

การดูดซับคอปเปอร์และซิงก์ไอออนบนเกอไทต์ : การจำลองและโพเทนซิโอเมตรี

นางสาว กนกวรรณ จันทาญ



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2544

ISBN 974-03-1552-6

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ADSORPTION OF COPPER AND ZINC IONS ON GOETHITE :
SIMULATION AND POTENTIOMETRY

Miss Kanokwan Janhan

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Chemistry

Department of Chemistry

Faculty of Science


Chulalongkorn University

Academic Year 2001


ISBN974-03-1552-6

Thesis Title Adsorption of Copper and Zinc Ions on Goethite
: Simulation and Potentiometry
By Miss Kanokwan Janhan
Field of Study Chemistry
Thesis Advisor Assistant Professor Korbratna Kriausakul, Ph.D.


Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

 Deputy Dean for Administrative Affairs
(Associate Professor Pipat Karntiang, Ph.D.) Acting Dean, Faculty of Science

Thesis Committee

 Chairman
(Associate Professor Siri Varothai, Ph.D.)

 Thesis Advisor
(Assistant Professor Korbratna Kriausakul, Ph.D.)

 Member
(Associate Professor Siritat Kokpol, Ph.D.)

 Member
(Assistant Professor Kanyarat Kalampakorn)

กนกวรรณ จันทาญ : การดูดซับคอปเปอร์และซิงก์ไอออนบนผิวโกไทต์ : การจำลองและ
โพลีเมอร์ (ADSORPTION OF COPPER AND ZINC IONS ON GOETHITE :
SIMULATION AND POTENTIOMETRY) อาจารย์ที่ปรึกษา: ผศ.ดร. กอปรรัตน์ เกรียวสกุล,
136 หน้า. ISBN 974-03-1552-6

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเกิดปฏิกิริยากรด-เบสและปฏิกิริยาการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างคอปเปอร์
และซิงก์ไอออนบนผิวโกไทต์ด้วยโพลีเมอร์ไทเทรชันที่อุณหภูมิ 25.0 ± 0.1 องศาเซลเซียส ใน
ช่วงพีเอช 3.5-9.5 และความแรงไอออนิกตั้งแต่ 0.001 ถึง 0.500 โมลาร์โซเดียมไนเตรด จากการวิเคราะห์
ผลการทดลองด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ได้ค่าคงที่สมดุลการเกิดสปีชีส์สำหรับแต่ละระบบ ดังนี้ ระบบ
กรด-เบส สปีชีส์ที่พบคือ $\equiv\text{FeO}^-$ ($\log \beta_{1,-1}^{\text{int}} = -9.9$ ถึง -9.0) และ $\equiv\text{FeOH}_2^+$ ($\log \beta_{1,1}^{\text{int}} = 5.8$ ถึง
