

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
Міністерство освіти і науки України  
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

Савка Христина Олегівна

УДК 544.723.2, 723.5;  
544.726; 54.02

СТРУКТУРА, МОРФОЛОГІЯ ТА АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ  
НАТРОВАНОГО  $\text{TiO}_2$   
102 - Хімія  
10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_Х.О. Савка

Науковий керівник доктор хімічних наук,  
професор Миронюк Іван Федорович

Івано-Франківськ – 2023

## АНОТАЦІЯ

*Савка Х. О.* Структура, морфологія та адсорбційні властивості натрованого  $\text{TiO}_2$ . – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії в галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія. – Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, 2023.

**Мета даної дисертаційної роботи** - створення адсорбенту на основі мезопористого діоксиду титану кристалічної структури з підсиленими йонообмінними властивостями. Дослідження здатності синтезованого адсорбенту до адсорбційного зв'язування та розділення катіонів важких металів, аніонів і радіонуклідів.

Актуальність даної теми, сучасний стан наукових досліджень у цій галузі, а також різні за своєю будовою і властивостями адсорбенти описані у Розділі 1. Необхідність поглинати катіони важких металів, радіоактивні забруднення, великі полімерні молекули органічних сполук або газу диктується завданнями екології. При очищенні стічних вод від радіонуклідів, морської води від плям мазуту і нафти, або повітря від шкідливих викидів газів, для пом'якшення води або вилучення із водних розчинів надлишку синтетичних барвників нерідко застосовуються матеріали з адсорбційними властивостями, тобто адсорбенти. Адсорбенти набули широкого застосування також у медицині. Короткий огляд адсорбентів, таких як нуль валентне залізо, йонообмінні смоли, шаруваті фосфати, ванадати і титанати багатозарядних металів, міксени і метал-органічні сполуки описані у Розділі 1. У даному розділі зроблено висновок, що більшість ефективних адсорбентів для зв'язування катіонів важких металів містить у своїй структурі  $\text{TiO}_2$ . У Розділі 1 дано короткий огляд методів синтезу діоксиду титану і визначено, що найбільш оптимальним методом синтезу мезопористого  $\text{TiO}_2$  є золь-гель метод.

При виконанні дисертаційної роботи був використаний комплекс сучасних фізико-хімічних методів. За допомогою золь-гель методу було синтезовано зразки мезопористого діоксиду титану. За допомогою XRF, XRD, TEM, ІЧ

методів аналізу досліджено структурні, морфологічні характеристики та елементний склад синтезованих зразків. Площу поверхні та розподіл пор за розмірами вимірювали з використанням методу низькотемпературної адсорбції-десорбції молекул  $N_2$ , з використанням обладнання “Quantachrom, NOVA”, USA. Площу поверхні розраховували з використанням рівняння Брунауера-Еммета-Теллера (BET). Об’єм та радіус пор розраховували з використанням теорії функціоналу густини (DFT). Точка нульового заряду поверхні адсорбентів  $pH_{pzc}$  була визначена шляхом методу дрейфу водневого показника середовища. Початкову і рівноважну концентрацію досліджуваних елементів визначали методами прямої або зворотної комплексонометрії, а також методом маспектроскопії з індуктивно зв’язаною плазмою (ICP-MS) та методом рідинної сцинтиляції (LSC). Повний опис приладів, матеріалів і теорій, які були використані для опису експериментальних даних наведено у Розділі 2 дисертаційної роботи.

У Розділі 3 описано синтез діоксиду титану анатазної модифікації з підсиленими йонообмінними властивостями, які створювались завдяки впровадженню у поверхню мезопористого  $TiO_2$  катіонів натрію. Синтезований адсорбент а також протоновану форму  $TiO_2$  досліджували, оцінюючи характеристики кристалічної ґратки, пористість, площу поверхні, елементний склад і точку нульового заряду. Такі дослідження дозволяють у повній мірі описати будову, морфологічні властивості і пояснити адсорбційну здатність натрованого  $TiO_2$ . Розділ 3 містить дослідження площі поверхні, текстурних характеристик, елементного складу зразків немодифікованого діоксиду титану ( $H-TiO_2$ ) і діоксиду титану модифікованого катіонами натрію ( $Na-TiO_2$ ).

Описано підвищену адсорбцію катіонів важких металів, зокрема  $Ba^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Y^{3+}$  мезопористим  $Na-TiO_2$  порівняно із мезопористим  $H-TiO_2$  та іншими адсорбентами, описаними у літературі; а також виявлено здатність синтезованого адсорбенту до адсорбційного зв’язування аніонів  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ . Модифікування поверхні  $TiO_2$  катіонами натрію підвищує адсорбцію катіонів важких металів, наприклад барію, стронцію та цинку у 2-3 рази. Величини

адсорбції катіонів важких металів натрованим  $\text{TiO}_2$  є наступні: для  $\text{Ba}^{2+}$  274,6 мг/г; для  $\text{Sr}^{2+}$  208,4 мг/г;  $\text{Zn}^{2+}$  93 мг/г і для  $\text{Y}^{3+}$  259 мг/г. При цьому механізм адсорбції дещо змінюється. З'являються додаткові адсорбційні центри, зумовлені наявністю катіонів натрію. Поверхня  $\text{Na-TiO}_2$  перестає бути гомогенною. У Розділі 3 запропоновано механізм підвищеної адсорбції катіонів важких металів мезопористим  $\text{Na-TiO}_2$ , який полягає у тому, що вивільнені, внаслідок йонообмінного процесу, катіони  $\text{Na}^+$  спричинюють дисоціацію молекул води та локальне залуження водного середовища, що приводить до відновлення двозарядних катіонів відповідно до однозарядного стану  $\text{ZnOH}^+$ ,  $\text{SrOH}^+$  і  $\text{BaOH}^+$ . На зв'язування такого катіону модифікований сорбент  $\text{Na-TiO}_2$  залучає лише один адсорбційний центр  $\equiv\text{TiONa}$  у нейтральному середовищі, тоді як протонований сорбент  $\text{H-TiO}_2$  на зв'язування двозарядного катіону залучає два кислотні центри  $\equiv\text{TiOH}^{\delta+}$ .

Процес адсорбції катіонів важких металів натрованим  $\text{TiO}_2$  може бути описаний адсорбційною теорією Френдліха з високим ступенем достовірності. Теорія Ленгмюра не так добре описує даний процес. Усі експериментальні дані адсорбції свідчать про те, що адсорбція, яку ми спостерігали у даних експериментах є локалізованою адсорбцією на частково гетерогенній поверхні ( $\text{Na-TiO}_2$ ) і теорія нелокалізованої адсорбції Дубініна-Радущкевича, яка базується на потенціальній теорії Поляні не може адекватно описати процес адсорбції катіонів важких металів, таких як стронцій, барій, цинк та ітрій адсорбентом  $\text{Na-TiO}_2$ .

$\text{Na-TiO}_2$  витримує десять циклів регенерації за умови використання 0,01М розчину  $\text{NaCl}$ , без суттєвого зменшення адсорбційної здатності щодо катіонів важких металів. Натрований  $\text{TiO}_2$  проявляє високу радіаційну стійкість до бета-радіоактивності.  $\text{Na-TiO}_2$  не змінює свої адсорбційні властивості навіть після дози опромінення 1310 Грей.

Вимірюючи співвідношення  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Zr}$  можна визначити дату виготовлення радіоактивного стронцій ітрієвого  $\beta^-$ -джерела. Це завдання є актуальним у ядерній криміналістиці. Для потреб ядерної криміналістики часто

використовують мас-спектрометрію. Однак для вимірювання кількості ізотопів  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ - $^{90}\text{Zr}$  мас-спектрометрія не може бути застосована без попереднього радіохімічного розділення ізотопів із масою 90.

Розділ 4 даної дисертаційної роботи містить опис результатів адсорбційних досліджень катіонів цирконію і розділення йонів цирконію і стронцію у статичних умовах у сильнокислому середовищі з використанням розробленого адсорбенту. У розділі 4 запропоновано пояснення механізму селективної адсорбції катіонів цирконію. Механізм адсорбції йонів цирконію у кислому середовищі даним адсорбентом подібний до механізму адсорбції йонів стронцію у нейтральному середовищі. Селективна адсорбція катіонів цирконію натрованим  $\text{TiO}_2$  зумовлена поєднанням доступності для невеликого катіону цирконію адсорбційних центрів  $\text{TiO}_2$  і правилом першочерговості адсорбції багатозарядних катіонів із розбавлених сильноокислих розчинів. Однак, на відміну від йонообмінної смоли, поверхня натрованого  $\text{TiO}_2$  є активною. У сильнокислому середовищі дана поверхня заряджена позитивно і відштовхує позитивно заряджені катіони ітрію і стронцію, адсорбуючи лише цирконій, і цим самим збільшує степінь розділення катіонів стронцію і цирконію.

**Ключові слова:** діоксид титану, золь гель метод синтезу, катіони важких металів, радіонукліди, адсорбція, методики визначення, розділення радіонуклідів, йонний обмін, мас-спектрометрія, рН-залежність, регенерація, рентген-флуоресцентний аналіз, X-променеві дифрактограми, Енерго-дисперсійний аналіз.

## SUMMARY

*Savka K. O.* Structure, morphology and adsorption properties of sodium modified TiO<sub>2</sub>. – Qualifying scientific work on the rights of a manuscript.

The dissertation on competition for the scientific degree of a Doctor of Philosophy in the field of Knowledge 10 Natural Sciences on the specialty 102 – Chemistry. – Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, The Ministry of Education and Science of Ukraine, Ivano-Frankivsk, 2023.

This dissertation aims to create an adsorbent based on mesoporous titanium dioxide of a crystalline structure with enhanced ion exchange properties.

Study the synthesized adsorbent's ability to adsorb binding and separation of heavy metal cations, anions, and radionuclides. The relevance of this topic, the current state of scientific research in this area, as well as adsorbents different in their structure and properties, are described in Chapter 1.

The need to absorb heavy metal cations, radioactive contamination, large polymeric molecules of organic compounds or gases is dictated by environmental tasks.

When purifying wastewater from radionuclides, seawater from fuel oil and oil stains, or air from harmful gas emissions, materials with adsorption properties, i.e. adsorbents, are often used to soften water or extract excess synthetic dyes from aqueous solutions.

Adsorbents are also widely used in medicine. A brief overview of adsorbents such as ferrous iron, ion exchange resins, layered phosphates, vanadates, and titanates of multi-charged metals, mixenes, and organometallic frameworks are described in Chapter 1. In this section, it is concluded that most of the effective adsorbents for binding heavy metal cations contain TiO<sub>2</sub> in their structure. Chapter 1 provides a brief overview of the methods of titanium dioxide synthesis and determines that the most optimal method for the synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub> is the sol-gel method.

When performing the dissertation, a complex of modern physicochemical methods was used. The samples of mesoporous titanium dioxide were synthesized using the sol-gel method.

The structural, morphological characteristics and elemental composition of the synthesized samples were studied using XRF, XRD, TEM, IR methods of analysis.

The surface area and pore size distribution were measured using the method of low-temperature adsorption-desorption of  $N_2$  molecules, using the equipment "Quantachrom, NOVA", USA. The surface area was calculated using the Brunauer-Emmett-Teller equation (BET). The pore volume and radius were calculated using density functional theory (DFT).

The point of the zero charge (pHpzc) of the adsorbent's surface was determined by the method of drift of the hydrogen index of the medium.

The initial and equilibrium concentrations of the studied elements were determined by direct or reverse complexometry methods, as well as by inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS) and liquid scintillation (LSC).

A complete description of the instruments, materials, and theories that were used to describe the experimental data is given in Chapter 2 of the dissertation.

Chapter 3 describes the synthesis of titanium dioxide of anatase modification with enhanced ion-exchange properties, which were created due to the introduction of sodium cations into the surface of mesoporous  $TiO_2$ .

The synthesized adsorbent as well as the protonated form of  $TiO_2$  were investigated by evaluating the characteristics of the crystal lattice, porosity, surface area, elemental composition, and pH of the point of zero charge.

Such studies make it possible to fully describe the structure, and morphological properties and explain the adsorption capacity of sodium modified  $TiO_2$ . Section 3 contains studies of surface area, textural characteristics, elemental composition of samples of unmodified titanium dioxide (H- $TiO_2$ ) and titanium dioxide modified with sodium cations (Na- $TiO_2$ ).

Increased adsorption of heavy metal cations, in particular  $Ba^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Y^{3+}$  by mesoporous Na- $TiO_2$  compared to mesoporous H- $TiO_2$  and other adsorbents described

in the literature, was described; and the ability of the synthesized adsorbent to adsorption binding of  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , and  $\text{I}^-$  anions was revealed as well.

Modification of the surface of  $\text{TiO}_2$  with sodium cations increases the adsorption of heavy metal cations, such as barium, strontium, and zinc, by 2-3 times. The adsorption values of heavy metal cations by sodium  $\text{TiO}_2$  are as follows: for  $\text{Ba}^{2+}$  274.6 mg/g; for  $\text{Sr}^{2+}$  208.4 mg/g;  $\text{Zn}^{2+}$  93 mg/g and for  $\text{Y}^{3+}$  259 mg/g.

At the same time, the adsorption mechanism changes slightly. Additional adsorption centers appear, due to the presence of sodium cations. The surface of  $\text{Na-TiO}_2$  ceases to be homogeneous.

Chapter 3 proposes a mechanism of increased adsorption of heavy metal cations by mesoporous  $\text{Na-TiO}_2$ , which consists in the fact that the  $\text{Na}^+$  cations released as a result of the ion exchange process cause dissociation of water molecules and local alkalization of the aqueous medium, which leads to the reduction of double-charged cations in accordance with the single-charge state of  $\text{ZnOH}^+$ ,  $\text{SrOH}^+$  and  $\text{BaOH}^+$ .

To bind such a cation, the modified sorbent  $\text{Na-TiO}_2$  involves only one adsorption center  $\equiv\text{TiONa}$  in a neutral medium, while the protonated sorbent  $\text{H-TiO}_2$  involves two acid centers  $\equiv\text{TiOH}^{\delta+}$  to bind a double-charged cation.

The process of adsorption of heavy metal cations by sodium  $\text{TiO}_2$  can be described by Freundlich's adsorption theory with a high degree of reliability. Langmuir's theory does not describe this process so well.

All experimental adsorption data indicate that we observed in these experiments the adsorption which is localized adsorption on a partially heterogeneous surface ( $\text{Na-TiO}_2$ ) and the Dubinin-Radushkevich theory of non-localized adsorption, which is based on Polyani's potential theory, cannot adequately describe the process of adsorption of heavy metal cations such as strontium, barium, zinc, and yttrium by the adsorbent  $\text{Na-TiO}_2$ .

$\text{Na-TiO}_2$  can withstand ten regeneration cycles when using a 0.01 M  $\text{NaCl}$  solution as eluent, without a significant decrease in adsorption capacity for heavy metal cations.  $\text{Na-TiO}_2$  exhibits high radiation resistance to beta-radioactivity.  $\text{Na-TiO}_2$  does not change its adsorption properties even after an irradiation dose of 1310 Gy.



By measuring the ratio of  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Zr}$ , it is possible to determine the date of manufacture of the radioactive strontium yttrium  $\beta^-$ -source. This task is relevant in nuclear forensics. Mass spectrometry is often used for the needs of nuclear forensics. However, to measure the number of  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ - $^{90}\text{Zr}$  isotopes, mass spectrometry cannot be applied without prior radiochemical separation of isotopes with mass 90.

Chapter 4 of this dissertation contains a description of the results of adsorption studies of zirconium cations and the separation of zirconium and strontium ions under static conditions in a strongly acidic environment using the developed adsorbent.

Chapter 4 explains the mechanism of selective adsorption of zirconium cations. The mechanism of adsorption of zirconium ions in an acidic environment by this adsorbent is similar to the mechanism of adsorption of strontium ions in a neutral medium. Selective adsorption of zirconium cations by sodium-modified  $\text{TiO}_2$  is due to the combination of the availability of  $\text{TiO}_2$  adsorption centers for a small zirconium cation and the rule of priority for adsorption of multi-charged cations from dilute strongly acidic solutions. However, unlike ion exchange resin, the surface of sodium  $\text{TiO}_2$  is active. In a strongly acidic environment, this surface is positively charged and repels positively charged yttrium and strontium cations, adsorbing only zirconium, and thereby increasing the degree of separation of strontium and zirconium cations.

**Keywords:** titanium dioxide, sol-gel synthesis method, heavy metal cations, radionuclides, technique determination, adsorption, separation, ion exchange, mass spectrometry, pH dependence, regeneration, X-ray fluorescence analysis, X-ray diffractograms, energy dispersion analysis.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### *Статті в наукових фахових виданнях України:*

1. Рібун В.С., Пенгрин М.М., Савка Х.О., Тарасюк І.І. (2020). Нові фотокаталітичні системи на основі наноструктурованого діоксиду титану (огляд). *Вісник Прикарпатського Національного університету ім. В. Стефаника*. 24, 99, 1165.

URL:<http://lib.pu.if.ua:8080/bitstream/123456789/13504/1/V.%20C.%20Рібун%2c%20M.%20M.%20Пенгрин%2c%20X.%20O.%20Савка%2c%20I.%20В.%20Тарасюк%20С.100-116.pdf>

2. Васильєва Г.В., Миронюк, І.Ф., Микитин І.М., Стрільчук М.В., Малюк І.А., Тришин В.В., Савка Х.О. (2021). Використання діоксиду титану для адсорбції йонів цирконію та виділення їх з багатокомпонентної суміші. *Фізика і хімія твердого тіла*. 22 (3), 460-469.

DOI:[10.15330/pcss.22.3.460-469](https://doi.org/10.15330/pcss.22.3.460-469)

URL:[http://lib.pnu.edu.ua:8080/bitstream/123456789/11046/1/4994-](http://lib.pnu.edu.ua:8080/bitstream/123456789/11046/1/4994-Текст%20статті-12797-1-10-20210831.pdf)

[Текст%20статті-12797-1-10-20210831.pdf](http://lib.pnu.edu.ua:8080/bitstream/123456789/11046/1/4994-Текст%20статті-12797-1-10-20210831.pdf)

### *Статті, що індексується в міжнародних наукометричних базах:*

3. Mironyuk I.F., Mykytyn I.I., Vasyeva H.V., Savka K.O. (2020). Sodium-modified mesoporous TiO<sub>2</sub>: Sol-gel synthesis, characterization and adsorption activity toward heavy metal cations. *Journal of Molecular Liquids*. 316, 113840.

DOI:<https://doi.org/10.1016/j.molliq.113840>

URL:<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0>

4. Vasyleva H.V., Mironyuk I.F., Mykytyn I.I., Savka K.O. (2021). Equilibrium studies of yttrium adsorption from aqueous solutions by titanium dioxide. *Applied Radiation and Isotopes*. 168, 109473.

DOI:<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109473>

URL:<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0>

5. Vasyleva H.V., Mironyuk I.F., Strilchuk M.V., Maliuk I.A. (2021). Adsorption and the possibility of separation of heavy metal cations by strong cation exchange resin. *Chemical Physics Impact*. 3, 100056.

DOI:<https://doi.org/10.1016/j.chphi.2021.100056>

URL:<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0>

6. Strilchuk M.V., Maliuk I.A., Mironyuk I.F., Vasyleva H.V., Hryhorenko M., Savka Kh.O. (2021). Features of the measurement of the trace amount of  $^{90}\text{Sr}$  using ICP-MS in ecology and Nuclear Forensics. *International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management*. 21, 4.2, 3–12.

DOI:[10.5593/sgem2021V/4.2/s16.01](https://doi.org/10.5593/sgem2021V/4.2/s16.01)

URL:<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0>

7. Savka Kh., Sych O., Kilivnik Yu., Mironyuk I., Vasylyeva H., et al. (2023).  $\text{Ba}^{2+}$  ions adsorption by titanium silicate. *Chemical Physics Impact*. 6, 100151.

DOI:<https://doi.org/10.1016/j.chphi.2022.100151>

URL:<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0>

8. Vasylyeva H., Mironyuk I., Strilchuk M., Mayer K., Dallas L., Tryshyn V., Maliuk I., Hryhorenko M., Zhukov O., Savka Kh. (2023). Age dating of liquid  $^{90}\text{Sr}$ – $^{90}\text{Y}$  sources. *Applied Radiation and Isotopes*. 200, 110906.

DOI:<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2023.110906>

URL:<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0>

9. Mironyuk I., Vasylyeva H., Mykytyn I., Savka Kh., Gomoni A., Zavilopulo A., Vasyliiev O. (2023). Adsorption of yttrium by the sodium-modified titanium dioxide: kinetic, equilibrium studies and investigation of Na-TiO<sub>2</sub> radiation resistance. *Inorganic Chemistry Communications*. 156, 111289.

DOI:<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111289>

URL:<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0>

**Статті в інших наукових виданнях та збірках наукових конференцій:**

1. Васильєва Г.В., Миронюк І.Ф., Стрільчук М.В., Малюк І.А., Тришин В.В., Савка Х. О. (2021). Радіохронометрія стронцій-ітрієвих бета-джерел з використанням методу хімічного розділення катіонів стронцію і цирконію. *Щорічна наукова конференція ІЯД*. 171-173.

2. Strilchuk M.V., Maliuk I.A., Mironyuk I.F., Vasyleva H.V., Tryshyn V.V., Hryhorenko M.I., Zhukov O.O., Savka Kh.O. (2021). Application of adsorbents in

radionuclide separation for radio-chronometry purposes. International Conference of Radiation Application. "RAP 2021" September 6-8. *RAP Conference proceedings*, 6, 243-248.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2021.100056>.

URL-посилання:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2667022421000451?via%3Dihub>

3. Sych O., Vuchkan S., Vasylyeva H., Savka Kh. (2022). The application of kinetic models to the description of the interaction of heavy metal cations with the adsorbent's surface. *Міжнародна конференція «Ужгородська школа з атомної фізики та квантової електроніки»* 26-27 May, 266-267.

4. Vasyleva H., Savka Kh., Mironyuk I., Mykytyn I. (2022). Effective adsorbents based on the mesoporous TiO<sub>2</sub> for adsorption of heavy metal cations. *VIII International Samsonov conference «Materials science of refractory compounds»*, *Kuiv Book of Abstracts*, 42.

5. Strilchuk M., Mironyuk I., Vasylyeva H., Hryhorenko M., Savka Kh. (2021). Features of the measurement of the trace amount of <sup>90</sup>Sr using ICP-MS in Ecology and Nuclear Forensics. International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM 21, 4.2, 3 – 12, 6-10 Desember.

<https://www.doi.org/10.5593/sgem2021V/4.2/s16.01>

6. Savka Kh., Mironyuk I., Mykytyn I., Vasylyeva H., Vasyliiev A. (2022). Features of zirconium ion adsorption by sodium modified titanium dioxide. *Extended Scientific Session in Schonbrunn Palace in Christmas Vienna, Austria, "Green Science of Green Life"*, part of the XXII International conference SGEM, 6-9 December.

[www.sgemvienna.org](http://www.sgemvienna.org)

## ЗМІСТ

Перелік умовних позначень, символів.....	16
Вступ .....	17
Розділ 1. Літературний огляд.....	23
1.1. Явища адсорбції.....	23
1.2. Особливості адсорбційних досліджень йонів та радіонуклідів $^{90}\text{Sr}$ .....	28
1.2.1. Ядерно-фізичні характеристики $^{90}\text{Sr}$ .....	29
1.2.2. Складність аналітичного визначення $^{90}\text{Sr}$ .....	29
1.2.3. Оксалатна методика визначення $^{90}\text{Sr}$ у об'єктах довкілля.....	31
1.3. Короткий огляд адсорбентів.....	32
1.3.1. Неорганічні адсорбенти з йонообмінними властивостями.....	36
1.3.2. Титанати.....	38
1.3.3. Адсорбенти на основі $\text{TiO}_2$ .....	43
1.4. Короткий огляд методів синтезу $\text{TiO}_2$ .....	50
1.4.1. Гідротермальний метод.....	52
1.4.2. Сольвотермальний метод.....	52
1.4.3. Темплатний метод.....	54
1.4.4. Сонохімічний метод синтезу $\text{TiO}_2$ .....	55
1.4.5. Золь-гель метод.....	56
Розділ 2. Експериментальна частина.....	59
2.1. Синтез мезопористого $\text{TiO}_2$ з протонованою та натровою поверхнею.....	60
2.2. Дослідження характеристик адсорбентів $\text{Na-TiO}_2$ і $\text{H-TiO}_2$ .....	61
2.2.1. Трансмійна електронна мікроскопія (ТЕМ).....	61
2.2.2. Х-променева дифрактометрія (XRD).....	61
2.2.3. Вимірювання площі поверхні синтезованих зразків.....	62
2.2.4. ІЧ-спектроскопія.....	62
2.2.5. Вимірювання точки нульового заряду поверхні досліджених адсорбентів та особливості проведення адсорбційних досліджень при різних рН.....	63

2.3.Методика адсорбційних досліджень.....	64
2.4.Методи аналізу початкової і рівноважної концентрації йонів стронцію, або йонів інших важких металів.....	65
2.4.1.Масспектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою ICP-MS...	65
2.4.2. Рідинно-сцинтиляційне визначення $^{90}\text{Sr}$ .....	72
2.4.3. Комплексонометричне визначення катіонів важких металів...	77
2.4.4. Методика адсорбції йонів важких металів у динамічних умовах (йонообмінна смола Dowex HCR s/s).....	78
2.4.5.Визначення галогенів за методом Мора.....	79
2.4.6.Рентгено-флуоресцентний аналіз (XRF).....	79
2.4.7. Методи визначення початкової і залишкової концентрації йонів ітрію у розчині.....	80
2.4.8. Дослідження радіаційної стійкості адсорбенту Na-TiO <sub>2</sub> .....	80
2.5. Аналіз експериментальних даних адсорбції за допомогою кінетичних моделей та теорій адсорбції.....	81
2.5.1. Кінетичні моделі адсорбції Вебера – Моріса, Еловича, Лагергрена, основані на рівняннях псевдо-першого і псевдо-другого порядку.....	82
2.5.2.Теорії рівноважної адсорбції.....	88
Розділ 3. Результати досліджень характеристик поверхні та адсорбційних властивостей натрованого TiO <sub>2</sub> .....	94
3.1.Характеристики поверхні.....	94
3.1.1.Атомна структура дослідних зразків.....	94
3.1.2.Морфологічний стан синтезованих зразків.....	96
3.1.3. ІЧ – спектри дослідних зразків.....	99
3.1.4.Процес утворення натрованої поверхні TiO <sub>2</sub> .....	100
3.1.5.Точка нульового заряду поверхні адсорбенту Na-TiO <sub>2</sub> .....	101
3.1.6.SEM, EDS, XRF – аналізи поверхні адсорбенту Na-TiO <sub>2</sub> .....	102
3.2.Адсорбційні властивості натрованого TiO <sub>2</sub> .....	106

3.2.1. Адсорбція іонів $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Y}^{3+}$ дослідним зразком Na-TiO <sub>2</sub> .....	106
3.2.2. Вплив рН водного середовища на адсорбцію катіонів важких металів адсорбентами H-TiO <sub>2</sub> і Na-TiO <sub>2</sub> .....	119
3.2.3. Адсорбція аніонів адсорбентами H-TiO <sub>2</sub> і Na-TiO <sub>2</sub> .....	123
3.2.4. Дослідження можливості регенерації адсорбентів H-TiO <sub>2</sub> і Na-TiO <sub>2</sub> .....	124
3.2.5. Вплив бета-радіоактивності на адсорбційні властивості Na-TiO <sub>2</sub> .....	126
Розділ 4. Можливості практичного застосування унікальних адсорбційних властивостей мезопористого TiO <sub>2</sub> з протонною і натровою поверхнею...	126
4.1.Розділення мікрокількостей елементів для підвищення точності аналітичного визначення. Необхідність розділення стронцію і цирконію ( $m/z = 90$ ).....	126
4.2.Адсорбція катіонів цирконію адсорбентами H-TiO <sub>2</sub> і Na-TiO <sub>2</sub> .....	128
4.2.1.Селективна адсорбція іонів цирконію із суміші із йонами стронцію та ітрію. Розділення даних елементів у статичних умовах.....	132
4.2.2. Механізм селективної адсорбції іонів цирконію у сильноокислому середовищі адсорбентами H-TiO <sub>2</sub> і Na-TiO <sub>2</sub> .....	136
4.2.3.Альтернативні методи розділення катіонів стронцію і цирконію.....	137
4.2.3.1. Механізм розділення катіонів стронцію і цирконію за допомогою іонообмінної смоли. Порівняння особливостей розділення катіонів стронцію і цирконію за допомогою Na-TiO <sub>2</sub> та Dowex HCR s/s.....	142
Висновки.....	146
Список використаних джерел.....	148
Додатки.....	162

## Перелік умовних позначень, символів

- Na-TiO<sub>2</sub> – Діоксид титану, модифікований катіонами Na<sup>+</sup> (TiO<sub>2</sub> з натровою поверхнею)
- 4As-TiO<sub>2</sub> - Діоксид титану, модифікований арсенатними групами у кількості 4% відносно маси TiO<sub>2</sub>
- XRF – рентгенофлуоресцентний аналіз
- XRD - X-променева дифрактометрія
- MS - маспектрометрія
- ICP-MS - маспектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою
- LSC - рідинно-сцинтиляційне визначення
- BET -теорія Брунауера-Еммета-Теллера
- DFT – теорія функціоналу густини
- TGA – термогравіметричний аналіз
- S<sub>BET</sub> - питома поверхня
- pH<sub>pzc</sub> - точка нульового заряду поверхні при різних pH
- IR – інфрачервона спектроскопія
- FTIR – інфрачервона спектроскопія з Фур'є перетворенням
- TEM - трансмісійна електронна мікроскопія
- D-R – теорія Дубініна-Радушкевича
- EDX – енерго-дисперсійний аналіз
- PFO – рівняння псевдо-першого порядку (Pseudo-first-order)
- PSO –рівняння псевдо-другого порядку
- NF – ядерна криміналістика (Nuclear Forensics)



## Вступ

Радіоактивні ізотопи стронцію, ітрію, цирконію, барію та йоду утворюються при випробуванні ядерної зброї, і можуть забруднювати навколишнє середовище. Крім того мікрокількості даних радіонуклідів а також радіоізотопи цинку знайшли своє використання у медицині. Стабільні ізотопи даних елементів, які фактично є важкими металами, перебуваючи у великих кількостях завдають шкоду довкіллю і людському організму і тому очищення від них водних розчинів є вкрай важливим. Особливу увагу у сучасних адсорбційних дослідженнях надають ітрію. Стрімкий розвиток технологій штучного інтелекту зумовлює високу необхідність у видобутку рідкоземельних елементів до яких відноситься також ітрії. При цьому лише 1% від використаних у техніці рідкоземельних елементів піддається відновленню, переробці і повторному використанню. Тому пошук адсорбентів для рідкоземельних елементів і створення відновлювальних циклів видобування-використання-відновлення для повторного використання РЗЕ елементів є надзвичайно актуальним. У даній дисертаційній роботі описано результати експериментальної адсорбції катіонів стронцію, барію, цинку та ітрію створеним нами адсорбентом Na- TiO<sub>2</sub> з йонообмінними властивостями.

**Завдання** – синтез та дослідження структури і морфології натрованого TiO<sub>2</sub>. Дослідження адсорбційної спроможності Na-TiO<sub>2</sub> щодо катіонів Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> а також дослідження можливості розділення катіонів Sr<sup>2+</sup> та Zr<sup>4+</sup> у кислому середовищі.

**Мета роботи** – розробити наукові основи одержання нового адсорбенту на основі мезопористого діоксиду титану з покращеними йонообмінними властивостями, дослідити спроможність адсорбенту зв'язувати та селективно розділяти катіони важких металів і радіонуклідів.

Для досягнення мети необхідно виконати такі **задачі**:

- оптимізувати умови синтезу натрованого адсорбента Na-TiO<sub>2</sub>, з використанням як прекурсору титанового аквакомплексу [Ti(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>·3Cl та модифікуючого реагента NaOH;
- дослідити адсорбцію катіонів Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, та аніонів Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> модифікованим адсорбентом Na-TiO<sub>2</sub> та базовим адсорбентом із протонною поверхнею H-TiO<sub>2</sub> з водних розчинів у статичних умовах;
- дослідити можливість розділення Sr<sup>2+</sup> та Zr<sup>4+</sup> адсорбентом Na-TiO<sub>2</sub> в кислому середовищі. Порівняти одержані результати з ефективністю розділення вказаних катіонів відомими адсорбентами;
- сформулювати основні закономірності адсорбції катіонів металів адсорбентом Na-TiO<sub>2</sub>.

**Об'єкт дослідження** – мезопористий кристалічний адсорбент на основі діоксиду титану з йонообмінними властивостями; адсорбція йонів важких металів діоксидом титану з натровою поверхнею, розділення катіонів важких металів із їх суміші.

**Предмет дослідження** – золь-гель синтез діоксиду титану; адсорбція в статичних умовах, важкі метали, хімічне розділення елементів.

**Методи дослідження.** При виконанні дисертаційної роботи був використаний комплекс сучасних фізико-хімічних методів. За допомогою золь-гель методу було синтезовано зразки мезопористого діоксиду титану. За допомогою XRF, XRD, TEM, ІЧ методів аналізу досліджено структурні, морфологічні характеристики та елементний склад синтезованих зразків. Площу поверхні та розподіл пор за розмірами вимірювали з використанням методу низькотемпературної адсорбції-десорбції молекул N<sub>2</sub>, з використанням обладнання “Quantachrom, NOVA”, USA. Площу поверхні розраховували з використанням рівняння Брунауера-Еммета-Теллера (BET). Об'єм та радіус пор розраховували з використанням теорії функціоналу густини (DFT). Точка нульового заряду поверхні адсорбентів рН<sub>pzc</sub> була визначена шляхом методу дрейфу водневого показника середовища. Початкову і рівноважну концентрацію досліджуваних елементів визначали методами прямої або зворотної

комплексометрії, а також методом маспектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS) та методом рідинної сцинтиляції (LSC).

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає в тому, що вперше синтезовано діоксид титану анатазної модифікації з йонообмінними властивостями, завдяки впровадженню у поверхню мезопористого  $\text{TiO}_2$  катіонів натрію.

- В ході рідкофазного синтезу діоксиду титану для збільшення чисельності кислотних центрів Бренстеда  $\equiv\text{TiOH}^{\delta+}$  на його поверхні, застосований спосіб часткового заміщення титанолів  $\equiv\text{TiOH}$  на групування  $\equiv\text{TiONa}$ .
- Синтезовані зразки  $\text{Na-TiO}_2$  суттєво перевищують базовий  $\text{H-TiO}_2$  та інші відомі адсорбенти за адсорбційною спроможністю зв'язувати катіони металів  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ . Зокрема максимальна адсорбція катіонів  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  і  $\text{Ba}^{2+}$  натровою поверхнею  $\text{TiO}_2$  перевищує базовий адсорбент відповідно в 3,1, 2,6 та 3,6 рази.
- Запропоновано механізм адсорбції катіонів металів мезопористим  $\text{Na-TiO}_2$ , який полягає у тому, що вивільнені, внаслідок йонообмінного процесу, катіони  $\text{Na}^+$  спричинюють дисоціацію молекул води та локальне залуження водного середовища, що приводить до відновлення двозарядних катіонів відповідно до однозарядного стану  $\text{ZnOH}^+$ ,  $\text{SrOH}^+$  і  $\text{BaOH}^+$ . На зв'язування такого катіону модифікований сорбент  $\text{Na-TiO}_2$  в нейтральному середовищі залучає лише один адсорбційний центр  $\equiv\text{TiONa}$  або  $\equiv\text{TiOH}^{\delta+}$ , тоді як протонований сорбент  $\text{H-TiO}_2$  на зв'язування двозарядного катіону залучає два кислотні центри  $\equiv\text{TiOH}^{\delta+}$ .
- Вперше проведено розділення йонів цирконію і стронцію в сильнокислому середовищі натрованим діоксидом титану, запропоновано механізм селективної адсорбції катіонів цирконію.

**Особистий внесок здобувача** у дослідження, які склали основу дисертаційної роботи, є таким:

1. Автором, за його активної та безпосередньої участі, у співробітництві з керівником проф. Іваном Миронюком та доц. канд. хім. наук. Ігорем Микитиним здійснено синтез зразків діоксиду титану з протонованою і натрованою поверхнею.

2. Автором, за його активної та безпосередньої участі, у співробітництві з працівниками ДВНЗ «Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника» проведено аналіз структурних та морфологічних характеристик синтезованих адсорбентів. Визначено точку нульового заряду поверхні  $\text{H-TiO}_2$  і  $\text{Na-TiO}_2$ .

3. Автором, за його активної та безпосередньої участі, у співробітництві з доцентом кафедри теоретичної фізики ДВНЗ «УжНУ» Ганною Васильєвою проведено аналіз адсорбції катіонів важких металів і аніонів з використанням найбільш поширених кінетичних моделей та теорій адсорбції Ленгмюра, Френдліха і Дубініна-Радушкевича.

4. Здобувачу належить безпосередня та провідна роль у представленні результатів на конференціях. Також здобувач брав активну участь у підготовці і написанні більшості публікацій за темою дисертаційної роботи.

5. Спільно проведено: аналіз експериментального розділення катіонів стронцію, ітрію і цирконію натрованим  $\text{TiO}_2$  та іонообмінною смолою Dowex HCR s/s (разом з канд. хім. наук. Ганною Васильєвою ДВНЗ «УжНУ», к.ф-мат.-н. Миколою Стрільчуком; к.ф-мат.-н. Ігорем Малюком Інститут ядерних досліджень, НАН України, Київ).

Автор висловлює вдячність своєму науковому керівникові професорові Івану Федоровичу Миронюку за постановку наукової задачі, цікаву і актуальну тему досліджень, а також допомогу у здійсненні аналізу одержаних наукових результатів та їх оформленні. Автор висловлює вдячність доценту кафедри хімії ДВНЗ «Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника» канд. хім. наук Ігорю Микитину за допомогу у проведенні синтезу дослідних зразків; а також консультантові даних дисертаційних досліджень доцентів, канд. хім. наук Ганні Васильєвій ДВНЗ «УжНУ», за проведення досліджень з

радіоактивними нуклідами  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Y}$ , проведення аналізів з використанням ICP-MS та LSC, а також за консультування при постановці адсорбційних експериментів і написанні дисертаційної роботи.

**Апробація роботи.** Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на Всеукраїнських та Міжнародних наукових конференціях:

1. Щорічна наукова конференція ІЯД. Г.В. Васильєва, І.Ф. Миронюк, М.В. Стрільчук, І.А. Малюк, В.В. Тришин, Х. О. Савка. Радіохронометрія стронцій-ітрієвих бета-джерел з використанням методу хімічного розділення катіонів стронцію і цирконію. Щорічна наукова конференція ІЯД, 2021.

2. International Conference of Radiation Application. “RAP 2021” September 6-8, 2021.

3. «Ужгородська школа з атомної фізики та квантової електроніки» (Ужгород 2022).

4. H.Vasyleva, Kh. Savka, I.Mironyuk, I. Mykytyn. Effective adsorbents based on the mesoporous  $\text{TiO}_2$  for adsorption of heavy metal cations» VIII International Samsonov conference «Materials science of refractory compounds» Book of Abstracts, 42. Київ 2022.

5. Strilchuk Mykola, Mironyuk Ivan, Vasylyeva Hanna, Hryhorenko Maryna, Savka Khrystyna. Features of the measurement of the trace amount of  $^{90}\text{Sr}$  using ICP-MS in Ecology and Nuclear Forensics. International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM Volume 21 (4.2) P. 3 – 12, 2021. 21st International Multidisciplinary Scientific Geoconference: Energy and Clean Technologies, SGEM 2021. <https://www.doi.org/10.5593/sgem2021V/4.2/s16.01> (Scopus).

6. Savka Kh., Mironyuk I., Mykytyn I., Vasylyeva H., Vasylyev A. Features of zirconium ion adsorption by sodium modified titanium dioxide. Extended Scientific Session in Schonbrunn Palace in Christmas Vienna, Austria, “Green Science of Green Life”, part of the XXII International conference SGEM, 6-9 December 2022. [www.sgemvienna.org](http://www.sgemvienna.org) (Scopus).

**Перелік публікацій.** Основні положення та результати дисертації опубліковано у 10 наукових працях, зокрема в таких: 8 статей у закордонних фахових журналах та фахових журналах України, 2 статті за матеріалами конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Робота складається із вступу, чотирьох розділів, висновків і переліку використаних джерел. Загальний обсяг дисертаційної роботи складає 165 сторінок, містить 65 рисунки, 45 формул, 26 таблиць, 114 бібліографічних посилань.

## РОЗДІЛ 1. Літературний огляд

### 1.1. Явище адсорбції

Необхідність поглинати катіони важких металів, радіоактивні забруднення, великі полімерні молекули органічних сполук або газів диктується завданнями екології. При очищенні стічних вод від радіонуклідів, морської води від плям мазуту і нафти, або повітря від шкідливих викидів газів, для пом'якшення води або вилучення із водних розчинів надлишку синтетичних барвників нерідко застосовуються матеріали з адсорбційними властивостями. Також адсорбенти набули широкого застосування у медицині. Найбільш відомий адсорбент медичного призначення, який можна приймати перорально (ентеросорбент) це активоване вугілля.

Адсорбція і адсорбційне розділення важких металів або радіонуклідів може бути актуальним з багатьох причин. По-перше, актуальність дослідження адсорбції іонів важких металів обумовлена екологічними причинами, а саме збереження чистоти водних екосистем, знезараженням стічних вод [1]. Більшість сучасних галузей промисловості є джерелом забруднень водних екосистем важкими металами (таблиця 1.1).

Таблиця 1.1

Викиди важких металів різними галузями промисловості за даними [2].

Промисловість	Al	Zn	As	Sn	Ag	Sb	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Ni	Bi
Автомобільна		X		X			X	X		X			X	X	
Нафтопереробна		X	X					X	X	X			X	X	
Целюлозно-паперова		X						X	X		X		X	X	
Текстильна								X		X					
Виробництво сталі		X	X			X	X	X		X	X		X	X	

Виробництво органічних речовин	X	X	X	X			X	X		X	X		X		
Виробництво неорганічних речовин	X	X	X				X	X		X	X	X	X		
Виробництво обрив	X	X	X				X	X	X	X			X	X	
Дублення та оздоблення шкіри								X							
Сталево-плавні електростанції		X						X							
Видобуток корисних копалин			X				X		X		X	X	X		
Кислотний дренаж шахт	X	X							X	X		X			
Виробництво металевих Покриттів		X					X	X	X						
Виробництво скла			X												
Ядерна енергетика															X
Згорання бензину і вугілля											X		X		X

Необхідність очищення навколишнього середовища від радіонуклідів може виникнути не тільки при географічній близькості водойм до атомних електростанцій, адже згідно з даними табл. 1.1 атомна енергетика порівняно мало забруднює навколишнє середовище важкими металами. Крім того, атомна енергетика не призводить до глобального потепління, однак при випробуванні ядерної зброї, або внаслідок терактів радіонукліди неконтрольовано можуть потрапляти у навколишнє середовище.



Таблиця 1.2

Глобальні викиди металів (1000кв. тон в рік) за даними [3]

Метали	Вода	Повітря	Грунт
As	41	19	82
Cd	9,4	7,4	22
Cr	142	30	896
Cu	112	35	954
Pb	138	332	796
Hg	4,6	3,6	8,3
Ni	113	56	325
Se	41	3,8	41
Sn	ND	6,4	ND
Zn	226	132	1372

У таких випадках явище адсорбції і адсорбенти можуть бути використані як для знешкодження радіоактивних забруднень і знезараження поверхонь, так і для розділення материнських і дочірніх нуклідів при визначення їх кількості у ядерно-криміналістичних дослідженнях [4].

Таблиця 1.3

Надходження  $^{137}\text{Cs}$  в стратосферу внаслідок випробовування ядерної зброї в 1951—1980 роках, ПБк ( $10^{15}$  Бк).

0	Число вибухів	Екваторіальна частина стратосфери (0-30°). Північна півкуля.			Полярна частина стратосфери (30-90°). Півн. півкуля		Екваторіальна частина стратосфери (0-30°). Південна півкуля.			
		17-24	24-50	>50	9-17	24-50	17-24	24-50	>50	
		Висота, кілометри								
1951	17	0,05								
1952	11	7,67	10,62							
1953	13	0,01			0,71					
1954	7	47,14	39,88		0,02					
1955	17	-	-	-	6,67	-	-	-	-	-
1956	27	29,32	0,89	-	12,39					
1957	45	13,69	-	-	18,23	-	13,69	-	-	-
1958	83	14,22	2,36	8,85	83,66	-	10,92	-	-	8,9
1961	51	-	-	-	89,68	42,13	-	-	-	-

Продовження табл.1.3									
1962	77	36,93	1,42	7,08	166,32	180,19	22,36	0,29	2,07
1965	1	-	-	-	0,02	-	-	-	-
1966	8				1,53		1,00	-	-
1967	5	10,03	-	-	-	-	0,59	-	-
1968	6				5,25	1,83	19	-	-
1969	1				8,85	2,95	-	-	-
1970	9				8,85	2,95	13,63	-	-
1971	6				-		10,62	-	-
1972	5				0,12		0,01		
1973	6	9,44	-	-	-	-	-	-	-
1974	8	2,66					0,83		
1976	3				8,79	4,60			
1980	1				2,66				
Всього (округл.)		171	55	16	414	235	93	0,3	11

Необхідність адсорбції, селективної адсорбції або розділення радіонуклідів також може бути пов'язана з моніторингом навколишнього середовища [5, 6].

Таблиця 1.4.

