

Małgorzata M. KIELKOWSKA

Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej
Politechniki Śląskiej w Gliwicach

SPEKTROFOTOMETRYCZNA IDENTYFIKACJA PRODUKTÓW SORPCJI OLEINIANU NA ILMENICIE

Wykonano spektrofotometryczne - ATR badania produktów sorpcji oleinianu na ilmenicie w zakresie pH od 3 do 9. Stwierdzono, że produktem sorpcji jest $\text{FeOl}_n(\text{OH})_{3-n}$ oraz oleinian sodu.

Wstęp

W pracy przedstawione są wyniki spektrofotometrycznych (ATR) badań powierzchni ilmenitu po sorpcji oleinianu sodu z roztworów wodnych w zakresie pH od 3 do 9. Badania zostały wykonane w celu identyfikacji produktów sorpcji w zależności od pH roztworu.

Pasma pochłaniania oleinianów w podczerwieni związane są z grupami C-H ($1500\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$; $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$) i C=O ($1500\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$). Dla kwasu oleinowego charakterystyczne jest pasmo C=O przy 1710 cm^{-1} . Pasma znajdujące się w zakresie $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ pochodzą od asymetrycznych drgań grupy C=O i są charakterystyczne dla soli kwasu oleinowego.

Część doświadczalna

Odczynniki

Wszystkie stosowane odczynniki były w stopniu czystości cz.d.a. Roztwory oleinianu sodu i kwasu oleinowego sporządzano bezpośrednio przed pomiarem.

Metodyka pomiarów spektrofotometrycznych

Widma IR ATR były rejestrowane spektrofotometrem SPECORD 71 IR wyposażonym w przystawkę ATR własnej konstrukcji [1]. Stosowano element

refleksyjny z monokryształu Ge o parametrach; $n = 4$, $Q = 45^\circ$, $N = 25$. Przed każdym pomiarem kontrolowano czystość powierzchni elementu refleksyjnego rejestrując widmo układu Ge - powietrze i uzyskując w ten sposób linię tła.

W celu zarejestrowania widma oleinianu zaadsorbowanego na powierzchni sproszkowanego minerału przyjęto następujący sposób przygotowania próbek; naważkę minerału (0,5 g) wsypywano do 50 ml roztworu oleinianu sodu o stężeniu 10^{-3} kmol/m³ i odpowiednim pH, po czym kondycjonowano przez 30 minut przy swobodnym dostępie powietrza. Następnie roztwór odsączało, a minerał przemywano delikatnie wodą destylowaną w celu usunięcia pozostałości roztworu zatrzymanego między ziarnami. Mokrą próbkę umieszczano na powierzchni elementu refleksyjnego, odparowywano wodę w temperaturze pokojowej i po umieszczeniu płytki w kuwecie na przystawce ATR rejestrowano widmo powierzchni minerału.

Widma wzorcowe oleinianów rejestrowano w sposób standardowy dla techniki ATR.

Ze względu na to, że widma produktów powierzchniowych są mało intensywne, zastosowano komputerową wielokrotną rejestrację interesujących fragmentów widma, połączoną z uśrednianiem oraz wygładzaniem krzywych poprzez interpolację wielomianową.

Wyniki pomiarów spektrofotometrycznych

Produktami sorpcji oleinianu na powierzchni ilmenitu mogą być; oleinian żelaza, kwas oleinowy oraz oleinian sodu. Rys. 1. przedstawia widma oleinianu sodu, żelaza oraz kwasu oleinowego. Analiza spektrofotometryczna roztworów kwasu oleinowego i oleinianu sodu w zależności od pH została przedstawiona w oddzielnych pracach [2, 3].

Pasma pochłaniania oleinianów charakterystyczne i związane z właściwościami kationu znajdują się w zakresie $1500-1750\text{ cm}^{-1}$. W tym więc zakresie widma prowadzono pomiary. Pozostałe pasma pochodzące od drgań C - H mają, w opisywanych badaniach, mniejsze znaczenie. Z tego względu pominięto zakres widma od $2000-4000\text{ cm}^{-1}$.

