

УДК 622.765:535.33:543.3

**И.В. Кунилова, В.Е. Вигдергауз**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИЗУЧЕНИЯ  
ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ГИДРАТАЦИИ  
ВО ФЛОТАЦИОННЫХ СИСТЕМАХ  
МЕТОДОМ ATR-FTIR\***

**Семинар № 22**

---

**С**овершенствование флотационных и развитие комбинированных химико-металлургических процессов обогащения требует все более глубокого изучения протекающих в водных растворах взаимодействий. Многообразие явлений, определяющих образование и свойства взаимодействующих в водном растворе фаз, является одной из причин сложностей в создании теории флотационного процесса. Водно-структурный аспект флотации требуется учитывать при разработке теории флотации вследствие соизмеримости взаимодействий «ион - молекула воды» и «адсорбционные центры поверхности минерала - молекулы воды» [1]. Взаимосвязь поверхностных и объемных свойств растворов поверхностноактивных веществ (ПАВ) отмечал П.А. Ребиндер [2].

Выявлению закономерностей изменения структуры воды под действием различных реагентов и физических факторов посвящено огромное количество работ. В последние годы существенно возрос интерес к изучению структурного поведения воды и формирования структуры агрегатов ПАВ в растворах под действием межмоле-

кулярных сил [3-5]. Поскольку гидратация может быть обусловлена электростатическими и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, координационными и водородными связями, для определения ее закономерностей используют различные методы [6]. Одним из перспективных методов изучения структуры растворов и влияния молекул растворенного вещества на связи между молекулами воды в растворах и суспензиях является метод ИК-Фурье спектроскопии многократно нарушенного (или ослабленного) полного внутреннего отражения [7]. *Метод многократно нарушенного полного внутреннего отражения* (МНПВО, или ATR-FTIR) основан на том, что на границе раздела фаз образца и оптического материала возникает затухающая волна ИК-излучения. Она проникает на некоторую глубину в оптически менее плотную среду – образец, при этом регистрируется спектр пропускания ультратонких верхних слоев образца. С помощью метода МНПВО стало возможным исследование сильно поглощающих образцов, в частности, водных растворов. По изменению частоты, формы (ширины, интенсивности) и

---

\*Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ для молодых российских ученых-кандидатов наук № МК-2323.2008.5.

числа полос пропускания можно делать выводы об изменении структуры водных растворов.

Представляется очевидным, что эффективность информации о веществе, полученной в результате анализа, зависит от определения условий и хода проведения опыта. Во-первых, в методику анализа в соответствии с поставленной целью анализа могут вноситься изменения. Может быть изменено разрешение спектра или диапазон изучаемых частот, шаг изменения концентраций вещества и др. Во-вторых, анализ структурных изменений воды под действием реагентов может быть проведен путем изучения изменения характеристических частот и интенсивностей колебаний молекулы воды и молекулы *реагента*. Поскольку спектр смеси веществ в инфракрасной области благодаря свойству аддитивности представляет собой наложение спектров компонентов, входящих в смесь, большое разнообразие видов межмолекулярных взаимодействий в конденсированных средах обуславливает трудность учета их влияния на вид ИК-спектров. Идентификация связей в водных флотационных системах должна проводиться с учетом вероятности наложения спектров воды и анализируемых веществ, в частности, гидроксилсодержащих. Правильность результатов анализа должна проверяться статистическими методами [8]. Данная статья посвящена методическим особенностям и проблемам, возникающим в процессе анализа водных флотационных систем с целью изучения закономерностей гидратации.

