ISSN 2078-5615. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2012. Випуск 53. С. 373–378
Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2012. Issue 53. P. 373–378

УДК 544.723

ВИЗНАЧЕННЯ ПИТОМОЇ КІЛЬКОСТІ ПОВЕРХНЕВИХ ГІДРОКСИЛЬНИХ ГРУП У СУСПЕНЗІЯХ ОКСИДІВ МЕТАЛІВ

Р. Петришин, З. Яремко, М. Солтис, О. Борис

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: petryshyn_roman@list.ru

З використанням 2-pK моделі подвійного електричного шару та результатів потенціометричного титрування водних суспензій оксидів металів знайдено питому кількість поверхневих гідроксильних груп для трьох оксидів: оксиду алюмінію, діоксиду титану та діоксиду цирконію. З'ясовано, що апроксимація диференційних кривих потенціометричного титрування функцією Лоренца дає змогу розділити внесок позитивно заряджених та нейтральних поверхневих гідроксильних груп та знайти їхню загальну кількість.

Ключові слова: поверхневі гідроксильні групи, водні суспензії, оксид алюмінію, діоксид титану, діоксид цирконію.

Адсорбційне модифікування поверхні високодисперсних порошків широко використовують для регулювання колоїдно-хімічних властивостей їхніх композицій на мікро- та нанорівнях. Для встановлення механізму регулювання необхідні знання про структуру адсорбційних шарів, утворених молекулами модифікувальних речовин. Щоб обґрунтувати структуру таких шарів, поряд зі значенням адсорбції потрібна інформація про кількість адсорбційних центрів у досліджуваній адсорбційній системі. У водних суспензіях оксидів металів для багатьох поверхнево-активних речовин такими поверхневими центрами можуть бути поверхневі гідроксильні групи. Тому визначення питомої кількості гідроксильних груп у водних суспензіях оксидів металів є актуальним завданням, оскільки адсорбцію на дисперсних адсорбентах, головно, визначають у кількості адсорбованої речовини на одиницю маси адсорбента, переважно в моль на грам [1].

Для визначення питомої кількості поверхневих гідроксильних груп застосовано pH-потенціометричне титрування водних суспензій оксидів металів [2].

У дослідженнях використані:

- оксид алюмінію Al_2O_3 – білий порошок γ-модифікації з амфотерними властивостями, густина – 3,68 г/см^3;
- діоксид титану TiO_2 – білий порошок рутильної модифікації з амфотерними властивостями, густина – 4,23 г/см^3;
- діоксид цирконію ZrO_2 – білий порошок середньотемпературної модифікації з амфотерними властивостями, густина – 5,85 г/см^3;
- а також розчини KOH (х.ч.), HCl (ч.д.а), KCl (ч.д.а).

Суспензії оксидів металів з концентрацією 20 г/дм^3 за наявності 0,001, 0,01 та 0,1 моль/л KCl для підтримання сталої іонної сили попередньо витримували з метою досягнення рівноваги, перемішуючи впродовж 6 год.

© Петришин Р., Яремко З., Солтис М. та ін., 2012

Потенціометричне титрування проводили за допомогою pH-метра pH-150M у термостатованому (25 ± 0,1°C) реакторі, обладнаному комбінованим електродом, магнітною мішалкою та трубкою для пропускання аргону. Суспензії титрували розчином KOH з концентрацією 0,01 моль/дм^3. Після кожного додавання лугу суспензії витримували протягом 2–5 хв. Покази pH-метра вважали стабільними, якщо протягом хвилини вони не змінювались більше ніж на ±0,01. Одержані результати для суспензій досліджуваних оксидів показані на рисунку.

Результати потенціометричного титрування суспензій оксидів металів використано для розрахунку питомої кількості поверхневих гідроксильних груп за допомогою програми ProtoFit [3], яка за методом найменших квадратів дає змогу визначити ефективні константи дисоціації поверхневих гідроксильних груп згідно з рівняннями:

