

В.А. Пилипченко¹, Г.В. Васильєва¹, І.І. Гайсак¹, В.І. Яковлев²,
Ю.М. Килівник², М.М. Циба²

Дослідження сорбції іонів барію та стронцію неорганічними сорбентами та можливість елементного аналізу поверхні сорбентів фотоядерними методами

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

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

Досліджено сорбцію іонів Ba^{2+} і Sr^{2+} із водних розчинів фосфатом титану та гранульованим цирконій силікатом. Показано ефективність цирконій силікату для вилучення іонів Ba^{2+} . Методом низькотемпературної адсорбції - десорбції азоту визначено параметри поруваної структури використаних сорбентів. Якісно визначено наявність барію сорбованого фосфатом титану фотоядерним методом аналізу із використанням у якості збуджувача випромінювання гальмівних гамма-квантів із енергіями до 25 МеВ.

Ключові слова: неорганічні сорбенти, розміри пор, гальмівні гамма-кванти, іони барію та стронцію.

Стаття постуила до редакції 07.07.2014; прийнята до друку 15.09.2014.

Вступ

Актуальність вивчення сорбції іонів Ba^{2+} і Sr^{2+} неорганічними сорбентами диктується як екологічними чинниками, так і проблемами фундаментальних досліджень [1-5]. Основні результати робіт [1-4] показують ефективність застосування фосфату титану для сорбційного концентрування іонів Ba^{2+} і Sr^{2+} (концентрацією 0,002 - 0,2 М), та мікрокількостей ^{92}Sr і ^{139}Ba (концентрацією 10^{-14} - 10^{-16} М), що утворилися при ініційованому поділі ядер урану [4] а також кореляцію між коефіцієнтами сорбції макрокількостей та мікрокількостей даних елементів. Однак, максимальні коефіцієнти вилучення іонів Ba^{2+} і Sr^{2+} фосфатом титану, описані у згаданих роботах, отримано для сорбції з водних розчинів рН яких має лужне значення, що співпадає з початком обміну фосфатних груп поверхні сорбенту на гідроксильні [5]. Це створює труднощі при поясненні механізмів сорбційної взаємодії. Виникають сумніви у доцільності використання фосфату титану в лужному середовищі, у якому фактично починається руйнація цього сорбенту. Тому синтез нових сорбційних матеріалів та всебічне дослідження їх властивостей, особливо сорбційної здатності, є актуальним. До нових сорбційних матеріалів належить гранульований цирконій силікатний сорбент, синтезований в Інституті сорбції і проблем

ендоекології НАН України.

Одне із завдань, поставлених у даній роботі – дослідити сорбцію іонів Ba^{2+} та Sr^{2+} цирконій силікатним сорбентом (ZrSi), паралельно провести подібні дослідження для фосфату титану (ФТ), порівняти одержані результати для цирконій силікату і фосфату титану. Іншим завданням було оцінити можливість ідентифікації та кількісного визначення сорбованих іонів на поверхні фосфату титану чи цирконій силікатного сорбенту фотоядерним методом аналізу (ФЯМА). Фотоядерний метод активаційного аналізу базується на використанні в ролі збуджувача випромінювання пучків γ -квантів з енергіями від 50 КеВ і вище. Властивості фотоядерних реакцій, що використовуються у ФЯМА, забезпечують їм такі переваги: а) високу селективність аналізу внаслідок порогового характеру фотоядерних реакцій; б) високу чутливість у результаті слабкої активності матриці і використання інтенсивних пучків γ -квантів; в) високу експресність і продуктивність: переважна кількість утворених радіонуклідів має малі періоди напіврозпаду; д) можливість використання для аналізу зразків великої ваги в результаті відсутності ефекту самоекранування і можливість опромінення зразків на одній установці пучками γ -квантів або нейтронів [6-8].

I. Експериментальна частина

Попередні дослідження сорбційного вилучення барію у вагових кількостях і мікрокількостей уламкового ^{139}Ba показали, що ефективно поглинають даний елемент аморфні модифікації фосфату титану з мезопоруватою структурою, тому було визначено структурні характеристики використаних сорбентів (таблиця 1). Наведені в таблиці характеристики отримано в ІСПЕ НАН України, м. Київ методом низькотемпературної адсорбції–десорбції азоту.

