



УКРАЇНА

(19) UA (11) 96868 (13) C2

(51) МПК (2011.01)

C01B 21/00

B01J 20/10 (2006.01)

C01B 21/087 (2006.01)

C01B 33/46 (2006.01)

G01R 27/08 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ТА КОНЦЕНТРАЦІЇ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ГРУП ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНИХ СОРБЕНТІВ ІМПЕДАНСНИМ МЕТОДОМ

1

2

(21) а201007803

(22) 21.06.2010

(24) 12.12.2011

(46) 12.12.2011, Бюл.№ 23, 2011 р.

(72) БЕЛЯКОВА ЛЮДМИЛА ОЛЕКСІЇВНА, ДЗЯЗЬКО

ЮЛІЯ СЕРГІЇВНА, ЛЯШЕНКО ДІАНА ЮРІЇВНА

(73) ІНСТИТУТ ХІМІЇ ПОВЕРХНІ ІМ. О.О. ЧУЙКА НАН УКРАЇНИ

(56) US 4303512, 01.12.1981, А

US 3839162, 01.10.1974, А

US 56800556, 19.06.19956 А

Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д., Певницкая М.В. Электрoхимия ионитов, 1972

Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л. Импедансная спектроскопия в исследовании переноса заряда, Вестник ДВО РАН, 2006, №5

Боева Ж.А., Солонина Н.А., Сергеев В.Г., Исследование протонной проводимости мембран полианилин-мф-4ск методом импедансной спектроскопии, Структура и динамика молекулярных систем, 2007, №1, 4

(57) 1. Спосіб визначення хімічного складу та концентрації функціональних груп орґано-мінеральних сорбентів імпедансним методом, що включає вимірювання їх електропровідності в робочому середовищі, який відрізняється тим, що вимірювання проводять ex situ за двоелектродною схемою в діапазоні частот $1-10^6$ Гц, а як робоче середовище використовують розчин хлористоводневої кислоти. 2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що розчин хлористоводневої кислоти використовують концентрацією $0,1-1,1$ моль·м⁻³.

Винахід стосується способу визначення хімічного складу та концентрації функціональних груп орґано-мінеральних сорбентів та дає можливість кількісно визначати вміст функціональних груп, які знаходяться у контакті з розчином, за допомогою вимірювання електричної провідності їх поверхневого шару імпедансним методом.

Ефективність застосування сорбційних методів для концентрування, розділення або видалення іонів металів з води та біологічних рідин визначається, перш за все, вибором сорбенту. Перспективними сорбційними матеріалами, які поступово витісняють іонообмінні смоли, є орґано-мінеральні сорбенти, зокрема, на основі кремнеземів, хімічно модифікованих орґанічними функціональними групами [1-3]. Для кремнеземних сорбентів притаманні високі кінетичні параметри сорбції, а також механічна, хімічна, гідролітична, мікробіологічна та радіаційна стійкість [3]. Техніко-експлуатаційні характеристики та можливість направленного регулювання структурних і фізико-хімічних властивостей орґано-мінеральних матері-

алів забезпечує їх ефективне використання як селективних сорбентів іонів металів [4, 5].

Для практичного використання хімічно модифікованих сорбентів велике значення має швидке та точне визначення концентрації функціональних груп. Дуже поширеними є методи потенціометричного та кондуктометричного титрування [6, 7].

Проте, вказані методи передбачають безпосередній контакт сорбенту з розчинами кислот або лугу досить високої концентрації. При цьому можливий гідроліз функціональних груп або деструкція каркасу кремнезему, що негативним чином впливає на результати аналізу.

Відомо, що електропровідність насипного шару полімерних сорбентів, таких як іонообмінні орґанічні смоли, визначається їх хімічним складом, зокрема типом та кількістю функціональних груп, концентрацією рівноважного розчину тощо [8]. Це дає підстави передбачати, що концентрацію поверхневих груп, іммобілізованих на поверхні сорбенту, можна знайти з вимірювань електропровідності насипного шару.

(13) C2

(11) 96868

(19) UA

Вимірювання електропровідності *in situ* використовують для визначення хімічного складу іонообмінних смол в колонці, а саме ступеня переходу іоніту в заміщену форму при перебігу процесів очищення або регенерації.