### **Методика и объекты исследования**

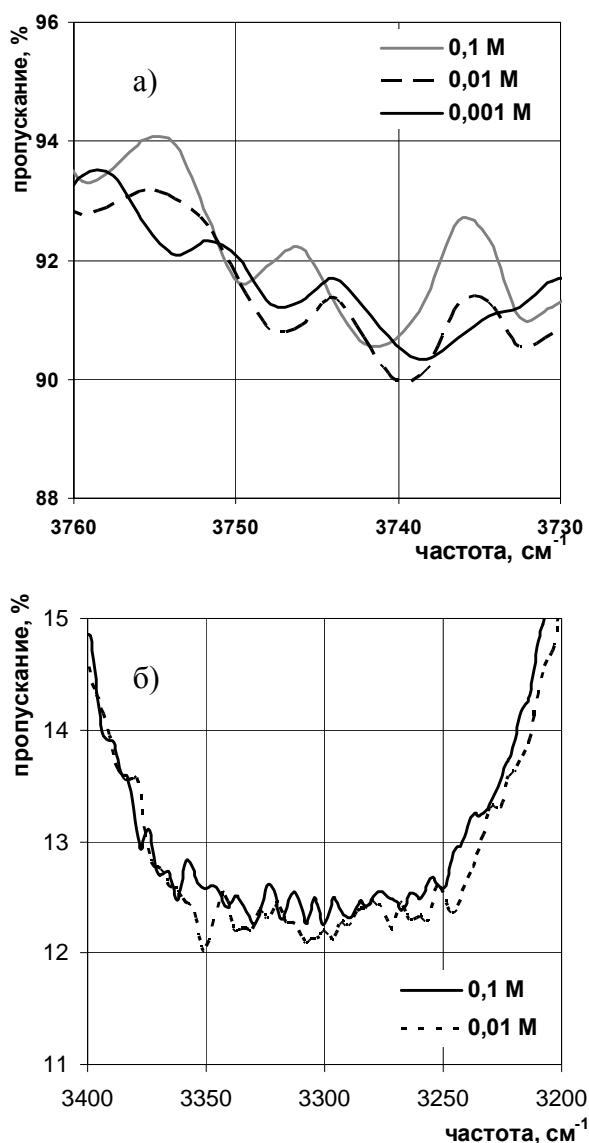
Спектры растворов получали на ИК-спектрометре с Фурье-регистрацией Инфракалюм ФТ-801 фирмы «Люмекс-Сибирь», имеющем пристав-

ку многократного нарушенного полного внутреннего отражения (светофильтр из селенида цинка). В качестве материала оптических стекол использован селенид цинка благодаря достаточно широкому спектральному диапазону и возможности работы в условиях повышенной влажности.

Съемку образцов проводили в режиме пропускания в интервале частот  $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$  с разрешениями  $0,5 - 8 \text{ см}^{-1}$ . Промежуток времени от момента подготовки образца на кристалле до снятия спектра составлял не более 2 минут, чтобы не учитывать температурную зависимость спектра образца, который нагревается в связи с пропусканием через него ИК-излучения. На запись спектра затрачивались 1-2 мин. Опорным спектром служил спектр дистиллированной воды. Отнесение полос выполняли согласно [9-10].

В качестве объектов исследования были выбраны широко распространенный анионный собиратель бутиловый ксантовогенат  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CS}_2\text{K}$  дважды перекристаллизованный, который применяется при флотации сульфидных руд, а также хлорид калия  $\text{KCl}$  марки осч как неорганический электролит с одноименным катионом, используемый при соляной флотации гидрофильных минералов. Растворы различных концентраций готовили методами последовательного разведения, а для хлорида калия также методом отдельных навесок.

Для регистрации ИК-спектров жидкостей обычно используют разборные кюветы или кюветы постоянной толщины. В методе МНПВО производится анализ поверхностных слоев образца, что позволяет упростить пробоподготовку, которая заключается в помещении капли раствора на поверхность кристалла селенида цинка приставки МНПВО.



**Рис. 1. ИК-Фурье спектры МНПВО в области валентных колебаний водных растворов бутилового ксанто-гената**

### Результаты и их обсуждение

Исследование водных флотационных систем проводилось на основе изучения влияния концентрации реагентов на положение характеристических частот и изменение интенсивности колебаний воды. При увеличении концентрации растворенного вещества происходит перестройка структуры раствора с образованием различных гидратных компонентов, ассоциатов, внутримолекулярное и межмолекулярное взаимодействие которых проявляется в изменении вида ИК-спектров. Критерием образования водородной связи служит проявление в колебательном спектре смешения и уширения полос, изменения интенсивности OH-групп, а также появление новых полос в области характеристических частот воды. Участие молекул воды в неэквивалентных водородных связях, когда одна связь осуществляется с

ближайшей молекулой воды, а другая – с ионом реагента, приводит к появлению дополнительной полосы пропускания [6]. Взаимодействие воды как полярного растворителя и реагента проявляется в том, что наноразмерные частицы реагента встраиваются в структуру растворителя, изменяя степень структурирования мо-

Перед экспериментом поверхность кристалла отмывается дистиллированной водой до трех раз и контролируется на отсутствие в спектре примесей. Количество отмывок дистиллированной водой кристалла определяется в зависимости от природы и концентрации анализируемого вещества.

лекул растворителя в зависимости от свойств и концентрации наночастиц.

