

Ryszard SPRYCHA *
Marek KOSMULSKI *
Jerzy SZCZYPA *
Władysław JANUSZ *

ADSORPCJA PROSTYCH JONÓW NIEORGANICZNYCH NA GRANICY FAZ TLENEK METALU / ROZTWÓR ELEKTROLITU

Model site-binding wyjaśnia jakościowo zmiany ładunku powierzchniowego, potencjał udziały i adsorpcji jonów na tlenkach metali w zależności od siły jonowej i wartości pH roztworu prostego elektrolitu 1:1. Natomiast ilościowe wyznaczenie składowych ładunku powierzchniowego jest zagadnieniem kontrwerajnym. W pracy porównano wartości obliczone zmodyfikowaną metodą Lyklemy z wynikami bezpośrednich pomiarów, przeprowadzonych metodą radioizotopową. Modyfikacja metody Lyklemy polega na przyjęciu dodatniej wartości adsorpcji jonów w pH_{pzc} na podstawie wyników pomiarów zamiast przyjmowania zerowej pzc adsorpcji w pH_{pzc} .

1. Wstęp

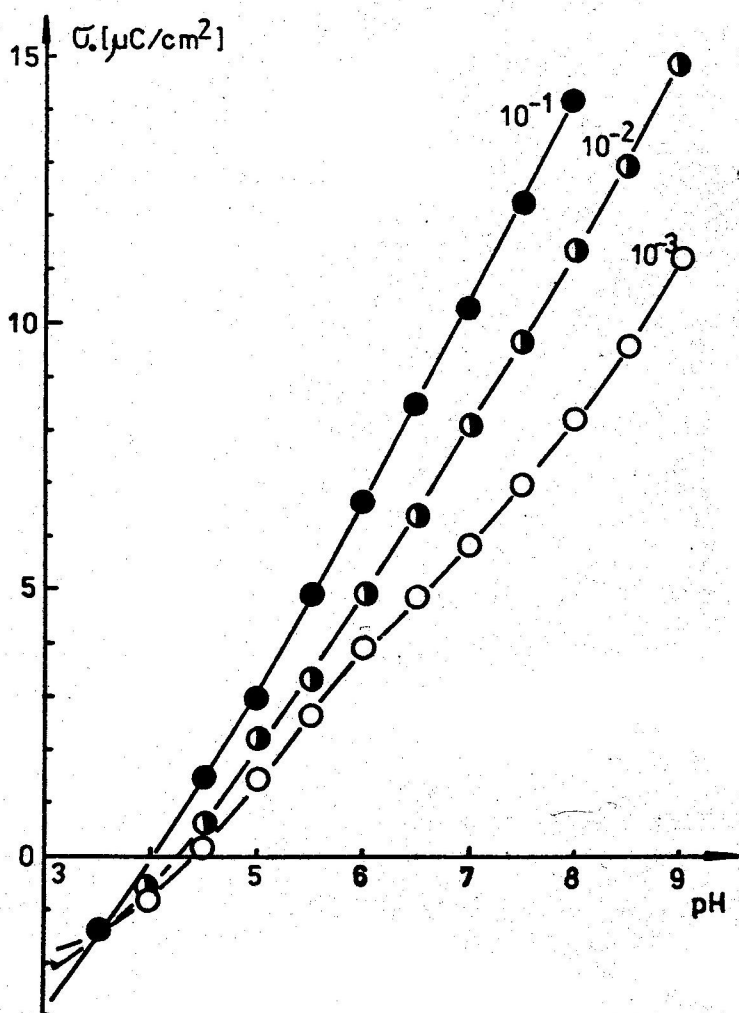
Ogólnie wiadomo, że flotacja minerałów tlenkowych tzn. tlenków i wodorotlenków metali oraz soli kwasów tlenowych, przysparza znacznie więcej problemów niż flotacja minerałów siarczkowych. Do flotacji minerałów siarczkowych stosuje się wysoko selektywne zbieracze keantogeniary, przez co ich oddzielenie od minerałów skały płonnej jest stosunkowo proste. Trudno jest natomiast znaleźć selektywnie działające zbieracze dla minerałów tlenkowych. Wiadomo też, że o efektywności flotacji substancji tlenkowych w znacznej mierze decyduje stan elektryczny powierzchni ziarn mineralnych. Z reguły układ flotacyjny jest bardzo złożony i dlatego celem prześledzenia roli jak i mechanizmu procesu tworzenia się powierzchniowego ładunku elektrycznego na tlenkowych składnikach układu, prowadzi się odrębne badania modelowe w układach prostych, składających się z czystego tlenku oraz wodnego roz-