Один з таких способів полягає у вимірюванні електропровідності рідини після її проходження через шар іоніту [9]. Вимірювання здійснюються на постійному струмі в гальваностатичному режимі за двоелектродною схемою. По зменшенню напруги можна судити про перехід іонообмінної смоли в заміщену форму. Аналогічний спосіб запропоновано в [10]: розчин після проходження через колонку надходить до одного з двох електродних відділень комірки, розділених діафрагмою. Друге відділення заповнене вихідним розчином. Ступінь заміщення іоніту в колонці оцінюють за різницею потенціалів між електродами.

В основу вказаних способів покладено, фактично, вимірювання електропровідності розчину після його проходження через шар іоніту. Проте, зменшення напруги може бути пов'язане не зі зміною хімічного складу смоли, а з вивільненням іонів H^+ або OH^- при іонному обміні. Вказані способи не враховують співвідношення об'єму іоніту та розчину, яке має значний вплив на електропровідність рідкої фази та напруги. Крім того, при вимірюваннях електропровідності має місце суттєва похибка внаслідок поляризації електродів.

Найбільш близьким за технічною суттю до винаходу, який заявляється, є спосіб вимірювання електропровідності шару іонообмінної смоли безпосередньо в іонообмінній колонці *in situ*, що дозволяє контролювати ступінь насичення іоніту та десорбції сорбованих іонів безпосередньо в процесі знесолення води та регенерації, вибраний як прототип [11]. Для визначення електропровідності застосовується імпедансний метод. Імпедансні вимірювання здійснюються в площині, перпендикулярній потоку рідини, яку пропускають через колонку, з використанням поряд із робочими електродами двох спеціальних зондів (платинових або графітових), розташованих у шарі іоніту. Зонди (у верхній та нижній частині шару іоніту) знаходяться між електродами, на які подається перемінний струм з частотою 10 Гц. При цьому реєструється різниця потенціалів, яка виникає між зондами. Така електрична схема дозволяє вимірювати імпеданс, дійсна складова якого відповідає опорі шару іоніту, розміщеного між зондами. Роль зондів зводиться до маскування електродних реакцій, які відбуваються при низьких частотах. Пара зондів поєднана з підсилювачем, оскільки різниця потенціалів між зондами, яка виникає під впливом електричного поля, є дуже низькою. Підсилена таким чином напруга подається на компаратор. При перевищенні певного значення напруги подається електричний сигнал, що ініціює відкриття клапану для доступу регенеруючого реагенту до іонообмінної колонки. Таким чином, комбінація двох робочих електродів та двох зондів при оптимальній частоті струму забезпечує адекватну інформацію щодо стану іонообмінної смоли в процесі знесолення води та регенерації, а саме кількісну оцінку опорі (електропровідності) його шару в залежності

від хімічного складу - саме концентрації сорбованих іонів у фазі іоніту. При насиченні іоніту опір його шару збільшується від 110 (вихідна форма) до 220 Ом (заміщена форма).

Проте, цей спосіб дозволяє визначати тільки ступінь насичення або регенерації сорбенту, але не дає можливості оцінювати вміст та хімічний склад функціональних груп сорбентів. Крім того, іоніт *in situ* завжди містить іони, які сорбовані за необмінним механізмом, що призводить до заниження величини електричного опорі шару іоніту. Вимірювання безпосередньо під час перебігу процесу іонного обміну, безсумнівно, пов'язане також із виникненням похибки, що спричиняється зміною об'єму іонообмінної смоли при переході її у заміщену (або водневу, гідроксильну) форму. Спосіб-прототип передбачає вимірювання електропровідності не тільки шару іоніту, а, фактично, системи іоніт-розчин. Оскільки електропровідність розчину може бути значною у порівнянні з електропровідністю іоніту, вимірювання електропровідності *in situ* неадекватно відображає стан іоніту.

В основу даного винаходу поставлена задача визначення хімічного складу та концентрації функціональних груп органо-мінеральних сорбентів за електричною провідністю шару сорбентів імпедансним методом у широкому інтервалі частот.

