

УДК 544.723.2,723.5; 544.726; 54.02

О.В.Тахтасьєв¹, Г.В.Васильєва¹, В.І.Яковлев², Ю.М.Килівник²,
М.М.Циба², О.В.Васильєв¹

¹Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, 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

ВПЛИВ ОПРОМІНЕННЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНІ ФОСФАТУ ТИТАНУ ТА ЙОГО СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ

У даній роботі досліджено вплив гальмівних гамма-квантів з енергіями до 24 МеВ на структуру поверхні фосфату титану та його сорбційну здатність відносно іонів барію. Актуальність подібних досліджень зумовлена тим, що фосфат титану широко застосовується для очистки водних розчинів від радіонуклідів, серед яких значне місце займають радіоактивні ізотопи барію (¹³⁹⁻¹⁴¹Ba) та токсичних хімічних домішок двовалентних елементів і його поведінка в зонах підвищеної радіації має значний науково-практичний інтерес. Показано, що загальна площа поверхні фосфату титану та площа поверхні мезопор при опроміненні збільшуються, а сорбційна здатність дещо знижується.

Ключові слова: фосфат титану, гамма-випромінювання, площа поверхні, сорбційні характеристики.

Вступ

У даній роботі досліджено вплив гальмівних гамма-квантів з енергіями до 24 МеВ на структуру поверхні фосфату титану та його сорбційну здатність відносно іонів барію. Актуальність подібних досліджень зумовлена тим, що фосфат титану широко застосовується для очистки водних розчинів від радіонуклідів, серед яких значне місце займають радіоактивні ізотопи барію (¹³⁹⁻¹⁴¹Ba) та токсичних хімічних домішок двовалентних елементів [1], і його поведінка в зонах підвищеної радіації має значний науково-практичний інтерес. Крім того, вплив іонізуючого випромінювання на сорбційні властивості фосфату титану вивчений не достатньо.

Аморфний фосфат титану (ФТ) — полімерний неорганічний матеріал, який складається із залишків фосфорної кислоти, з'єднаної з титаном та між собою кисневими містками. Також у структурі ФТ є достатня кількість ОН-груп та конституційна вода, з'єднана з матрицею сорбента водневими зв'язками. Співвідношення між кількістю атомів

титану, залишком фосфорної кислоти, ОН-групами, молекулами води та іншими домішками залежить від умов синтезу. Поверхня аморфного фосфату титану поліфункціональна і характеризується наявністю гідроксидних $\equiv\text{Ti}-\text{OH}$, дигідрофосфатних $-\text{H}_2\text{PO}_4$, гідрофосфатних $-\text{HPO}_4^-$, фосфатних $-\text{PO}_4^{2-}$ груп, а також вільної фосфорної кислоти, координаційно зв'язаної з атомами Ti. Така складна структура, а також особливості синтезу зумовлюють наявність порожнин, пор і каналів на поверхні аморфного фосфату титану, які в свою чергу зумовлюють високу здатність поглинати іони двовалентних металів. За класифікацією IUPAC мезопори мають розміри від 2 нм до 50 нм, мікропори мають розміри менші, ніж 2 нм, макропори відповідно більші, ніж 50 нм. Фосфат титану є мезопоруватим сорбційним матеріалом з амфотерними властивостями. В основному він володіє катіонообмінними властивостями, але за певних умов проявляє здатність до аніонного обміну.

При опроміненні сорбенту γ -квантами водневі зв'язки або зв'язки за рахунок кисневих містків можуть розриватись, що

зумовлює зміну фізичних властивостей поверхні сорбенту (зміну поруватості), яка в свою чергу призводить до змін сорбційної здатності. Тому головною метою даної роботи було виміряти кількість мезопор і мікропор фосфату титану після опромінення та визначити, наскільки впливає опромінення гамма-квантами на розподіл пор за розмірами.