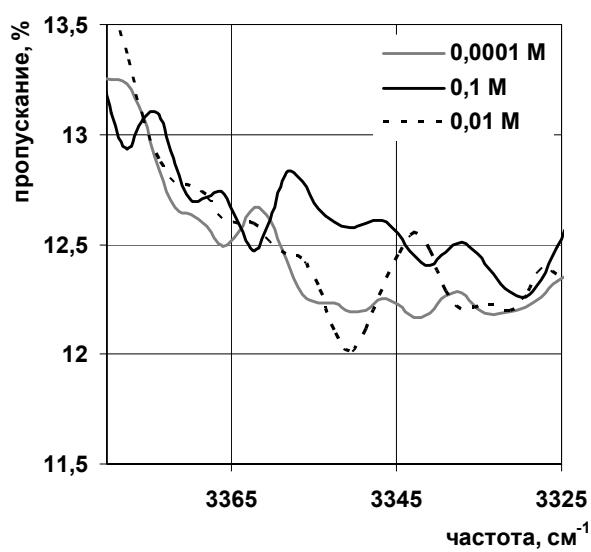
На рис. 1-2 показаны примеры ИК-Фурье спектров МНПВО, иллюстрирующие влияние водородной связи на полосу пропускания валентных колебаний гидроксильных групп в присутствии бутилового ксантогената калия. Температура опытов составляла 25 0С. Валентные колебания OH-групп наблюдаются в широкой области спектра 3480-3800 см<sup>-1</sup>. С увеличением концентрации ксантогената калия до 0,1 М частоты максимумов 3750 и 3740 см<sup>-1</sup> полосы пропускания гидроксильных групп все сильнее смещаются в высокочастотную область, что указывает на большую прочность водородной связи и повышение структурности системы (рис. 1, а).

Смещение максимумов полосы валентных колебаний в области 3300 см<sup>-1</sup> в исследуемом интервале концентраций незначительно. Так, пик полосы валентных колебаний 3246 см<sup>-1</sup> при концентрации 0,01 М смещается к более высокой частоте 3250 см<sup>-1</sup> при 0,1 М, пик 3350 см<sup>-1</sup> при концентрации 0,01 – к частоте 3362 см<sup>-1</sup> при 0,1М (рис. 1, б). Интенсивность полос пропускания в области 3300 см<sup>-1</sup> увеличивается с увеличением концентрации. Однако при концентрации 0,01М максимум 3350 см<sup>-1</sup> имеет меньшую интенсивность пропускания, чем 0,1М и 0,0001 М раствор (рис. 2, а). Это может быть связано с особенностями перехода к более концентрированному раствору за границей растворимости ксантогената. В концентрированных водных растворах равновесие ксантогенат-диксантогенид смещено в сторону образования ксантогената вследствие восстановления диксантогенида. Известно, что скорость гидролитического разложения диксантогенида на спирт и сероуглерод зависит от концентрации и

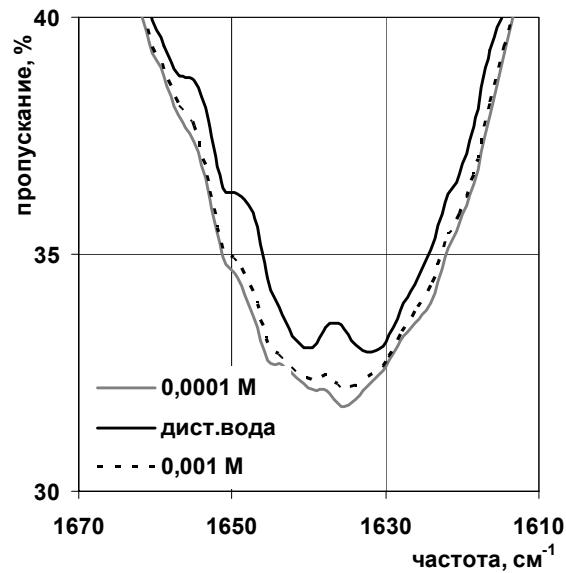
pH. В исследуемой области концентраций при pH=6 через сутки остается 72,6% вещества с исходной концентрацией 1,9 x 10<sup>-4</sup>М, при дальнейшем увеличении концентрации на порядок остается 79,5%, при увеличении концентрации до 10<sup>-2</sup>М скорость разложения диксантогенида падает до нуля [11]. Вероятно, при концентрации 0,01М меньшая интенсивность пропускания валентных колебаний как в области 3740, так и в области 3350 см<sup>-1</sup> соответствует большему количеству водородных связей с ксантогенатом, чем при концентрации 0,1М, при которой часть ксантогената переходит в диксантогенид без его последующего разложения.