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб визначення хімічного складу та концентрації функціональних груп органо-мінеральних сорбентів імпедансним методом включає вимірювання їх електропровідності в робочому середовищі. Згідно з винаходом, вимірювання проводять *ex situ* за двоелектродною схемою в діапазоні частот $1-10^6$ Гц, а як робоче середовище використовують розчин хлористоводневої кислоти з концентрацією $0,1-1,1$ моль m^{-3} .

Запропонований спосіб відрізняється тим, що електропровідність шару сорбентів визначали *ex situ* в широкому інтервалі частот при застосуванні тільки двох робочих електродів. При цьому діапазон частот, в якому дійсна складова імпедансу або адмітансу відповідає опорі шару адсорбенту, визначали при аналізі відповідних частотних спектрів. На відміну від прототипу, який дозволяє діагностувати тільки ступінь насичення або регенерації сорбенту, розроблений спосіб дає можливість кількісно визначати вміст функціональних груп. Окрім того, як робоче середовище використовують розчин хлористоводневої кислоти з концентрацією від $0,1$ до $1,1$ моль m^{-3} , у якому різниця електропровідності сорбентів, які містять ту або іншу кількість функціональних груп, є найбільш суттєвою.

Досліджено хімічно модифіковані кремнеземні сорбенти на основі гідроксильованого сілохрому C-120 з різним ступенем заміщення силанольних груп амінопропільными. Сорбенти синтезовано шляхом взаємодії вакуумованого сілохрому з 3-амінопропілтриетоксисиланом [3]. Ступінь заміщення силанольних груп амінопропільными складав 30-100 % (таблиця). Концентрацію функціональних груп (амінопропільних та силанольних) визначали методом потенціометричного титруван-

ня, термогравіметричного аналізу та по хемосорбції диметилхлорсилану [6, 12, 13].

Перед імпедансними вимірюваннями наважки кремнеземних сорбентів витримували в розчинах HCl (концентрація кислоти становила 0,1-1,1 моль м⁻³) протягом 24 год.; при співвідношенні тверда фаза : розчин (г:см³) = 1:500. Великий об'єм розчинів був необхідний для мінімізації зміни їх кон-

центрацій (електропровідності) в результаті контакту з сорбентами. Зразки зрівнювали також із розчином KCl (100 моль·м⁻³). Вибір електроліту був продиктований необхідністю пригнічування дисоціації гідроксильних та забезпечення протонування амінопропільних груп.

Таблиця

Характеристики кремнеземних сорбентів

Кремнезем	Функція	Функціональні групи	Вміст функціональних груп, моль кг ⁻¹	Константа іонізації
1 (силохром С-120)	Катіонообмінна	-OH	0,40	6,9
2 (частково амінований силохром)	Катіонообмінна	-OH	0,25	6,9
	Аніонообмінна	-NH ₂	0,15	3,8
3 (частково амінований силохром)	Катіонообмінна	-OH	0,05	7,0
	Аніонообмінна	-NH ₂	0,35	4,0
4 (повністю амінований силохром)	Аніонообмінна	-NH ₂	0,40	4,1

Для визначення електропровідності сорбентів *ex situ* використовували призматичну комірку з електродами, виготовленими з платинованого титану. Площа електродів становила 2 см², а відстань між ними - 1 см.

Міжелектродний простір заповнювали сорбентом, як рідку фазу використовували рівноважний розчин, термостатований при 298 К. Враховуючи геометрію насипного шару, співвідношення істинних об'ємів сорбенту і розчину в комірці становило 3:2. Адмітанс системи сорбент-розчин вимірювали в діапазоні частот 10⁻²-10⁶ Гц за допомогою імпедансної системи Autolab. Окремо проводили вимірювання також і для рівноважних розчинів за аналогічними умовами.

