

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОБМЕННОЙ ЕМКОСТИ И ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ОБРАЗЦОВ ТИПА $\text{Me(II)}_{0,5}\text{Me(IV)}_2(\text{PO}_4)_3$

**А.А. Лукутцов, Н.В. Горбачева, О.А. Редозубова**

Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского  
603950, ГСП-43, Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23, корп.5  
Lukutsov@rambler.ru

Поступила в редакцию 14 ноября 2007 г.

Обратным потенциометрическим титрованием определена обменная емкость и равновесная концентрация фосфат-ионов, перешедших в 0,1 М водный раствор гидроксида натрия, для четырех образцов типа  $\text{Me(II)}_{0,5}\text{Me(IV)}_2(\text{PO}_4)_3$ , где в качестве  $\text{Me(II)}$  выступают ионы стронция или кадмия, а в качестве  $\text{Me(IV)}$  ионы циркония или титана. Показано, что титрование аликвоты с сорбентом приводит к завышенным значениям полной обменной емкости по сравнению с титрованием отстоявшегося прозрачного раствора такого же объема. Дано объяснение полученным результатам. Установлено, что стронций-титан-фосфатный образец химически менее стоек по сравнению с тремя остальными образцами.

Проточно-инжекционным способом с фотометрическим окончанием исследована кинетика перехода ионов стронция из стронций-титан-фосфатного образца в 25 %-ные водные растворы гидроксида натрия и аммиачной воды, а также в 36 % раствор соляной кислоты.

**Ключевые слова:** полная обменная емкость, химическая устойчивость, синтетические неорганические фосфатсодержащие сорбенты, концентрированные кислоты и основания

**Лукутцов Альберт Алексеевич** – к.х.н., 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 более 50 публикаций.

**Горбачева Наталья Вячеславовна** – выпускница кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

**Область научных интересов:** хроматографические методы анализа.

**Редозубова Ольга Александровна** – выпускница кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

**Область научных интересов:** анализ объектов окружающей среды.

В ионной хроматографии остро стоит проблема получения сорбентов с малой обменной емкостью [1]. В настоящее время в качестве сорбентов применяются как материалы на полимерной основе, так и силикагели с модифицированной поверхностью [2]. Полимерные сорбенты подвержены набуханию, приводящему к возрастанию гидростатического давления в колонке, деструктивным изменениям структуры сорбента и, связанным с ними, снижением эффективности процесса разделения. Сорбенты на основе силикагеля требуют последующей твердофазной модификации поверхности. В процессе эксплуатации модифицированный слой постепенно удаляется с подвижной фазой из колонки, ухудшая воспроизводимость результатов и снижая эффективность процесса разделения [3].

Сорбенты на основе пенокерамики [4] и кристаллических (минералоподобных) форм [5] являются новыми синтетическими материалами. Они легко синтезируются из исходных веществ или отходов гальванического производства при температурах от 600-800 до 1000-1100 °С. Ионогенные фосфатсодержащие группы за счет химического взаимодействия входят в структуру этих материалов, проявляя катионообменные

свойства. Обладая значительной термостойкостью, радиационной и химической устойчивостью по отношению к воде, растворам кислот и оснований, эти материалы находят важное практическое применение в экологии с целью захоронения вредных для живых организмов радиоактивных и химических веществ.

Возможность применения этих новых материалов в качестве сорбентов для хроматографии требует детальных аналитических исследований, в первую очередь сорбционных свойств и химической устойчивости. Именно эти задачи поставлены нами в качестве цели исследования.

Установлено [5], что образцы типа  $\text{Me(II)}_{0,5}\text{Me(IV)}_2(\text{PO}_4)_3$  проявляют катионообменные свойства и обладают обменной емкостью, приемлемой для использования этих сорбентов в ионной хроматографии. По методике, описанной в работе [5], на кафедре химии твердого тела химического факультета нашего университета под руководством д.х.н. профессора Орловой А.И. были синтезированы четыре образца стронций- и кадмий-цирконий фосфата, а также стронций- и кадмий-титан фосфата. Все эти образцы относятся к семейству структурных аналогов трифосфата

натрия дициркония (NZP) и имеют каркасное строение [6]. Различаются же между собой они размерами ионов между собой химической стойкостью по отношению к контактирующим жидким средам.

