



ХИМИЯ

УДК 552.523:544.726.2

ОСОБЕННОСТИ ОЦЕНКИ ИОНООБМЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГЛИН

А.Н. Чулков
В.И. Дейнека
Л.А. Дейнека

Белгородский государственный
национальный исследователь-
ский университет,
Россия, 308015 Белгород,
ул. Победы, 85
E-mail: deineka@bsu.edu.ru

В работе приводится анализ результатов кислотно-основного титрования глин и титрования глин раствором берберина в сопоставлении с ионообменной емкостью по отношению к антоцианам, берберину и метиленовому синему. Результаты сопоставлены с прямыми измерениями удельной поверхности по низкотемпературной сорбции азота. Показаны принципиальные различия в сорбции антоцианов, с одной стороны, и берберина и метиленового синего – с другой стороны, что может быть связано с изменением механизма сорбции и может приводить к завышенным оценкам удельной поверхности.

Ключевые слова: глина, кислотно-основное титрование, ионный обмен, антоцианы, берберин, метиленовый синий,

Введение

Среди природных слоистых минералов особое внимание в последнее время уделяют глинам, рассматриваемым в качестве наноструктурных материалов. Отнесение глин к нанообъектам связано с величиной межплоскостного расстояния, которое попадает в нанометровый диапазон [1]. Строго говоря, в данном случае слово «слой» должно быть замененным на другие слова, поскольку оно может быть применено для обозначения трех различных характеристик глин. Первичный слой, для названия которого рекомендуется слово «плоскость» (plane, [2]) образован атомами одного типа – кислорода, – по типу плотнейшей шаровой упаковки с пустотами, распределенными по определенному закону. Такой слой может быть основанием тетраэдрического или октаэдрического (или обоих сопряженных – с обеих сторон плоскости) слоев, для названия которых рекомендуется слово «сетка» (sheet). Наконец, такие сетки образуют «слой» (layer), как основную структуру слоистых минералов. В «межслоевом пространстве», разделяющем слои, могут находиться противоионы, нейтрализующие заряд слоев, молекулы воды и иные *соединения включения*, образующие «интеркалаты». Слой вместе с межслоевым пространством называется «пакетом» (unit structure). В идеале тетраэдрические слои образованы кремнекислородными тетраэдрами, а октаэдрические – алюмогидроксидными октаэдрами; в общих для этих слоев вершинах находятся атомы кислорода. Слои могут иметь заряд благодаря *гетеровалентному* изоморфизму: вместо атомов кремния (Si^{4+}) в центры тетраэдров могут попадать атомы (чаще всего) Al^{3+} или Fe^{3+} ; в центрах октаэдрических полиэдров ионы Al^{3+} могут быть замещенным на Fe^{3+} (*изовалентное* замещение), а также на Fe^{2+} , Mg^{2+} и др. Этот изоморфизм приводит к существованию слоев с различными зарядами (как тетраэдрических, так и октаэдрических сеток). Кроме того возможно существование вакантных центров октаэдров, что приводит к большому разнообразию составов и строения природных слоистых минералов.

В группе каолинита минералы состоят из пакетов с одним тетраэдрическим слоем, построенным на одной из плоскостей октаэдрического слоя (такая слоистая структура обозначается символикой 1:1). В группе монтмориллонита октаэдрический слой с двух сторон имеет смежные тетраэдрические слои (обозначение структуры 2:1),

рис. 1. В группе гидрослюдов так же имеются трехслойные пакеты, отличающиеся от группы монтмориллонита прочной связью между пакетами – без дополнительного слоя противоионов и воды, характерных для структуры монтмориллонита. Известны также слоистые минералы с более сложным строением.