6.8) ระบบการเกิดสารเชิงซ้อนของคอปเปอร์ สปีชีส์ที่พบคือ $\equiv\text{FeOHCu}^{2+}$ ($\log \beta_{1,0,1}^{\text{int}} = 4.5$ ถึง 6.0),
 $\equiv\text{FeOCu}^+$ ($\log \beta_{1,-1,1}^{\text{int}} = 0.8$ ถึง 1.3) และ $\equiv\text{FeOCuOH}$ ($\log \beta_{1,-2,1}^{\text{int}} = -5.4$ ถึง -8.0) ระบบการเกิดสารเชิงซ้อน
ของซิงก์ สปีชีส์ที่พบคือ $(\equiv\text{FeOH})_2\text{Zn}^{2+}$ ($\log \beta_{2,0,1}^{\text{int}} = 8.1$ ถึง 9.2) , $\equiv\text{FeOZn}^+$ ($\log \beta_{1,-1,1}^{\text{int}} = -1.9$
ถึง -3.0) และ $\equiv\text{FeOZn}(\text{OH})_2$ ($\log \beta_{1,-3,1}^{\text{int}} = -16.4$ ถึง -18.2) ระบบการเกิดสารเชิงซ้อนของคอป
เปอร์-ซัลเฟต สปีชีส์ที่พบคือ $\equiv\text{FeOHCuSO}_4$ ($\log \beta_{1,0,1,1}^{\text{int}} = 11.0$ ถึง 13.7) , $\equiv\text{FeOCuSO}_4^-$ ($\log \beta_{1,-1,1,1}^{\text{int}} = 6.0$
ถึง 9.0) และ $\equiv\text{FeOCuOHSO}_4^{2-}$ ($\log \beta_{1,-2,1,1}^{\text{int}} = 1.7$ ถึง 2.5) ระบบการเกิดสารเชิงซ้อนของซิงก์-ซัลเฟต
สปีชีส์ที่พบคือ $(\equiv\text{FeOH})_2\text{ZnSO}_4$ ($\log \beta_{2,0,1,1}^{\text{int}} = 18.0$ ถึง 20.3) , $\equiv\text{FeOZnSO}_4^-$ ($\log \beta_{1,-1,1,1}^{\text{int}} = 11.7$ ถึง 13.1)
และ $\equiv\text{FeOZn}(\text{OH})_2\text{SO}_4^{3-}$ ($\log \beta_{1,-3,1,1}^{\text{int}} = -2.5$) จากการสร้างแบบจำลองการดูดซับโดยอาศัย Constant
Capacitance Model (CCM) ได้ไอโซเทอรั่มที่แสดงการกระจายตัวของสปีชีส์ต่างๆบนผิวโกไทต์ของ
ระบบที่ศึกษาทั้งหมดและพบว่าการดูดซับคอปเปอร์และซิงก์ไอออนบนผิวโกไทต์เพิ่มขึ้นเมื่อพีเอชสูงขึ้น
และ adsorption edge ของคอปเปอร์และซิงก์ไอออนอยู่ในช่วงพีเอชประมาณ 4 ถึง 7 และ 5 ถึง 8 ตาม
ลำดับ เมื่อมีซัลเฟต ไอออนรวมอยู่ในระบบของคอปเปอร์และระบบของซิงก์พบว่าการดูดซับโลหะไอออน
จะเพิ่มขึ้นในช่วงพีเอชต่ำๆเนื่องจากเกิดสารเชิงซ้อนประเภทเทอร์เนอร์ระหว่างคอปเปอร์-ซัลเฟตและ
ซิงก์-ซัลเฟตบนผิวโกไทต์ นอกจากนี้ยังพบว่าการเพิ่มความแรงไอออนของสารละลาย 500 เท่า มีผล
กระทบต่อค่าคงที่การเกิดสารเชิงซ้อนและปริมาณของคอปเปอร์และซิงก์ไอออนที่ถูกดูดซับเพียงเล็กน้อย
เท่านั้น

