УДК 544.723

АДСОРБЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФОСФАТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ДИОКСИДА ТИТАНА

© 2020 г. Н. Н. Власова^{1, *}, О. В. Маркитан¹

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины, ул. генерала Наумова, 17, Киев, 03164 Украина

> *e-mail: natalie.vlasova@gmail.com Поступила в редакцию 18.12.2019 г. После доработки 25.12.2019 г. Принята к публикации 30.12.2019 г.

Показано, что адсорбция неорганических фосфатов, содержащих от одного до трех атомов фосфора в молекуле, на поверхности нанокристаллического диоксида титана может быть интерпретирована как образование комплексов двух типов: внешнесферных электростатических и внутрисферных ковалентных. На основании экспериментальных данных о зависимости адсорбции от pH и ионной силы с использованием базовой модели поверхностного комплексообразования Штерна рассчитаны константы устойчивости адсорбционных комплексов обоих типов.

DOI: 10.31857/S0023291220030143

введение

Неорганические фосфаты, представляющие собой источники фосфора для растений, широко распространены в природе, в том числе, благодаря их интенсивному использованию в сельском хозяйстве в качестве удобрений. Доступность фосфатов во многом определяется их взаимодействиями с компонентами почвы, такими как оксиды металлов [1]. Наиболее распространенными почвенными оксидами являются оксиды кремния и железа, однако и диоксид титана встречается во многих системах, содержащиеся в которых фосфаты способны влиять на свойства его поверхности. Поверхность титана, использующегося для изготовления медицинских имплантатов благодаря его инертности [2] и способности связываться с костными тканями [3], обычно покрыта слоем его диоксида. Этот слой непосредственно контактирует и взаимодействует с биологическими жидкостями, в которых концентрация фосфатов достаточно высока.

В мире живой природы доминируют фосфорные эфиры и ангидриды. Носители генетической информации молекулы ДНК и РНК представляют собой фосфодиэфиры. Основные молекулырезервуары биохимической энергии (аденозинтрифосфат, креатинфосфат, фосфоенолпируват), а также большинство ферментов являются эфирами фосфорной или пирофосфорной кислот [4]. Все эти факторы обусловливают интерес к изучению взаимодействия фосфатов с поверхностью оксидов металлов, в том числе и диоксида титана. Имеющиеся литературные данные [5–9], несмотря на сочетание экспериментальных адсорбционных методик с теоретическими расчетами и спектроскопическими исследованиями, не дают однозначного ответа на вопрос о природе связи в образующихся на поверхности комплексах, их стехиометрии и устойчивости.

Целью настоящей работы было определение количественных характеристик взаимодействия неорганических фосфатов с различной длиной цепи с функциональными группами диоксида титана (анатаза) и интерпретация этих данных в рамках теории поверхностного комплексообразования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали нанокристаллический порошок диоксида титана (Aldrich) с удельной поверхностью, равной по данным низкотемпературной адсорбции/десорбции азота $62 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$ (анализатор Nova 1200, Quantachrome, США). Согласно результатам рентгенофазового анализа он представляет собой анатаз с размером частиц 30 нм, что достаточно хорошо соответствует величине, заявленной производителем (<25 нм).

Натриевые соли трех фосфорных кислот – ортофосфорной, пиро- или дифосфорной и трифосфорной, а именно: дигидроортофосфат $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$, дигидродифосфат $Na_2H_2P_2O_7 \cdot 10H_2O$ и трифосфат $Na_5P_3O_{10}$, (все "ч. д. а.",

Merck) были использованы без дополнительной очистки.

Для установления необходимых значений pH растворов и суспензий применяли стандарт-титры HCl и NaOH (Titrisol, Merck, Германия). Все растворы и суспензии были приготовлены на бидистиллированной воде, для поддержания необходимых значений ионной силы использовали хлорид натрия ("ч. д. а.", Merck).