Для визначення постійної комірки k_k (м⁻¹), яка враховує геометричний фактор, вимірювали адмітанс (Ом⁻¹) комірки, заповненої сорбентом, попередньо зрівноваженим із розчином KCl (100 моль м⁻³), а також адмітанс комірки, яка містила лише цей розчин. Дійсну складову адмітансу (Y'), яка відповідає електропровідності системи адсорбент-розчин або розчину, знаходили по положенню плато на залежності величини Y' від частоти. Постійна комірки, заповненої розчином, становила 50±0,4 м⁻¹. Постійну комірки, яка містила систему адсорбент-розчин, визначали як $k^0 Y'$ [6]. Для силохромних сорбентів постійна комірки становила 57±0,7 м⁻¹.

Електропровідність системи адсорбент-розчин k_c (Ом⁻¹·м⁻¹) розраховували як $k_c Y'$, а електропровідність твердої фази \bar{k} (Ом⁻¹·м⁻¹) - за рівнянням Бруггермана для двофазної системи [9]:

$$\frac{\frac{k_c}{k} - 1}{\frac{k_c}{k} + 2} = 0,6 \frac{\frac{\bar{k}}{k} - 1}{\frac{\bar{k}}{k} + 2}, \quad (1)$$

де k - електропровідність розчину, Ом⁻¹·м⁻¹, а коефіцієнт 0,6 відображає об'ємну частку твердої фази в системі.

Спосіб здійснюють таким чином.

Приклад 1. Оцінка вмісту функціональних груп сорбенту при одноразовому вимірюванні електропровідності у широкому інтервалі частот. Рис. 1 ілюструє частотну залежність дійсної складової адмітансу для зразку 1 при концентрації рівноважного розчину HCl 0,1 моль м⁻³. Плато у широкому діапазоні частот (1-10⁶ Гц) свідчить про незначну зміну електропровідності системи адсорбент-розчин із частотою. Залежності електропровідності сорбентів від концентрації функціональних груп носять лінійний характер (рис. 2). Таким чином, будь-яка концентрація функціональних груп, іммобілізованих на поверхні сорбенту, може бути визначена шляхом інтерполяції з використанням цих графіків. Вимірювання можна здійснювати у широкому частотному інтервалі (1-10⁶ Гц): мінімум однократно при будь-якій частоті, яка знаходиться у вказаному діапазоні та при концентрації HCl 0,1 моль м⁻³.

Приклад 2. Оцінка вмісту функціональних груп сорбенту при одноразовому вимірюванні електропровідності при одній частоті. На рис. 3 наведено залежності електропровідності сорбентів від концентрації функціональних груп, отримані при частоті 100 Гц в інтервалі концентрацій HCl 0,1-1,0 моль м⁻³. Вказані залежності носять лінійний характер і можуть бути використані для кількісного визначення хімічного складу сорбенту. Відповідно, при наявності вказаних графіків будь-яка концентрація іммобілізованих функціональних груп може бути визначена інтерполяційним шляхом. Вимірювання можна здійснювати при концентрації 0,1-1,0 моль м⁻³ мінімум однократно при частоті 100 Гц.

Приклад 3. Оцінка вмісту функціональних груп сорбенту при багаторазовому вимірюванні електропровідності при одній частоті. Отримують величини електропровідності сорбентів при різних концентраціях HCl (частота, при якій здійснюють

вимірювання, становить 100 Гц). Будують залежності $\log \bar{\kappa} - \log k$, які носять лінійний характер (рис. 4). Електропровідність сорбентів представляють у вигляді емпіричного рівняння:

$$\bar{\kappa} = \frac{\kappa^b}{\kappa_i^{1/a}}, \quad (2)$$

де κ_i - електропровідність матриці (немодифікований силіхром, зразок 1) при $\kappa = 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ (постійна величина для кожної матриці), а i і b - безрозмірні емпіричні коефіцієнти. Коефіцієнт a відображає вплив аміногруп на електропровідність, параметр b - вплив розчину. Величина $\kappa_i^{1/a}$ відповідає екрануючому ефекту матриці, який послаблюється внаслідок протонування функціональних груп. Залежність коефіцієнта a від концентрації функціональних груп носить лінійний характер (рис. 5). Таким чином, при наявності графіку 5 будь-яка концентрація функціональних груп може бути визначена інтерполяцією. Вимірювання потрібно здійснювати при частоті 100 Гц в інтервалі концентрацій HCl 0,1-1,0 моль·м⁻³ багаторазово для отримання залежності $\log \bar{\kappa} - \log i$, відповідно, оцінки параметру a .