* Zakład Radiochemii i Chemii Koloidów, Instytut Chemii, 20-031 Lublin

tworu elektrolitu. W literaturze dotyczącej adsorpcji jonów oraz podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz tlenek metalu-roztwór elektrolitu spotyka się rozróżnienie na elektrolity, których jony ulegają tzw. adsorpcji specyficznej oraz elektrolity obojętne, których jony takiej adsorpcji nie ulegają na w/w granicy faz, np. halogenki, czy azotany potasowców. Jako kryterium braku adsorpcji specyficznej w układzie najczęściej cytuje się w literaturze fakt przecinania się w jednym punkcie krzywych miareczkowania potencjometrycznego suspensji tlenku dla różnych sił jonowych elektrolitu (Lyklema 1984). Punkt ten - "common intersection point" cip wyznaczał jednocześnie punkt ładunku zerowego tlenku - pzc. Jak wynika z ostatnio publikowanych prac cip $\neq$ pzc w układach zawierających np. jony metali ciężkich, oprócz tzw. "elektrolitu obojętnego". Co więcej, nawet w przypadku "elektrolitów obojętnych", za jakie uważa się np. KCl, NaNO_3 itp. mimo, że $\text{cip}=\text{pzc}$ nie jest to równoznaczne z brakiem adsorpcji jonów inercyjnych na powierzchni tlenku. Dowodem tego bezpośrednie pomiary adsorpcyjne, przeprowadzane z reguły techniką radioizotopową na szeregu tlenków, jak np. Al_2O_3 (Shiao i wsp. 1981), TiO_2 (Sprycha 1984, Foissy i wsp. 1982, 1986) ZrO_2 (Janusz), SiO_2 (Smit i wsp. 1978) (Li and de Bruyn 1966). Z pomiarów tych wynika, że nawet w punkcie pzc, gdy potencjał powierzchniowy tlenku jest równy zero na powierzchni zaadsorbowana jest pewna ilość zarówno anionów, jak i kationów "elektrolitu obojętnego". W świetle tych faktów, wydaje się, że nazwa "elektrolit obojętny" jest niezbyt właściwa dla wymienionych układów. Z definicji - stężenie "elektrolitu obojętnego" powinno być stałe, niezależnie od pH i ilości dodanego tlenku. Jego jony nie powinny być adsorbowane na powierzchni ciała stałego, lecz mogą być jedynie przeciwjonami w podwójnej warstwie elektrycznej. Podobne zjawisko braku "obojętności" prostych elektrolitów i to obserwowano wcześniej dla elektrod metalicznych (Balashova and Kazarinov 1969).

Generalnie, adsorpcję jonów elektrolitu nośnego określić można dwojako: poprzez bezpośredni pomiar w odpowiednich warunkach doświadczenia lub rozważania termodynamiczne. Ten ostatni sposób wymaga jednak stosowania pewnych arbitralnych założeń.

Porównanie danych, otrzymanych za pomocą obydwu wymienionych metod w stosunku do układów tlenek metalu/wodny roztwór elektrolitu, jak i omówienie pewnych wniosków, płynących z doświadczalnej weryfikacji modelu "site-binding" - jest celem niniejszej pracy.

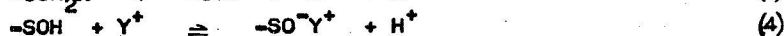
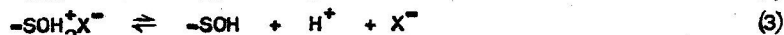


Rys. 1. Ładunek powierzchniowy w układzie ZrO_2 -roztwór NaCl .