Методика експерименту

Фосфат титану синтезували в Інституті сорбції і проблем ендоекології НАН України (м. Київ) за оригінальними методиками, описаними, наприклад, у [2-4]. Після завершення синтезу, відмивки і сушки сорбенту проводили його ЯМР спектроскопію у Інституті металофізики НАН України (м. Київ). У даних дослідженнях використовували фосфат титану аморфної модифікації у водневій формі, висушений на повітрі, без прожарювання, із співвідношенням $P/Ti=0.8$.

Параметри поруватості структури фосфату титану досліджували в Інституті сорбції і проблем ендоекології з використанням методу низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту. Площа поверхні фосфату титану була розрахована з використанням теорії полімолекулярної адсорбції BET [5]. Площа поверхні мікропор розрахована з використанням методу, розробленого вченими Lippens та de Boer (t-method). Основна ідея методу – це те, що питома площа поверхні мікропор розглядається як різниця між повною питомою площею, розрахованою за рівнянням BET та даними про площу мезопор, отриманими методом ртутної порометрії. Площа поверхні мезопор розрахована за методом ВЖ (Varret-Jouner-Halenda); в основу методу покладено припущення про переважно циліндричний розмір пор, при цьому радіус пори приймається рівним сумі радіусу Кельвіна і товщини плівки речовини, сорбованої в цій порі, а процес сорбції (заповнення мезопор) уявляється близьким до процесу капілярної конденсації.

Вплив гальмівних гамма-квантів на характеристики поверхні фосфату титану досліджували шляхом опромінення зразків сорбенту на бетатроні з максимальною енергією гамма-квантів 24 МеВ, на відстані один метр від гальмівної мішені прискорювача. Тривалість опромінення становила 10, 40 та 80 хвилин. Енергетичний та кутовий розподіл гамма-квантів бетатрону Б-25, встановленого на кафедрі теоретичної фізики УжНУ, наведено у праці [6].

Були проведені дослідження сорбції Ba^{2+} із водного розчину барій хлориду опроміненим і не опроміненим фосфатом титану. Зміна сорбційної здатності фосфату титану визначалась методом комплексонометричного титрування з використанням у якості індикатора Еріохрому чорного Т. Для розрахунку коефіцієнтів сорбції була створена програма на мові Java з використанням графічного інтерфейсу JavaSwing.

Одержані результати

Дані таблиці 1 показують, що із збільшенням тривалості опромінення збільшується загальна площа поверхні сорбенту і площа мезопор. Якщо пораху-

Таблиця 1.

Зміна параметрів поруватості структури фосфату титану при опроміненні гамма-квантами

Площа поверхні, m^2/g	Неопромінений ФТ	ФТ(о) 10хв	ФТ(о) 40хв	ФТ(о) 80хв
Площа поверхні фосфату титану	135.1	137.2	149.4	152
Площа поверхні мікропор	12.95	13.33	14.28	8.09
Площа поверхні мезопор	115.2	117.7	130.6	131

вати частку мезопор як відношення площі поверхні мезопор до загальної площі поверхні сорбенту, вона залишається постійною (див. рис.2 лінія ВЖ/BET) При

опроміненні площа поверхні мікропор дещо зменшується (t-method/ВЕТ). На нашу думку, деякі мікропори збільшуються до розмірів мезопор і діагностуються вже як мезопори.