Ponieważ roztwory oleinianu w zależności od pH mają różny skład [2]. Należy się spodziewać, że sorpcja z roztworów kwaśnych i alkalicznych będzie zachodziła w różny sposób.

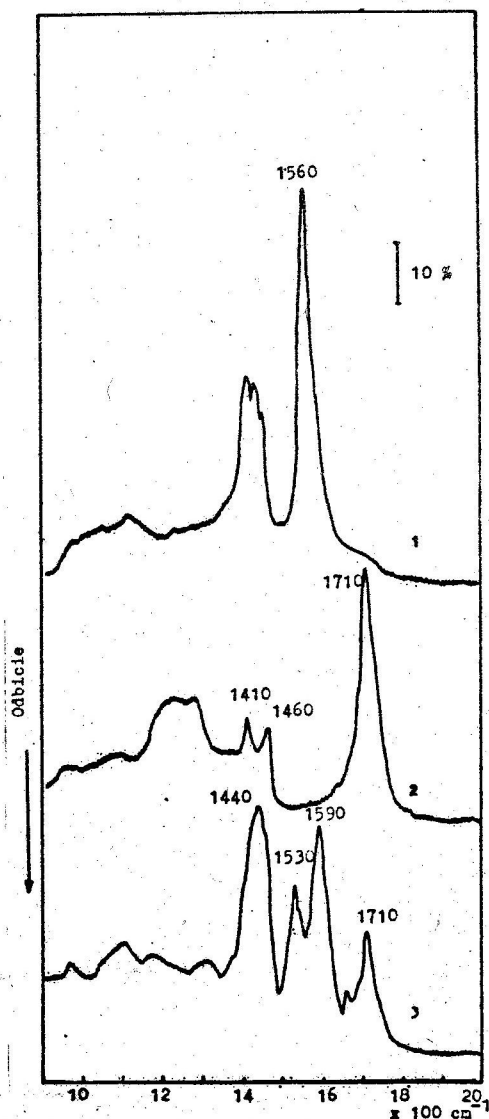
Wyniki uzyskane w kwaśnym zakresie pH przedstawione są na rys. 2a. Krzywa 2 jest widmem ilmenitu przed sorpcją. Pasma przy 1000 cm^{-1} można przypisać produktowi utlenienia ilmenitu. Krzywe 3 - 5 są widmami powierzchni ilmenitu po sorpcji z roztworów oleinianu sodu o stężeniu 10^{-3} kmol/m³. Pasma pochłaniania $1590-1600\text{ cm}^{-1}$ są charakterystyczne dla

grupy $\text{Q} = 0$ oleinianu żelaza (rys. 1c), [4]. Ze względu na małą intensywność pasm pochłaniania w widmach produktów powierzchniowych, zastosowano wielokrotne, sterowane komputerem rejestrowanie widma. Na rysunku 2b przedstawiony jest interesujący zakres widma 5. Przedstawiona krzywa jest średnią z pięciu widm. Widać na nim wyraźne pasmo przy 1590 cm^{-1} .

W zakresie kwaśnym ($\text{pH} = 2-4$) w roztworze sporządzonym z oleinianu sodu znajduje się kwas oleinowy (rys. 3), [2]. Oleinian żelaza stwierdzony na powierzchni (rys. 2) może się tworzyć w wyniku oddziaływania kwasu. Aby to potwierdzić wykonano analogiczne doświadczenie z roztworem kwasu oleinowego o stężeniu 10^{-3} kmol/m^3 (rys. 4a i b). Pasma przy 1590 cm^{-1} świadczy o tworzeniu się oleinianu żelaza, pasmo przy 1715 cm^{-1} świadczy o obecności na powierzchni ilmenitu również kwasu oleinowego.

