

Г. Васильєва¹, І. Миронюк², І. Микитин², М. Стрільчук³, І. Малюк³, В. Тришин³
Х. Савка²

Використання діоксиду титану для адсорбції йонів цирконію та виділення їх із багатокomпонентної суміші

¹Ужгородський національний університет, Ужгород, Україна, h.v.vasylyeva@hotmail.com

²Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника, Івано-Франківськ, Україна, myrif555@gmail.com

³Лабораторія ядерної криміналістики, Інститут ядерних досліджень, НАН, Київ, Україна, myst@kinr.kiev.ua

Дана робота присвячена дослідженням адсорбції йонів цирконію мезопористим діоксидом титану та діоксидом титану із натровою поверхнею. Експериментально визначені величини максимальної адсорбції йонів цирконію складають 64 мг/г та 109,5 мг/г відповідно для адсорбентів H-TiO₂ і Na-TiO₂. Процес адсорбції залежить від тривалості взаємодії, рівноважної концентрації йонів цирконію та кислотності розчину. Кінетика адсорбції найкраще може бути описана дифузійною кінетичною моделлю і вказує на ступінчастий характер адсорбції йонів цирконію обома адсорбентами. Рівноважну адсорбцію йонів цирконію адсорбентами H-TiO₂ і Na-TiO₂ найкраще описує теорія Ленгмюра. Із застосуванням маспектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою, показано, що досліджені адсорбенти селективно поглинають йони цирконію із суміші із йонами стронцію та ітрію при значенні кислотності розчину рН = 0 - 1. Відсоток вилученого цирконію із суміші складає 86,61 % для H-TiO₂ і 94,11 % для Na-TiO₂. Цей факт є дуже корисним для ядерної криміналістики а також при визначенні кількості ⁹⁰Sr у низькофонових зразках навколишнього середовища.

Ключові слова: мезопористий TiO₂, йони цирконію, адсорбція, розділення, ICP-MS.

Подано до редакції 16.07.2021; прийнято до друку 16.08.2021.

Вступ

Радіоактивний ⁹⁰Sr є дуже шкідливим бета (β) - емітером, який накопичується в кістках, або лусці [1] і внаслідок великого періоду напіврозпаду може значно нашкодити живим організмам у яких акумулюється. Гранично допустимі рівні ⁹⁰Sr у навколишньому середовищі є надзвичайно низькі, а їх аналіз є дуже складним завданням [2]. ⁹⁰Sr чистий β -випромінювач (pure beta-emitter). Ядерно-фізичними методами, наприклад гамма-спектрометрією, не можна визначити кількість ⁹⁰Sr оскільки він не дає гамма-ліній. Його дочірній продукт ⁹⁰Y також не випромінює гамма-квантів. Бета-частки ⁹⁰Y мають вищу максимальну енергію, ніж бета-частки ⁹⁰Sr (енергія β -часток ⁹⁰Sr 0,546 MeV, а β -часток ⁹⁰Y - 2,281 MeV) і повністю екранують останні. Приблизно

визначити кількість ⁹⁰Sr можна за реєстрацією випромінюванням Вавілова-Черенкова, яке генерують бета-частки ітрію [3]. Ще один метод визначення кількості ⁹⁰Sr у довкіллі, це метод розділення стронцію і ітрію, осадженням з оксалатами, і наступного визначення кількості ⁹⁰Sr за дочірнім ⁹⁰Y. Даною методикою користуються при визначенні кількості ⁹⁰Sr у об'єктах водних екосистем Чорнобильської зони відчуження [1]. Однак, точність оксалатної методики не дуже висока і не дозволяє визначати ⁹⁰Sr у низькофонових зразках. У такому випадку єдиним методом аналізу ⁹⁰Sr може бути маспектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою. Цей метод використовують для аналізу ⁹⁰Sr у довкіллі ряд провідних лабораторій світу [4-6]. Порівняння ефективності методу ICP-MS порівняно із іншими високочутливими сучасними методами дане на

рисунку 1.

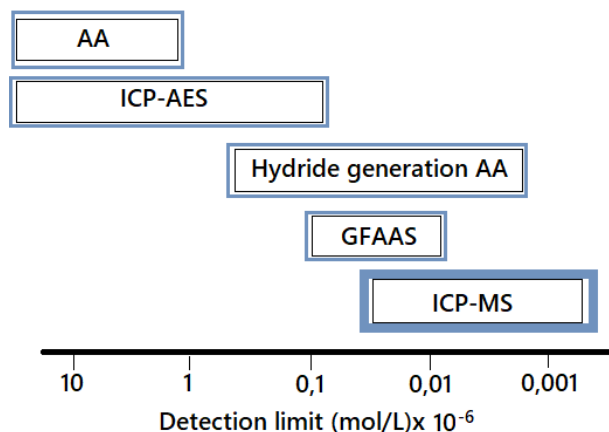


Рис. 1. Нижня межа детектування елементів для методів: **AA** та **GFAAS** – атомно-абсорбційної спектроскопії; **ICP-AES** – атомно емісійної спектроскопії з індуктивно зв’язаною плазмою; **ICP-MS** – маспектрометрії з індуктивно-зв’язаною плазмою (згідно з публікацією [4]).

Даний метод аналізу є найбільш чутливим (рис. 1), однак він діагностує ^{90}Sr , ^{90}Y і ^{90}Zr , як єдиний пік при масі 90, і ізотопи ^{90}Sr , ^{90}Y і ^{90}Zr перекривають один одного і є так званими спектроскопічними інтерференціями (Spectroscopic interferences) – ускладненнями аналітичного визначення елементів при маспектрометрії [3]. Негативний вплив «внучки» ^{90}Sr – ^{90}Zr на маспектрометрію зразків ^{90}Sr описано у роботі [4].

Ще одна прикладна галузь застосування адсорбції і хімічного розділення ^{90}Sr , ^{90}Y і ^{90}Zr , у поєднанні із аналізом на ICP-MS це ядерна криміналістика [7]. При цьому, для визначення дати виготовлення ^{90}Sr - ^{90}Y радіоактивного джерела, вимірюють співвідношення $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Zr}$, оскільки ^{90}Y знаходиться у стані рівноваги із материнським ^{90}Sr і його кількість легко розрахувати [8]. Період напіврозпаду ^{90}Y значно менший (64 години), ніж період напіврозпаду ^{90}Sr (28,8 років). Це означає, що через певний проміжок часу кількість ^{90}Y починає бути постійна (скільки даного ізотопу утворилось – стільки ж і розпадеться при тому, що кількість ^{90}Sr неухильно зменшується).