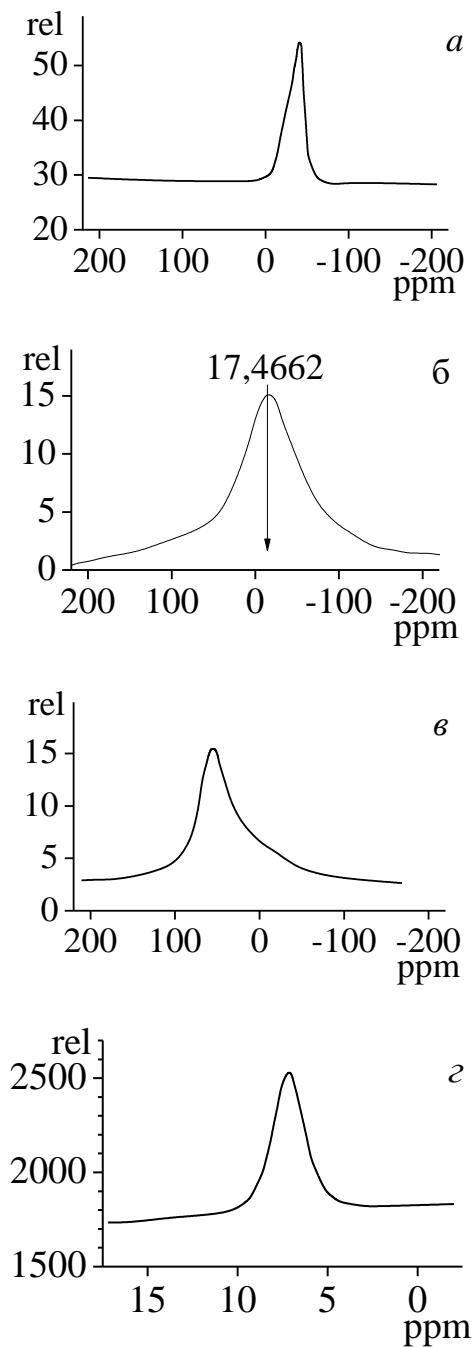


Рис. 1. ЯМР спектри, що відповідають (а) колюванням ^{31}P ; (б) колюванням ^{22}Ti ; (в) колюванням атомів кисню; (г) колюванням атомів водню.

Загалом, фосфат титану навіть після опромінення зберігає свою порувану структуру і співвідношення розміру та кількості пор, але сорбційна здатність фосфату титану відносно іонів барію дещо

понижується (див. рис. 3). Це може бути зумовлено видаленням координаційної і конституційної води при опроміненні, яка визначає здатність сорбенту до іонного обміну [7].

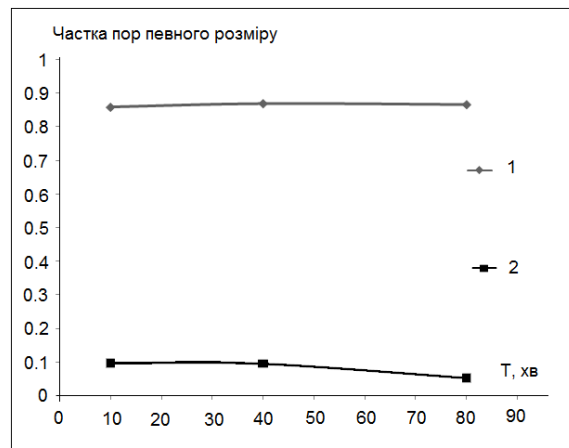


Рис.2. Зміна частки мезопор і мікропор фосфату титану при опроміненні: 1 - частка мезопор, поражована як відношення площі поверхні мезопор (метод ВЈН) до площі загальної поверхні (ВЕТ); 2 - частка мікропор, поражована як відношення площі поверхні мікропор (t-method) до загальної площі поверхні (ВЕТ).

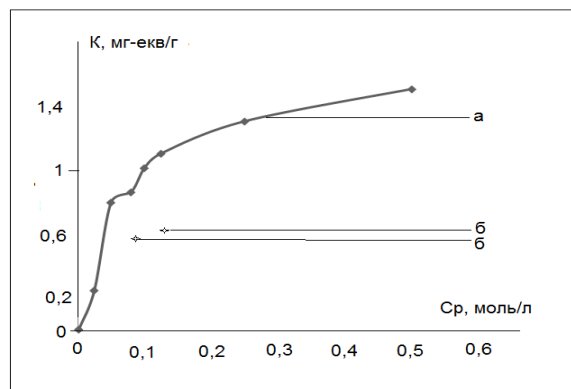


Рис. 3. Зміна сорбційної здатності фосфату титану відносно іонів барію при опроміненні: (а) ізотерма адсорбції іонів Ba^{2+} неопроміненним фосфатом титану; (б) пониження сорбції іонів Ba^{2+} із розчину із вихідною концентрацією 0,1 моль/л та 0,15 моль/л після опромінення сорбенту.

