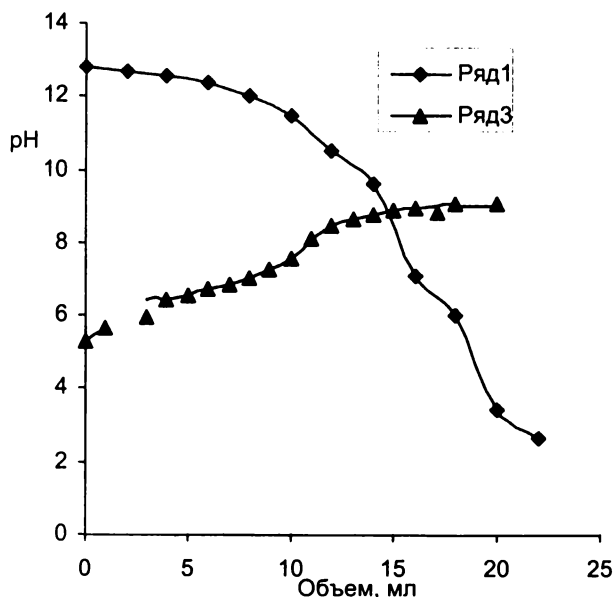
При прямом титровании порошкообразную навеску исследуемого материала, полученную после измельчения последнего в фарфоровой ступке (диаметр зерен составлял около 30 мкм), переводили в водородную форму, многократно приливая 0,1 н. раствор серной кислоты с последующей отмывкой сорбента водой до устойчивого значения $pH=3-4$. Дальнейшее титрование навески вели стандартным 0,001 н водным раствором гидроксида натрия. Величину pH среды регистрировали милливольтметром $pH-121$ (со стеклянным и хлорид-серебряным электродами).

В способе обратного титрования навеску сорбента массой 0,2 г переводили в водородную форму, приливая 0,1 н серную кислоту, перемешивали 1 час с помощью магнитной мешалки, а затем отмывали водой до стабильного значения pH , близкого к нейтральной среде. После этого к образцу приливали определенную aliquоту 0,1 н раствора гидроксида натрия, выдерживали при перемешивании 90 минут и титровали оставшуюся щелочь 0,1 н стандартным водным раствором серной кислоты.

В отличие от способа прямого титрования, обратное титрование требует меньших временных затрат и лучше воспроизводится.

Результаты и обсуждение

Способ прямого титрования был опробован на трех навесках образцов 1 - 3 массой по 0,2 г каждая. Кривые титрования, представленные на рисунке, показывают, что титрованию подвержены многоосновные кислоты. По технологии синтеза такой кислотой может быть фосфорная кислота.



Кривые потенциометрического титрования образца 1 (масса 0,2 г). 1 – прямое титрование. Титрант- водный раствор гидроксида натрия. (C= 0,001 моль/ л). 2 - обратное титрование. Титрант – водный раствор серной кислоты. (C= 0,1 моль-экв./ л)

По эквивалентным объемам можно рассчитать как обменную емкость, так и содержание фосфат-ионов в исследованных образцах. Результаты эксперимента по полной обменной емкости

(ПОЕ) и содержанию фосфат-ионов представлены в табл. 1

Табл. 1 показывает, что для всех трех исследованных образцов содержание ионов водорода превышает таковое для фосфат-ионов. Таким образом исследованные образцы в качестве функциональных групп, способных к ионному обмену, содержат как гидро-, так и дигидрофосфаты.

Длительность процесса установления стабильного значения величины pH при добавлении каждой новой порции титранта, а также значительный разброс экспериментальных результатов по отношению к среднему могут быть обусловлены твердофазным характером процесса прямого титрования

Двухступенчатый характер кривой обратного потенциометрического титрования, представленной рисунке показывает, что наряду с избытком щелочи титруются и способные к гидролизу соли фосфорной кислоты. По разнице объемов щелочи, взятой на титрование, и эквивалентным объемом кислоты, пошедшим на титрование этого объема щелочи, находившимся в контакте с исследованными образцами керамических материалов, была рассчитана полная обменная емкость.

Таблица 1

Значения полной обменной емкости и содержание фосфат-ионов (прямое по тенциометрическое титрование исследованных образцов)

Образец	ПОЕ, ммоль-экв./г сорбента	Содержание фосфат-ионов, моль-экв./г сорбента	[H+]/[PO ₄ ³⁻]
1	0,061±0,003	0,053±0,001	1,15
2	0,057±0,002	0,034±0,002	1,68
3	0,051±0,003	0,038±0,001	1,34

Полная обменная емкость исследованных нами образцов 1 – 3 и содержание фосфат-ионов

(в пересчете на фосфорную кислоту) при обратном титровании представлены в табл.2.