$$-Me-OH_2^+ \xleftrightarrow{K_1} -Me-OH + H^+,$$

$$-Me-OH \xleftrightarrow{K_2} -Me-O^- + H^+,$$

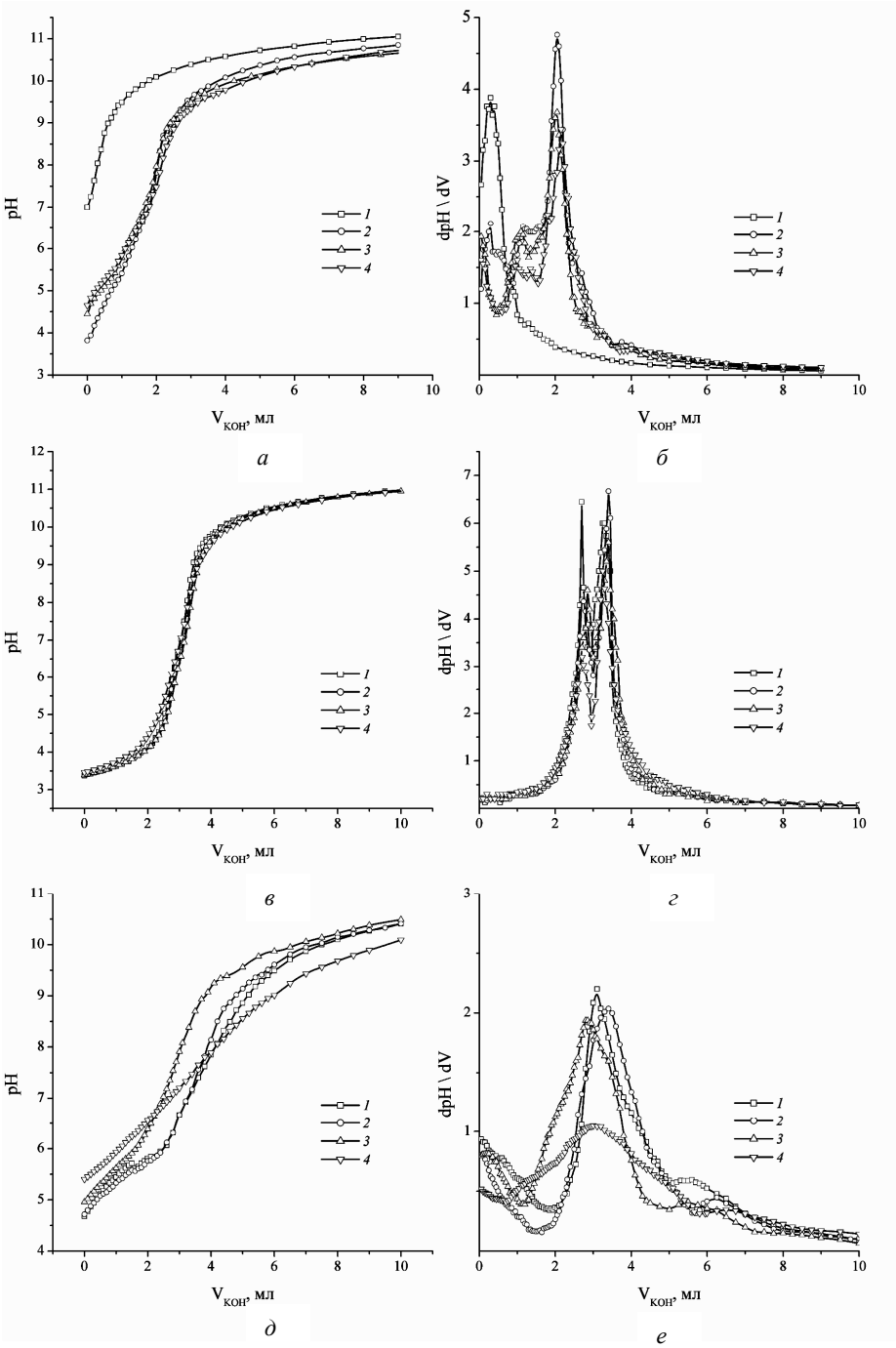
де $-Me-OH_2^+$ – поверхнева група, яка виникає на поверхні внаслідок адсорбції протона з рідкої об'ємної фази; $-Me-OH$ – нейтральна поверхнева гідроксильна група; $-Me-O^-$ – поверхнева група, яка виникає на поверхні внаслідок дисоціації гідроксильної групи і переходу протона в рідку об'ємну фазу, K_1 і K_2 – константи іонізації, які є кількісною мірою кислотності та основності поверхневих гідроксильних груп.