Адсорбенти на основі мезопористого TiO_2 виявили високу адсорбційну активність щодо цілого ряду катіонів, наприклад стронцію, барію, цинку, кобальту та ітрію [9-15]. Унікальність властивостей адсорбентів на основі мезопористого TiO_2 зумовлена розвиненою площею поверхні, великою кількістю адсорбційних центрів на ній у поєднанні із переважно кристалічною структурою TiO_2 . Дані адсорбенти є стійкими до дії агресивних середовищ і термічно стабільними. Стійкість мезопористого TiO_2 до дії

кислот є дуже цінною характеристикою, оскільки значно спрощує наступну маспектрометрію досліджуваних зразків. Введення у структуру мезопористого TiO_2 катіонів натрію призводить до функціональних змін поверхні (наприклад зміщення точки нульового заряду і підвищення кількості адсорбційних центрів) що підвищує адсорбційну здатність Na-TiO_2 порівняно із H-TiO_2 відносно адсорбції важких металів майже вдвічі [12].

Якщо загальні закономірності процесу адсорбції йонів стронцію адсорбентами на основі діоксиду титану досліджені досить добре, то адсорбція йонів цирконію даними адсорбентами ще не досліджувалась. Дана робота присвячена дослідженню адсорбції йонів цирконію H-TiO_2 і Na-TiO_2 , а також можливості розділення ізоотопів ^{90}Sr і ^{90}Zr даними адсорбентами для наступного аналізу з використанням маспектрометрії з індуктивно зв’язаною плазмою.

I. Експериментальна частина

1.1. Синтез адсорбентів H-TiO_2 і Na-TiO_2

Експериментальні зразки діоксиду титану анатазної модифікації з протонованою і натрованою поверхнею синтезували золь-гель методом із використанням як прекурсора розчину титанового аквакомплексу $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{3+} \cdot 3\text{Cl}^-$ [12]. 0,1M розчин титанового прекурсора нагрівали при 60 °C протягом 60 хвилин для синтезу діоксиду титану з протонованою поверхнею (H-TiO_2). Внаслідок гідролізу прекурсора і конденсації утворених молекул $\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в реакційному середовищі формуються глобулярні частинки TiO_2 діаметром 4 – 5 нм. Для розкислення одержаного продукту в дисперсію покращено вводили 10 % розчин NaOH . За $\text{pH} \sim 5,3$ дисперсія швидко загущувалася внаслідок гелеутворення. Гідрогель із $\text{pH} \sim 7,0$ відмивали від адсорбованих домішок (йонів Na^+ , Cl^-) дистильованою водою і висушували 4 години за температури 140 °C.

Діоксид титану з натрованою поверхнею отримували шляхом контактування глобулярних частинок TiO_2 з 10 % розчином NaOH . Дисперсію TiO_2 витримували в залуженому стані ($\text{pH} \sim 12$) впродовж 3 годин за кімнатної температури. Для відмивання надлишку луку дисперсію розбавляли 5 кратним об’ємом дистильованої води і відстоювали. Після декантування води осаджену дисперсію повторно змішували з водою. Після багаторазового відмивання дисперсії і встановлення $\text{pH} \sim 7$ її висушували за температури 140 °C. Основні характеристики поверхні одержаних адсорбентів дані у таблиці 1.

Таблиця 1

Характеристики поверхні адсорбентів H-TiO_2 і Na-TiO_2

Sample	S_{BET} (m^2g^{-1})	S_{micro} (m^2g^{-1})	S_{meso} (m^2g^{-1})	V_p (cm^3g^{-1})	V_{micro} (cm^3g^{-1})	V_{meso} (cm^3g^{-1})	pH_{pzc}
H-TiO_2	349	129	230	0,191	0,061	0,130	5,35
Na-TiO_2	239	100	139	0,152	0,054	0,098	9,42

1.2. Адсорбційні дослідження в статичних умовах

Дослідження адсорбційної спроможності Н-ТіО₂ і Na-ТіО₂ щодо катіонів цирконію проводили в статичних умовах. Маса адсорбенту становила 50 мг, об'єм розчину солі ZrOCl₂ 5 мл. Варіювали тривалість адсорбції, рівноважну концентрацію адсорбату та кислотність розчину. Початкову та рівноважну концентрації катіонів металів визначали методом комплексонометричного титрування у сильнокислому середовищі з Ксиленоловим оранжевим у якості індикатора [16]. Величину адсорбції розраховували за формулою (1):

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m}, \quad (1)$$

де q_e – кількість адсорбованого цирконію, мг/г; C_o і C_e – початкова і рівноважна концентрація адсорбату, мг/л; V – об'єм розчину, л; m – маса адсорбенту, г.

При дослідженні впливу кислотності розчину на адсорбцію катіонів адсорбентами Н-ТіО₂ та Na-ТіО₂ об'єм розчину становив 10 мл (5 мл розчину Me²⁺ і 5 мл середовища), маса адсорбенту залишалась незмінною. Значення рН розчину досягались додаванням відповідних кількостей розчинів HNO₃ або NH₄OH і контролювалось за допомогою рН-метра «Білорусь 2003».

Аналіз експериментальних даних кінетики адсорбції проводили із застосуванням кінетичних моделей: моделі Лагергрена основаних на рівняннях псевдо-першого та псевдо-другого порядку; моделі хемосорбції Еловича та внутрішньо-частинкової дифузії Вебера-Моріса [17-22]. Аналіз рівноважної адсорбції проводили за допомогою теорій Ленгмюра і Френдліха методом нелінійної апроксимації з використанням опції “Solver add- in” Microsoft Exel [23]. Відповідні рівняння (2-3) наведені нижче:

$$q_e = \frac{A_{max}KC_e}{1+KC_e}, \quad (2)$$

$$q_e = K_f \times C_e^n, \quad (3)$$

де, A_{max} (mg/g) – максальна адсорбційна ємність, що відповідає повному заповненню усіх адсорбційних центрів; K_L (L/mg) – константа Ленгмюра; C_e (mg/L) – рівноважна концентрація адсорбату; q_e (mg/g) – експериментальна величина адсорбції в стані рівноваги; K_f – константа Френдліха, $\frac{mg/g}{(\frac{mg}{L})^n}$;

n – параметер Френдліха, який вказує на інтенсивність адсорбції.

Фактор розділення $\alpha_{Sr,Zr}$ йонів стронцію і цирконію був розрахований за формулою (4) згідно з рекомендаціями, даними у публікації [7]:

$$\alpha_{Sr,Zr} = \frac{Intensity [Cps]_{88-Sr}}{Intensity [Cps]_{90-Zr}}, \quad (4)$$

де «Intensity», виміряна у кількість імпульсів за секунду [count per second] для кожного ізотопу після процесу адсорбції з використанням ICP-MS.