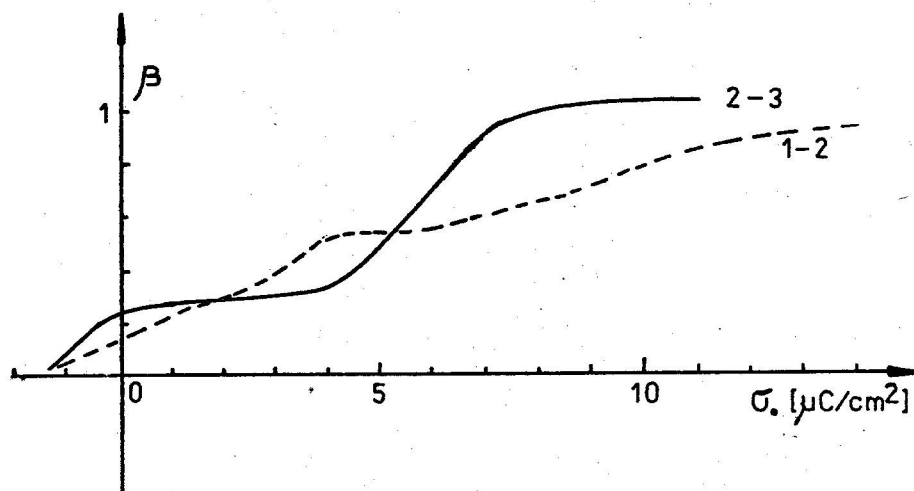
Fig. 1. Surface charge in the system ZrO_2 - NaCl solution.

2. Wyznaczenie składowych jonowych ładunku powierzchniowego

Najnowsza z teorii podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz tlenek metalu/roztwór elektrolitu, tzw. teoria "site-binding" (s-b) zakłada, że ładunek powierzchniowy tlenku powstaje jako wypadkowa czterech podstawowych reakcji:



Zapis powyższy jest uproszczony, jednakże obrazuje dobrze rolę jonów elektrolitu nośnego (X^- - anion; Y^+ - kation).



Rys. 2. Współczynnik Esina-Markowa obliczony z krzywych $10^{-1} - 10^{-2}$ (1-2) i $10^{-2} - 10^{-3}$ (2-3) na rys. 1.

Fig. 2. Esina-Markov coefficient evaluated from curves $10^{-1} - 10^{-2}$ (1-2) and $10^{-2} - 10^{-3}$ (2-3) in Fig. 1.

Jak to wynika z danych doświadczalnych, ładunek powierzchniowy σ_0 dla tlenków jest znacznie wyższy niż ładunek warstwy rozmytej $\tilde{\sigma}_d$, oznaczony na podstawie pomiarów elektrokinetycznych. Wynika stąd, że większość ładunku powierzchniowego skompensowana jest przeciwladunkiem, znajdującym się w obszarze pomiędzy powierzchnią tlenku a płaszczyzną poślizgu. Właśnie teoria site-binding przyjmuje, że adsorpcja jonów elektrolitu nośnego zgodnie z zapisanymi wyżej reakcjami, jest odpowiedzialna za to wysokie skompensowanie ładunku powierzchniowego.

Reakcje (1-4) są charakteryzowane przez stałe równowagi reakcji. W formie logarytmicznej możemy je zapisać jako (Davis i wsp. 1978):

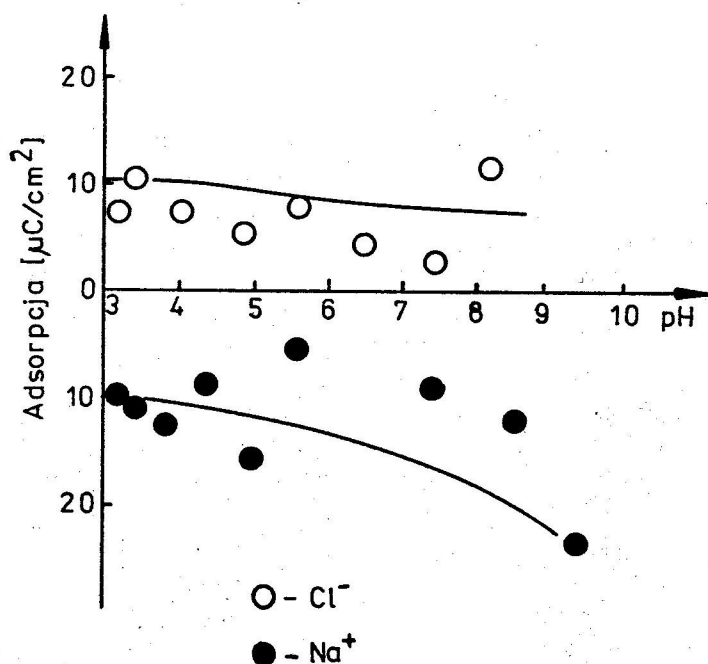
$$pK_{a1}^{int} = pH - \log[SOH] + \log[SOH_2^+] + \frac{e \psi_0}{2.3 kT} \quad (5)$$