Питома активність продуктів поділу і трансуранових елементів у відпрацьованому паливі реакторів на теплових і швидких нейтронах, ПБк/т (10<sup>15</sup> Бк/т палива )

Радіонуклід	T <sub>1/2</sub>	Реактор на теплових нейтронах	Реактор на швидких нейтронах
Уламки поділу			
<sup>144</sup> Ce	285 діб	33	47,4
<sup>95</sup> Nb	35 діб	32,1	98,4
<sup>95</sup> Zr	65 діб	19,4	77,7
<sup>106</sup> Ru	1 рік	17,0	47,7
<sup>89</sup> Sr	51 доба	7,9	23,6
<sup>137</sup> Cs	30 років	4,0	4,0
<sup>147</sup> Pm	2,6 року	3,8	13,1
<sup>90</sup> Sr	28 років	2,8	1,6
<sup>3</sup> H	12,3 року	0,026	0,033
Трансуранові елементи			
<sup>241</sup> Am	432 роки	4,3	22,2
<sup>242</sup> Cm	163,2 доби	0,7	2,4
<sup>238</sup> Pu	87,7 роки	0,1	0,4
<sup>244</sup> Cm	18,1 року	0,092	0,046

Продовження табл. 1.4			
$^{240}\text{Pu}$	6570 років	0,018	0,016
$^{239}\text{Pu}$	21100 років	0,012	0,13
$^{241}\text{Pu}$	14,4 роки	0,0063	0,058
$^{243}\text{Am}$	7380 років	0,00063	0,0018
$^{242}\text{Pu}$	$3,76 \cdot 10^5$ р.	0,000052	0,00048

Примітка. Реактор на теплових нейтронах водо-водяний, потужністю 1,1Гвт(ел.), завантаження 30 т збагаченого урану, вигорання 33000 МВт добу/т, питома потужність 30 МВт/т, витримка 90 діб.

Реактор на швидких нейтронах потужністю 1,0Гвт(ел.), завантаження 50 т збагаченого урану, середнє вигорання 33000 МВт добу/т, середня питома потужність 58 МВт/т, витримка 30 діб.

На основі явища адсорбції і використання адсорбентів розвивають нові дуже чутливі аналітичні методики визначення концентрації важких металів у водних середовищах. Наприклад, для високочутливого визначення катіонів міді  $\text{Cu (II)}$  автори [7] пропонують використовувати нанотрубки  $\text{TiO}_2$ , як адсорбент (механізм селективної адсорбції йонів купруму автори визначають, як твердофазну екстракцію, а  $\text{TiO}_2$  – твердофазний екстракційний адсорбент (а solid-phase extraction absorbent (SPE)). Нанотрубки діоксиду титану автори синтезували гідротермальним методом, використовуючи комерційну суміш непористого діоксид титану у формі анатазу (68%) і рутилу (32%),  $S_{\text{ВЕТ}}=50\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . XRD- аналіз синтезованих нанотрубок показав, що вони є частково анатазом а частково моноклінною системою  $\text{H}_{1,2}\text{Na}_{0,8}\text{O}_7\text{Ti}_3$  при цьому спостерігалось зростання питомої поверхні до  $269\ 50\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Запропонований авторами метод визначення йонів міді у водних розчинах є дуже чутливим і має нижню межу детектування 32.5 нг/мл.

При виробництві радіо-фармацевтичних препаратів адсорбенти можуть бути використані для відділення цільових продуктів від атомів або молекул мішені. Наприклад  $^{89}\text{Zr}$  від опроміненого протонами  $^{89}\text{Y}$  відділяють шляхом селективної адсорбції за допомогою гідроксамової смоли. З 1994 року цей спосіб відділення (селективної адсорбції) йонів цирконію від йонів інших елементів мав тотальну перевагу перед небагатьма іншими адсорбентами чи способами відділення які пропонували для цирконію.

Для виробництва ізоотопу  $^{90}\text{Y}$ , який використовують в офтальмології, використовують ізоотоп  $^{90}\text{Sr}$ , який зафіксований на колонці з адсорбентом (як

правило іонообмінною смолою). Ітрій, що утворюється має меншу здатність адсорбуватись використаним адсорбентом і тому легко вимивається з колонки. Таким чином утворюється радіохімічно-чистий  $^{90}\text{Y}$ . Такий пристрій називається ізотопним генератором. До речі, використання ізотопу радіоактивного ітрію  $^{90}\text{Y}$  у медицині актуальне не тільки в офтальмології, а і для точності діагностики онкозахворювань печінки, що описано у роботі [8].

Явище адсорбції є важливим явищем. Багато процесів у хімії мають, як одну із стадій, стадію адсорбції – наприклад розділення елементів, гетерогенний катализ, гетерогенне окиснення, міграція  $^{137}\text{Cs}$  (яка пояснюється адсорбцією радіонукліду каоліном). Явище адсорбції може бути використане, або вже використовується в хімії (аналітичній і радіохімії), екології, фармації, медицині, фізиці і навіть ядерній криміналістиці і дослідження явища адсорбції є актуальними.

## **1.2 Особливості адсорбційних досліджень йонів або радіонуклідів стронцію**

Окремої уваги заслуговує дослідження адсорбції радіонуклідів  $^{90}\text{Sr}$ . З хімічної точки зору катіон стронцію є лужно-земельним двовалентним металом, який можна віднести до катіонів важких металів і який має хімічні властивості, характерні для лужноземельних металів (s- елементів). Він строго двовалентний, сильний катіон, здатний мігрувати в акватичному середовищі і, внаслідок подібності хімічних властивостей із іншим лужно-земельним макроелементом – кальцієм- здатний заміщати його у сполуках. Стронцій добре осаджується карбонатами і на цьому явищі побудовано ряд аналітичних методик визначення стронцію у доквіллі. Подібність хімічних властивостей катіонів кальцію і стронцію зумовлює можливість впровадження стронцію у тканини живих організмів, для яких кальцій, як ми вже зазначали, є макроелементом. Це може викликати отруєння важкими металами. Якщо при цьому стронцій є радіоактивним, наприклад при попаданні ізотопів  $^{90}\text{Sr}$  в організм може

виникнути важке і довготривале отруєння і опромінення тканин організму, що може призводити до непоправних наслідків, таких, як порушення формули крові, опромінення кісткового мозку, що веде до порушення кровотворних процесів і можливого розвитку онкозахворювань.

### 1.2.1 Ядерно-фізичні характеристики $^{90}\text{Sr}$

Основні ядерно-фізичні характеристики  $^{90}\text{Sr}$  наведені у базі даних ІАЕА [9].  $^{90}\text{Sr}$  – радіонуклід антропогенного походження, є 100% бета ( $\beta^-$ ) – емітером, він утворюється при поділі ядер урану в атомних реакторах АЕС, або при випробуванні ядерної зброї. Період напіврозпаду  $^{90}\text{Sr}$  (тобто час, за який кількість ядер стронцію зменшиться в половину) становить  $T_{1/2} = 28,78$  років. Іншими словами, з моменту аварії на ЧАЕС ізотопу  $^{90}\text{Sr}$ , який при цьому попав у навколишнє середовище стало вдвічі менше лише у 2014 році.

### 1.2.2 Складність аналітичного визначення $^{90}\text{Sr}$

Як було зазначено вище, радіоактивний  $^{90}\text{Sr}$  є 100% бета ( $\beta^-$ ) – емітером. Цим зумовлені основні складнощі аналітичного визначення даного ізотопу.  $^{90}\text{Sr}$  випромінюючи ( $\beta^-$ )-частку з енергією 0.546 MeV розпадається (трансформується) у  $^{90}\text{Y}$  – теж чистий бета-випромінювач. Згідно з ядерно-фізичною термінологією  $^{90}\text{Sr}$  – є материнським радіонуклідом, а  $^{90}\text{Y}$  – його дочірнім радіонуклідом.  $^{90}\text{Y}$  має  $T_{1/2} = 64$  години, енергію власних ( $\beta^-$ ) 2.28 MeV і розпадається у  $^{90}\text{Zr}$  цирконій, стабільний ізотоп, який є дочірнім по відношенню до  $^{90}\text{Y}$ .

Складність аналізу  $^{90}\text{Sr}$  пов'язана з особливостями бета-розпаду.

Бета-розпад відбувається за загальною схемою:





У даних рівняннях  $\beta^-$  - бета-частки стронцію або ітрію;  $\nu^*$  - антинейтрино.

Основна складність полягає у тому, що при бета-розпаді (рівняння 1.1) енергія розподіляється довільно між бета-часкою і антинейтрино. Максимальна енергія, як було вже сказано, для  ${}^{90}\text{Sr}$  може становити 0.546MeV. Однак, загалом бета-частки можуть мати будь-яке значення енергії у інтервалі від 0 до 0.546 MeV. Теж саме може стосуватися і ітрію, лише діапазон енергій буде більшим (0-2.28MeV).

Складність визначення  ${}^{90}\text{Sr}$  полягає у тому, що завжди поряд із радіоактивним стронцієм буде його дочірній ітрій у стані рівноваги, і оскільки бета частки ітрію мають у середньому вищу енергію, ніж бета-частки стронцію, то вони будуть екранувати (перекривати) випромінювання стронцію. При вимірюванні кількості імпульсів бета-часток різними радіометрами у 2  $\pi$  геометрії будуть реєструватися випромінювання як стронцію так і ітрію одночасно, яке неможливо розділити. Навіть при використанні методу рідинної сцинтиляції (LSC) (у 4  $\pi$  геометрії) розрізнити випромінювання стронцію та ітрію можна лише з використанням сучасних кодів програмування і баз даних. При цьому лужне середовище сприяє поглинанню бета-випромінювання органічним коктейлем, який використовують, як сцинтилятор при проведенні LSC вимірів. Це значно знижує точність вимірів. Приблизно визначити кількість  ${}^{90}\text{Sr}$  можна за реєстрацією випромінюванням Вавілова-Черенкова, яке генерують бета-частки ітрію [9]. Якщо у розчині, який аналізують, буде ще якийсь бета-випромінювач, наприклад  ${}^{89}\text{Sr}$  (якщо це свіжі випадіння), або  ${}^{137}\text{Cs}$ , то вимірювання точної кількості  ${}^{90}\text{Sr}$  ще більше ускладнюється. Тому існує ряд радіохімічних методик відділення  ${}^{90}\text{Sr}$  від загальної кількості радіонуклідів для підвищення точності його визначення. Основною із таких радіохімічних методик є оксалатна методика виділення стронцію.

### 1.2.3 Оксалатна методика визначення $^{90}\text{Sr}$ у об'єктах довкілля

Оксалатна методика базується на виділенні стронцію із зразку кислим середовищем, а потім розділенні стронцію і ітрію, осадженням з оксалатами, і наступного визначення кількості  $^{90}\text{Sr}$  за щойно напрацьованим дочірнім  $^{90}\text{Y}$ . Даною методикою користуються при визначенні кількості  $^{90}\text{Sr}$  у об'єктах водних екосистем Чорнобильської зони відчуження [10].

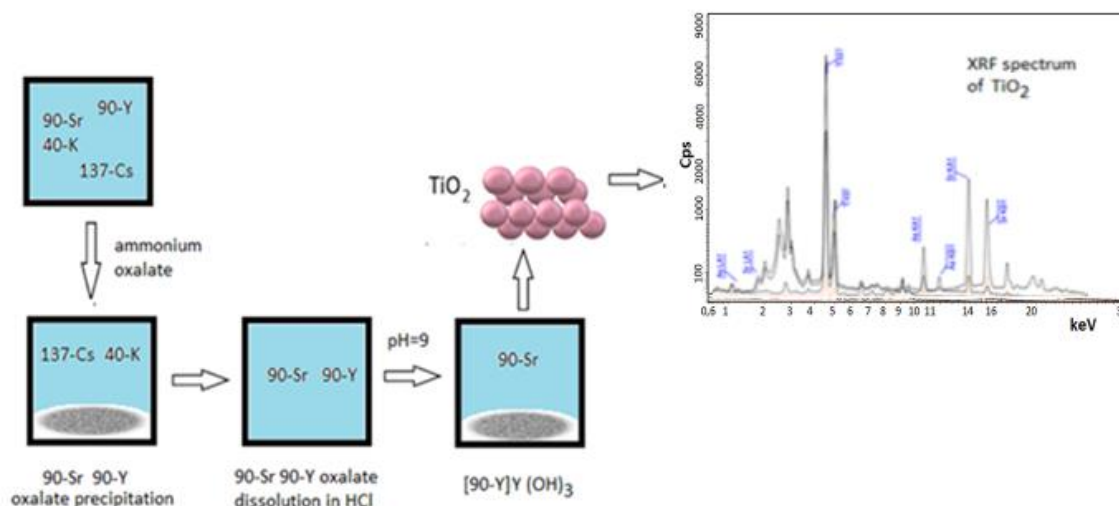


Рис.1.1 Спрощена схема оксалатної методики визначення 90-стронцію у зразках довкілля, за даними [10]

Точність оксалатної методики не дуже висока, методика є довготривала і не дозволяє визначати  $^{90}\text{Sr}$  у низькофонових зразках. Ряд науковців пропонують модифікувати оксалатну методику, для підвищення її точності і простоти виконання, використовуючи на одному із її етапів процес адсорбції дочірнього ітрію іонообмінними смолами. Однак, якщо існує необхідність точного визначення  $^{90}\text{Sr}$ , то єдиним методом аналізу  $^{90}\text{Sr}$  може бути маспектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою. Цей метод використовують для аналізу  $^{90}\text{Sr}$  у довкіллі ряд провідних лабораторій світу. Даний метод аналізу є найбільш чутливим, однак він діагностує  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Y}$  і  $^{90}\text{Zr}$ , як єдиний пік при масі 90, і ізотопи  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Y}$  і  $^{90}\text{Zr}$  перекривають один одного і є так званими спектроскопічними інтерференціями (Spectroscopic interferences) – ускладненнями аналітичного

визначення елементів при маспектрометрії [5]. Адже маспектрометр дає розподіл аналіту за масою ядер, які у ряду  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Y}$  і  $^{90}\text{Zr}$  є однаковими і рівними 90. Негативний вплив «внучки»  $^{90}\text{Sr}$  –  $^{90}\text{Zr}$  на маспектрометрію зразків  $^{90}\text{Sr}$  описано у роботі [8].

Висновок можна зробити такий, що дослідження адсорбції катіонів стронцію, створення ефективних адсорбентів для видалення радіонуклідів стронцію із водного середовища, або для підвищення точності і безпеки аналітичних методик визначення стронцію у довкіллі є вкрай важливими науковими завданнями сьогодення. Нижче наведений короткий огляд сучасних адсорбентів, які використовуються для даних цілей.

### **1.3 Короткий огляд адсорбентів**

Адсорбенти – це речовини органічного, чи неорганічного походження, природні або синтетичні, які здатні поглинати, молекули або йони із водних чи газових фаз. Неорганічні адсорбенти можуть бути створені на основі оксидів заліза, титану, силіцію, алюмінію, їх комбінації між собою, або із складними солями полівалентних металів, активованим вугіллям, графенами тощо.

Цікаві результати показали адсорбенти на основі наночастинкового заліза. Автори [11 - 14] визначають нанорозмірні нуль валентні частинки заліза (nZVI) як перспективну технологію відновлення забруднених водоносних горизонтів. Специфічними позитивними особливостями nZVI є висока реакційна здатність по відношенню до широкого спектру забруднень і можливість використання для цілеспрямованої рекультивації забруднених територій.

В останні десятиліття проведені широкомасштабні дослідження пов'язані з одержанням наночастинок нольвалентного заліза (nano zerovalen iron - nZVI) та вивченням його фізико-хімічних властивостей. Препарати nZVI зарекомендували себе як ефективні адсорбенти для очищення підземних і стічних вод від органічних і неорганічних забруднювачів.



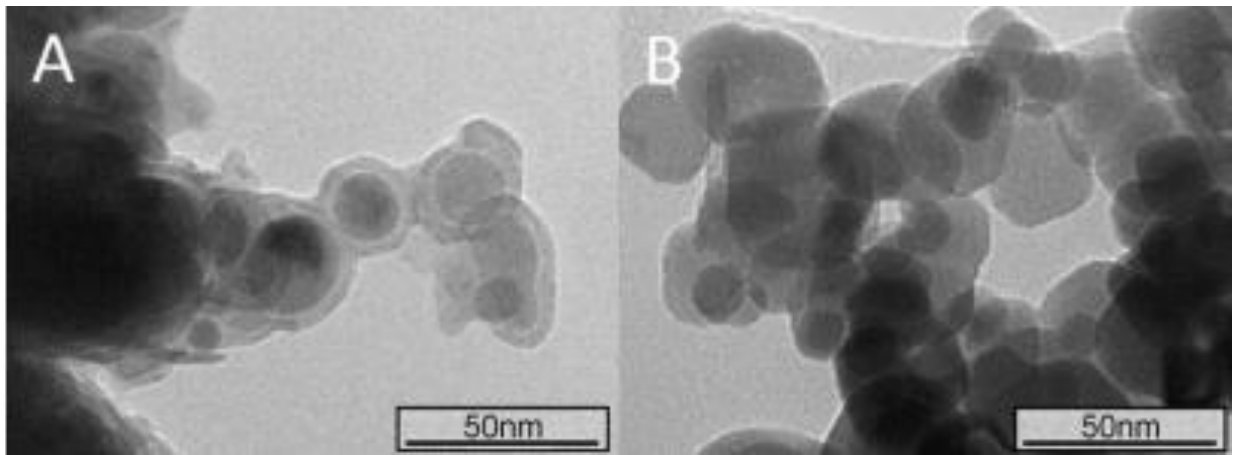


Рис. 1.2 Зображення наночастинок ZVI, одержаних хімічним відновленням катіонів  $\text{Fe}^{3+}$  натрію бор гідридом  $\text{NaBH}_4$

У перелік забруднювачів, що можуть знешкоджуватися nZVI входять катіони важких металів; різні оксианіони на основі арсену, селену, хрому, урану; галоген-органічні, нітроароматичні, фенольні сполуки, барвники тощо. Коротко розглянемо переваги і недоліки основних класів адсорбентів.

Наприклад, наночастинок нольвалентного заліза ефективно вилучають з забрудненої води катіони важких металів [15-18]. Частинок ZVI покриті оксидною плівкою, однак плівка не обмежує перенесення електронів із ядра частинки у водне середовище для участі у відновних реакціях. Стандартний електрохімічний потенціал металевого заліза становить - 0,44В.

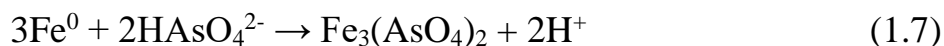
Для важких металів цей потенціал є значно більшим, тому катіони важких металів швидко відновлюються:



Оксианіони арсену ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) чи селену ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ) теж можуть бути відновлені нольвалентним залізом:



Оксіаніони As(V) реагують із катіонами Fe<sup>2+</sup>, навіть у нейтральному середовищі утворюючи малорозчинні сполуки:



Один грам nZVI зв'язує від 200 до 400 мг катіонів металів Cu, Zn, Ni або арсенатних аніонів.

Як уже було зазначено у роботі [11-18] специфічними позитивними особливостями nZVI є висока реакційна здатність по відношенню до широкого спектру забруднень і можливість використання для цілеспрямованої рекультивациі забруднених територій. Однак недоліками nZVI, які необхідно вирішити, є стабільність проти агрегації і проти корозії, мобільність у підземних середовищах та довговічність.

Адсорбенти, які у своїй структурі мають катіони феруму можуть бути магнітокерованими, що надає їм унікальних особливостей і значно спрощує процедуру відділення адсорбенту від водного розчину. До таких адсорбентів відносяться адсорбенти на основі магнетиту (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), або фериту Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, наприклад (Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (де x = 0.4, 0.6 або 0.8)). Максимальна адсорбційна ємність щодо катіонів важких металів у таких адсорбентів може коливатися у досить широких межах, але здатність направлятися магнітним полем робить їх властивості унікальними. Крім катіонів стронцію, дані адсорбенти можуть поглинати невелику кількість органічних забруднень, наприклад, молекули саліцилової кислоти. За даними роботи [19] площа поверхні цинк-магнієвих феритів залежить від вмісту цинку (Zn<sub>0.4</sub>Mg<sub>0.6</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Zn<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) і знаходиться у межах 6-11 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>. Площа поверхні вимірювалась методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту і була розрахована за допомогою теорії BET. Не зважаючи на невисоку площу поверхні, дані адсорбенти поглинають достатню кількість катіонів стронцію (на рівні 36-65 мг · г<sup>-1</sup>).

Інші магнітокеровані адсорбенти на основі  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2/\text{GO}$ . Питома поверхня (ВЕТ,  $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ )  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  становить  $19.76 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ; а  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2/\text{GO}$  відповідно  $34.48 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ . Модифікований таким чином  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  адсорбує катіони важких металів на рівні  $\text{Pb}^{2+}$  13,46 мг/г;  $\text{Cd}^{2+}$  18,58;  $\text{Ni}^{2+}$  13,52 [20].

Ще один клас адсорбентів – це йонообмінні смоли. Йонообмінні смоли мають дуже рухливі катіони у своїй структурі, наприклад катіони натрію, завдяки яким ефективно здійснюється іонний обмін. Цей процес проілюстрований рівнянням (8) [21-24]:



Тут C-Resin – органічна матриця іонообмінної смоли у натрієвій формі;  $\text{M}^{n+}$  - катіон важкого металу.

Іонний обмін зумовлює інтенсивну адсорбцію катіонів важких металів і високу повторюваність результатів. Йонообмінні смоли широко використовуються у радіохімії, ядерній криміналістиці, розділенні радіонуклідів для потреб медицини, при археологічному датуванні і навіть у харчовій промисловості [21]. Загалом, є чотири основні види функціональних груп, це сульфонові групи ( $-\text{SO}_2\text{OH}$ ), які надають аніонообмінній смолі здатність адсорбувати катіони (strongly acid cation exchangers). Другий тип функціональних груп – карбоксильні групи ( $-\text{COOH}$ ) які надають здатність адсорбувати катіони у слабо-кислотному середовищі (weakly acid cation exchangers). При цьому властивості катіоніту корелюють із силою кислотних залишків, які виступають у якості центрів адсорбції (йонного обміну). Четвертинні аміни ( $-\text{NR}_3^+$ ) надають здатність іонообмінній смолі адсорбувати аніони (strongly basic cation exchangers). У випадку функціональних аміногруп ( $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ) іонообмінна смола набуває слабких аніонообмінних властивостей (weakly basic cation exchangers).

Йонообмінні смоли як і будь-які інші адсорбенти, мають переваги та недоліки. Перевагою іонообмінних смол є їхня гранульована форма, а також

простота динамічної адсорбції, що дозволяє фільтрувати великі об'єми розчину через колонку, що заповнена смолою. Недоліком іонообмінних смол є низька селективність, чи нестійкість до дії кислот або іонізуючого випромінювання. Іноді іонообмінні смоли демонструють високу селективність, хоча зазвичай вони адсорбують разом з іонами аналіту і багато забруднень з тим же самим зарядом йону [22, 24].

Недоліком іонообмінних смол є нестійкість органічної матриці до дії кислот або іонізуючого випромінювання. Оскільки радіонукліди, наприклад  $^{90}\text{Sr}$  є джерелами іонізуючого випромінювання, продовжується пошук адсорбентів, які би володіли адсорбційною ефективністю іонообмінних смол, але при цьому були би хімічно і радіаційно стійкими. Наприклад, є спроби використати солі полівалентних металів, такі як фосфати, у якості неорганічної матриці з метою підвищення хімічної і радіаційної стійкості іонообмінного адсорбенту.

### **1.3.1 Неорганічні адсорбенти з іонообмінними властивостями**

До неорганічних адсорбентів, що володіють іонообмінними властивостями можна віднести шаруваті фосфати, силікати, ванадати або титанати.

Автори публікації [26, 27] синтезували шаруватий цирконій фосфат у амонійній формі шляхом одностадійного гідротермального синтезу для ефективною адсорбції катіонів стронцію. Йони амонію були введені у міжшаровий простір цирконій фосфату (ZrP) для збільшення відстані між різними шарами. Амонійний цирконій фосфат (A-ZrP) досягає швидше стану адсорбційної рівноваги за 120-240 хв порівняно із немодифікованим цирконій фосфатом (250-500 хв). Максимальна адсорбційна здатність для (A-ZrP) може сягати  $341 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$  при  $\text{pH}=7$ . Автори припускають, що механізм адсорбції це йонний обмін між йонами  $\text{NH}_4^+$  та  $\text{Sr}^{2+}$ .

Приєднання сульфонових груп (функціональних груп сильно кислих катіонообмінників) до шаруватого цирконій фосфату успішно проведено авторами публікації [27]. Шаруватий цирконій фосфат синтезували простим

гідротермальним методом. Наночари щойно синтезованого ZrP були додатково функціоналізовані методом пост-щеплення за допомогою реакції конденсації між гідроксильними групами наночарів ZrP та метилоксилановими групами. Згідно зі схемою модифікування поверхні адсорбенту, наведеною авторами, зв'язок сульфонових груп з поверхнею цирконій фосфату здійснювався через поверхневі гідроксильні групи і атом силіцію. Результати роботи вказують на те, що шаруватий фосфат цирконію, модифікований  $-SO_3H$  – групами має більшу площу поверхні і підвищену здатність адсорбувати радіонукліди стронцію із сильно забруднених стічних вод на рівні  $183.21 \text{ mg g}^{-1}$ . Хоча механізм адсорбції йонів стронцію передбачався, як йонний обмін, ICP-OAS аналіз катіонів  $Na^+$ , який виділявся при адсорбції в розчин показав, не еквівалентну кількість натрію, адсорбованому стронцію [27]. Автори припускають поверхневу хемосорбцію йонів  $Sr^{2+}$  адсорбентом ZrP  $-SO_3H$

При цьому адсорбований стронцій впливає на силу зв'язків у початковому шаруватому ZrP. За даними XPS аналізу, наведеному авторами, гідратований радіус йону  $Sr^{2+}$  адсорбованого шаруватим ZrP збільшується, порівняно з неадсорбованим.

Недоліком фосфатів полівалентних металів є, наприклад те, що у лужному середовищі поверхневі фосфатні групи починають активно заміщатися гідроксильними групами, що призводить до часткової втрати адсорбційних властивостей. Особливо таке явище характерне для аморфних фосфатів титану [28]. У літературі описано синтез інших шаруватих адсорбентів, крім фосфатів. Наприклад силікатів, чи ванадатів полівалентних металів з метою створення неорганічних адсорбентів з іонообмінними властивостями [30-33].

У роботі [30] розглянуто шаруватий титаносилікат із інкорпорованими катіонами  $K^+$  і  $Na^+$  (Dual-cation ( $Na^+$  &  $K^+$ ) incorporated TitanoSilicate (DTS)) для адсорбції радіоактивних цезію і стронцію. Загалом титаносилікати у протонованій формі не дуже інтенсивно адсорбують йони стронцію. Однак для зразку DTS автори добилися суттєвого зростання адсорбційної спроможності титаносилікату за рахунок інкорпорування обмінних катіонів  $K^+$  і  $Na^+$  у

структуру. Даний адсорбент був синтезований одностадійним гідротермальним методом. Адсорбційна здатність DTS становить 469 мг/г для  $\text{Cs}^+$  і 179 мг/г для  $\text{Sr}^{2+}$ . При цьому за даними авторів у кислому середовищі при  $\text{pH}=2$  адсорбція йонів стронцію різко знижується. Автори пояснюють це впливом декількох факторів. По-перше, при  $\text{pH}=2$  DTS втрачає обмінні йони і існує переважно у протоніваній формі. По-друге, частина шарів титаносилікату починає руйнуватися, трансформуючись у  $\text{TiO}_2$ . Крім того, дані XPS аналізу вказують на те, що адсорбція двовалентного стронцію впливає на енергетичний стан атомів титану, на що вказує зміщення піку  $\text{Ti}2p$  і перехід на вищий на 0,4 еВ рівень. Нагадаємо, що такий ефект спостерігався і для шаруватого цирконійфосфату. Подібні висновки мають підтвердження і в літературі [31].

Шаруваті ванадати також мають йонообмінні властивості. Наприклад сучасний шаруватий наноадсорбент – амоній ванадат, синтезований гідротермальним методом із площею поверхні близько  $S_{surf}=80-90 \text{ м}^2/\text{г}$  має обмінні йони амонію. При цьому максимальна адсорбція йонів цезію становить 251.09 мг/г є вищою, ніж максимальна адсорбція йонів стронцію 192.52 мг/г. Селективність шаруватого амоній ванадату щодо йонів цезію також є значно вищою, ніж щодо йонів стронцію, як і для двозаміщеного титаносилікату [30, 31]. При цьому максимальна адсорбція йонів стронцію є найвищою при  $\text{pH}=2$ . При збільшенні  $\text{pH}$  адсорбційна здатність амоній ванадату щодо  $\text{Sr}^{2+}$  знижується до 80-90 мг/г у нейтральному середовищі і продовжує знижуватись при переході до лужного середовища. Можна зробити висновок, що даний адсорбент можна рекомендувати для адсорбції йонів цезію [31].

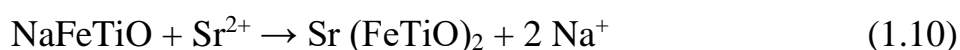
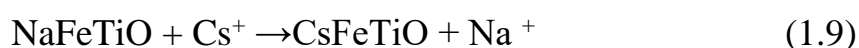
### 1.3.2 Титанати

Провідне місце серед шаруватих неорганічних адсорбентів з йонообмінними властивостями займають титанати [32, 33]. Саме тому у методиці визначення  $^{90}\text{Sr}$  шляхом карбонатного співосадження, впровадженій у Японії для попередньої обробки і дезактивації води застосовують адсорбент на

основі Na - титанату SrTreat® і діоксид титану [34]. Детальні експериментальні дослідження і глибокий теоретичний аналіз а також розрахунки проведені авторами роботи [33] вказують на те, що процес обміну йонів натрію на йони стронцію у натрієвій формі адсорбентів побудованих із 9 аніонів титанату є енергетично вигідним і визначається силами поверхневої взаємодії (близькодії). Автори даної роботи експериментально дослідили адсорбцію катіонів стронцію  $^{90}\text{Sr}$  на натрієвій формі титанатів побудованих із 9 аніонів титанату  $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (нона-титанати). Титанати були синтезовані шляхом гідротермального синтезу за двох різних температур (нижче  $200\text{ }^\circ\text{C}$  і вище  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ). Було визначено йонний обмін, як основний механізм адсорбції катіонів стронцію даними сполуками. Було показано, що титанати, синтезовані за температури, нижче  $200\text{ }^\circ\text{C}$  володіють здатністю до 100% обміну йонів натрію на катіони стронцію, тоді як титанати, синтезовані за температури вище  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , обмінюють лише 62% натрію. Максимальна адсорбція йонів стронцію починалась при  $\text{pH} > 8$ . При цьому у шаруватому нона-титанаті простір між рівнями титанатів має розмір моношару гідратованого йону натрію (йону натрію, оточеному трьома молекулами води). Йонний обмін двох катіонів натрію  $2\text{Na}^+$  на катіон двовалентного стронцію  $\text{Sr}^{2+}$  був енергетично вигідний і визначався виключно енергетичним станом твердої фази, тобто титанату. Автори зробили висновок, що сили близько дії титанатів визначають процес йонного обміну. Розрахована вільна енергія йонного обміну становить  $-47\text{ кДж/моль}$ .

Результати роботи [35] вказують на селективність титанатів, а саме кристалічних силікотитанатів (CST) щодо йонів стронцію із розчинів, що містять йони натрію, магнію, кальцію, аніони хлору ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , and  $\text{Mg}^{2+}$ ) і т.д. Площа поверхні CST  $S_{surf}$  є не дуже високою і дорівнює  $37\text{ м}^2/\text{г}$ . При цьому за даними авторів CST має вищі величини адсорбції щодо йонів стронцію і кобальту ( $23.5\text{ мг/г}$  and  $33.9\text{ мг/г}$ , при  $\text{pH} 7$ ), ніж гематити hematite ( $S_{surf}=22,5\text{ м}^2/\text{г}$ ), гоетити goethite ( $S_{surf}=47,7\text{ м}^2/\text{г}$ ), аморфні ферігідрити з розвиненою поверхнею ferrihydrite amorphous ( $S_{surf}=338\text{ м}^2/\text{г}$ ), та магнетити magnetite ( $S_{surf}=37,7\text{ м}^2/\text{г}$ ), за тих же самих умов.

Натрій-ферум титанат (NaFeTiO) неорганічний йонообмінник, який синтезують шляхом гідролізу тетраетил-орто-титанату з натрій гідроксидом у присутності хлориду феруму [36]. Молярне співвідношення Ti/Fe за даними авторів рівне 25.7. Даний зразок проявляє адсорбційні властивості щодо йонів цезію, стронцію і європію, згідно з даними публікації [36]. У роботі показано, що адсорбція Cs<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Eu<sup>3+</sup> залежить від рН і при збільшенні рН адсорбція йонів цезію зростає, адсорбція йонів стронцію зростає до рН=6 і потім досягає насичення, а адсорбція йонів європію зростає до рН=4, після чого європей випадає в осад у вигляді гідроксиду. Процес йонного обміну проілюстрований схемами (1.8) і (1.9):



Рівновага на даному адсорбенті встановлюється досить повільно, приблизно за 200 хвилин. Обмінна ємність NaFeTiO може досягати 4,6 ммоль/г. При цьому у лужному середовищі автори одержали експериментальну величину адсорбції йонів стронцію 233 мг·г<sup>-1</sup>, що є трошки вищою, ніж розрахована по натрію обмінна ємність. На думку авторів у лужному середовищі катіони двовалентного стронцію гідратують і адсорбуються одновалентні гідратовані катіони SrOH<sup>+</sup>. Адсорбовані катіони стронцію легко вимиваються 0.5М нітратною кислотою.

Дуже багато наукових робіт присвячено дослідженню адсорбційної здатності титанатів і діоксиду титану щодо катіонів важких металів: а також взаємоперетворенням різних модифікацій TiO<sub>2</sub> в титанати і навпаки. Наприклад, для адсорбційного зв'язування катіонів Sr(II), Ba(II), Pb(II) автори [37] використали Na-титанат Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> у вигляді нановолокнистих частинок. Процес одержання даного адсорбента включав змішування водного розчин TiOSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O з 15М розчином NaOH. Утворені частинки TiO<sub>2</sub> разом із дисперсійним



середовищем витримували в автоклаві за температури 200°C впродовж 48 годин. Сформований за гідротермальних умов нановолокнистий сорбент  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  відмивали дистильованою водою і висушували. Цей сорбент вилучає з водного середовища  $55.3 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$  катіонів  $\text{Sr}(\text{II})$ ;  $160.64 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$   $\text{Ba}(\text{II})$  і  $279.45 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$   $\text{Pb}(\text{II})$ .

У роботі [38] досліджено титанати у формі наноструктурних квіток «nanoflowers», синтезовані гідротермальною обробкою нанопорошку анатазного  $\text{TiO}_2$  у концентрованому розчині  $\text{NaOH}$ . Свіжосинтезовані титанати володіють високою площею поверхні (площа поверхні  $290 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ ), вищою, ніж площа поверхні нанотрубок титанатів; і здатністю адсорбувати катіони важких металів ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  та  $\text{Ni}^{2+}$ ) із водних розчинів. Титанати у формі наноквіток проявляють високу селективність щодо катіонів ( $\text{Cd}^{2+}$ ). При цьому рівноважна адсорбція може бути описана теорією адсорбції Ленгмюра з високою ступіню достовірності. Кінетика адсорбції відповідає реакції псевдо-другого порядку.

Генетичний зв'язок між анатазною формою  $\text{TiO}_2$  та титанатами у  $\text{H}^+$ , чи натрієвій формі зображено на рисунку 1.3, адаптованому із літератури [39].

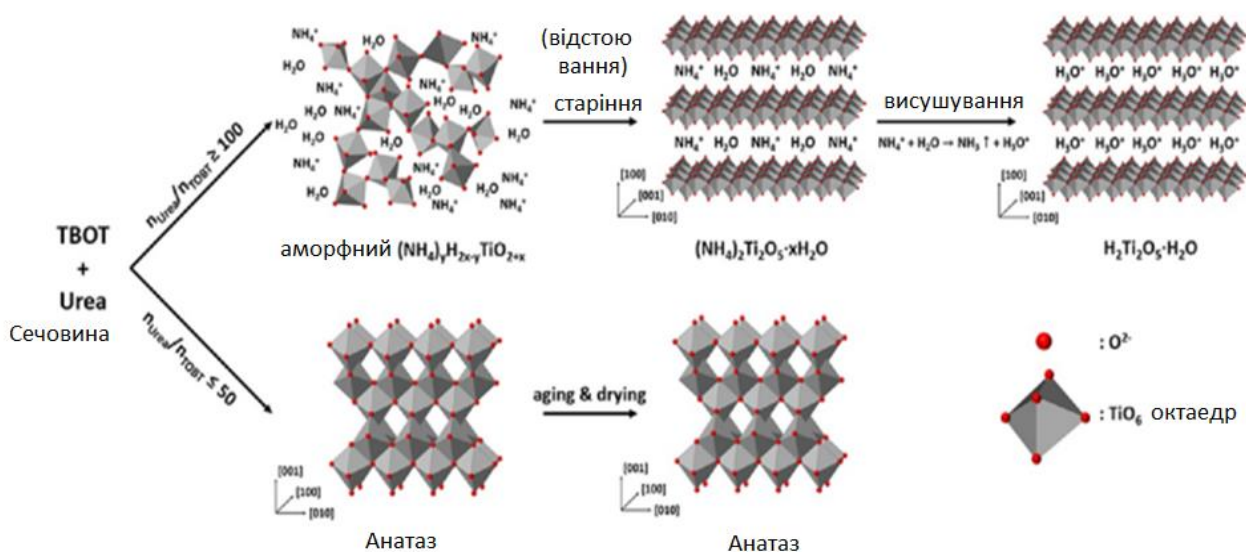


Рис. 1.3 Зв'язок між анатазною формою  $\text{TiO}_2$  та титанатами за даними роботи [40]

За даними [40] наносферуватий протонований титанат був синтезований одностадійним, низькотемпературним методом і володіє високою адсорбційною здатністю щодо барвника метиленового синього і катіонів свинцю  $\text{Pb}^{2+}$ . При

синтезі даного шаруватого адсорбенту сечовина була використана, як непряме джерело йонів амонію ( $\text{NH}_4^+$ ), які можуть бути впроваджені у простір між шарами  $\text{TiO}_6$  і здатні забезпечити йонний обмін.

Контрольована подача йонів амонію ( $\text{NH}_4^+$ ) при синтезі адсорбенту уповільнює процес формування кристалічної структури і направляє синтез у бік утворення шаруватих титанатів (LPTN) з питомою площею поверхні  $379 \text{ м}^2/\text{г}$ .



Наносаруватий протонований титанат з питомою площею поверхні  $379 \text{ м}^2/\text{г}$  за рахунок йонного обміну здатний поглинати барвник метиленовий синій ( $184 \text{ мг/г}$ ) та катіони свинцю  $\text{Pb}^{2+}$  ( $366 \text{ мг/г}$ ). Автори також зазначають, що дані XRD аналізу вказують на відсутність інтеркаляції метиленового синього у простір між шарами титанату, у той час, як йони свинцю впроваджуються у простір між шарами титанату, що зумовлює їх високу адсорбцію. Механізм адсорбції йонів  $\text{Pb}^{2+}$  визначається як обмін з йонами амонію (йонний обмін). При цьому авторами даної роботи одержані зразки діоксиду титану аморфної модифікації із вищою площею поверхні (для окремих зразків близько  $600 \text{ м}^2/\text{г}$ ), ніж площа поверхні титанатів.

Як було зазначено вище різні модифікації  $\text{TiO}_2$  і титанатів можуть взаємоперетворюватись. Унікальність структури і властивостей композитів на основі поєднання  $\text{TiO}_2$  і титанатів описана у роботах [39-42]. Автори роботи [39] синтезували нанотрубки титанатів у більших нанотрубках  $\text{TiO}_2$  створюючи ієрархічну структуру «tube-in-tube», що зумовлювало підвищену адсорбцію катіонів барвників. Ще один приклад генетичного зв'язку  $\text{TiO}_2$  і титанатів це титановмістні MX-ени які у своїй структурі мають титанати. При знешкодженні бромат аніонів ( $\text{BrO}_3^-$ ), відбувається відновлення  $\text{BrO}_3^-$  у бромід йони [40, 41] з одночасною трансформацією міксену у нанокристали  $\text{TiO}_2$ . Цікавим є результати досліджень адсорбції йонів  $\text{Pb}^{2+}$  титановмістними MX-енами. Автори [42] зазначають, що адсорбційна здатність міксену зумовлена -ОН групами і

активованими Ті центрами адсорбції. Результати експериментів і комп'ютерного моделювання, проведені авторами, свідчить, що механізм адсорбції йонів  $Pb^{2+}$  – йонний обмін.

Як натрієва форма титанатів, так і протоновані Н-титанати мають суттєвий недолік, який полягає в тому, що рівноважний стан адсорбції катіонів із великим йонним радіусом, наприклад,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ra^{2+}$ , досягається впродовж тривалого часу. У даних сорбентах йонний обмін можливий лише внаслідок інтеркаляції катіонів важких металів в їх міжшарові проміжки, які іноді мають розміри мономолекулярного шару [40-43]. За даними роботи [42] рівновага адсорбції катіонів важких металів на Li-, Na-, K- титанатах встановлюється протягом 4-8 годин взаємодії.

Це явище характерне для всіх шаруватих адсорбентів, наприклад фосфату цирконію, натрій ванадату, міксенів, тощо. Наприклад, наноструктуровані шаруваті 2D міксени лише вибірково адсорбують деякі катіони важких металів. Наприклад адсорбцію йонів  $Ba^{2+}$  автори [40] рапортують, як досить незначну і рівну 9.3 мг/г. Ускладнення адсорбційного процесу дифузією катіонів металів у структуру шаруватих адсорбентів обмежує їх практичне застосування. Є ще деякі недоліки титанатів, наприклад, незначна стійкість у кислому середовищі, зазвичай невисока площа поверхні, складність і довготривалість синтезу і вища селективність щодо йонів цезію, порівняно із стронцієм про яку повідомляють переважна більшість дослідників.

### **1.3.3 Адсорбенти на основі $TiO_2$**

Адсорбційна (іонообмінна) здатність гідратованого діоксиду титану відома давно [43-48]. За сукупністю ознак, таких як адсорбційна ємність, вартість, здатність регенеруватися і стійкість до дії агресивних середовищ, адсорбенти на основі діоксиду титану є найбільш перспективними адсорбентами для вилучення катіонів важких металів. Унікальність сполуки  $TiO_2$  полягає у здатності поєднуватись із графенами, феритами,  $SiO_2$  тощо, а також із різними

модифікаціями  $\text{TiO}_2$  і титанатів. Більше того,  $\text{TiO}_2$  здатний існувати у вигляді структури «core-shell», у якій і ядро і оболонка складаються із діоксиду титану різних модифікацій (кристалічний – аморфний), або різних ступенів окислення (наприклад,  $\text{Ti}^{3+}$  -  $\text{Ti}^{4+}$ ) [43].

Автори наукової публікації [44, 45] застосовують  $\text{TiO}_2$  для підсилення адсорбційної спроможності силікагелю. Для цього вони поєднують силікагель із діоксидом титану шляхом механічного змішування у пропорції  $\text{TiO}_2$ : силікагель 1:1.329. За рахунок додавання діоксиду титану підсилюється адсорбція радіонуклідів  $^{60}\text{Co}$  і радіоактивного цезію, який автори досліджували за ізотопом  $^{134}\text{Cs}$ . Максимальна адсорбція для  $^{60}\text{Co}$  спостерігається при  $\text{pH}=5.5$  а для  $^{134}\text{Cs}$  при  $\text{pH} 9.5$ . Автори вказують на те, що адсорбція радіонуклідів добре описується теорією адсорбції Френдліха, що вказує на наявність різних адсорбційних центрів на поверхні змішаного адсорбенту.

Композитні адсорбенти на основі суміші діоксиду титану та діоксиду силіцію пропонують використовувати у медицині. Автори [45] модифікують мезопористий діоксид силіцію вводячи у його поверхню  $\text{TiO}_2$  для можливості адсорбції фосфопротеїнів. Площа поверхні такого матеріалу може сягати  $666.7 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  а розмір пор  $22.2 \text{ нм}$ . Висока здатність  $\text{TiO}_2$  до зв'язування фосфатних йонів зумовлює селективну адсорбцію фосфопротеїнів. При  $\text{pH}=2$  адсорбційна здатність одержаного композиту сягає  $15.2 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$ .

У роботі [46] описаний цікавий композитний адсорбент на основі ацетату целюлози і діоксиду титану (CA)/titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ) створений шляхом техніки «електроспінінгу» (electrospinning technique). Даний композитний адсорбент поглинає  $25 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$  і  $23 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$  йонів  $\text{Pb}^{2+}$  і  $\text{Cu}^{2+}$  відповідно при  $\text{pH} 5.2-5.8$ . Автори зазначають, що адсорбційна здатність створеного композитного адсорбенту залишається практично незмінною протягом 4 циклів адсорбції-десорбції досліджуваних йонів важких металів.

У роботі [47] описані унікальні дослідження використання гідратованого діоксиду титану, як адсорбента для молібден-технецієвого генератора при виробництві ізотопів метастабільного технецію ( $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ) для потреб медицини.

Оскільки гідратований діоксид титану має вищу адсорбційну здатність щодо молібдат-йонів порівняно із  $Al_2O_3$ , який використовувався раніше, автори запропонували використовувати гідратований діоксид титану, як носій для  $^{99}Mo$ . При цьому, робота генератора базується на інтенсивній адсорбції молібдену гідратованим  $TiO_2$  у середовищі 0.05-0.1 М HCl у той час, як його дочірній  $^{99m}Tc$  легко вимивається з поверхні адсорбенту 0.9% розчином NaCl. Завдяки тому, що молібден при цьому залишається у адсорбованому стані, досягається хімічна і радіохімічна чистота одержаного метастабільного ізотопу технецію.