В области деформационных колебаний воды наиболее выражен двойной максимум с частотами 1630 и 1640 см<sup>-1</sup>. Полоса деформационных колебаний для растворов ксантогената калия содержит выраженный максимум только в области 1635 см<sup>-1</sup> (рис. 3).

Его смещение в высокочастотную область по сравнению с водой указывает на разрыв водородных связей при растворении ксантогената. При этом с увеличением концентрации бутилового ксантогената с 0,0001 до 0,01 М максимум незначительно смещается к более низким частотам, что свидетельствует об образовании межмолекулярной водородной связи. Следует отметить, что интенсивность полос пропускания валентных и деформационных колебаний для воды выше, чем интенсивность полос пропускания растворов бутилового ксантогената калия. При увеличении концентрации с 0,0001М до 0,001М интенсивность пропускания деформационных колебаний растворов бутилового ксантогената калия увеличивается, а затем при увеличении концентрации снижается, начиная с концентрации 0,01М, до 0,1М.



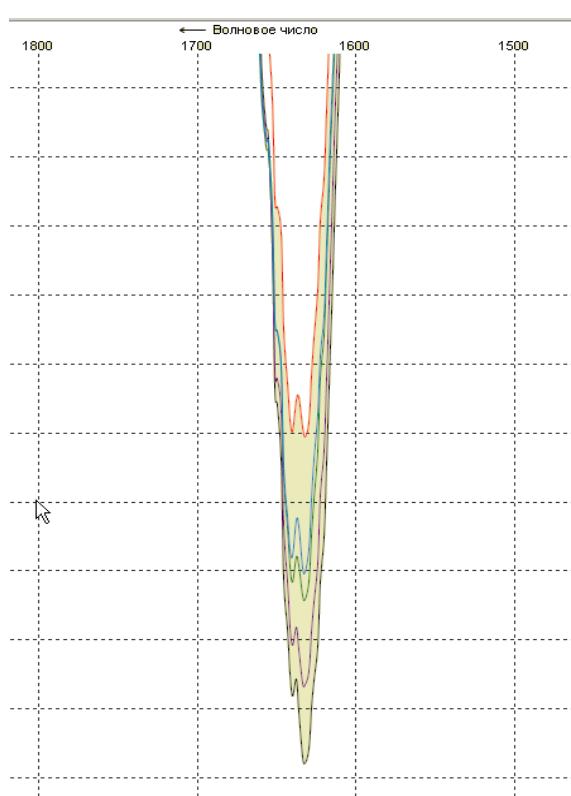
**Рис. 2. Фрагмент ИК-Фурье спектров МНПВО водных растворов бутилового ксантогената с максимумом  $3350\text{ см}^{-1}$**



**Рис. 3. ИК-Фурье спектры МНПВО в области деформационных колебаний воды и растворов бутилового ксантогената**

**Положения наблюдавшихся максимумов полос пропускания в ИК-Фурье спектрах МНПВО растворов хлорида калия при температуре 27 °C**

Раствор	Частота $\nu_{\text{OH}}$ , см <sup>-1</sup>	Частоты $\delta_a$ , см <sup>-1</sup>	Частота $\delta_{a+\nu_L}$ , см <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> O дист.	3275	1640, 1635	2113
KCl 0,001 M	3300	1645, 1636	2114
KCl 0,01 M	3308	1645, 1636	2114
KCl 0,1 M	3317	1640, 1633	2111
KCl 1 M	3348	1640, 1633	2112
KCl 2 M	3356	1640, 1632	2101
KCl 3 M	3358	1640, 1633	2087
KCl 4,66 M	3375	1640, 1633	2081, 2065



**Рис. 4. Фрагмент спектров пропускания растворов KCl, полученных методом МНПВО: сверху вниз 0; 0,1; 1; 3; 4,66M**

ности поверхностного натяжения от концентрации [12], изменение количества водородных связей ОН-групп может быть связано с образованием диксантогенида, вызывающего фиксацию методом МНПВО появления дополнительных гидрофобных частиц.