Для изучения зависимости адсорбции неорганических фосфатов от рН были приготовлены серии суспензий с различными значениями рН на фоне 0.001, 0.01 или 0.1 М NaCl. Концентрация диоксида титана в таких суспензиях составляла 1 г/л, фосфатов – 0.1 ммоль/л. Суспензии выдерживали при температуре $20 \pm 2^{\circ}$ С в течение 2 ч и после проверки значения рН (иономер ЭВ-74) отделяли твердую фазу центрифугированием (8000 об./мин, 20 мин). Из каждого равновесного раствора отбирали 3 пробы по 5 мл и проводили реакцию образования фосфорно-молибденовой сини. Концентрацию монофосфата в растворе определяли с помощью спектрофотометра Specord M-40 (Carl Zeiss, Германия) с использованием набора реагентов "Phosphate Test" (Spectroquant, Merck). В случае адсорбции ди- и трифосфата сначала проводили их гидролиз до монофосфата при нагревании в кислой среде после добавления первого реагента, содержащего молибдат аммония и серную кислоту, затем, после охлаждения добавляли второй реагент (аскорбиновую кислоту) и измеряли поглощение образующейся фосфорно-молибденовой сини. Предварительно были построены соответствующие калибровочные графики для каждого неорганического фосфата. Равновесную концентрацию фосфата после адсорбции определяли как среднее арифметическое для 3-х проб. Величины адсорбции (мкмоль/г) были рассчитаны по разности концентраций в суспензии до и после адсорбции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие неорганических фосфатов с диоксидом титана в водных растворах электролита в соответствии с положениями теории поверхностного комплексообразования [10] было интерпретировано как образование адсорбционных комплексов. Теория комплексообразования на поверхности находит количественное выражение в нескольких моделях, которые различаются между собой представлениями о строении двойного электрического слоя. Для интерпретации и количественной обработки экспериментальных данных по адсорбции неорганических фосфатов в зависимости от рН и ионной силы нами были использованы базовая модель поверхностного комплексообразования Штерна [11] и программа GRFIT [12]. Согласно этой модели функциональные группы оксида в зависимости от рН присутствуют на поверхности в нейтральной (≡TiOH), протонированной (=TiOH₂⁺) и ионизированной (≡TiO⁻) формах, которые частично связаны с ионами фонового электролита, образуя внешнесферные комплексы – ионные пары ($\equiv TiOH_2^+Cl^$ и ≡TiO-Na⁺). В кислой среде гидроксильные группы в основном протонированы, при рН выше точки нулевого заряда (pH_{pzc} = 6.5) преобладают ионизированные группы [13]. В модели Штерна поверхность представляется двумя плоскостями. В первой из них, которая обозначается символом 0, непосредственно происходит адсорбция потенциалопределяющих ионов и сильно адсорбирующихся веществ. Во второй плоскости, обозначенной символом 1, располагаются противоионы фонового электролита и слабо адсорбирующиеся вещества. Частицы, располо-

Константы равновесия реакций протонирования и ионизации гидроксильных групп, а также их взаимодействия с ионами электролита были определены нами ранее по данным потенциометрического титрования суспензий диоксида титана [13]:

женные в этих плоскостях, определяют величину

и знак заряда поверхности.

$$\equiv \text{TiOH} + \text{H}^{+} \rightleftharpoons \equiv \text{TiOH}_{2}^{+}, \quad \lg K_{\text{S1}}^{\text{int}} = 5.20 \pm 0.05,$$

$$\equiv \text{TiOH} \rightleftharpoons \equiv \text{TiO}^{-} + \text{H}^{+}, \quad \lg K_{\text{S2}}^{\text{int}} = -7.80 \pm 0.05,$$

$$\equiv \text{TiOH} + \text{H}^{+} + \text{Cl}^{-} \rightleftharpoons \equiv \text{TiOH}_{2}^{+}\text{Cl}^{-},$$

$$\lg K_{\text{Cl}^{-}}^{\text{int}} = 6.20 \pm 0.05,$$

$$\equiv \text{TiOH} + \text{Na}^{+} \rightleftharpoons \equiv \text{TiO}^{-}\text{Na}^{+} + \text{H}^{+},$$

$$\lg K_{\text{Na}^{+}}^{\text{int}} = -6.80 \pm 0.05.$$

Для выбора возможных реакций комплексообразования необходимо учесть не только состояние функциональных групп на поверхности оксида, но и формы, в виде которых адсорбирующиеся вещества присутствуют в растворе в зависимости от рН. Изученные фосфорные кислоты являются многоосновными, диаграммы распределения их анионов, образующихся при последовательной ионизации, приведены на рис. 1. Константы ионизации этих кислот, пересчитанные с учетом значений ионной силы, при которых исследовали адсорбцию фосфатов, представлены в табл. 1.

Анализ диаграмм распределения показывает, что при исходном значении pH 2 в растворе ортофосфорной кислоты в равновесии находятся нейтральная молекулярная форма и моноанион, в растворе дифосфорной кислоты — одно- и двухзарядный анионы, а трифосфорной кислоты двух- и трехзарядный анионы. При повышении pH происходит дальнейшая ионизация, и образуются соответствующие анионы с бо́льшими величинами зарядов.