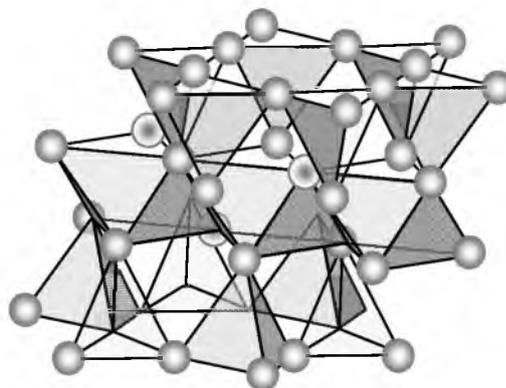


Рис.1. Строение слоя монтмориллонита

Минерал, в котором отсутствует центральный ион в одном из трех октаэдров структурной единицы (см. рис. 1), называют диоктаэдрическим (против триоктаэдрического – в идеальной структуре). Монтмориллонит, относящийся к диоктаэдрическим минералам, вследствие слабой связи между пакетами легко набухает в воде, и обладает высокой катионообменной емкостью (порядка 1 ммоль/г) [3], что позволяет рассматривать его как эффективный наноструктурированный сорбент, свойства которого к тому же могут быть изменены поверхностной химической или физической модификацией органическими веществами [4]. Практическое применение высоких катионообменных свойств глин известно в очистке питьевых и сточных вод от тяжелых металлов [3], в сорбционной очистке катионных органических соединений [5].

Настоящая работа посвящена исследованию некоторых свойств природных глин, определяющих их эффективность. Это необходимо для научно обоснованного выбора сырья для приготовления сорбентов, предназначенных для очистки и концентрирования природных органических соединений катионного строения [6, 7].

Материалы и методы исследования

Для выделения глины исходный растертый в фарфоровой ступке материал смешивали с 0.1 М раствором HCl , смесь встряхивали, выдерживали в течение 0.5 ч для осаждения крупнодисперсных фракций, которые вновь измельчали в ступке для получения новой порции материала. Верхний слой отделяли от осадка декантацией и при седиментации взвеси в течение суток получали тонкодисперсную фракцию, использованную для дальнейшей работы после отмывания деионизированной водой и высушивания в сушильном шкафу при $95^{\circ}C$.

Величину удельной поверхности образцов оценивали по данным низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе TriStar II 3020 (ЦКП БелГУ). Межплоскостное (межпакетное) расстояние в бентонитовой глине определяли с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV (ЦКП БелГУ).

В работе использован метод прямого титрования 0.02 М раствором $NaOH$ водной суспензии глины в H^+ форме и 10%-ного раствора хлорида натрия после ионного обмена с глинами с потенциметрической и кондуктометрической индикацией. Величины катионообменной емкости (КОЕ) глин рассчитывали по формуле 1.

$$КОЕ(мкмоль / г) = \frac{c(NaOH) \cdot V(NaOH)}{m_{навески}} \cdot 1000 \quad (1)$$

где $c(NaOH)$ – концентрация раствора гидроксида натрия, моль/л;

$V(NaOH)$ – объем раствора гидроксида натрия пошедшего на титрование, мл;

$m_{навески}$ – масса навеска глины, г.



Титрование глины берберином вследствие низкой растворимости берберина в воде проводили с использованием водно-ацетонитрильного (в соотношении 70:30 по объему) растворителя, который был использован также и для приготовления градуировочных растворов хлорида натрия (х.ч.) для определения отклика Na^+ -селективного электрода (Элис-112М). Перед титрованием глину переводили в Na^+ -форму.

Для расчета удельной поверхности глин по данным по сорбции метиленового синего, рассчитывали по формуле 2.

$$S_{уд} = \Gamma_{\max} S_m N_a \quad (2)$$

где S_m - площадь молекулы метиленового голубого, 135 \AA^2 [8];
 N_a - постоянная Авогадро, $6.02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$;
 Γ_{\max} - предельная адсорбция метиленового синего, мкмоль/г

Результаты исследования и обсуждение

Результаты кислотно-основного титрования глин оказались весьма информативными. На кривой кондуктометрического титрования, рис. 2, в которой по оси Ox приведено число моль гидроксид-ионов на 1 г глины, обнаруживается минимум, напоминающий минимум при титровании раствора сильной кислоты раствором щелочи, т.е. соответствующая точка эквивалентности может соответствовать числу самых легко доступных, не связанных с основой слоев ионов водорода на внешней поверхности частиц глины. Для бентонитовой глины этот минимум близок к её предельной ионообменной емкости по антоцианам (83.5 мкмоль/г, табл.).