Схожі результати одержані і при дослідженнях адсорбції йонів Cr(III) та Cr(VI) гідратованим  $TiO_2$  [48]. Діоксид титану був використаний для адсорбції і розділення йонів хрому. Авторами проведено розділення йонів шестивалентного і трьохвалентного хрому (Cr(III) and Cr(VI)) гідратованим діоксидом титану при pH=2. Показано, що відсоток адсорбції шестивалентного хрому при pH=2 становить 99%, у той час як Cr(III) за тих же самих умов адсорбується менше, ніж на 1%.

Для підсилення адсорбційної здатності відомих матеріалів і надання їм унікальних властивостей ряд авторів пропонують складні композитні матеріали за участю  $TiO_2$ . Авторами [49] синтезовано магнітний адсорбент шляхом іммобілізації нанокластерів діоксиду титану на наночастинках фериту кобальту.

Синтез проводився з використанням модифікованого золь-гель методу з лимонною кислотою і етиленгліколем в якості хелатних агентів. Хоча площа поверхні синтезованого композиту знижується, порівняно з початковим  $TiO_2$  від  $66 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $29 \text{ м}^2/\text{г}$  [ 49 ].

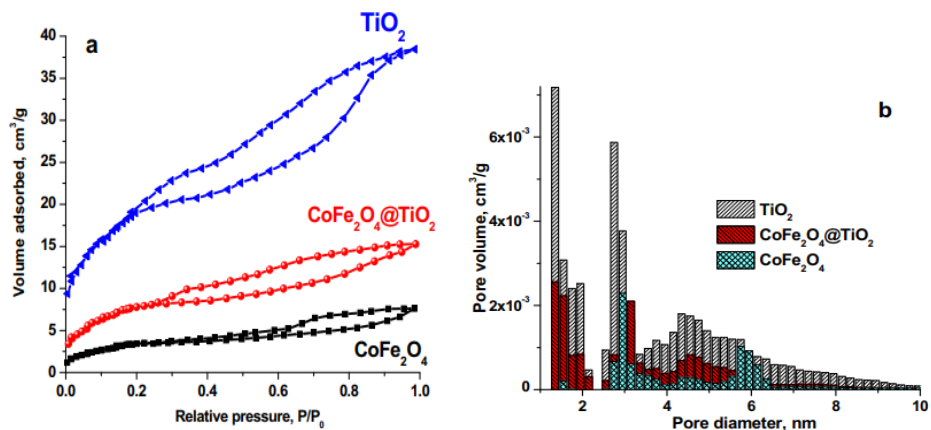


Рис. 1.4 Площа поверхні та розподіл за розміром пор композитного адсорбенту  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ . Рисунки адаптовано із літератури [49]

Однак, під час синтезу відбувається зміщення щільності електронів від атомів титану до кисню. Деякі атоми титану проникають у структуру шпінелі  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , що призводить до дефектів кристалічної структури. Таким чином виникають додаткові адсорбційні центри у нанокompозиті  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$  і адсорбційна здатність композитного матеріалу щодо дихромат аніонів та барвника Конго Червоного порівняно з  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  зростає удвічі. Авторами одержані результати адсорбції дихромат аніонів на рівні 20 мг/г що становить більше 80 % від загальної кількості дихромат-аніонів.

Зменшення питомої площі поверхні при модифікуванні мезопористого  $\text{TiO}_2$  атомами бору описане у роботі [50]. Авторами показано, що площа поверхні мезопористого  $\text{TiO}_2$  при модифікуванні атомами бору зменшується з 239.4 до 151.6 ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ). При цьому адсорбційна здатність описаних авторами зразків корелює більше не з величиною площі поверхні, а із кількістю адсорбційних центрів поверхні  $\text{TiO}_2$ , зростання якої зумовлює невелику кількість (0.5%) атомів Бору впроваджених у поверхню  $\text{TiO}_2$ .

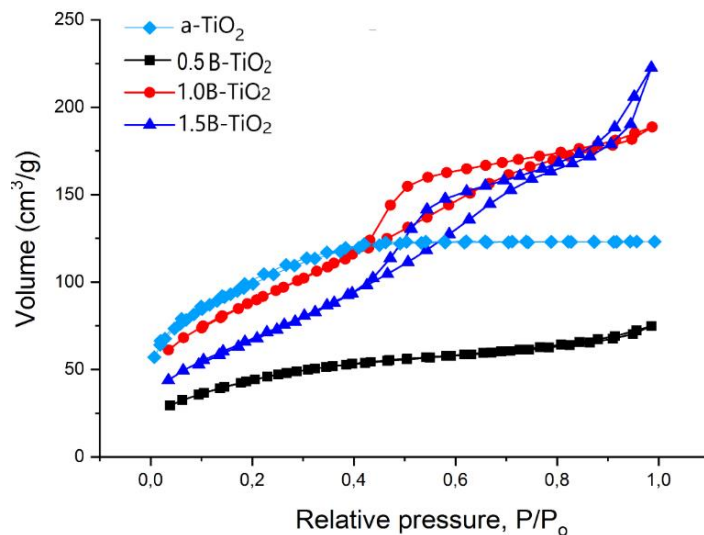


Рис.1.5. Ізотерми низькотемпературної адсорбції/десорбції молекул нітрогену  $N_2$  протонованим  $H-TiO_2$  та діоксидом титану, допованим атомами бору, за даними [50]

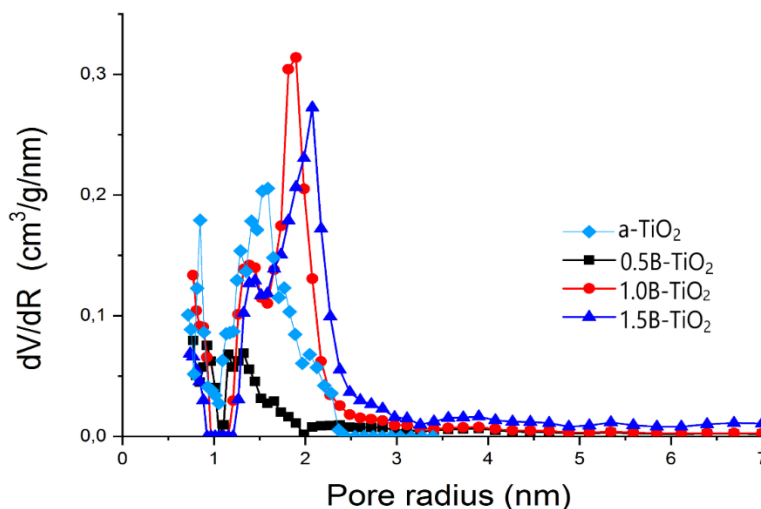


Рис.1.6 Розподіл пор за розміром протонованого  $H-TiO_2$  та діоксиду титану, допованого атомами бору, за даними [50]

Загалом нерідко модифікування діоксиду титану металами або оксидами металів веде до зменшення площі поверхні. Наприклад у роботі [51] описано модифікування діоксиду титану оксидами  $CoO$ ,  $CuO$ ,  $NiO$ . Показано, що площа поверхні і пористість діоксиду титану дещо знижуються (Див. Таблиця 1.5.) після модифікації, хоча адсорбційна здатність залишається високою.

Властивості площі поверхні зразків  $\text{CoO/TiO}_2$ ,  $\text{NiO/TiO}_2$ , та  $\text{CuO/TiO}_2$   
наноадсорбентів

Адсорбент	Площа поверхні, $\text{м}^2/\text{г}$	Загальний об'єм пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Середній діаметр пор, нм
$\text{TiO}_2$	50.58	0.50	39.76
$\text{CoO/TiO}_2$	45.92	0.25	22.13
$\text{NiO/TiO}_2$	52.77	0.26	19.88
$\text{CuO/TiO}_2$	44.34	0.24	21.65

У роботі [52] описано складний композитний адсорбент, що містить відновлений графен, оксид феруму (III) та діоксид титану, як високопродуктивний адсорбент до талію (Tl). Сульфононі групи, які є основними функціональними групами сильноокислих катіонообмінників зумовлювали утворення вільних радикалів  $\text{O}\cdot$  та окислення одновалентного талію до тривалентного стану. Тобто вони діяли, як активатори окислення. Безпосередньо у адсорбції дані групи участь не приймали.

У даному дослідженні  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$  декоровані нанопластиками відновленого оксиду графену (RGO), синтезували шляхом нанесення оксиду заліза на поверхню нанопластинок RGO і покривали оксидом титану. Унікальність адсорбенту полягала у забезпеченні ним складного механізму адсорбції катіонів талію, який включав швидке окислення талію з +1 до +3 стану і осадження  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ .



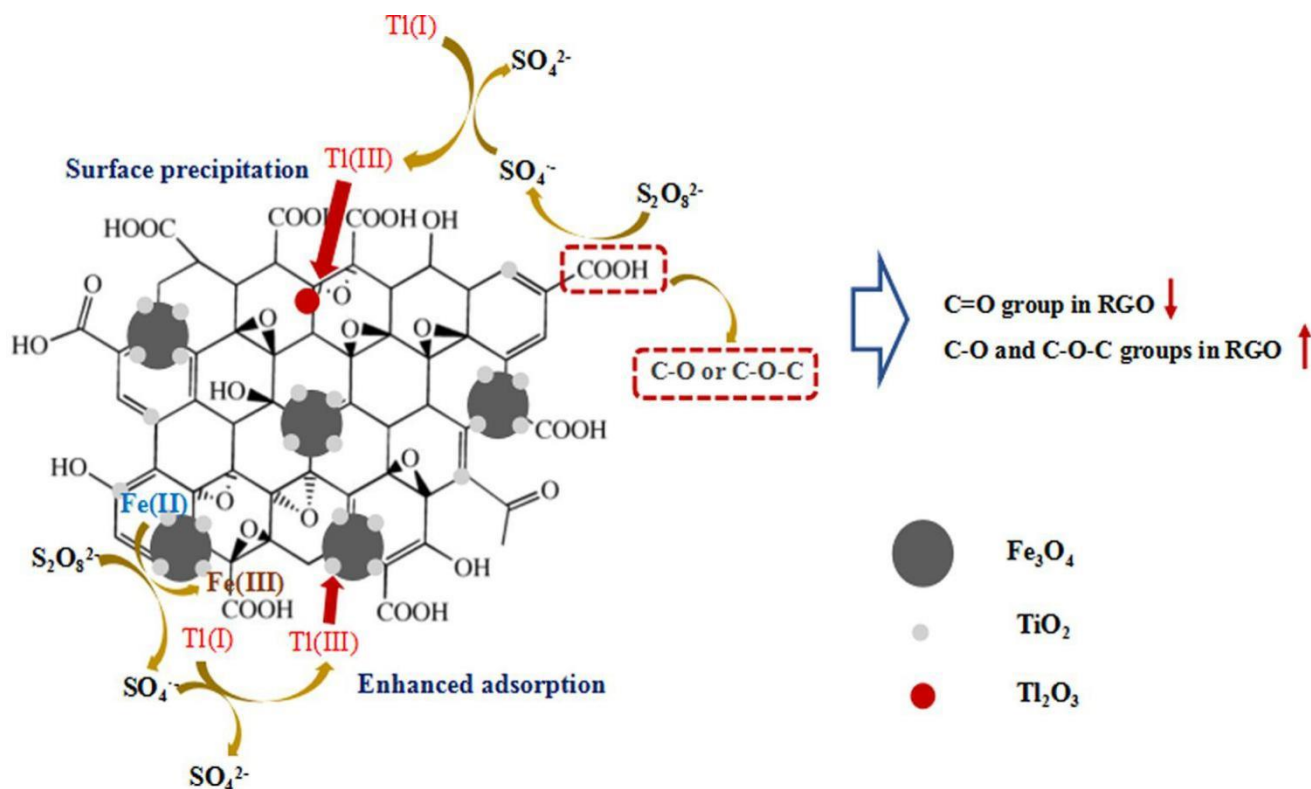


Рис. 1.7 Механізм адсорбції йонів талію адсорбентом Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> декорованим нанопластиками відновленого оксиду графену (RGO) [52]

Реакція осадження на поверхні RGO тривалентного талій оксиду, а також ефективна адсорбції одновалентного талію TiO<sub>2</sub> є основними механізмами поглинання йонів даного елемента із водних розчинів. Високий ступінь вилучення токсичного талію із водних розчинів зумовлений як зазначають автори, складним «гібридним» процесом адсорбції. Автори використали теорію Ленгмюра для розрахунку максимальної адсорбційної здатності Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> декорованого нанопластиками (RGO), яка склала 673.2 мг·г<sup>-1</sup>.

У роботі [53] описаний нанокompозитний адсорбент на основі ядра Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> з оболонкою SiO<sub>2</sub> на яку нанесено металоорганічну сполуку і TiO<sub>2</sub> (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@MOF/TiO<sub>2</sub>). Даний нанокompозитний адсорбент успішно використано для адсорбції, або як автори назвали цей процес – магнітокерованої твердофазної екстракції (magnetic solid-phase extraction (MSPE)) триазолових фунгіцидів. Завдяки точності і відтворюваності результатів адсорбції, автори

пропонують магнітний композит на основі МОФ/ $\text{TiO}_2$  використовувати в аналізі фунгіцидів при екологічних дослідженнях.

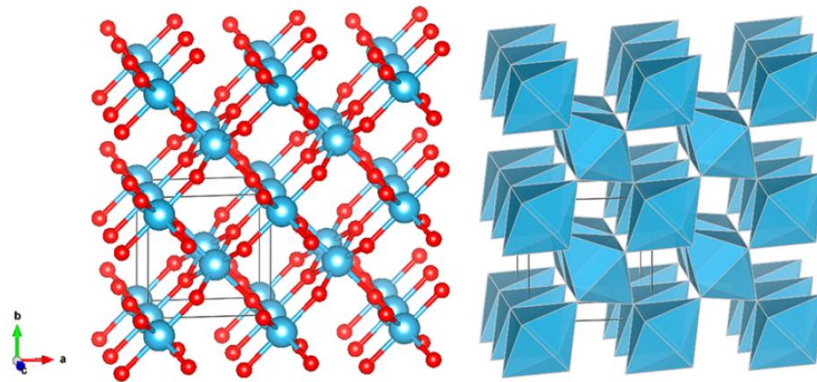
Ефективні адсорбенти для зв'язування катіонів  $\text{Sr(II)}$  або інших катіонів важких металів автори [54-62] одержують шляхом хімічного модифікування поверхні мезопористого  $\text{TiO}_2$ , а саме вкоріненням у структуру поверхневого шару оксидного матеріалу фосфатних групувань (площа поверхні  $410 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  -  $172 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) арсенатних групувань  $=\text{Ti}(\text{O}_2\text{AsOOH})$  або карбонатних  $=\text{Ti}(\text{O}_2\text{CO})$ . При вкоріненні 4 арсенатних групувань  $=\text{Ti}(\text{O}_2\text{AsOOH})$  на ділянці площею  $10 \text{ нм}^2$  чисельність кислотних центрів  $\equiv\text{TiOH}^{\delta+}$  збільшується з 36 до 90 одиниць. Модифікований у такий спосіб мезопористий  $\text{TiO}_2$  адсорбує  $262,8 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$  катіонів  $\text{Sr(II)}$ .

У всіх зазначених вище роботах [49-55, 62] описано адсорбційні властивості композитних адсорбентів, які зумовлені виключно наявністю діоксиду титану у їх структурі. Різноманітність структури і властивостей адсорбентів на основі  $\text{TiO}_2$  можна пояснити різними методами синтезу даної сполуки.

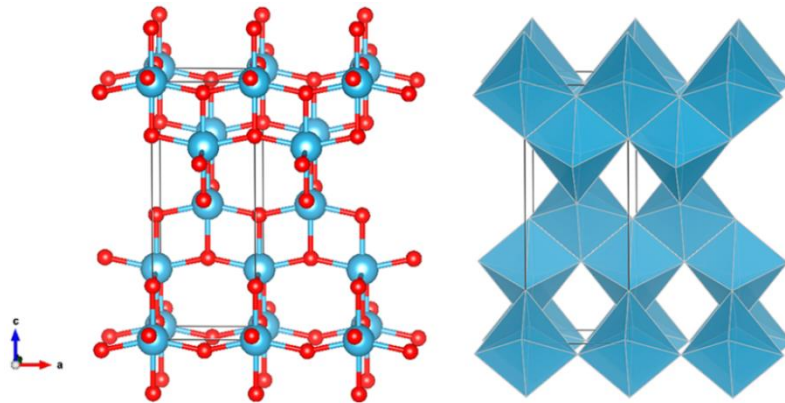
#### **1.4 Короткий огляд методів синтезу $\text{TiO}_2$**

$\text{TiO}_2$  – важливий наноматеріал, який привертає велику увагу завдяки своїм унікальним властивостям. Детальний і послідовний огляд методів синтезу  $\text{TiO}_2$  зроблено авторами [64].

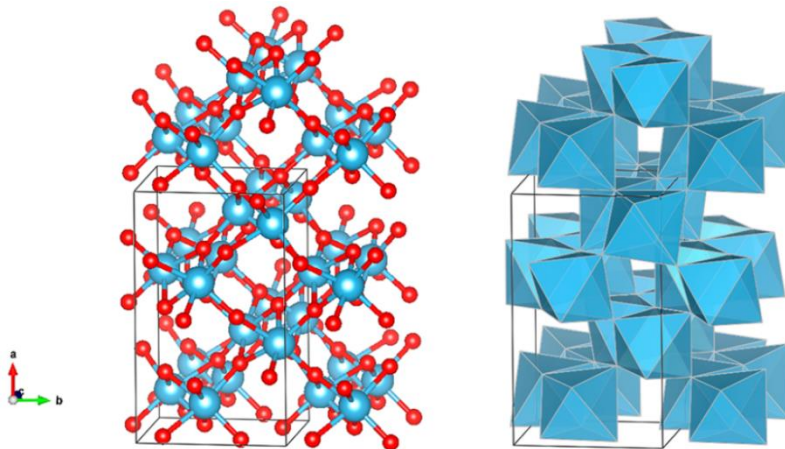
Оскільки  $\text{TiO}_2$  може існувати в одній з кількох поліморфних модифікацій, його фазова стабільність за різних умов (температура, тиск, навколишнє середовище) є ключовою для застосування матеріалів на основі діоксиду титану [68].



**Рутил**



**Анатаз**



**Брукіт**

Рис. 1.8 Структурні модифікації  $\text{TiO}_2$  Рисунок адаптовано із публікації [68]

Фізичні та хімічні властивості матеріалу можуть абсолютно відрізнитися для різних кристалічних форм  $\text{TiO}_2$ . Фаза брукіту практично не сприятлива для різних застосувань. Він нестабільний при кімнатній температурі, але він може існувати при низькій температурі. Рутил є найбільш стійкою фазою діоксиду титану та формою, яка найчастіше використовується, зокрема як білий пігмент у

фарбі.

Існує велика кількість методів синтезу наноструктурованого діоксиду титану: золь-гель метод, гідротермальний, сольвотермальний, рідкофазний низькотемпературний, мікрохвильовий, темплатний, хімічне осадження з парової фази, сонохімічний, метод прямого окиснення, електроосадження, «зелений» метод, тощо [63-76]. Найчастіше для синтезу діоксиду титану з адсорбційними властивостями, або для синтезу композитних адсорбентів за участю  $TiO_2$  використовують гідротермальний або золь-гель методи.

#### **1.4.1 Гідротермальний метод**

Гідротермальний синтез зазвичай проводять у сталевих посудинах під тиском, які називаються автоклавами, при контрольованій температурі та/або тиску з реакцією у водних розчинах. Температуру можна піднімати вище температури кипіння води, досягаючи тиску насичення пари. Температура та кількість розчину, доданого в автоклав, багато в чому визначають вироблення внутрішнього тиску. Це метод, який широко використовується для виробництва дрібних частинок у керамічній промисловості [69]. Багато дослідників використовують гідротермальний метод для отримання наночастинок  $TiO_2$ . Гідротермальним методом можна одержувати  $TiO_2$  з питомою площею поверхні приблизно 34,82 - 84,83  $m^2/g$  та середньою шириною пор 3,1 нм - 5,7 нм [70].

#### **1.4.2 Сольвотермальний метод**

Сольвотермальний метод – це гідротермальний процес у присутності специфічного розчинника, який є неводним за своєю природою. Тому в сольвотермальному процесі можуть бути обрані органічні розчинники, які мають високі температури кипіння. У таких процесах температура може бути підвищена набагато вище, ніж у гідротермальних методах [69]. За допомогою сольвотермального методу можна чудово контролювати розмір, форму та

кристалічність наночастинок  $\text{TiO}_2$

Фізичні та структурні властивості синтезованих мезопористих наночастинок  $\text{TiO}_2$  прожарених при різних температурах відпалу приведені в таблиці 1.6.

Таблиця 1.6

Фізичні та структурні властивості синтезованих наночастинок  $\text{TiO}_2$  з використанням поверхнево-активних речовин

Температура відпалу (°C)	Фаза	Середній розмір кристаліту (нм)	Площа поверхні ( $\text{m}^2/\text{г}$ )	Об'єм пори ( $\text{cm}^3/\text{г}$ )	Діаметр пори (нм)
невідпалений	чистий анатаз	15	192,08	0,43	4,46
550	чистий анатаз	25	103,63	0,33	6,30
950	чистий рутил	35	35,37	0,18	10,02

Автори [71] отримували порошки  $\text{TiO}_2$  сольвотермальним методом. Розмір кристалітів чистої анатазної фази  $\text{TiO}_2$  становив менше 10 нм.

У роботі [72] автори синтезували наночастинки діоксиду титану вдосконаленим гідротермальним методом з використанням екстракту листя *Morinda citrifolia*. 50 мл екстракту листя *M. citrifolia* додавали до 0,1 М розчину  $\text{TiCl}_4$ . Розчин переносили в автоклав об'ємом 100 мл з нержавіючої сталі, за температури 120 °C протягом 8 год. і потім охолоджували до кімнатної температури. Отримували суспензію білого кольору, яку центрифугували при 5000 об./хв. протягом 10 хв. для видалення хімічних речовин, що не прореагували. Отриману суспензію фільтрували і кілька разів промивали деіонізованою водою та етанолом. Відфільтровану суспензію сушили в печі за температури 100 °C протягом 5 год. Гідроксид титану прожарювали за температури 400 °C протягом 4 год. у муфельній печі, в результаті чого отримували квазімікросфери наночастинок  $\text{TiO}_2$ , SEM-зображення яких приведені на рис. 1.9. X-променеві дифрактограми показали наявність рутильної фази  $\text{TiO}_2$  та середній розмір кристалічних наночастинок 10 нм.

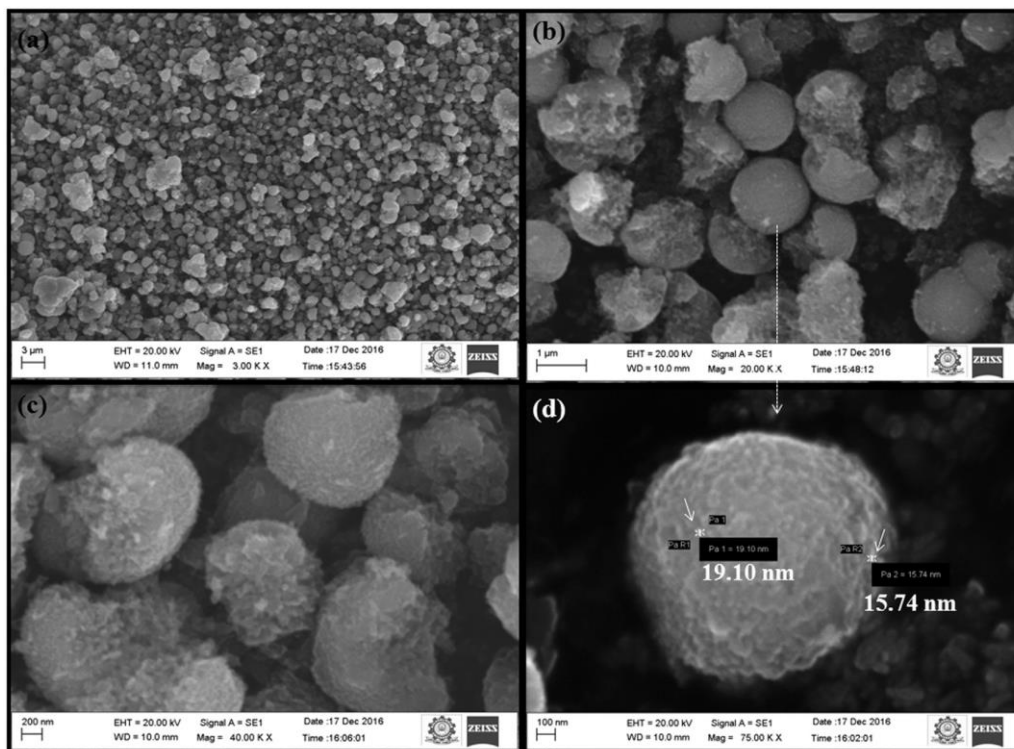


Рис. 1.9 SEM-зображення наночастинок  $\text{TiO}_2$ , синтезованих з використанням екстракту листа *Morinda citrifolia* Рисунок адаптовано із публікації [72]

Отже, гідротермальний і сольвотермальний методи синтезу  $\text{TiO}_2$  вимагають застосування органічних розчинників, високих температур і є досить тривалими процесами, що у цілому вказує на їх енергозатратність.

### 1.4.3 Темплатний метод

Темплатний метод знайшов застосування при одержанні діоксиду титану у вигляді наностержнів, нанотрубок або пористих матеріалів із однорозмірними і зорієнтованими в одному напрямку порами. Синтез таких матеріалів здійснюється в об'ємі пор іншого матеріалу – темплата (англ. template – шаблон, лекало), що має відповідну пористу структуру, використовуючи для осадження  $\text{TiO}_2$  рідкофазні золь-гель технології

SEM-зображення синтезованих порожнистих волокон приведені на рис. 1.10.

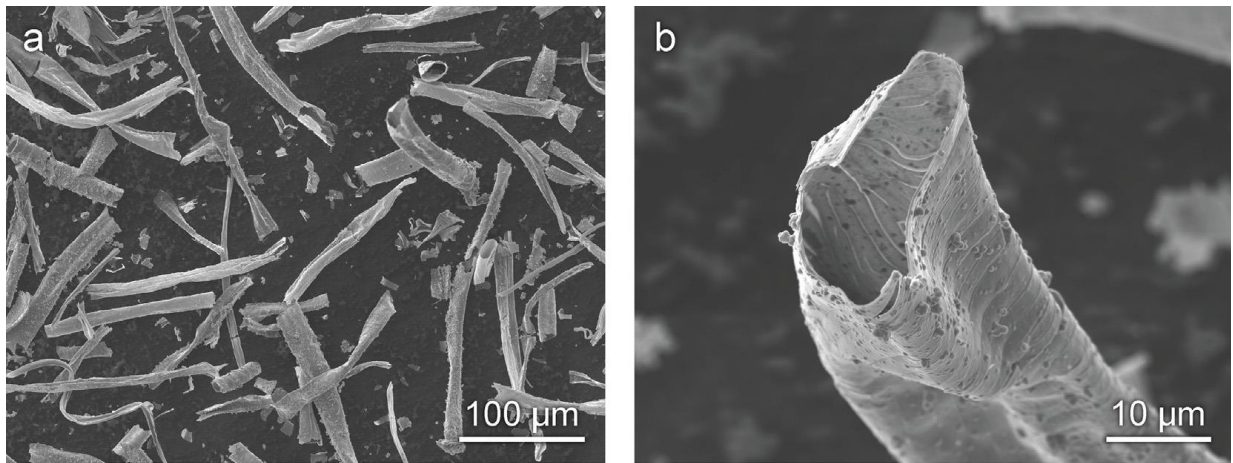


Рис. 1.10 SEM-зображення порожнистих волокон  $\text{TiO}_2$ , прожарених за температури  $450\text{ }^\circ\text{C}$  Рисунок адаптовано із публікації [73]

#### 1.4.4 Сонохімічний метод синтезу $\text{TiO}_2$

Наноматеріали  $\text{TiO}_2$  можуть бути отримані шляхом прямого окиснення металу титану з використанням окисників або при анодуванні. Кристалічні нанотрубки  $\text{TiO}_2$  отримують методом прямого анодного окиснення металевієї пластини титану перекисом водню. Нанотрубки діоксиду титану орієнтовані перпендикулярно поверхні металічної підкладки, діаметр яких варіюється в межах кількох десятків нанометрів. Кристалічну фазу нанотрубок можна контролювати додаванням неорганічних солей  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Додавання  $\text{F}^-$  і  $\text{SO}_4^{2-}$  допомагає утворенню чистого анатазу, тоді як додавання  $\text{Cl}^-$  сприяє утворенню рутилу [69].

При синтезі наноструктурних титанооксидних матеріалів знайшов використання сонохімічний метод [67, 69]. У роботі [74] рутильні мікросфери  $\text{TiO}_2$ , які декоровані композитом графен оксиду, синтезовані сонохімічним методом (рис. 1.11).



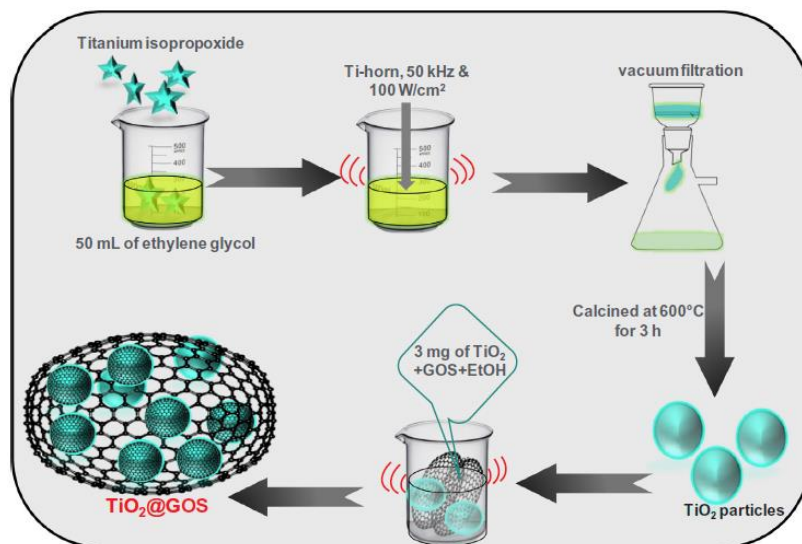


Рис. 1.11. Схема сонохімічного синтезу електрокаталізатора  $\text{TiO}_2$  на основі композиту графен оксиду. Рисунок адаптовано із публікації [74]

#### 1.4.5 Золь-гель метод

Золь-гель метод – це універсальний процес, який використовується при виготовленні різних матеріалів. У типовому золь-гель процесі колоїдна суспензія або золь утворюється внаслідок реакцій гідролізу та полімеризації прекурсорів, які зазвичай є солями неорганічних металів або металевих органічних сполук, таких як алкоксиди металів. Повна полімеризація та втрата розчинника призводить до переходу рідкого золю в тверду фазу гелю. Матеріал високої пористості та надзвичайно низької густини називається аерогелем. Він отримується, якщо розчинник у мокрому гелі видаляється нижче надкритичного стану.

Золь-гель метод одержання діоксиду титану поєднує процеси хімічного перетворення розчинів солей титану або титаноорганічних речовин в мономерний гідроксид титану  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  і його подальшу поліконденсацію з утворенням колоїдних частинок [75-76]. У порівнянні з іншими методами золь-гель технології дають можливість впливати на структуру та морфологію частинок  $\text{TiO}_2$ , оптимізувати енергетичні затрати, а також використовувати просте і доступне технологічне обладнання [67].

На етапі структурного впорядкування та зростання розмірів первинних



частинок відбуваються коагуляційні процеси, які приводять до їх агломерування та агрегування. Швидкість перебігу зазначених процесів впливає на дисперсність частинок, їх морфологію та текстуру матеріалу в цілому. Наприклад, в умовах перенасичення реакційного середовища, коли швидкість нуклеації і утворення зародків перевищує швидкість росту частинок, формується метастабільний, недостатньо структурований матеріал з великою кількістю дрібних частинок. При висушуванні гелю шляхом випаровування його об'єм зменшується на величину, що відповідає об'єму видаленої води. Стиснення гелю супроводжується його перебудовою в основному за рахунок зменшення об'єму великих пор. Це спричинює значні напруження в об'ємі гелю і його розтріскування. Для запобігання розтріскування вилучення води з об'єму гелю здійснюють, наприклад, шляхом її виморожування (сублімації) або в умовах, що відповідають її надкритичному стану, оскільки за таких умов зникає поверхневий натяг води [67].

Золь-гель методом можна синтезувати нанокompозити  $\text{TiO}_2$ , декоровані багатостінними вуглецевими нанотрубками, як описано у роботі [76]. На рис. 1.12 приведені FESEM-зображення синтезованих зразків.

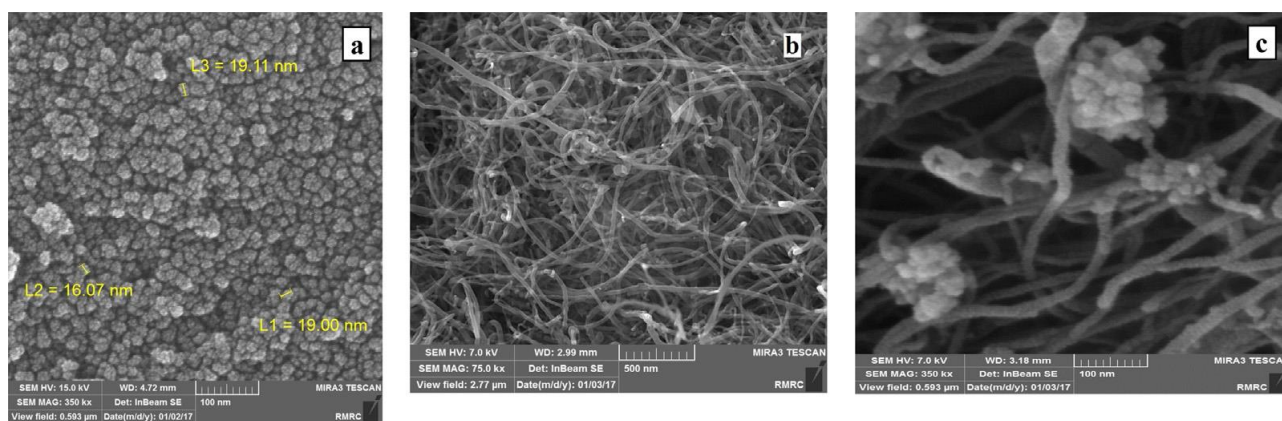


Рис. 1.12. FESEM-зображення наночастинок  $\text{TiO}_2$  (a), чистих вуглецевих нанотрубок (b) та нанокompозиту  $\text{TiO}_2$ , декорованого вуглецевими нанотрубками (c). Рисунок адаптовано із публікації [76].

Автори [80] синтезували золь-гель методом п'ять зразків нанорозмірного діоксиду титану при різному рН вихідного розчину (3, 7, 8, 9 і 10). У якості вихідних реагентів використовували тетрабутоксид титану  $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$

(аналітичний клас А.С.С.), етанол (95 %) та дистильовану воду в об'ємному співвідношенні 1:1:4. Кислотно-основний стан розчину змінювали додаванням HCl (аналітичний клас А.С.С.) для отримання кислого середовища та NH<sub>4</sub>OH (10 % водний розчин) для отримання лужного середовища. Синтез TiO<sub>2</sub> здійснювався за наступною схемою: Ti(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>4</sub> змішували з етанолом до однорідного стану в змішувальному пристрої PE-6300 M протягом 10 хв., після чого додавали дистильовану воду і знову перемішували протягом 10 хв. Потім додавали HCl або NH<sub>4</sub>OH у кількості, яка необхідна була для досягнення бажаного рН з подальшим перемішуванням протягом 60 хв. Отриманий гель сушили в сушильній печі SNOL протягом 60 хв. за температури 80 °C. Потім відпалювали в муфельній печі протягом 4 год. за температури 350 °C. X-променеві дифрактограми показали кристалічну структуру анатазу у кислому середовищі навіть без відпалу та аморфну структуру у нейтральному й лужному середовищах. Розмір частинок знаходився в діапазоні від 7 до 49 нм.

## Розділ 2. Експериментальна частина

Рідко-фазний низькотемпературний метод (модифікований золь-гель метод) був розроблений науковою школою професора Прикарпатського національного університету Миронюка Івана Федоровича і детально описаний у роботах [54-59, 78-80]. Для отримання анатазного  $\text{TiO}_2$  з мезопористою структурою, який модифікований арсенатними, фосфатними та карбонатними групами, титановий аквакомплексний прекурсор  $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+} \cdot 3\text{Cl}^-$  одержували взаємодією тетрахлориду титану  $\text{TiCl}_4$  з концентрованою хлоридною кислотою (густина  $1,190 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ). Для цього охолоджену до температури  $0 \div -5^\circ\text{C}$  хлоридну кислоту малими порціями вливали у  $\text{TiCl}_4$  при неперервному його перемішуванні. Масове співвідношення між  $\text{TiCl}_4$  і кислотою становило 1.4:1.0. Утворення титанового аквакомплексного прекурсора відбувається за реакцією:



Оригінальність даного дослідження полягає у застосуванні аквакомплексу титану  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 3\text{Cl}^-$  як прекурсору, який дозволяє отримувати наночастинки  $\text{TiO}_2$  рідкофазним шляхом з унікальними фізико-хімічними властивостями. Введення модифікатора  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  або  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  в аквакомплексний прекурсор змінює реакційну рівновагу і викликає окиснення катіонів  $\text{Ti}^{3+}$ . Кількість модифікуючого компоненту ( $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  чи  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) становила 2, 4 та 8% в перерахунку на масу  $\text{TiO}_2$ . Особливістю процесу зростання частинок  $\text{TiO}_2$  є те, що хемосорбовані групи орієнтовані на поверхню первинних частинок, внаслідок чого утворюються пори між частинками та збільшується площа поверхні та об'єм пор в  $\text{TiO}_2$  адсорбентах. Встановлено, що введення 4% (мас.) аніонів  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$  (хемосорбованих фосфатних груп) у  $\text{TiO}_2$  призвело до збільшення кількості мезопор у титаноксидному адсорбенті, що дозволило підвищити ефективність зв'язування йонів важких металів, зокрема стронцію, та збільшення сорбційного потенціалу активних центрів його поверхні.

Під час виконання даної дисертаційної роботи для синтезу дослідних зразків адсорбентів було використано даний рідкофазний низькотемпературний золь-гель метод, як один із найбільш ефективних і відносно нескладних методів синтезу мезопористого  $\text{TiO}_2$ .

## **2.1 Синтез мезопористого $\text{TiO}_2$ з протонованою та натрованою поверхнею**

Дослідні зразки анатазної модифікації  $\text{TiO}_2$  з протонованою і натрованою поверхнею одержували також рідкофазним низькотемпературним методом (модифікованим золь-гель методом) використовуючи як прекурсор розчин титанового аквакомплексу  $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{3+} \cdot 3\text{Cl}^-$ .

Для приготування діоксиду титану з протонованою поверхнею ( $\text{H-TiO}_2$ ) 0,1М розчин титанового прекурсора нагрівали за температури  $60^\circ\text{C}$  впродовж 60 хвилин. 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  $\text{TiO}_2$  діаметром 4-5 нм. Для розкислення одержаного продукту в дисперсію по краплинці вводили 10% розчин  $\text{NaOH}$ . За  $\text{pH} \sim 5,3$  дисперсія швидко загущувалася внаслідок гелеутворення. Гідрогель із  $\text{pH} \sim 7,0$  відмивали від адсорбованих домішок (йонів  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) дистильованою водою і висушували 4 години за температури  $140^\circ\text{C}$ .

Діоксид титану з натрованою поверхнею отримували шляхом контактування глобулярних частинок  $\text{TiO}_2$  з 10% розчином  $\text{NaOH}$ . Дисперсію  $\text{TiO}_2$  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  $140^\circ\text{C}$  [62].

## **2.2 Дослідження характеристик адсорбентів Na-TiO<sub>2</sub> і H-TiO<sub>2</sub>**

У даній роботі особливий акцент було зроблено на дослідженні характеристик поверхні зразків TiO<sub>2</sub>, які можуть впливати на перебіг процесів адсорбції. Було проведено TEM, IR-аналізи, визначено текстурні характеристики, такі як площу поверхні і розмір пор, а також виміряно рН точки нульового заряду.

### **2.2.1 Трансмісійна електронна мікроскопія (TEM)**

Зображення наночастинок базового та натрованого TiO<sub>2</sub> були отримані з використанням трансмісійного електронного мікроскопу (TEM) LSM 2100F. Прискорююча напруга при роботі трансмісійного електронного мікроскопу становила 200 кВ і більше, що дало змогу фіксувати зображення нанометрового масштабу. Також був використаний світлий режим візуалізації поля.

### **2.2.2 X-променева дифрактометрія (XRD)**

X-променеві дифрактограми протонованого зразка H-TiO<sub>2</sub> і зразка з натровою поверхнею Na-TiO<sub>2</sub> одержували в інтервалі значень  $\theta = 10-70^\circ$  з використанням X-променевого дифрактометра STOE STADI P з Cu  $k\alpha$  анодом ( $\lambda = 0,154$  нм). За допомогою X-променевих дифрактограм визначали фазовий склад базового H-TiO<sub>2</sub> та натрованого TiO<sub>2</sub>, параметри ґраток і розміри первинних кристалітів досліджували з використанням дифрактометра STOE STADI P у випромінюванні мідного аноду. Фокусування променів здійснювалось за схемою Бреґа-Брентано. Рітвелдівський аналіз записаних дифрактограм виконувався з використанням програмного забезпечення SHELXL-97 [62].

### 2.2.3 Вимірювання площі поверхні синтезованих зразків

Текстурні характеристики дослідних зразків, такі як площу поверхні, об'єм мікро і мезопор вимірювали шляхом побудови ізотерм адсорбції-десорбції  $N_2$  з використанням устаткування Quantachrome Autosorb Nova 2200e при 77 К. Величину питомої площі поверхні зразків розраховували за теорією BET. Перед вимірюванням дослідні зразки прожарювали в вакуумі за температури 180°C впродовж 24 годин. Площу поверхні зразків розраховували за теорією BET (Брунауера-Еммета-Теллера). Розмір пор оцінювали за допомогою теорії функціоналу густини (DFT). Необхідно зазначити, що при розрахунку площі поверхні адсорбентів теорії BET і DFT дають результати, які гарно узгоджуються між собою. Але оскільки загально прийнятим є розрахунок площі поверхні за допомогою теорії Брунауера-Еммета-Теллера, то нами була також використана саме ця теорія.

### 2.2.4 ІЧ-спектроскопія

ІЧ спектри натрованого і протонованого зразків  $TiO_2$  реєстрували на спектрофотометрі SPECORD M80 у діапазоні 4000-300  $cm^{-1}$ . Для якісного і кількісного аналізу зразків використовували ІЧ-спектроскопію, за допомогою якої можна оцінити будову складних комплексних йонів у сполуках, фазовий склад, а також різний координаційний стан атомів у структурі анатазу та рутилу. ІЧ-спектри дослідних зразків були одержані на приладі Double-beam spectrophotometer SPECORD M80. Для запису спектру наважку зразка (4 мг) змішували з KBr у співвідношенні 1:100, подрібнювали в вібраційному млині 10 хвилин. Із одержаної суміші пресуванням формували прозору пластинку розміром 20×5 мм<sup>2</sup>.

## 2.2.5 Вимірювання точки нульового заряду поверхні досліджених адсорбентів та особливості проведення адсорбційних досліджень при різних рН

Для оцінювання здатності поверхні синтезованих адсорбентів приєднувати катіони або аніони була визначена точка нульового заряду поверхні. Як правило  $pH_{ТНЗ}$  є значенням від'ємного десяткового логарифму активності потенціал-визначаючого йону поверхні твердого тіла, що контактує з електролітичним середовищем. Визначення рН точки нульового заряду поверхні Н-ТіО<sub>2</sub> та Na-ТіО<sub>2</sub> проводили методом дрейфу водневого показника середовища.

Приготувати 100 мл стандартного 0,1 н розчину електроліту (NaCl), з якого далі приготувати 5 робочих розчинів натрій хлориду з різним значенням рН ( $pH = 2, 5, 7, 9, 11$ ). Для цього додають 0.1н розчин HCl (для отримання розчинів із рН менше 7) або 0.1н розчин NaOH (для отримання розчинів із рН більше 7). Зважують 5 наважок досліджуваного зразка по 0,1 г на аналітичній вазі з точністю до 0,001 г. Відбирають піпеткою по 10 мл розчинів з рН від 2 до 12 та переносять в пронумеровані бюкси, вимірюють значення  $pH_0$  за допомогою рН-метра з хлор-срібним електродом. Для цього електрод промивають дистильованою водою витирають фільтрувальним папером і занурюють у бюкс на 15мм. Його залишають на 10 хв для встановлення рівноваги між йонами  $H^+$  –  $OH^-$  та електродом. Вимір проводять не менше 3 разів, значення  $pH_{01}, pH_{02}, pH_{03}$  заносять до таблиці 1 і вираховують середнє значення  $pH_0$ .

У бюкси з розчинами з відповідним  $pH_0$  насипають попередньо зважений зразок ( $m_{зразка} = 100$  мг) та витримують 20 хв при періодичному перемішуванні за кімнатної температури.

Бюкси з розчинами поміщають в ультразвукову ванну, заповнюють її водою на 2/3 і піддають порошки дії ультразвуку протягом 60 с при 50 Гц.