ภาควิชา.....เคมี.....

สาขาวิชา.....เคมี.....

ปีการศึกษา...2544.....

ลายมือנית..... กนกวรรณ จันทาญ.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... กอปรรัตน์ เกรียวสกุล.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... -.....

4272202623 : MAJOR PHYSICAL CHEMISTRY SCIENCE

KEY WORDS : ADSORPTION / COPPER / ZINC / GOETHITE / SIMULATION /
POTENTIOMETRY

KANOKWAN JANHAN: ADSORPTION OF COPPER AND ZINC IONS ON
GOETHITE : SIMULATION AND POTENTIOMETRY. THESIS ADVISOR: ASST.

PROF. KORBRATNA KRIAUSAKUL, Ph.D.136 pp. ISBN 974-03-1552-6

The acid/base and complexation reactions of Cu^{2+} and Zn^{2+} on goethite surface has been investigated by potentiometric titrations at 25.0 ± 0.1 °C within the pH range $3.5 \leq \text{pH} \leq 9.5$ in 0.001-0.500 M NaNO_3 . The computational evaluation of the potentiometric data revealed the complex species with the intrinsic equilibrium constants for each system as follows: **the acid/base of Goethite system:** $\equiv\text{FeO}^-$ ($\log \beta_{1,-1}^{\text{int}} = -9.9$ to -9.0) and $\equiv\text{FeOH}_2^+$ ($\log \beta_{1,1}^{\text{int}} = 5.8$ to 6.8), **the Goethite- Cu^{2+} system:** $\equiv\text{FeOHCu}^{2+}$ ($\log \beta_{1,0,1}^{\text{int}} = 4.5$ to 6.0), $\equiv\text{FeOCu}^+$ ($\log \beta_{1,-1,1}^{\text{int}} = -0.8$ to 1.3) and $\equiv\text{FeOCuOH}$ ($\log \beta_{1,-2,1}^{\text{int}} = -5.4$ to -8.0), **the Goethite- Zn^{2+} system:** $(\equiv\text{FeOH})_2\text{Zn}^{2+}$ ($\log \beta_{2,0,1}^{\text{int}} = 8.1$ to 9.2), $\equiv\text{FeOZn}^+$ ($\log \beta_{1,-1,1}^{\text{int}} = -1.9$ to -3.0) and $\equiv\text{FeOZn}(\text{OH})_2^-$ ($\log \beta_{1,-3,1}^{\text{int}} = -16.4$ to -18.2), **the Goethite- Cu^{2+} - SO_4^{2-} system:** $\equiv\text{FeOHCuSO}_4$ ($\log \beta_{1,0,1,1}^{\text{int}} = 11.0$ to 13.7), $\equiv\text{FeOCuSO}_4^-$ ($\log \beta_{1,-1,1,1}^{\text{int}} = 6.0$ to 9.0) and $\equiv\text{FeOCuOHSO}_4^{2-}$ ($\log \beta_{1,-2,1,1}^{\text{int}} = 1.7$ to 2.5), **the Goethite- Zn^{2+} - SO_4^{2-} system:** $(\equiv\text{FeOH})_2\text{ZnSO}_4$ ($\log \beta_{2,0,1,1}^{\text{int}} = 18.0$ to 20.3), $\equiv\text{FeOZnSO}_4^-$ ($\log \beta_{1,-1,1,1}^{\text{int}} = 11.7$ to 13.1) and $\equiv\text{FeOZn}(\text{OH})_2\text{SO}_4^{3-}$ ($\log \beta_{1,-3,1,1}^{\text{int}} = -2.5$). The distribution diagrams of the surface complex species on goethite from the adsorption simulation using the Constant Capacitance Model (CCM) showed that the adsorption of Cu^{2+} and Zn^{2+} increased with increasing pH and the adsorption edges were in the pH ranges of 4-7 and of 5-8 for Cu^{2+} and Zn^{2+} , respectively. In the presence of the sulfate ion, the adsorption of Cu^{2+} and Zn^{2+} was enhanced at low pH due to the formation of the Cu^{2+} - SO_4^{2-} and Zn^{2+} - SO_4^{2-} ternary surface complexes. Only little effect on the stability constants and the amount of Cu^{2+} and Zn^{2+} adsorbed on goethite surface was observed for 500-fold increase in the ionic strength of solution.

Department.....Chemistry..... Student's signature..... *Kanokwan Janhan*

Field of study.....Chemistry..... Advisor's signature..... *Korbratna Kriausakul*

Academic year.....2001..... Co-advisor's signature..... -



ACKNOWLEDGEMENT

I wish to express my sincerest gratitude to my thesis advisor Assistant Professor Dr. Korbratna Kriausakul for her guidance, suggestions, encouragement, kindness, and assistance throughout the course of thesis. In addition, I wish to thank Associate Professor Dr. Siri Varothai, Associate Professor Dr. Sirirat Kokpol and Assistant Professor Kanyarat Kalampakorn for their valuable suggestions as committee members and thesis examiners.

This thesis cannot be completed without kindness and helps of many people. First, I am grateful to the National Metal and Materials Technology Center (MTEC) for surface area results. Then, I wish to thank the Department of Chemistry, Mahidol University particularly Mrs. Vittaya Pimtong for XRD results. Futhermore, I gratefully thank to the Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University for a financial support of this research.

Finally, I am deeply grateful to my parents and family members for their kindness, encouragement, understanding and support during my graduate study in Chulalongkorn University.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT IN THAI.....	iv
ABSTRACT IN ENGLISH.....	v
ACKNOWLEDGEMENT.....	vi
LIST OF FIGURES.....	x
LIST OF TABLES.....	xiii
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
CHAPTER II THEORY.....	6
2.1 Mineral-Solution Interface.....	6
2.2 Complexation at the Oxide-Solution Interface.....	8
2.3 Ferric (hydr)oxide : Goethite.....	10
2.4 Surface Complexation Models.....	14
2.5 Determination of the Equilibrium Constant : Potentiometry.....	22
CHAPTER III EXPERIMENTAL.....	26
3.1 Chemicals and Instruments.....	26
3.1.1 Chemicals and Materials.....	26
3.1.2 Instruments.....	26
3.2 Preparation of Solutions.....	27
3.3 Synthesis and Characterization of Goethite.....	28
3.4 Determination of Dried Weight per Volume of Goethite Suspensions	29
3.5 Potentiometric Titrations.....	29
3.5.1 Calibration of Electrode.....	30
3.5.2 The System of Goethite($\equiv\text{FeOH}$)- H^+	30