Влияние эффекта гидратации на вид ИК-Фурье спектров МНПВО водных растворов неорганических веществ исследовано нами на примере растворов хлорида калия в широком интервале концентраций от 0,001М до 4,66М. Температура опытов составляла 27 °C. По мере повышения концентрации хлорида калия в воде от 0 до 4,66 М (насыщения)  $\nu_{\text{OH}}$ -полоса валентных колебаний с максимумом 3275 см<sup>-1</sup>, характерным для чистой воды, смещается в сторону больших частот (таблица).

Таким образом, в области концентраций бутилового ксантофена калия 0,001-0,01М наблюдается экстремальное изменение вида ИК-Фурье спектров МНПВО. С учетом отсутствия возможности образования мицелл в данной области, что подтверждается отсутствием экстремальной зависи-

Происходит также небольшое смещение составной частоты деформационных и либрационных колебаний  $\delta_{\alpha} + v_L$  – полосы в сторону меньших частот, заметнее всего выраженное для насыщенного раствора (табл. 1). Для насыщенного раствора пик расщепляется. Двойными являются также все пики, относящиеся к чисто деформационным колебаниям  $\delta_{\alpha}$ . С ростом концентрации хлорида калия форма двойных пиков деформационных колебаний претерпевает изменения – из симметричных они становятся асимметричными, увеличивается интенсивность более низкочастотного пика (рис. 4).

Результаты исследования ИК-спектров растворов хлорида калия показали, что полосы валентных колебаний воды смещаются к более высоким частотам на величину 25–100  $\text{см}^{-1}$  в зависимости от концентрации. Смещение частоты валентных колебаний в высокочастотную область свидетельствует о повышении структурности системы.

На примере спектров водных растворов хлорида калия, полученных методом МНПВО при разрешении

0,5  $\text{см}^{-1}$ , было установлено различие в интенсивностях пропускания спектров, полученных двумя способами. По первому способу растворы с концентрацией 1М, 0,1М и 0,01М готовили из навесок, по второму способу исходный 1М раствор последовательно разбавляли до 0,1М и 0,01М.

С увеличением концентрации от 0,01М до 1М величина пропускания растворов хлорида калия для полосы деформационных колебаний 1653  $\text{см}^{-1}$  уменьшается (рис. 5). Это соответствует данным [4, 9] о влиянии эффекта сольватации на вид ИК-спектров водных растворов неорганических веществ на примере 1М растворов хло-

ридов натрия, калия и кальция. Также обнаружено, что спектры 0,1М и 0,01М растворов, полученных последовательным разведением 1 М раствора, имеют в целом более высокое пропускание, чем спектры растворов, полученных из отдельных навесок. Относительное увеличение пропускания растворов, полученных последовательным разведением, по сравнению с растворами, полученными из отдельных навесок, для полосы деформационных колебаний при частоте 1653  $\text{см}^{-1}$  составляет 8,8% – для раствора 0,1М и 12,6% – для раствора 0,01 М. Величины пропускания 0,1 и 0,01 М растворов KCl, полученных из отдельных навесок, более близки к величине пропускания 1М раствора ( $R=81,9$ ), чем величины пропускания аналогичных растворов, полученных последовательным разведением.

Для узкой полосы либрационных колебаний в области 668  $\text{см}^{-1}$  как составных колебаний прослеживается общая тенденция уменьшения пропускания спектров, полученных последовательным разведением, при увеличении концентрации. Относительное увеличение пропускания растворов, полученных последовательным разведением, по сравнению с растворами, полученными из отдельных навесок, для полосы либрационных колебаний при частоте в области 668  $\text{см}^{-1}$  составляет 12,8% – для раствора 0,1М и 13,3% – для раствора 0,01 М. Следует отметить, что величины пропускания полос либрационных колебаний 0,01 и 0,1 М растворов по отношению к исходному 1М раствору ( $R=80$ ) изменяются значительно по сравнению с другими видами колебаний.

Таким образом, при увеличении концентрации хлорида калия с 0,01 до 1 М максимумы полос деформационных и либрационных колебаний