Бюкси з розчинами витягують з ультразвукової ванни (воду з неї зливають!) і ще продовжують періодично перемішувати близько 30 хв, а потім їх залишають відстоюватися для встановлення рівноважного  $pH_i$ . Через 60 хв

(сорбент повинен повністю осісти на дно) визначають значення  $pH_1$  розчину над порошком. Електрод залишають на 10 хв для встановлення рівноваги між йонами  $H^+ - OH^-$ . Вимір проводять не менше 3 разів, значення  $pH_1$ ,  $pH_2$ ,  $pH_3$  заносять до таблиці 1 і вираховують середнє значення.

### 2.3 Методика адсорбційних досліджень

Дослідження адсорбційної спроможності  $H-TiO_2$  і  $Na-TiO_2$  щодо катіонів барію, стронцію, ітрію, цирконію та цинку; а також аніонів хлору, бромиду та йодиду проводили в статичних умовах. Зазвичай маса адсорбенту становила 50 мг, об'єм розчину солі відповідного елемента 5 мл. Варіювали тривалість взаємодії, рівноважну концентрацію адсорбату та кислотність розчину. Вимірювали початкову та рівноважну концентрації катіонів металів або аніонів. Величину адсорбції розраховували за формулою:

$$q_e = \frac{[(C_o - C_e)V]}{m} \quad (2.2)$$

Тут  $q_e$  – кількість адсорбованих йонів, мг/г;  $C_o$  та  $C_e$  – початкова і залишкова (рівноважна) концентрація адсорбату у розчині, мг/л;  $V$ - об'єм розчину, л;  $m$ - маса адсорбенту, г.

Початкову та рівноважну концентрацію катіонів важких металів: стронцію, ітрію, цирконію, барію та цинку вимірювали різними методами, зокрема методом маспектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою, методом рентгено-флуоресцентного аналізу поверхні та методом комплексометричного титрування. Аналітичне визначення початкової і рівноважної концентрації галогенів проводили за методом Мора.



## 2.4 Методи аналізу початкової і рівноважної концентрації йонів стронцію, або йонів інших важких металів

### 2.4.1 Масспектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою ICP-MS

Дослідження можливості розділення йонів стронцію, ітрію і цирконію з використанням адсорбентів  $\text{H-TiO}_2$  і  $\text{Na-TiO}_2$  проводили у статичних умовах. Початкову і кінцеву концентрацію досліджуваних йонів вимірювали масспектрометрично за ізотопами  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{90,91}\text{Zr}$  з використанням масспектрометра 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  $m/z$ .



Рис.2. 1 ICP-MS спектрометр "Element-2" встановлений у Лабораторії Ядерної Криміналістики, Київ, Інститут Ядерних Досліджень (KINR)

$^{90}\text{Sr}$  та  $^{90}\text{Y}$  є продуктами поділу ядер урану і від загальної маси уламкових радіонуклідів їх відділяють методом осадження з оксалатами ітрію, або з оксалатами стронцію-ітрію [78]. 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  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Zr}$ ,  $^{91}\text{Zr}$  та  $^{89}\text{Y}$ .



Рис. 2.2 Зображення ультрачистих стандартів важких металів (ultrapure standard solutions (USA))

Перевагою мас-спектрометрії 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 [61] (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 ( $^{103}\text{Rh}$ ). Похибка, яку можуть вносити процеси утворення полійонів  $^{89}\text{Y}^1\text{H}$  ( $m/z=90$  amu) була оцінена з використанням розчину Стандарту 1 (суміш  $10\text{ ng }^{88}\text{Sr}$  і такої ж кількості  $^{89}\text{Y}$ ). Стандарт 2 – це суміш  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{90}\text{Zr}$ ,  $^{91}\text{Zr}$ , 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%  $\text{HNO}_3$  '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  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{90}\text{Zr}$ ,  $^{91}\text{Zr}$ , і внутрішнім стандартом  $^{103}\text{Rh}$ . Як правило, вимірювання повторювали тричі.

Приклади спектрів ICP-MS за літературними даними наведено на рисунку 2.2.

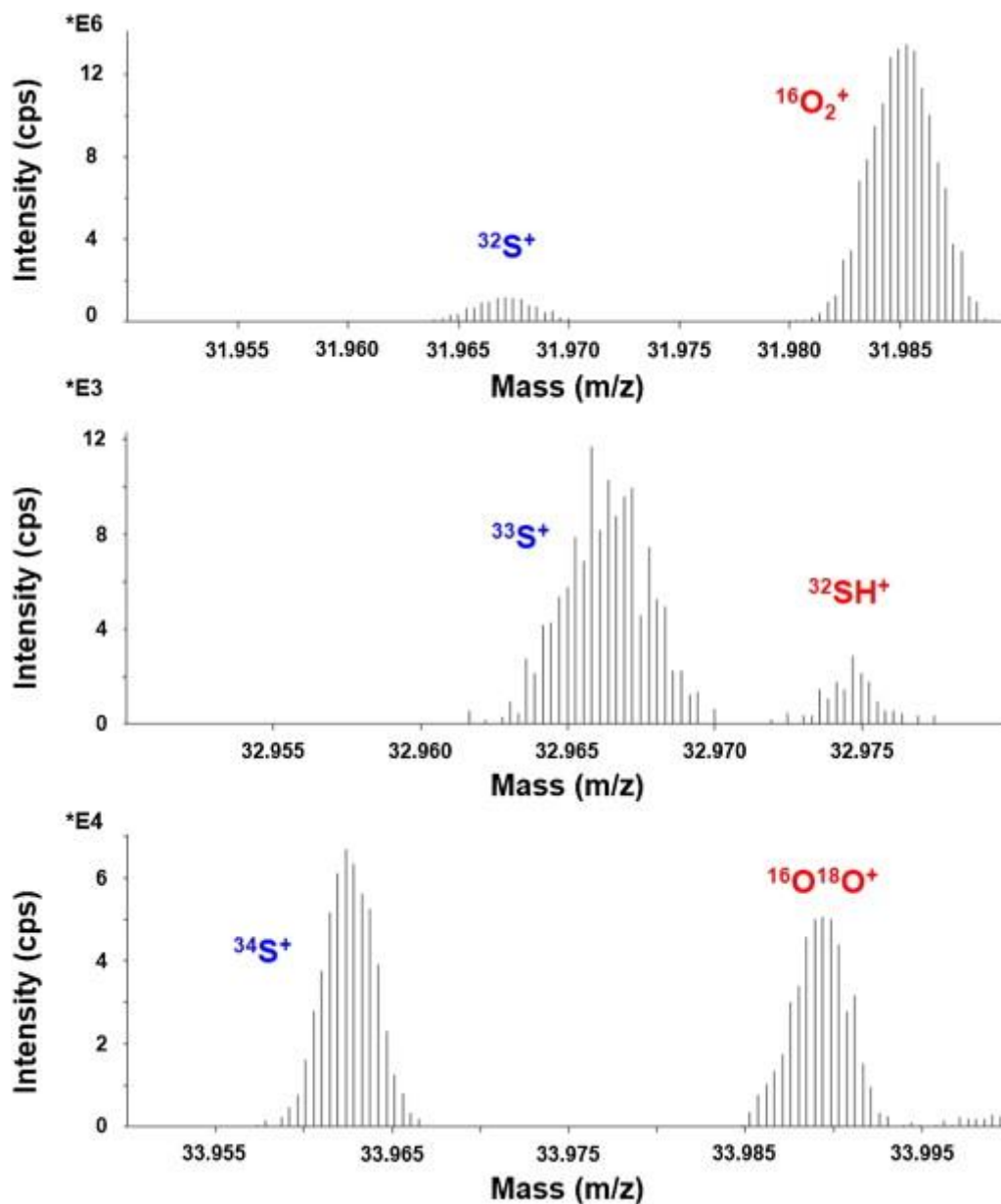


Рис.2.3 Приклади ICP-MS – спектрів за літературними даними [79].

ICP-MS спектри початкових розчинів суміші стронцію, ітрію і цирконію та розчинів суміші після розділення стронцію, ітрію та цирконію, одержані у нашій роботі, наведені на рисунках 2.4 і 2.5

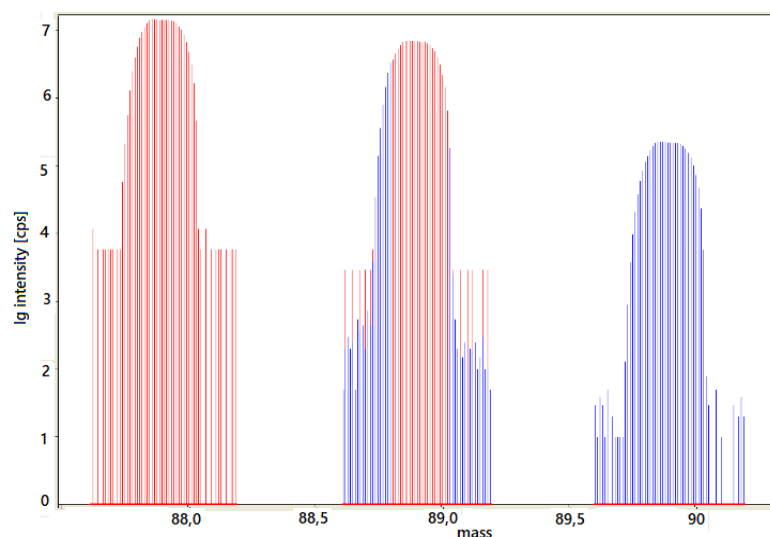


Рис. 2.4 ICP-MS спектри розчинів після розділення суміші стронцію, ітрію та цирконію за допомогою адсорбенту 4As-TiO<sub>2</sub>

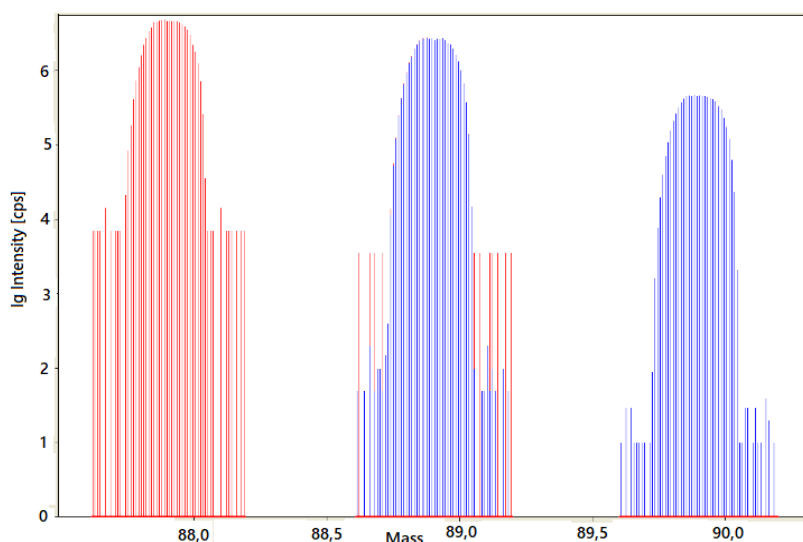


Рис.2.5 ICP-MS спектри розчинів після розділення суміші стронцію, ітрію та цирконію за допомогою адсорбенту Dowex HCR-s/s

Зовнішнє калібрування мас-спектрометра здійснювали за допомогою калібрувальної суміші Standard A (calibration Standard ICP-MS-68A), яка містить відому концентрацію елементів. Співвідношення між сигналом імпульси за секунду [Cps] та концентрацією елементів є лінійним приблизно у інтервалі 8-12 порядків збільшення концентрації (див. Рисунок 2.7).

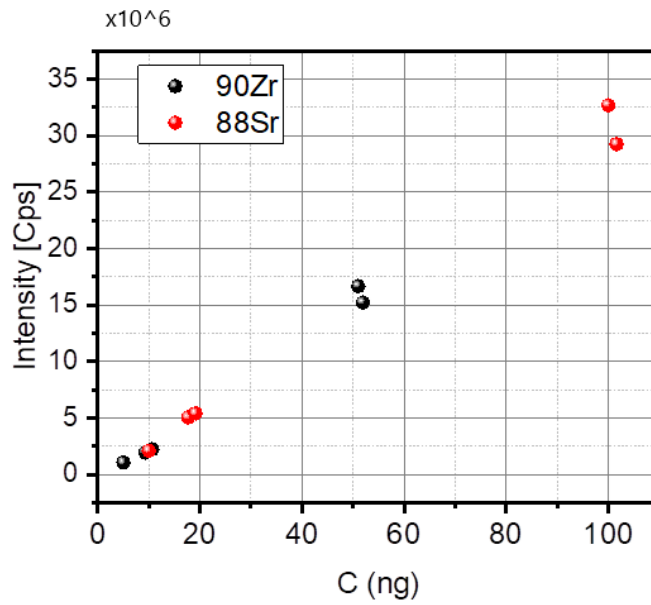
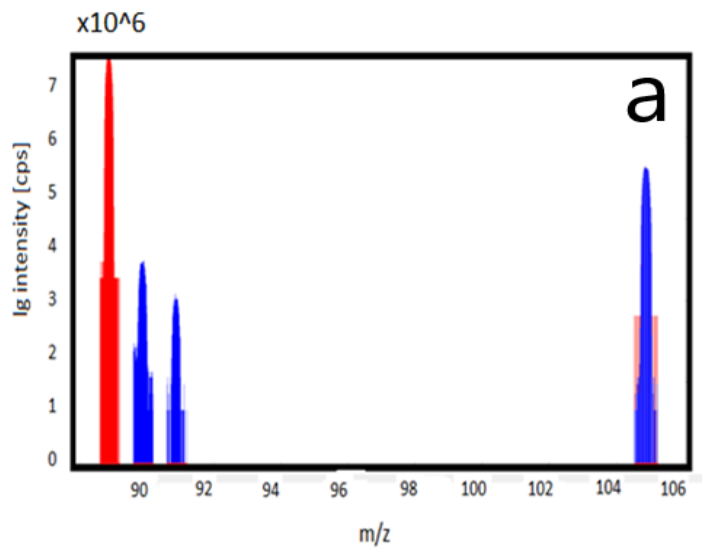


Рис. 2.6 Залежність інтенсивності (ефективності) реєстрації ізоотопів  $^{88}\text{Sr}$  and  $^{90}\text{Zr}$  з використанням ICP-MS “Element-2” від їхньої концентрації вираженої в нанограмах [нг].



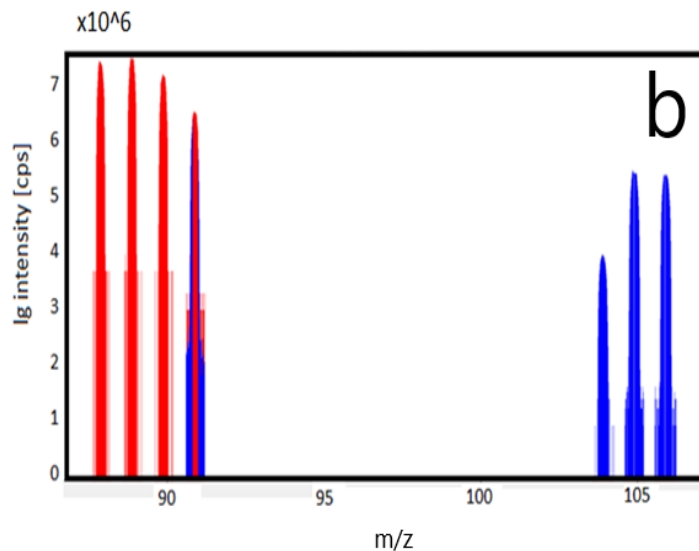


Рис.2. 7 Експериментальні ICP-MS спектри поліонів  $\text{Sr}+\text{O}^{16}/\text{Sr} - 0.03 \%$ ;  
 $\text{Y}+\text{O}^{16}/\text{Y} - 0.9 \%$ ;  $\text{Zr}+\text{O}^{16}/\text{Zr} - 1.6 \%$

Також контролювали утворення поліонів  $^{88}\text{Sr}^{16}\text{O}$ ,  $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}$ , and  $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}$ . Природні інтерференції. Україна багата родовищами, які містять цирконій. Це досить розповсюджений елемент у земній корі і у зразках ґрунту, піску, каоліну тощо [80]. Тому обов'язковим є контроль за ізотопним співвідношенням ізотопів цирконію при визначенні співвідношення  $^{90}\text{Zr}$  та  $^{90}\text{Sr}$  при датуванні невідомих стронцій-ітрієвих джерел з використанням мас-спектрометричного методу аналізу (ICP-MS). Змішення природнього ізотопного співвідношення цирконію (крім ізотопу з масою 90) може свідчити про мікродомішки наприклад молібдену, адже ізономи молібдену частково перекриваються масою з ізономами цирконію (Табл. 2.2). Однак, не існує ізоному молібдену з масою 91 атомних одиниць, точно так же, як немає стабільного ізоному цирконію з масою 95. Тому кількість і співвідношення ізонопу цирконію при проведенні визначення віку невідомих стронцій-ітрієвих джерел доречно проводити з врахуванням таких особливостей.

Природне співвідношення ізотопів молібдену та цирконію згідно бази даних Міжнародної Агенції з атомної енергетики.

Ізотоп	Розповсюдженість, %	Ізотоп	Розповсюдженість, %
92-Mo	14,65	90-Zr	51,45
94-Mo	9,19	91-Zr	11,22
95-Mo	15,87	92-Zr	17,15
96-Mo	16,67	94-Zr	17,38
97-Mo	9,58	96-Zr	2,8
98-Mo	24,29		
100-Mo	9,74		

Мікрозабруднення адсорбентів. Оскільки адсорбенти володіють активними адсорбційними центрами, здатними притягувати до себе катіони важких металів, радіонукліди тощо, і нерідко адсорбенти мають також активну поверхню, вони здатні накопичувати мікрокількості різноманітних елементів на своїй поверхні. Мас-спектрометричний аналіз передбачає використання реагентів високої чистоти: тричі дистильовану і дейонізовану воду (Milli-Q2), суперчисту кислоту ultra-pure 2% HNO<sub>3</sub>(Optima), ультра-чисті стандарти важких металів (ultrapure standard solutions (USA), тощо. У такому випадку навіть незначні кількості мікрозабруднень поверхні адсорбентів здатні внести значну похибку в експеримент (результати наведені у таблиці 7). Цей факт вказує на необхідність попередньої обробки (промивання) адсорбентів. У даній роботі показано, що промивання адсорбентів 10 мл дистильованої води Milli-Q2 та 5 ml суперчистої кислоти ultra-pure 2% HNO<sub>3</sub>(Optima) може видалити переважну більшість забруднень з поверхні адсорбентів. Результати показані на рисунку 20. Така підготовка адсорбентів перед мас-спектрометриєю широко використовується науковцями [4-6]. Можна також зазначити, що подібна

підготовка адсорбентів не впливає на їх адсорбційну здатність, якщо після промивання адсорбент висушити у суперчистій шафі при невисокій температурі до повітряно-сухого стану.

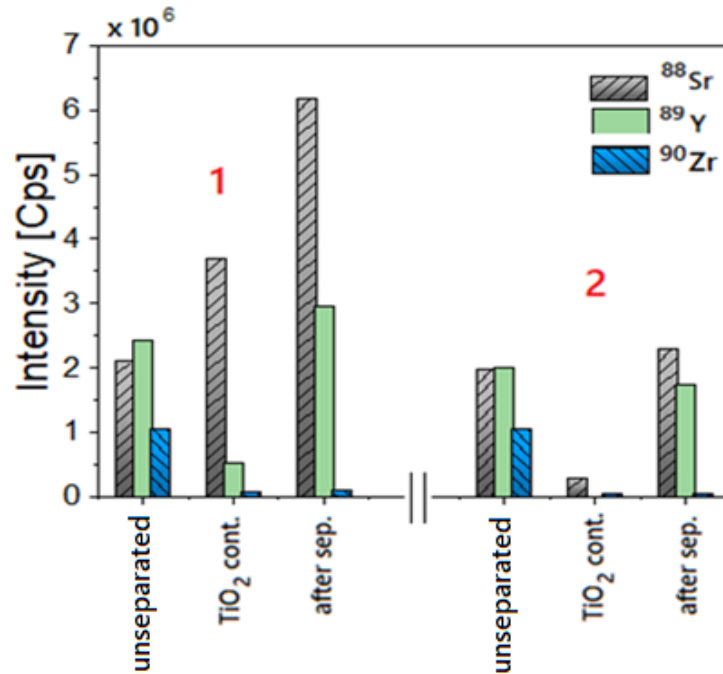


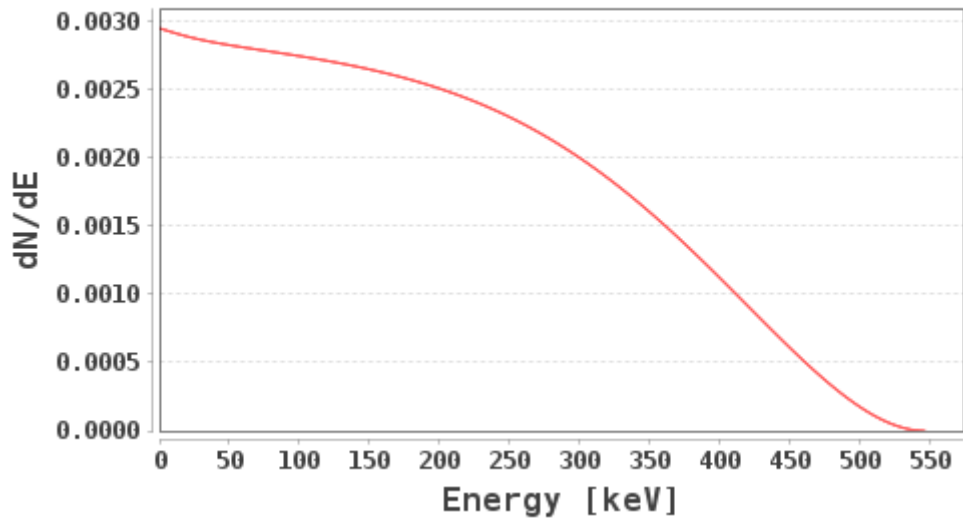
Рис. 2.8 Вплив попередньої обробки діоксиду титану на кількість забруднень, які виділяються з поверхні TiO<sub>2</sub> у суперчисту 2% HNO<sub>3</sub> під час маспектрометрії згідно з публікацією [61]

#### 2.4.2 Рідинно-сцинтиляційне визначення <sup>90</sup>Sr

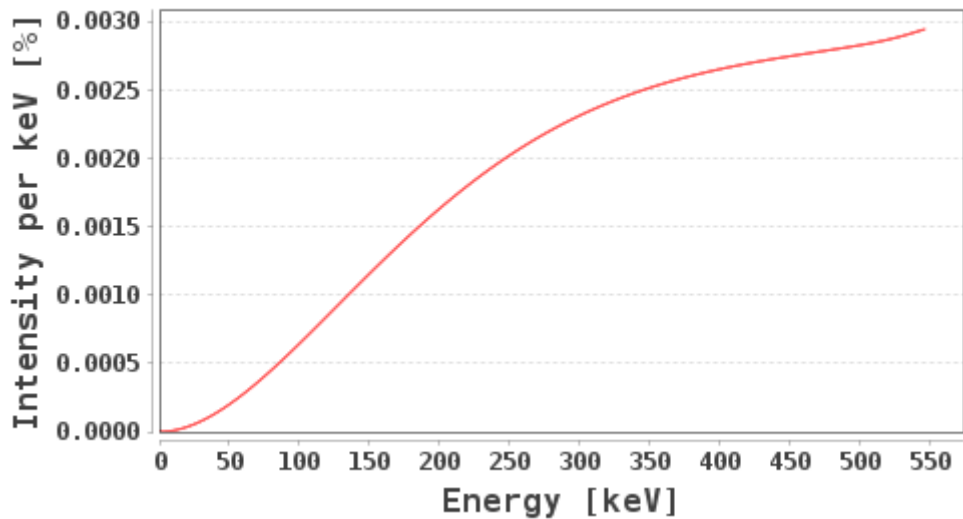
Рідинно-сцинтиляційне визначення (LSC) використовують для аналізу радіонуклідів – чистих бета- випромінювачів (pure  $\beta^-$  -emitters), таких як <sup>90</sup>Sr або <sup>90</sup>Y [81-82]. Відомим є факт, що  $\beta^-$  частки, які випромінює <sup>90</sup>Sr мають інтервал енергій і їх максимальна енергія досягає 0.546 MeV.



## Beta spectrum



## Anti neutrino spectrum



## Bremsstrahlung spectrum

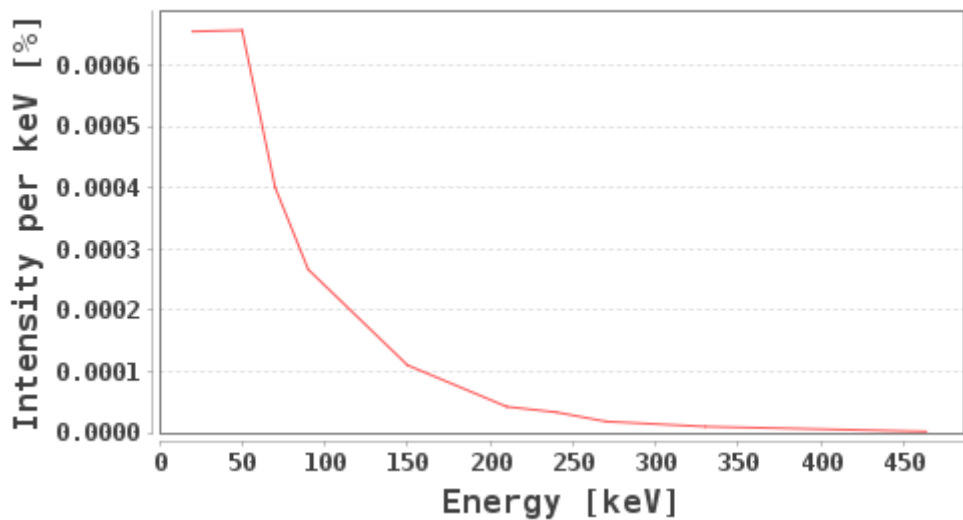
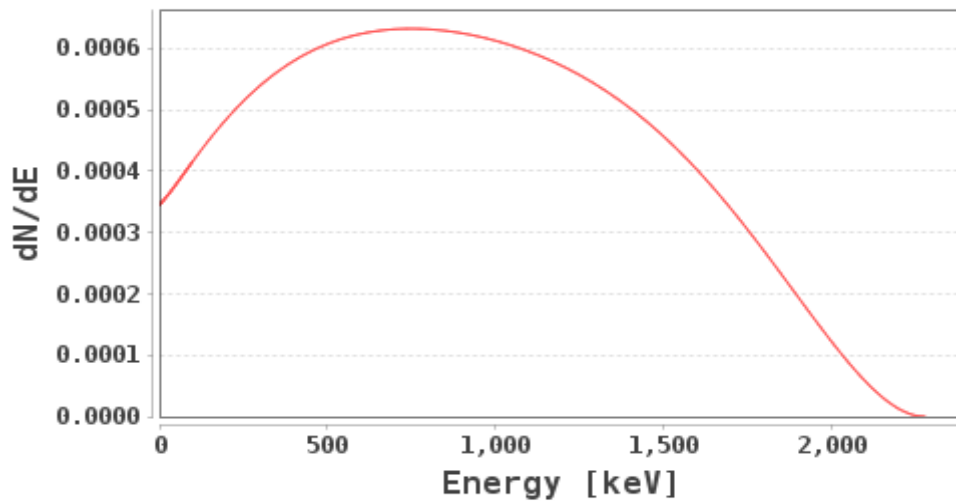
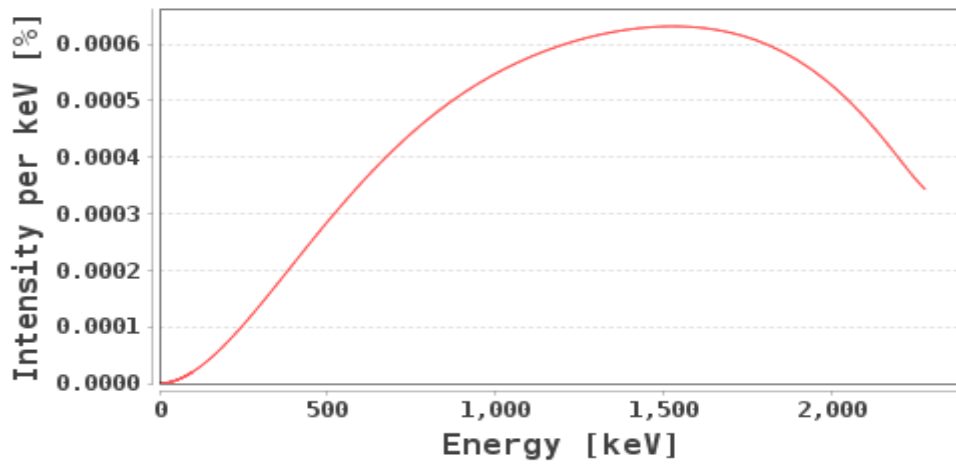


Рис. 2.9 Бета спектр  $^{90}\text{Sr}$  а також спектр антинейтрино даного радіонукліду і гальмівного випромінювання згідно з базою даних [9]

### Beta spectrum



### Anti neutrino spectrum



### Bremsstrahlung spectrum

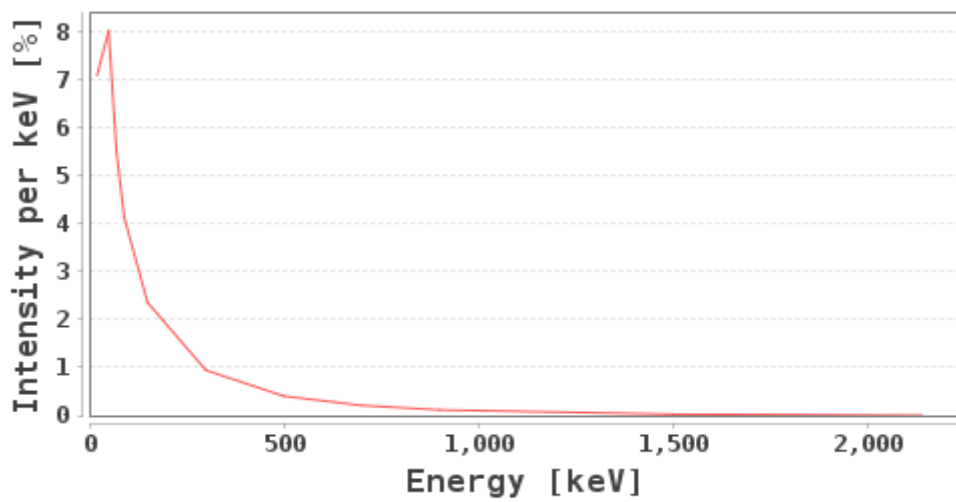


Рис. 2.10 Бета спектр  $^{90}\text{Y}$  а також спектр антинейтрино даного радіонукліду і гальмівного випромінювання згідно з базою даних [9]

При одночасній присутності у розчині декількох радіонуклідів  $\beta^-$  - випромінювачів, наприклад  $^{90}\text{Sr}$  та  $^{90}\text{Y}$  їх  $\beta^-$  -частки можуть частково перекриватися, що надзвичайно ускладнює процес їх аналізу. Типовий LSC спектр  $\beta^-$  -часток  $^{90}\text{Sr}$  і  $^{90}\text{Y}$  при їх одночасній присутності у досліджуваному зразку наведено на рисунку 2.11

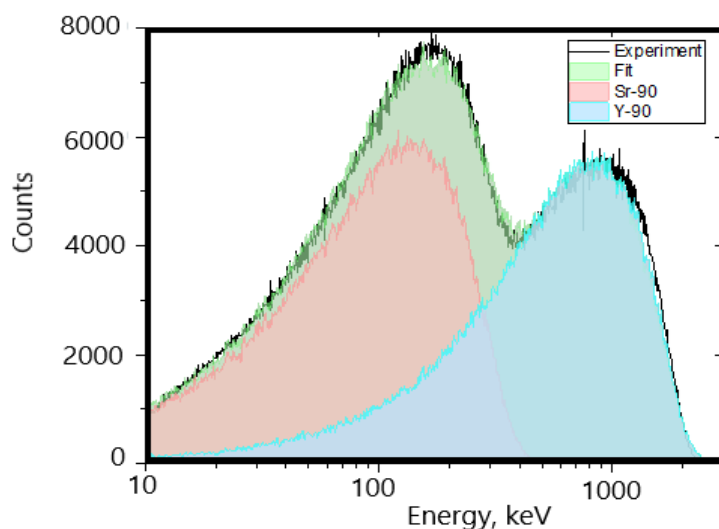


Рис. 2.11 Експериментальний LSC спектр. Рисунок адаптовано із літератури [87]

Як і всі методи аналізу, метод рідинної-сцинтиляції має переваги і недоліки. До переваг методу LSC відносять високу ефективність реєстрації радіонуклідів та  $4\pi$  геометрію. До недоліків даного методу можна віднести необхідність застосовувати коктейлі органічних сцинтиляторів, зміщення спектрів і, що нерідко буває, поглинання вторинного випромінювання рідини-сцинтилятора (зазвичай відбувається у лужних розчинах). Поглинання вторинного випромінювання вносить похибку у визначення концентрації радіонуклідів. Тому для підвищення точності поряд із експериментальними вимірами методом LSC, використовують також програмні розрахунки і методи симуляції.

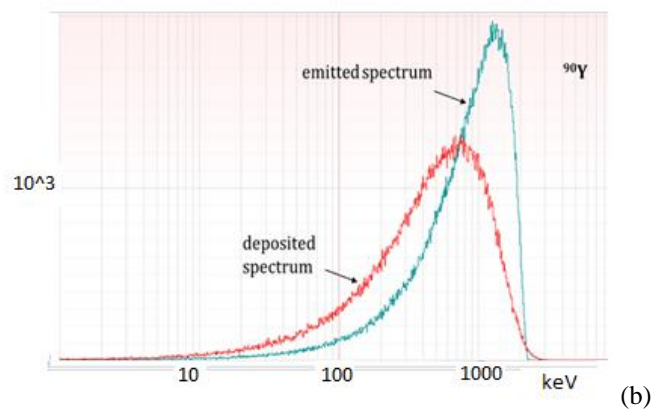
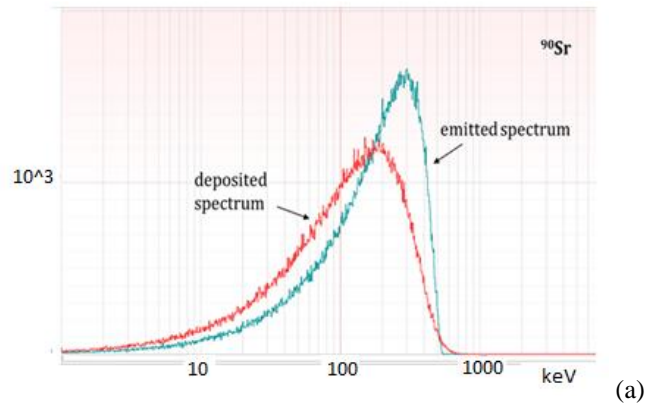


Рис.2.12 Порівняння експериментальних спектрів і еталонних спектрів бази даних IAEA (a) для  $^{90}\text{Sr}$ ; (b) для  $^{90}\text{Y}$

У даних дослідженнях кількість  $^{90}\text{Sr}$  контролювали з використанням низькофонового рідинно-сцинтиляційного спектрометра-радіометра Quantulus-1220. 1 мл джерела змішували із 20 мл рідкого органічного сцинтилятора Optiphase “HISAFE” 3 і вимірювали спектри. Для того, щоб зменшити неточності даного методу з використанням методу Монте-Карло були побудовані модельні спектри на основі теоретичних спектрів баз даних бібліотеки IAEA для радіонуклідів  $^{14}\text{C}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  та  $^{90}\text{Y}$ . Це дало змогу визначити параметризовані значення роздільної здатності спектрометра Quantulus-1220 і часткового зсуву спектрів.

Після вимірювань активності джерела  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$  методом рідинної сцинтиляції розраховували кількість  $^{90}\text{Sr}$  з урахуванням усіх поправок, визначених у пунктах 1-3, за формулою (2.3).

$$A = \lambda \cdot N_{\text{Sr}} \quad (2.3)$$

### 2.4.3 Комплексометричне визначення катіонів важких металів

Комплексометрія - титриметричний метод аналізу, що базується на реакціях утворення розчинних, дуже міцних комплексів полідентатних лігандів-комплексонів із катіонами лужноземельних та важких металів. Комплексометрією можна визначати як іони-комплексоутворювачі, так і іони або молекули - ліганди. Іони-комплексоутворювачі характеризуються координаційним числом, що показує число атомів або атомних угруповань, які вони можуть зв'язати (координувати), будучи центральним іоном в комплексному поєднанні. Найбільш часто координаційне число дорівнює 6 і 4, рідше - 2.

Ліганди характеризуються дентатністю (від лат. Dentatus - зубчастий), тобто здатністю займати певне число координаційних місць (зв'язків) біля центрального іона. Неорганічні ододентатні ліганди ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NH}_3$  та ін.) обмежено застосовуються в комплексометрії. Це пов'язано з тим, що ододентатні ліганди реагують з іонами металу з координаційними числами більше одиниці поетапно, з утворенням спектру проміжних сполук.

При комплексометричному титруванні потрібно дотримуватись основної умови: в точці еквівалентності визначувані катіони повинні практично бути зв'язані в комплексі. Константа нестійкості цих комплексонів повинна бути незначна. Титрування катіонів розчином комплексону проводиться при дотриманні ряду умов:

- 1) відсутність побічних реакцій з іонами титрованого металу;
- 2) контрастний перехід забарвлення індикатора;

3) певне значення рН титрованого розчину.

У даних дослідженнях як індикатори використовували Еріохром чорний Т, та Ксиленоловий Оранжевий.

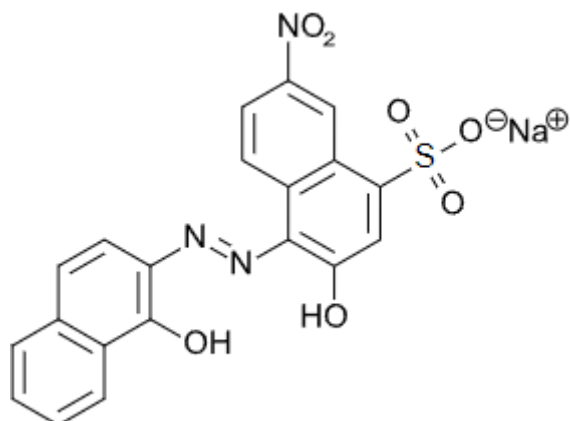


Рис.2.13 Структурна формула Еріохрому чорного Т [84]

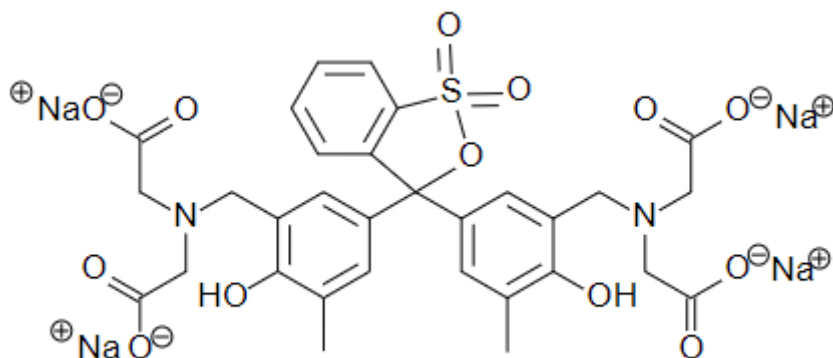


Рис.2.14 Структурна формула Ксиленолового помаранчевого [85]

#### 2.4.4 Методика адсорбції йонів важких металів у динамічних умовах (йонобмінні смола DOWEX HCR-S/S)

Адсорбція в динамічних умовах досліджувалась за допомогою пластикової колонки об'ємом 5 мл у яку було внесено 2мл (1,6 г) іонобмінної смоли DOWEX HCR-S/S. У дану колонку перстальтичним насосом подавався індивідуальний водний розчин солі досліджуваного елемента, або суміш солей досліджуваних елементів об'ємом 5 мл. суміш солей стронцію, ітрію і цирконію, містила 10 мл 0,005M SrCl<sub>2</sub>, 10 мл 0,005M YCl<sub>3</sub>; 15 мл 0,005M ZrOCl<sub>2</sub> (5 мл такої суміші відбирали для динамічної адсорбції). Швидкість пропускання розчину була 0,05 мл/ 1 секунду, тобто 1 крапля/1 секунду. Процес відбувався при рН=2-3. Після

колонки досліджуваній розчин відбирався у віали і проводився аналіз на вміст досліджуваного елементу, наприклад стронцію. Регенерацію (вимивання) адсорбованих елементів із колонки здійснювали 1М розчином NaCl, як рекомендують виробники іонообмінної смоли.

#### **2.4.5 Визначення галогенів за методом Мора**

Метод Мора - це аналітична методика, в якій визначають концентрацію галогенід-йону шляхом прямого титрування нітратом срібла ( $\text{AgNO}_3$ ). У способі використовують нітрат срібла та зразок, що містить водний розчин галогенід-йонів. Зазвичай цей метод визначає кількість хлорид-іонів. Як індикатор для виявлення кінцевої точки титрування використовують хромат калію. Показник-поява червоного кольору. Методом Мора до зразка ми повинні додати нітрат срібла з бюретки. Індикатор також додається до вибірки перед початком титрування. Потім іони хлориду у зразку реагують з доданими катіонами срібла, утворюючи осад хлориду срібла. Коли всі іони хлориду осаджуються, додавання ще однієї краплі нітрату срібла змінить колір індикатора хромату калію, вказуючи кінцеву точку титрування [22]. Зміна кольору обумовлена утворенням червоного осаду хромату срібла.

#### **2.4.6 Рентгено-флуоресцентний аналіз (XRF)**

Рентгено-флуоресцентний (XRF) аналіз зразків до і після адсорбції здійснювали з використанням флуоресцентного X-променевого аналізатора (Bruker AXS, Karlsruhe, Germany). Вміст катіонів важких металів, адсорбованих поверхнею  $\text{H-TiO}_2$  та  $\text{Na-TiO}_2$  визначали за піками 8,639 keV (Zn); 14,166 keV (Sr); 32,194 keV (Ba). Для проведення ефективного рентгено-флуоресцентного аналізу поверхні досліджених адсорбентів до та після процесу адсорбції, адсорбент після процесу адсорбції промивали дистильованою водою та висушували до повітряно-сухого стану.

#### **2.4.7 Методи визначення початкової і залишкової концентрації йонів ітрію у розчині**

Початкову та рівноважну концентрацію катіонів  $Y^{3+}$  вимірювали методом комплексометричного титрування (високі концентрації йонів ітрію у розчині) а також методом мас-спектрометрії, якою аналізували мікроконцентрації йонів ітрію у розчині [86]. При визначенні початкової і рівноважної концентрації ітрію у розчині методом мас-спектрометрії використовували мас-спектрометр MX7304A. Даний мас-спектрометр представляє собою однополюсний (монопольний) варіант квадрупольного мас-спектрометра і належить до класу динамічних мас-спектрометричних приладів. Принцип його дії ґрунтується на тому, що відхилення іонів аналізованої речовини в процесі їхнього руху уздовж осі квадрупольної аналітичної системи при дії на них змінного електричного поля, направлено перпендикулярно осі, залежить від їхньої маси. Результати вимірювались у кількості імпульсів за секунду Cps "count per second" відносно  $m/z$  [92]. При визначенні початкової і рівноважної концентрації ітрію у розчині методом мас-спектрометрії використовували прилади для вимірювання об'єму аналіту Dragon Lab Сертифікат ISO 9001/13485, а також високочисті стандарти ітрію (High Purity Standards, USA),  $YCl_3$  та високочисту дистильовану, дейонізовану  $H_2O$ .

#### **2.4.8 Дослідження радіаційної стійкості адсорбенту Na-TiO<sub>2</sub>**

Мета даних досліджень – вивчити поведінку адсорбенту і зміну або незмінність його адсорбційних властивостей у полі інтенсивного  $\beta$  - випромінювання. У роботах було показано [10] що радіаційна стійкість адсорбентів проявляється у незмінності їх адсорбційних властивостей, тобто адсорбент є радіаційно-стійким до певної дози опромінення, якщо іонізуюче випромінювання певного типу і даної дози не руйнує центри адсорбції, які



зумовлюють адсорбційну здатність. У даних дослідженнях також була вибрана така стратегія досліджень і як індикатор радіаційної стійкості було вибрано адсорбційну здатність Na-TiO<sub>2</sub> щодо катіонів ітрію, яку вимірювали до та після опромінення.

Дослідження радіаційної стійкості адсорбенту Na-TiO<sub>2</sub> відносно високоенергетичного  $\beta^-$ -випромінювання проводили з використанням <sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Y  $\beta^-$ -часток Sirius встановленого у Мікротронній лабораторії ДВНЗ «УжНУ». Відстань від джерела до зразків адсорбентів складала 20 см. Потік електронів на такій відстані становив 10<sup>8</sup> ел/см<sup>2</sup>·с. Тривалість опромінення складала 2 доби. Після опромінення Na-TiO<sub>2</sub> витримували деякий час у темному приміщенні, а потім проводили дослідження адсорбції йонів ітрію із водного розчину YCl<sub>3</sub> у нейтральному середовищі.