$$pK_{a2}^{int} = pH + \log[SOH] + \log[SO^-] + \frac{e \psi_0}{2.3 kT} \quad (5)$$

$$pK_{x^-}^{int} = pH - \log SOH - \log[X^-] \gamma_{\mp} + \log SOH_2^+ X + \frac{e(\psi_0 - \psi_{\beta})}{2.3 kT} \quad (7)$$

$$pK_{Y^+}^{int} = pH + \log[SOH] + \log[Y^+] \gamma_{\mp} + \log[SO^- Y^+] + \frac{e(\psi_0 - \psi_{\beta})}{2.3 kT} \quad (8)$$

Udziały poszczególnych rodzajów grup powierzchniowych w formowaniu ładunków zależą wg tego modelu od wartości stałych równowagi reakcji (1-4).



Rys. 3. Adsorpcja jonów w układzie $10^{-2}M NaCl-ZrO_2$. Punkty - wyniki pomiarów metodą radioizotopową, linie - wyniki obliczeń teoretycznych przy założeniu, że adsorpcja obu jonów w $pzc=10 \mu C/cm^2$.

Fig. 3. Adsorption of ions in the system $10^{-2}M NaCl-ZrO_2$. Points - experimental results obtained by means of radiotracer method lines - theoretical results. Adsorption of both ions at pzc is assumed to be equal to $10 \mu C/cm^2$.

W pracy niniejszej rozpatrywano jedynie reakcje powstawania grup powierzchniowych o charakterze par jonowych, pomiędzy jonem elektrolitu nośnego a naładowaną grupą $-SO^-$ lub $-SOH_2^+$ (reakcje 3 i 4). Miara wielkości adsorpcji jonów elektrolitu nośnego jest wartość $\Delta pK_{\text{complex}}$:

$$\Delta pK_{\text{complex}} = pK_{\text{kation}}^{\text{int}} - pK_{\text{anion}}^{\text{int}} \quad (9)$$

Jak wynika z równań (7), (8) i (9) dla każdej skończonej wartości $\Delta pK_{\text{complex}}$ adsorpcja, zarówno kationów, jak i anionów elektrolitu nośnego w punkcie pzc jest różna od zera. Teoria ta wyklucza więc niejaśnie istnienie "obojętnych elektrolitów" dla układów tlenek metalu/roztwór elektrolitu.

W oparciu o powyższą teorię można więc wyznaczyć wielkość adsorpcji anionów i kationów elektrolitu nośnego dla różnych wartości

$\Delta pK_{\text{complex}}$. Jedynie w przypadku $\Delta pK_{\text{complex}} = 0$ wielkość adsorpcji kationów i anionów w pzc wynosi zero, co odpowiadałoby definicji elektrolitu obojętnego.

Jedną z przyczyn obserwowanego braku "obojętności" jonów prostych elektrolitów w stosunku do tlenków może być fakt niewłaściwej interpretacji obserwowanych zjawisk. Mimo, że w pzc makropotencjał $\psi_0 = 0$ to jednakże obecność na powierzchni lokalnie grup naładowanych zarówno dodatnio, jak i ujemnie, może powodować oddziaływania pomiędzy tymi grupami a jonami elektrolitu. W konsekwencji powoduje to, że w punkcie ładunku zerowego stwierdza się adsorpcję jonów elektrolitu nośnego.

W przypadku tlenków o znacznie rozwiniętej powierzchni właściwej możliwy jest bezpośredni pomiar gęstości adsorpcji jonów elektrolitu nośnego w funkcji pH roztworu, a co za tym idzie, bezpośrednie określenie składowych jonowych ładunku determinowanych reakcjami (3) i (4). Znając wielkość adsorpcji w punkcie pzc, można też bezpośrednio wyliczyć z równań (7) i (8) wartość stałych kompleksowania. Inną metodą obliczenia składowych jonowych ładunku powierzchniowego jest ich wyliczenie z danych miareczkowania potencjometrycznego na podstawie rozważań termodynamicznych (Lyklema 1972).