Показано, що всі зразки сорбентів мають добре розвинену поверхню і основну частку пор становлять мезопори, розміром приблизно 10 нм. Питома поверхня фосфату титану залежить від

Таблиця 1
Структурні характеристики використаних сорбентів

Сорбент	S_p , м ² /г	$V_{\text{мік}}$, см ³ /г	$V_{\text{мез}}$, см ³ /г	Вміст води, %
ФТ (P/Ti = 1)	325	0,16	0,39	45
ZrSi	348	0,11	0,21	38
ФТ (P/Ti = 0,8)	204	0,15	0,41	40
ZrSi* висушений при T = 120°C	277	0,09	0,20	30

співвідношення реагентів P/Ti у вихідній суміші при синтезі і зменшується зі збільшенням вмісту фосфатних груп у ній [1, 5] за рахунок додаткової зшивки шарів сорбенту кисневими мітками. Таку залежність детально описано в літературі [6]. Цирконій силікат є також аморфним матеріалом, тобто далекий порядок у його структурі відсутній. У роботі [9] показано, що взаємодія Zr з кремнієвими кислотами відбувається в області кислотності розчинів, при якій іони Zr гідролізують і, очевидно, відбувається за рахунок утворення кисневих містків між атомами Zr і Si. Автори [10] стверджують, що у силікатах силіцій зберігає тетраедричну координацію щодо кисню, оскільки відношення $r_k/r_a = 0,39$, а згідно з правилом Мангуса від координаційного поліедра в оксидному матеріалі залежить від відношення радіуса катіона до радіуса аніона r_k/r_a . У межах $0,225 \leq r_k/r_a \leq 0,414$ забезпечується структурно-хімічна стабільність тетраедричної координації катіона. Різні значення питомої поверхні цирконій силікату залежать від ступеня висушування різних партій матеріалу. При висушуванні на повітрі (т. зв. повітряно-сухі сорбенти) питома поверхня сорбенту, як правило, більша, ніж при висушуванні у муфельних печах при підвищених температурах. Звертає на себе увагу той факт, що кількість мезопор на поверхні фосфату титану більша, ніж на поверхні цирконій силікату.

Сорбцію іонів Ba^{2+} і Sr^{2+} досліджували з водних

розчинів барій хлориду та стронцій хлориду в статичних умовах, у нейтральному середовищі (рН = 6,5 - 8) методом окремих наважок. Варіювали тривалість взаємодії розчинів із сорбентом та вихідну концентрацію барію. У всіх серіях дослідів маса сорбенту становила 0,400 г, об'єм розчину – 0,01 л. Залишкову концентрацію елемента визначали комплексометричним методом з використанням у ролі індикатора еріохрому чорного Т. Коефіцієнти розподілу ϕ визначали як відношення сорбованої кількості елемента C_c до його загальної кількості в розчині C_e :

$$\phi = C_c / C_e \quad (1)$$

Коефіцієнти сорбції розраховували за формулою

$$A = (C_e - C_p) / m A_r \quad (2)$$

де A – коефіцієнт сорбції, m – маса сорбенту, г, C_e та C_p – відповідно вихідна та рівноважна концентрації, мг/л, A_r – атомна маса сорбованого елемента.

Нами зроблено спробу проведення елементного аналізу поверхні сорбентів з використанням методу ФЯМА. Для проведення фотоядерного аналізу було застосовано електронний прискорювач (бетатрон) Б-25, германій-літєвий спектрометр та набір джерел з відомими енергіями γ -квантів для калібрування. Стронцій у природній суміші має 3 ізотопи, які активуються гамма-квантами: ^{87}Sr (γ, p), ^{88}Sr (γ, n), ^{86}Sr (γ, n). Найзручнішою в активаційному аналізі вважається остання реакція активації ізотопу ^{86}Sr γ -квантами з випромінюванням нейтронів і утворенням ізомеру стронцію: ^{86}Sr (γ, n) $^{85\text{m}}\text{Sr}$, $E_\gamma = 151$ (11%), 232 (85%) МеВ. Однак є дві особливості цієї реакції, які впливають на експресність – невисокий вміст ізотопу ^{86}Sr у природній суміші (10%) і значний період напіврозпаду $T_{1/285\text{mSr}} = 68$ хв. Для ефективного активування необхідно опромінювати зразок протягом часу, рівного $3,5 T_{1/2}$. Схеми активування барію ^{138}Ba (γ, n) $^{137\text{m}}\text{Ba}$, ^{138}Ba (γ, p) $^{137\text{m}}\text{Cs} \rightarrow ^{137\text{m}}\text{Ba}$,