Для всех этих образцов была определена обменная емкость. Кинетика перехода ионов стронция из твердого образца в жидкие контактирующие среды была изучена на стронций-титан-фосфатном образце.

Учитывая значительную химическую устойчивость исследуемых нами сорбентов, в качестве жидких контактирующих сред были выбраны 25 %-ные растворы гидроксида натрия и аммиачной воды, а также 36 %-ный раствор соляной кислоты. Концентрированные растворы позволили провести исследования стойкости выбранных сорбентов в экстремально жестких условиях их эксплуатации.

Обменную емкость всех четырех образцов и количество фосфат-ионов перешедших из них в контактирующий 0,1 М раствор гидроксида натрия изучали методом обратного потенциометрического титрования [7]. Измерение величины водородного показателя pH вели с помощью универсального иономера ЭВ-74 (стеклянный и хлорид-серебряный электроды).

Кинетику поступления ионов стронция из образца  $\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  в контактирующие среды изучали проточно-инжекционным способом с использованием жидкостного хроматографа "Цвет 306" с фотометрическим детектированием на спектрофотометре СФ-00. Все исследования проводили при температуре 20 °С.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошкообразную навеску исследуемого образца массой около 0,2 г переводили в водородную форму путем многочасового контакта с 0,1 н раствором серной кислоты при постоянном перемешивании. Центрифугированием исследуемый образец освобождали от раствора, отмывали дистиллированной водой до устойчивого значения pH, близкого к нейтральному раствору. К отмытому образцу добавляли 30 мл 0,1 М водного раствора гидроксида натрия и выдерживали при комнатной температуре в течение 24 часов. Затем отбирали 15 мл отстоявшегося прозрачного раствора щелочи, а неотобранные 15 мл оставляли вместе с исследуемым твердым образцом. Отдельно титровали обе аликвоты 0,1 н раствором серной кислоты. Кривые титрования (зависимость величины pH от объема прибавляемого титранта), подобные представленным на рис.1, были получены

Me(II) и Me(IV), а, следовательно, и размерами ячеек [6]. Поэтому исследуемые образцы должны различаться для всех исследованных нами образцов сорбентов. Они позволяют определить эквивалентный объем и рассчитать полную обменную емкость (ПОЕ, мг-экв. / г сорбента) по формуле:

$$\text{ПОЕ} = C_n \cdot V_3 / m_{\text{обр.}}$$

где  $C_n$  – нормальная концентрация титранта;  $m_{\text{обр.}}$  – навеска образца, г;  $V_3 = V_{\text{NaOH}} - V_2$ ;  $V_{\text{NaOH}}$  – аликвотный объем щелочного раствора, отобранный для титрования, мл;  $V_2$  – эквивалентный объем титранта из кривой потенциометрического титрования, соответствующий полному оттитровыванию системы, мл.

Метод обратного потенциометрического титрования позволяет наряду с ПОЕ рассчитать количество фосфат-ионов, перешедших за время контакта из навески исследуемых материалов в 0,1 М раствор щелочи:

$$N_{\text{PO}_4^{3-}} = C_n \cdot (V_2 - V_1) \cdot V_{\text{сумм.}} / V_{\text{ал.}} \cdot m_{\text{обр.}}$$

где  $N_{\text{PO}_4^{3-}}$  – содержание фосфат-ионов, перешедших из навески образца в контактирующий раствор щелочи, ммоль-экв./г;  $(V_2 - V_1)$  – эквивалентный объем, соответствующий оттитровыванию фосфата натрия от дигидро- ( $V_1$ ) до гидрофосфата ( $V_2$ ), мл;  $V_{\text{сумм.}}$  – суммарный объем 0,1 М раствора гидроксида натрия, прилитый к навеске исследуемого материала, мл;  $V_{\text{ал.}}$  – аликвотный объем 0,1 М раствора гидроксида натрия, мл.