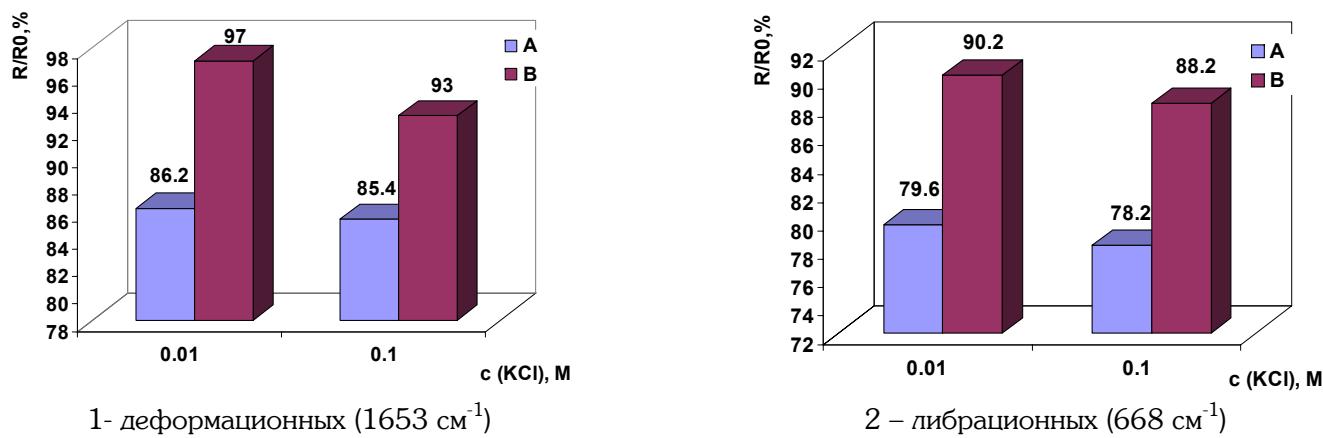
воды имеют тенденцию к снижению величины пропускания. Снижение величины пропускания для растворов, приготовленных разведением, по сравнению с растворами, приготовленными из навесок, более выражено для деформационных колебаний, чем для либрационных.

Анализ полосы валентных колебаний с максимумами в области 3567 и  $3569\text{ cm}^{-1}$  подтвердил тенденцию большего пропускания для растворов, полученных разведением, по сравнению с растворами, приготовленными из навесок. Для всех растворов, кроме полученного разведением 0,01 М раствора, полоса имеет два максимума (рис. 6). 0,01М раствор, полученный разведением, дает одну полосу с одним широким максимумом в области  $3567\text{ cm}^{-1}$ . Относительное увеличение пропускания растворов, полученных последовательным разведением, по сравнению с растворами, полученными из отдельных навесок, для полосы валентных колебаний при частоте  $3567\text{ cm}^{-1}$  составляет 8,5% – для раствора 0,1М и 11,9% – для раствора 0,01 М, аналогично при частоте  $3569\text{ cm}^{-1}$  составляет 4,4% – для раствора 0,1М. Величины пропускания 0,1 и 0,01 М растворов KCl, полученных из отдельных навесок, также, как и в случае деформационных колебаний, более близки к величинам пропускания 1М растворов ( $R=86$  для частоты  $3567\text{ cm}^{-1}$  и  $R=88,5$  для частоты  $3569\text{ cm}^{-1}$ ), чем величины пропускания аналогичных растворов, полученных последовательным разведением.

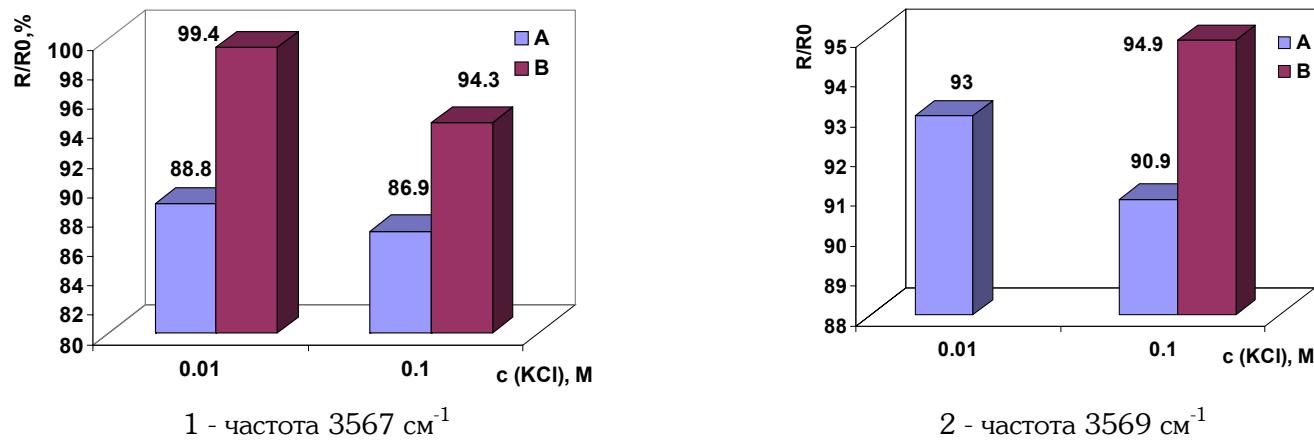
Полоса  $3650\text{ cm}^{-1}$  валентных колебаний имеет расщепление на 3 пика – с максимумами при частотах 3650, 3648 и  $3646\text{ cm}^{-1}$ . Величины пропускания спектров растворов, полученных разведением, больше по сравнению со спектрами, полученными из