Заявлений спосіб має такі переваги щодо прототипу: більш прості та надійні вимірювання з відтворюваними результатами, можливість визначення хімічного складу та концентрації функціональних груп органо-мінеральних сорбентів за електричною провідністю шару сорбентів імпедансним методом у широкому діапазоні частот, незалежність результатів від гідродинамічних умов. Спосіб може бути застосований для визначення хімічного складу поверхні сорбентів як альтернатива потенціометричному або кондуктометричному титруванню.

Таким чином, наведені дані підтверджують досягнення технічного результату при здійсненні заявленого винаходу.

Джерела інформації:

1. Iler R.K., *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*, Wiley-Interscience, New York, 1979, 866 p.

2. Vansant E.F., Van Der Voort P., Vrancken K.C, *Characterization and Chemical Modification on the Silica Surface*, Elsevier, Amsterdam, 1995, 556 p.

3. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. - Киев: Наукова думка, 1991. - 262 с.

4. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И., Дмитриенко С.Г. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа // *Успехи химии*. - 2005. - 74, № 1. - С. 41-66.

5. Jal P.K., Patel S., Mishra B.K. Chemical modification of silica by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions // *Talanta*. - 2004. - 62. - P. 1005-1028.

6. Belyakova L.A., Besarab L.N., Roik N.V., Lyashenko D.Yu., Vlasova N.N., Golovkova L.P., Chuiko A.A. // *J. Colloid Interface Sci.* - 2006. - 294, N 1. - P. 11-20.

7. Зайцев В.Н., Кобылинская Н.Г. Кондуктометрическое изучение свойств кремнеземов, химически модифицированных монодентатными аминами // *Изв. АН. Сер. хим.* - 2005. - № 8. - С. 1789-1793.

8. Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д., Певницкая М. В. *Электрохимия ионитов*, - Новосибирск: Наука, 1972. - 200 с.

9. Пат. 4303512 США. МКИ B01J47/14, B01J47/00; G01N27/42, B01J047/14 Apparatus for indicating the loading on an ion exchanger with respect to a specific metal or group of metals. Inacker O., Sessler B. - Заявл. 27.06.1980; Оpubл. 01.12.1981. - 5 с.

10. Пат. 3839162 США. МКИ G01N27/413; G01N27/416; G01N27/403; G01N027/46. Method and apparatus for the determination of the concentration of relevant ions in aqueous solution. AmmerH. - Заявл. 01.02.1972; Оpubл. 01.10.1974. - 8 с.

11. Пат. 5680055 США МКИ B29C35/62; G01R27/08 Method and apparatus to sense changes in the state of a resin bed. M.A. Seitz, Ch.J. Koehler, R.W. Hirthe, P.J. Dupies, D.D. Vaughan. - Заявл. 19.06.1995; Оpubл. 21.10.1997. - 5 с.

12. Белякова Л.А., Тертых В.А., Бортун А.И. Определение концентрации привитых органических групп на поверхности кремнезема // *Хим. технология*. - 1987. - № 2. - С. 3-10.

13. Варварин А.М., Белякова Л.А. Метод определения концентрации изолированных силанольных групп на поверхности кремнезема с помощью диметилхлорсилана // *Журн. прикл. химии*. - 2003. - 76, № 2. - С. 212-215.

