

АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДНИХ СУСПЕНЗІЙ ДИСПЕРСНИХ ОКСИДНИХ СИСТЕМ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Л.С. Андрійко¹, М.Л. Малишева², Є.М. Пахлов¹, В.І. Зарко¹

¹Інститут хімії поверхні Національної академії наук України
вул. Ген. Наумова 17, 03680 Київ-164

²Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Вивчено адсорбцію полівінілового спирту та іонів двовалентного свинцю на поверхні високодисперсного кремнезему та алюмокремнезему. Зроблено оцінку кількості кислотних центрів на поверхні алюмокремнеземів, яка дорівнює 0,8 мкмоль/м².

The absorption of polyvinyl alcohol and lead(II) on the high disperse silica and alumina/silica surfaces was studied. The quantity of Brønsted acid sites on alumina/silica surfaces was found to be equal to 0.8 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$.

Вступ

Використання водних суспензій дисперсних оксидів в медичній практиці, в першу чергу – високодисперсного кремнезему (ВДК), добре відоме [1]. Висока адсорбційна ємність ВДК щодо білкових молекул обумовлена природою активних центрів його поверхні [1]. Зберігаючи основні активні центри на поверхні ВДК (ОН-групи) та синтезуючи нові додаткові активні центри (наприклад, бренстедівські кислотні центри у випадку високодисперсних алюмокремнеземів - АК) [2], одержуємо високоефективний сорбент, здатний адсорбувати на одиницю поверхні більшу кількість молекул білка [3].

В цій роботі досліджено адсорбційні властивості водних суспензій високодисперсних кремнезему та алюмокремнезему щодо полівінілового спирту (ПВС) та іонів Pb(II).

Експериментальна частина

У роботі використано високодисперсні кремнезем (питома поверхня 230 м²/г) та алюмокремнеземи АК1, АК3 та АК8 (вони містять, відповідно, 1, 3 та 8% аморфного Al_2O_3) з питомою поверхнею 207, 188 та 308 м²/г, синтезовані на Калуському заводі Інституту хімії поверхні НАН України. Молекулярна маса полівінілового спирту (ПВС) 43000.

Величину адсорбції ПВС на поверхні ВДК та АК1, АК3 і АК8 розраховували за різницею концентрацій полімера в розчині до і після контакту з поверхнею адсорбента. Концентрацію ПВС у водному розчині визначали методом віскозиметрії за калібрувальними графіками.

Дослідження адсорбції іонів Pb(II) на адсорбентах проводили в діапазоні рН від 3 до 10 при заданій концентрації металу з використанням $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ та радіоактивної мітки - іонів ²¹⁰Pb(II). Величину рН регулювали за допомогою автоматичної системи Dosimat. Як нейтральний електроліт використовували розчин 10⁻³ М NaClO_4 . Дослідження радіоактивних зразків проводили на радіометрі Beckman Gamma 5500В.

Результати та їхнє обговорення

Ізотерми адсорбції ПВС на поверхні ВДК та АК1, які наведені на рис. 1, 2, добре описуються рівнянням Ленгмюра, що дозволяє визначити ємність моношару на поверхні. Вона дорівнює 150 мг ПВС на 1 г ВДК або 160 мг/г для АК1.

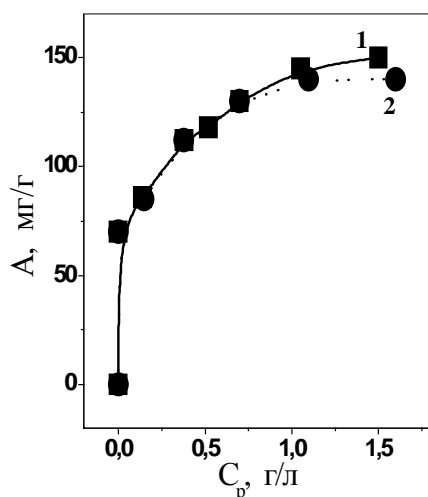


Рис. 1. Ізотерми адсорбції ПВС на ВДК (1) та АК1 (2).

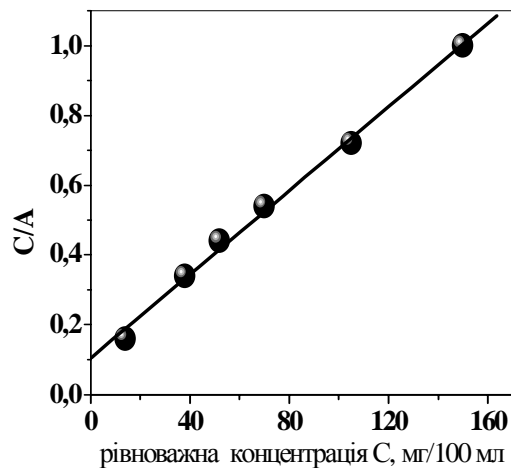


Рис. 2. Лінеаризована ізотерма адсорбції ПВС на поверхні ВДК.

На рис. 3 наведено залежність величини максимальної адсорбції ПВС на поверхні високодисперсних алюмокремнеземів з різним вмістом аморфної фази оксиду алюмінію. Вона має максимум в області концентрації Al_2O_3 , що відповідає 1% мас.

ІЧ-спектри вихідного та модифікованого полівініловим спиртом кремнезему показують (рис. 4), що навіть при формуванні ефективного моношару на поверхні ВДК залишається близько 25% незбурених взаємодією з ПВС поверхневих ОН-груп (рис. 5). Можливим поясненням цього факту може бути те, що молекула ПВС з $M=43000$ (що відповідає приблизно 1000 елементарних ланцюжків полімера [4]) адсорбується на поверхні ВДК у вигляді зигзагоподібного ланцюга, що створює перешкоди для подальшої взаємодії з молекулою полімера тих ОН-груп, які перебувають поблизу місць контактів первинних частинок ВДК.