При моделировании адсорбшионных кривых с помошью программы GRFIT составляется матрица компонентов, взаимодействие которых приводит к образованию всех частиц в системе. К материальным компонентам относятся гидроксильные группы диоксида титана, ионы фонового электролита, адсорбат (в исходной форме) и протоны. В качестве исходного компонента фосфата может быть выбрана любая его форма, присутствующая в растворе. Для ортофосфорной кислоты была выбрана молекулярная форма, для дифосфорной кислоты – однозарядный анион, для трифосфорной кислоты – двухзарядный анион. Кроме того, матрица компонентов дополняется электрическими составляющимися: exp0 и exp1, которые соответствуют величинам зарядов частиц в плоскостях 0 и 1 [13].

На рис. 2 представлены зависимости адсорбции моно-, ди- и трифосфата из водных растворов электролита на поверхности диоксида титана в зависимости от рН. Видно, что величины адсорбции всех фосфатов уменьшаются при повышении рН. Можно предположить, что анионные формы фосфатов связываются с протонированными гидроксильными группами оксида с образованием внешнесферных адсорбционных комплексов. Уменьшение концентрации протонированных групп приводит к понижению адсорбции при рН > 6.

Реакции комплексообразования на поверхности и соответствующие им константы равновесия реакций могут быть записаны следующим образом: для монофосфата

$$\equiv \text{TiOH} + \text{H}_3\text{L} \rightleftharpoons \equiv \text{TiOH}_2^+\text{H}_2\text{L}^-, \qquad (1)$$

$$K_{\rm S}^{\rm H2L} = \frac{[{\rm TiOH}_2^+{\rm H}_2{\rm L}^-]}{[{\rm TiOH}][{\rm H}_3{\rm L}]} \exp(F(\Psi_0 - \Psi_1)/RT),$$

$$\equiv \text{TiOH} + \text{H}_{3}\text{L} \rightleftharpoons \equiv \text{TiOH}_{2}^{+}\text{HL}^{2-} + \text{H}^{+}, \qquad (2)$$

$$K_{\rm S}^{\rm HL} = \frac{[{\rm TiOH}_2^+{\rm HL}^2^-][{\rm H}^+]}{[{\rm TiOH}][{\rm H}_3{\rm L}]} \exp(F(\Psi_0 - 2\Psi_1)/RT),$$

для дифосфата

$$\equiv \text{TiOH} + \text{H}_3\text{L}^- \rightleftharpoons \equiv \text{TiOH}_2^+\text{H}_2\text{L}^{2-}, \qquad (3)$$

$$K_{\rm S}^{\rm H2L} = \frac{[{\rm TiOH}_2^+{\rm H}_2{\rm L}^{2^-}]}{[{\rm TiOH}][{\rm H}_3{\rm L}^-]} \exp(F(\Psi_0 - 2\Psi_1)/RT),$$

$$\equiv \text{TiOH} + \text{H}_3\text{L}^- \rightleftharpoons \equiv \text{TiOH}_2^+\text{HL}^{3-} + \text{H}^+, \qquad (4)$$

$$K_{\rm S}^{\rm HL} = \frac{[{\rm TiOH}_2^+{\rm HL}^{3-}][{\rm H}^+]}{[{\rm TiOH}][{\rm H}_3{\rm L}^-]} \exp(F(\Psi_0 - 3\Psi_1)/RT).$$

для трифосфата



Рис. 1. Диаграммы распределения фосфат-анионов в растворе в зависимости от рН. (а) Монофосфат – $H_3L(I)$, $H_2L^-(2)$, $HL^{2-}(3)$ и $L^{3-}(4)$; (б) дифосфат – $H_4L(I)$, $H_3L^-(2)$, $H_2L^{2-}(3)$, $HL^{3-}(4)$ и $L^4-(5)$; (в) трифосфат – $H_4L^-(I)$, $H_3L^{2-}(2)$, $H_2L^{3-}(3)$, $HL^{4-}(4)$ и $L^{5-}(5)$.