Współczynnik Jesina-Markewa (E-M) wprowadzony został dla układu Hg/roztwór elektrolitu. Jest on miarą zmiany potencjału elektrody, koniecznego dla utrzymania stałej wartości ładunku powierzchniowego przy zmianie aktywności elektrolitu nośnego, tzn.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \ln \gamma_{\pm} c} \right)_{\infty}$$

Gdzie: E - potencjał elektrody

$\gamma_{\pm}$ - średni wsp. aktywności elektrolitu nośnego

c - stężenie elektrolitu nośnego.

Odpowiednikiem współczynnika E-M dla układów koloidalnych jest współczynnik β (Lyklema 1972). Potencjał powierzchni cząstek koloidalnych określony jest zgodnie z równaniem Nernsta, przez stężenie jonów potencjałotwórczych pdi w roztworze (James i Parks 1982). Dla tlenków współczynnik E-M określony jest równaniem

$$\beta = \frac{d \text{ pH}}{d \log \gamma_{\pm} c} \quad (10)$$

Współczynnik β można określić, analizując krzywe miareczkowań potencjometrycznych, przeprowadzonych dla różnych stężeń elektrolitu nośnego. Zgodnie z analizą Lyklemy (1972), dla elektrolitów 1-1 typu NaCl, KNO₃ itd., mamy:

$$\sigma_{+} = - \frac{\sigma_0}{2} + \frac{1}{2} \int_0^{\sigma_0} \beta d\sigma_0 + \sigma_{+,pzc} \quad (11)$$

$$\sigma_{-} = - \frac{\sigma_0}{2} - \frac{1}{2} \int_0^{\sigma_0} \beta d\sigma_0 + \sigma_{-,pzc} \quad (12)$$

Gdzie: stałe całkowania $\sigma_{+,pzc}$ i $\sigma_{-,pzc}$ są wartościami przeciwna-dunku związanego z adsorpcją odpowiednio, kationów i anionów w punkcie pzc., tj. po nieobecność pola elektrycznego. Dalsza analiza Lyklemy polega na założeniu, że $\sigma_{+} = \sigma_{-} = 0$ w pzc, co jest konsekwencją "braku specyficznej adsorpcji". Podstawiając $\sigma_{+,pzc} = \sigma_{-,pzc} = 0$ w równaniach (11) i (12) otrzymuje się wartości dodatnie adsorpcji kationów na powierzchniach ujemnie naładowanych oraz ujemne wartości adsorpcji kationów na powierzchniach naładowanych dodatnio. Dla anionów odpowiednio, adsorpcja powinna być dodatnia na powierzchniach dodatnio naładowanych i ujemna na powierzchniach naładowanych ujemnie. Wniosek ten stoi w pozornej sprzeczności z wynikami badań adsorpcyjnych szeregu autorów (Shiao i wsp. 1981, Sprycha 1984, Foissy i wsp. 1982, 1986, Janusz, Smit i wsp. 1978, Li oraz Bruyn 1966), z których wynika, że dodatnia adsorpcja kationów i anionów ma miejsce po obu stronach pzc. Sprzeczność tę można usunąć, przyjmując, że w pzc $|\sigma_{+}| = |\sigma_{-}| \neq 0$. Warunek ten zgodny jest z wartościami adsorpcji, mierzonymi doświadczalnie oraz z teorią s-b. Zgodnie z teorią s-b pzc i cip pokrywają się, a pomimo to, zarówno aniony jak i kationy są adsorbowane w pzc.

W związku z powyższym można zaproponować następujące metody wyznaczenia stałych całkowania:

- bezpośredni pomiar adsorpcji kationów i anionów w pzc;
- pomiar adsorpcji kationów i anionów w okolicy pzc, a następnie wyznaczenie adsorpcji w punkcie pzc poprzez graficzną interpolację;

- pomiar adsorpcji kationów i anionów dla różnych wartości pH i wyznaczenie stałych równowagi reakcji (1-4), a następnie wyznaczenie wartości adsorpcji anionów i kationów w pzc na podstawie tych stałych.

