

Г. Васильєва¹, В. Яковлев², Ю. Килівник², М. Ціба²

Вплив модифікування поверхні фосфату титану на його здатність поглинати йони стронцію із водних розчинів

¹Ужгородський національний університет, Відділення фізики ядра і елементарних частинок,
вул. Капітульна 9А, Ужгород, 88000, e-mail: h.v.vasylyeva@hotmail.com

²Інститут сорбції і проблем ендоекології НАН України, вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, e-mail: ispe@ispe.kiev.ua

У роботі досліджено вплив модифікування поверхні фосфату титану на його здатність поглинати йони стронцію із водних розчинів. Модифікування проводили шляхом взаємодії сорбенту з розчином NH₄OH і наступному його опроміненні гальмівними гамма-квантами. Будову сорбенту до та після модифікування досліджували методом ІЧ-спектроскопії. Для опромінення використовували прискорювач електронів бетатрон Б-25. Показано, що модифікований та опромінений сорбент краще поглинає йони стронцію із водних розчинів. Було висловлено припущення, про причини даного ефекту.

Ключові слова: фосфат титану, гальмівні гамма-кванти, модифікування поверхні.

Стаття поступила до редакції 09.08.2016; прийнята до друку 05.12.2016.

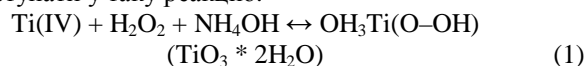
Вступ

У попередніх роботах [1, 2] було показано, що при опроміненні фосфату титану гальмівними гамма-квантами його здатність поглинати йони стронцію із водних розчинів незначно знижується. Були виміряні характеристики поруваної структури сорбенту методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту і показано, що при збільшенні тривалості опромінення загальна площа поверхні сорбенту, площа мезопор та базова непориста поверхня збільшилась, площа мікропор – зменшилась, що могло вплинути на здатність сорбенту вилучати йони стронцію із розчинів. Це явище пояснили тим, що високоенергетичні гамма-кванти руйнують хімічні зв'язки у яких беруть участь фосфатні групи поверхні сорбенту. Але, оскільки, кислотні залишки фосфорної кислоти здатні полімеризуватися, після закінчення опромінення вони знову з'єднуються у довільному порядку, при цьому, погіршуючи кінетичні характеристики сорбенту.

Якщо вилучення стронцію проводити у лужному середовищі [3] фосфатні групи починають обмінюватися на гідроксидні. При перевірці припущення про те, що при обробці лугом фосфату титану кількість поверхневих фосфатних груп зменшиться і пониження сорбційної здатності після опромінення буде не таким значним, виявилось, що сорбційна здатність фосфату титану значно

покращилась. У деяких випадках цей зразок повністю вилучив весь стронцій із розчину. Цей експериментально спостережений факт вимагав додаткового пояснення.

За даними [4], чотиривалентний титан може вступати у таку реакцію:



Було висловлено припущення про те, що при опроміненні обробленого лугом фосфату титану відбувається подібна реакція під впливом високоенергетичного гамма-випромінювання, і на поверхні фосфату титану утворюються сполуки OH₃Ti(O-OH), які позитивно впливають на поглинання стронцію із розчину. З іншої сторони стронцій є елементом, який краще вилучається із лужного середовища різними сорбційними матеріалами [5]. Тобто, ефективно поглинання іонів даного радіонукліду може бути зумовлено виключно наявністю лужного середовища.

Завданням даної роботи було визначити правильність припущення про утворення пероксидних сполук на поверхні фосфату титану при обробці його лугом і опроміненні гамма-квантами та встановити причини підвищеної сорбції іонів стронцію в описаних умовах.

Для реалізації поставленого завдання зразки фосфату титану із співвідношенням P/Ti = 1,25 та P/Ti = 1,65 масою 1 г, синтезовані в Інституті Сорбції і Проблем Ендоекології НАН України, обробляли