Кинетика перехода ионов стронция из стронций-титан-фосфатного образца в контактирующие жидкие среды была исследована проточно-инжекционным способом. Навеску образца массой 0,2 г помещали в центрифужную пробирку и заливали 3 мл контактирующего раствора. При постоянном перемешивании проводили контактирование фиксированное время, центрифугировали, отбирали микрошприцом МШ-10 по 8 мкл прозрачного раствора и вводили в анализатор. Через последний прокачивали 0,01 М водный раствор метилтимолового синего в 2 %-ном растворе аммиачной воды со скоростью 1,4 мл/мин. В потоке происходило взаимодействие ионов стронция с комплексообразователем. Сигнал зависимости оптической плотности от времени со спектрофотометрического детектора СФ-00 хроматографа «Цвет-306» фиксировали самописцем КСП-4 в виде пика при длине волны 400 нм.

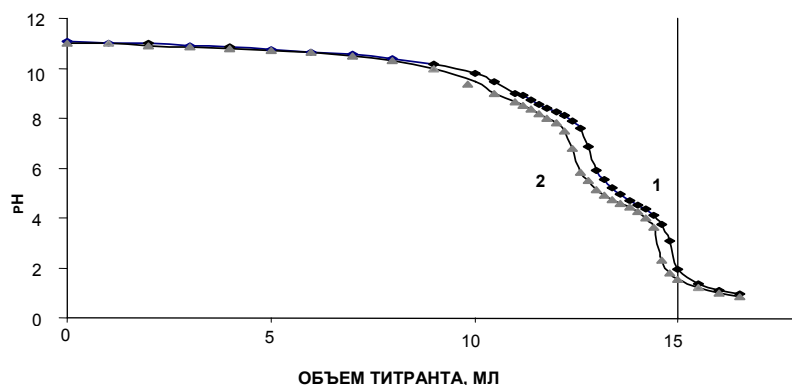


Рис. 1. Кривые обратного потенциометрического титрования (зависимость величины pH от объема 0,1 н раствора серной кислоты) после контакта 0,1 М раствора гидроксида натрия со стронций-титан-фосфатным образцом (объем аликвоты 15 мл): 1 - отцентрифугированный раствор, 2 - раствор щелочи в присутствии твердого образца

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вид кривых титрования (рис. 1) свидетельствует о том, что наряду с находящейся в избытке щелочью в растворе находятся также соли фосфорной кислоты. Доказательством этого является соответствие значений рН таковым при титровании гидро- и дигидрофосфатов натрия. Таким образом, наряду с реакциями ионного обмена при контакте с 0,1 М раствором гидроксида натрия протекают и реакции щелочного гидролиза.

Исследования, проведенные на всех четырех образцах сорбентов, показали, что процесс титрования аликвотного объема щелочи в присутствии сорбента дает систематически несколько завышенные результаты по сравнению с равным по величине объемом щелочи, освобожденной от образца. Это характерно как для величины ПОЕ так и для количества фосфат-ионов, переходящих в 0,1 М раствор щелочи за время контакта с исследуемым образцом.

Проверка по *t*-критерию Стьюдента и *F*-критерию Фишера показала, что, за исключением стронций-титан-фосфатного образца, оба способа обратного потенциометрического титрования дают равнозначные величины с отсутствием существенного различия между средними значениями. Поэтому в табл. 1 представлены усредненные экспериментальные результаты. Сравнение двух столбцов экспериментальных данных показывает, что для всех исследованных образцов содержание фосфат-ионов выше по сравнению с ионами водорода. Таким образом, поставщиком фосфат-ионов являются не только функциональные фосфатсодержащие группы, но и матричная структура исследованных материалов. Следовательно, характеристикой химической устойчивости исследуемых материалов по отношению к агрессивным контактирующим средам является содержание фосфат-ионов, перешедших в раствор из образцов сорбента.