навесок, в среднем на 10 единиц. Наибольшее относительное увеличение пропускания полосы валентных колебаний наблюдается для растворов, приготовленных разведением, по отношению к растворам, приготовленным из отдельных навесок, при частоте  $3648\text{ cm}^{-1}$  и составляет 12,2% – для раствора 0,1М и 8,4% – для раствора 0,01 М (рис. 7). Величины пропускания 0,1 и 0,01 М растворов KCl, полученных из отдельных навесок, также, как и в случае деформационных колебаний, более близки к величинам пропускания 1М растворов ( $R=86,7$  для частоты  $3560\text{ cm}^{-1}$  и  $R=84,8$  для частоты  $3646\text{ cm}^{-1}$ ), чем величины пропускания аналогичных растворов, полученных последовательным разведением.

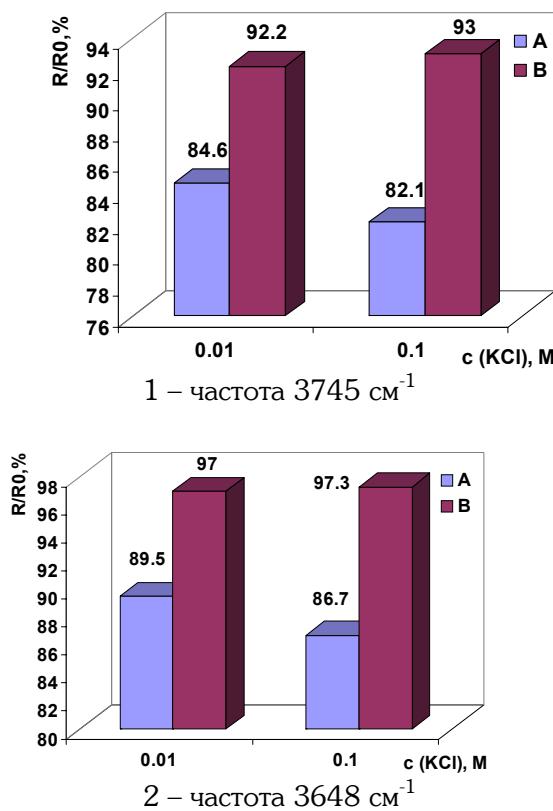
В области  $3745\text{ cm}^{-1}$  наблюдается узкая полоса, также подтверждающая увеличение пропускания спектров, полученных разведением, по сравнению со спектрами, полученными из навесок (рис. 7). Относительное увеличение пропускания растворов, полученных разведением, по сравнению с растворами, полученными из отдельных навесок, для полосы валентных колебаний при частоте в области  $3745\text{ cm}^{-1}$  составляет 13,3% – для раствора 0,1М и 9,0% – для раствора 0,01 М. Величины пропускания 0,1 и 0,01 М растворов KCl, полученных из отдельных навесок, также, как и в случае деформационных колебаний, более близки к величинам пропускания 1М растворов ( $R=80,2$ ), чем величины пропускания аналогичных растворов, полученных последовательным разведением. Таким образом, для всех рассмотренных выше полос пропускания растворов хлорида калия наблюдается тенденция к снижению величины пропускания при увеличении концентрации хлорида калия с 0,01 до 1 М.



**Рис. 5. Характеристика деформационных и либрационных колебаний воды в растворах KCl:** А – навеска, В – разведение



**Рис. 6. Характеристика валентных колебаний воды в растворах KCl:** А – навеска, В – разведение.



Растворы хлорида калия, полученные разведением, имеют большее пропускание в областях ИК-спектра, соответствующего характеристическим частотам воды, чем растворы, полученные растворением кристаллов хлорида калия, поскольку имеют менее упорядоченную структуру. Таким образом, полученные закономерности могут служить косвенным доказательством наличия эффекта памяти воды в растворах солей. Память более высокой исходной концентрации воды в случае однократного растворения соли проявляется в большей концентрации воды, соответственно, в меньшем значении пропускания в области характеристических частот воды по сравнению со значением пропускания, полученным разведением. Учет этих закономерностей при приготовлении водных

**Рис. 7. Характеристика валентных колебаний воды в растворах KCl:** А – навеска, В – разведение

растворов позволит повысить точность измерений спектров МНПВО.