3.5.3	The System of Goethite($\equiv\text{FeOH}$)- H^+ - Cu^{2+} and Goethite($\equiv\text{FeOH}$)- H^+ - Zn^{2+}	31
3.5.4	The System of Goethite($\equiv\text{FeOH}$)- H^+ - Cu^{2+} - SO_4^{2-} and Goethite($\equiv\text{FeOH}$)- H^+ - Zn^{2+} - SO_4^{2-}	31
CHAPTER IV ANALYSIS OF DATA		32
4.1	Determination of Dried Weight per Volume of Goethite Suspensions	32
4.2	Determination of the Standard Electrode Potential (E^0).....	33
4.3	Determination of the Equilibrium Constants.....	34
4.3.1	Acid / Base Equilibrium Constants of Goethite.....	36
4.3.2	Complex Stability Constants.....	37
4.3.2.1	The System of Goethite($\equiv\text{FeOH}$) - H^+ - Cu^{2+}	37
4.3.2.2	The System of Goethite($\equiv\text{FeOH}$) - H^+ - Zn^{2+}	39
4.3.2.3	The System of Goethite($\equiv\text{FeOH}$) - H^+ - Cu^{2+} - SO_4^{2-}	41
4.3.2.4	The System of Goethite($\equiv\text{FeOH}$) - H^+ - Zn^{2+} - SO_4^{2-}	42
4.4	Adsorption Simulation.....	44
4.4.1	The System of Goethite($\equiv\text{FeOH}$) - H^+ - Cu^{2+}	48
4.4.2	The System of Goethite($\equiv\text{FeOH}$) - H^+ - Zn^{2+}	52
4.4.3	The System of Goethite($\equiv\text{FeOH}$) - H^+ - Cu^{2+} - SO_4^{2-}	56
4.4.4	The System of Goethite($\equiv\text{FeOH}$) - H^+ - Zn^{2+} - SO_4^{2-}	59
CHAPTER V RESULT AND DISCUSSION		62
CHAPTER VI CONCLUSIONS		70

REFERENCES	73
APPENDICES	77
APPENDIX A The results of XRD spectrum and BET plot.....	78
APPENDIX B The example of the titration curves for each system.....	84
APPENDIX C The example of the input-output file for determination of the Standard Electrode Potential(E^0).....	87
APPENDIX D The example of the input files for Superquad program to determination of the equilibrium constant.....	92
APPENDIX E The example of the output for Superquad program.....	102
APPENDIX F Determination of the surface charge density.....	121
APPENDIX G Determination of the capacitance(C).....	131
VITA.....	136

LIST OF FIGURES

Figures	Page
2.1 Representation of the adsorption, absorption and precipitation of Zn on goethite surface.....	8
2.2 Representation of inner-sphere and outer-sphere complexation.....	9
2.3 A is the 110 surfaces and B is the 021 surfaces. (a) top view of the surface atoms. (b) slab viewed perpendicular to the z direction.....	12
2.4 Representation of (A) singly, (B) doubly, (C) triply coordinated surface oxygen atom on goethite.....	13
2.5 The schematic illustration of (A) Diffuse Double Layer Model and (B) Constant Capacitance Model.....	18
2.6 The schematic illustration of Basic Stern Model.....	20
2.7 The schematic illustration of Triple Layer Model.....	21
4.1 The relation between dried weight (g) and volume of goethite suspension (cm ³).....	33
4.2 The flow chart of the procedure for chemical equilibrium modeling	44
4.3 Surface charge density as a function of pH for various ionic strengths of NaNO ₃	46
4.4 The distribution diagram of Cu ²⁺ in 0.500 M NaNO ₃	49
4.5 The distribution diagram of Cu ²⁺ in 0.100 M NaNO ₃	49
4.6 The distribution diagram of Cu ²⁺ in 0.010 M NaNO ₃	50
4.7 The distribution diagram of Cu ²⁺ in 0.005 M NaNO ₃	50
4.8 The distribution diagram of Cu ²⁺ in 0.001 M NaNO ₃	51