Таким образом, наибольшей химической стойкостью обладает кадмий-титан-фосфатный образец. Для стронций-титан-фосфатного образца содержание фосфат-ионов вдвое превышает таковое для других исследованных образцов. Следовательно, этот образец при контакте со щелочью разрушается сильнее. Поэтому кинетика перехода ионов стронция из образца в контактирующие растворы проточно-инжекционным способом была исследована именно на этом образце

сорбента. Градуировочная зависимость площади пика от массы ионов стронция описывается уравнением

$$S = 0,8465 M + 86,686,$$

где *S* - площадь под выходной кривой, мм<sup>2</sup>; *M* - масса ионов стронция, мкг.

Эта зависимость позволила исследовать кинетику перехода ионов стронция из стронций-титан-фосфатного образца в контактирующие среды: 25 % раствор гидроксида натрия, 25 % раствор аммиачной воды и 36 % раствор соляной кислоты.

Экспериментальные результаты представлены на рис. 2.

Из рисунка видно, что при контакте исследуемого образца с 25 %-ными растворами гидроксида аммония и, особенно, с гидроксидом натрия, концентрация ионов стронция в растворе при 96 часах контакта достигает максимума, а затем снижается. При контакте с 36 % раствором соляной кислоты такая зависимость выражается кривой с насыщением.

Подобный ход кривых при контакте со щелочными растворами может быть объяснен разрушением матричной структуры образца. При этом ионы стронция и фосфат-ионы переходят в раствор. Когда произведение равновесных концентраций становится больше произведения растворимости труднорастворимого фосфата стронция, происходит выпадение осадка. При титровании кислотой аликвоты раствора щелочи с образцом этот осадок, взаимодействуя с титрантом, завышает расход последнего, а, следовательно, приводит к завышению величины ПОЕ. Таким образом, результаты, полученные спектрофотометрией, соответствуют таковым при потенциометрическом титровании.

Для стронций-титан-фосфатного образца на дифрактометре ДРОН-2 в одинаковых условиях были сняты и записаны рентгенограммы после контакта его с 36 %-м раствором соляной кислоты и 25 %-ными растворами аммиачной воды и гидроксида натрия в течение суток. При малых углах отражения рентгеновских лучей  $2\theta$  в интервале от 10 до 20 градусов при этом проявляется аморфное гало, по площади которого чисто качественно можно судить о степени разрушения кристаллической структуры образца. Площади аморфных участков исследованных образцов представлены в табл. 2.

Таблица 1

Значение полной обменной емкости и содержание фосфат-ионов, перешедших в 0,1 М раствор гидроксида натрия за время контакта равного 24 часам, полученные способом обратного потенциометрического титрования (*n* = 5, *p* = 0.95)

Образец	Способ титрования	ПОЕ, мМоль-экв. / г сорбента	Содержание фосфат-ионов, мМоль-экв./ г сорбента
$Sr_{0,5}Zr_2(PO_4)_3$	1 и 2	$0,15 \pm 0,04$	$1,0 \pm 0,4$
$Cd_{0,5}Zr_2(PO_4)_3$	1 и 2	$0,7 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,4$
$Cd_{0,5}Ti_2(PO_4)_3$	1 и 2	$0,3 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,4$
$Sr_{0,5}Ti_2(PO_4)_3$	1	$0,06 \pm 0,02$	$2,0 \pm 0,5$
	2	$0,3 \pm 0,1$	

Примечания: 1 – титрование 15 мл отстоявшегося прозрачного раствора проконтактировавшей щелочи, 2 – титрование такой же аликвоты с образцом сорбента. Для трех первых образцов в таблице приведены объединенные усредненные данные по обоим способам титрования.