Таблица 1. Константы ионизации фосфорных кислот $(-\lg \beta_n)$, пересчитанные из значений констант при нулевой ионной силе [14]

Реакция в растворе	Ионная сила				
	0.001 M	0.01 M	0.1 M		
Ортофосфорная кислота					
$H_3L \rightleftharpoons H_2L^- + H^+$	2.12	2.06	1.94		
$H_3L \rightleftharpoons HL^{2-} + 2H^+$	9.26	9.08	8.75		
$H_3L \rightleftharpoons L^{3-} + 3H^+$	21.52	21.18	20.49		
Дифосфорная кислота					
$H_3L^- \rightleftharpoons H_2L^{2-} + H^+$	2.14	1.97	1.79		
$H_3L^- \rightleftharpoons HL^{3-} + 2H^+$	8.75	8.49	7.90		
$H_3L^- \rightleftharpoons L^{4-} + 3H^+$	18.03	17.54	16.50		
Трифосфорная кислота					
$H_3L^{2-} \rightleftharpoons H_2L^{3-} + H^+$	2.41	2.24	1.89		
$H_3L^{2-} \rightleftharpoons HL^{4-} + 2H^+$	8.83	8.43	7.59		
$H_3L^{2-} \rightleftharpoons L^{5-} + 3H^+$	17.93	17.25	15.81		

Концентрация, мкмоль/г



Рис. 2. Адсорбция монофосфата (1), дифосфата (2) и трифосфата (3) из 0.01 М водного раствора NaCl на поверхности TiO₂; $C_{\text{phosphate}} = 0.1$ ммоль/л, $C_{\text{oxide}} = 1$ г/л. Кривая (4) отражает концентрацию протонированных групп =TiOH₂⁺ на поверхности (0.01 М NaCl). Символы – экспериментальные значения адсорбции, линии – рассчитанные адсорбционные кривые.

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 3 2020

$$\equiv \text{TiOH} + \text{H}_3\text{L}^{2-} \rightleftharpoons \equiv \text{TiOH}_2^+\text{H}_2\text{L}^{3-}, \qquad (5)$$

$$K_{\rm S}^{\rm H2L} = \frac{[{\rm TiOH}_2^+{\rm H}_2{\rm L}^{3-}]}{[{\rm TiOH}][{\rm H}_3{\rm L}^{2-}]} \exp(F(\Psi_0 - 3\Psi_1)/RT),$$

$$\equiv \text{TiOH} + \text{H}_3\text{L}^{2-} \rightleftharpoons \equiv \text{TiOH}_2^+\text{HL}^{4-} + \text{H}^+, \qquad (6)$$

$$K_{\rm S}^{\rm HL} = \frac{[{\rm TiOH}_2^+{\rm HL}^{4-}][{\rm H}^+]}{[{\rm TiOH}][{\rm H}_3{\rm L}^{2-}]} \exp(F(\Psi_0 - 4\Psi_1)/RT).$$

В уравнениях для констант равновесия реакций коэффициенты при значениях потенциалов (Ψ_0 и Ψ_1) соответствуют величинам зарядов в плоскостях 0 и 1. Заряд протонированной группы \equiv TiOH⁺₂ в плоскости 0 равен +1, а заряд в плоскости 1 определяется зарядом фосфат-аниона, который образует адсорбционный комплекс и соответственно изменяется от -1 до -4. Выше приведены уравнения реакций, с учетом которых экспериментальные адсорбционные кривые воспроизводятся программой GRFIT наилучшим образом. Каждый фосфат образует два внешнесферных комплекса на поверхности диоксида титана, рассчитанные константы равновесия реакций приведены в табл. 2.

На основании констант равновесия реакций были рассчитаны диаграммы распределения комплексов фосфатов на поверхности оксида. На рис. 3 в качестве примера представлена диаграмма распределения комплексов ортофосфата. Можно заметить, что кривые, отражающие концентрации комплексов с одно- и двухзарядным анионами, пересекаются при рН \approx 6, что согласуется с величиной константы ионизации однозарядного аниона ортофосфата. Сдвиг точки пересечения кривых в кислую область при повышении ионной силы также согласуется с изменением константи ионизации. Диаграммы распределения ди- и трифосфатных анионных комплексов имеют аналогичный вид.

Каждая из реакций (1)–(6) является суммарным уравнением, складывающимся из реакций протонирования гидроксильной группы TiO_2 , ионизации фосфата и взаимодействия фосфатанионов с группами = $TiOH_2^+$. Учитывая константы равновесия этих реакций, можно рассчитать константы комплексообразования или устойчивости внешнесферных комплексов на поверхности:

$$\equiv \text{TiOH}_{2}^{+} + \text{H}_{2}\text{L}^{n-} \rightleftharpoons \equiv \text{TiOH}_{2}^{+}\text{H}_{2}\text{L}^{n-},$$
$$\equiv \text{TiOH} + \text{HL}^{(n+1)-} \rightleftharpoons \equiv \text{TiOH}_{2}^{+}\text{HL}^{(n+1)-}$$

где *n* = 1 для ортофосфата, 2 – для дифосфата и 3 – для трифосфата.