## **2.5 Аналіз експериментальних даних адсорбції за допомогою кінетичних моделей та теорій адсорбції**

Аналіз експериментальних даних кінетики адсорбції проводили із застосуванням кінетичних моделей: моделей Лагергрена оснований на рівняннях псевдо-першого та псевдо-другого порядку; моделей хемосорбції Еловича та внутрішньо-частинкової дифузії Вебера-Моріса [86, 87]. До результатів рівноважної адсорбції були застосовані теорії локалізованої адсорбції на адсорбційних центрах Ленгмюра, теорія Френдліха та теорія нелокалізованої адсорбції Дубініна-Радущкевича. Аналіз рівноважної адсорбції проводили за допомогою теорій Ленгмюра і Френдліха методом нелінійної апроксимації з використанням опції “Solver add in” Microsoft Exel [100].

### 2.5.1. Кінетичні моделі адсорбції Вебера – Моріса, Еловича, Лагергрена, основані на рівняннях псевдо-першого і псевдо-другого порядку

Intra particle diffusion model. Згідно даної моделі – основний механізм адсорбції є дифузійне впровадження адсорбату у пори адсорбенту, інакше кажучи дана модель передбачає фізичний механізм адсорбції. Адсорбцію при цьому розділяють на три стадії 1) дифузія у приповерхневому шарі адсорбенту (film diffusion); 2) Дифузія вглиб пор адсорбенту (Particle diffusion); 3) Адсорбція в порах (Adsorption).

Рівняння внутрішньо-частинкової дифузійної моделі Вебера – Моріса, яка є найпростішою дифузійною моделлю має такий вигляд:

$$A_t = K_1 t^{\frac{1}{2}} + K_0 \quad (2.4)$$

Або, як нерідко пишуть у закордонних статтях

$$q_t = D_{ipd} \times t^{1/2} + k_0 \quad (2.5)$$

У ньому  $q_t$  – величина адсорбції й момент часу  $t$ , хв,  $D_{ipd}$  – коефіцієнт дифузійного впровадження. У публікаціях [86, 87] він позначений  $D_{ipd}$ ;  $K_0$  – величина або частка приграничного шару адсорбату.

Багато авторів вважають дифузію вглиб пор адсорбенту дуже важливою частиною процесу адсорбції катіонів важких металів або радіонуклідів неорганічними сорбентами, при цьому більш інтенсивній адсорбції відповідає більший коефіцієнт дифузійного впровадження.

Оскільки, як уже було зазначено, дифузійне впровадження може складатись із декількох стадій 1) дифузія у приповерхневому шарі адсорбенту, 2) дифузія вглиб пор адсорбенту, 3) адсорбція в порах, - то і графік залежності

нерідко має ступінчастий характер із чітко визначеними стадіями дифузії. Наприклад, при адсорбції катіонів стронцію арсенатованим  $\text{TiO}_2$  дифузія катіонів стронцію відбувається у дві стадії, які характеризуються різними коефіцієнтами дифузійного впровадження (Рис.2.15 ).

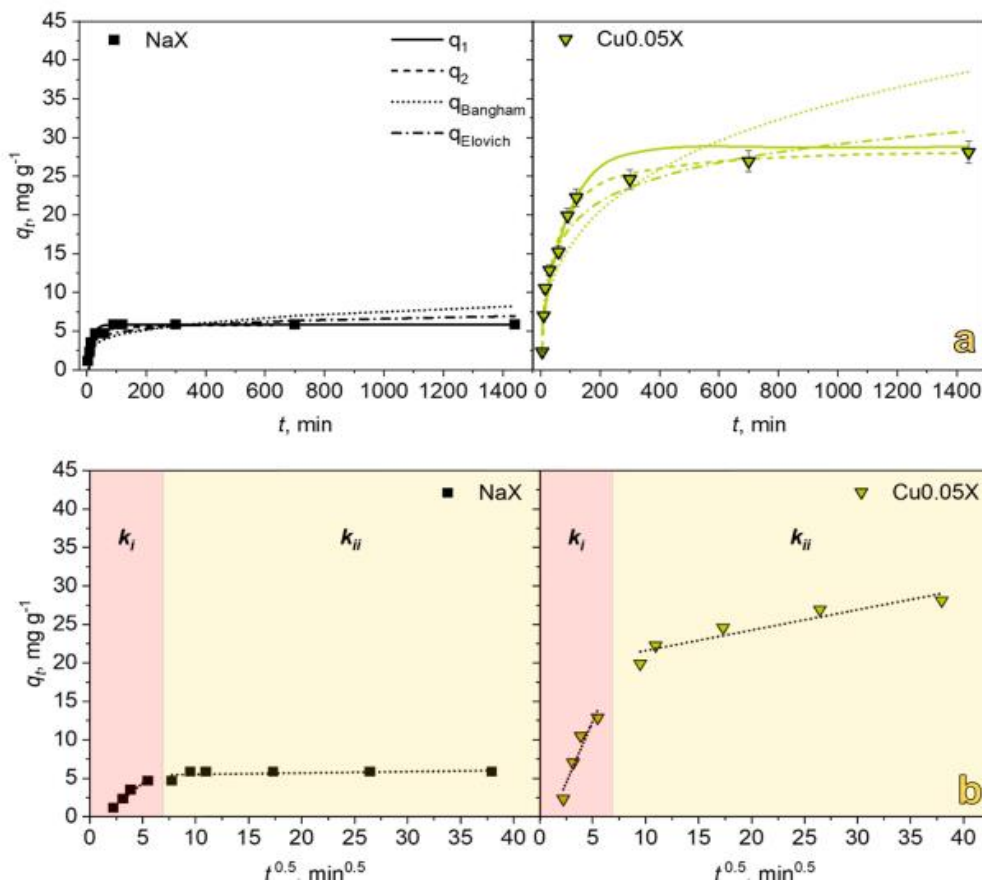


Рис.2.15 Стадії дифузії адсорбату у пори синтетичного цеоліту NaX і синтетичного цеоліту NaX, модифікованого CuO, адаптовано із літератури [88]

Може бути і так, що лише одна із стадій адсорбції визначається дифузією, на наступній стадії вже починають переважати інші механізми (як у випадку нано-адсорбенту амоній ванадату адсорбція відбувається комбінацією дифузії у міжшаровий простір і йонного обміну з молекулами амоні).

Кінетична модель Еловича (Рогінського-Зельдовича) розроблена для опису хемосорбції. Емпіричне рівняння Еловича було вперше запропоноване Рогінським і Зельдовичем у 1934 році для опису адсорбції монооксиду карбону на діоксиді мангану. Спрощений варіант даного рівняння наведено нижче:

## Нелінійне рівняння Еловича

$$\frac{dq_t}{dt} = a e^{-bt} \quad (2.6)$$

## Лінійна форма рівняння Еловича

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t) \quad (2.7)$$

Де  $q_e$  та  $q_t$  - кількість адсорбату, зв'язана поверхнею адсорбенту при досягненні рівноваги, або просто у момент часу  $t$ ;  $\alpha$  (мг/г хв) - константа, пов'язана з початковою швидкістю адсорбції  $dq_t/dt$ , при  $q_t = 0$ ;  $\beta$  (мг/г) - константа десорбції. Графік залежності  $q_t$  від  $\ln t$  має бути прямою лінією, нахил якої рівний  $(1/\beta)$  а перетин із віссю ОУ рівний  $(1/\beta)\ln(\alpha\beta)$ , звідки можна знайти початкову швидкість адсорбції і константу десорбції певного адсорбату.

Високі коефіцієнти лінійного наближення при застосуванні даної моделі вказують на високу імовірність проходження процесу адсорбції за механізмом хемосорбції, тобто хімічної поверхневої взаємодії. Рівняння Еловича також дуже гарно описує адсорбцію на сильно неоднорідній твердій поверхні (що доведено за допомогою СТО) [87]. Останні дослідження показують, що рівняння Еловича і псевдо-другого порядку виявляють дуже подібну поведінку на початкових стадіях адсорбції, коли система є далекою від стану рівноваги.

Розглянуті моделі є більш-менш гнучкими математичними формулами, які здатні адекватно моделювати характерну поведінку фізичної кінетики процесів різного роду, які відбуваються під час адсорбції (поверхнева хімічна реакція, внутрішньо-частинкова дифузія, утворення поверхневих водневих зв'язків, йонний обмін, тощо).

Існуючі в літературі теоретичні висновки не можна трактувати як загальні, а скоріше як такі, що відносяться до певної системи або до обмеженого діапазону умов експлуатації.

Більшій популярності набули напівемпіричні рівняння Лагергрена псевдо першого та псевдо другого порядку [83, 84, 90]. У 2006 році польські вчені на основі статистичної теорії швидкості міжфазного переносу теоретично довели емпіричні рівняння Лагергрена [84]. Автор цих рівнянь, щоб відрізнити перебіг в часі хімічної реакції (першого, другого і т.д. порядків) від перебігу в часі процесу сорбції, назвав процес адсорбції – реакцією псевдо першого .. і т.д. порядку [89, 90]. Однак, назва даної моделі (псевдо-перший порядок) також пов'язана з припущенням про незалежну від часу концентрацію розчиненої речовини (надлишок адсорбату, коли реакція взагалі-то має вищий порядок, наприклад другий, однак при надлишку адсорбату його зміни концентрації з часом настільки незначні, що адсорбція лімітується лише змінами у часі іншого реагенту і починає набувати властивостей реакції першого порядку).

Рівняння псевдо-першого порядку у нелінійній формі

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_0 - q_t) \quad (2.8)$$

Лінійна форма цього ж рівняння:

$$\log(q_0 - q_t) = \log q_0 - k_1 t / 2.303 \quad (2.9)$$

Константи швидкості, як хімічних реакції першого порядку так і сорбційних процесів, які описуються рівняннями псевдо першого порядку визначаються в одних і тих же одиницях час<sup>-1</sup> (як правило хв<sup>-1</sup>) k<sub>1</sub> [хв<sup>-1</sup>]. Звідси величина, обернена до коефіцієнта k<sub>1</sub> буде мати розмірність (час) і характеризувати час життя окремої вільної несорбованої частинки.

Одна із базових формул розрахунку  $k_1$ :

$$k_1 = 1/t (\ln q_e/(q_e - q_t)) \quad (2.10)$$

Графік для процесів, які можуть бути описані рівнянням псевдо першого порядку будується у координатах  $\log(q_e - q_t)$  від  $t$ .

Для хімічної реакції другого порядку розмірність константи швидкості буде концентрація<sup>-1</sup>час<sup>-1</sup>, наприклад, літр/(моль·с). Швидкість хімічних реакцій другого порядку пропорційна концентрації вихідних речовин [1]:

$$K_2 = 1/t (C_0 - C_t) / C_0 C_t \quad (2.11)$$

Для сорбційних процесів розмірність  $k_2$  відповідно буде виражатись у [г мг<sup>-1</sup> хв<sup>-1</sup>] [3-6]. Коефіцієнт можна розрахувати, користуючись виразом (5):

Рівняння псевдо-другого порядку у нелінійній формі має вигляд такий:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_0 - q_t)^2 \quad (2.12)$$

Відповідне йому лінійне рівняння

$$\frac{t}{q_t} = 1/k_2 q_0^2 + t/q_0 \quad (2.13)$$

$k_2$  [г·мг<sup>-1</sup> хв<sup>-1</sup>].

Графік для процесів, які можуть бути описані рівнянням псевдо другого порядку будується у координатах  $t/q_t$  від  $t$ .

Кінетичні моделі, які найчастіше використовують для аналізу експериментальних даних.

Кінетична модель	Лінійне рівняння	Графік залежності
Еловіча (Elovich)	$q_t = 1/\beta \ln(\alpha\beta) + 1/\beta \ln t$ (1)	$q_t$ $f(\ln t)$
Дифузійна модель (Intra- particle diffusion)	$q_t = D_{ipd} t^{1/2} + C$ (2)	$q_t$ $f(t^{1/2})$
Модель Лагергрена псевдо-першого порядку (Pseudo-first order)	$\log(q_e - q_t) = \ln q_t - k_1 t$ (3) нелогарифмічна форма $q_t/t = k_1 (q_e - q_t)$	$\ln (q_e - q_t)$ $f(t)$
Модель Лагергрена псевдо-другого порядку (Pseudo-second order)	$t/q_t = [1/k_2 q_e^2] + t/q_e$ (4) нелогарифмічна форма $t/q_t = k_2 (q_e - q_t)^2$	$t/q_t$ $f(t)$

$q_t$  – величина адсорбції при часі контакту  $t$ ; тривалість контакту вимірювали у хвилинах;  $q_e$  – величина адсорбції у стані рівноваги, тобто максимальна адсорбція при даній концентрації;  $k_{dif}$  ( $D_{ipd}$ ),  $k_1$ ,  $k_2$  – коефіцієнти дифузійної моделі та моделей Лагергрена псевдо-першого та псевдо-другого порядку відповідно.

Псевдо-перший порядок можна розглядати як вираз що може добре описати адсорбційні процеси у випадку значних тривалостей взаємодії (коли досліджувана система близька до рівноваги). Також рівняння псевдо-першого порядку може бути окремим випадком більш загальних кінетичних виразів.

Рівняння псевдо-другого порядку, в його інтегральному вигляді, також може розглядатися як асимптотичний наближений вираз, здатний імітувати поведінку, характерну для різних механізмів адсорбції. Одне з основних переваг рівняння псевдо-другого порядку над псевдо-першим порядком є його здатність «згладжувати» експериментальні дані при стані системи, близької до рівноваги.

Як видно з таблиці 2.3 застосування кінетичних моделей є нескладною процедурою, яка зводиться до побудови графіку у заданих координатах. Програми Excel, або Origin, які застосовуються для побудови графіків

розраховують рівняння даної прямої і лінійний коефіцієнт наближення (коефіцієнт кореляції  $R^2$ ) експериментальних точок до цієї прямої. Цей метод аналізу називають лінійною апроксимацією (оскільки графік-пряма лінія).

Коефіцієнт лінійного наближення вказує на придатність тієї, чи іншої кінетичної моделі до опису експериментальної адсорбції. Однак, як вказують ряд науковців [83] не завжди високий  $R^2$  є достатнім критерієм застосовності певної кінетичної моделі. Для повного аналізу ряд дослідників пропонують розрахувати за рівнянням, одержаним при лінійній апроксимації величини адсорбції і порівняти їх з експериментальними і розрахувати параметр Пірсона  $\chi^2$ . Даний параметр вказує на розбіжність між експериментальними величинами адсорбції і розрахованими теоретично, з використанням кінетичної моделі.

### 2.5.2 Теорії рівноважної адсорбції

Адсорбцію на поверхні тверде тіло – розчин можна розглядати, базуючись на двох принципово різних підходах. У першому підході припускається, що адсорбція обмежена моношаром на поверхні адсорбенту, а наступні шари адсорбату є нормальним розчином. Такий підхід є основою адсорбційної теорії Ленгмюра. Основні положення теорії Ленгмюра наступні:

Базові припущення теорії Ленгмюра [90]:

1. Поверхня адсорбенту є однорідна. Або хімічно неоднорідна поверхня, може вважатись однорідною, якщо адсорбат взаємодіє тільки з одним типом адсорбційних центрів.
2. Адсорбційні центри є локалізовані (тобто нерухомі). Теорія Ленгмюра – це теорія локалізованої адсорбції.
3. Усі центри енергетично еквівалентні і енергія адсорбції однакова для всіх центрів.
4. Одна молекула (атом, йон) адсорбату може закріпитись на адсорбційному центрі тобто адсорбція обмежується моношаром адсорбату на поверхні адсорбенту.



5. Молекули адсорбату не взаємодіють між собою, тобто на адсорбцію кожного окремо взятого йону або молекули адсорбату не впливає ступінь заповненості поверхні адсорбенту.

Другий принциповий підхід базується на припущенні, що адсорбція пов'язана з доволі широким (до 100 ангстрем) полімолекулярним міжфазним шаром, який знаходиться у потенціальному полі поверхні адсорбенту, яке спадає. Дана теорія адсорбції базується на теорії потенціального поля М. Поляні. Згідно з цією теорією адсорбція може бути визначена через рівновагу хімічного потенціалу адсорбату поблизу поверхні і хімічним потенціалом адсорбату у об'ємі розчину. У цій теорії взаємодія відбувається переважно силами Ван-дер-Вальса. І припускається, що взаємодії між молекулами адсорбату не відбувається (модель ідеального газу). Ця теорія була розроблена для випадку адсорбції газів поверхнею адсорбентів.

Справедливість і межі застосування обох теорій доведені експериментально. Однак для простого аналізу більш зручною є теорія моношару, тобто теорія Ленгмюра.

Нелінійна форма рівняння Ленгмюра:

$$q_e = \frac{A_\infty K C_e}{1 + K C_e} \quad (2.14)$$

$A_\infty$  – максимальна адсорбція, яка відповідає заповненню усіх адсорбційних центрів, мг/г;  $K_L$  – Константа Ленгмюра, л/мг;  $C_e$  – рівноважна концентрація адсорбату у розчині, мг/л.

Лінійні форми рівняння Ленгмюра:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{A_\infty} C_e + \frac{1}{A_\infty K_L} \quad (2.15)$$

$$\frac{q_e}{C_e} = -K_L q_e + A_\infty K_L \quad (2.16)$$

Згідно теорії Ленгмюра адсорбція на поверхні твердих тіл здійснюється за участю адсорбційних центрів, кожний з яких взаємодіє тільки з однією молекулою адсорбату в результаті чого утворюється мономолекулярний шар.

Рівняння німецького хіміка Френдліха (Herbert Max Finlay Freundlich) це емпіричне співвідношення між кількістю адсорбованої речовини ( $x$ ) та концентрацією її в розчині ( $C$ ) при сталій температурі. Рівняння справджується при малих концентраціях  $C$  при адсорбції на гетерогенній поверхні. При граничних умовах рівняння адсорбції Ленгмюра може трансформуватись у рівняння Френдліха.

$$q_e = K_f C_e^n \quad (2.17)$$

Де,  $K_f$  – константа Френдліха,  $\left(\frac{\text{мг/г}}{\left(\frac{\text{мг}}{\text{л}}\right)^n}\right)$ ;  $n$  – параметер адсорбції.

Лінійна форма рівняння ізотерми Френдліха

$$\log q_e = n \log C_e + \log K_f \quad (2.18)$$

Тобто теорія Френдліха це теж теорія локалізованої адсорбції на адсорбційних центрах, які однак неідентичні за енергією адсорбції і не є незалежними від ступеня заповнення поверхні.

Рівняння Дубініна-Радушкевича використовують для аналітичного опису ізотерм полімолекулярної нелокалізованої адсорбції йонів важких металів: Згідно припущень теорії Дубініна-Радушкевича фізичний зміст адсорбції близький до капілярної конденсації адсорбату у порах адсорбенту. Рівняння Дубініна-Радушкевича ґрунтується на потенціальній теорії Майкла (Мікаеля) Полянї –вченого угорського походження.

$$q_e = q_{max} \times \exp(-\beta \varepsilon^2) = q_{max} \times \left[ -\beta \times \left( RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right)^2 \right) \right] \quad (2.19)$$

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (2.20)$$

Тут  $q_e$  – величина адсорбції, ммоль·г<sup>-1</sup> при деякій рівноважній концентрації  $C_e$  моль·л<sup>-1</sup>;  $q_{\max}$  – максимальна величина адсорбції, ммоль·г<sup>-1</sup>;  $\beta$  – константа, пов'язана з енергією адсорбції (моль<sup>2</sup>·Дж<sup>-2</sup>);  $\varepsilon$  – потенціал Поляні (Дж·моль<sup>-1</sup>);  $R$  – універсальна газова константа, Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>,  $T$  – температура (К).

З використанням константи  $\beta$  можна розрахувати енергію адсорбції за рівнянням (2.21):

$$E_{ads} = \frac{1}{(2\beta)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.21)$$

Зазвичай використовують лінійну форму рівняння Дубініна-Радускевича:

$$\ln q_e = \ln A_{max} - \beta \varepsilon^2 \quad (2.22)$$

$\varepsilon^2$  – потенціал Поляні

Приклади застосування теорій адсорбції до експериментальних результатів. При застосуванні теорій адсорбції до експериментальних результатів, або іншими словами, при аналізі експериментальних результатів за допомогою якоїсь теорії адсорбції можна застосовувати, як і у випадку кінетичних моделей, метод лінійної апроксимації.

Лінійну апроксимацію здійснюють з використанням засобів для побудови графіків Excel або Origin. При побудові графіка можна проводити через експериментальні точки пряму і програма розрахує рівняння прямої і коефіцієнт лінійного наближення  $R^2$ . При цьому вважається що, чим ближче значення  $R^2$  до одиниці, тим більш імовірний механізм взаємодії адсорбату з поверхнею адсорбенту, описаний у даній теорії.

Наукова робота [86] вказує на неточності і недоліки даних методів апроксимації. Наприклад лінійна залежність при застосування теорії Ленгмюра  $(C_e/q) f C_e$ , може давати високе значення коефіцієнта лінійного наближення, оскільки величини  $(C_e/q)$  і  $C_e$  не є незалежні, у той час як процес не буде відповідати механізму Ленгмюра.

При застосування теорії Дубініна-Радускевича для лінійної апроксимації експериментальних ізотерм, результати є більш достовірними. Лінія будується у координатах  $\ln q_e f (R^2 T^2 \ln^2 (1+(1/C_e)))$ . Нахил цієї прямої ліній рівний  $(-\beta)$ , а з перетину із віссю ОУ можна визначити  $\ln q_{max}$ . Нагадаємо, що параметр  $\beta$  пов'язаний із енергією адсорбції, розрахунок якої може вказати на механізм адсорбції, наприклад фізична адсорбція ( $E= 1-16$  кДж/моль) або хемосорбція ( $E \geq 30$  кДж/моль).

Оскільки, лінійна апроксимація з використанням теорій Ленгмюра і Френдліха може бути неточною, автор роботи [83] рекомендує застосовувати метод нелінійної апроксимації, детально описаний у його роботі. Цей метод набув широкої популярності у сучасних авторів і дослідників.

При проведенні нелінійної апроксимації, ми за допомогою програми одержуємо теоретично розрахований за рівнянням даної теорії графік залежності у координатах таких, як і експериментальна ізотерма (у даному випадку  $q_e$  (мг/г)  $f C_e$  (мг/л), який є максимально наближеним до експериментальних значень. І за формою кривих ми можемо вже візуально оцінити відповідність певної теорії до експерименту. Наприклад, згідно рисунку, що наведені вище, теорія Ленгмюра описує краще експериментальні значення адсорбції катіонів стронцію борвмісними  $TiO_2$ , ніж теорія Френдліха.

Однак для наукових висновків необхідно розрахувати коефіцієнт кореляції  $R^2$  та параметр Пірсона  $\chi^2$ [86].

Коефіцієнт кореляції  $R^2$  та величину  $\chi^2$  розраховують за формулами (2.23) і (2.24):

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(q_{e,exp} - q_{e,calc})^2}{\sum(q_{e,exp} - q_{e,mean})^2} \quad (2.23)$$

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{e,exp} - q_{e,calc})^2}{q_{e,calc}} \quad (2.24)$$

І так, як і при лінійній апроксимації наближеність  $R^2$  до одиниці вказує на степінь достовірності результатів. Параметр Пірсона це фактично величина розбіжності між експериментально визначеними величинами адсорбції і розрахованими за певною теорією. В ідеалі цей параметр повинен бути якомога меншим.

## Розділ 3. Результати досліджень характеристик поверхні та адсорбційних властивостей натрованого $\text{TiO}_2$

### 3.1 Характеристики поверхні

Синтезований адсорбент, а також протоновану форму  $\text{TiO}_2$  досліджували, оцінюючи характеристики кристалічної ґратки, пористість, площу поверхні, елементний склад і точку нульового заряду. Такі дослідження дозволяють у повній мірі описати будову, морфологічні властивості і пояснити адсорбційну здатність натрованого  $\text{TiO}_2$ .

#### 3.1.1 Атомна структура дослідних зразків

Х-променеві дифрактограми протонованого зразка  $\text{H-TiO}_2$  і зразка з натровою поверхнею  $\text{Na-TiO}_2$  приведені на рис. 3.1 Кристалічна структура базового (протонованого) діоксиду титану відповідає структурі анатазу (просторова група симетрії  $I 41/amd$ ).

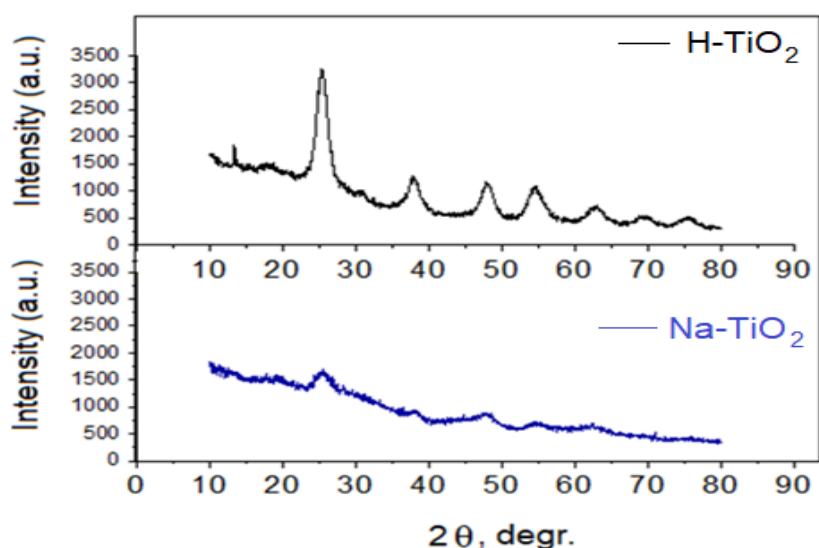


Рис. 3.1 Х-променеві дифрактограми протонованого зразка  $\text{H-TiO}_2$  і зразка з натровою поверхнею  $\text{Na-TiO}_2$

Коміркам цієї фази відповідають параметри:  $a=3,795\pm 0,0015\text{Å}$ ,  $c=9,488\pm 0,0023\text{Å}$ . Визначені методом апроксимації профілю дифракційних ліній аналітичними функціями середні розміри областей когерентного розсіювання (ОКР) базового  $\text{TiO}_2$  становлять  $\sim 5,0$  нм. Фактично розміри ОКР співпадають із розмірами первинних частинок матеріалу.

Дифрактограма зразка  $\text{Na-TiO}_2$  вказує, на перший погляд на те, що його кристалічна структура в значній мірі аморфізована. Внаслідок контактування частинок  $\text{TiO}_2$  з розчином  $\text{NaOH}$  здійснюється розупорядкування атомної структури поверхні частинок оксидного матеріалу. Це призводить до зростання дифузного розсіювання, особливо в області малих значень  $2\theta$ . Однак чіткі рефлекси анатазу засвідчують, що в оксидному матеріалі домінують кристалічні мотиви цієї фази. Коміркам анатазної фази відповідають параметри:  $a=3,841\pm 0,0075\text{Å}$ ,  $c=9,571\pm 0,0096\text{Å}$ . Середній розмір ОКР цього матеріалу становить  $\sim 3,7$  нм. Збільшення величини параметрів комірки анатазу натрованого зразка, відповідно на 1,2 і 0,9%, зумовлене розмірним ефектом. Малі за розміром первинні частинки цього оксидного матеріалу знаходяться під дією більш високого Лапласового тиску в порівнянні з частинками базового  $\text{TiO}_2$ . Зближення катіонів  $\text{Ti}^{+4}$  у ґратці матеріалу, в результаті дії високого тиску, та зменшення валентного кута  $\text{Ti-O-Ti}$  запобігається самочинним зростанням міжатомної відстані  $\text{Ti-O}$  [30, 31, 37]. Детальні дослідження вказують на те, що при синтезі натрованого  $\text{TiO}_2$  (при модифікуванні поверхні  $\text{TiO}_2$  катіонами натрію) підвищується дисперсність адсорбенту. Розміри первинних кристалітів на дифрактограмі зменшуються порівняно з протонованим  $\text{TiO}_2$ . Це призводить до зниження інтенсивності піків анатазу на дифрактограмі і підвищення дифузного розсіювання, особливо в області малих значень  $2\theta$ .

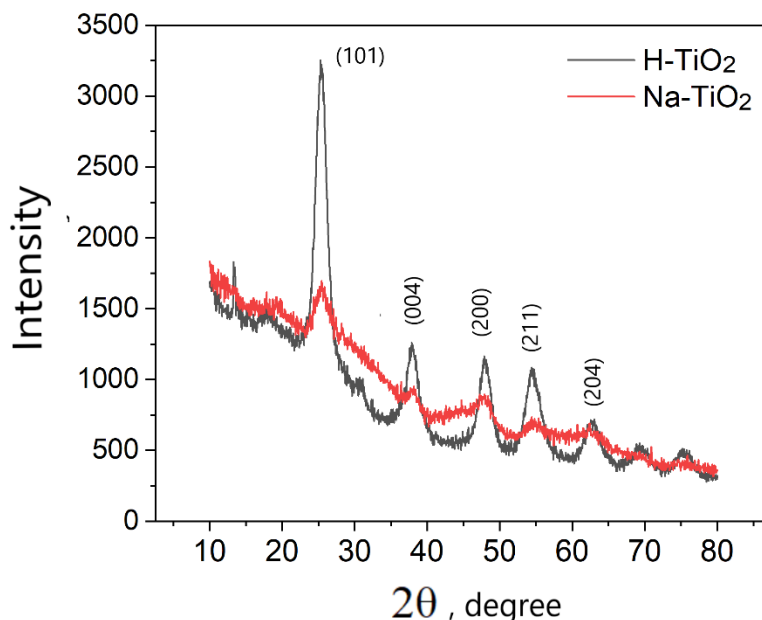


Рис. 3.2 XRD графіки H-TiO<sub>2</sub> і Na-TiO<sub>2</sub>, які засвідчують анатазну структуру досліджуваного адсорбенту.

Однак, структура адсорбенту залишається кристалічною. Чіткі анатазні рефлекси вказують на те, що в оксидному матеріалі переважають кристалічні мотиви цієї фази, це засвідчує рисунок 3.1 на якому накладені графіки дифрактограм протонованого і натрованого TiO<sub>2</sub>.

### 3.1.2 Морфологічний стан синтезованих зразків

На рис. 3.3 показані ізотерми адсорбції/десорбції молекул N<sub>2</sub> базовим (1) та модифікованим зразками TiO<sub>2</sub> за температури 77К. Розраховані за ізотермами параметри пористої структури сорбентів наведені в таблиці 3.1, а залежності розподілу об'єму пор за їх розмірами показані на рис. 3.4.



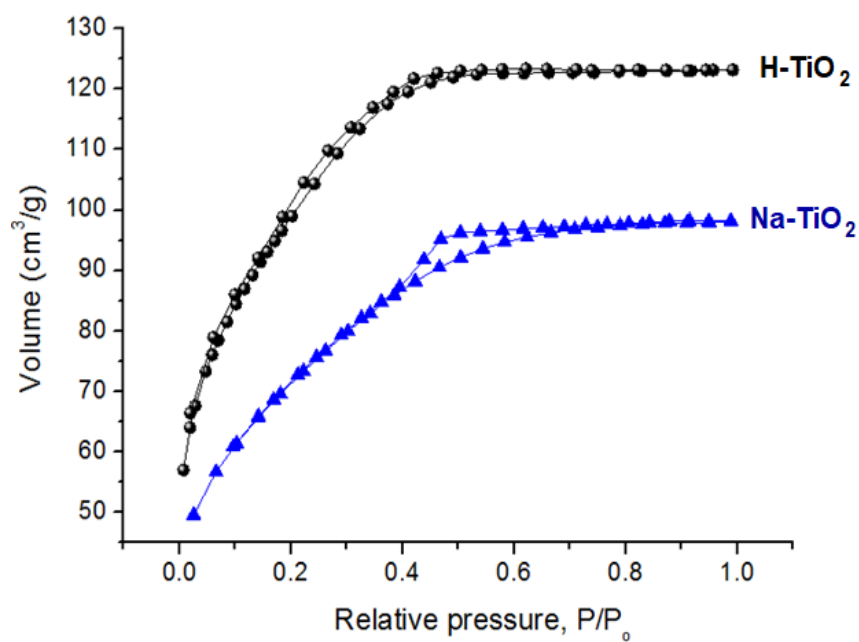


Рис. 3.3 Ізотерми адсорбції/десорбції N<sub>2</sub>

Таблиця 3.1

Текстурні характеристики дослідних зразків

Зразок	S <sub>BET</sub> (M <sup>2</sup> Γ <sup>-1</sup> )	S <sub>micro</sub> (M <sup>2</sup> Γ <sup>-1</sup> )	S <sub>meso</sub> , (M <sup>2</sup> Γ <sup>-1</sup> )	S <sub>meso</sub> /S <sub>BET</sub> (%)	V <sub>p</sub> , (CM <sup>3</sup> Γ <sup>-1</sup> )	V <sub>micro</sub> (CM <sup>3</sup> Γ <sup>-1</sup> )	V <sub>meso</sub> (CM <sup>3</sup> Γ <sup>-1</sup> )	V <sub>meso</sub> /V <sub>p</sub> (%)
H-TiO <sub>2</sub>	349	129	220	66	0,191	0,061	0,130	68
Na-TiO <sub>2</sub>	239	100	139	58	0,152	0,054	0,098	64

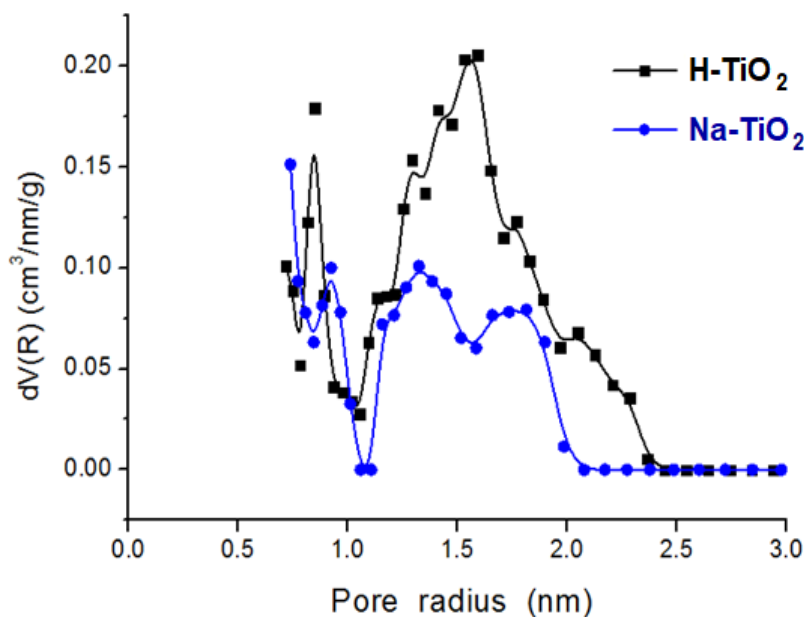


Рис. 3.4 Розподіл об'єму пор за розмірами базового та натрованого діоксиду титану

Морфологічні характеристики дослідних зразків вказують, що внаслідок хімічного модифікування питома поверхня ( $S_{\text{ВЕТ}}$ ) і об'єм пор  $V_p$  сорбента Na-TiO<sub>2</sub> зменшуються відповідно на 32% і 20%. Характерно, що питома поверхня мікропор  $S_{\text{micro}}$  в сорбенті H-TiO<sub>2</sub> становить 37% від загальної  $S_{\text{ВЕТ}}$ , а в Na-TiO<sub>2</sub> - 42%. Доля мікропор  $V_{\text{micro}}$  в базовому сорбенті складає 32% від загального  $V_p$ , а в Na-TiO<sub>2</sub> - 36%.

За даними розподілу об'єму пор за їх розмірами, в базовому сорбенті H-TiO<sub>2</sub> (рис. 3.4) радіуси мезопор знаходяться в інтервалі (проміжку) від 1,0 нм до 2,4 нм. Екстремум цієї залежності відповідає радіусу ~1,7 нм. Більшість мікропор у даному сорбенті мають радіус ~0,8 нм.

Мезопори в модифікованому сорбенті Na-TiO<sub>2</sub> є меншими і мають радіуси в інтервалі від 1 нм до 2 нм. Два екстремуми на цій залежності відповідають радіусам 1,35 і 1,75 нм. Мікропори в сорбенті Na-TiO<sub>2</sub> мають радіус ~0,7 нм.

### 3.1.3 ІЧ – спектри дослідних зразків

ІЧ – спектри дослідних зразків наведені на рисунку 3.5.

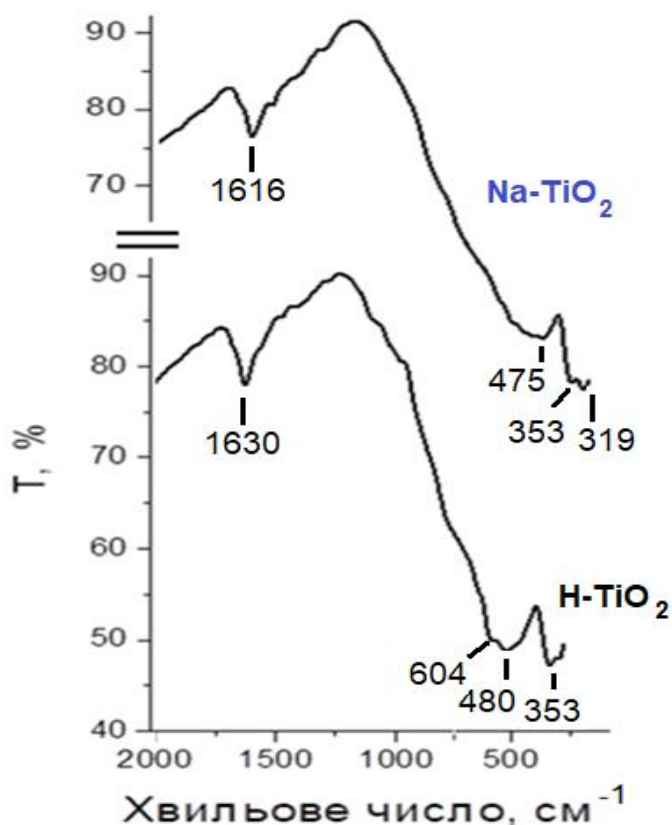


Рис. 3.5 ІЧ – спектри Na-TiO<sub>2</sub> і H-TiO<sub>2</sub>

Смуги 480 і 604 см<sup>-1</sup>, в спектрі базового сорбента H-TiO<sub>2</sub>, та 475, в спектрі модифікованого сорбента Na-TiO<sub>2</sub> (рис. 3.5), належать виродженим E<sub>2u</sub> коливанням октаедрів TiO<sub>6</sub> анатазного діоксиду титану. Інші смуги - 353-370 см<sup>-1</sup> і 710-735 см<sup>-1</sup> в спектрах сорбентів відповідають симетричним A<sub>2u</sub> коливанням октаедрів [30].

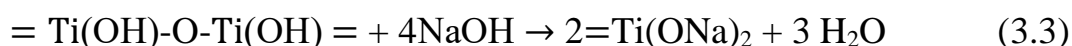
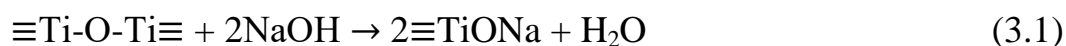
Відсутність смуги 536 см<sup>-1</sup> в спектрі зразка з натровою поверхнею свідчить про те, що вона належить виродженим коливанням октаедрів, які розміщені в поверхневому шарі частинок TiO<sub>2</sub> і несуть ОН-групування.

Деформаційні коливання молекул води адсорбованих на поверхні сорбента H-TiO<sub>2</sub> проявляються смугою 1630 см<sup>-1</sup>. Однак у спектрі модифікованого

сорбента Na-TiO<sub>2</sub> деформаційні коливання молекул води зміщені до 1616 см<sup>-1</sup>. Зменшення частоти зазначених коливань зумовлене утворенням водневих зв'язків між атомами гідрогену адсорбованої води і атомами кисню в групуваннях ≡Ti-ONa. Гідратованість цих групувань може суттєво впливати на перебіг йонообмінної адсорбції катіонів металів.

### 3.1.4 Процес утворення натрової поверхні TiO<sub>2</sub>

Зміна морфологічного стану сорбента Н-TiO<sub>2</sub> після контактування з розчином NaOH вказує на ерозію оксидного матеріалу та утворення продукту з більшим об'ємом мікропор. Процес ерозії TiO<sub>2</sub> здійснюється внаслідок руйнування ≡Ti-O-Ti≡ містків на поверхні оксидного матеріалу та утворення молекул Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, які переходять у розчин. Утворення натрової поверхні при розриві міжатомних зв'язків у містках ≡Ti-O-Ti≡, ≡Ti-O-Ti(OH)= або =Ti(OH)-Ti(OH)= здійснюється за схемами:



До атому Ti, в базовому оксидному матеріалі, що несе гідроксильне групування, прищеплюються два групування -ONa.

За даними X-променевого енергодисперсійного аналізу на поверхні модифікованого сорбента міститься 6,54% Na. Це значить, що на ділянці поверхні цього сорбента площею 10 нм<sup>2</sup> зосереджено 72 групування -ONa. Оскільки на ділянці базового сорбента Н-TiO<sub>2</sub>, з вказаною площею поверхні, може знаходитися 120-140 групувань ≡TiOH, тому в модифікованому сорбенті

Na-TiO<sub>2</sub> кількість групувань –ONa приблизно є рівною кількості гідроксилів –ОН.

### 3.1.5 Точка нульового заряду поверхні адсорбенту Na-TiO<sub>2</sub>

Точка нульового заряду поверхні сорбенту на водневій шкалі рН<sub>PZC</sub> є важливою його характеристикою, оскільки вказує області значень рН в яких сорбент поводить себе як катіоніт чи аніоніт. Визначена методом дрейфу водневого показника середовища величина рН<sub>PZC</sub> сорбента Н-TiO<sub>2</sub> рівна 5,35 [18, 19]. Наявність на поверхні сорбента Na-TiO<sub>2</sub> групувань ≡TiONa та =Ti(ONa)<sub>2</sub> зміщує точку нульового заряду до рН<sub>PZC</sub> = 9,42 (рис. 3.6). Показник засвідчує, що внаслідок натрування поверхня сорбента набуває здатності зв'язувати також від'ємно заряджені йони. У середовищі з рН < 9,42 сорбент повинен вилучати з водного середовища аніони галогенів.

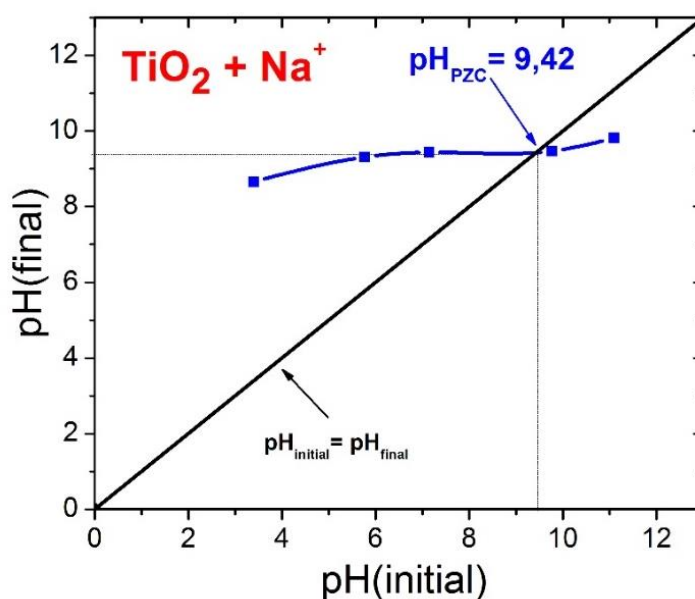
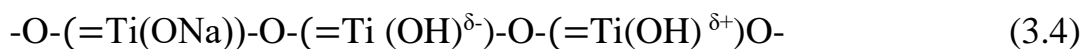


Рис. 3.6 Точка нульового заряду рН<sub>PZC</sub> натруваного зразка діоксиду титану

Оскільки електровід'ємність атомів Na рівна 0,9 і є меншою ніж електровід'ємність атомів Ti (1,6), то в містках Ti-O-Na електронна густина зміщується до атомів Ti. Індуктивний вплив цього перерозподілу проявляється

також у містках  $\equiv\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}\equiv$  поверхневого шару оксидного матеріалу. На поверхні сорбента в околі центрів  $\equiv\text{TiONa}$ ,  $=\text{Ti}(\text{ONa})_2$  додатково утворюються як основні ( $\equiv\text{TiOH}^{\delta-}$ ) так і кислотні ( $\equiv\text{TiOH}^{\delta+}$ ) центри Бренстеда:



Тому поверхня натрованого  $\text{TiO}_2$  здатна адсорбувати аніони, наприклад, аніони галогенів.

### 3.1.6 SEM, EDS, XRF – аналізи поверхні адсорбенту $\text{Na-TiO}_2$

Адсорбцію йонів стронцію зразком  $\text{H-TiO}_2$  у нейтральному середовищі було підтверджено рентгено-флуоресцентним аналізом поверхні адсорбенту після процесу адсорбції. Масовий відсоток адсорбованого стронцію на поверхні  $\text{H-TiO}_2$  рівний  $49,7 \pm 7$  ppm тоді, як на поверхні  $\text{Na-TiO}_2$  відсоток адсорбованого стронцію складає  $0,176 \pm 0,05$  при однаковій початковій концентрації йонів стронцію  $2,2$  мг/мл ( $50$  мл  $0,0005\text{M}$  стронцій хлориду). У лужному середовищі масовий відсоток стронцію адсорбованого на поверхні обох адсорбентів приблизно однаковий, рівний  $0,2 \pm 0,02\%$ . Ділянки спектру XRF-аналізу поверхні натрованого  $\text{TiO}_2$  до та після процесу адсорбції йонів стронцію у нейтральному середовищі подано на рисунку 3.7.