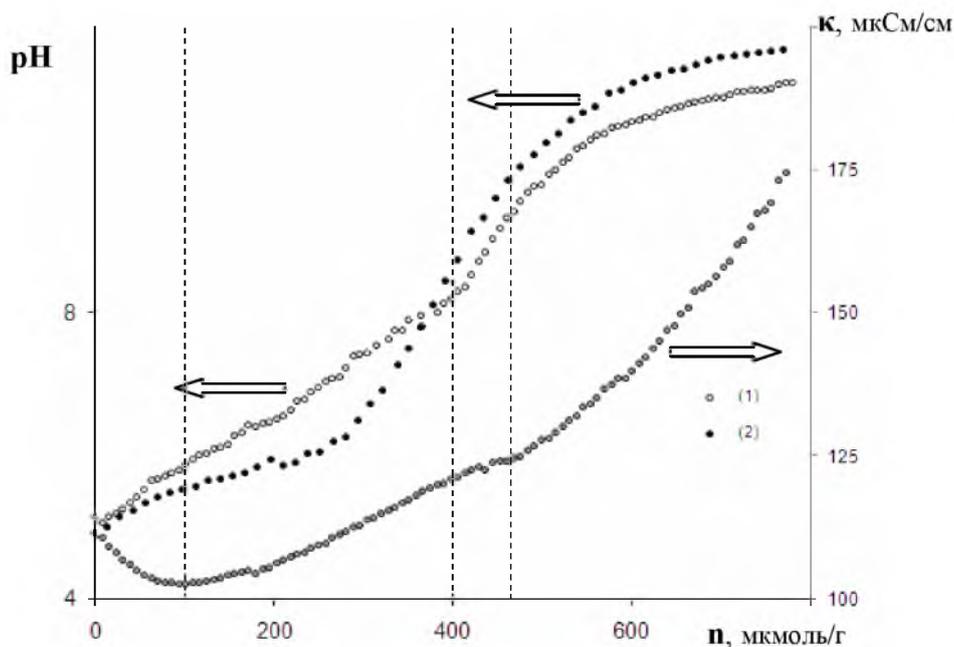
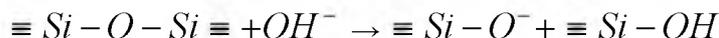


Рис. 2. Кривые титрования бентонитовой глины раствором щелочи
 Кривые – потенциометрического титрования: ○ - взвеси глины; ● - равновесного раствора $NaCl$ после установления ионообменного равновесия; ◐ - кондуктометрического титрования.

При площади участка поверхности глины, занимаемой молекулой антоциана при плоской сорбции на поверхности, порядка 100 \AA^2 , расчет удельной поверхности дает результат около $60 \text{ м}^2/\text{г}$. С другой стороны, удельная поверхность этой же глины, измеренная по низкотемпературной адсорбции азота, примерно вдвое меньше – $28 \text{ м}^2/\text{г}$. При сорбции азота (в вакууме) пакеты монтмориллонита скорее всего агрегированы, а в водной среде при его набухании и последующей деагрегации увеличение доступной поверхности весьма вероятно, что и может служить объяснением полученного расхождения. На кривой потенциометрического титрования глин точка эквивалентности смещена вправо – до 450 мкмоль/г . Большое значение $pH = 9$ для этой точ-

ки свидетельствует о титровании протонов слабой кислоты, например, поверхностных *Si-O-H* или *Al-O-H* групп. Титрование глин щелочью не исключает завышения результатов вследствие возможной деструкции силикатов, например по реакции расщепление силосановых связей:



Титрование равновесного раствора, получаемого при смешении 10% раствора хлорида натрия с глиной, в котором ионы натрия заменяют протоны сорбента, позволило получить близкий результат – 400 мкмоль/г, который может быть только частично занижен вследствие неполноты ионного обмена рис. 2, т.е. оценка ионообменной емкости по двум методам дает сопоставимые результаты.