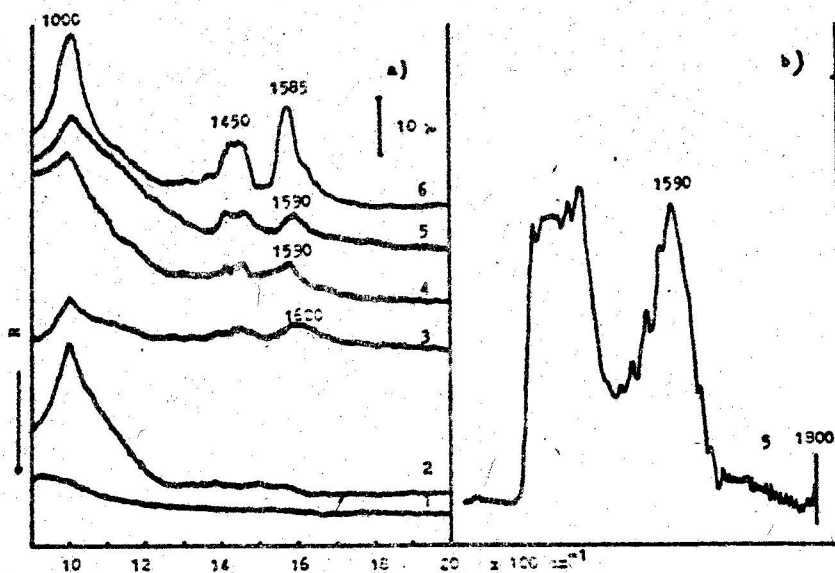
Aby uzyskać dodatkowe informacje zarejestrowano również widma roztworów pozostałych po sorpcji i oddzieleniu ziarn ilmenitu. Wyniki przedstawione są dla roztworu wyjściowego oleinianu sodu (rys. 2a, 6) oraz emulsji kwasu oleinowego (rys. 4b). W obydwu przypadkach w widmach są pasma pochłaniania przy 1000 cm^{-1} pochodzące od produktu utlenienia ilmenitu - prawdopodobnie tlenku żelaza trójwartościowego oraz pasma charakterystyczne dla oleinianu żelaza.

Na rys. 5 przedstawione są wyniki dla zakresu $\text{pH} = 8-9$. W tym zakresie na powierzchni ilmenitu może adsorbować się również



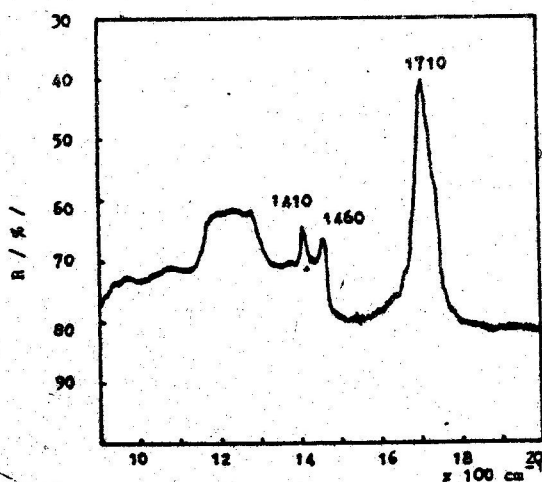
Rys. 1. Widma ATR: 1 - oleinian sodu, 2 - kwasu oleinowego, 3 - oleinianu żelaza

oleinian sodu. Aby sprawdzić czy tak jest rejestrowano dwa widma dla każdej próbki. Pierwsze, bezpośrednio po wyjęciu ilmenitu z roztworu i usunięciu pozostałości roztworu, drugie po intensywnym płukaniu wodą destylowaną ziarn minerału. Przy $\text{pH} = 9$ na powierzchni ilmenitu znajduje się dość duża ilość oleinianu sodu, który charakteryzuje się pasmem pochłaniania 1565 cm^{-1} (rys. 5 - widmo 4, rys. 1 - widmo 7). Po wypłukaniu tej warstwy na powierzchni próbki znajdują się ślady produktu sorpcji (rys. 5 - widmo 5).