$T_{1/2} (^{137\text{m}}\text{Ba}) = 2,55$ хв, $E_\gamma = 0,661$ МеВ. Отже, для перевірки можливості аналізу сорбованих елементів фотоядерним методом зразок фосфату титану (масою 0,8г), насичений іонами барію, активували γ -квантами ($E_{\gamma\text{max}} = 24$ МеВ) протягом 15 хв. Формули для визначення маси хімічного елемента у зразку фотоядерним методом наведено в працях [6-8].

II. Результати та їх обговорення

Необхідно зазначити, що фосфат титану – добре вивчений сорбційний матеріал із широким спектром застосування. Поглинання фосфатом титану іонів барію та стронцію описано, наприклад у праці [5]. Для фосфату титану спостерігається кореляція результатів проведених нами експериментів з описаними раніше даними [5]. Водночас цирконій силікат є новим сорбційним матеріалом, для якого відповідних літературних даних немає.

Рисунок 1 ілюструє високу спорідненість цирконій силікату до іонів барію і дещо нижчу до іонів стронцію. Процес сорбції відбувається швидко: в статичних умовах при легкому перемішуванні насичення відбувається за 30 хвилин. Залежність

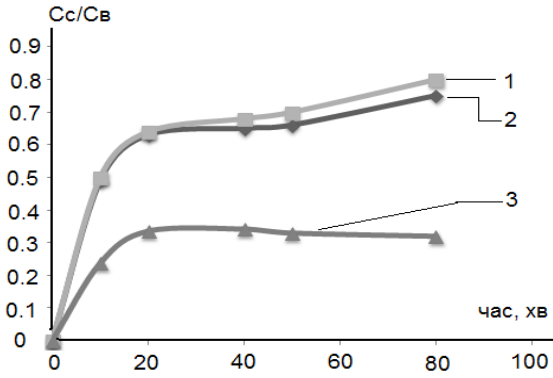


Рис. 1. Кінетика сорбції іонів барію цирконій силікатом із розчину барій хлориду: 1 – вихідна концентрація барію 0,0025 моль/л; 2 – вихідна концентрація барію 0,002 моль/л; 3 – кінетика сорбції іонів стронцію цирконій силікатом із розчину стронцій хлориду, вихідна концентрація 0,002 моль/л.

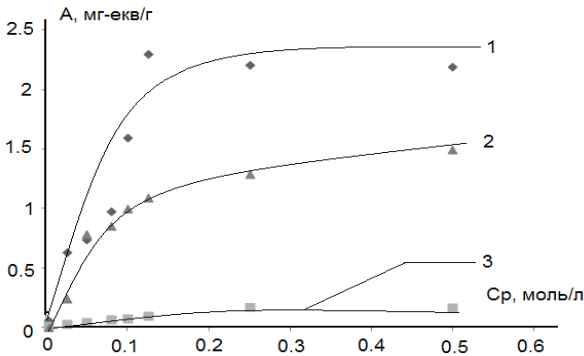


Рис. 2. Ізотерми сорбції: 1 – іонів барію цирконій силікатом, 2 – іонів барію фосфатом титану, 3 – іонів стронцію цирконій силікатом.

коефіцієнтів сорбції від вихідної концентрації досліджуваних іонів у розчині зображено на рисунку 2.

Рисунок 2 ілюструє кращі сорбційні властивості цирконій силікату відносно іонів барію порівняно з фосфатом титану; а також більшу спорідненість цирконій силікату до іонів барію, ніж до іонів стронцію. Авторами [4, 5] показано, що фосфатні групи на поверхні фосфату титану не є визначальними при сорбції іонів Ba^{2+} , але навіть для такого широко вивченого сорбенту немає єдиної думки про механізми сорбції барію. Аморфні зразки фосфату титану мають трьохмірну структуру, утворену полімерними ланцюгами, неупорядкованість упаковки яких призводить до виникнення порожнин і пор в структурі матеріалу, що забезпечує високі кінетичні характеристики процесів сорбції і сприяє появі додаткових іонообмінних властивостей. Така думка висловлена у роботах [11, 12]. Загалом, сферичний ФТ, є сумішшю сполук змінного складу, що містять фосфат титану та гідратований діоксид титану [13]. Шари, з'єднані водневими містками через фосфонові групи, створюють умови для пониження рК дисоціації, оскільки протоновані фосфонові групи знаходяться в оточенні високозарядних іонів титану. Сорбційні