Константы комплексообразования внешнесферных комплексов всех фосфатов приведены в табл. 2. Величины констант устойчивости ком-

ВЛАСОВА, МАРКИТАН

Реакция на поверхности	Ионная сила					
	0.001 M	0.01 M	0.1 M			
Ортофосфат						
$\equiv TiOH + H_3L \rightleftarrows \equiv TiOH_2^+H_2L^-$	8.40	8.39	8.56			
$\equiv TiOH + H_3L \rightleftharpoons \equiv TiOH_2^+HL^{2-} + H^+$	3.64	3.86	4.12			
$\equiv \text{TiOH}_2^+ + \text{H}_2\text{L}^- \rightleftharpoons \equiv \text{TiOH}_2^+\text{H}_2\text{L}^-$	5.32	5.25	5.30			
$\equiv TiOH_2^+ + HL^{2-} \rightleftharpoons \equiv TiOH_2^+ HL^{2-}$	7.70	7.74	7.67			
Дифосфат						
$\equiv TiOH + H_3L^- \rightleftarrows \equiv TiOH_2^+H_2L^{2-}$	9.58	9.76	9.85			
$\equiv TiOH + H_3L^- \rightleftharpoons \equiv TiOH_2^+HL^{3-} + H^+$	5.05	5.28	5.90			
$\equiv \text{TiOH}_2^+ + \text{H}_2\text{L}^{2-} \rightleftarrows \equiv \text{TiOH}_2^+\text{H}_2\text{L}^{2-}$	6.52	6.59	6.46			
$\equiv TiOH_2^+ + HL^{3-} \rightleftharpoons \equiv TiOH_2^+ HL^{3-}$	8.61	8.57	8.60			
Трифосфат						
$\equiv TiOH + H_3L^{2-} \rightleftarrows \equiv TiOH_2^+H_2L^{3-}$	10.76	10.98	11.36			
$\equiv TiOH + H_3L^{2-} \rightleftharpoons \equiv TiOH_2^+HL^{4-} + H^+$	5.94	6.41	7.20			
$\equiv \text{TiOH}_2^+ + \text{H}_2\text{L}^{3-} \rightleftarrows \equiv \text{TiOH}_2^+\text{H}_2\text{L}^{3-}$	7.97	8.02	8.05			
$\equiv \text{TiOH}_2^+ + \text{HL}^{4-} \rightleftharpoons \equiv \text{TiOH}_2^+ \text{HL}^{4-}$	9.57	9.64	9.61			

Таблица 2. Константы равновесия реакций образования внешнесферных комплексов фосфатов на поверхности диоксида титана ($\lg K \pm 0.05$)

плексов одного и того же аниона практически не зависят от ионной силы, поскольку влияние концентрации электролита на ионизацию фосфатов уже учтено. Чем больше заряд аниона, образующего комплекс с протонированной группой, тем выше константа устойчивости его комплекса, что характерно для электростатических взаимодействий.

На рис. 4 представлены зависимости адсорбции всех трех фосфатов от ионной силы растворов. Видно, что чем выше ионная сила, тем больше адсорбция изученных фосфатов. Это, по-видимому, объясняется увеличением заряда поверхности и соответственно концентрации протонирован-

ных групп $\equiv TiOH_2^+$ при повышении ионной силы.

На рис. 2 наряду с адсорбционными кривыми представлена кривая, отражающая изменение концентрации протонированных групп на поверхности диоксида титана в зависимости от pH.

Следует отметить, что даже при рН точки нулевого заряда концентрация протонированных групп не равна нулю. В точке нулевого заряда равны между собой концентрации протонированных и ионизированных групп, а суммарный заряд поверхности при этом равен нулю. Концентрации протонированных групп соизмеримы с концентрациями адсорбированных фосфатов, лучшее соответствие наблюдается для ди- и трифосфатов. Концентрации адсорбированного ортофосфата несколько выше, чем концентрации групп

 \equiv TiOH₂⁺. Можно предположить, что при образовании внешнесферных электростатических комплексов происходит перенос протона от фосфата на гидроксильную группу диоксида титана. Другой причиной более высокой концентрации адсорбирующегося ортофосфата может быть образование внутрисферных комплексов за счет ковалентного связывания по следующей схеме:



Рис. 3. Диаграммы распределения внешнесферных комплексов ортофосфата \equiv TiOH₂⁺H₂L⁻ (*1*) и \equiv TiOH₂⁺HL²⁻ (*2*), образовавшихся при адсорбции из растворов с ионной силой 0.001 (а), 0.01 (б) и 0.1 М NaCl (в).