Були розраховані величини R^2 і χ^2 (різниця між

експериментальними значеннями рівноважної адсорбції і розрахованими теоретично із застосуванням певної теорії адсорбції. Низьке значення χ^2 вказує на відповідність експериментальних результатів теоретичному аналізу). Величини R^2 і χ^2 були розраховані за формулами (5) та (6):

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(q_{e,exp} - q_{e,calc})^2}{\sum(q_{e,exp} - q_{e,mean})^2}, \quad (5)$$

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{e,exp} - q_{e,calc})^2}{q_{e,calc}}. \quad (6)$$

1.3. Аналіз з використанням ICP-MS розділення досліджуваних катіонів

Дослідження можливості розділення йонів стронцію, ітрію і цирконію з використанням адсорбентів Н-ТіО₂ і Na-ТіО₂ проводили у статичних умовах. Початкову і кінцеву концентрацію досліджуваних йонів вимірювали маспектрометрично за ізотопами ⁸⁸Sr, ⁸⁹Y, ^{90,91}Zr з використанням маспектрометра з індуктивно зв'язаною аргонною плазмою (ICP-MS) [4-6] ‘Element 2’, який знаходиться в Лабораторії Ядерної криміналістики (ІЯД, Київ). Готували суміш досліджуваних елементів, використовуючи відповідні високочисті стандарти (High Purity Standards, USA). Результати вимірювались у кількості імпульсів за секунду CPS "count per second" відносно m/z .

⁹⁰Y має менший період напіврозпаду, ніж ⁹⁰Sr. Різні періоди напіврозпаду зумовлюють різні константи розпаду, тому:

$$\lambda_2 - \lambda_1 \cong \lambda_2, \quad (7)$$

де λ_2 , – константа розпаду ⁹⁰Y; λ_1 , – константа розпаду ⁹⁰Sr.

Кількість дочірніх ядер пов'язана із кількістю материнських ядер співвідношеннями [8]:

$$N_Y = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \times N_{Sr} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \cong \frac{\lambda_1}{\lambda_2} N_{Sr} (1 - e^{-\lambda_2 t}) \quad (8)$$

Через декілька періодів напіврозпаду наступає стан рівноваги і кількість ⁹⁰Y можна розрахувати за формулами:

$$N_Y = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} (N_{Sr}) \text{ або } \frac{N_Y}{(T_{1/2})_2} = \frac{N_{Sr}}{(T_{1/2})_1}, \quad (9)$$

де $\lambda_2, \left(T_{\frac{1}{2}}\right)_2$, – періоди напіврозпаду і константи розпаду ⁹⁰Y; $\lambda_1, \left(T_{\frac{1}{2}}\right)_1$ – періоди напіврозпаду і константи розпаду ⁹⁰Sr.

Для цілей, ядерної криміналістики, або визначення ⁹⁰Sr у низькофонових зразках, важливими параметрами є точна кількість ядер ⁹⁰Sr і його «внучки» ⁹⁰Zr і основним напрямком наукового пошуку, стають методи хімічного розділення даних

елементів. Хоча кількість радіоактивного ^{90}Y не відіграє помітної ролі у визначенні дати виготовлення того-чи іншого ^{90}Sr -вмісного радіоактивного джерела, стабільний ^{89}Y може значно ускладнити розділення елементів. Справа в тому, що стабільний ітрій (моноізоотоп) часто використовували, як носій для радіоактивних ^{90}Sr та ^{90}Y при виробництві радіоактивних джерел. ^{90}Sr та ^{90}Y є продуктами поділу ядер урану і від загальної маси уламкових радіонуклідів їх виділяють методом осадження з оксалатами ітрію, або з оксалатами стронцію-ітрію [1]. Як наслідок, концентрації стабільних стронцію та ітрію у зразках можуть бути високі, наприклад, 25 мікрограм у 1 мл розчину. При цьому, йони ітрію також можуть адсорбуватися діоксидом титану. Тому, дослідження розділення йонів стронцію і цирконію проводили у присутності йонів ітрію. Аналіз початкової і залишкової концентрацій, елементів на ICP-MS проводили за ізотопами ^{88}Sr , ^{90}Zr , ^{91}Zr та ^{89}Y . Перевагою маспектрометрії є можливість вимірювати різні елементи одночасно. При цьому, однак, необхідно контролювати інтерференції та матричні ефекти. Для цього використовуються внутрішні стандарти. Користуючись рекомендаціями, даними у роботі [5] (наприклад такими, що внутрішній стандарт повинен мати подібну до аналіту масу і потенціал іонізації, а також бути не дуже розповсюдженим елементом) був вибраний родієвий стандарт (^{103}Rh). Похибка, яку можуть вносити процеси утворення полііонів $^{89}\text{Y}^1\text{H}$ ($m/z = 90$ amu) була оцінена з використанням розчину Стандарту 1 (суміш 10 нг ^{88}Sr і такої ж кількості ^{89}Y). Стандарт 2 – це суміш ^{88}Sr , ^{89}Y , ^{90}Zr , ^{91}Zr , яку ділили на 5 рівних частин, чотири з яких взаємодіяли з адсорбентом, а п'ятий залишався, як контрольний розчин. Стандарт 3 це високочистий розчин 2 % HNO_3 'Optima'. Адсорбційне розділення цирконію від стронцію та ітрію тривало 1 годину у статичних умовах при інтенсивному перемішуванні. Маса адсорбентів була 100 мг, об'єм розчину – 10 мл. Після адсорбційного розділення адсорбент відділяли від розчину фільтруванням. Визначали залишкову кількість йонів стронцію, ітрію і цирконію методом ICP-MS за ізотопами ^{88}Sr , ^{89}Y , ^{90}Zr , ^{91}Zr , і внутрішнім стандартом ^{103}Rh . Як правило, вимірювання повторювали тричі.

II. Одержані результати

2.1. Адсорбція йонів цирконію зразками H-TiO_2 і Na-TiO_2

Рекомендації по розділенню елементів можна робити після дослідження загальних закономірностей процесу адсорбції досліджуваних елементів. Результати залежності величини адсорбції від тривалості взаємодії наведені на рисунку 2.

Результати, наведені на рисунку 3 і у таблиці 2 вказують на те, що найкраще описує процес адсорбції йонів цирконію дослідженими адсорбентами дифузійна модель. Проведений аналіз кінетичних залежностей вказує на те, що адсорбція відбувається у декілька стадій. Стадія 1 це дифузія до поверхні адсорбенту 'bulk transport'; стадія 2 це дифузія на

поверхні адсорбенту 'film diffusion' і стадія 3 - дифузія вглиб пор адсорбенту 'intraparticle diffusion' [24].