10 мл 10 % аміаку протягом 30 хв потім промивали дистильованою водою, висушували на повітрі і опромінювали гальмівними гамма-квантами на бетатроні Б-25, кафедри теоретичної фізики УжНУ, з максимальною енергією гамма-квантів $E_{\gamma} = 22 - 24$ МеВ протягом 40 хв. Загальна доза, отримана зразками становила $0,96 \cdot 10^5$ Рентген. 52,6 відсотків гамма-квантів мали енергію більшу, ніж 8 МеВ. Хоча в першому грубому наближенні така енергія є пороговою енергією при якій починаються ядерні перетворення, хімічні елементи, з яких складається фосфат титану мають високий енергетичний поріг і низьку імовірність фотоядерних реакцій і тому ядерні перетворення суттєво не впливали на зміну властивостей досліджуваних зразків [1]. Також у подібних умовах опромінювали необроблені зразки фосфату титану та оброблені аміаком, але не висушені до повітряно-сухого стану. Окремі зразки фосфату титану обробляли гідроген пероксидом

(3 %) протягом 40 хв, та опромінювали гальмівними гамма-квантами. У роботі використовували стабільні ізотопи стронцію і його залишкову концентрацію в розчині після процесу сорбції визначали методом прямої комплексометрії з індикатором Еріохромом чорним Т. Коефіцієнти сорбції розраховували за формулою (1), взятою із [3]:

$$A = (C_b - C_p) / m A_r, \text{ де} \quad (1)$$

A – коефіцієнт сорбції, виражений в мг-екв/г; C_b, C_p – відповідно вихідна та рівноважна концентрація стронцію, мг; m – маса сорбенту, г; A_r – відносна атомна маса стабільного ізотопу Sr.

Для визначення структурних змін фосфату титану були зняті ІЧ-спектри за методикою, описаною у [6, 7].

Результати представлені в таблиці 1 та на рисунках 1, 2.

Результати представлені в таблиці 1 свідчать про ефективність модифікування поверхні фосфату

Table 1

The influence of chemical modificate of surface of titanium phosphate on its ability to sorb strontium ions from aqueous solutions.

Number of sample	Features of Titanium Phosphate (PhTi) using in present research	A_{Sr} , mmole/g
1	ФТ (P/Ti=1,65)	0,0488
2	ФТ (P/Ti=1,65 + γ)	0,0332
3	ФТ (P/Ti=1,65 + H ₂ O ₂)	0,1053
4	ФТ (P/Ti=1,65 + H ₂ O ₂ + γ)	0,0599
5	ФТ (P/Ti=1,65+ NH ₄ OH)	0,1875
6	ФТ (P/Ti=1,65+ NH ₄ OH+ γ)	0,1918
7	ФТ (P/Ti=1,25)	0,0619
8	ФТ (P/Ti=1,25 + γ)	0,0306
9	ФТ (P/Ti=1,25 + H ₂ O ₂)	0,0937
10	ФТ (P/Ti=1,25+ NH ₄ OH)	0,1523
11	ФТ (P/Ti=1,25+ NH ₄ OH+ γ)	0,2343
12	ФТ (P/Ti=1,25+ H ₂ O ₂ + γ)	0,0588
13	ФТ (P/Ti=1,25+NH ₄ OH+ γ)*	0,1875
14	ФТ (P/Ti=1,25+NH ₄ OH+ γ)**	0,1776

*duration of interact Ph/Ti_(1,25)+NH₄OH - 20min.

** duration of interact Ph/Ti_(1,25)+NH₄OH – 10min.

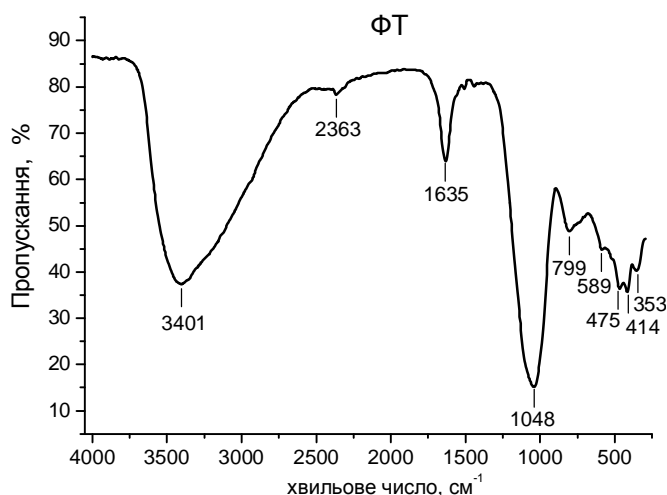


Fig.1. IR spectrum of amorphous titanium phosphate, ratio Phosphor/Titanium = 1.25.