Рис. 4. Адсорбщия монофосфата (а), дифосфата (б) и трифосфата (в) на поверхности диоксида титана из 0.001 (1), 0.01 (2) и 0.1 М (3) водных растворов NaCl. $C_{\text{phosphate}} =$ = 0.1 ммоль/л, $C_{\text{oxide}} = 1$ г/л. Символы – экспериментальные значения адсорбции, сплошные и пунктирные линии – адсорбционные кривые, рассчитанные в предположении образования внешнесферных и внутрисферных комплексов соответственно.



Рис. 5. Схематическое изображение внешне- (а) и внутрисферных (б) комплексов монофосфата на поверхности диоксида титана.

В литературе адсорбция фосфата на поверхности оксидов титана и железа [5–9, 14, 16] в основном трактуется как образование комплексов с ковалентной связью, хотя спектроскопические данные, которые приводят для обоснования такого предположения, не кажутся однозначными. Если предположить образование внутрисферных фосфатных комплексов на поверхности диоксида титана, то для моделирования адсорбционных кривых необходимо учесть протекание следующих реакций:

для ортофосфата

$$\equiv \text{TiOH} + \text{H}_{3}\text{L} \rightleftharpoons \equiv \text{TiOH}_{2}\text{L} + \text{H}_{2}\text{O}, \tag{7}$$

$$\equiv \text{TiOH} + \text{H}_{3}\text{L} \rightleftharpoons \equiv \text{TiOHL}^{-} + \text{H}^{+} + \text{H}_{2}\text{O}, \quad (8)$$

$$\equiv \text{TiOH} + \text{H}_{3}\text{L} \rightleftharpoons \equiv \text{TiOL}^{2-} + 2\text{H}^{+} + \text{H}_{2}\text{O}, \quad (9)$$

для дифосфата

$$\equiv \text{TiOH} + \text{H}_3\text{L}^- \rightleftharpoons \equiv \text{TiOH}_2\text{L}^- + \text{H}_2\text{O}, \qquad (10)$$

$$\equiv \text{TiOH} + \text{H}_3\text{L}^- \rightleftharpoons \equiv \text{TiOHL}^{2-} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}, \quad (11)$$

≡ $TiOH + H_3L^- \rightleftharpoons ≡TiOL^{3-} + 2H^+ + H_2O$, (12) для трифосфата

$$\equiv \text{TiOH} + \text{H}_3\text{L}^{2-} \rightleftharpoons \equiv \text{TiOH}_2\text{L}^{2-} + \text{H}_2\text{O}, \quad (13)$$

$$\equiv \text{TiOH} + \text{H}_3\text{L}^{2-} \rightleftharpoons \equiv \text{TiOHL}^{3-} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}, \quad (14)$$

$$\equiv \text{TiOH} + \text{H}_3\text{L}^{2-} \rightleftharpoons \equiv \text{TiOL}^{4-} + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}. \quad (15)$$

Согласно теории комплексообразования на поверхности [10, 11] считается, что заряд внутрисферных комплексов полностью локализован непосредственно на поверхности в плоскости 0, однако адсорбционные кривые, моделированные нами в таком предположении, оказались весьма далеки от экспериментальных. Авторы модели CD MUSIC [15, 16], по-видимому, столкнувшись с подобной проблемой, предположили, что заряд больших сорбирующихся частиц не полностью локализуется на поверхности, а распределяется между плоскостями 0 и 1. Исследования адсорбции оксоанионов [17, 18] показали, что большая часть заряда расположена в плоскости 1 (или β), а величины распределенных зарядов могут быть дробными.

В используемой нами программе GRFIT невозможно задать или подобрать дробные величины зарядов, поэтому мы предположили, что заряд в плоскости 0 равен нулю, а весь заряд фосфатаниона локализован в плоскости 1. В таком предположении были обработаны все экспериментальные данные по адсорбшии фосфатов в зависимости от рН и ионной силы. Оказалось, что наилучшее соответствие рассчитанных и экспериментальных адсорбционных кривых для монофосфата наблюдается при учете реакций (8) и (9). По-видимому, положительно заряженная поверхность способствует образованию отрицательно заряженных комплексов, в то время как внутрисферный комплекс, образующийся по реакции (7), был бы электронейтральным. Для ди- и трифосфата наилучшее воспроизведение адсорбционных кривых достигается при учете всех трех реакций: (10)-(12) для дифосфата и (13)–(15) для трифосфата. На рис. 5 схематически изображены внешне- и внутрисферные комплексы фосфата на поверхности диоксида титана.