Таблица

Некоторые параметры свойств поверхности глин

№	Образцы	КОЕ, мкмоль/г	$S_{уд.}$, м ² /г	$\Gamma_{пред.}^2$ мкмоль /г
1	Неосмектин	620	39.7	126.3
2	Бентонитовая глина	445	28.5	83.2
3	Глина (М.Пристань)	390	19.3	65.3
4	Смекта	320	14.6	58.5

¹ - катионообменная емкость по титрованию до заданного pH (9.0);

² - величины избыточной сорбции антоцианов «Каркадэ».

В случае метиленового синего, часто используемого для оценки удельной поверхности сорбентов, и берберина предельная сорбция на этой же глине оказывается существенно выше – достигает 1100 и 950 мкмоль/г, соответственно. По площади, занимаемой одной молекулой метиленового синего, на поверхности сорбента (135 Å²), удельная поверхность образца глины составит 894 м²/г, что больше чем на порядок превышает данные полученные по низкотемпературной сорбции азоту. Если представить глину в виде идеальных не связанных друг с другом пакетов, то удельную поверхность 1 грамма такого материала можно рассчитать по формуле:

$$S_{уд} = 2 \frac{1}{\rho \cdot d} = 560 \text{ м}^2/\text{г}, \quad (3)$$

где ρ – плотность глины, 2.45 г/см³;

d – межплоскостное расстояние, 1.456 нм,

2 – множитель учитывающий сорбцию с обеих сторон пакетов.

Поскольку расчет площади поверхности глины по сорбции метиленового синего почти в 1.5 раза превышает эту величину, то это может свидетельствовать о не плоской сорбции метиленового синего (и берберина) на поверхности глины, что предполагалось также и в некоторых опубликованных работах [5]. Следовательно, надежность определения площади поверхности по сорбции метиленового синего весьма сомнительна, поскольку возможно существенное завышение результатов. Кстати, по нашим данным изотермы адсорбции берберина на глинах описываются изотермой Фрейндлиха, что соответствует большой гетерогенности сорбционных центров [9] или смене механизма сорбции по мере заполнения поверхности [8], в то время как сорбция антоцианов обычно хорошо описывается уравнением Лэнгмюра.

Смена механизма сорбции берберина хорошо заметна по кривой титрования глины в Na^+ -форме раствором берберина с индикацией Na^+ -селективным электродом, рис. 3. На начальном участке, а) рис. 3, тангенс угла наклона асимптотической прямой линии лишь немногим меньше единицы (0.85), что соответствует ионообменному механизму сорбции берберина. На переходном участке, б) рис. 3, тангенс угла наклона увеличивается до 7, при этом в среднем для обоих участков а) и б) – 3.5, что соответствует вытеснению 3-4 моль ионов Na^+ на один моль берберина. Сумма участков а) и б) соответствует ионообменной емкости глины, см. рис. 2. На третьем участке в) наблюдается непропорционально большое высвобождение ионов Na^+ (тангенс угла наклона около 24), что можно интерпретировать как перестройку сорбционного монослоя берберина в неплоскую гидрофобную матрицу ассоциатов молекул – вплоть до уже известного верхнего предела по сорбции берберина (800 – 900 мкмоль/г).