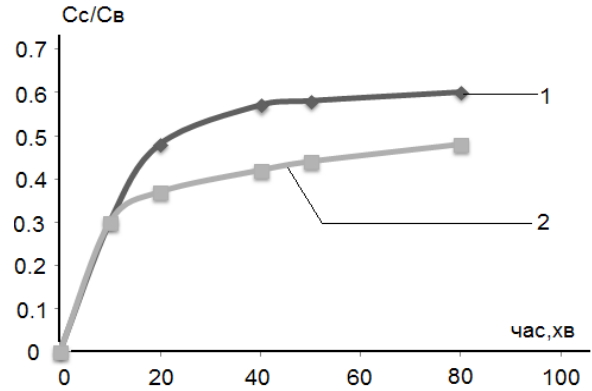


Рис. 3. Кінетика сорбції з розчинів барій хлориду: 1 – іонів барію фосфатом титану, 2 – іонів хлору фосфатом титану.

характеристики неорганічних іонітів на основі ФТ в багато чому можуть визначатися особливостями електронної будови зв'язку Р–О, особливо наявністю додаткової ($p-d\pi$) взаємодії за даними авторів [13].

Досліджені зразки цирконій силікату мають дещо більшу питому площу, ніж фосфат титану, при цьому мезопор на поверхні цирконій силікату значно менше (таблиця 1). На нашу думку, для пояснення значної сорбції іонів Ba^{2+} цирконій силікатом необхідні детальні дослідження як характеристик поверхні сорбенту, так і його поведінки у різних середовищах.

При сорбції іонів барію з розчинів барій хлориду фосфатом титану і цирконій силікатом поглиналися також іони хлору (кінетику поглинання проілюстровано на рисунку 3).

Сорбція іонів хлору може бути зумовлена як амфотерними властивостями поверхні фосфату титану [1, 5], так і неповною дисоціацією (або повторною взаємодією) іонів хлору з іонами барію на поверхні сорбенту.

Для перевірки цього припущення було проведено сорбцію іонів Cl^- (а також Ba^{2+} , Ca^{2+}) з розчинів $NaCl$, KCl , KBr та $BaCl_2$ фосфатом титану, цирконій силікатом та гідратованим діоксидом цирконію (ГДЦ), який є аніонообмінником. Залишкову концентрацію галогенів у розчинах визначали методом аргентометрії з використанням у ролі індикатора калій хромату.

Показано, що фосфат титану, як і цирконій силікатний сорбент, іони галогенів із розчинів натрій хлориду, калій йодиду і калій бромиду не поглинав. Сорбція хлору відбувалася лише з розчинів барій хлориду як супутній процес. Можна вмотивовано припустити, що сорбція аніонів хлору з розчину

Таблиця 2

Поглинання іонів барію та хлору з розчинів барій хлориду різними типами неорганічних сорбентів

Сорбент	$\varphi (Ba^{2+})$	$\varphi (Cl^-)$
ФТ	0,64	0,35
ZrSi	0,96	0,28
ГДЦ	0,35	0,75

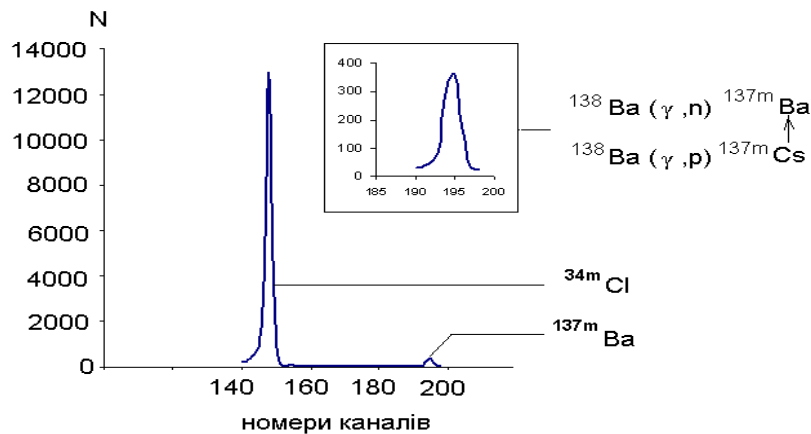


Рис. 4. Максимум у межах 192–198 каналів належить випромінюванню ^{137m}Ba сорбованого на поверхні фосфату титану.