#### Выходы

- С увеличением концентрации бутилового ксантофената калия до 0,1 М частоты максимумов 3750 и  $3740 \text{ см}^{-1}$  полосы пропускания валентных колебаний гидроксильных групп смещаются в высокочастотную область, что указывает на большую прочность водородной связи и повышение структурности системы.

- С помощью метода ИК-Фурье спектроскопии МНПВО установлена экстремальная зависимость интенсивности пропускания валентных и деформационных колебаний при концентрации бутилового ксантофената калия 0,01М.

- Методом ИК-Фурье спектроскопии МНПВО показано, что в водных растворах хлорида калия высокочастотная полоса валентных колебаний связей О-Н вследствие взаимодействия молекулы воды с хлоридом калия смещена по сравнению с полосой, соответствующей дистиллированной воде, на  $25-100 \text{ см}^{-1}$  в сторону больших частот. Величина смещения частоты при образовании межмолекулярной водородной связи увеличивается с повышением концентрации хлорида калия.

- С ростом концентрации хлорида калия наблюдается изменение формы двойных пиков в области деформационных колебаний: они становятся

асимметричными, при этом интенсивность более низкочастотного пика увеличивается.

5. Установлено, что увеличение пропускания растворов хлорида калия, полученных последовательным разведением, по сравнению с растворами, полученными из отдельных навесок, меньше для концентрирован-

ного раствора 0,1М, чем для разбавленного 0,01М, и составляет от 4 до 13%. Величины пропускания 0,1 и 0,01 М растворов KCl, полученных из отдельных навесок, более близки к величинам пропускания 1М растворов, чем величины пропускания аналогичных растворов, полученных последовательным разведением.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пылова М.Б. Исследование влияния неорганических электролитов на флотацию некоторых несульфидных минералов в связи с их действием на состояние гидратных слоев. Автореферат дисс... к.т.н., М.: Рота-принт ИГПКОН АН СССР, 1979. – 23 с.
2. Ребиндер П.А. Взаимосвязь поверхностных и объемных свойств растворов поверхностно-активных веществ. //Успехи коллоидной химии, под ред. П. А. Ребиндера и Г. И. Фукса. - М.: Наука, 1973. - с.9-29.
3. III Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике. Москва, МГУ, 24-28 июня 2008г. [Электронный ресурс]. <http://www.icc2008.ru/rus/science/program/A.htm>.
4. Mschwarzott, D. Baurecht, U.P. Fringeli. Solvation effects in aqueous solutions investigated by FTIR-ATR spectroscopy. // [Электронный ресурс] The first International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy. August 19<sup>th</sup>-24<sup>th</sup>, 2001, Turku, Finland. [www.bps.univl.ac.at/biophysik.pub/2001\\_turku\\_solv.pdf](http://www.bps.univl.ac.at/biophysik.pub/2001_turku_solv.pdf).
5. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман; Пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.
6. Физические методы исследования неорганических веществ: учеб.пособие для студ. ВУЗов./под ред. А.Б.Никольского. – М.: ИЦ «Академия», 2006. – 448 с.
7. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. – М.: Техносфера, 2007. – 368 с.
8. Отто М. Современные методы аналитической химии. М.:Техносфера, 2006. – 416 с.
9. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. – 209 с.
10. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. – М.: Издательство «Мир», 1976. - 142 с.
11. Леонов С.Б., Комогорцев Б.В. Водные растворы бутилового ксантофената калия, диксантофена и их взаимодействие с сульфидными минералами. Иркутск, 1969. – 176 с.
12. DeWitt C.C., Makens R.F., Helz A.W. The surface relations of the Xanthates. //J. Am. Chem. Soc. - 1935. Vol. 57, pp.796-801. ГИАС

### Коротко об авторах –

Кунилова И.В. – кандидат технических наук, научный сотрудник,  
Вигдергауз В.Е. – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник,  
Учреждение Российской академии наук Института проблем комплексного освоения недр Российской академии наук.

Доклад рекомендован к опубликованию семинаром № 22симпозиума «Неделя горняка-2008». Рецензент д-р техн. наук, проф. В.М. Авдохин.