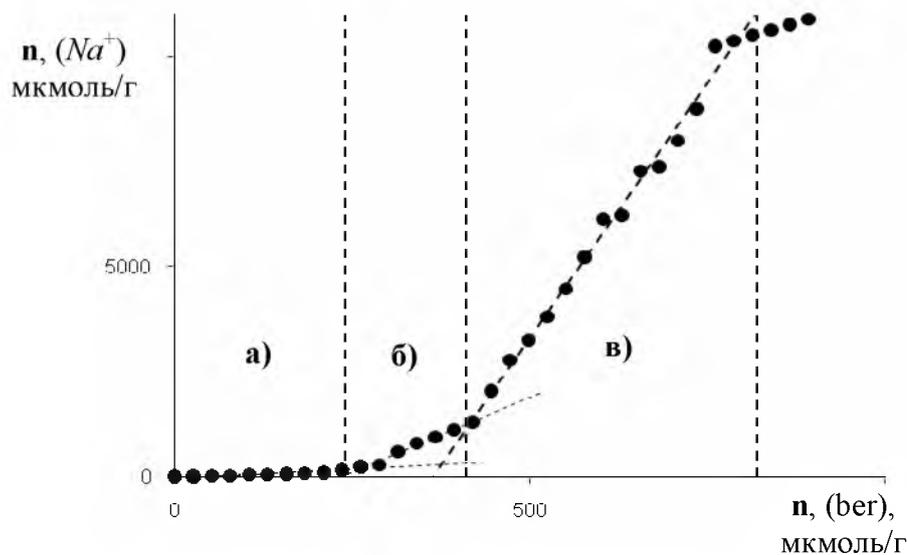


Рис. 3. Кривые титрования бентонитовой глины в Na^+ -форме раствором берберина

Найденные выше особенности сорбционных свойств бентонитовой глины принципиально переносимы и на свойства других образцов глин, табл., рис. 4.

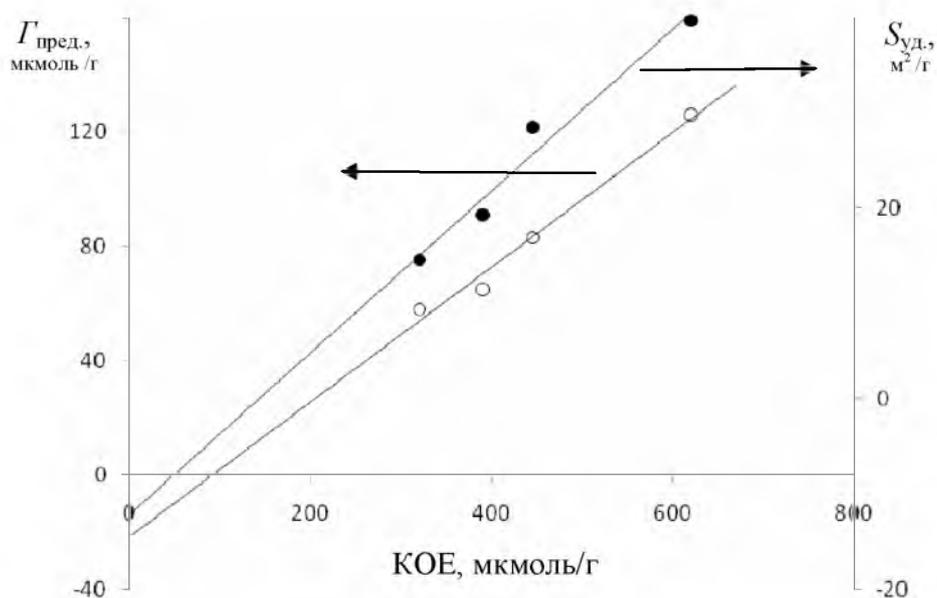


Рис. 4. Сопоставление свойств глин

В таблице приведена и в построении графиков используется ионообменная емкость глин, рассчитанная по титрованию до $pH = 9$ (точка перегиба на кривой потенциометрического титрования взвеси глины, рис. 2). Это значение pH заметно больше, чем в известных предлагавшихся вариантах, по которым ионообменную емкость определяют по замещению ионов водорода на другие ионы до достижения примерно нейтральной среды [10]. Но результаты титрования для обмена H^+ на Na^+ в растворе хлорида натрия заметно превосходят расчетные параметры по титрованию до $pH = 7$ – они соответствуют титрованию до pH выше 8,5, и нет никаких оснований считать эти результаты не соответствующими ионообменным процессам.

При таком подходе наблюдается удовлетворительная корреляция между катионообменной емкостью (КОЕ) и предельной избыточной сорбцией по антоцианам ($G_{\text{пред.}}$, из экстракта напитка «Каркадэ»), уравнение 4.

$$G = 0.24 \cdot \text{КОЕ} - 21.84 \quad (4)$$

Отрицательное значение интерсепта линейной аппроксимации в этом случае можно интерпретировать, как неучастие части протонов в сорбции антоцианов (т.е. результаты титрования немного завышены), а тангенс угла наклона соответствует замещению или экранированию четырех ионов водорода одним моль антоцианов, что примерно соответствует процессу ионообменной сорбции берберина.