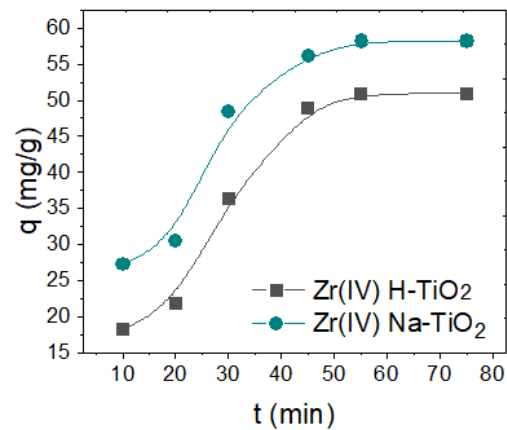


Рис. 2. Залежність експериментальних величин адсорбції йонів цирконію зразками діоксиду титану від тривалості взаємодії.

Величина константи дифузії, яку ми знаходимо, застосовуючи дифузійну модель адсорбції до експериментальних результатів вказує на товщину приграничного шару поверхні адсорбенту. Чим більша величина константи C $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$ тим більший вплив має приграничний шар на адсорбцію катіонів. Згідно із результатами застосування дифузійної моделі, приграничний шар не впливає на адсорбцію лише на стадії дифузії йонів цирконію поверхнею натрованого TiO_2 . На всіх інших стадіях адсорбції приграничний шар впливає на адсорбцію йонів цирконію. Для протонованого TiO_2 величина константи дифузії зростає в ряду стадія 1-стадія 2 – стадія 3 і має значення $19 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$; $20,7 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$, і $52 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ відповідно.

2.2. Дослідження рівноважної адсорбції йонів цирконію зразками адсорбентів H-TiO_2 і Na-TiO_2 і залежність процесу адсорбції від рН

Результати рівноважної адсорбції йонів цирконію зразками адсорбентів H-TiO_2 і Na-TiO_2 показані на рис. 4 і 5. Застосування теорій Ленгмюра і Френдліха до результатів адсорбції наведено у таблиці 3.

Експериментальні результати рівноважної адсорбції йонів цирконію для обох адсорбентів краще описує теорія Ленгмюра. Однак різниця між експериментальними значеннями величин адсорбції і порахованими за теорією Ленгмюра (величина χ^2) для адсорбенту Na-TiO_2 є досить високою. Найбільша різниця між експериментальними величинами адсорбції і розрахованими за теорією для випадку адсорбції йонів цирконію зразком Na-TiO_2 спостерігається для низьких концентрацій адсорбату. Це можна пояснити високою адсорбційною активністю поверхні Na-TiO_2 . Для високих спостерігається хороша відповідність між експериментально визначеними величинами максимальної адсорбції і розрахованими за теорією Ленгмюра (таблиця 3). Загалом величини адсорбції йонів цирконію із водних розчинів з нейтральним рН є нижчими, ніж відповідні величини адсорбції йонів

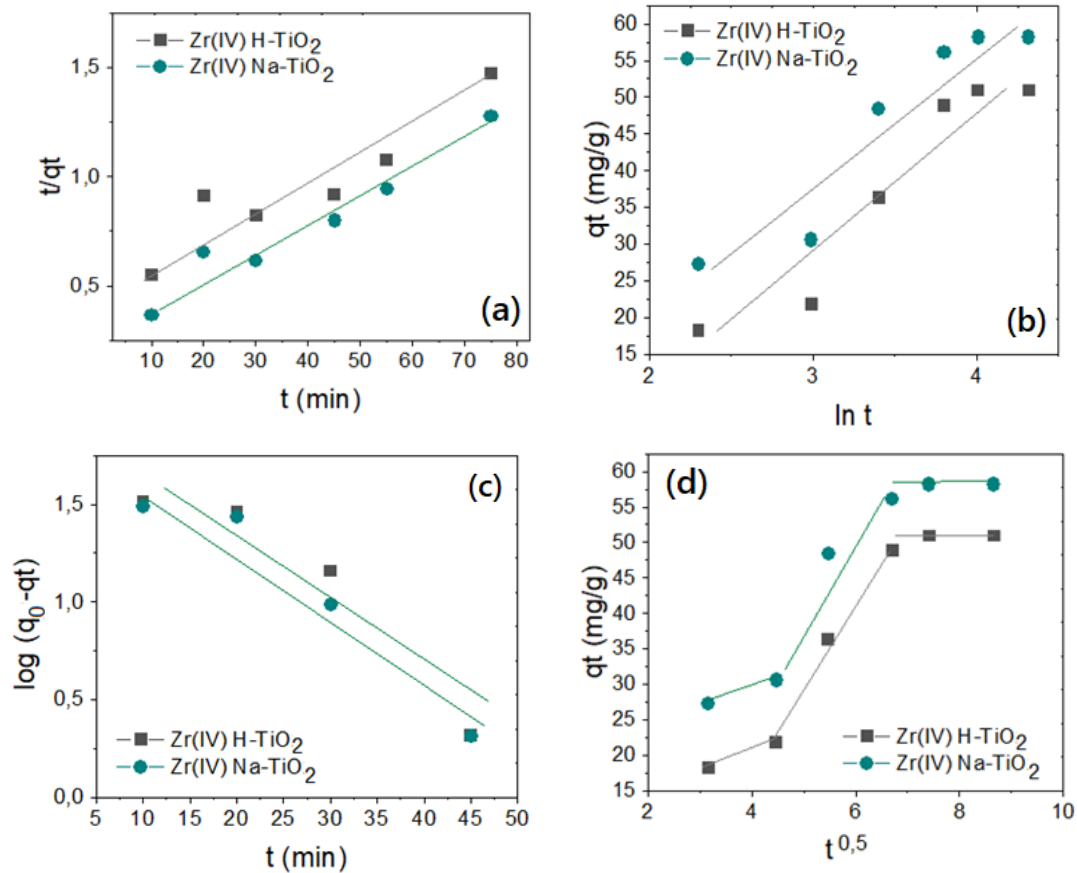


Рис. 3. Застосування кінетичних моделей до експериментальних результатів адсорбції йонів цирконію зразками протонованого і натрованого TiO_2 : (а) кінетична модель псевдо-другого порядку; (б) кінетична модель Еловича; (с) кінетична модель псевдо-першого порядку; (д) модель внутрішньо-частинкової дифузії.