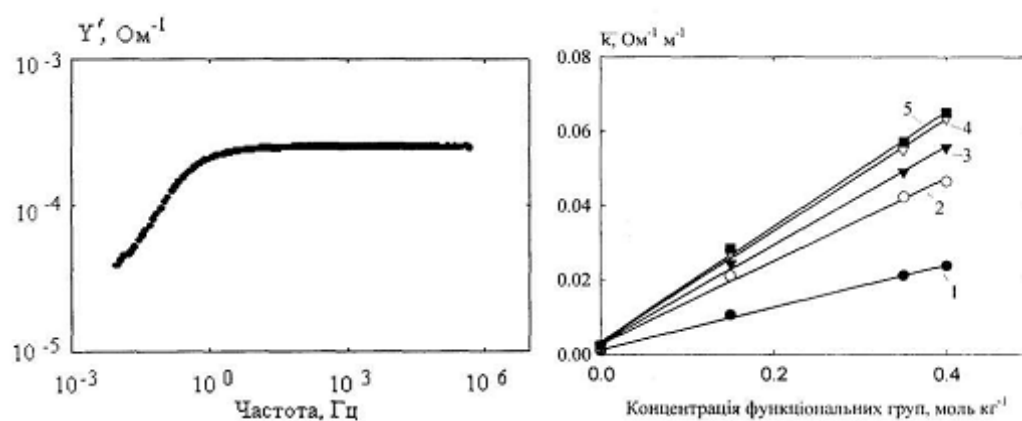


Рис. 1. Частотна залежність дійсної складової адмітансу для сорбенту 1. Концентрація HCl $0,1 \text{ моль м}^{-3}$.

Рис. 2. Залежність електропровідності сорбентів від концентрації функціональних груп при 298 К . Частоти: 1 (1), 100 (2), 1000 (3), 10^4 (4), 10^6 (5) Гц. Концентрація HCl $0,1 \text{ моль м}^{-3}$.

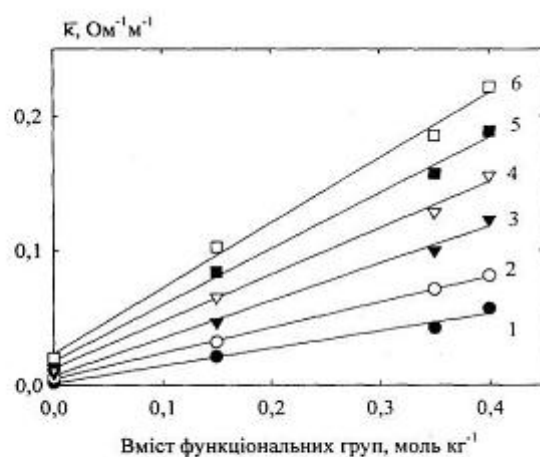


Рис. 3. Залежність електропровідності сорбентів від концентрації функціональних груп при 298 К . Концентрація HCl : $0,1$ (1), $0,3$ (2), $0,5$ (3), $0,7$ (4), $0,9$ (5), $1,1$ (6) моль м^{-3} .

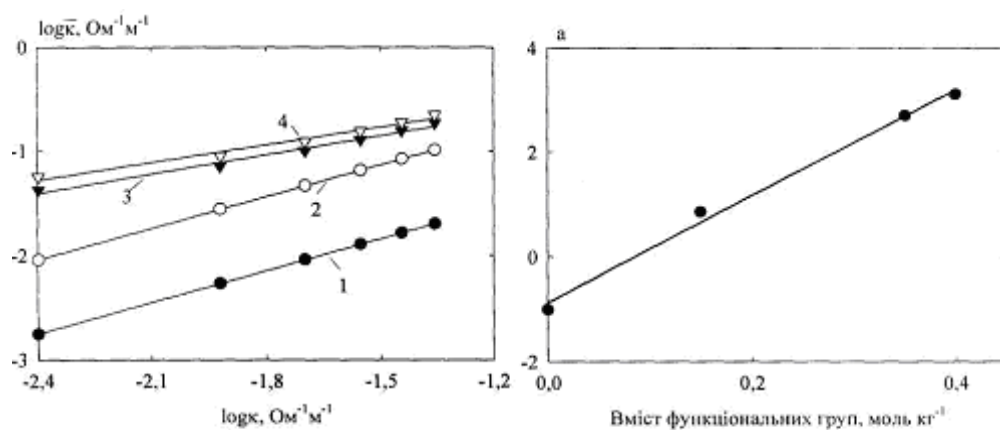


Рис. 4. Залежність логарифма електропровідності сорбентів 1–4 від логарифму електропровідності рівноважного розчину.

Рис. 5 Залежність коефіцієнта a рівняння (2) від вмісту функціональних груп сорбенту.