В табл. 3 представлены рассчитанные константы равновесия реакций внутрисферных комплексов фосфатов на поверхности TiO_2 . На рис. 4 пунктирными линиями изображены рассчитанные адсорбционные кривые, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными. Константы равновесия реакций (10) и (13), которые не сопровождаются выделением протонов, можно рассматривать как константы устойчивости соответствующих поверхностных комплексов. Ре-

АДСОРБЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФОСФАТОВ

Реакция на поверхности	Ионная сила					
	0.001 M	0.01 M	0.1 M			
Ортофосфат						
$\equiv TiOH + H_3L \rightleftharpoons \equiv TiOHL^- + H^+ + H_2O$	2.38	2.44	2.66			
$\equiv TiOH + H_3L \rightleftharpoons \equiv TiOL^{2-} + 2H^+ + H_2O$	-2.45	-1.98	-1.76			
$\equiv TiOH + H_2L^- \rightleftharpoons \equiv TiOHL^- + H_2O$	4.50	4.50	4.60			
$\equiv TiOH + HL^{2-} \rightleftharpoons \equiv TiOL^{2-} + H_2O$	6.81	7.00	6.99			
Дифосфат						
$\equiv \text{TiOH} + \text{H}_3\text{L}^- \rightleftharpoons \equiv \text{TiOH}_2\text{L}^- + \text{H}_2\text{O}$	4.40	4.58	4.53			
$\equiv TiOH + H_3L^- \rightleftharpoons \equiv TiOHL^{2-} + H^+ + H_2O$	4.18	4.18	4.33			
$\equiv TiOH + H_3L^- \rightleftharpoons \equiv TiOL^{3-} + 2H^+ + H_2O$	-0.70	-0.52	0.18			
$\equiv \text{TiOH} + \text{H}_2\text{L}^{2-} \rightleftarrows \equiv \text{TiOHL}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	6.32	6.21	6.12			
$\equiv TiOH + HL^{3-} \rightleftharpoons \equiv TiOL^{3-} + H_2O$	8.05	7.97	8.08			
Трифосфат						
$\equiv \text{TiOH} + \text{H}_3\text{L}^{2-} \rightleftarrows \equiv \text{TiOH}_2\text{L}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	5.37	5.51	5.42			
$\equiv \text{TiOH} + \text{H}_3\text{L}^{2-} \rightleftarrows \equiv \text{TiOHL}^{3-} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	5.05	5.38	5.63			
$\equiv \text{TiOH} + \text{H}_3\text{L}^{2-} \rightleftarrows \equiv \text{TiOL}^{4-} + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	0.07	0.54	1.31			
$\equiv \text{TiOH} + \text{H}_2\text{L}^{3-} \rightleftarrows \equiv \text{TiOHL}^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	7.46	7.62	7.52			
$\equiv \text{TiOH} + \text{HL}^{4-} \rightleftharpoons \equiv \text{TiOL}^{4-} + \text{H}_2\text{O}$	8.90	8.97	8.90			

Таблица 3. Константы равновесия реакций образования внутрисферных комплексов фосфатов ($\lg K \pm 0.05$)

акции (8) и (9) для монофосфата, (11) и (12) для дифосфата, (14) и (15) для трифосфата протекают с выделением протонов, поэтому для пересчета их констант равновесия в константы комплексообразования (или устойчивости) мы обработали экспериментальные данные по программе GRFIT, используя в качестве исходных компонентов другие анионные формы. Так, уравнение (8) и (9) были преобразованы в уравнения (16) и (17) соответственно:

 $\equiv \text{TiOH} + \text{H}_2\text{L}^- \rightleftharpoons \equiv \text{TiOHL}^- + \text{H}_2\text{O}, \qquad (16)$

$$\equiv \text{TiOH} + \text{HL}^{2-} \rightleftharpoons \equiv \text{TiOL}^{2-} + \text{H}_2\text{O}.$$
(17)

Аналогичным образом были пересчитаны константы равновесия реакций для ди- и трифосфа-

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 3 2020

та. Рассчитанные константы устойчивости внутрисферных комплексов фосфатов представлены в табл. 3. Эти величины гораздо удобнее сравнивать между собой: так, комплексы различных фосфатов с одинаковыми зарядами характеризуются близкими по значению константами.