Таблиця 2

Застосування кінетичних моделей до експериментальних результатів адсорбції йонів цирконію адсорбентами H-TiO_2 і Na-TiO_2

Кінетична модель	Адсорбент	Рівняння	Параметри	R^2
Псевдо-першого	H-TiO_2	$\log(q_0-q_t) = -0,035t + 2,035$	$k_1 = 0,035$	0,8952
	Na-TiO_2	$\log(q_0-q_t) = -0,035t + 1,98$	$k_1 = 0,035$	0,9365
Псевдо-другого	H-TiO_2	$t/q_t = 0,019t + 0,49$	$k_2 = 0,019$	0,8664
	Na-TiO_2	$t/q_t = 0,0128t + 0,27$	$k_2 = 0,0128$	0,9511
Еловича	H-TiO_2	$q_t = 19,33 \ln t - 29$	$\alpha = 4,32; \beta = 0,0517$	0,9155
	Na-TiO_2	$q_t = 18,17 \ln t - 29$	$\alpha = 6,82; \beta = 0,055$	0,902
Дифузійна Стадія 1	H-TiO_2	$q_t = 2,52 t^{0,5} + 19$	$k_{ipd} = 2,52; C = 19$	0,999
	Na-TiO_2	$q_t = 2,78 t^{0,5} + 9,4$	$k_{ipd} = 2,78; C = 9,4$	0,999
Стадія 2	H-TiO_2	$q_t = 5,14 t^{0,5} + 20,7$	$k_{ipd} = 5,14; C = 20,7$	0,9723
	Na-TiO_2	$q_t = 7,79 t^{0,5} - 5,47$	$k_{ipd} = 7,79$	0,9446
Стадія 3	H-TiO_2	$q_t = 0,768 t^{0,5} + 52$	$k_{ipd} = 0,768; C = 52$	0,999
	Na-TiO_2	$q_t = 0,072 t^{0,5} + 50$	$k_{ipd} = 0,072; C = 50$	0,999

q_0 і q_t (mg/g) – величина адсорбції при рівновазі і при часові контакту t ; k_1 (min^{-1}), k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) коефіцієнти рівнянь псевдо-першого та псевдо-другого порядків. D_{ipd} ($\text{mg/g min}^{0,5}$) – коефіцієнт внутрішньочастинкової дифузії (при застосуванні дифузійної моделі); β (mg/g)- константа десорбції (у моделі Еловича), α (mg/g min) – початкова швидкість адсорбції у рівнянні Еловича.

концентрацій йонів цирконію у розчині стронцію для досліджених зразків адсорбентів [12]. За даними [12] максимальні величини адсорбції для йонів стронцію у нейтральному середовищі становлять $78,4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ для H-TiO_2 і $208,4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ для Na-TiO_2 а експериментально визначені величини максимальної адсорбції йонів

цирконію рівні $61,4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ для H-TiO_2 і $109,5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ для Na-TiO_2 . Причина зниженої адсорбції йонів цирконію, порівняно із стронцієм у нейтральному середовищі може бути пов'язана із високою схильністю йонів цирконію до гідролізу [23-25].

Таблиця 3

Застосування теорій Ленгмюра і Френдліха до експериментальних результатів рівноважної адсорбції йонів цирконію адсорбентами H-TiO₂ і Na-TiO₂

Процес адсорбції	теорія	Параметри відповідної теорії	Розрахована q_{max} , mg/g	R ²	χ^2
Zr ⁴⁺ by H-TiO ₂ $q_{e \text{ exp}} = 61,4$ mg/g	Ленгмюра	$K_L = 0,00318$ $A_{max} = 70,46$	64,23	0,8544	15,11
	Френдліха	$K_f = 4,458$ $n = 0,338$	68,73	0,7747	26,78
Zr ⁴⁺ by Na-TiO ₂ $q_{e \text{ exp}} = 109,5$ mg/g	Ленгмюра	$K_L = 0,00169$ $A_{max} = 128,99$	109,1	0,9166	16,17
	Френдліха	$K_f = 3,893$ $n = 0,4188$	114,9	0,8862	14,27

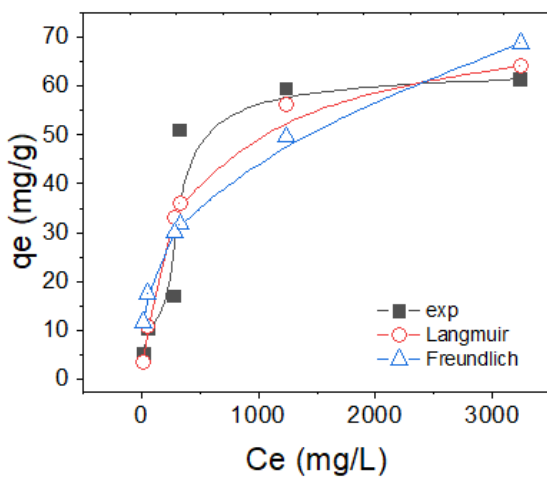


Рис. 4. Ізотерма адсорбції йонів цирконію зразком H-TiO₂; нелінійна апроксимація експериментальних результатів адсорбції теоріями Ленгмюра і Френдліха.

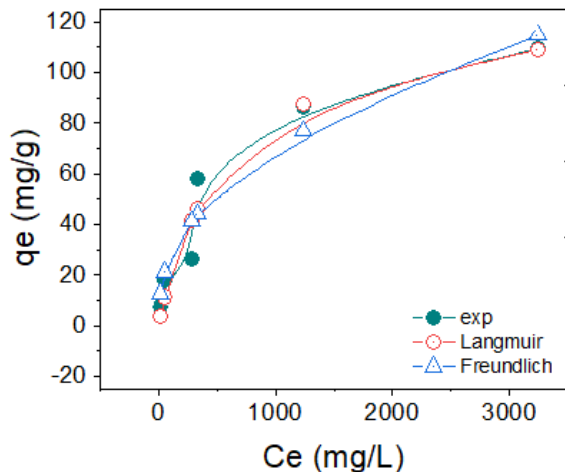


Рис. 5. Ізотерма адсорбції йонів цирконію зразком Na-TiO₂; нелінійна апроксимація експериментальних результатів адсорбції теоріями Ленгмюра і Френдліха.

Графік, зображений на рисунку 6 ілюструє найслабшу адсорбцію йонів цирконію у нейтральному середовищі (у лужному середовищі адсорбційне вилучення йонів цирконію зростає внаслідок спів-

осадження гідроксиду цирконію на поверхні TiO₂). Схильність йонів цирконію до гідролізу [23, 24] зумовлює порівняно великі розміри йонів, низьку рухливість гідролізованих катіонів у розчині і, відповідно, незначну адсорбцію. Результати, представлені на рис. 6 добре узгоджуються із літературними даними коефіцієнтів самодифузії йонів цирконію, залежно від рН, наведених у таблиці 4. Величини самодифузії вимірювались для концентрацій відповідних йонів 10⁻⁵ моль/л і у присутності 100-кратного надлишку електроліту NH₄Cl.