Висновки

1. Показано, що при опроміненні фосфату титану гальмівними гамма-квантами площа його поверхні зростає. Також

- зростає площа поверхні мезопор і тому їх частка залишається постійною.
2. При опроміненні фосфату титану частка мікропор його поверхні зменшується. Висловлено припущення, що внаслідок опромінення частина мікропор збільшується до розмірів мезопор.
 3. Здатність фосфату титану поглинати іони барію із водних розчинів при опроміненні знижується, але все ще залишається достатньою порівняно з природними цеолітами. Це наводить на думку про доцільність використання фосфату титану у зонах з підвищеним радіаційним фоном, зумовленим гамма-випромінюванням.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. В. А. Пилипченко, Г. В. Васильєва, І. І. Гайсак, В. І. Яковлев та ін. Дослідження сорбції іонів барію та стронцію неорганічними сорбентами та можливість елементного аналізу поверхні сорбентів фотоядерними методами аналізу // ФХТТ. – Т.15 – №4.– С.314-323.
2. Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах (под ред. акад. НАН Украины В.В. Стрелко) // Киев: «Наукова думка», 2008. - 303с.
3. В.Н.Беляков, В.В.Стрелко. Особенности сорбции катионов переходных металлов различными формами ФТ // УХЖ. – 1984. – Т. 50, №1. – С. 43–47.
4. Бортун А.И. Исследование фосфата титана и циркония с малым содержанием фосфора методом термогравиметрии, ЯМР ^{31}P и ИК-спектроскопии // ЖНХ.–1989.–Т.34, №12. – С.3108-3112.
5. А.Адамсон, Физическая химия поверхностей – Москва: «Мир», 1979. - 553 с.
6. Г. В. Рогулич, Г. В. Васильєва, М. Т. Саболчій. Особливості використання гальмівних гамма-квантів для вимірювання виходу ^{141}Ba в реакціях фотоподілу на ядрах урану // Тези доп., ІЕФ – 2015, 18-22 травня, – Ужгород, – с. 258-260.
7. І. Ф. Миронюк, В. І. Мандзюк, Т. В. Гергель. Розмірні ефекти в наночастинках пірогенного діоксиду кремнію // ФХТТ, –Т.6, №1– 2005.– С. 34-38.

Стаття надійшла до редакції 10.08.2015.

O.V.Takhtasyev¹, H.V.Vasylyeva¹, V.I. Yakovlev², Yu.I.Kylyivnyk²,
M.M.Tsyba², O.V. Vasylyev¹

¹Uzhgorod National University, Voloshyn str., 54, Uzhhorod, 88000

²Institute of Sorption and Endoecology problems NAS of Ukraine, Gen. Naumova str. 13, Kyiv, 03164

THE INFLUENCE OF GAMMA-RADIATION ON THE STRUCTURE AND CHARACTERISTICS OF THE SURFACE OF PHOSPHATE TITANIUM

The influence of gamma-radiation on the structure and characteristics of the surface of Phosphate Titanium has been researched. It has been shown that under the influence of gamma-radiation the surface of Phosphate Titanium is increasing, but its sorption ability is decreasing.

Keywords: Phosphate Titanium, gamma-radiation, characteristics of the surface.

О.В.Тахтасьев¹, Г.В.Васильєва¹, В.І.Яковлев², Ю.М.Киливник²,

М.М.Циба², О.В.Васильев¹

¹Ужгородский национальный университет, ул. Волошина, 54, Ужгород, 88000

²Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, ул. Ген. Наумова, 13, Киев, 03164

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТИ ФОСФАТА ТИТАНА И ЕГО СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

В настоящей работе исследовано влияние облучения тормозными гамма-квантами на характеристики поверхности фосфата титана и его сорбционные свойства. Показано, что площадь поверхности фосфата титана при облучении возрастает, так же, как и площадь поверхности мезопор. Сорбционная способность относительно ионов Ba^{2+} уменьшается.

Ключевые слова: фосфат титана, тормозное излучение, характеристики поверхности.