Таблица 2

Полная обменная емкость и содержание фосфат-ионов образцов 1-3 (обратное титрование)

Образец	ПОЕ, ммоль-экв./г сорбента	Содержание фосфат-ионов, мг/г сорбента	Содержание фосфат-ионов, ммоль-экв./г сорбента
1	0,50±0,02	186±29	1,9±0,3
2	0,75±0,03	172±30	1,8±0,3

Сравнение содержания фосфат-ионов, представленных в столбце 3 табл. 1 с суммарным содержанием этих ионов в твердом образце [6] показало, что доля функциональных групп, способных к ионному обмену для образцов 1 и 3 составляет 5,6 и 2,6 % масс соответственно. Сравнение же между собой столбцов 2 и 4 табл. 1 показывает, что содержание ионов водорода превышает та-

кое для фосфат-ионов. Таким образом, оба исследованных нами образца содержат в своей структуре как гидро-, так и дигидрофосфатные функциональные группы.

Из сравнения табл. 1 и 2 следует, что способ обратного титрования дает завышенные значения ПОЕ по сравнению с прямым титрованием. Таким образом, поставщиком фосфат-ионов в ра-

створ щелочи, находившийся в контакте с твердыми керамическими материалами, являются не столько функциональные группы сорбента, сколько их матричная структура.

Установленный факт извлечения фосфат-ионов из образцов керамических материалов поставил вопрос о глубине протекания этого процесса.

С этой целью были проведены исследования на одних и тех же трех параллельных навесках каждого из исследуемых образцов в процессе контакта их с 0,1 М водным раствором гидроксида натрия. При этом каждый образец выдерживали 60 минут в водном растворе щелочи и способом обратного титрования определяли обменную емкость. Затем образец отмывали водой, переводили в водородную форму, вновь отмывали водой, добавляли аликвотный объем стандартного водного раствора гидроксида натрия, выдерживали в этом растворе еще 60 минут и способом обратного титрования вновь определяли обменную емкость.

Установлено, что при контакте навески каждого из исследуемых образцов с 0,1 М водным раствором гидроксида натрия в течение четырех часов (четырёхкратный цикл) образцы 1 и 3 практически не меняют свою обменную емкость (в пределах доверительного интервала). Образец же 2 - уменьшает ее с $0,75 \pm 0,03$ с последующей стабилизацией до величины $0,30 \pm 0,05$ мМоль-экв./г сорбента ($n=3$, $p=0,95$).

Замечено, что при контакте образца 2 с 0,1 н. водным раствором гидроксида натрия последний приобретает желтую окраску, а сорбент легко измельчается при перемешивании с помощью магнитной мешалки.

Выявленная нестабильность образца 2 к механическим воздействиям поставила вопрос о возможном изменении обменной емкости его по мере измельчения. Диаметр зерен сорбента из-

меряли с помощью микроскопа. Образец 2 со стабилизированной обменной емкостью равной $0,30 \pm 0,05$ мМоль-экв./г сорбента измельчали механически в фарфоровой ступке и седиментацией отбирали нужную фракцию. Исследование проводили на навесках сорбента 2 массами 0,078 и 0,156 г с размерами зерен $2,2 \pm 0,7$ мкм.

Показано, что для измельченного сорбента обменная емкость не зависела от массы сорбента и составила 0,6 мМоль-экв./г сухого материала. Возрастание обменной емкости с 0,3 до 0,6 мМоль-экв./г сорбента может свидетельствовать о том, что в процессе измельчения зерна разрушается их трехмерная каркасная структура и освобождаются фосфатсодержащие функциональные группы, ранее недоступные для ионного обмена.

Исходя из представлений о цеолитном характере ячеистой структуры керамических материалов, проведены исследования избирательности ионного обмена.

Для этого образцы исследуемых материалов переводили в водородную форму, отмывали водой до нейтральной среды, приводили в контакт с 0,1 М водными растворами фосфата натрия или сульфата меди и выдерживали в этих растворах в течение 60 минут. В процессе обмена ионы натрия или меди должны замещать ионы водорода фосфатсодержащих функциональных групп, переводя сорбент в солевую форму. После контакта с растворами солей образцы отмывали водой до устойчивой величины водородного показателя, близкого к нейтральному значению его. Затем прибавляли фиксированный объем стандартного 0,1 М раствора гидроксида натрия. Далее способом обратного титрования определяли обменную емкость, оставшуюся после перевода сорбентов в солевую форму. Результаты эксперимента представлены табл.3.