барій хлориду зумовлена наявністю в реакційній системі іонів барію. Явище впливу протиіонів на сорбцію певних елементів описане авторами [14]. Даний факт може бути корисним при необхідності максимального вилучення мікрокількостей елементів із розчинів або при вилученні уламкових радіонуклідів – галогенів, наприклад ізотопів бром, які є джерелом запізнілих нейтронів.

У даній роботі показано, що, незважаючи на невеликий період напіврозпаду ^{137m}Ba ($T_{1/2}=2,55$ хв, рисунок 4), існує можливість якісно визначити наявність даного ізотопу на поверхні сорбенту і розрахувати його концентрацію методом ФЯМА (рисунок 5). З цією метою зразок фосфату титану

масою 0,800 г, насичений іонами барію, встановлювали на відстані 1 м від гальмівної мішені бетатрона, опромінювали потоком гамма-квантів протягом 15 хвилин та знімали гамма-спектр зразка на попередньо відкаліброваному германій-літійовому спектрометрі. Результати наведено на рисунках 4 і 5.

Однією з умов ефективного застосування методу ФЯМА є відсутність елементів у будові сорбенту чи домішок на його поверхні, які б теж могли внести вклад у пік (максимум) з певною енергією і цим самим спотворити результати. Наприклад, на рисунку 4 зображено чіткий максимум $E_\gamma = 511$ кеВ (145 - 150 канали). Вклад у нього може давати хлор, домішки якого завжди присутні у фосфаті титану, якщо той був синтезований із вихідної сировини тетрахлориду титану, а також сорбований хлор із розчину барій хлориду [6]. При активації хлору γ -квантами відбувається реакція $^{35}\text{Cl}(\gamma, n)^{34m}\text{Cl}$; Ізомер ^{34m}Cl розпадається каскадом: $E_\gamma = 145$ кеВ (35 %), 511 кеВ (200 %), 1177 кеВ (14 %), 2128 кеВ (48 %). Вклад у пік з енергією $E_\gamma = 511$ кеВ також дає фосфор ($^{31}\text{P}(\gamma, n)$, $E_\gamma = 511$ кеВ, $T_{1/2} = 2,5$ хв). Тобто очевидним є те що чіткий максимум у 145 - 150 каналах (інтервал енергій 505 – 515 КеВ) зумовлений декількома ядерними реакціями різних елементів і його важко інтерпретувати у практичні результати. Водночас реакція активування барію є досить зручною як для якісного, так і для кількісного визначення елементу на поверхні фосфату титану.

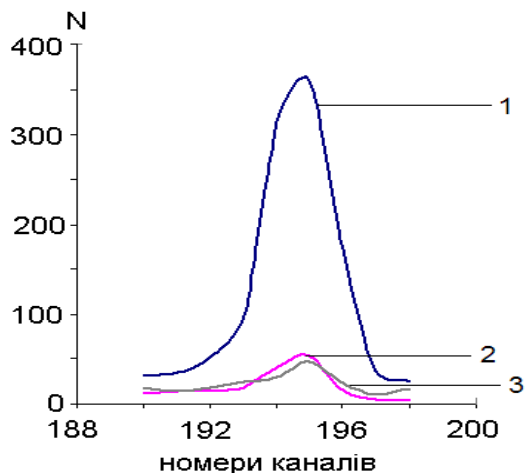


Рис. 5. Максимуми у межах 192 - 198 каналів, що зумовлені випромінюванням ^{137m}Ba , сорбованого ФТ: 1–пік ^{137m}Ba на поверхні фосфату титану, через 4,1 хв після завершення опромінювання; 2–пік ^{137m}Ba на поверхні фосфату титану, через 13хв після завершення опромінювання; 3–ділянка гамма-спектру опроміненого фосфату титану без сорбованого барію.