На рис. 6 представлены диаграммы распределения внутрисферных комплексов трех изученных фосфатов в зависимости от pH.

Мы рассматривали все внутрисферные комплексы как монодентатные, т.е. предполагали, что одна из гидроксильных групп фосфат-аниона взаимодействует с одной функциональной группой оксида. В то же время в литературе [5–9] можно найти самые разнообразные по строению комплексы, в том числе и бидентатные мостико-



Рис. 6. Диаграммы распределения внутрисферных комплексов: (а) монофосфата ≡TiOHL⁻ (*1*) и ≡TiOL²⁻ (*2*), (б) дифосфата ≡TiOH₂L⁻ (*1*), ≡TiOHL²⁻ (*2*) и ≡TiOL³⁻ (*3*), (в) трифосфата ≡TiOH₂L²⁻ (*1*), ≡TiOHL³⁻ (*2*) и ≡TiOL³⁻ (*3*); 0.01 M NaCl.

вые, в которых две ОН-группы фосфата взаимодействуют с двумя соседними TiOH-группами, и хелатные, при образовании которых две ОНгруппы фосфата взаимодействуют с двумя ОНгруппами одного атома титана. Образование бидентатных мостиковых комплексов кажется маловероятным, если учесть, что расстояние между соседними атомами титана в структуре анатаза составляет 0.38-0.39 нм [19], а расстояние между кислородными атомами соседних гидроксильных групп фосфат-аниона оценивается в 0.255 нм [20]. Такие же рассуждения приводят авторы статьи [21] при изучении адсорбции ортофосфата на поверхности оксидов железа, предполагая, что более вероятным является образование внешнесферных электростатических комплексов и монодентатных внутрисферных.

Таким образом, показано, что адсорбция фосфатов на поверхности диоксида титана может быть представлена и количественно охарактеризована как образование внешне- и внутрисферных комплексов за счет электростатических и ковалентных взаимодействий.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. The Chemistry of Soil Processes. Greenland D.J., Hayes M.H.B., Eds. New York: John Wiley, 1981.
- Sundgren J.-E., Bodö P., Lundström L. // J. Colloid Interface Sci. 1986. V. 110. P. 9.
- Stoch A., Jastrzebski W., Brożek A., Stoch J., Szaraniec J., Trybalska B., Kmita G. // J. Mol. Struct. 2000. V. 555. P. 375.
- 4. Westheimer F.H. // Science. 1987. V. 235. P. 1173.
- Connor P.A., McQuillan A.J. // Langmuir. 1999. V. 15. P. 2916.
- 6. Michelmore A., Gong W., Jenkins P., Ralston J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 2985.
- 7. Gong W. // Int. J. Miner. Process. 2001. V. 63. P. 147.
- Kang S.A., Li W., Lee H.E., Phillips B.L., Lee Y.J. // J. Colloid Interface Sci. 2011. V. 364. P. 455.
- Tielens F., Gervais C., Deroy G., Jaber M., Stievano L., Diogo C.C., Lambert J.-F. // Langmuir. 2016. V. 32. P. 997.
- Davis J.A., Kent D.B. // Rev. Mineral. 1999. V. 23. P. 177.
- Westall J.C., Hohl H. // Adv. Colloid Interface Sci. 1980. V. 12. P. 265.
- 12. *Ludwig Chr.* GRFIT, a Program for Solving Speciation Problems, Evaluation of Equilibrium Constants, Concentrations, and Other Physical Parameters. Internal Report of University of Bern, 1992.
- 13. Власова Н.Н., Маркитан О.В., Головкова Л.П. // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. С. 441.

- 14. *Martell A.E., Smith R.M.* Critical Stability Constants. V. 4. Inorganic Complexes. New York: Springer, 1974.
- Hiemstra T., van Riemsdijk W.H. // J. Colloid Interface Sci. 1996. V. 179. P. 488.
- 16. Rahnemaie R., Hiemstra T., van Riemsdijk W.H. // Langmuir. 2007. V. 23. P. 3680.
- 17. *Kersten M., Vlasova N. //* Chem. Geology. 2009. V. 262. P. 336.
- Kersten M., Vlasova N. // Appl. Geochem. 2009. V. 24. P. 32.
- Cromer D.T., Herrington K. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 4708.
- 20. Tsuchida E. // J. Phys. Soc. Jpn. 2006. V. 75. 054801.
- Persson P., Nilsson N., Sjöberg S. // J. Colloid Interface Sci. 1996. V. 177. P. 263.