С другой стороны, что неожиданно, наблюдается также линейная корреляция между КОЕ и удельной поверхностью, рассчитанной по низкотемпературной сорбции азота, так, как если бы эти глины различались лишь долей основного активного (в отношении ионного обмена) компонента (например, монтмориллонита) в суммарном минеральном составе исследованных глин.

Выводы

В работе показано, что простые методы титрования глин могут быть использованы для получения важной информации о ряде фундаментальных свойств сорбентов на основе природных глин, включая информацию, указывающую на изменение механизма сорбции.

Список литературы

1. Мазо М.А., Маневич Л.И., Балабаев Н.К. Молекулярно-динамическое моделирование структуры и термомеханического поведения кристаллов монтмориллонита // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4, № 9. – С. 118-135.
2. Guggenheim S., Adams J.M., Bain D.C., Bergaya F., Brigattis M.F., Drits V.A., Formoso M.L.L., Gala E., Kogure T., Stanje H. Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006 // Clay Minerals. – 2006. – Vol. 41. – P. 863-877.
3. Adamis Z., Fodor J., Williams R.B. Bentonite, kaolin, and selected clay minerals. Environmental Health Criteria 231. Americas of the World Health Organization. – 2005. – 196 p.
4. Hermosin M.C., Cornejo J. Removing 2,4-D from water by organo-clays // Chemosphere. – 1992. – Vol. 24. – P. 1493-1503.
5. Rytwo G., Nir S., Margulies L. Interactions of monovalent organic cations with montmorillonite – adsorption studies and model calculations // Soil Sci. Soc. Am. J. – 1995. – Vol. 59. – P. 554-564.
6. Дейнека В.И., Лебедева О.Е., Лазебная М.А., Анисимович И.П. Сорбция солей органических азотистых оснований на глинистых минералах // Сорбц. и хроматогр. процессы. – 2007. – Т. 7. – Вып. 3. – С. 473-480.
7. Дейнека Л.А., Чулков А.Н., Дейнека В.И. Сорбция антоцианов природными глинами: зависимость от строения антоцианов и состава экстрагентов // Ж. прикл. химии. – 2009. – № 5. – С. 742-748
8. Hang P.T., Brindley G.W. Methylene blue adsorption by clay minerals. Determination of surface area and cation exchange capacities (Clay-organic studies XVIII) // Clay Clay Minerals. – 1970. – Vol. 18. – P. 203-212.
9. Дейнека В.И., Чулков А.Н., Дейнека Л.А. Моделирование сорбционных процессов на гетерогенных поверхностях // Научные ведомости БелГУ. Серия: Естественные науки. – 2010. – №3(74), Вып.10. – С. 97-106.
10. Carroll D. Ion exchange in clays and other minerals // GSA Bulletin. – 1959. – Vol. 70. – P. 749-779.
11. Meier L.P., Kahr G. Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complex of copper (II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine // Clays Clay Minerals. – 1999. – Vol. 47. – P. 386-388.



PARTICULARITIES OF CLAY ION-EXCHANGE PROPERTIES ESTIMATION

A.N. Chulkov
V.I. Deineka
L.A. Deineka

*Belgorod State National Research
University
Pobedy St., 85, Belgorod, 308015,
Russia*

E-mail: deineka@bsu.edu.ru

In the paper the results of the analysis of clay acid-base titration as well as titration with berberine in comparison with ion-exchange capacity with regard to anthocyanins, berberine and methylene blue have been reported. These were also directly compared with nitrogen low temperature sorption surface area calculation. The principal differences of anthocyanin and the two others – berberine and methylene blue - were pointed out, supposed to be the consequence of the sorption mechanism alteration, leading to the overestimation of the specific surface area.

Key words: clay, acid-base titration, ion exchange, anthocyanins, berberine, methylene blue.