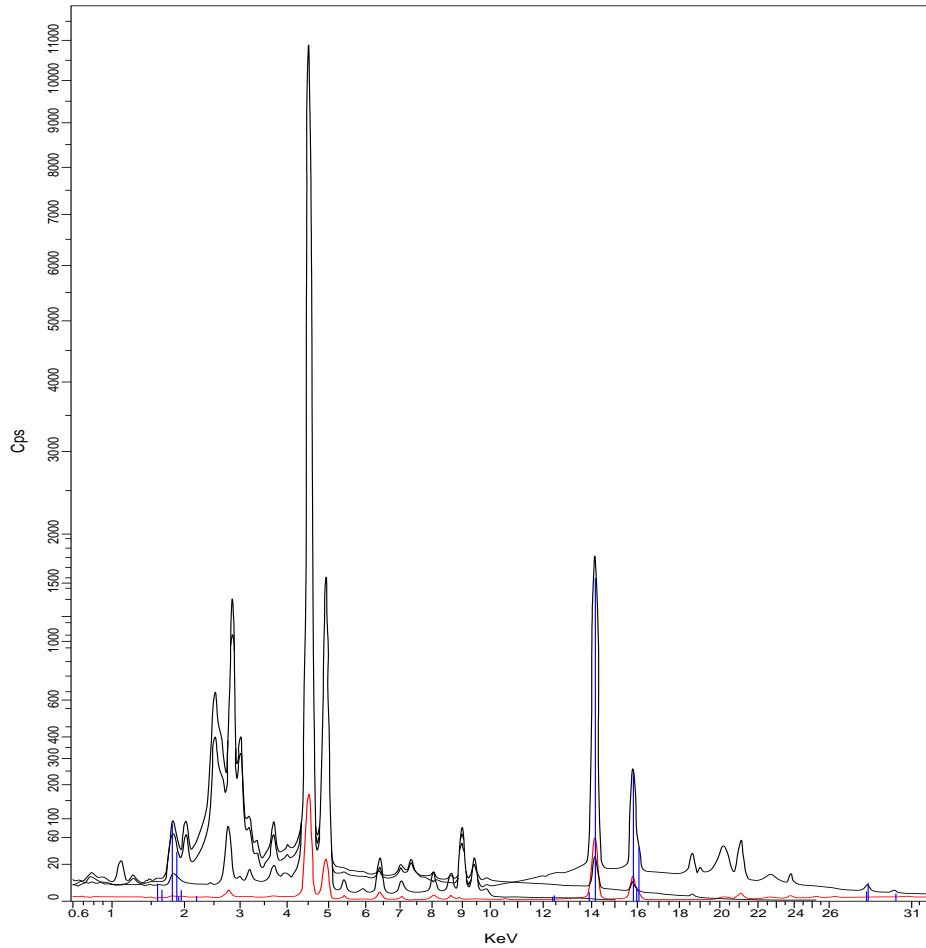


Рис.3.7 XRF- спектр поверхні натрованого  $\text{TiO}_2$  з адсорбованими у нейтральному середовищі стронцієм і цирконієм на поверхні.

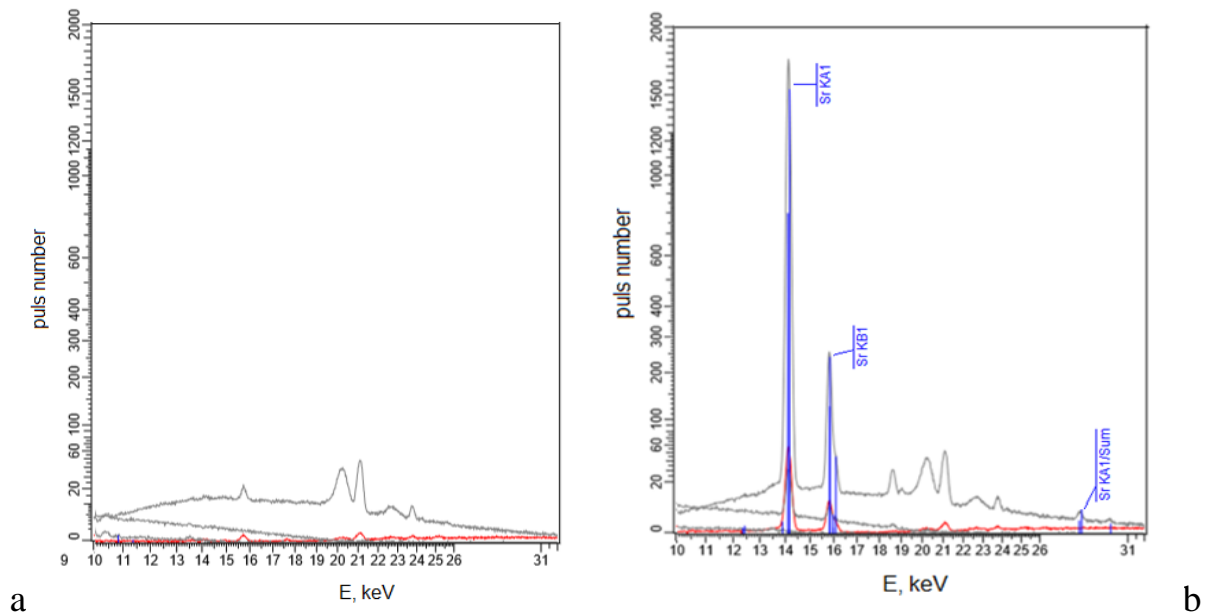
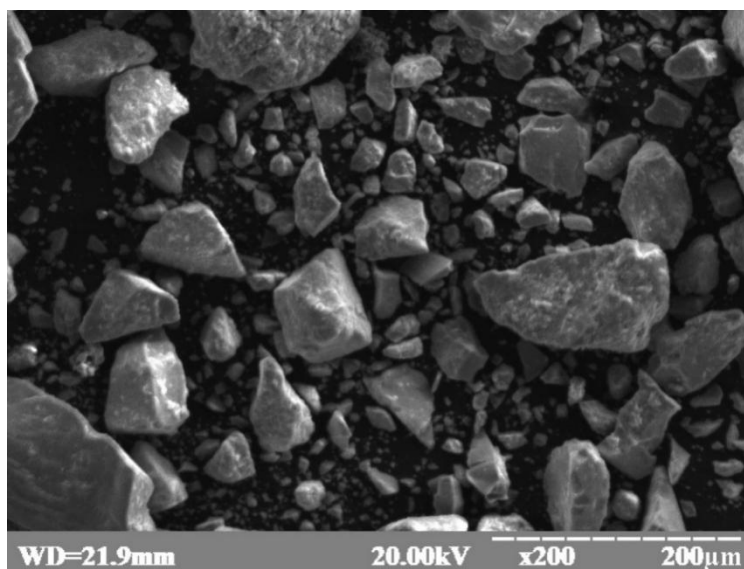
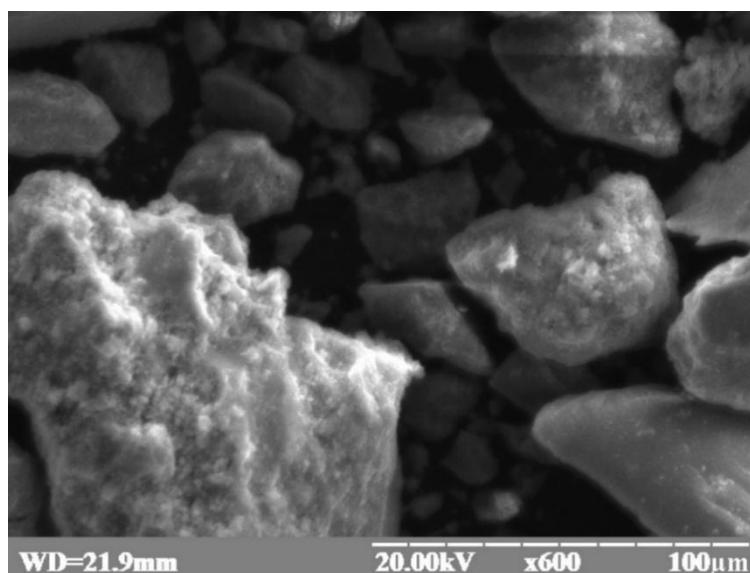


Рис. 3.8 Ділянки спектру XRF- аналізу поверхні натрованого  $\text{TiO}_2$  (а) до процесу адсорбції; (b) після процесу адсорбції йонів стронцію у нейтральному середовищі.

Зображення поверхні натрованого  $\text{TiO}_2$  при різному збільшенні наведено на рисунку (a-d). На рисунку 3.9 (e) наведено спектр енергодисперсійного аналізу натрованого  $\text{TiO}_2$  із адсорбованим ітрієм на поверхні. Експериментальна адсорбція ітрію для наступного аналізу відбувалась із дуже розбавлених розчинів ітрій хлориду, тому піки ітрію не дуже інтенсивні. Хоча при високих початкових концентраціях ітрію у розчині  $\text{Na-TiO}_2$  надзвичайно інтенсивно адсорбує катіони  $\text{Y}^{3+}$ .

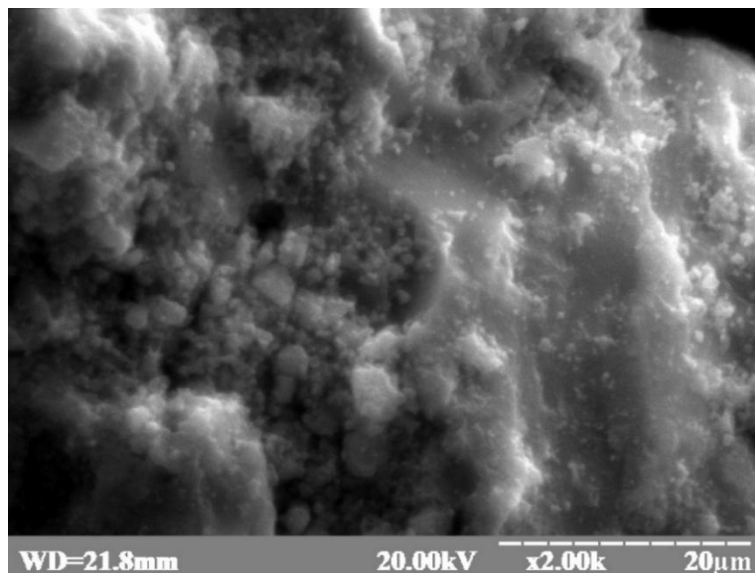


(a)

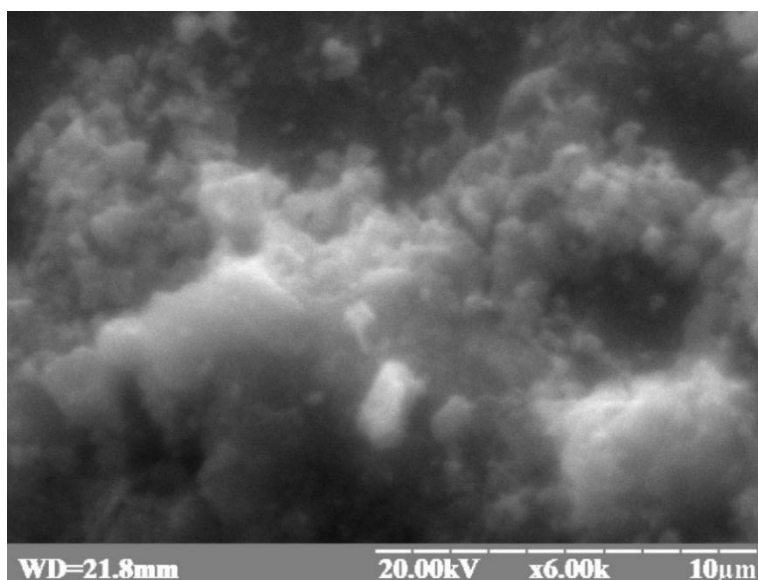


(b)





(c)



(d)

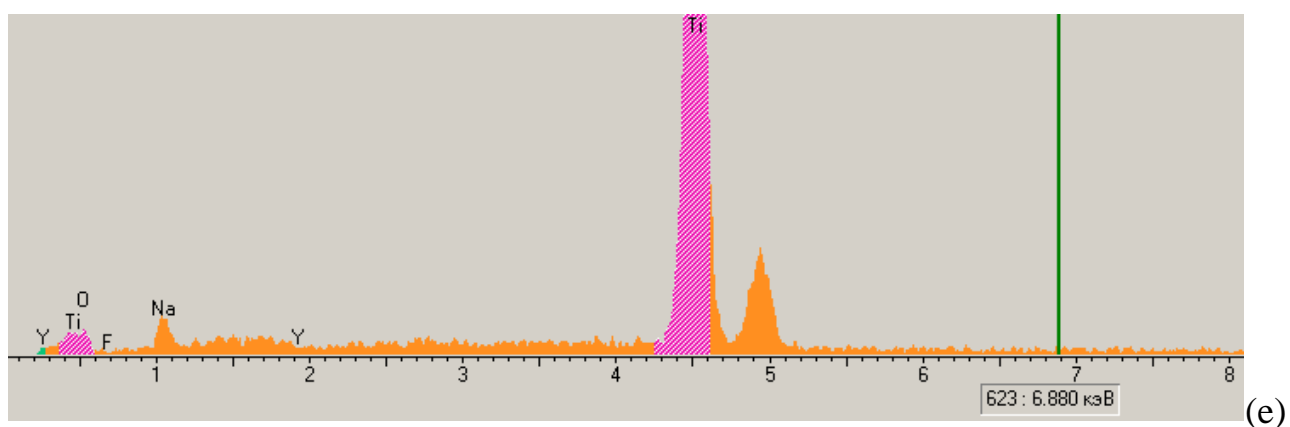


Рис. 3.9 Зображення поверхні натрованого  $\text{TiO}_2$  (a-d); (e) - спектр енергодисперсійного аналізу натрованого  $\text{TiO}_2$

## 3.2 Адсорбційні властивості натрованого $\text{TiO}_2$

Як уже зазначалось у першому розділі даної роботи, радіоактивні ізотопи стронцію, ітрію, цирконію, барію та йоду утворюються при випробуванні ядерної зброї, і можуть забруднювати навколишнє середовище. Крім того мікрокількості даних радіонуклідів а також радіоізотопи цинку знайшли своє використання у медицині. Стабільні ізотопи даних елементів, які фактично є важкими металами, у великих кількостях можуть завдавати шкоди довкіллю і людському організму і тому очищення від них водних розчинів є вкрай важливим. Особливу увагу у сучасних адсорбційних дослідженнях надають ітрію. Стрімкий розвиток технологій штучного інтелекту зумовлює високу необхідність у видобутку рідкоземельних елементів до яких відноситься також ітрії. При цьому лише 1% від використаних у техніці рідкоземельних елементів піддається відновленню, переробці і повторному використанню. Тому пошук адсорбентів для РЗЕ елементів і створення відновлювальних циклів видобування-використання-відновлення для повторного використання РЗЕ елементів є надзвичайно актуальним. У даному розділі дисертаційної роботи описано результати експериментальної адсорбції катіонів стронцію, барію, цинку та ітрію створеним нами адсорбентом  $\text{Na-TiO}_2$  з йонообмінними властивостями.

### 3.2.1. Адсорбція йонів $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Y}^{3+}$ дослідним зразком $\text{Na-TiO}_2$

Результати досліджень адсорбції катіонів важких металів натрованою поверхнею мезопористого  $\text{TiO}_2$  наведено на рисунках 3.10-3.11. Рисунки 3.10 (а, б), наведені нижче, показують, що під час адсорбції йонів важких металів рівновага встановлюється після 40 хвилин взаємодії розчину відповідного металу з поверхнею  $\text{Na-TiO}_2$ . Саме у цьому інтервалі тривалостей взаємодії внутрішньочастинкова дифузія впливає на перебіг процесу адсорбції.

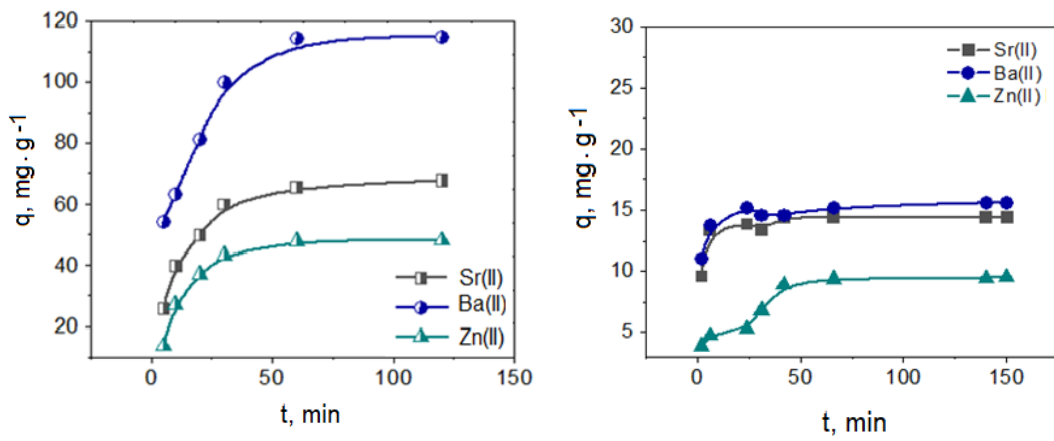


Рис. 3.10 Кінетика адсорбції катіонів важких металів (а) зразком Na-TiO<sub>2</sub>; (б) H-TiO<sub>2</sub>.

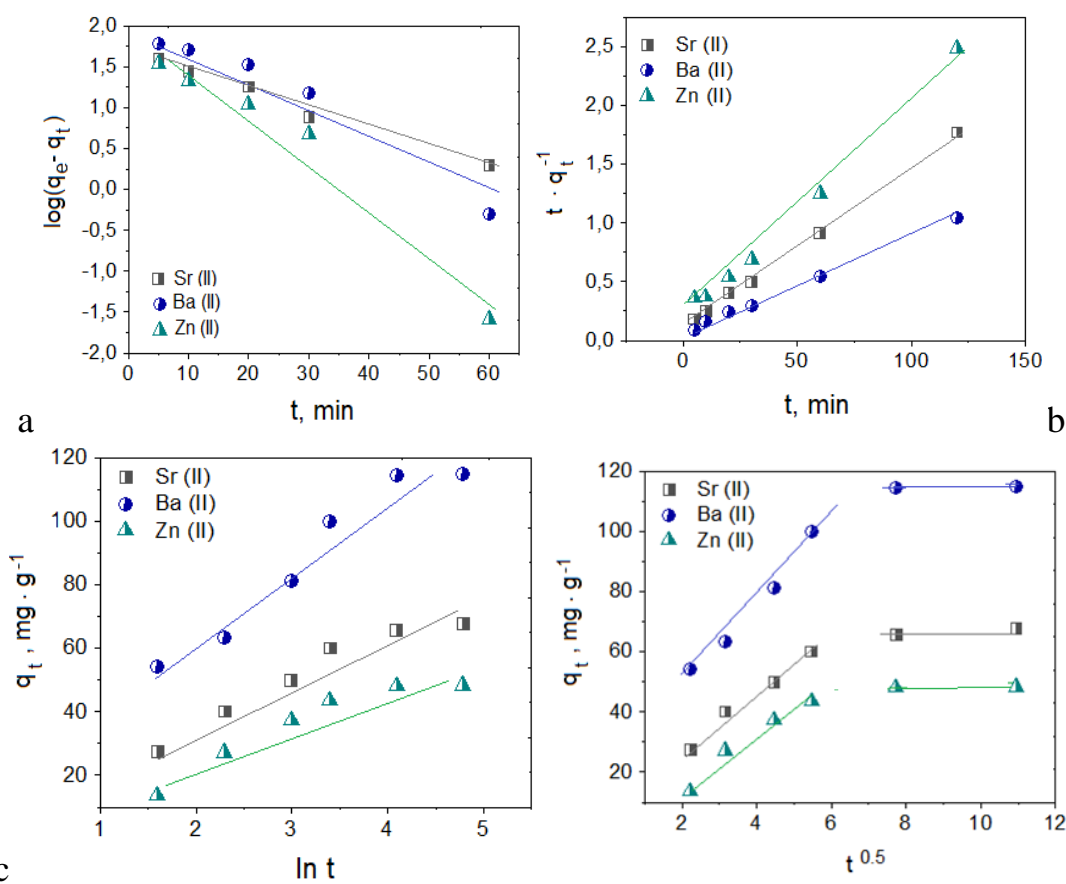


Рис. 3.11 Адсорбція катіонів важких металів Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> адсорбентом Na-TiO<sub>2</sub>. Застосування кінетичних моделей адсорбції (а) псевдо-першого порядку; (б) псевдо-другого порядку; (с) Еловича; (д) Моделі внутрішньочастинкової дифузії.

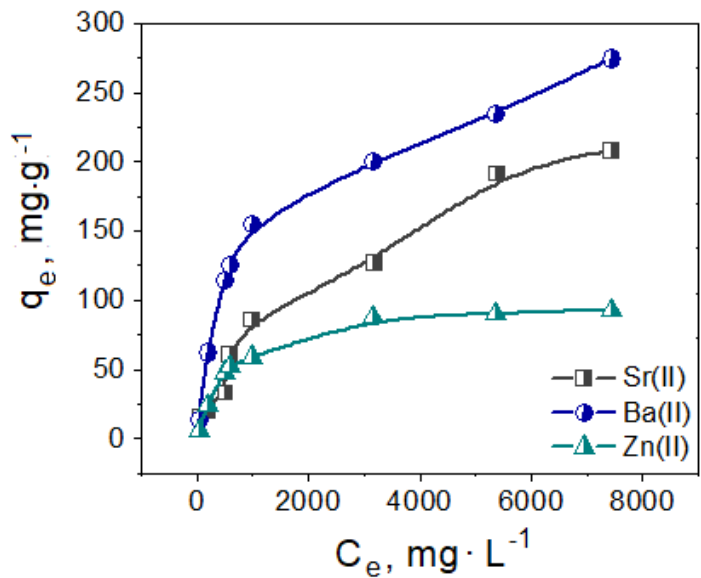
Найвищі коефіцієнти лінійного наближення одержані при застосуванні до експериментальних результатів кінетичної моделі Лагергрена, основаній на рівнянні псевдо-другого порядку (таблиця 3.2).

Таблиця 3.2

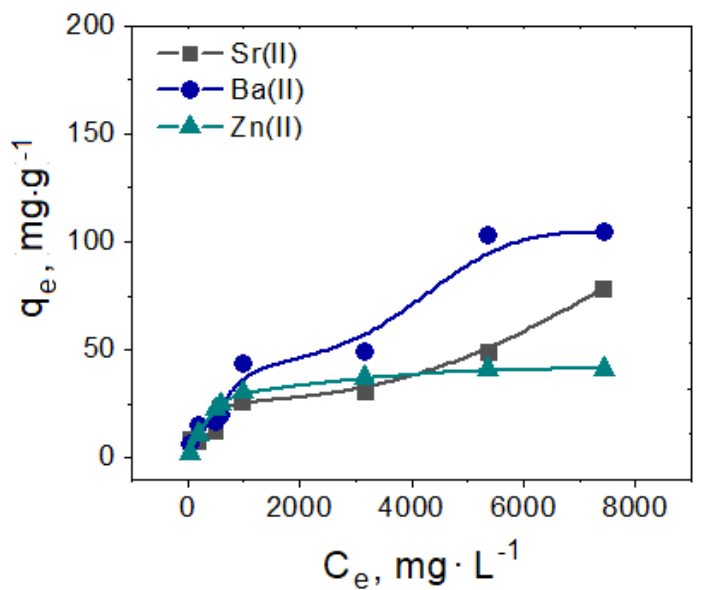
Параметри рівнянь кінетичних моделей, застосованих до адсорбції йонів важких металів адсорбентами Н-ТіО<sub>2</sub> і Na-ТіО<sub>2</sub>.

Зразок	Н-ТіО <sub>2</sub>			Na-ТіО <sub>2</sub>		
	катіон	Ba (II)	Sr (II)	Zn (II)	Ba (II)	Sr (II)
Кінетична модель псевдо-першого порядку						
k(хв <sup>-1</sup> )	0,0148	0,0042	0,0154	0,0387	0,0237	0,0569
R <sup>2</sup>	0,8804	0,9312	0,9628	0,9635	0,9881	0,9606
Кінетична модель псевдо-другого порядку						
k(г·мг <sup>-1</sup> хв <sup>-1</sup> )	0,0636	0,0098	0,0987	0,0081	0,0138	0,0189
R <sup>2</sup>	0,9997	0,9968	0,9803	0,9976	0,9992	0,9949
Кінетична модель Еловича						
α (мг/г хв)				78,25	38,86	14,58
β (мг/г)		0,578		0,01839	0,0364	0,0727
R <sup>2</sup>	0,8331	0,9515	0,8652	0,9414	0,9422	0,8992
Внутрішньочастинкова дифузійна модель (Вебера-Моріса)						
D <sub>ipd</sub> (мг/г хв <sup>0,5</sup> )	0,302	0,5588	0,535	14,038	9,67	8,93
C <sub>1</sub>	12,45	8,01	3,23	20,9	7,28	3,87
R <sup>2</sup>	0,6094	0,9725	0,9176	0,9843	0,9873	0,9669
D <sub>ipd</sub> (мг/г хв <sup>0,5</sup> )	-	-	-	2,58	1,35	0,835
C <sub>2</sub>	-	-	-	88,99	53,66	39,86
R <sup>2</sup>	-	-	-	0,6875	0,868	0,7037

Ізотерми адсорбції йонів стронцію, барію і цинку адсорбентами Na-ТіО<sub>2</sub> і Н-ТіО<sub>2</sub> наведено на рисунку 3.13. Графіки, які ілюструють відповідність між експериментальними ізотермами адсорбції і теоретично розрахованими за теоріями Ленгмюра і Френдліха наведено нижче на рисунку 3.14 (a,b,c).

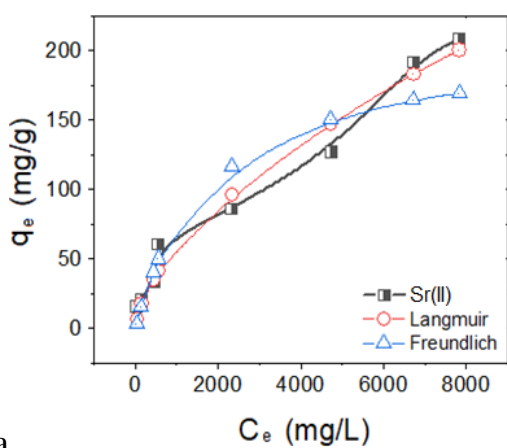


a

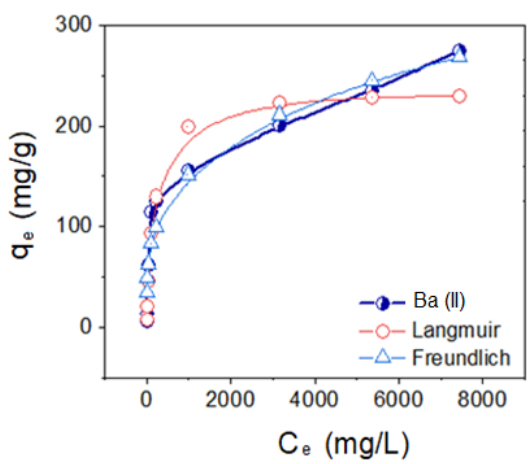


b

Рис. 3.13 Ізотерми адсорбції йонів стронцію, барію і цинку адсорбентом  
(a) Na-TiO<sub>2</sub>, (b) H-TiO<sub>2</sub> pH=7; L:S=100.



a



b

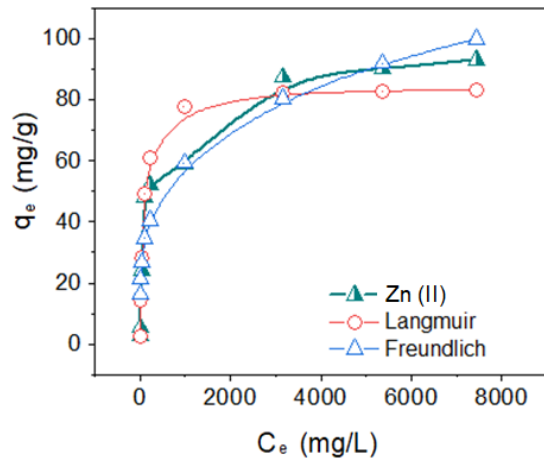


Рис. 3.14 Ізотерма адсорбції та нелінійна апроксимація теоріями адсорбції Ленгмюра і Френдліха йонів (а) стронцію; (б) барію; (с) цинку адсорбентом Na-TiO<sub>2</sub>.

Таблиця 3.3

Параметри рівнянь Ленгмюра та Френдліха для рівноважної адсорбції йонів важких металів адсорбентами Н-TiO<sub>2</sub> та Na-TiO<sub>2</sub>

Теорія	Катіон	q <sub>exp</sub> , МГ/Г	q <sub>calc</sub> , МГ/Г	Параметри рівняння	R <sup>2</sup>	χ <sup>2</sup>
Н-TiO <sub>2</sub>						
Ленгмюр	Ba <sup>2+</sup>	104	103,51	K <sub>L</sub> =0,000228 A <sub>max</sub> =161,55	0,8779	41,4 1
	Sr <sup>2+</sup>	78,4	68,84	K <sub>L</sub> =0,00012 A <sub>max</sub> =151,66	0,9428	42,38
	Zn <sup>2+</sup>	40,94	39,84	K <sub>L</sub> =0,002651 A <sub>max</sub> =42,5	0,9993	0,375
Френдліх	Ba <sup>2+</sup>	104	106,57	K <sub>f</sub> =0.766 n=0.55	0.9034	>70
	Sr <sup>2+</sup>	78,4	67,58	K <sub>f</sub> =0.358 n=0.5946	0.9574	21.2 6
	Zn <sup>2+</sup>	40,94	44,56	K <sub>f</sub> =2.96 n=0.3137	0.9359	5.549
Na-TiO <sub>2</sub>						
Ленгмюр	Ba <sup>2+</sup>	274,6	230,14	K <sub>L</sub> =0,00558 A <sub>max</sub> =235,69	0,9798	33,86
	Sr <sup>2+</sup>	208,4	169	K <sub>L</sub> =0,00054 A <sub>max</sub> =210	0,898	30,27
	Zn <sup>2+</sup>	93	83,28	K <sub>L</sub> =0,01187 A <sub>max</sub> =38,68	0,9285	13,2 8
Френдліх	Ba <sup>2+</sup>	274,6	268,36	K <sub>f</sub> =21,68 n=0,2823	0,9844	65,1 2

$\text{Sr}^{2+}$	208,4	200,67	$K_f=0,8551$ $n=0,6089$	0,9721	26,1 4
$\text{Zn}^{2+}$	93	99,89	$n=0,2565$ $K_f=10,15$	0,9125	27,8 2

Модифікування поверхні  $\text{TiO}_2$  катіонами натрію підвищує адсорбцію катіонів важких металів, наприклад барію, стронцію та цинку у 2-3 рази. При цьому механізм адсорбції дещо змінюється. З'являються додаткові адсорбційні центри, зумовлені наявністю катіонів натрію. Поверхня  $\text{Na-TiO}_2$  (використовуючи термінологію Ірвінга Ленгмюра перестає бути гомогенною).

Особливості адсорбції йонів ітрію, кінетика адсорбції йонів  $\text{Y}^{3+}$   $\text{Na-TiO}_2$ , а також результати досліджено рівноважної адсорбції наведено у таблицях 3.4-3.7 і на рисунках 3.15-3.19.

Початкову і рівноважну концентрацію катіонів ітрію визначали не тільки методом комплексометрії, а і методом мас-спектрометрії з іонізацією електронним ударом. Мас-спектри розчину ітрій хлориду до і після адсорбції катіонів  $\text{Y}^{3+}$  у нейтральному середовищі (початкова концентрація 0,0036 моль/літр) наведені на рис. 3.15. і в Таблиці 3.4. Результати мас-спектрометрії показують, що ітрій у водному розчині з нейтральним значенням рН існує переважно у стані тривалентного катіону  $\text{Y}^{3+}$  (пік із масою 29,6), значно менша кількість ітрію існує у вигляді двозарядного катіону із координованими поблизу  $\text{OH}^-$ -групами ( $\text{Y}^{2+} \dots \text{OH}$  (маса 44,5)), а також у формі гідроксойонів  $\text{Y}(\text{OH})^{2+}$  (маса 53), є дуже мало інтенсивні піки  $\text{Y}^+$  (маса 89) а також  $\text{Y}^+(\text{OH})_2$  (маса 123).

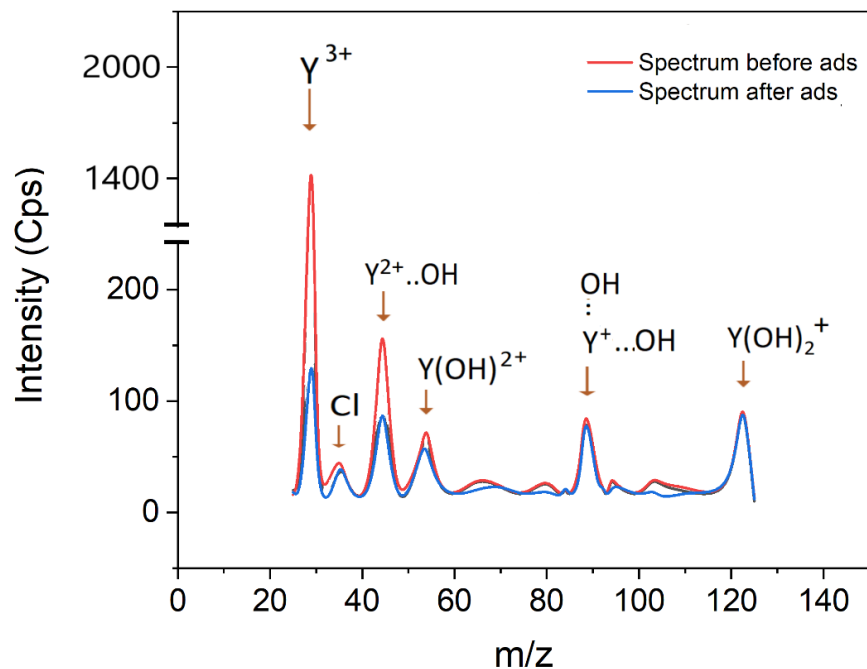


Рис. 3.15 Мас-спектри водного розчину  $YCl_3$  до і після адсорбції

Таблиця 3.4

Результати мас-спектрометричного аналізу водного розчину  $YCl_3$  до і після адсорбції

Йон	m/z	Кількість імпульсів до адсорбції	Відсоток вилученого йону %	Кількість імпульсів після адсорбції
$Y^{3+}$	29,6	1420	$\geq 85.9$	76
$Y^{2+} \dots OH$	44,5	174	10.48	67
$Y(OH)^{2+}$	53	59	3.55	35

Одержані дані дуже добре узгоджуються із даними хімічного стану ітрію в водному розчині в залежності від рН описаними у літературному джерелі [91]. Результати аналізу розчину після адсорбції показують, що всі форми ітрію у розчині адсорбуються  $Na-TiO_2$ . При цьому більш інтенсивно вилучаються із розчину катіони з більшим зарядом. Максимуми, які належать ітрію зменшуються у деяких випадках, нижче, ніж фонові значення. Це свідчить про високу адсорбційну спроможність  $Na-TiO_2$  щодо катіонів ітрію.



Залежність адсорбції катіонів ітрію натрованим  $\text{TiO}_2$  від тривалості взаємодії «адсорбент-розчин ітрію хлориду» наведено на рисунку 3.16.

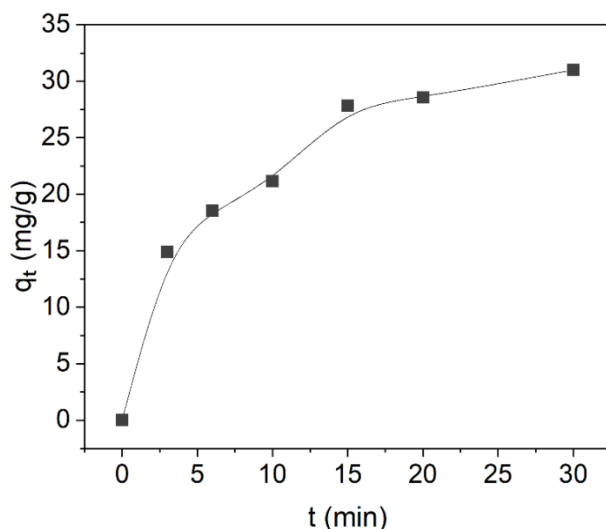


Рис. 3.16 Кінетика адсорбції йонів ітрію із водного розчину  $\text{YCl}_3$

Рисунок 3.16 вказує на те, що рівновага адсорбції настає швидко, протягом перших 20 хвилин взаємодії розчину ітрію хлориду з поверхнею адсорбенту  $\text{Na-TiO}_2$ . Аналіз кінетики адсорбції йонів ітрію адсорбентом  $\text{Na-TiO}_2$  показано на рисунках 3.17 (а), (б), та у Таблиці 3.5.

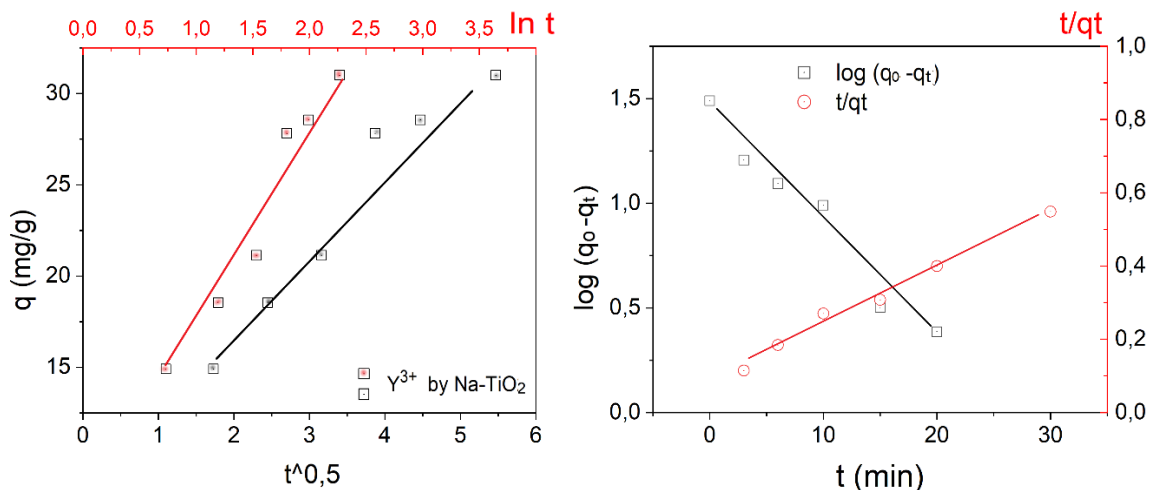


Рис. 3.17 Застосування кінетичних моделей адсорбції до експериментальних даних адсорбції йонів ітрію  $\text{Na-TiO}_2$

Застосування кінетичних моделей адсорбції до експериментальних даних  
адсорбції йонів ітрію Na-TiO<sub>2</sub>

Кінетична модель	Рівняння адсорбції	Відповідний коефіцієнт	R <sup>2</sup>
Дифузійна	$q_t = 4,56t^{0,5} + 7,58$	$D_{ipd} = 4,56$	0,9487
Еловича	$q_t = 7,47 \ln t + 5,88$	$\beta = 0,2237$ $\alpha = 16,44$	0,9600
Псевдо-першого порядку	$\log (q_0 - q_t) = -0,055t + 1,44$	$k_1 = 0,009$	0,9638
Псевдо-другого порядку	$\frac{t}{q_t} = 0,027t + 0,15$	$k_2 = 0,027$	0,9890

Застосування кінетичних моделей Еловича, дифузійної, а також моделей, що базуються на рівняннях псевдо-першого і псевдо-другого порядків до експериментальних даних адсорбції йонів ітрію Na-TiO<sub>2</sub> дають високий коефіцієнт лінійного наближення. Однак найкраще описує кінетику адсорбції йонів ітрію даним адсорбентом кінетична модель псевдо-другого порядку (R<sup>2</sup> = 0,989).

Експериментальна ізотерма адсорбції йонів ітрію натрованим TiO<sub>2</sub> наведена на рисунку 3.18 (а). Також на рисунках 3.18 (а) і (б) показані результати застосування теорій Ленгмюра, Френдліха і Дубініна-Радушкевича до одержаних експериментальних даних рівноважної адсорбції йонів ітрію.

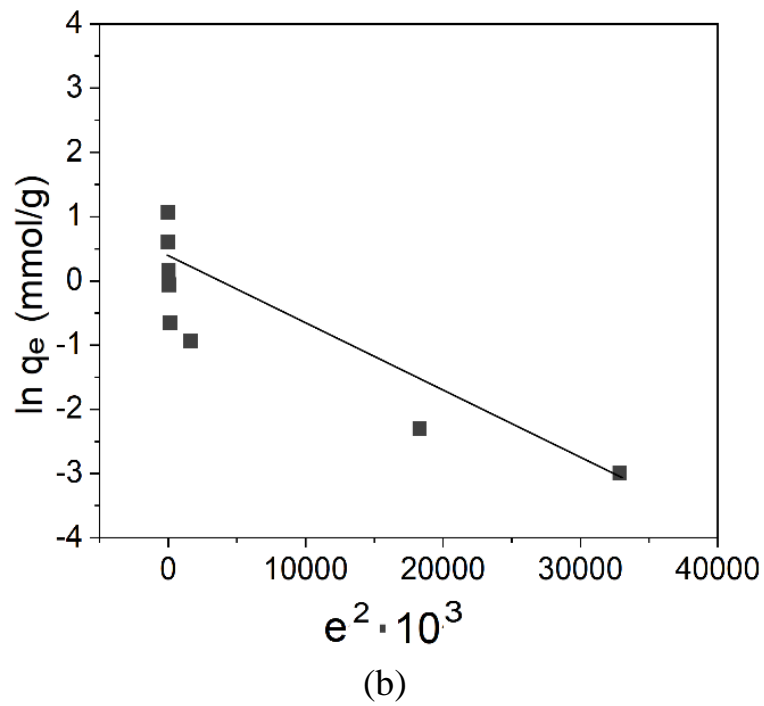
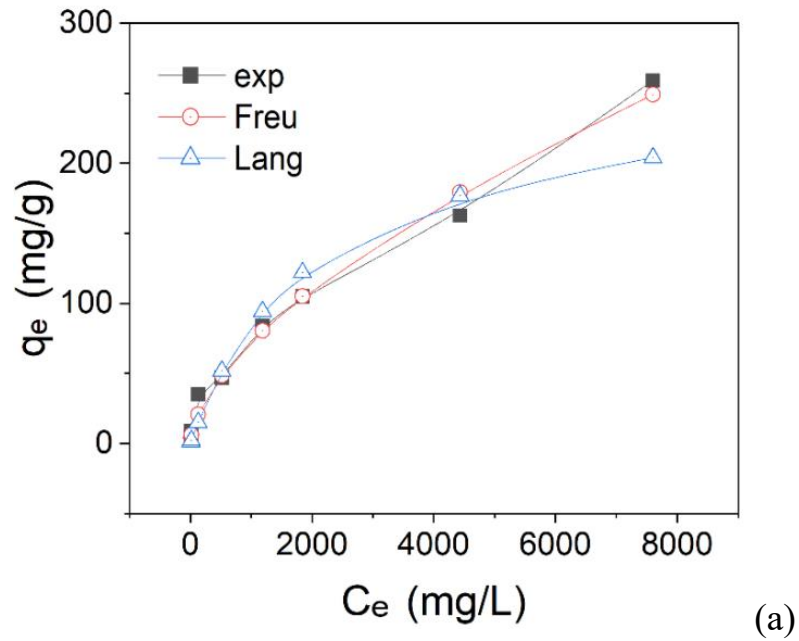


Рис. 3.18 Аналіз рівноважної адсорбції йонів ітрію натрованим  $\text{TiO}_2$  (a) Застосування теорій Френдліха і Ленгмюра; (b) Застосування теорії Дубініна-Радушкевича.

Параметри рівнянь застосованих теорій адсорбції дані у Таблиці 3.6

## Нелінійна апроксимація експериментальної ізотерми адсорбції Y(III)

Адсорбційний процес	Теорії адсорбції	Qe розрахована	Параметри рівнянь	R <sup>2</sup>	χ <sup>2</sup>
qe experimental  Y <sup>3+</sup> q <sub>exp</sub> = 259 мг/г	Langmuir	204	A <sub>max</sub> =259 K <sub>L</sub> =0,00048	0,9226	76,6
	Freundlich	249	n=0,608 K <sub>f</sub> =1,088	0,9886	13,12
	D-R	1,033	β = 1,014 10 <sup>-7</sup> ; E <sub>ads</sub> = 2,23 кДж/моль	0,7936	Not calc.

Як бачимо із результатів досліджень ітрію інтенсивно адсорбується натрованим TiO<sub>2</sub> так як і інші досліджені важкі метали. Величини адсорбції катіонів важких металів натрованим TiO<sub>2</sub> є наступні: для Ba<sup>2+</sup> 274,6 мг/г; для Sr<sup>2+</sup> 208,4 мг/г; Zn<sup>2+</sup> 93 мг/г і для Y<sup>3+</sup> 259 мг/г.