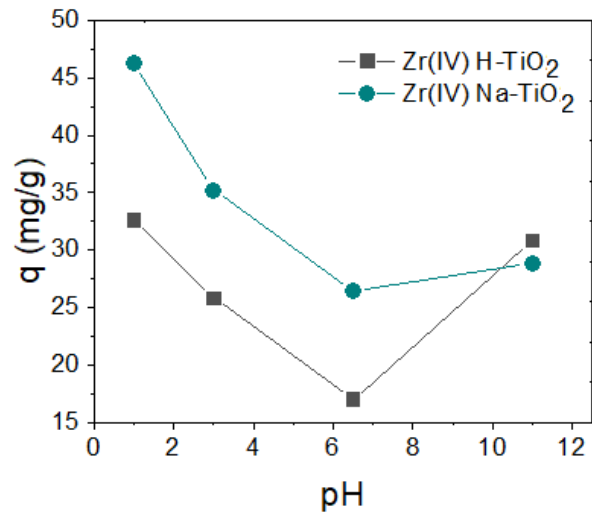


Рис. 6. рН залежність адсорбції йонів цирконію зразками адсорбентів TiO₂ з протонованою і натрованою поверхнями.

2.3. Селективна адсорбція йонів цирконію із суміші

Схематично експеримент розділення йонів стронцію і цирконію із наступним маспектрометричним визначенням їх кількостей зображено на рис. 7. Результати, представлені у Таблиці 5 і 5 (а) вказують на селективну адсорбцію йонів цирконію із суміші з йонами стронцію та ітрію.

Таблиця 4

Величини коефіцієнтів самодифузії йонів Zr(IV) і Sr(II) у водних розчинах з різними значеннями рН відповідно до даних публікації [25]

pH	Zr(IV) D 10 ⁻⁵ cm ² /s	Zr(IV) radius, Å	Sr(II) D 10 ⁻⁵ cm ² /s
9M	0,3 ± 0,016	4,8	5,58 ± 0,08
6M	0,345 ± 0,005	4,8	6,0 ± 0,13
3M	0,42 ± 0,007	4,8	6,23 ± 0,07
2M	0,46 ± 0,01	4,8	
1M	0,48 ± 0,014	4,8	
0,4 M	0,488 ± 0,003	4,8	
0,1 M	0,351 ± 0,006	7,0	
pH = 2	0,205 ± 0,011	11	7,75 ± 0,04
pH = 2,8	0,137 ± 0,004	12	
pH = 4,2	0,056 ± 0,004	44	
pH = 7,5	0,05 ± 0,009	50	7,79 ± 0,1
pH = 8,2	0,115 ± 0,004	21	
pH = 10,4	0,106 ± 0,021	23	
pH = 11,5	0,13 ± 0,01	19	7,58 ± 0,06

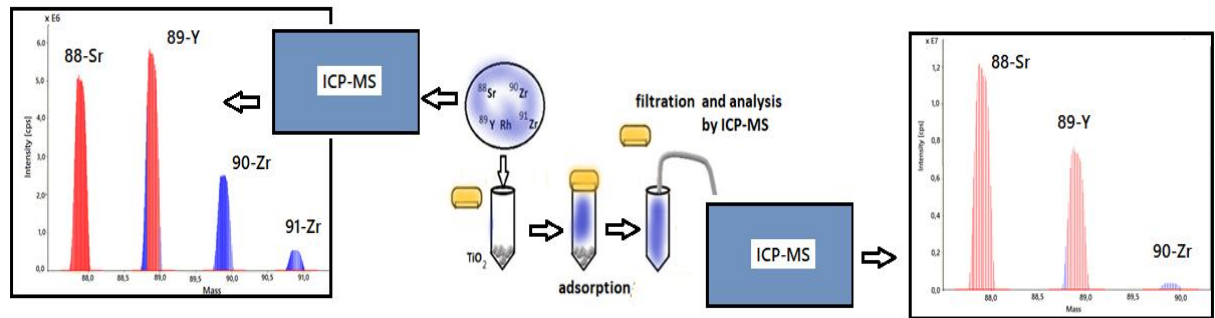


Рис. 7. Схема експерименту розділення стронцію і цирконію з наступним аналізом їх кількостей на ICP-MS.

Таблиця 5

Результати адсорбційного розділення стронцію і цирконію за допомогою H-TiO₂ і Na-TiO₂

C ^{initial} _{90-Zr}		Адсорбент	Intensity [cps] Після адсорбції	Адсорбція 90-Zr		Залишкова C _{residual, 90-Zr} ng	Похибка ⁸⁹ Y ^{1H} [cps] 1210	Степінь розділення α Sr/Zr
Intensity [cps]	ng			ng	%			
1057427	5,094	H-TiO ₂	156695±554	4,3392	85,18	0,7548	25,63	
2229000	6,46	Na-TiO ₂	146506±768	6,0355	93,42	0,4245	27,42	

Таблиця 5 (а)

Кількість ⁸⁸Sr, ⁸⁹Y і ¹⁰³Rh до та після адсорбційного розділення стронцію і цирконію

Ізотоп	C ^{initial} (Standard 2)		Адсорбент	Intensity [cps] Після адсорбції	Intensity [cps] Standard 3	Uncertainties ⁹⁰ Zr Standard 3 [cps]
	Intensity [cps]	ng				
88-Sr	2101905	9.9	H-TiO ₂	4017586	510471	4588
89-Y	2431139	10	H-TiO ₂	3179047	9245	
88-Sr	10413000	14.5	Na-TiO ₂	10027000	14588	
89-Y	5715000	12.5	Na-TiO ₂	4663000	1768.8	
103-Rh	516693	3	H-TiO ₂ (Na-TiO ₂)	448009	-	

Даний процес проілюстрований на рисунках 8 (a) і (b).

Рисунок 8 ілюструє селективну адсорбцію йонів цирконію із середовища 0,32 М нітратної кислоти за відсутності адсорбції йонів стронцію та ітрію.

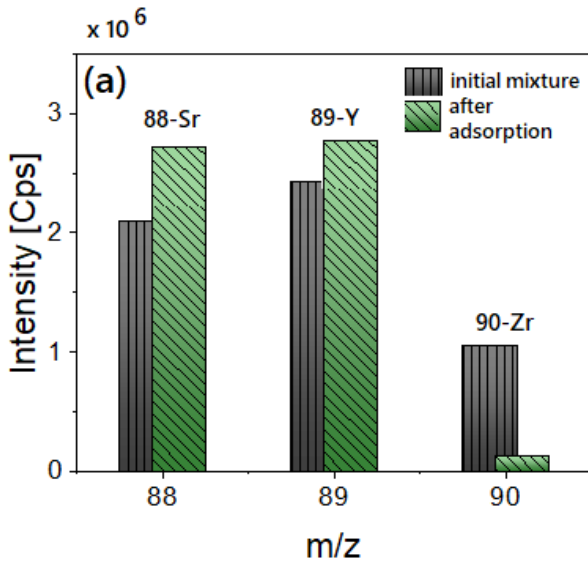


Рис. 8 (a). Спектр ICP-MS суміші, після адсорбційного відділення йонів цирконію з використанням H-TiO₂ (лінійна шкала).