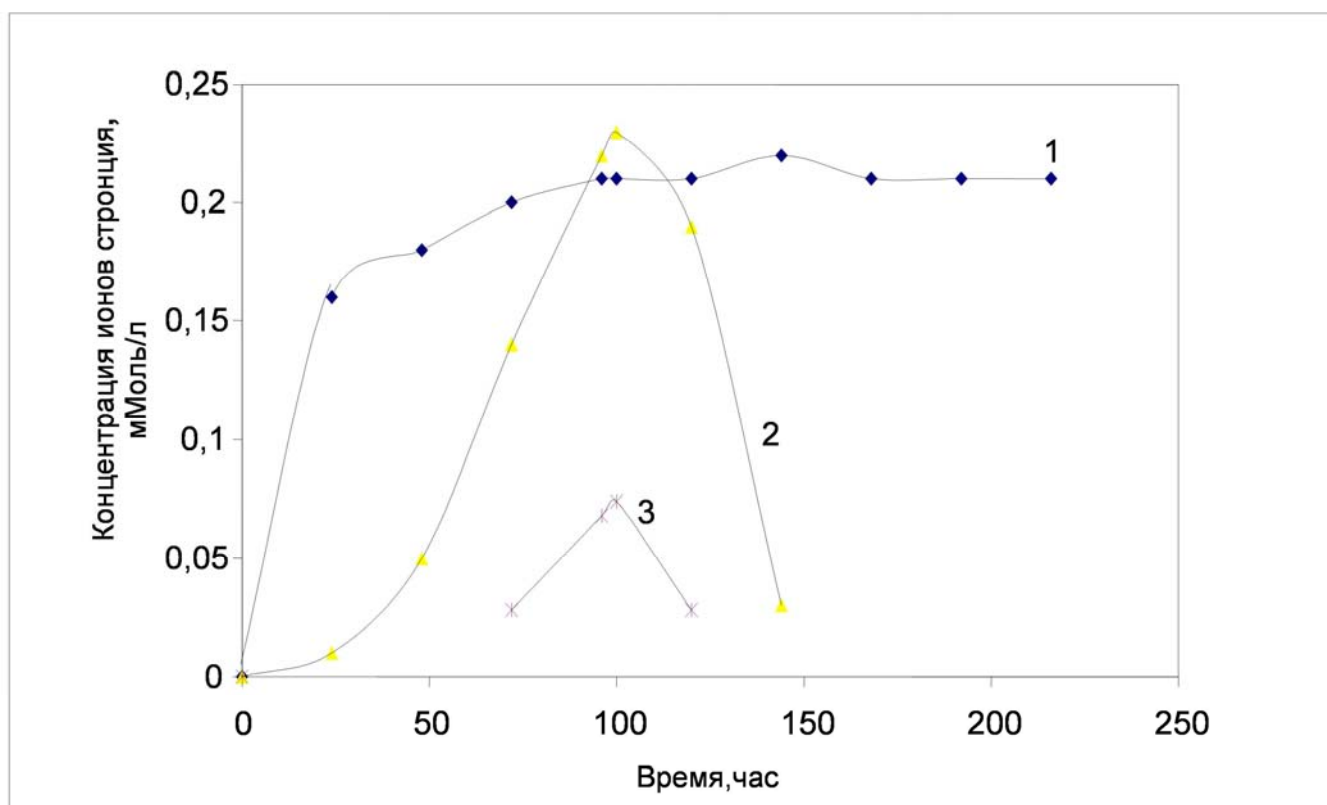


Рис. 2. Зависимость концентрации ионов стронция (II) от времени контакта стронций-титан-фосфатного образца с растворами: 1 – 36 % соляной кислоты, 2 – 25 % гидроксида натрия, 3 – 25 % гидроксида аммония

Таблица 2

Площади аморфных участков рентгенограмм для стронций-титан-фосфатного образца после 24 часов контакта с агрессивными жидкими растворами ((рентгенограммы получены в одинаковых условиях)

Жидкая агрессивная среда	Площадь аморфного гало, см <sup>2</sup>
25 % водный раствор NaOH	3,85
25 % раствор NH <sub>4</sub> OH	0,96
36 % раствор соляной кислоты	2,38

В отличие от концентрированных растворов соляной кислоты и аммиачной воды 25 %-ный водный раствор гидроксида натрия является самой агрессивной средой по отношению к стронций-титан-фосфатному образцу.

Сравнение между собой исследованных сорбентов по содержанию фосфат-ионов, перешедших из них в 0,1 М контактирующий раствор гидроксида натрия (табл. 1), показывает, что самым нестойким к агрессивным средам образцом является стронций-титан-фосфатный образец. В порядке возрастания химической стойкости образцы располагаются в следующий ряд: кадмий-цирконий-фосфат, стронций-цирконий-фосфат и кадмий-титан-фосфат.