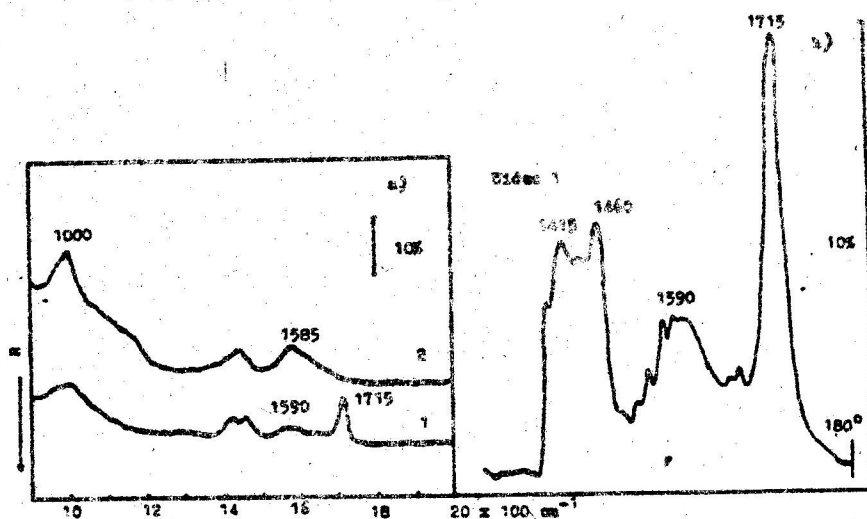


Rys. 2. Widma powierzchni ilmenitu po sorpcji z roztworów kwaśnych oleinianu sodu

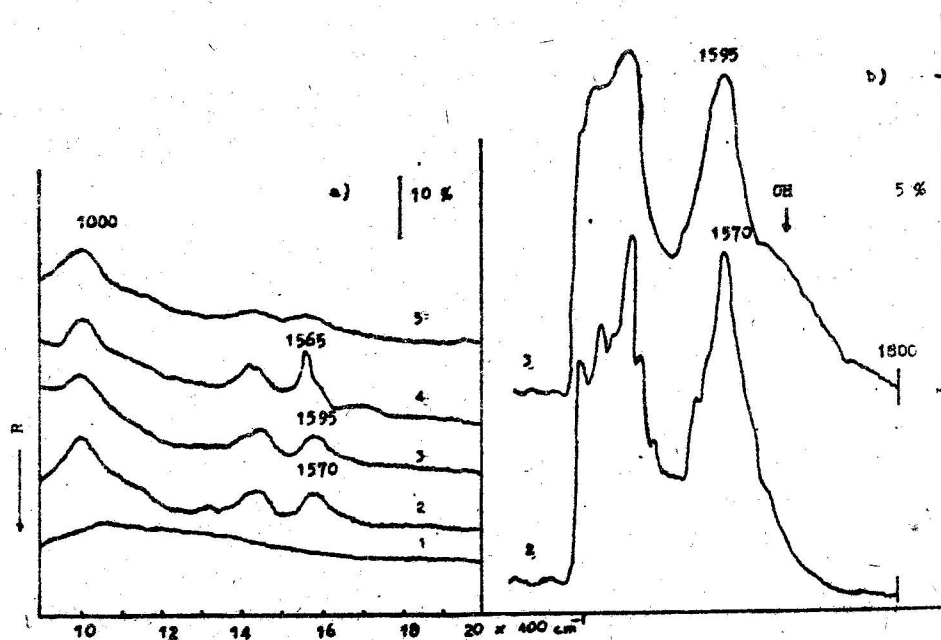
1 - tło, 2 - ilmenit czysty, 3 - $\text{pH} = 2,86$, 4 - $\text{pH} = 3,58$, 5 - $\text{pH} = 4-7$, 6 - roztwór po sorpcji $\text{pH} = 2,86$



Rys. 3. Widmo ATR roztworu oleinianu sodu o $\text{pH} = 3$



Rys. 4. Widma ATR, 1 - powierzchni ilmenitu po sorpcji z roztworu kwasu oleinowego o stężeniu 10^{-3} kmol/m³, 2 - roztworu pozostałego po sorpcji