Згідно з описаними вище рівновагами, титрування відбуватиметься у дві стадії, що повинно виявитися у вигляді двох перегинів на кривих титрування, які є відповідальними за титрування поверхневих груп $-Me-OH_2^+$ та $-Me-OH$, відповідно. Результати потенціометричного титрування, подані у координатах $pH-V$, не дають змоги точно визначити точку еквівалентності (див. рисунок *а*, *в*, *д*). Однак, побудувавши криві у координатах $\frac{dpH}{dV}-V$, можна чітко розрізнити максимуми на залежностях та знайти точки еквівалентності для титрування кожної протонованої групи на поверхнях оксидів (див. рисунок, *б*, *г*, *е*).

Одержані диференційні криві титрування мають два максимуми, які можна виділити, розкладаючи їх на окремі складові згідно з функцією розподілу Лоренца [3]:

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi}\frac{\omega}{4(X-X_C)^2+\omega^2},$$

де y і y_0 – dpH/dV суспензії та фоновий рівень, X і X_C – об'єм титранта й об'єм титранта, за якого досягається точка еквівалентності, ω – півширина смуги, A – підінтегральна площа окремого піка. Результати апроксимації диференційних кривих функцією Лоренца для досліджуваних оксидів наведені в табл. 1.



Криві потенціометричного титрування суспензій оксиду алюмінію (*а*, *б*), діоксиду титану (*в*, *г*) та діоксиду цирконію (*д*, *е*) в координатах $pH - V$ (*а*, *в*, *д*) та $dpH/dV - V$ (*б*, *г*, *е*) за різного вмісту KCl, моль/л: *1* – 0; *2* – 0,001; *3* – 0,01; *4* – 0,1

Як бачимо з табл. 1, коефіцієнти кореляції R практично для всіх апроксимованих кривих незначно відрізняються від одиниці, що свідчить про на високу точність описування експериментальних результатів. Значення параметрів X_C та ω для одного й того ж оксиду металу мало змінюються із збільшенням концентрації фонового електроліту KCl, що дає змогу для розрахунку питомої кількості поверхневих гідроксильних груп використовувати 2-pK модель.

Таблиця 1

Результати апроксимації диференційних кривих функцією Лоренца для досліджуваних оксидів

Оксид	Умови титрування	Характеристики максимумів відповідальних за гідроксильні групи				R^2
		$-Me-OH_2^+$		$-Me-OH$		
		X_C	ω	X_C	ω	
TiO_2	0 M KCl	2,69	0,535	3,29	0,450	0,9886
	0,001 M KCl	2,73	0,570	3,36	0,427	0,9929
	0,01 M KCl	2,80	0,641	3,40	0,593	0,9956
	0,1 M KCl	2,60	0,692	3,33	0,672	0,9492
Al_2O_3	0,001 M KCl	1,16	0,803	2,05	0,55	0,9564
	0,01 M KCl	1,07	0,865	2,03	0,644	0,9802
	0,1 M KCl	1,06	0,619	2,14	0,807	0,9787
ZrO_2	0 M KCl	3,24	1,11	5,7	3,73	0,9398
	0,001 M KCl	3,40	1,365	6,14	3,470	0,9628
	0,01 M KCl	2,895	1,873	6,021	1,045	0,9830
	0,1 M KCl	3,092	3,36	6,758	0,544	0,9921

За умовами титрування концентрація поверхневих гідроксильних від'ємних груп наближається до 0. Загальну концентрацію поверхневих гідроксильних груп в одиниці об'єму суспензії можна обчислити за рівнянням

$$C_S = [-Me-OH] + [-Me-O^-] + [-Me-OH_2^+]$$

Одержані результати наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Питомі кількості поверхневих гідроксильних груп для досліджуваних оксидів металів за результатами потенціометричного титрування їхніх водних суспензій

Оксиди	Питомі кількості поверхневих гідроксильних груп, моль/г		
	$-Me-OH_2^+$	$-Me-OH$	Cs
Al_2O_3	$0{,}03\cdot10^{-4}$	$0{,}07\cdot10^{-4}$	$0{,}10\cdot10^{-4}$
TiO_2	$0{,}19\cdot10^{-4}$	$0{,}07\cdot10^{-4}$	$0{,}26\cdot10^{-4}$
ZrO_2	$0{,}31\cdot10^{-4}$	$0{,}11\cdot10^{-4}$	$0{,}42\cdot10^{-4}$

Цікаво зіставити одержані результати з результатами інших методів. За чисельними визначеннями кількості поверхневих груп оксидів металів маємо, що на 1 нм^2 може бути від 5,4 до 10,5 ОН-груп [4].