Величина полной обменной емкости содержащих стронций титан- и цирконий-фосфатных образцов меньше, чем содержащих кадмий. В отличие от других образцов сорбентов для стронций-титан-фосфатного образца величина ПОЕ существенно зависит от способа ее определения.

## ВЫВОДЫ

1. Методом обратного потенциометрического титрования определена обменная емкость и равновесная концентрация фосфат-ионов для четырех синтезированных образцов типа  $Me(II)_{0.5}Me(IV)_2(PO_4)_3$ , где в качестве Me(II) выступают ионы стронция или кадмия, а в качестве Me(IV) – ионы циркония или титана.

2. Установлено, что стронций-титан-фосфатный образец химически менее стоек по сравнению с тремя остальными образцами.

3. Проточно-инжекционным способом с фотометрическим окончанием исследована кинетика перехода ионов стронция из стронций-титан-фосфатного образца в 25 %-ные водные растворы гидроксида натрия и аммиачной воды, а также в 36 % раствор соляной кислоты.

4. Выявлено существенное различие обменной емкости для стронций-титан-фосфатного образца при обратном потенциометрическом титровании аликвоты прозрачного раствора и таковой же в присутствии твердого сорбента. Титрование аликвоты с сорбентом приводит к завышенным значениям полной обменной емкости. Это объяснено разрушением матричной структуры сорбента с последующим образованием осадка фосфата стронция. При последующем титровании кислотой аликвоты щелочного раствора с этим осадком кислота будет расходоваться и на растворение фосфата стронция. Это же, в свою очередь, приводит к завышению результатов по определению ПОЕ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шпигун О.А. Состояние и тенденции развития отечественной ионной хроматографии / О.А. Шпигун, Ю.А. Золотов // Тез. докл. Первая Всесоюзная конференция по ионной хроматографии (19-21 июня 1989 г. Москва). М.: 1989, с. 3.
2. Халдна Ю.Л. Способы синтеза сорбентов для ионной хроматографии // Тез. докл. Первой Всесоюзной конференции по ионной хроматографии (19-21 июня 1989 г. Москва). М.: 1989, с. 5.
3. Гурьев И.А. Хроматографические свойства силосорба С-18, модифицированного додецилбензолсульфокислотой, при разделении катионов щелочных и щелочно-земельных металлов / И.А. Гурьев, А.А. Лукутцов, А.Я. Яшин // ЖФХ. 1997. Т. 71, № 11. С. 2073-2076.
4. 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.
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. Лазорьяк Б.И. Дизайн неорганических соединений с тетраэдрическими анионами // Успехи химии. 1996. Т. 65, № 4. С. 307-315.
7. Риман В. Ионообменная хроматография в аналитической химии / В. Риман, Г. Уолт. М.: Мир. 1973. 375 с.

## RESEARCH OF EXCHANGE CAPACITY AND CHEMICAL STABILITY OF SAMPLE $\text{Me(II)}_{0.5}\text{Me(IV)}_2(\text{PO}_4)_3$

*A.A. Lukutsov, N.V. Gorbacheva, O.A. Redozubova*

Using back potentiometric titration exchange capacity and equilibrium concentration phosphate-ions in 0.1 M water solution NaOH for four samples  $\text{Me(II)}_{0.5}\text{Me(IV)}_2(\text{PO}_4)_3$  (Me(II) is Sr(II) or Cd(II) and Me(IV) is Ti(IV) or Zr(IV)) was determined. It was shown that titration of aliquot with sorbent resulted in high value of full exchange capacity in comparison with titration of settled clear solution. All results were explained. It was determined that strontium-titanium-phosphate sample is less chemical stability then other samples.

Using flow-injection analysis with photometric detection kinetic transfer of Sr(II) from strontium-titanium-phosphate sample to 25 % water solutions NaOH and  $\text{NH}_4\text{OH}$  and 36% water solution HCl was analyzed.

**Key words:** full exchange capacity, chemical stability, synthetic inorganic phosphate-containing sorbents, concentrated acids and bases.