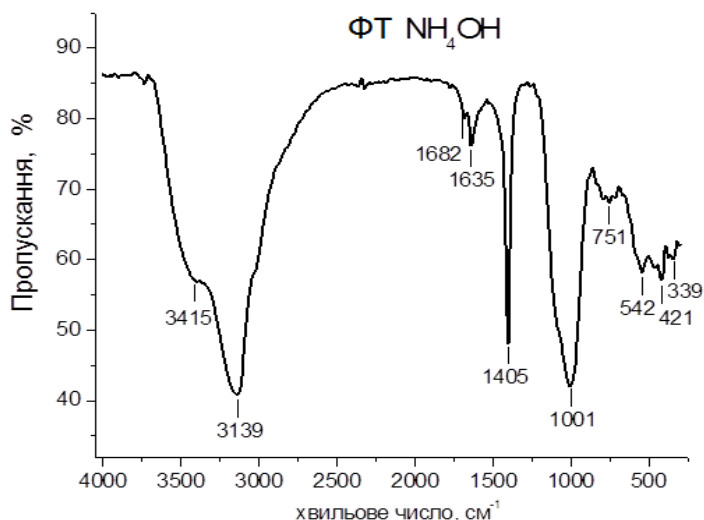


Fig. 2. IR spectrum of amorphous titanium phosphate, ratio Phosphor/Titanium = 1.25 after chemical modification of surface and irradiation of Bremmstrahlung gamma-rays.

тітану для покращення його сорбційних властивостей. Літературні дані говорять, що збільшення співвідношення P/Ti у фосфаті титану повинно понижувати сорбційні здатності відносно двовалентних іонів [3]. Отримані експериментальні дані підтверджують, що вихідний ФТ із співвідношенням P/Ti = 1,25 краще поглинає стронцій, ніж ФТ P/Ti = 1,65, не зважаючи на різні умови синтезу: P/Ti = 1,65 був синтезований із тетраклориду титану, а P/Ti = 1,25 із TiOSO₄. При цьому, описане модифікування сильніше змінює коефіцієнти сорбції стронцію саме для ФТ P/Ti = 1,65. Обробка вихідних зразків фосфату титану 3 % H₂O₂ дещо підвищила коефіцієнти сорбції, але наступне опромінення негативно вплинуло на вилучення даним зразком іонів стронцію із водних розчинів. Взаємодія фосфату титану із 10 % NH₄OH підвищила його здатність поглинати іони стронцію, а наступне опромінення посилило цей ефект. При цьому, зразки ФТ, які були оброблені 10 % NH₄OH протягом 30 хв, промиті дистильованою водою і опромінені без висушування показали найвищий результат (див. таблиця 1, зразок ФТ № 11). Причина, на нашу думку, полягає у лужному середовищі, яке створюється навколо «вологого» фосфату титану великою кількістю молекул води та молекулами аміаку, які залишаються на поверхні сорбенту навіть після трикратної промивки дистильованою водою і діагностуються в ІЧ- спектрах (смуга з частотою 3139 см⁻¹, рисунок 2), що сприяє поглинанню іонів стронцію.

У ІЧ спектрі рентгеноаморфного фосфату титану (зразок №7 (таблиця 1) реєструється широка смуга поглинання 3401 см⁻¹ валентних коливань молекул води. 1635 см⁻¹ мала за інтенсивністю смуга деформованих коливань молекул води. 1048 см⁻¹ – інтенсивна смуга коливань аніону PO₄³⁻. 799 см⁻¹ – широка смуга середньої інтенсивності, зумовлена коливаннями аніонів HPO₄²⁻ та H₂PO₄⁻. Структурні мотиви TiO₂ проявляються смугами 475 см⁻¹ (анатаз) та 414 см⁻¹ (рутил)

У спектрі даного зразка реєструються лінії з частотою 3139 см⁻¹ – інтенсивна смуга пов'язана з валентними коливаннями аніону NH₄⁺. 1405 см⁻¹ – інтенсивна смуга, пов'язана з асиметричними або деформаційними коливаннями аніону NH₄⁺. Можна припустити, що під дією високоенергетичних гамма-квантів частина іонів NH₄⁺ хімічно з'єднуються з поверхнею фосфату титану. 1682 см⁻¹ коливання молекул води, що знаходяться в деформованому стані, наприклад створюють гідратну оболонку навколо катіонів NH₄⁺. 1001 см⁻¹ смуга коливань аніонів H₂PO₄⁻, PO₄³⁻; 751 см⁻¹ коливання груп H₂PO₄⁻ і HPO₄²⁻. Таким чином, результати показують, що лише незначна частина залишків фосфорної кислоти вививається у розчин в лужному середовищі. Смуги 542 см⁻¹, 421 см⁻¹ пов'язані з виродженими коливаннями угруповань TiO₆ рутилу.