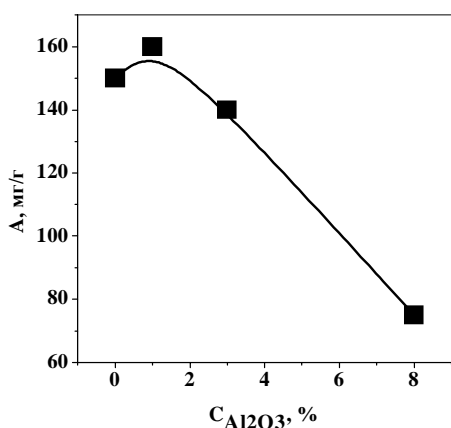


Рис. 3. Залежність величини максимальної адсорбції ПВС (A) в системі Al_2O_3/SiO_2 від концентрації Al_2O_3 .

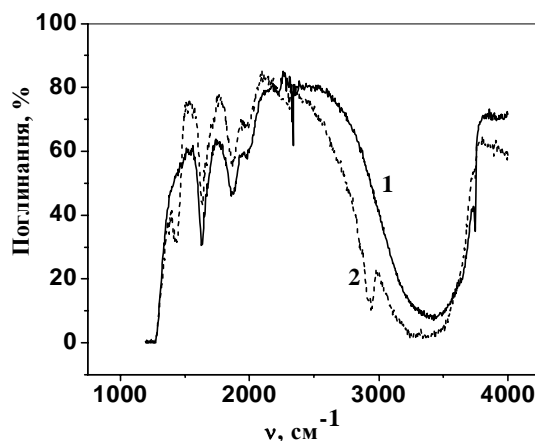


Рис. 4. ІЧ-спектри вихідного кремнезему (1) та після адсорбції 150 мг ПВС/1 г адсорбента (2).

Вивчення адсорбції іонів $Pb(II)$ на поверхні ВДК та АК1 (рис. 6) показує, що поява кислотних центрів (алюмосилоксанових містків $Si-O(H)-Al$ [2, 5, 6]) призводить, по-перше, до збільшення адсорбції іонів $Pb(II)$ і, по-друге, до зміни характеру адсорбції іонів в

кислому середовищі (при $pH < 6$). Припущення, що механізм адсорбції іонів $Pb(II)$ в кислому середовищі обумовлений лише присутністю на поверхні АК1 бренстедівських містків $Si-O(H)-Al$, дозволяє нам оцінити їхню кількість на поверхні АК1, яка приблизно дорівнює $0,8 \text{ мкмоль/м}^2$.

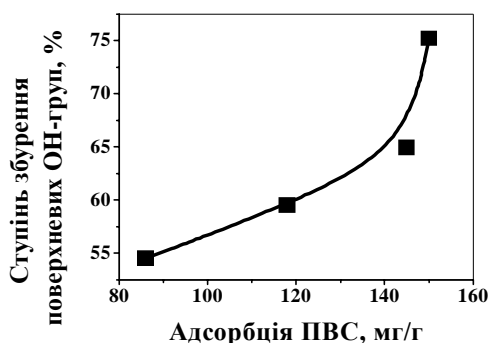


Рис. 5. Зміна збурення поверхневих OH-груп ВДК в залежності від кількості адсорбованого ПВС.

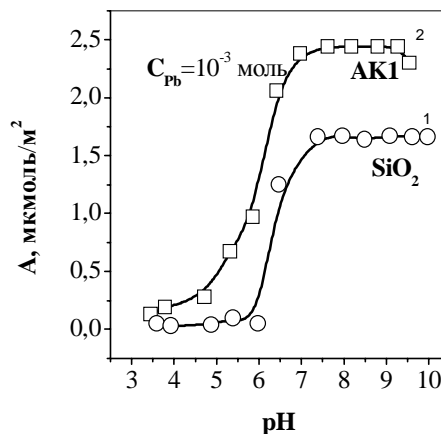


Рис. 6. Залежність величини адсорбції $Pb(II)$ від pH на поверхні ВДК (1) та АК1 (2).

Висновки

Встановлено, що формування моношару полівінілового спирту на поверхні кремнезему не призводить до збурення усіх OH-груп поверхні. Оцінка кількості кислотних центрів ($Si-O(H)-Al$) на поверхні АК1 показує, що їхня концентрація може досягати $0,8 \text{ мкмоль/м}^2$, тобто до 30% від загальної кількості активних центрів поверхні.

Література

1. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. А.А. Чуйко.- Киев: Наук. думка, 2003. – 415 с.
2. Зарко В.И. Изучение кислотных центров поверхности высокодисперсных двухфазных оксидных систем оптической спектроскопией с применением индикаторов Гаммета // Химия поверхности кремнезема / Под ред. А.А. Чуйко. — Т. 1, часть 1. – Киев: УкрИНТЭИ, 2001.С.664-681.
3. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Chibowski E., Leboda R. Aqueous suspension of fumed oxides: particle size distribution and zeta potential //Adv. Colloid Interface Sci.-2001.-V.91.- P.1-112.
4. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. - Т. 1, 2. М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 867 с.
5. Zarko V.I., Gun'ko V.M., Chibowski E., Dudnik V.V., Leboda R. Study of surface properties of fumed alumina/silica materials // Colloids and Surfaces A. -1997. - V. 127. - P.11-18.
6. Gun'ko V.M., Turov V.V., Zarko V.I., Voronin E.F., Tischenko V.A., Dudnik V.V., Pakhlov E.M., Chuiko A.A. Active site nature of pyrogenic alumina/silica and water bound to surfaces // Langmuir. - 1997. -V. 13, N 6. - P.1529-1544.