Rys. 5. Widma powierzchni ilmenitu po sorpcji z roztworów oleinianu sodu $c = 10^{-3}$ kmol/m³; 1 - tło / Ge - powietrze, 2 - pH roztworu 8,2, 3 - ta sama próbka płukana wodą, 4 - pH roztworu 9, 5 - ta sama próbka płukana wodą

W widmach powierzchni ilmenitu po sorpcji z roztworu o $\text{pH} = 8,2$ są pasma pochłaniania oleinianu sodu przy 1565 cm^{-1} (rys. 5 - widmo 4) po wypłukaniu próbki wodą pozostaje warstwa produktu powierzchniowego charakteryzującego się pasmem pochłaniania przy 1595 cm^{-1} . Poszerzenie pasm po stronie większych liczb falowych świadczy o obecności również grup OH.

Dyskusja wyników

Uzyskane wyniki pomiarów spektrofotometrycznych można interpretować następująco. W kwaśnych roztworach rozpuszczalność ilmenitu jest duża. Roztwory oleinianu zawierają więc kwas oleinowy i przechodzące z powierzchni do roztworu jony żelaza. Oleinian żelaza tworzy się wskutek oddziaływania wzajemnego tych dwóch substancji w roztworze i następnie sorbuje na powierzchni minerału w formie cząsteczkowej. O takim mechanizmie sorpcji świadczą widma roztworów po sorpcji, w których obserwuje się wyłącznie pasma pochłaniania oleinianu żelaza oraz produktu utlenienia ilmenitu (rys. 2a, widmo 6, rys. 3 i rys. 4b). Dla niektórych próbek pasmo pochłaniania $\text{C} = \text{O}$ oleinianu żelaza przesunęło się do 1600 cm^{-1} (rys. 2, widmo 3) co może wskazywać, że sorpcja oleinianu zachodzi poprzez sorpcję kwasu oleinowego i następnie utworzenie powierzchniowego oleinianu żelaza. W doświadczeniu z kwasem oleinowym obserwowano kwas na powierzchni ilmenitu (rys. 4 widmo 2).

Inaczej przebiega sorpcja w alkalicznym zakresie pH. Powyżej $\text{pH}=8$ roztwór oleinianu sodu zawiera jony oleinianowe oraz niewielką ilość kwasu oleinowego [2]. Na powierzchni ilmenitu sorbuje się oleinian sodu słabo związany z powierzchnią. Pod warstwą oleinianu sodu znajduje się warstwa silnie związanego oleinianu żelaza (rys. 5, widmo 3), którego ilość maleje ze wzrostem pH (rys. 5, widmo 5). Obecność grup OH może świadczyć o powstawaniu w tym zakresie pH związków typu $\text{Fe}(\text{O})_n(\text{OH})_{3-n}$ [5].

LITERATURA

- [1] M.M. Kielkowska, M. Łapkowski, J. Strojek, Patent PRL Nr 110960.
- [2] J. Drzymała, M.M. Kielkowska, "Spectrophotometric analysis of aqueous sodium oleate titrated with hydrochloric acid", Spectrochim. Acta, będzie publikowane.
- [3] J. Drzymała, M.M. Kielkowska, J. Lekki, "Study of germanium - sodium oleate flotation system", Int. J. Miner. Process, będzie publikowane.

- [4] I.A. Wainszenker, D. Kriwelewa, Materiały kolokwiuma po teorii flotacji, 39-41, (1970).
- [5] I.A. Wainszenker, W.J. Hajman, Issledovanie deistviya flotacjonnych reagentov. Leningrad 1965., s. 182-203.

SPECTROPHOTOMETRIC ANALYSIS OF PRODUCTS OF OLEATE
SORPTION AT THE ILMENITE-AQUEOUS SOLUTION INTERFACE

Spectrophotometric investigation is presented on the products of the oleate sorption on ilmenite within the pH range from 3 to 9. Ferric oleate, $\text{FeO} \cdot \frac{1}{n}(\text{OH})_{3-n}$ and sodium oleate have been detected on the surface of ilmenite. It was also found that ferric oleate precipitated from the acidified bulk solution.