Висновки

Досліджено сорбцію іонів барію та стронцію з розчинів барій хлориду та стронцій хлориду цирконій силікатом і показано значний ступінь вилучення іонів барію, що свідчить про можливість використання даного сорбенту для вилучення уламкового ^{139}Ba . Виявлено поглинання аніонів хлору цирконій силікатом та фосфатом титану з розчинів барій хлориду. Доведено, що на сорбцію

аніонів хлору впливає сорбція іонів барію. При сорбції іонів стронцію цирконій силікатом іони хлору поглинались у дуже незначній кількості.

Застосування фотоядерних методів аналізу виявилось ефективним для кількісного і якісного аналізу іонів барію на поверхні фосфату титану та перспективним при дослідженнях характеристик поверхні сорбційних матеріалів.

Пилипченко В.А. - кандидат фіз-мат наук, доцент кафедри теоретичної фізики відділення фізики ядра і елементарних частинок;

Васильєва Г.В. - кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної фізики відділення фізики ядра, елементарних частинок;

Гайсак І.І. - кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри теоретичної фізики відділення фізики ядра, елементарних частинок;

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

Килівник Ю.М. - науковий співробітник;

Циба М.М. - провідний інженер.

- [1] G.V. Vasil'eva, V.V. Strelko ta in. Visnik Prikarpat'skogo nacional'nogo universitetu im. V. Stefanika. Ser. Him. 9, 4 (2010).
- [2] G.V. Vasil'eva, V.S. Kuc', V.A. Pilipchenko, Jaderna Fizika ta Energetika 4, 104 (2007).
- [3] H.V. Vasylyeva., V.V. Strelko, N.M. Patrylyak, V.I. Yakovlyev, V.A. Pylypchenko, I.V. Khimich, Journal of Molecular Liquids 118, 41 (2005).
- [4] G.V. Vasil'eva, V.V. Strelko ta in., FHTT 11(1), 195 (2010).
- [5] V.V. Strelko, Selektivnaja sorbcija i kataliz na aktivnyh ugljah i neorganicheskih ionitah (Naukova dumka, Kiev, 2008).
- [6] G. Boujen, D. Gibbons, Radioaktivacionnyj analiz (Atomizdat Moskva, 1968).
- [7] V.N. Beljaev, N.S. Medvedeva, B.V. Sobolev, Jadernofizicheskie metody issledovanija veshhestva (MIFI, Moskva, 1986).
- [8] R. A. Kuznecov, Aktivacionnyj analiz (Atomizdat, Moskva, 1974).
- [9] B.P. Nikol'skij, V.I. Andreev [i dr.], Radiohimija 16(1), 92(1974).
- [10] I.F. Mironjuk, V.L. Cheljadin, R.R. Jakubov'skij, V.O. Kocjubins'kij FHTT 11(2), 409 (2010).
- [11] I.V. Romanova, V.V. Strelko [i dr.], UHZh 63(1), 8 (1997).
- [12] I.V. Romanova, V.V. Strelko [i dr.], UHZh 64(10), 83 (1998).
- [13] V.N. Beljakov, V.V. Strelko [i dr.], UHZh 50 (1), 43 (1984).
- [14] A.P. Kvashenko, A.I. Bortun [i dr.], UHZh 57(10) 1070 (1991).

V.A. Pylypchenko¹, G.V. Vasileva¹, I.I. Haysak¹, V.I. Yakovlev², Yu.M. Kylivnyk²,
M.M. Tsyba²

Research Sorption of Barium and Strontium Inorganic Sorbents and Opportunity Elemental Surface Analysis Methods Sorbents Photonuclear

¹Uzhhorod National University, Uzhgorod, Ukraine

e-mail: hvasylyeva@hotmail.com

²Institut sorption and problems endoecology, Kyiv, Ukraine,

Sorption of Ba²⁺ and Sr²⁺ ions from aqueous solutions by titanium phosphate and pelleted zirconium silicate is studied. Efficiency of zirconium silicate for Ba²⁺ ion extraction is shown. The parameters of the porous structure of the sorbents under investigation were determined by low-temperature adsorption-desorption of nitrogen. The presence of barium sorbed by titanium phosphate is qualitatively determined by photonuclear technique using Brehmsstrahlen gamma-rays with energies below 25 MeV for the excitation.

Keywords: inorganic sorbents, porous size, Brehmsstrahlen gamma-rays, barium and strontium ions.