Дані таблиці вказують на те, що найкраще описує адсорбцію йонів ітрію Na-TiO<sub>2</sub> напівемпірична теорія Френдліха (теорія адсорбції на гетерогенній поверхні). Про це свідчить близький до 1 коефіцієнт R<sup>2</sup> = 0,9886 і найнижчий критерій узгодженості Пірсона (Pearson's chi-squared test) χ<sup>2</sup> = 13,12. Необхідно відмітити, що адсорбція йонів стронцію, барію та цинку даним адсорбентом теж краще описується теорією Френдліха, порівняно з теорією Ленгмюра. Результати застосування теорії нелокалізованої адсорбції (D-R) вказують на те, що теорія Дубініна-Радущкевича не може описати процес адсорбції йонів ітрію натрованим TiO<sub>2</sub>. Очевидно адсорбція йонів ітрію відбувається на адсорбційних центрах декількох типів, і механізм адсорбції йонів ітрію може бути йонний обмін як із протонами, так із катіонами натрію. Крім того, наявність катіонів натрію на поверхні зумовлює процеси локального залуження розчину (поверхні адсорбенту) поблизу цих катіонів, що зумовлює підсилену адсорбцію катіонів важких металів Na-TiO<sub>2</sub>. Оскільки у адсорбцію Y<sup>3+</sup> задіяні декілька типів

адсорбційних центрів поверхні Na-TiO<sub>2</sub>, то загалом те, що даний процес краще описується теорією Френдліха є об'єктивним і логічним результатом.

У деяких випадках досить високі значення критерія узгодженості Пірсона пояснюються тим, що розраховані за теорією Френдліха значення адсорбції йонів важких металів у ділянці низьких концентрацій адсорбату є вищими, порівняно з експериментальними. Однак при застосуванні теорії Ленгмюра різниця між експериментальними і розрахованими за теорією величинами адсорбції не збігаються (не узгоджуються) у ділянках середніх і високих концентрацій адсорбату. Розрахована за теорією Ленгмюра величина максимальної адсорбції виявляється значно заниженою, що супроводжується високими значеннями  $\chi^2$ .

Тому для опису експериментальних ізоTERM адсорбції катіонів важких металів натрованим TiO<sub>2</sub> краще підходить теорія Френдліха.

На противагу адсорбції катіонів ітрію Na-TiO<sub>2</sub>, при адсорбції ітрію зразком Nd/4As-TiO<sub>2</sub>, у якому, не зважаючи на модифіковану поверхню, є лише один тип адсорбційних центрів (тобто поверхня вважається гомогенною) теорія Ленгмюра значно краще описує експериментальні результати, ніж теорія Френдліха. Це проілюстровано рисунком 3.19 і даними Таблиці 3.7

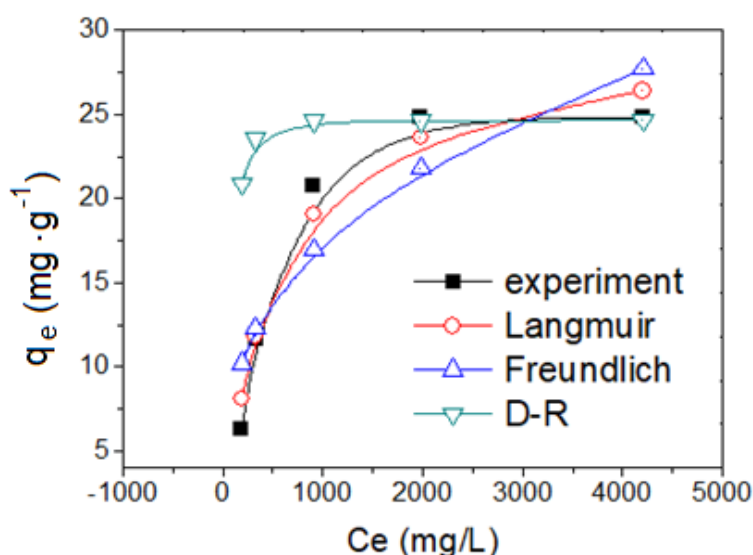


Рис. 3.19 Експериментальна ізоТерма адсорбції йонів ітрію зразком Nd/4As-TiO<sub>2</sub>. Нелінійна апроксимація теоріями адсорбції Ленгмюра, Френдліха і Дубініна-Радущкевича.

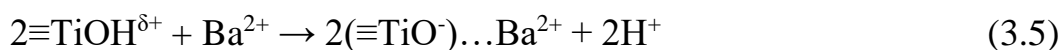
Параметри рівнянь адсорбції при застосуванні теорій Ленгмюра, Френдліха і Дубініна-Радускевича до експериментальної адсорбції йонів ітрію зразками адсорбентів на основі  $\text{TiO}_2$  (із одним типом адсорбційних центрів).

Адсорбційний процес	Теорія адсорбції	Параметри рівняння	Розрахова на $q_{e \text{ max}}$ , мг/г	$R^2/\chi^2$
$\text{Y}^{3+}$ by Nd/4As- $\text{TiO}_2$ $q_{e \text{ exp}} = 24.8$ мг/г	Ленгмюра	$K_L = 0.0029$ $A_\infty = 29.5$	26.4	0.9997/ 0.7091
	Френдліха	$K_f = 1.927$ $n = 0.319$	27.7	0.9881/ 3.1456
	Дубініна-Радускевича	$\beta = 0.001$ $E_{\text{ads}} = 7.1$	24.6	0.6114/ 16.919
$\text{Y}^{3+}$ by 4As- $\text{TiO}_2$ $q_{e \text{ exp}} = 127$ мг/г	Ленгмюра	$K_L = 0.000221$ $A_\infty = 264.77$	127.42	0.9991/ 0.1899
	Френдліха	$K_f = 0.339$ $n = 0.712$	129.5	0.9930/ 1.727
	Дубініна-Радускевича	$\beta = 0.35$ $E_{\text{ads}} = 1.19$	111.8	0.7118/ 77.86

Теорія Дубініна-Радускевича не дуже добре описує процес адсорбції йонів ітрію натрованим  $\text{TiO}_2$  а також зразком Nd/4As- $\text{TiO}_2$ . Усі висновки і міркування, а також експериментальні дані адсорбції свідчать про те, що адсорбція, яку ми спостерігали у даних експериментах є локалізованою адсорбцією на частково гетерогенній поверхні (Na- $\text{TiO}_2$ ) і теорія нелокалізованої адсорбції Дубініна-Радускевича, яка базується на потенціальній теорії Поляні не може адекватно описати даний процес. Тому до випадку адсорбції катіонів важких металів, таких як стронцій, барій, цинк ми теорію Дубініна-Радускевича не застосовували.

### 3.2.2 Вплив рН водного середовища на адсорбцію катіонів важких металів адсорбентами Н-ТіО<sub>2</sub> і Na-ТіО<sub>2</sub>

За спроможністю зв'язувати катіони металів Zn<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> і Ba<sup>2+</sup> сорбент із натровоною поверхнею перевищує базовий сорбент із протонованою поверхнею відповідно в 3,1; 2,6 та 3,6 рази. Характерно, що з збільшенням йонного радіусу катіонів у ряду Zn(II) – 0,74Å; Sr(II) – 1,12 Å і Ba(II) – 1,34 Å їх адсорбція на поверхні натриваного сорбента зростає. Ця тенденція зумовлена тим, що в міру збільшення розмірів катіонів їх йонний потенціал зменшується. Це приводить до зниження ступеня гідратованості катіонів і відповідно збільшення їх адсорбції. Однак адсорбція катіонів Ba<sup>2+</sup> протонованим сорбентом Н-ТіО<sub>2</sub> є меншою за адсорбцію катіонів Sr<sup>2+</sup>. Це вказує на те, що в протонованому сорбенті певна кількість адсорбційних центрів є недоступна для катіонів із великим йонним радіусом, оскільки центри розміщені в дуже малих мікропорах. Для зв'язування одного двозарядного катіону металу у сорбенті Н-ТіО<sub>2</sub> залучаються два кислотні центри Бренстеда ≡TiOH<sup>δ+</sup>:

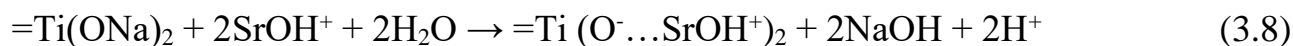


При адсорбції двозарядних катіонів металів на поверхні сорбента Na-ТіО<sub>2</sub> задіюються адсорбційні центри ≡TiONa та =Ti(ONa)<sub>2</sub>. Катіони Na<sup>+</sup>, що вивільняються, внаслідок іонообмінного процесу, спричинюють дисоціацію молекул води та локальне залуження водного середовища. За цих умов, наприклад, катіони Sr(II) приєднують аніони OH<sup>-</sup>:



Зв'язування катіонів SrOH(I) відбувається за схемами:

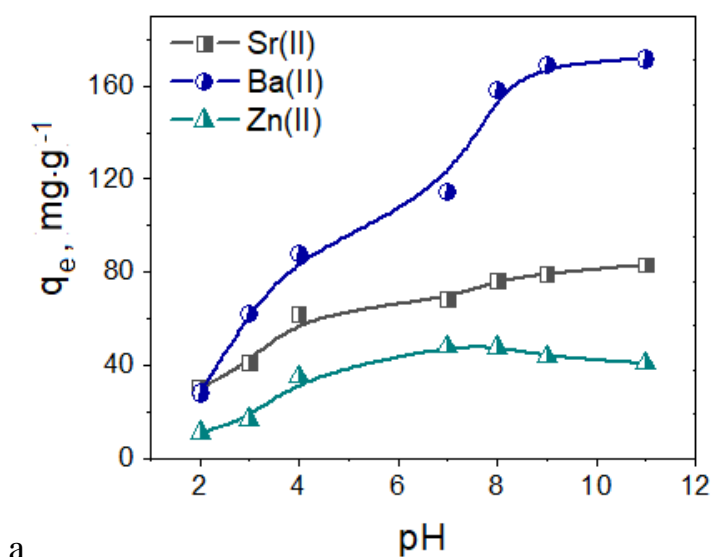




Приєднання аніону  $OH^-$  до двозарядного катіону металу і участь гідроксильованого катіону в іонообмінному процесі підтверджується залежністю величини адсорбції катіонів  $Zn^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  і  $Ba^{2+}$  від рН середовища. Зокрема адсорбція катіонів  $Sr^{2+}$  сорбентом  $Na-TiO_2$  в середовищі з рН  $\sim 3$  становить  $58,7 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$  і перевищує в 4,4 рази адсорбцію цих катіонів сорбентом  $H-TiO_2$ . Цей результат можна пояснити лише тим, що сорбент із натровою поверхнею адсорбує з середовища якраз катіони  $SrOH^+$ .

У міру зростання рН середовища від 2 до 7 адсорбція катіонів  $SrOH^+$  сорбентом  $Na-TiO_2$  суттєво не змінюється. Однак за рН  $\sim 8$  та рН  $\sim 10$  адсорбція збільшується і становить відповідно  $76,3 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$  та  $79,2 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ .

Адсорбція катіонів  $Sr(II)$  сорбентом  $H-TiO_2$  в середовищі з рН від 2 до 7 є низькою і становить  $17,3 \pm 4,2 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ . У середовищі з рН  $\sim 8$  та рН  $\sim 10$  адсорбція зростає до  $81 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$  та  $83 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ .



a



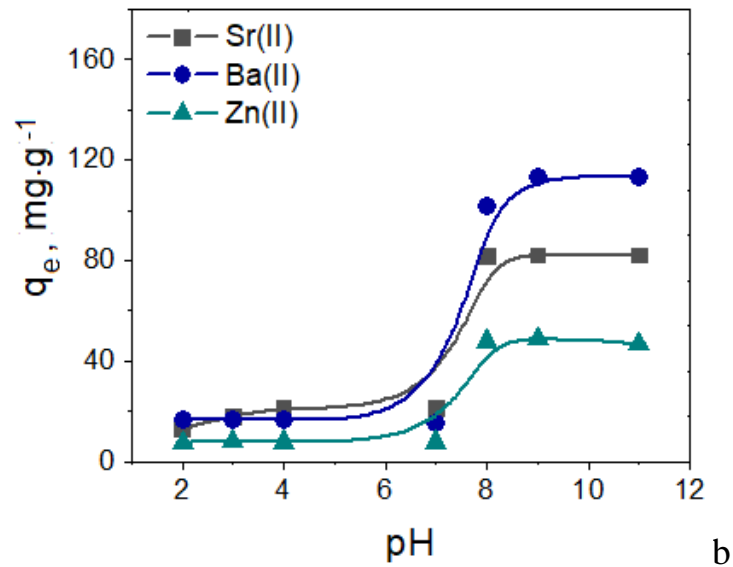


Рис.3.20 Вплив pH 0,01М електроліту на адсорбцію катіонів Zn(II), Sr(II) і Ba(II) сорбентами (а) Na-TiO<sub>2</sub>; (б) H-TiO<sub>2</sub>.

Це зумовлено тим, що в лужному середовищі катіони Sr<sup>2+</sup> відновлюються і в адсорбційному процесі приймають участь катіони SrOH<sup>+</sup>. Процес їх зв'язування здійснюється за схемою:



За даними [91] залежно від pH цинк існує у наступних хімічних формах: Zn<sup>2+</sup> (pH=1-7,4); ZnOH<sup>+</sup> (pH=7,4-9,9); HZnO<sub>2</sub><sup>-</sup> (pH=9,9-11,8); при pH>11,8 ZnO<sub>2</sub><sup>2-</sup>. Характерно, що при pH вище 9,9 адсорбція йонів цинку натрованим TiO<sub>2</sub> зменшується. На нашу думку, це зумовлено переходом цинку у форму HZnO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Для стронцію і барію такого ефекту не спостерігається, оскільки дані елементи існують у формі двозарядних катіонів Sr<sup>2+</sup> і Ba<sup>2+</sup> у інтервалі значень pH= 1-13 [91].

Кількість катіонів, що адсорбується на ділянці поверхні сорбентів площею  
10 нм<sup>2</sup>

Сорбент	Вид катіону					
	Zn <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	ZnOH <sup>+</sup>	SrOH <sup>+</sup>	BaOH <sup>+</sup>
H-TiO <sub>2</sub>	11,4	16,2	13,7	-	-	-
Na-TiO <sub>2</sub>		-	-	35,8	42,0	50,4

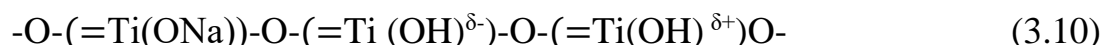
У таблиці 3.8 приведена чисельність катіонів важких металів, які адсорбуються на ділянці поверхні площею 10 нм<sup>2</sup> сорбентів H-TiO<sub>2</sub> і Na-TiO<sub>2</sub>. Таблиця 18 містить величини адсорбції досліджуваних важких металів різними адсорбентами за літературними даними.

Величини адсорбції йонів барію, стронцію, ітрію та цинку адсорбентами на основі TiO<sub>2</sub> за літературними даними

Адсорбент	Ba <sup>2+</sup> , q мг/г	Sr <sup>2+</sup> , q мг/г	Zn <sup>2+</sup> , q, мг/г	Y <sup>3+</sup> , q, мг/г	Ref.
Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	160,64	55,20	-		[91]
Na <sub>1,5</sub> H <sub>0,5</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	130,44	49,94	-		
TiO <sub>2</sub> Dugussa	-	-	24-28		[62]
TNT	-	-	1,3		[62]
TNF	-	-	2,93		[62]
TNW	-	-	0,65		[62]
Θ <sub>TMS</sub> 0.483 silica	247,14	11,44	60,45		[92]
4C-TiO <sub>2</sub>	302	204	130		[54, 55]
CA@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NPs				35.8	[93]
Cys@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NPs				73	[94]
TiO <sub>2</sub> (rutile)				14.7	[95]

### 3.2.3 Адсорбція аніонів адсорбентами H-TiO<sub>2</sub> і Na-TiO<sub>2</sub>

Як уже було сказано вище, електровід'ємність атомів Na рівна 0,9 і є меншою ніж електровід'ємність атомів Ti (1,6), то в містках Ti-O-Na електронна густина зміщується до атомів Ti. Індуктивний вплив цього перерозподілу проявляється також у містках ≡Ti-O-Ti≡ поверхневого шару оксидного матеріалу. На поверхні сорбента в околі центрів ≡TiONa, =Ti(ONa)<sub>2</sub> додатково утворюються як основні (≡TiOH<sup>δ-</sup>) так і кислотні (≡TiOH<sup>δ+</sup>) центри Бренстеда:



Тому поверхня натрованого TiO<sub>2</sub> здатна адсорбувати аніони, наприклад, аніони галогенів.

Експериментальні дані показують, що із розчину, концентрацією 0,005M даний адсорбент вилучає 11 мг·г<sup>-1</sup> (0,3143 ммоль/г) Cl<sup>-</sup>; 7,4 мг·г<sup>-1</sup> (0,0925 ммоль/г) Br<sup>-</sup>; 8 мг·г<sup>-1</sup> (0,0629 ммоль/г) I<sup>-</sup>. Одержані дані не суперечать описаним у літературі. При цьому адсорбція катіонів і аніонів поверхнею Na-TiO<sub>2</sub> відбувається незалежно, тобто на різних адсорбційних центрах.

### 3.2.4 Дослідження можливості регенерації адсорбентів H-TiO<sub>2</sub> і Na-TiO<sub>2</sub>.

Регенерацію сорбента Na-TiO<sub>2</sub>, після зв'язування катіонів ZnOH<sup>+</sup>, SrOH<sup>+</sup> або BaOH<sup>+</sup>, здійснювали шляхом його контактування з 0,001M розчином HNO<sub>3</sub>. Утрата активності сорбента, після циклів адсорбції катіонів SrOH<sup>+</sup> із 0,005M розчину SrCl<sub>2</sub> і відмивання адсорбенту розчином HNO<sub>3</sub>, показана на рис....Після другого циклу адсорбції/десорбції катіонів SrOH<sup>+</sup> активність Na-TiO<sub>2</sub> зменшилась на 8-22%, а після 8 циклу активність сорбента зменшилась на 30-40,3 %. Під час десятого циклу регенерації адсорбційна активність Na-TiO<sub>2</sub> по відношенню до катіонів SrOH<sup>+</sup> склала 59,7% від початкової активності адсорбенту. У випадку регенерації поверхні Na-TiO<sub>2</sub>, що включає відновлення

центрів адсорбції  $\equiv \text{TiONa}$  і  $=\text{Ti}(\text{ONa})_2$ , шляхом суміщення відмитого сорбента із 0,01М розчином NaCl, адсорбційна активність оксидного матеріалу після 1-10 циклів адсорбції/десорбції катіонів важких металів залишалась незмінною. Це проілюстровано на прикладі адсорбції/десорбції йонів стронцію (рис. 3.20).

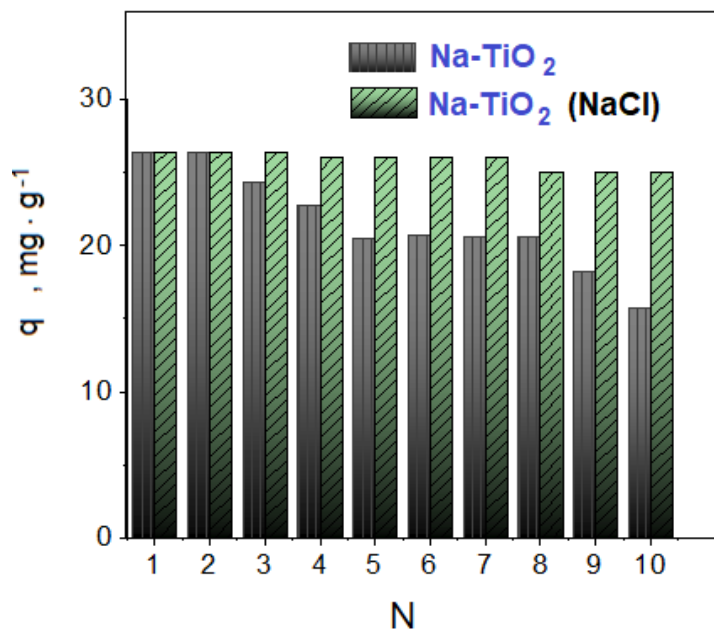


Рис. 3.21 Регенерація адсорбенту Na-TiO<sub>2</sub>.

Тобто синтезований нами адсорбент Na-TiO<sub>2</sub> витримує десять циклів регенерації за умови використання 0,01М розчину NaCl, без суттєвого зменшення адсорбційної здатності щодо катіонів важких металів.

### 3.2.5 Вплив $\beta^-$ -радіоактивності на адсорбційні властивості Na-TiO<sub>2</sub>

Згідно з даними наукових робіт [10, 96 - 98],  $\beta^-$  радіоактивність не може створювати радіаційні дефекти у структурі TiO<sub>2</sub> у їх класичному розумінні, наприклад зумовити утворення пар Френкеля чи змістити атом у міжвузловий простір. Цей факт зумовлений дуже малою масою  $\beta^-$  часток. Однак висока енергія бета-часток здатна розривати встановлені між атомами Ti і O хімічні зв'язки і впливати на перерозподіл електронної густини. Нагадаємо, що саме перерозподіл електронної густини зумовлює утворення адсорбційних центрів, здатних обмінювати протон на катіон металу. Тому руйнування таких зв'язків

вело би до зменшення адсорбційних центрів. З іншої сторони опромінення електронами (а бета-частки це високоенергетичні електрони) може також призводити до відновлення йонів титану у  $TiO_2$ , наприклад, з  $Me^{4+}$  до  $Me^{3+}$  [98]. У такому випадку підтвердженням радіаційної стійкості буде незмінність адсорбційних властивостей  $Na-TiO_2$

Результати адсорбції йонів ітрію опроміненим зразком  $Na-TiO_2$  і неопроміненим зразком  $Na-TiO_2$  наведено у таблиці 3.10. Для даних досліджень використовували стабільні ізотопи ітрію у формі  $YCl_3$ . Водний розчин солі ітрію мав концентрацію 0,445 мг /мл. рН=7.

Таблиця 3.10

Величини адсорбції катіонів ітрію неопроміненим  $Na-TiO_2$  і  $Na-TiO_2$  опроміненим різними дозами бета- радіоактивності.

Доза радіоактивності, Gy	Природний фон	57.6	115.2	1 210	1 310
$Y^{3+}$ величина адсорбції q, мг/г	35.14±1.05	35±1.4	37.2±1.12	35.6±1.78	38±1.9

Отже згідно даних, наведених у таблиці, середня величина адсорбції катіонів ітрію неопроміненим і опроміненим дозою до 1310 Грей залишилась у межах  $q$  [мг/г] =36.188±1.049 (2.9%) з довірчим інтервалом 95%. Досліджений адсорбент проявляє високу радіаційну стійкість до бета-радіоактивності.  $Na-TiO_2$  не змінює свої адсорбційні властивості навіть після дози опромінення 1310 Грей.

## Розділ 4. Можливість практичного застосування унікальних адсорбційних властивостей мезопористого $\text{TiO}_2$ з протонною і натровою поверхнею

### 4.1 Розділення мікрокількостей елементів для підвищення точності аналітичного визначення. Необхідність розділення стронцію і цирконію ( $m/z$ 90)

Вимірюючи співвідношення  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Zr}$  можна визначити дату виготовлення радіоактивного стронцій ітрієвого  $\beta^-$ -джерела. Це завдання є актуальним у ядерній криміналістиці. Для вимірювання  $^{90}\text{Sr}$  дуже часто використовують метод рідинної сцинтиляції, як найбільш точний і зручний метод вимірювання радіонуклідів  $\beta^-$ -випромінювачів у 4  $\pi$  геометрії. Однак, дочірній ітрій, який утворюється при розпаді (радіоактивному перетворенні) стронцію також є інтенсивним  $\beta^-$ -випромінювачем.

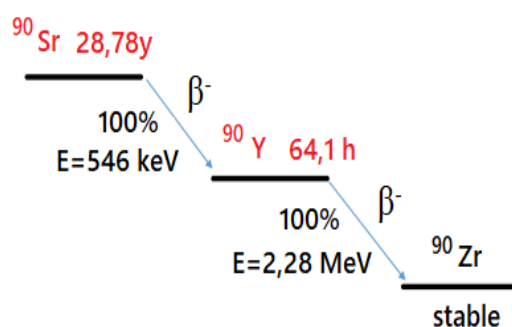


Рис. 4.1 Ланцюжок розпаду  $^{90}\text{Sr}$  (адаптовано із літератури [61])

Експериментальний спектр стронцій-ітрієвого джерела, виміряний за допомогою рідинної сцинтиляції наведено на рисунку 4.1.

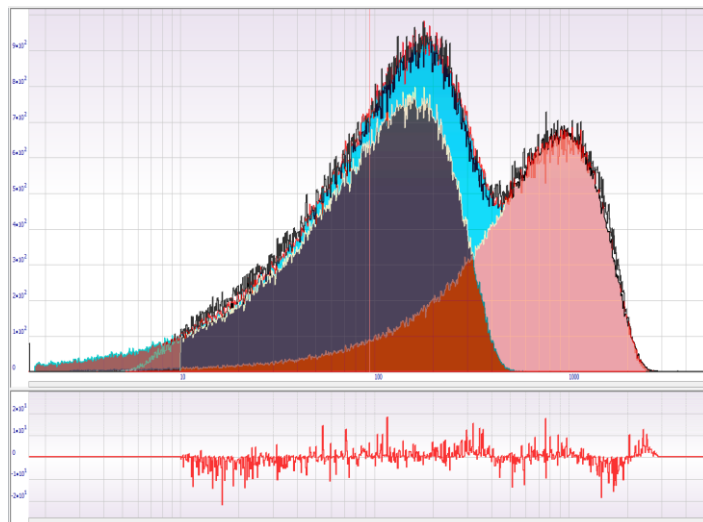


Рис. 4.2 Експериментальний спектр рідкого стронцій-ітрієвого джерела виміряний методом рідинної сцинтиляції. Активність джерела становить  $398 \pm 2$  Бк. Питома активність  $3960 \pm 20$  Беккерель для 1 граму розчину [80]

Як видно з рисунку визначити індивідуальний вклад стронцію у даний спектр надзвичайно важко. Для цього застосовують модельні спектри із бази даних IAEA, коди програм Jeant, тощо. Крім того, у реальному стронцій-ітрієвому джерелі можуть бути домішки інших радіонуклідів бета-випромінювачів, наприклад  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{89}\text{Sr}$ , які значно ускладнюють точне визначення ізотопу стронцію з масою 90. Тому інший шлях точного вимірювання кількості стронцію для визначення співвідношення  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Zr}$  – це хімічне розділення даних радіонуклідів і наступне мас-спектрометричне визначення їх кількості.

Для потреб ядерної криміналістики часто використовують мас-спектрометрію, як найбільш чутливий метод аналізу. Однак для вимірювання кількості ізотопів  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ - $^{90}\text{Zr}$  мас-спектрометрія не може бути застосована без попереднього радіохімічного розділення ізотопів із масою 90. Зазвичай радіохімічне розділення проводять з використанням іонообмінних смол. Добре зарекомендували себе у цьому плані адсорбенти на основі  $\text{TiO}_2$ . Наприклад діоксид титану, модифікований арсенатними групами селективно адсорбує йони цирконію із суміші із стронцієм та ітрієм [61]. Подібний ефект характерний і для  $\text{TiO}_2$  з натрованою поверхнею [63]. Цікаво те, що обидва адсорбенти у нейтральному середовищі ефективно адсорбують катіони стронцію, ітрію та

цирконію майже в рівних кількостях. Однак при переході до сильно кислого середовища адсорбція стронцію та ітрію зводиться до нуля і адсорбується лише цирконій.

Даний розділ дисертаційної роботи присвячений можливості застосування натрованого  $\text{TiO}_2$  для розділення стронцію і цирконію з перспективою використання даного адсорбенту у ядерній криміналістиці.

#### 4.2 Адсорбція катіонів цирконію адсорбентами $\text{H-TiO}_2$ і $\text{Na-TiO}_2$

Для того, щоб оцінити придатність натрованого  $\text{TiO}_2$  для розділення радіонуклідів стронцію і цирконію спочатку провели дослідження адсорбції цирконію зразками адсорбентів  $\text{H-TiO}_2$  і  $\text{Na-TiO}_2$

Результати адсорбції йонів цирконію показані на рисунках 4.3-4.5 і в таблиці 4.1. Аналіз експериментальних даних адсорбції із застосуванням теорій Ленгмюра і Френдліха наведено у таблиці 4.1.

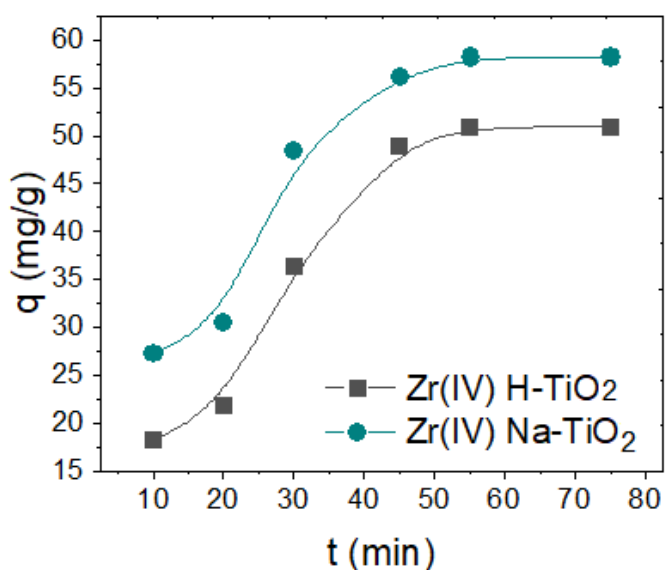


Рис. 4.3 Залежність експериментальних величин адсорбції йонів цирконію зразками діоксиду титану від тривалості взаємодії.



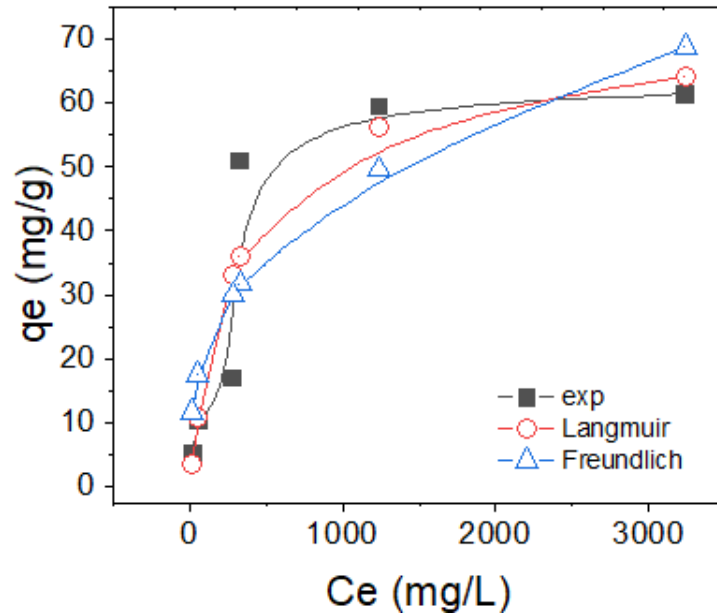


Рис. 4.4 Ізотерма адсорбції йонів цирконію зразком H-TiO<sub>2</sub>; нелінійна апроксимація експериментальних результатів адсорбції теоріями Ленгмюра і Френдліха

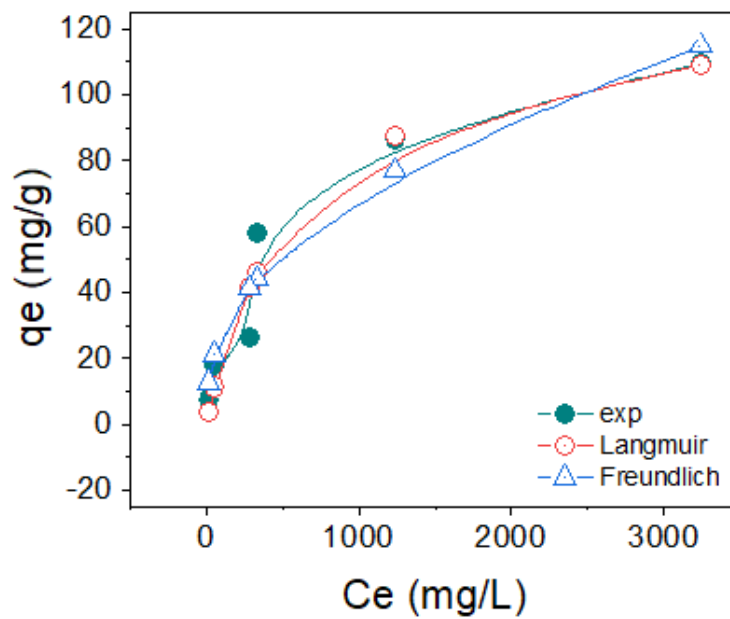


Рис. 4.5 Ізотерма адсорбції йонів цирконію зразком Na-TiO<sub>2</sub>; нелінійна апроксимація експериментальних результатів адсорбції теоріями Ленгмюра і Френдліха

Аналіз рівноважної адсорбції катіонів цирконію адсорбентами Н-ТіО<sub>2</sub> і Na-ТіО<sub>2</sub>

Адсорбційний процес	Теорія	Параметри рівнянь	Розрахована $q_{max}$ , мг/г	R <sup>2</sup>	$\chi^2$
Zr <sup>4+</sup> by Н-ТіО <sub>2</sub> $q_{e\text{ exp}} = 61,4$ мг/г	Ленгмюра	$K_L = 0,00318$ $A_{max} = 70,46$	64,23	0,854	15,11
	Френдліха	$K_f = 4,458$ $n = 0,338$	68,73	0,775	26,78
Zr <sup>4+</sup> by Na-ТіО <sub>2</sub> $q_{e\text{ exp}} = 109,5$ мг/г	Ленгмюра	$K_L = 0,00169$ $A_{max} = 128,99$	109,1	0,916	16,17
	Френдліха	$K_f = 3,893$ $n = 0,4188$	114,9	0,886	14,27

Загалом величини адсорбції йонів цирконію із водних розчинів з нейтральним рН є нижчими, ніж відповідні величини адсорбції йонів стронцію для досліджених зразків адсорбентів. За даними максимальні величини адсорбції для йонів стронцію у нейтральному середовищі становлять 78,4 мг · г<sup>-1</sup> для Н-ТіО<sub>2</sub> і 208,4 мг · г<sup>-1</sup> для Na-ТіО<sub>2</sub> а експериментально визначені величини максимальної адсорбції йонів цирконію рівні 61,4 мг · г<sup>-1</sup> для Н-ТіО<sub>2</sub> і 109,5 мг · г<sup>-1</sup> для Na-ТіО<sub>2</sub>. Причина зниженої адсорбції йонів цирконію, порівняно із стронцієм у нейтральному середовищі може бути пов'язана із високою схильністю йонів цирконію до гідролізу [91].

Дані залежності адсорбції йонів цирконію зразками Н-ТіО<sub>2</sub> і Na-ТіО<sub>2</sub> від рН розчину, наведені на рис. 4.6, ілюструють найслабшу адсорбцію йонів цирконію у нейтральному середовищі (у лужному середовищі адсорбційне вилучення йонів цирконію зростає внаслідок спів-осадження гідроксиду цирконію на поверхні ТіО<sub>2</sub>).

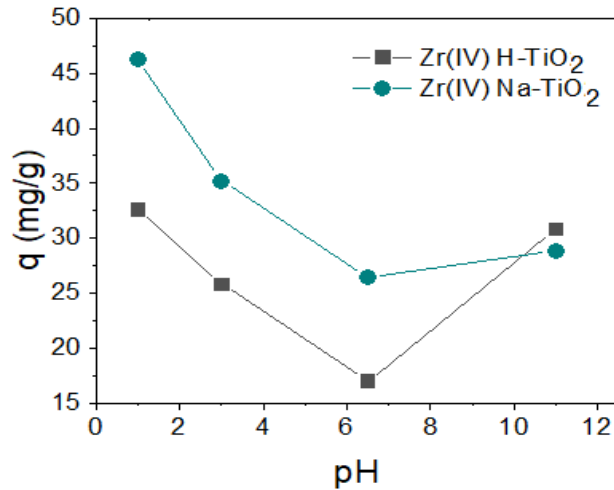


Рис. 4.6 рН залежність адсорбції йонів цирконію зразками адсорбентів  $\text{TiO}_2$  з протонованою і натровоною поверхнями

Таблиця 4.2

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

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

Схильність йонів цирконію до гідролізу зумовлює порівняно великі розміри йонів, низьку рухливість гідролізованих катіонів у розчині і, відповідно, незначну адсорбцію. Результати, представлені на рис. 4.6 добре узгоджуються із літературними даними коефіцієнтів самодифузії йонів цирконію, залежно від рН, наведених у таблиці 4.2. Величини самодифузії вимірювались для концентрацій відповідних йонів  $10^{-5}$  моль/л і у присутності 100-кратного надлишку електроліту  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

#### 4.2.1 Селективна адсорбція йонів цирконію із суміші із йонами стронцію та ітрію. Розділення даних елементів у статичних умовах

Схематично експеримент розділення йонів стронцію і цирконію із наступним маспектрометричним визначенням їх кількостей зображено на рис.4.6.

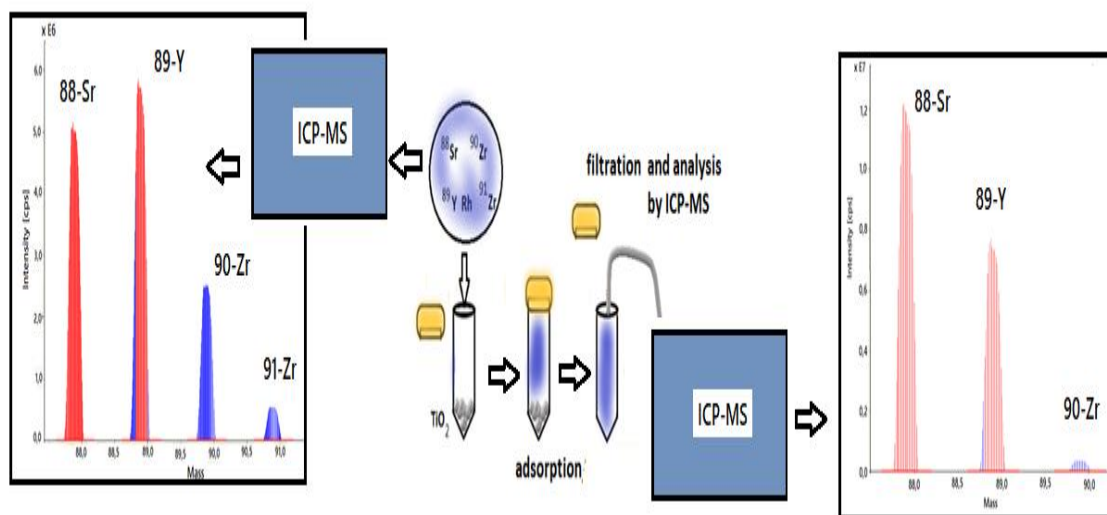


Рис. 4.7 Схема експерименту розділення стронцію і цирконію з наступним аналізом їх кількостей на ICP-MS

Таблиця 4.3

Результати адсорбційного розділення стронцію і цирконію за допомогою H-  
TiO<sub>2</sub> і Na- TiO<sub>2</sub>

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

Результати, представлені у таблиці 4.3 і 4.4 (а) вказують на селективну адсорбцію йонів цирконію із суміші з йонами стронцію та ітрію.

Таблиця 4.4 (а).

Кількість <sup>88</sup>Sr, <sup>89</sup>Y і <sup>103</sup>Rh до та після адсорбційного розділення стронцію і цирконію.

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

Даний процес проілюстрований на рисунках 4.8 (а) і (b).

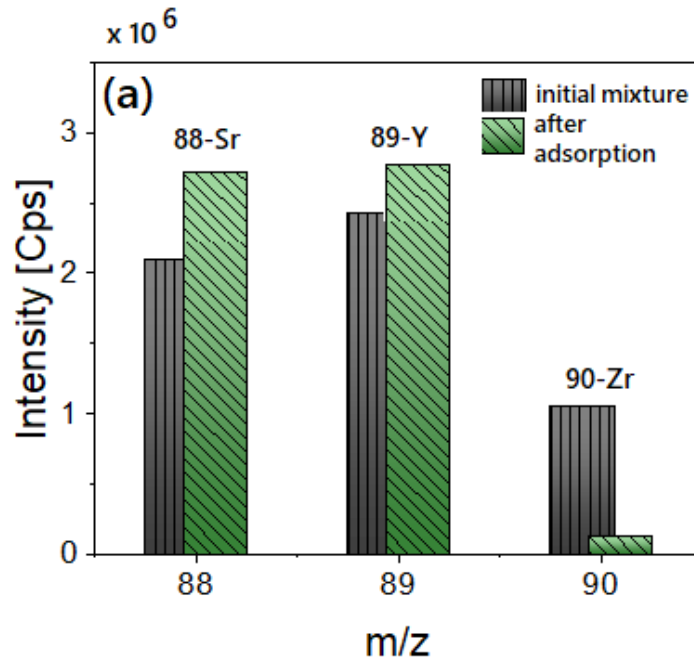


Рис. 4.8 (а) Спектр ІСР-MS суміші, після адсорбційного відділення іонів цирконію з використанням Н-ТіО<sub>2</sub> (лінійна шкала).

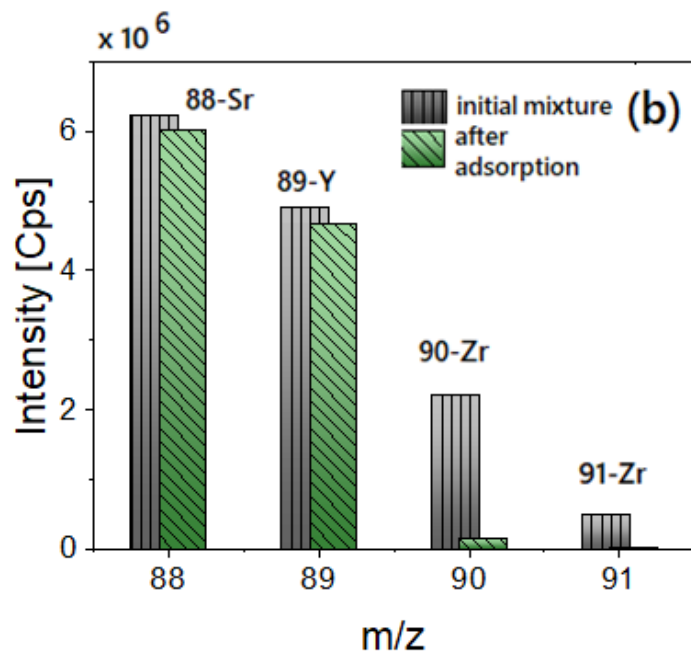


Рис. 4.8 (б) Спектр ІСР-MS суміші, після адсорбційного відділення іонів цирконію з використанням адсорбенту Na-TiO<sub>2</sub>.

Рисунки 4.7 (а і б) ілюструють селективну адсорбцію іонів цирконію із середовища 0,32М нітратної кислоти за відсутності адсорбції іонів стронцію та ітрію. Кількість іонів стронцію навіть дещо збільшується за рахунок десорбції

забруднень  $^{88}\text{Sr}$  з поверхні адсорбенту (таблиця 4.4 (а)). Величина кількості імпульсів від  $^{88}\text{Sr}$  після селективного розділення зростає на кількість імпульсів від забруднень стронцієм, це означає що даних умовах стронцій не адсорбується зовсім. І із піку при масі 90 AMU  $^{90}\text{Sr}$  також не адсорбується.

Селективна адсорбція йонів цирконію відбувається у середовищі 2%  $\text{HNO}_3$  (0,32M). 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  $\text{H-TiO}_2$  або  $\text{Na-TiO}_2$  в умовах експерименту має сумарний позитивний заряд, хоча деякі ділянки поверхні адсорбенту все ж здатні зв'язувати катіони. Сумарний позитивний заряд поверхні  $\text{H-TiO}_2$  або  $\text{Na-TiO}_2$  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 0,32M  $\text{HNO}_3$ . Мусимо зазначити, що при значення рН ближчих до нейтрального або лужного середовища, адсорбція йонів стронцію даними адсорбентами є надзвичайно інтенсивною, цьому присвячений третій розділ роботи.

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  $\text{TiO}_2$ . Крім того, рухливість катіонів цирконію у кислому середовищі приблизно у 20 разів менша, ніж рухливість йонів стронцію при тому же самому значенні рН. 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.

#### 4.2.2. Механізм селективної адсорбції йонів цирконію у сильно кислому середовищі адсорбентами Н- $\text{TiO}_2$ і $\text{Na-TiO}_2$

Експериментальні результати рівноважної адсорбції йонів цирконію для  $\text{Na-TiO}_2$  краще описує теорія Ленгмюра. Тоді, як йонів стронцію – теорія Френдліха. Для високих концентрацій йонів цирконію у розчині спостерігається хороша відповідність між експериментально визначеними величинами максимальної адсорбції і розрахованими за теорією Ленгмюра, про це також свідчать дані, взяті із літератури [61]. Схильність йонів цирконію до гідролізу зумовлює порівняно великі розміри йонів, низьку рухливість гідролізованих катіонів у розчині і, відповідно, незначну адсорбцію. Цим можна пояснити форму залежності величини адсорбції від рН, зображену на рисунку 4.6. При цьому форма рН залежності однакова як для протонованого, так і для натрованого  $\text{TiO}_2$ . Це свідчить про те, що на адсорбцію йонів цирконію сильно впливає хімічний стан цирконію в розчині, який визначається показником рН.

Схематично взаємодію позитивно заряджених катіонів з поверхнею  $\text{Na-TiO}_2$  можна зобразити так, як це показано на рисунку 4.9.