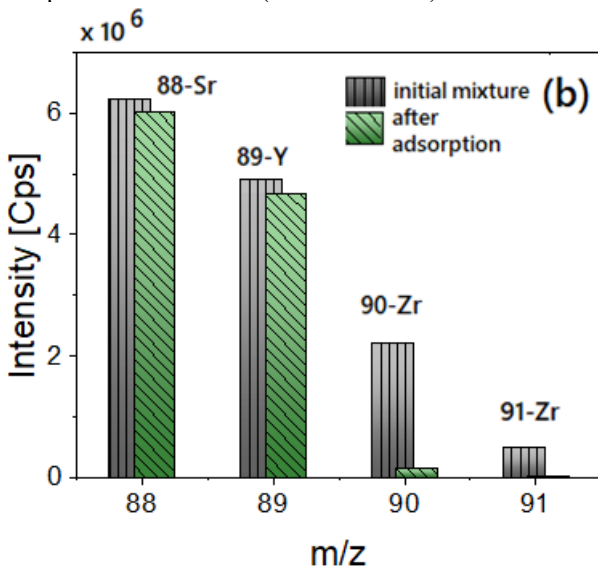


Рис. 8. (b) Спектр ICP-MS суміші, після адсорбційного відділення йонів цирконію з використанням адсорбенту Na-TiO₂.

Кількість йонів стронцію навіть дещо збільшується за рахунок десорбції забруднень ⁸⁸Sr з поверхні адсорбенту (таблиця 5 (a)). Величина кількості імпульсів від ⁸⁸Sr після селективного розділення зростає на кількість імпульсів від забруднень стронцієм, це означає що даних умовах стронцій не адсорбується зовсім. І із піку при масі ⁹⁰Sr також адсорбуватись не буде.

Селективна адсорбція йонів цирконію відбувається у середовищі 2 % HNO₃ (0,32 М). При кислотності розчину у межах 0 - 1. Даний інтервал значень кислотності розчину лежить нижче рН точки

нульового заряду досліджених адсорбентів, тобто кількість адсорбційних центрів ($\equiv\text{TiO}^-$) здатних зв'язувати катіони, дещо зменшилась і поверхня H-TiO₂ або Na-TiO₂ в умовах експерименту має сумарний позитивний заряд, хоча деякі ділянки поверхні адсорбенту все ж здатні зв'язувати катіони. Сумарний позитивний заряд поверхні H-TiO₂ або Na-TiO₂ став, так би мовити, кулонівським бар'єром для адсорбції порівняно великих, позитивно заряджених йонів двовалентного стронцію та трьохвалентного ітрію. Тому йони стронцію та ітрію зовсім не адсорбувались даними адсорбентами у середовищі 0,32 М HNO₃. Мусимо зазначити, що при значення рН ближчих до нейтрального або лужного середовища, адсорбція йонів стронцію даними адсорбентами є надзвичайно інтенсивною [9-15].

Чотиривалентний катіон цирконію має менші розміри йону, ніж катіони стронцію чи ітрію. Очевидно, це дозволяє йому взаємодіяти із адсорбційними центрами, ($\equiv\text{TiO}^-$) не взаємодіючи з позитивно зарядженими ділянками поверхні TiO₂. Крім того, рухливість катіонів цирконію у кислому середовищі приблизно у 20 разів менша, ніж рухливість йонів стронцію при тому же самому значенні рН [25, 26]. Катіон цирконію може досить довго утримуватись поблизу поверхні адсорбенту щоб провзаємодіяти з декількома адсорбційними центрами, здатними зв'язувати катіони і міцно закріпитися у такому положенні.

Одержані результати є надзвичайно перспективними при вирішенні завдання розділення ізоотопів ⁹⁰Sr і ⁹⁰Zr. Відсутність адсорбції стронцію та ітрію при таких екстремальних значеннях кислотності розчину вказує на те, що катіони цирконію можуть бути селективно адсорбованими навіть у присутності надлишку катіонів лужноземельних елементів і лантанідів. Стійкість TiO₂ до дії кислого середовища створює можливість прямого одностадійного розділення цирконію і стронцію, без додаткових процедур упарювання, розчинення чи зміщення рН, які можуть негативно вплинути на початкове співвідношення ⁹⁰Sr / ⁹⁰Zr [27-29]. Цей факт є надзвичайно перспективним для ядерної криміналістики, або для вдосконалення вимірювань ⁹⁰Sr та ⁹⁰Y у зразках довкілля методом маспектрометрії.

Висновки

Досліджено адсорбцію йонів цирконію діоксидом титану і встановлено залежність даного процесу від тривалості взаємодії, рівноважної концентрації йонів цирконію і кислотності розчину.

Залежність величини адсорбції йонів цирконію від тривалості взаємодії добре апроксимується дифузійною кінетичною моделлю і має ступінчастий характер.

Експериментально визначені величини максимальної адсорбції йонів цирконію становлять 61,4 мг·г⁻¹ для H-TiO₂ і 109,5 мг·г⁻¹ для Na-TiO₂. Ці величини добре узгоджуються з величинами максимальної адсорбції розрахованими за теорією

Ленгмюра.

Було проведено розділення йонів цирконію і стронцію в інтервалі кислотності розчину $\text{pH} = 0 - 1$. Відсоток вилученого цирконію адсорбентом H-TiO_2 становить 86,61 % і 94,11 % для Na-TiO_2 . Цей факт є надзвичайно перспективним для ядерної криміналістики, або для вдосконалення вимірювань ^{90}Sr та ^{90}Y у зразках доквілля методом маспектрометрії.

Фінансування

Ця робота була підтримана грантом на

дослідження в галузі ядерної криміналістики. STCU [Проект 9906].

Васильєва Г. - к.х.н., доцент кафедри теоретичної фізики;

Миронюк І. - д.х.н., професор, завідувач кафедрою хімії;

Микитин І. - к.х.н., доцент кафедри хімії;

Стрільчук М. - к.фіз.-мат.н., ст.н.с. лабораторії ядерної криміналістики;

Малюк І. - к.ф.-м.н., завідувач лабораторії ядерної криміналістики;

Савка Х. – аспірант кафедри хімії

Тришин В. - к.ф.-м.н., заступник директора.