Пероксидні угруповання HO₂⁺ або H₂O₂ відсутні. Структурні фрагменти зразка фосфату титану знаходяться у більш дисперсному стані після опромінення, про це свідчать зміщення смуг TiO₂ у довгохвильову область спектру.

Висновки

Модифікування поверхні фосфату титану 10% NH₄OH та наступне опромінення високоенергетичними гамма-квантами покращує його здатність поглинати іони стронцію із водних розчинів.

Припущення про утворення пероксидних угруповань при обробці фосфату титану 10 % NH₄OH і опроміненні високоенергетичними гамма-квантами є хибним. Результати ІЧ-спектроскопії показують, що пероксидні угруповання HO₂⁺ або H₂O₂ у досліджених зразках відсутні.

Причиною підвищеної сорбції іонів стронцію із водних розчинів можуть бути іони NH₄⁺, які під дією високоенергетичних гамма-квантів хімічно з'єднуються з поверхнею фосфату титану і

перешкоджають повторній полімеризації фосфатних угруповань на поверхні сорбенту. Однією з причин підвищеної сорбції також може бути більш дисперсний стан сорбенту після опромінення, про що свідчить зміщення смуг TiO_2 у довгохвильову область ІЧ спектру.

Модифікований таким чином фосфат титану можна рекомендувати для очищення водних розчинів

від іонів стронцію у зонах з підвищеним радіаційним фоном, зумовленим гамма-випромінюванням.

Васильєва Г.В. - кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної фізики;

Яковлев В.І. - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;

Килівник Ю.М. - науковий співробітник.

- [1] G. Vasil'eva, V. Jakovlev, Ju. Kiliivnik, M. Ciba, FHTT 16(3), 368 (2015).
- [2] O.V. Tahtas'ev, G.V. Vasil'eva, V.I. Jakovlev, Ju.M. Kiliivnik ta inshi, Naukovij visnik UzhNU, Serija Fizika (37), 231 (2015).
- [3] V.V. Strelko, Selektivnaja sorbcija i kataliz na aktivnyh ugljah i neorganicheskih ionitah (Naukova dumka, Kiïv, 2008).
- [4] K.M. Mackay, R.A. Mackay, W. Henderson, Introduction to Modern Inorganic Chemistry 5th edition (dep. Of Chemistry University of Waikato Hamilton, New Zealand, 1996).
- [5] Ju.P. Davydov, Sostojanie radionuklidov v rastvorah (Nauka i tehnika, Minsk, 1978).
- [6] I.F. Mironjuk, V.L. Cheljadin, R.V. Il'nic'kij, V.O. Kocjubins'kij, FHTT 9(1), 36 (2008).
- [7] I.F. Mironjuk, V.L. Cheljadin, R.R. Jakubovs'kij, V.O. Kocjubins'kij, FHTT 11(2), 409 (2010).

Н. Vasylyeva¹, V. Yakovlev², Yu. Kylivnyk², M. Tsyba²

The Influence of Chemical Modificate of Surface of Titanium Phosphate on its Ability to Sorb Strontium Ions From Aqueous Solutions

¹*Uzhgorod national university, physical faculty, department of physic of high energy, Kapitul'na st. 9A, 88000, h.v.vasylyeva@hotmail.com*

²*Institute of sorption and endoecology problem NAS of Ukraine, Gen. Naumova st. 13, 03164, Kyiv, ispe@ispe.kiev.ua*

The influence of chemical modificate of surface of titanium phosphate on its ability to sorb of strontium ions from aqueous solutions was investigated. The samples of titanium phosphate were modificate by NH_4OH solution and irradiate by Bremsstrahlung gamma rays. It was shown, that phosphate titanium's ability to sorb of strontium ions from aqueous solutions is increasing after modificate.

Keywords: titanium phosphate, bremsstrahlung gamma rays, surface modificate.