Figures	Page
4.9 The distribution diagram of Cu^{2+} in 0.100M NaNO_3 [7].....	51
4.10 The distribution diagram of Zn^{2+} in 0.500 M NaNO_3	53
4.11 The distribution diagram of Zn^{2+} in 0.100 M NaNO_3	53
4.12 The distribution diagram of Zn^{2+} in 0.010 M NaNO_3	54
4.13 The distribution diagram of Zn^{2+} in 0.005 M NaNO_3	54
4.14 The distribution diagram of Zn^{2+} in 0.001 M NaNO_3	55
4.15 The distribution diagram of Zn^{2+} in 0.100 M NaNO_3 [26].....	55
4.16 The distribution diagram of Cu^{2+} - SO_4^{2-} surface complexes system in 0.500 M NaNO_3	57
4.17 The distribution diagram of Cu^{2+} - SO_4^{2-} surface complexes system in 0.100 M NaNO_3	57
4.18 The distribution diagram of Cu^{2+} - SO_4^{2-} surface complexes system in 0.010 M NaNO_3	58
4.19 The distribution diagram of Cu^{2+} - SO_4^{2-} surface complexes system in 0.005 M NaNO_3	58
4.20 The distribution diagram of Zn^{2+} - SO_4^{2-} surface complexes system in 0.500 M NaNO_3	60
4.21 The distribution diagram of Zn^{2+} - SO_4^{2-} surface complexes system in 0.100 M NaNO_3	60
4.22 The distribution diagram of Zn^{2+} - SO_4^{2-} surface complexes system in 0.010 M NaNO_3	61

Figures	Page
4.23 The distribution diagram of Zn^{2+} - SO_4^{2-} surface complexes system in 0.005 M $NaNO_3$	61
5.1 The schematic representation of the goethite/solution interface (a) Cu^{2+} - SO_4^{2-} and (b) Zn^{2+} - SO_4^{2-} complex systems according to Constant Capacitance Model.....	71
A.1 XRD spectrum of goethite.....	79
A.2 BET plot for determination the surface area of goethite No.1.....	82
A.3 BET plot for determination the surface area of goethite No.2.....	83
B.1 Calibration curve for 0.100 M $NaNO_3$	84
B.2 Acid-base titration curve for 0.100 M $NaNO_3$	84
B.3 Titration curve of Goethite - H^+ - Cu^{2+} system:0.100 M $NaNO_3$	85
B.4 Titration curve of Goethite - H^+ - Zn^{2+} system:0.100 M $NaNO_3$	85
B.5 Titration curve of Goethite - H^+ - Cu^{2+} - SO_4^{2-} system:0.100 M $NaNO_3$	86
B.6 Titration curve of Goethite - H^+ - Zn^{2+} - SO_4^{2-} system:0.100 M $NaNO_3$	86

LIST OF TABLES

Tables	Page
2.1 Goethite characteristics.....	11
4.1 The experimental data of dried weight and volume of goethite suspension.....	32
4.2 Acid-base equilibrium constants of goethite surface with varying ionic strengths of NaNO ₃ medium.....	36
4.3 Complex stability constants of Cu ²⁺ on goethite surface with varying ionic strengths of NaNO ₃ medium.....	38
4.4 Complex stability constants of Zn ²⁺ on goethite surface with varying ionic strengths of NaNO ₃ medium.....	40
4.5 Complex stability constants of Cu ²⁺ -SO ₄ ²⁻ on goethite surface with varying ionic strengths of NaNO ₃ medium.....	41
4.6 Complex stability constants of Zn ²⁺ -SO ₄ ²⁻ on goethite surface with varying ionic strengths of NaNO ₃ medium.....	43
4.7 The values of capacitance for the system in 0.001,0.005, 0.010, 0.100, and 0.500 M NaNO ₃	47
5.1 Goethite Characteristics.....	63
5.2 A summary of the equilibrium constants with varying ionic strengths of NaNO ₃	64