Pomiar adsorpcji odbywa się na ogół metodą radioizotopową. Jest ona obarczona szeregiem błędów, np. wartości adsorpcji mogą być zawyżone ze względu na wymianę izotopową. Nawet dla bardzo czystych preparatów efekt ten może być znaczny ze względu na dużą ilość ciała stałego w stosunku do cieczy.

Źródłem błędów może być także wzajemne oddziaływanie warstw podwójnych, często ciała stałego o wysokim stężeniu. Efekt ten powinien z kolei prowadzić do zmniejszania wartości adsorpcji jonów. Osobnym problemem jest woda, zawsze obecna na powierzchni tlenków. Całkowite odwodnienie tlenku wymaga na ogół bardzo drastycznych warunków osuszania, a w szczególności wysokich temperatur, przy których szybkości dyfuzji w ciele stałym są znane. Dlatego też w praktyce stosuje się próbki tlenku, zawierające ilość wody, która przy dużym stosunku ciała stałego do cieczy może mieć pewien wpływ na otrzymane wyniki adsorpcyjne. W związku z powyższymi efektami, wielkości adsorpcji określone metodą radioizotopową, należy traktować raczej jako szacunkowe. Niemniej jednak szacunek ten wydaje się znacznie lepszy niż arbitralne przyjęcie $\sigma_+ = \sigma_- = 0$ w pzc. Dlatego też opisana metoda wyznaczania adsorpcji jonów elektrolitu 1:1 stanowi postęp w stosunku do metody Lyklemy.

Literatura

- Balashova N.A. and Kazarinov V.E., in *Electroanalytical Chemistry*, Bard J., ed. 2, 135, Marcel Dekker, N.Y. 1969.
- Foissy A.M., Pandou A., Lamarche J.M. and Jafferzic-Renault N., *Colloids Surfaces*, 5, 363, 1982.
- Jafferzic-Renault N., Pichat P., Foissy A. and Mercier R., *J.Phys.Chem.*, 90, 2733, 1986.
- Janusz W., *J.Colloid Interface Sci.* w druku.
- Li M.C. and de Bruyn P.L. *Surface Sci.*, 8, 203, 1986.
- Lyklema J., *J.Electroanal.Chem.*, 37, 53, 1972.
- Lyklema J., *J.Colloid Interface Sci.*, 99, 109, 1984.
- Shiao S.Y. and Meyer R.E. *J.Inorg. Nucl.Chem.*, 43, 3301, 1981.
- Shiao S.Y. Egozy Y. and Meyer R.E., *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 43, 3309, 1981.
- Smit W., Holten C.L.M., Stein N.N. de Gocij J.J.M. and Theelen N.N.J. *J.Colloid Interface Sci.*, 63, 120, 1978.
- Sprycha R., *J.Colloid Interface Sci.*, 102, 173, 1984.

ABSTRACT

Sprycha R., Kosmulski M., Szczypa J., 1988. Adsorption of simple inorganic ions at the metal oxide - electrolyte solution interface. Physicochem. Probl. Miner. Process., 20; 135-143 (polish text).

When the value of anion and cation adsorption at pzc is known, the values of their adsorption for pH values slightly different from pzc may be determined using Lyklema's approach.

The theoretical prediction is in good agreement with the measured values of adsorption for the system zirconia - NaCl. For the other systems the values of anion and cations adsorption at pzc are not known and the determination of ionic charge composition must be based on arbitrary assumptions.

Содержание

Р.Спрыха, М.Космульский, Е.Щыпа, 1988. Адсорбция нормальных неорганических ионов на границе раздела фаз окись - раствор электролита. Физикохимические вопросы обогащения, 20; 135-143.

Модель site binding выясняет качественные изменения поверхностного заряда, дзета-потенциала и адсорбции ионов на окисях металлов в зависимости от ионной силы и значения pH раствора нормального электролита 1:1. Качественное определение составляющих поверхностного заряда - это разногласный вопрос. В работе сравнивались теоретические результаты, полученные модифицированным методом Лыклема, с результатами экспериментальных измерений, проведенных радиоизотопным методом. Модификация Лыклема заключается в приеме положительного значения адсорбции в pH точки нулевого заряда на основе результатов измерений, вместо нулевой адсорбции в pH точки нулевого заряда.