- [1] I.F. Mironyuk, I.M. Mykytyn, O.Ye. Kaglyan, D.I. Gudkov, Nucl. Phys. At. Energy 21(4) 347 (2020); <https://doi.org/10.15407/jnpae2020.04.347>.
- [2] Public health statement: strontium. <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp159-c1-b.pdf>. Accessed 1 Feb (2019).
- [3] Kevin John Swearingen, Nathalie A. Wall, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 320, 71 (2019); <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06444-6>.
- [4] N. Kavasi, S.K. Sahoo, H. Arae, T. Aono, Z. Palacz, Nature Scientific Reports 9, 16532 (2019); <https://doi.org/10.1038/s41598-019-52890-3>.
- [5] Scott C. Wilschefski, Matthew R Baxter, Clin. I. Biochem Rev 40(3) 115 (2019); <https://doi.org/10.33176/AACB-19-00024>.
- [6] G. Favre, R. Brennetot, et al., International Journal of Mass Spectrometry 265(1) 15 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2007.04.012>.
- [7] Zattoni Ana Paula, Separation and Analysis of Sr-90 and Zr-90 for Nuclear Forensic Applications. (Laval University, Quebec, Canada, 2015); [31654.pdf \(ulaval.ca\) http://hdl.handle.net/20.500.11794/26052](https://hdl.handle.net/20.500.11794/26052).
- [8] Hendee William R., Ritenour E. Russel, Medical Imaging Physics, 4th edition. (A John Wiley & Sons inc. publication, New York, 353, 2002). ISBN: 9780471221159; <https://www.doi.org.10.1002/0471221155>.
- [9] I. Mironyuk et al., Journal of Molecular Liquids, 282, 587 (2019); <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2019.03.026>.
- [10] I. Mironyuk et al., Journal of Environmental Chemical Engineering 7(6) 103430 (2019); <https://www.doi.org/10.1016/j.jece.2019.103430>.
- [11] I. Mironyuk et al., Journal of Molecular Liquids, 285, 742 (2019); <https://www.doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.111>.
- [12] I. Mironyuk, I. Mykytyn, H. Vasylyeva, Kh. Savka, Journal of Molecular Liquids 316(10) 113840 (2020); <https://www.doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113840>.
- [13] I.F. Mironyuk, H.V. Vasylyeva, Sorption removal of Sr^{2+} and Y^{3+} ions from aqueous solutions by a TiO_2 – based sorbent. RAD Conf. Proc. 3 (2018). P.15; <https://doi.org/10.21175/RadProc.2018.04>.
- [14] H. Vasylyeva, I. Mironyuk, I. Mykytyn, Kh. Savka, Applied Radiation and Isotopes 109473 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109473>.
- [15] H. Vasylyeva, I. Mironyuk, I. Mykytyn, Chemistry, physics and technology of surface 10(4) 446 (2019); <https://www.doi.org.10.15407/hftp10.04.446>.
- [16] G. Schwarzenbach, H. Flaschka, Complexometric titrations. Translated [from the German] and rev. in collaboration with the authors by H.M.N.H. (Irving, London, Methuen, P. 490 (1969). ISBN: 0416192904 9780416192902.
- [17] Arthur W. Adamson, Physical chemistry of surfaces (3rd edition) (Wiley-Interscience, New York, 698, 1976); <https://doi.org/10.1002/pol.1977.130151014>.
- [18] W. Plazinski, W. Rudzinski, A. Plazinska, Advances in Colloid and Interface Science 152(1-2), 2 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.07.009>.
- [19] F.-Ch. Wu, R.-L. Tseng, R.-Sh. Juang, Chemical Engineering Journal 150(2-3), 366 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.014>.
- [20] H.N. Tran, S.-J. You, A. Hosseini-Bandegharai, H.-P. Chao, et al., Water Res. 120, 88 (2017).
- [21] Fatin Izzaidah Anuar, Tony Hadibarata, Muhammad Syafrudin, Zahra Fona, Biointerface Research in Applied Chemistry 10(1), 4774 (2020); ISSN 2069-5837; <https://doi.org/10.33263/BRIAC101.774779>.
- [22] Shivashangeeta Kanthasamy, Tony Hadibarata et al., Biointerface Research in Applied Chemistry 10(1), 4706 (2020); ISSN 2069-5837; <https://doi.org/10.33263/BRIAC101.706713>.
- [23] H. Vasylyeva, I. Mironyuk, M. Strilchuk, et al., Biointerface Research in Applied Chemistry 11(5), 13421 (2021); <http://dx.doi.org/10.33263/BRIAC115.1342113431>.
- [24] Atlas of Eh-pH diagrams, (2005). Inter comparison of thermodynamic databases Geological Survey of Japan Open File Report No.419.

- [25] V.E. Staryk et al., *Radiochemistry*, 6(4), 468 (1964). (in Russian).
- [26] K.M. Mackay, R.A. Mackay, W. Henderson, *Introduction to modern inorganic chemistry* 5th edition (Blackie Academic and professional, and imprint of Chapman and Hall, 2-6 Boundary Row, London SE1 8NH, UK, (1996); ISBN 0751403733.
- [27] McLain Derek R., Amato Victoria, Sudowe Ralf, *J Radioanal. Nucl. Chem.* 314(3) 15 (2018); <https://www.doi.org/10.1007/s10967-017-5599-x>.
- [28] Zsolt Varga, Adrian Nicholl, Maria Wallenius, Klaus Mayer, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 307, 1919 (2015); <https://www.doi.org/10.1007/s10967-015-4418-5>.
- [29] J.L. Steeb, D.G. Graczyk, Y. Tsai, et al., *J. Anal. At. Spectrom.* 28, 1493 (2013); <https://pubs.rsc.org/en/journals/journal/ja>.

H. Vasylyeva¹, I. Mironyuk², I. Mykityn², M. Strilchuk³, I. Maliuk³, V. Tryshyn³,
Kh. Savka²

Application of Titanium Dioxide for Zirconium Ions Adsorption and Separation from a Multicomponent Mixture

¹*Uzhgorod National University, Uzhgorod, Ukraine, h.v.vasylyeva@hotmail.com*

²*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine, myrif555@gmail.com*

³*NAS of Ukraine Institute for Nuclear Research, Laboratory of Nuclear Forensics, Kyiv, Ukraine myst@kinr.kiev.ua*

This work studies the adsorption of zirconium ions by the mesoporous titanium dioxide and by sodium-modified mesoporous titanium dioxide. Experimental maximal adsorption values of zirconium ions by H-TiO₂ and Na-TiO₂ were found to be 64 mg/g and 109.5 mg/g respectively. This process depends on the interaction time, the equilibrium concentration of zirconium ions, and the acidity of the solution. Adsorption kinetics fit well into the diffusion kinetic model and indicate several stages of zirconium ions adsorption. Equilibrium adsorption of zirconium ions is well described by Langmuir's adsorption theory for both adsorbents. The results obtained by inductively coupled plasma mass spectrometry showed that the investigated adsorbent selectively adsorb zirconium ions from the mixture with strontium and yttrium ions in the range of solution pH = 0 - 1. The percentage of maximum extraction of zirconium ions is 86.61 % for H-TiO₂ and 94.11 % for Na-TiO₂. This fact is extremely valuable for nuclear forensics or the determination of ⁹⁰Sr in low activity background samples.

Keywords: mesoporous TiO₂, zirconium ions, adsorption, separation, ICP-MS.