Для зіставлення одержаних результатів із літературними необхідно перейти від питомої кількості поверхневих гідроксильних груп у моль на літр до поверхневої концентрації в моль на метр квадратний. Такий перехід потребує знання питомої поверхні оксидів металів у досліджуваних суспензіях. Доступна питома поверхня оксидів металів у суспензіях залежить від їхньої агрегативної стійкості. Дослідження агрегативної стійкості водних суспензій цих оксидів, виконані в праці [5], засвідчили, що у водних суспензіях частинки оксидів металів перебувають в агрегованому стані, бо їхні радіуси (2,9 мкм для Al_2O_3, 2,30 мкм для TiO_2 і 0,95 мкм для ZrO_2) перевищують середні радіуси частинок за умов найліпшої стабілізації, досягнутої використанням добавок поверхнево-активних речовин (2,2 мкм для Al_2O_3, 0,52 мкм для TiO_2 і 0,61 мкм для ZrO_2).

Із радіусів частинок за умов найліпшої стабілізації одержуємо, що на 1 нм^2 може бути від 10 до 18 поверхневих гідроксильних груп. Одержані значення значно перевищують результати інших досліджень. Однак, якщо припустити, що під час стабілізації суспензій відбувається неповне редиспергування і сформовані рівноважні агрегати частинок містять три–чотири первинні частинки [6], то кількість поверхневих ОН-груп зменшується до прийнятних значень шість–одинадцять.

Отже, запропонований підхід дає змогу оцінити питому кількість поверхневих гідроксильних груп оксидів металів у реальних системах, що відкриває нові можливості в обґрунтуванні їхнього впливу на колоїдно-хімічні властивості високодисперсних суспензій.

---

1. *Zhang R., Somasundaran P.* Advances in adsorption of surfactant and their mixtures at solid/solution interfaces //Adv. Colloid Interface Sci. 2006. Vol. 123–126. P. 213–229.
2. *Janush W.* Determination of surface ionization and complexation constants from potentiometric titration data // Polish J. Chem. 1991. Vol. 65. P. 799–807.
3. *Turner B.F.* ProtoFit Version 2.0, a Program for Determining Surface Speciation Constants from Titration Data: User's Manual. Dept. of Civil Engineering and Geological Sciences. Notre Dame: Univ. of Notre Dame, 2005.
4. *Тарасевич Ю.И.* Строение и химия слоистых силикатов. К.: Наукова думка, 1988.
5. *Петришин Р.С., Яремко З.М., Солтис М.М.* Агрегативна стабільність водних суспензій мінеральних оксидів у розчинах поверхнево-активних речовин // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2011. Вип. 52. С. 322–326.
6. *Yaremko Z.M., Tkachenko N.H., Bellmann C., Pich A.* Redispergation of TiO_2 Particles in Aqueous Solutions // J. Colloid Interface Sci. 2006. Vol. 296. P. 565–571.

THE DETERMINATION OF SPECIFIC QUANTITY OF HYDROXYLIC SURFACE GROUPS IN SUSPENSIONS OF METAL OXIDES

R. Petryshyn, Z. Yaremko, M. Soltys, O. Borys

Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: petryshyn_roman@list.ru

On the basis of a 2-pK model of the electrical double layer and the results of potentiometric titration of aqueous suspensions of metal oxides the specific quantity of hydroxylic surface groups for three oxides that is for aluminum oxide titanium dioxide and zirconium dioxide, was determined. It was shown that approximation of differential curves of potentiometric titration based on a Lorenz function permits to find the distribution of positively charged and neutral hydroxylic surface groups and to determine their general concentration.

Key words: hydroxylic surface groups, aqueous suspensions, aluminum oxide, titanium dioxide, zirconium dioxide.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОГО КОЛИЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В СУСПЕНЗИЯХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Р. Петришин, З. Яремко, Н. Солтыс, О. Борис

Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина,
e-mail: petryshyn_roman@list.ru

С использованием 2-pK модели двойного электрического слоя и результатов потенциометрического титрования водных суспензий оксидов металлов найдено удельное количество поверхностных гидроксильных групп для трёх оксидов: оксида алюминия, диоксида титана и диокида циркония. Показано, что аппроксимация дифференциальных кривых потенциометрического титрования функцией распределения Лоренца позволяет разделить вклад позитивно заряженных и нейтральных поверхностных гидроксильных групп и определить их общую концентрацию.

Ключевые слова: поверхностные гидроксильные группы, водные суспензии, оксид алюминия, диоксид титана, диоксид циркония.

Стаття надійшла до редколегії 21.10.2011
Прийнята до друку 21.12.2011