Таблица 3

Значение обменной емкости образцов 1 – 3, мМоль-экв./г сорбента после контакта их с 0,1 М водными растворами фосфата натрия или сульфата меди(II) ($n = 4$, $p = 0,95$)

Образец	1	2	3
H ⁺ - форма	$0,50 \pm 0,02$	$0,30 \pm 0,03$	$0,55 \pm 0,05$
С сульфатом меди(II)	$0,50 \pm 0,01$	$0,35 \pm 0,08$	$0,50 \pm 0,01$
С фосфатом натрия	$0,20 \pm 0,08$	$0,10 \pm 0,06$	$0,30 \pm 0,01$

Таблица 3 показывает, что катионы меди не меняют полную обменную емкость сорбентов и, следовательно, в отличие от ионов натрия, не способны проникать вглубь ячеистой структуры исследуемых материалов. Видимо, размеры яче-

ек структуры исследуемых образцов керамических материалов меньше диаметра гидратированных ионов меди (II), но позволяют проникать внутрь ионам натрия. Они и обмениваются с ионами водорода функциональных групп сорбен-

тов. Из данных табл.3 следует, что избирательностью к ионному обмену обладают все три исследованных керамических образца. Поэтому и для образцов 1 и 3 измельчение зерен, как и для образца 2, должно приводить к некоторому росту их обменной емкости.

Выводы

1. Способом прямого потенциометрического титрования навесок сорбентов 1-3 показано, что в структуру образца входят как гидро-, так и дигидрофосфат-ионы, способные обмениваться своими ионами водорода на ионы натрия в процессе титрования гидроксидом натрия.

2. Способом обратного титрования показано, что при контакте образца с водным раствором щелочи наряду с ионным обменом происходит процесс щелочного гидролиза, приводящий к переходу в раствор солей фосфорной кислоты. Показано, что поставщиком фосфат-ионов в контактирующий с образцами 0,1 М раствор гидрокси-

да натрия является матричная структура сорбента. Методом обратного титрования определена полная обменная емкость образцов и показан характер ее изменения в процессе эксплуатации. Образцы 1 и 3 практически не меняют свою обменную емкость при проведении циклов сорбция – десорбция, в то время как для образца 2 отмечено снижение обменной емкости с ее последующей стабилизацией. На примере образца 2 показано, что механическое измельчение приводит к заметному возрастанию обменной емкости, подтверждая ячеистый характер структуры исследуемых образцов.

3. Установлено, что все три исследованных образца керамических материалов проявляют избирательность к ионному обмену. В отличие от ионов меди (II), ионы натрия способны проникать вглубь ячеистой структуры сорбентов, обмениваясь с ионами водорода функциональных групп сорбента..

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент 2091348 РФ, 1977 МПК 6 С. 04.В. 28/26/. Состав для изготовления теплоизоляционного материала /Ю.А.Александров, Е.И.Цыганова, Н.Н.Калошина. Заявл. 14.09.95, опублик. 27.09.97. Бюл. №27. С.280.
2. Александров Ю.А. "Вспененные" керамические носители для катализаторов окисления монооксида углерода/ Ю.А.Александров, Е.И.Цыганова //Ж. общ. химии. 2001. Т. 71, В. 1, С.14-18.
3. Писарев А.Л. Кинетические закономерности формирования "вспененных" керамических материалов/ А.Л.Писарев, Е.И.Цыганова, Ю.А.Александров// Сб. Вестник ННГУ. Серия химия. 1999. С.14-18.
4. Александров Ю.А. Изучение возможности использования керамических катионообменников в ионной хроматографии / Ю.А.Александров, А.А.Лукутцов, А.Е.Драбовская и др.// Ж. прикладн. химии. 2002. Т.75, В.4. С. 545-548.
5. Лукутцов А.А. Научные основы разработки новых химически и радиационно-устойчивых Cd –содержащих кристаллических материалов/А.А.Лукутцов, М.Л.Спиридонова, Н.А.Кулагина, А.И.Орлова, В.И.Петьков, И.А.Куликов // Ж. прикладн. химии. 2004. Т.77, №8. С.1249 -1255.
6. Лукутцов, А.А. Ионодонорные свойства синтетических керамических материалов типа "Хипек" при контакте с кислыми и основными водными растворами / А.А.Лукутцов, Ю.А.Александров, А.В.Малышев, О.Н.Фролова // Аналитика и контроль. 2004. Т.8, №3. С.253-256
7. Риман В. Ионнообменная хроматография в аналитической химии/В.Риман, Г.Уолт. М.:Мир. 1973. 375 с.

* * * * *

STUDY OF STABILITY OF THE SYNTHETICAL CERAMICS EXCHANGE CAPACITIES

A.A.Lukutsov, Yu.A.Alexandrov, A.A.Stepanova, N.V.Klemens, I.P.Chechina

Total exchange capacities of synthetical ceramics were determined by means of potentiometry. Direct and reversal titration has shown that in addition to the ionic exchange there has place base hydrolysis in functional groups at the interface between ceramics and aqueous solution of base. It was found out that during the utilization of the materials as cation exchangers a decrease in exchange capacity was succeeded by the exchange capacity stabilization. Milling of the materials studied gave an increase in the exchange capacity. It was shown that the ceramics functional groups had selectivity in respect to proton exchange. Sodium ions presented in aqueous solutions took part in the hydrogen ions exchange reaction with functional groups in sorbent, there was no the copper ion exchange detectable in the same conditions.