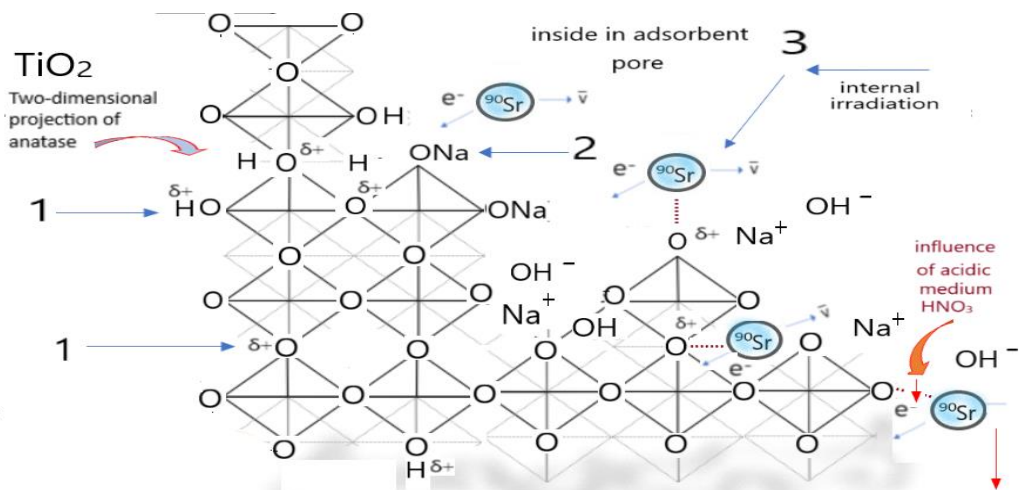
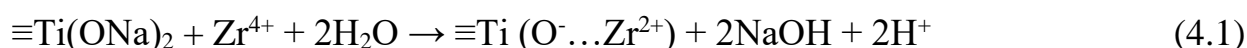


Рис. 4.9 Схема механізму адсорбції катіонів стронцію поверхнею анатазного натрованого  $\text{TiO}_2$ . 1-поверхневий адсорбційний центр Бренстеда; 2-Поверхневі групи  $=\text{Ti}(\text{ONa})$ ; 3- радіонукліди  $^{90}\text{Sr}$ ; Структура анатазу зображена згідно з публікацією [114]



При цьому поверхня анатазного  $\text{TiO}_2$  заряджена переважно позитивно, адже рН точки нульового заряду даного адсорбенту знаходиться у лужній ділянці. При зменшенні рН ділянки позитивного заряду поверхні  $\text{TiO}_2$  збільшуються і починають відштовхувати великі за розміром позитивні йони.

Чотиривалентний катіон цирконію має менші розміри йону, ніж катіони стронцію чи ітрію. Це дозволяє йому взаємодіяти із адсорбційними центрами, ( $\equiv\text{TiO}^-$ ) не взаємодіючи з позитивно зарядженими ділянками поверхні  $\text{TiO}_2$ . Крім того, рухливість катіонів цирконію у кислому середовищі приблизно у 20 разів менша, ніж рухливість йонів стронцію при тому же самому значенні рН. 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. Спрощено така взаємодія може бути описана рівнянням:



Таким чином механізм адсорбції йонів цирконію у кислому середовищі даним адсорбентом подібний до механізму адсорбції йонів стронцію у нейтральному середовищі. Селективність  $\text{Na-TiO}_2$  зумовлена позитивно зарядженою поверхнею адсорбенту, яка відштовхує великі за розміром позитивно заряджені катіони стронцію.

#### **4.2.3 Альтернативні методи розділення катіонів стронцію і цирконію**

Як уже було вказано у вступі до даного розділу, зазвичай для розділення радіонуклідів використовувались йонообмінні смоли. Нами також були проведені дослідження можливості розділення радіонуклідів стронцію і цирконію йонообмінною смолою Dowex HCR-s/s у статичних умовах. Ці умови були повністю ідентичними до умов розділення даних елементів з використанням натрованого  $\text{TiO}_2$ . Це було зроблено для того, щоб була

можливість прямого порівняння даних двох іонообмінників. Нагадаємо, що іонообмінна смола Dowex HCR-s/s це сильнокислотний катіонообмінник, який має обмінний катіон натрію. Функціональні групи даної смоли (які є також і адсорбційними центрами) зображені на рисунку 4.10. Тобто іонообмінна смола іонообмінної смоли Dowex HCR-s/s це стиролдивінілбензенова матриця із прищепленими до неї функціональними групами, які дисоціюють у розчині і зумовлюють адсорбцію позитивно заряджених катіонів.

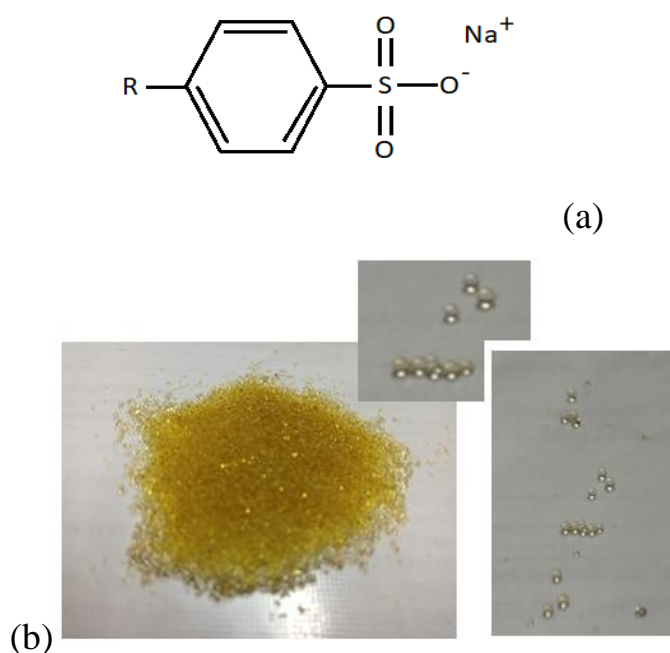


Рис. 4.10-4.11 Центри адсорбції (сульфонові групи) іонообмінної смоли Dowex HCR-s/s (a). Зображення іонообмінної смоли Dowex HCR-s/s та її окремі гранули (b).

Нами були проведені класичні дослідження адсорбції стронцію, ітрію і цирконію у статичних умовах. А також досліджена можливість селективної адсорбції катіонів цирконію у при прямому розділенні цирконію і стронцію із суміші усіх трьох елементів (стронцію, ітрію і цирконію). Результати наведені на рисунках 4.12-4.15.

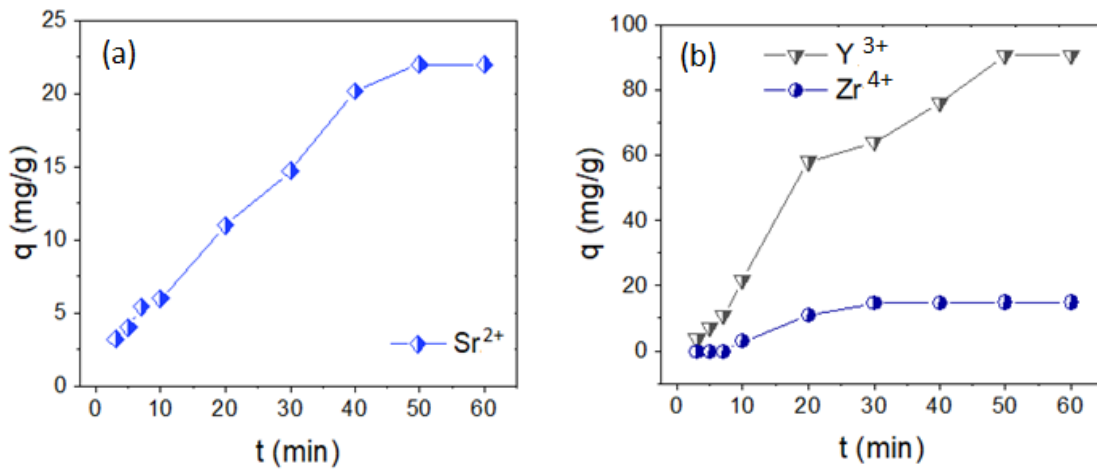


Рис. 4.12 Залежність величини адсорбції йонів стронцію йонообмінною смолою Dowex HCR-s/s від тривалості взаємодії (кінетика адсорбції) (a); залежність адсорбції йонів ітрію і цирконію йонообмінною смолою від тривалості взаємодії (b).

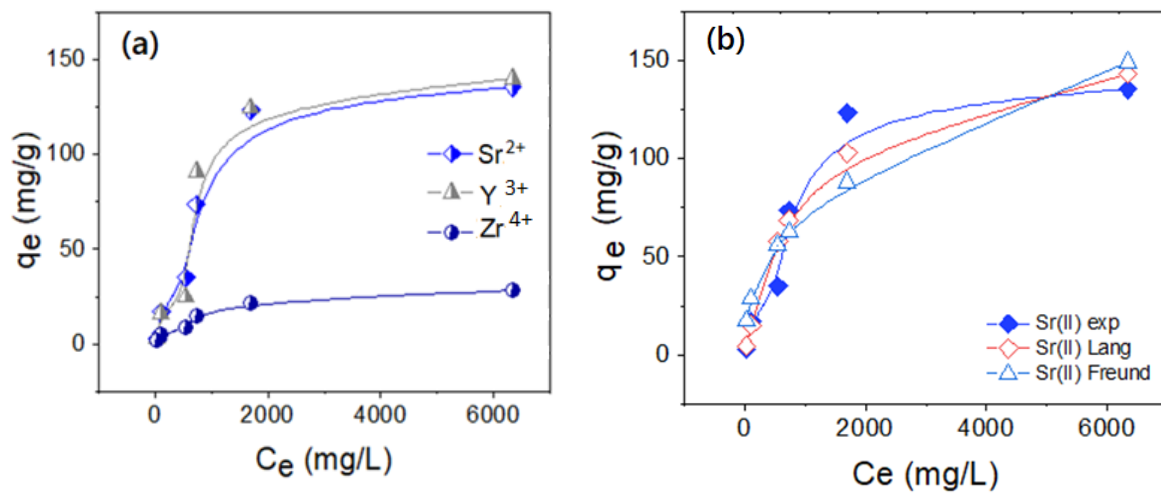


Рис. 4.13 Експериментальні ізотерми адсорбції йонів стронцію, ітрію і цирконію (a); Нелінійна апроксимація з використанням теорій адсорбції Ленгмюра і Френдліха експериментальної ізотерми адсорбції катіонів стронцію йонообмінною смолою Dowex HCR-s/s.

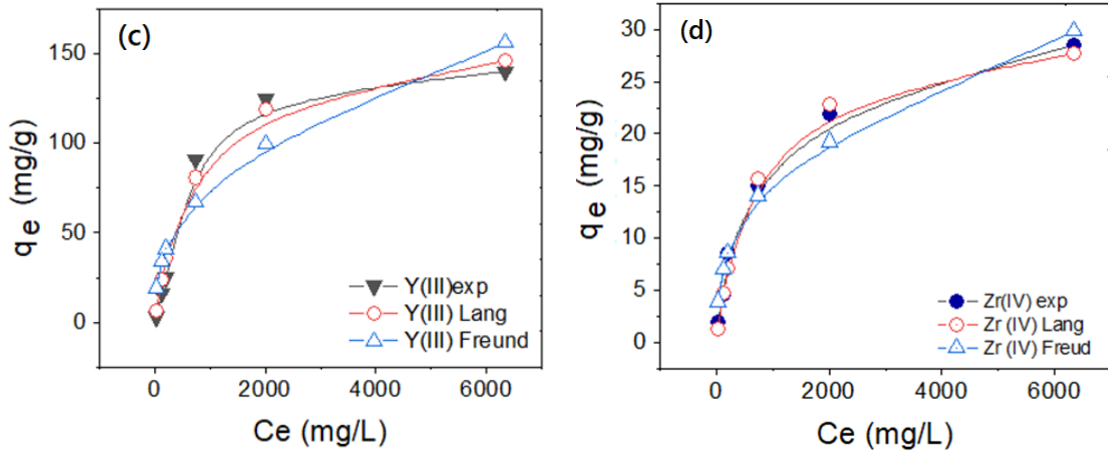


Рис. 4.14 Нелінійна апроксимація з використанням теорій адсорбції Ленгмюра і Френдліха експериментальної ізотерми катіонів ітрію (c) та цирконію (d) йонообмінною смолою Dowex HCR-s/s (pH=7; L: S=50).

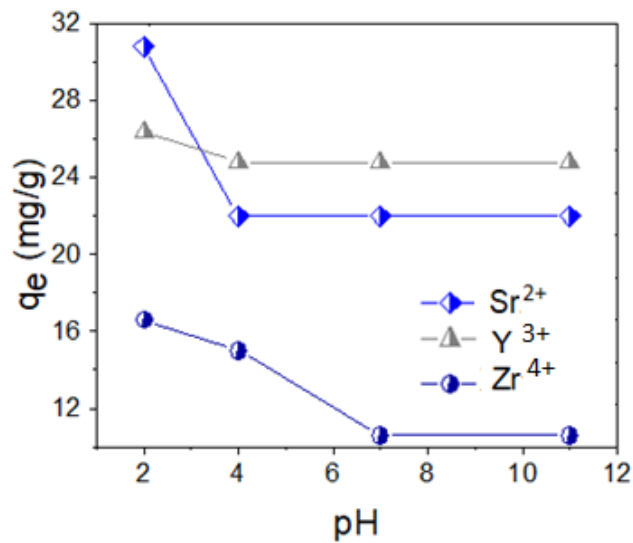


Рис. 4.15 рН залежність адсорбції  $Sr^{2+}$ ,  $Y^{3+}$  та  $Zr^{4+}$  йонообмінною смолою Dowex HCR s/s

Таблиця 4.5

Лінійні аналітичні рівняння кінетичних моделей для опису адсорбції  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  та  $\text{Zr}^{4+}$  йонообмінною смолою Dowex HCR s/s

Кінетична модель	Катіон	Рівняння	$R^2$
Еловича	$\text{Sr}^{2+}$	$q_t = 7.015 \ln t - 7.45$	0.9313
	$\text{Y}^{3+}$	$q_t = 32.08 \ln t - 44.14$	0.9632
	$\text{Zr}^{4+}$	$q_t = 6.384 \ln t - 9.58$	0.9229
Дифузійна	$\text{Sr}^{2+}$	$q_t = 3.5 t^{0.5} - 3.88$	0.9802
	$\text{Y}^{3+}$	$q_t = 16.09 t^{0.5} - 25.98$	0.974
	$\text{Zr}^{4+}$	$q_t = 3.07 t^{0.5} - 5.786$	0.8994
Псевдо-першого порядку	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Log}(q_0 - q_t) = -0.024t + 1.41$	0.8929
	$\text{Y}^{3+}$	$\text{Log}(q_0 - q_t) = -0.0215t + 2.02$	0.9807
	$\text{Zr}^{4+}$	$\text{Log}(q_0 - q_t) = -0.06t + 1.59$	0.9489
Псевдо-другого порядку	$\text{Sr}^{2+}$	$t/q_t = 0.025t + 1.5$	0.8974
	$\text{Y}^{3+}$	-	0.1689
	$\text{Zr}^{4+}$	-	0.3622

Таблиця 4.6

Параметри рівнянь теорій Ленгмюра і Френдліха застосованих до експериментальних результатів адсорбції іонів стронцію, ітрію і цирконію йонообмінною смолою Dowex HCR-s/s.

Адсорбція	Теорія адсорбції	Параметри рівнянь	Розрахована величина адсорбції $q_{\max}$ , мг/г	$R^2$	$\chi^2$
$\text{Sr}^{2+}$ $q_{e \text{ exp}} = 135.2$ мг/г	Ленгмюр	$K_L = 0.00095$ $A_{\max} = 166.98$	143.17	0.9343	14.3

$Y^{3+}$ $Q_{e \text{ exp}} = 140 \text{ мг/г}$	Френдліх	$K_f = 4.419$ $n = 0.4$	148.87	0.8471	42.13
	Ленгмюр	$K_L = 0.0013$ 4 $A_{max} = 163$	145.89	0.9795	9.52
$Zr^{4+}$ $Q_{e \text{ exp}} = 28.5 \text{ мг/г}$	Френдліх	$K_f = 5.06$ $n = 0.39$	156	0.8702	45.87
	Ленгмюр	$K_L = 0.0014$ $A_{max} = 30.88$	27.758	0.9912	0.8642
	Френдліх	$K_f = 1.047$ $n = 0.383$	29.86	0.9641	2.267

#### 4.2.3.1. Механізм розділення катіонів стронцію і цирконію за допомогою іонообмінної смоли. Порівняння особливостей розділення катіонів стронцію і цирконію за допомогою Na-TiO<sub>2</sub> та Dowex HCR s/s

Результати розділення катіонів стронцію ітрію і цирконію смолою Dowex HCR s/s наведено на рисунку 4.14. Мас-спектр суміші катіонів вказує на те, що смола Dowex HCR s/s також має деяку селективність щодо катіонів цирконію у сильноокислому середовищі. Загалом йонообмінні смола Dowex HCR s/s вилучає 82% катіонів цирконію у присутності катіонів стронцію та ітрію.

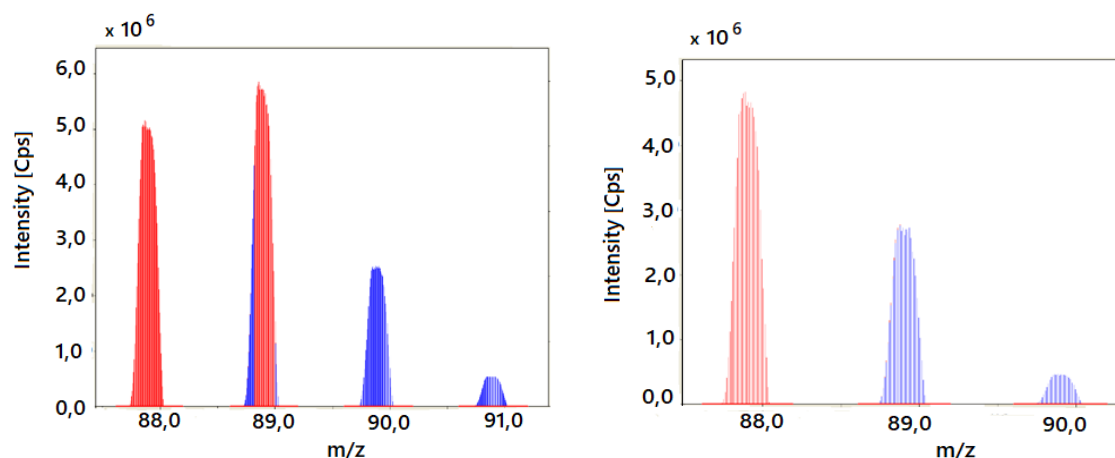


Рис. 4.16 ICP-MS спектри  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{90}\text{Zr}$ , і частково  $^{91}\text{Zr}$  із їх суміші до та після адсорбції (початкова концентрація кожного катіону у суміші 10 нг/мл)

Однак механізм даного процесу дещо відрізняється від механізму селективної адсорбції катіонів цирконію натрованим  $\text{TiO}_2$ . Стирол дивінілбензенова матриця смоли Dowex HCR s/s є електронейтральна. Вона не заряджається позитивно, чи негативно залежно від зміни рН і особливого впливу на адсорбцію не має. Селективне вилучення катіонів цирконію зумовлене більшою швидкістю адсорбції багатозарядних катіонів, порівняно з двозарядними у розбавлених розчинах. Даний ефект детально описаний у літературі [22]. Тому дана йонообмінна смола у статичних умовах адсорбує і невелику частину катіонів ітрію, який має більший заряд (більшу валентність), ніж стронцій. Залежність адсорбції катіонів  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ , та  $\text{Zr}^{4+}$  йонообмінною Dowex HCR-s/s від їх йонного заряду наведено на рисунку 4.14.

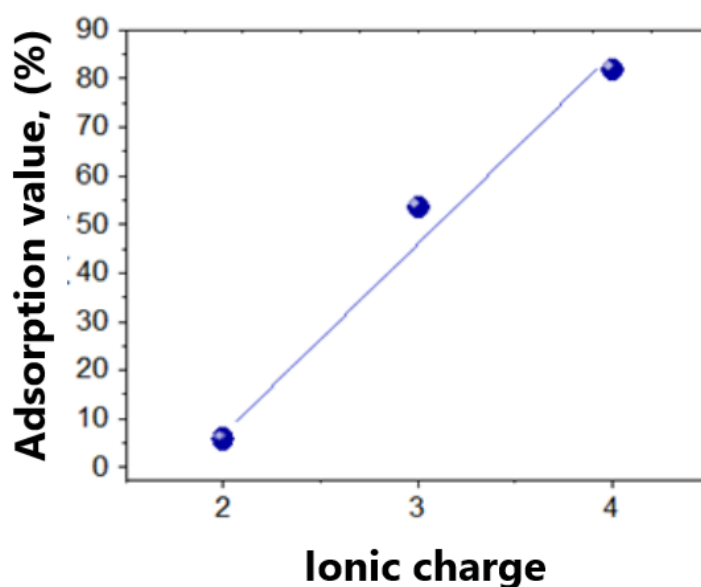


Рис. 4.17 Залежність адсорбції катіонів  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ , та  $\text{Zr}^{4+}$  йонообмінною Dowex HCR-s/s від їх йонного заряду. Початкова концентрація йонів 10 нг/мл

Селективна адсорбція катіонів цирконію натрованим  $\text{TiO}_2$  також зумовлена поєднанням доступності для невеликого катіону цирконію адсорбційних центрів  $\text{TiO}_2$  і правилом першочерговості адсорбції багатозарядних катіонів із розбавлених сильноокислих розчинів. Однак, на відміну від йонообмінної смоли, поверхня натрованого  $\text{TiO}_2$  є активною. У сильноокислому середовищі дана поверхня заряджена позитивно і відштовхує

позитивно заряджені катіони ітрію і стронцію, адсорбуючи лише цирконій, і цим самим збільшує степінь розділення катіонів стронцію і цирконію.

Порівняння різних адсорбентів, іонообмінних смол або їх комбінацій за здатністю до розділення радіонуклідів наведено у таблиці 4.7.

Таблиця 4.7

Порівняння різних адсорбентів, іонообмінних смол або їх комбінацій за здатністю до розділення радіонуклідів за даними авторів [99-115].

Адсорбент	Ізотоп	Тривалість аналізу	Розділення, %	Посилання
TEVA	$^{99}\text{Tc}$	50 хв	80-100	[99]
Dowex-1	$^{99}\text{Tc}$	50 хв	93.5	[100]
Sr Resin	$^{90}\text{Sr}$ із $^{90}\text{Zr}$	-	97-100	[101]
Sr Resin	$^{85}\text{Sr}$		95±4	[102]
Sr Resin	$^{85}\text{Sr}$ із цементу		85	[103]
TEVA	$^{99}\text{Tc}$	-	Середній 86.5 Найвищий 97	[104]
AnaligTc-02	$^{99}\text{Tc}$		Середній 87.6 Найвищий 90.5	[105]
AnaligSr-01	$^{90}\text{Sr}$		88.1±4.1	[106]
Dowex 1x8 Cl <sup>-</sup>	$^{88,89}\text{Zr}$ (попередньо оброблений $\text{H}_2\text{O}_2$ )		80	[107]
Dowex-50	$^{88,89}\text{Zr}$ із маси Y		85	[108]
Dowex-50	$^{88,89}\text{Zr}$ із маси Y		80	[108]
+10% HDEHP				
Dowex-50	$^{88,89}\text{Zr}$ із маси Y		85	[108]
+0,5% HDEHP				
TEVA	Pu із U	Кілька годин	95	[109]



DGA	$^{90}\text{Y}$ із $^{90}\text{Sr}$	95.5	[110]
TODGA + <i>янтарний хром</i> ® CG-71	$^{90}\text{Y}$ , Eu YREE	0.086 ммоль/ мл	[111]
Dowex 1x8 $^{223}\text{Ra}$ розбавлений з $\text{CH}_3\text{OH}$ (80%)/0.4 M $\text{HNO}_3$	$^{223}\text{Ra}$ із $^{227}\text{Ac}$ і $^{227}\text{Th}$	$71.3 \pm 5.7$	[112]
TODGA + <i>Янтарний хром</i>	Ac(III) із 316 нержавіючої сталі	>95	[24]
TODGA + <i>Янтарний хром</i>	Am/Pu відновлені з 20 мл 0,25M $\text{HCl}$ /0,03M щавлевої кислоти	>95	[24]
Microthene- HDEHP	$^{90}\text{Y}$	$79 \pm 6$	[113]
Гідроксамова смола	$^{89}\text{Zr}$ із маси Y	$95.1 \pm 1.3$	[114]
Сильнокисла катионообмінна смола, UTEVA and DGA	$^{225}\text{Ac}$ із $^{232}\text{Th}$	92	[115]
Dowex HCR s/s		82	Наша робота
H-TiO <sub>2</sub>		85,18	Наша робота
Na-TiO <sub>2</sub>		93,42	Наша робота

## Висновки

1. З'ясовано, що золь-гель синтез  $\text{TiO}_2$  з використанням як прекурсору розчину  $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{3+} \cdot 3\text{Cl}^-$  і реагента модифікатора  $\text{NaOH}$  забезпечує одержання мезопористого натрованого оксидного продукту  $\text{Na-TiO}_2$  анатазної модифікації, який демонструє високу адсорбційну активність щодо вилучення з водних розчинів катіонів металів і радіонуклідів. Кількість  $\equiv\text{TiONa}$  групувань на ділянці поверхні, площею  $10 \text{ nm}^2$  модифікованого  $\text{TiO}_2$  становить 50-60 одиниць. За даних умов на вказаній ділянці поверхні утворюється така ж кількість адсорбційних центрів Бренстеда  $\equiv\text{TiOH}^{\delta+}$  у базовому не модифікованому діоксиді титану на цій ділянці поверхні міститься тільки 28-34 центри  $\equiv\text{TiOH}^{\delta+}$ . Зміщення електронної густини в групуваннях  $\equiv\text{Ti-O-Na}$  до атомів  $\text{Ti}$ , внаслідок меншої електровід'ємності атомів  $\text{Na}$  в порівнянні з атомами  $\text{Ti}$ , чинить індуктивний перерозподіл електронної густини і в містках  $\equiv\text{Ti-O-Ti}\equiv$ . Це зумовлює утворення в околі групувань  $\equiv\text{TiONa}$ ,  $=\text{Ti}(\text{ONa})_2$  кислотних центрів Бренстеда  $\equiv\text{TiOH}^{\delta+}$  та в незначній кількості основних центрів  $\equiv\text{TiOH}^{\delta-}$ .

2. Встановлено, що кінетика адсорбції катіонів натрованим адсорбентом найбільш адекватно відповідає рівнянню псевдо-другого порядку. Рівноважна адсорбція катіонів стронцію та інших важких металів базовим адсорбентом  $\text{H-TiO}_2$  краще описується рівнянням Ленгмюра, тоді як рівноважну адсорбцію йонів важких металів адсорбентом  $\text{Na-TiO}_2$  більш адекватно описує рівняння Френдліха. Максимальна адсорбція катіонів  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  і  $\text{Ba}^{2+}$  натровою поверхнею  $\text{TiO}_2$  перевищує базовий сорбент із протонною поверхнею відповідно в 3,1, 2,6 та 3,6 рази.

3. Виявлено що зростання адсорбції катіонів металів зумовлене тим, що вивільнені, внаслідок йонообмінного процесу, катіони  $\text{Na}^+$  спричинюють дисоціацію молекул води та локальне залуження водного середовища, що спричинює відновлення двозарядних катіонів  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  і  $\text{Ba}^{2+}$  відповідно до  $\text{ZnOH}^+$ ,  $\text{SrOH}^+$  і  $\text{BaOH}^+$ . На зв'язування такого катіону модифікований адсорбент  $\text{Na-TiO}_2$  залучає лише один адсорбційний центр  $\equiv\text{TiONa}$ , тоді як протонований сорбент  $\text{H-TiO}_2$  на зв'язування двозарядного катіону залучає два кислотні центри

$\equiv\text{TiOH}^{\delta+}$ . Адсорбент Na-TiO<sub>2</sub> витримує десять циклів регенерації в 0,01М розчині NaCl без суттєвого зменшення адсорбційної активності щодо катіонів важких металів. Новий адсорбент проявляє також високу радіаційну стійкість до бета-радіоактивності. Na-TiO<sub>2</sub> не змінює свої адсорбційні властивості після дози опромінення 1310 Грей.

4. Виявлено, що натрований адсорбент можна використовувати для розділення в кислому середовищі ізоотопів <sup>90</sup>Sr і <sup>90</sup>Zr навіть у присутності надлишку катіонів лужноземельних елементів і лантанідів. Стійкість TiO<sub>2</sub> до дії кислого середовища створює можливість прямого одностадійного розділення ізоотопів цирконію і стронцію, без додаткових процедур упарювання, розчинення чи зміщення рН, які можуть негативно вплинути на початкове співвідношення <sup>90</sup>Sr / <sup>90</sup>Zr. Цей факт є перспективним для ядерної криміналістики, або для вдосконалення вимірювань кількості ізоотопів <sup>90</sup>Sr та <sup>90</sup>Y в досліджуваних зразках методом мас-спектрометрії.

## Список використаних джерел

1. Abdallah M.A.M., Badr-Eldin A.M. (2020). Ecological risk assessment of surficial sediment by heavy metals from a submerged archaeology harbor. South Mediterranean Sea, Egypt. *Acta Geochim*, 39, 226–235. <https://doi.org/10.1007/s11631-019-00340-2>
2. Mohan D., Pittman Jr. C.U. (2006). Activated carbons and low-cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*, 764-765.
3. Nriagu J.M., Pacyna J.M. (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water, and soils by trace metals. *Journal Nature* 333 (xf), 134-139.
4. Maris V. R. van, Naji M., Di Lemma F. G., Colle J.-Y., Bykova D. and Koningsa R. J. M. (2017). The behavior of parent and daughter nuclides in aerosols released in radiological dispersion events: a study of a SrTiO<sub>3</sub> source. *Journal of Raman Spectroscopy* 48 (4), 549-559. <https://www.DOI/org.10.1002/jrs.5076>
5. Kavasi N., Kumar Sahoo S., Arai H., Aono T., Palacz Z. (2019). Accurate and precise determination of <sup>90</sup>Sr at femtogram level in IAEA proficiency test using Thermal Ionization Mass Spectrometry. *Scientific Reports*. 9, 16532. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-52890-3>
6. Mayer K., Wallenius M., Varga Z. (2012). Nuclear forensic science: correlating measurable material parameters to the history of nuclear material. *Chemical Reviews*. 113 (2), 884-900. <https://pubs.acs.org/action/showCitFormats?doi=10.1021%2Fcr300273f&href=/doi/10.1021%2Fcr300273f>
7. Bejaoui K.B., Bouchmila, I., Martin, P., M'Hamdi, N. (2022). Titanium Dioxide Nanotubes as Solid-Phase Extraction Adsorbent for the Determination of Copper in Natural Water Samples. *Materials* 15, 822. <https://doi.org/10.3390/ma15030822>

8. Lotter K., Diemling M., Sohlberg A., Wiedner H., Haug A., Maringer F.J. (2021). Comparing calculated and experimental activity and dose values obtained from image-based quantification of  $^{90}\text{Y}$  SPECT/CT Data. *Zeitschrift für Medizinische Physik*, 31 (4), 378-387.

ISSN 0939-3889, <https://doi.org/10.1016/j.zemedi.2021.03.005>.

9. Mohan D., Charles U., Pittman Jr. (2006). Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*, 762-811.

10. Mironyuk I., Kaglyan A., Vasylyeva H., Mykytyn I., Gudkov D., Turovska L. (2022). Investigation of the chemical and radiation stability of titanium dioxide with surface arsenate groups during  $^{90}\text{Sr}$  adsorption. *Journal of Environmental Radioactivity*, 251–252.

ISSN 0265-931X, <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2022.106974>

11. Stefaniuk M., Oleszczuk P., Sik Ok Y. (2016). Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. *Chemical Engineering Journal* 287 ,618-632.

12. Crane R.A., Scott T.B. (2012). Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. *Journal of Hazardous Materials* 211-212, 112-125.

13. Hidayat A. R. P., Zulfa L. L., Faaizatunnisa N., Prasetyoko D., Hartanto D., Widiastuti N., Purnomo A. S., Jannah M., Kusumawati E. N., Bahruji H., Ediati R. (2024). Properties and performance of Ni(II) doped magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @mesoporous  $\text{SiO}_2/\text{UiO}-66$  synthesized by an ultrasound assisted method for potential adsorbent of methyl orange: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 37, 101077. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2023.101077>.

14. Humelnicu D., Gheorghita C. A., Humelnicu I., Dragan E. S. (2024). Experimental and theoretical investigations on Hg(II) removal by recyclable composite sorbents comprised of polymers bearing thiourea or amidoxime functional groups and mesoporous silica. *Chemical Engineering Journal*, 479. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147690>.

15. Liu A., Liu J., Han J., Zhang W. (2017). Evolution of nanoscale zero-valent iron (nZVI) in water: Microscopic and spectroscopic evidence on the formation of nano-and micro-structured iron oxides. *Journal of Hazardous Materials* 322, 129-135.
16. Sun Y., Li J., Huang T., Guan X. (2016). The influences of iron characteristics, operating conditions, and solution chemistry on contaminants removal by zero-valent iron: A review. *Water Research* 100, 277-295.
17. Tosco T., Papini M. P., Viggi C. C., Sethi R. (2014). Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: a review. *Journal of Cleaner Production*, 77,10-21.<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.12.026>
18. Zhang W., Ran M., Wang Y., Feng Q., Zhang B., Wu X., Shen Y., Du X. (2023). One-pot synthesis of magnetic N-doped mesoporous carbons as an efficient adsorbent for Ag(I) removal. *Materials Chemistry and Physics*, 305, 127846. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127846>
19. Tatarchuk T., Naushad Mu., et al. (2020). Adsorption of Sr (II) ions, and salicylic acid onto magnetic magnesium-zinc ferrites: isotherms and kinetic studies. *Environ Sci Pollut Res Int.*27(21):26681-26693. <https://www.doi.org.10.1007/s11356-020-09043-1>
20. Donha C., Mishra S. et al. (2022). (3-Aminopropyl) Triethoxysilane (APTES) Functionalized Magnetic Nanosilica Graphene Oxide (MGO) Nanocomposite for the Comparative Adsorption of the Heavy Metal (Pb(II), Cd(II) and Ni(II)) ions from Aqueous Solution Preprint, 2235-2248. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1184162/v1>
21. Hara O., Murray M. J. et al. (2018). Tandem column isolation of zirconium-89 from cyclotron bombarded yttrium targets using an automated fluidic platform: anion exchange to hydroxamate resin columns. *Journal of Chromatography A*, 1567, 37. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.06.035>
22. Mackay K.M., Mackay R.A., Henderson W. (1996). Introduction to modern inorganic chemistry, 5<sup>th</sup> ed., Blackie Academic and professional, and imprint of Chapman and Hall. 2-6 Boundary Row, London. UK ISBN 0751403733.

23. Vasylyeva H., Mironyuk I., Strilchuk M., Maliuk I., Savka K., Vasyliiev O. (2021). Adsorption and possibility of separation of heavy metal cations by strong cation exchange resin. *Chemical Physics Impact*, 3, 100056. ISSN 2667-0224. <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2021.100056>
24. Horwitz E. P., McAlister D. R. and Thakkar A. H. (2008). Synergistic enhancement of the extraction of trivalent lanthanides and actinides by tetra-(*n*-octyl) diglycolamide from chloride media. *Solvent extraction and ion exchange*, 26 (1). <https://doi.org/10.1080/07366290701779423>
25. Jungbauer A., Hahn R. (2009). Chapter 22 Ion-Exchange Chromatography, Editor(s): Richard R. Burgess, Murray P. Deutscher. *Methods in Enzymology*, Academic Press, 463, 349-371. [https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(09\)63022-6](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(09)63022-6)
26. Li Z., Vivas E. L., Suh Y. J., Cho K. (2022). Highly efficient and selective removal of Sr<sup>2+</sup> from aqueous solutions using ammoniated zirconium phosphate. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 107333. ISSN 2213-3437. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107333>
27. Mu W., Du S., Yu Q., Li X., Wei H., Yang Y., Peng S. (2019). Highly efficient removal of radioactive <sup>90</sup>Sr based on sulfonic acid-functionalized  $\alpha$ -zirconium phosphate nanosheets. *Chemical Engineering Journal*, 361, 538-546. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.110>
28. Vasylyeva H.V. et al. (2005). Radiochemical studies of lanthanum micro amounts in water solution. *Journal of Molecular Liquids*, 1(3), 41-44. DOI: 10.1016/j.molliq.2004.07.008
29. Kim Y. K., Kim S., Kim Y., Bae K., Harbottle D., Lee J. W. (2019). Facile one-pot synthesis of dual-cation incorporated titanasilicate and its deposition to membrane surfaces for simultaneous removal of Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup>. *Applied Surface Science*, 493, 165-176. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.008>
30. Zhu J., Deng Z., Chen F., Zhang J., Chen H., Anpo M., Huang J., Zhang L. (2006). Hydrothermal doping method for preparation of Cr<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> photocatalysts with concentration gradient distribution of Cr<sup>3+</sup>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 62, (3-4), 329-335. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.08.013>

31. Zhang H., Li C., Chen X., Fu H., Chen Y., Ning S., Fujita T., Wei Y., Wang X. (2022). Layered ammonium vanadate nanobelt as efficient adsorbents for removal of  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Cs}^+$  from contaminated water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 615, 110-123. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.01.164>
32. Arnaud V., Bertrand S., Guillaume T., Aurélie M., Agnès G., Jean-François D. (2015). Strontium selectivity in sodium nonatitanate  $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . *Journal of Hazardous Materials*, 283, 432-438. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.039>
33. Takahatake Y., Shibata A., Nomura K., Sato T. (2017). Effect of Flowing Water on Sr Sorption. *Changes of Hydrous Sodium Titanate Minerals* 7, 247. <https://www.doi:10.3390/min7120247>
34. Weerasekara N. A., Choo K.-H., Choi S.-J. (2013). Metal oxide enhanced microfiltration for the selective removal of Co and Sr ions from nuclear laundry wastewater. *Journal of Membrane Science*, 447, 87-95. ISSN 0376-7388, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.06.039>
35. Amesh P., Suneesh A.S., Venkatesan K.A., Maheswari R. Uma, Vijayalakshmi S. (2020). Preparation and ion exchange studies of cesium and strontium on sodium iron titanate. *Separation and Purification Technology*. 238, 116393. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116393>
36. Ray Ph. Z., Shipley H. J. (2015). Inorganic nano adsorbents for the removal of heavy metals and arsenic: a review. *RSC Advances*. 5 (38), 29885.
37. Huang J., Cao Y., Liu Z., Deng Z., Tang F. (2012). Wenchao Wang, Efficient removal of heavy metal ions from water system by titanate nanoflowers. *Chemical Engineering Journal*, 180, 75-80. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.005>
38. Lin C.-H., Wong D., Shan H. and Lu S.-Y. (2014). Layered Protonated Titanate Nanosheets Synthesized with a Simple One-Step, Low-Temperature, Urea-Modulated Method as an Effective Pollutant Adsorbentdx. [doi.org/10.1021/am5035335](https://doi.org/10.1021/am5035335) | *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014, 6, 16669–16678.
39. Bavykin D. V., Passoni L., Walsh F. C. (2013). Hierarchical Tube-InTube Structures Prepared by Electrophoretic Deposition of Nanostructured Titanates into a  $\text{TiO}_2$  Nanotube Array. *Chem. Commun.* 49 (62), 7007–7009.



40. Tunesi et al. (2021). Application of MXenes in environmental remediation technologies. *Nano Convergence* 8:5. <https://doi.org/10.1186/s40580-021-00255-w>
41. Zou J. Guo Q. Peng A. Zhou Q. , Zhang B. Liu. (2016). Synthesis of urchin-like rutile titania carbon nanocomposites by iron-facilitated phase transformation of MXene for environmental remediation. *Journal Mater. Chem. A*, 4, 489-499. <https://www.doi.org/10.1039/C5TA07343J>
42. Motlochova M/, ' ab Vaclav Slov ' ak, ' c Eva Pli', ' a Sven L. and Jan S. ' (2020). Highly-efficient removal of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) from water by novel lithium, sodium and potassium titanate reusable microrods. *RSC Adv.*, 10, 3694–3704. DOI: <http://www.doi.org/10.1039/c9ra08737k>
43. Hu H., Lin Y., Hu Y.H. (2019). Synthesis, structures and applications of single component core-shell structured TiO<sub>2</sub>. A review, *Chem. Eng. J.* 375, 122029. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2019.122029>.
44. El-Shazly E.A.A., Dakrouy G.A. & Someda H.H. (2021). Kinetic and isotherm studies for the sorption of <sup>134</sup>Cs and <sup>60</sup>Co radionuclides onto supported titanium oxide. *Journal Radioanal Nuclide Chem.* 330, 127–139. <https://doi.org/10.1007/s10967-021-07956-w>
45. Qiao M., Guo P.-F., Zhang C.-Y., Sun X.-Y., Chen M.-L., Wang J.-H. (2021). Titanium dioxide-functionalized dendritic mesoporous silica nanoparticles for highly selective isolation of phosphoproteins. *Journal Analytical Science.* <https://doi.org/10.1002/jssc.202100523>
46. Gebru K. A., Das C. (2017). Removal of Pb (II) and Cu (II) ions from wastewater using composite electrospun cellulose acetate/titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) adsorbent. *Journal of Water Process Engineering*, 16, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.11.008>
47. Mushtaq A., Mansoor M.S., Karim H.M.A., Khan M.A. (1991). Hydrated titanium dioxide as an adsorbent for <sup>99</sup>Mo–<sup>99m</sup>Tc generator. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 147, 257–261.
48. Tel H., Altaş Y., Taner M.S. (2004). Adsorption characteristics and separation of Cr(III) and Cr(VI) on hydrous titanium (IV) oxide. *Journal of Hazardous*

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.05.025>

49. Tatarchuk T. et al. (2020). Structure, morphology and adsorption properties of titania shell immobilized onto cobalt ferrite nanoparticle core. *Journal of Molecular Liquids*, 297, 111757. ISSN 0167-7322. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111757>

50. Mironyuk I., Mykytyn I., Vasylyeva H. (2022). Structural and morphological properties of titanium dioxide nanoparticles doped by Boron atoms | Структурно-морфологічні властивості наночастинкового діоксиду титану допованого атомами Бору. *Physics and Chemistry of Solid State*, 23(3), 542–549.

51. Orojluou S. H., Zargar B., Rastegarzadeh S. (2018). Metal oxide/TiO<sub>2</sub> nanocomposites as efficient adsorbents for relatively high temperature H<sub>2</sub>S removal. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 59, 363-373. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.09.016>

52. Li L., Liu C., Ma R., Yu Y., Chang Z., Zhang X., Yang C., Chen D., Yu Y., Li W., Liu Y. (2021). Enhanced oxidative and adsorptive removal of thallium(I) using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> decorated RGO nanosheets as persulfate activator and adsorbent. *Separation and Purification Technology*, 271, 118827. ISSN 1383-5866. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118827>

53. Su H., Lin Y., Wang Z., Wong Y.-L.E. (2016). Xiangfeng C., T.-W. Dominic C. Magnetic metal–organic framework–titanium dioxide nanocomposite as adsorbent in the magnetic solid-phase extraction of fungicides from environmental water samples. *Journal of Chromatography A*, 1466, 21-28. ISSN 0021-9673, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.08.066>

54. Vasylyeva H., Mironyuk I. et al. (2019). Adsorption of Co<sup>2+</sup> and radioactive <sup>60</sup>Co by mesoporous TiO<sub>2</sub>. *Chemistry, physics and technology of surface*. 10 (4), 446. <https://www.doi.org/10.15407/hftp10.04.446>

55. Vasylyeva H., Mironyuk I., Mykytyn I., Danyliuk N. (2019). Adsorption of Barium and Zinc Ions by Mesoporous TiO<sub>2</sub> with Chemosorbed Carbonate Groups. *Physics and Chemistry of Solid State*, 20 (3) 282. <http://DOI.org/10.15330/pcss.20.3.282-290>

56. Vasylyeva H., Mironyuk I., Mykytyn I., Savka K. (2021). Equilibrium studies of yttrium adsorption from aqueous solutions by titanium dioxide. *Applied Radiation and Isotopes*, 168, 109473.

ISSN 0969-8043, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109473>

57. Mironyuk I. et al. (2019). Adsorption of Sr(II) cations onto phosphated mesoporous titanium dioxide: Mechanism, isotherm and kinetics studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7 (6), 103430. <https://www.doi.org/10.1016/j.jece.2019.103430>

58. Mironyuk I., Tatarchuk T. et al. (2019). Highly Efficient Adsorption Of Strontium Ions By Carbonated Mesoporous TiO<sub>2</sub>. *Journal of Molecular Liquids*, 285, 742-753. <https://www.doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.111>

59. Mironyuk Ivan et al. (2019). Effects of chemisorbed arsenate groups on the mesoporous titania morphology and enhanced adsorption properties towards Sr (II) cations. *Journal of Molecular Liquids*, 282, 587 – 597. <https://doi:10.1016/J.MOLLIQ.2019.03.026>

60. Mironyuk I.F., Mykytyn I.M., Kaglyan O.Ye., Gudkov D.I. (2020). <sup>90</sup>Sr adsorption from the aquatic environment of Chernobyl exclusion zone by chemically enhanced TiO<sub>2</sub>. *Nucl. Phys. At. Energy*, 21 (4) 347. <https://doi.org/10.15407/jnpae2020.04.347>

61. Vasylyeva H., Mironyuk I., Strilchuk M., Maliuk I., Mykytyn I., Tryshyn V. (2021). A new way to ensure selective zirconium ion adsorption. *Radiochimica Acta*, 109 (12), 877-890. <https://doi.org/10.1515/ract-2021-1083>

62. Mironyuk I. et al. (2020). Sodium-modified mesoporous TiO<sub>2</sub>: Sol-gel synthesis, characterization, and adsorption activity toward heavy metal cations. *Journal of Molecular Liquids*, 316 (10), 113840. <https://www.doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113840>

63. Vasylyeva H., Mironyuk I., Mykytyn I. et al. (2021). Application of titanium dioxide for zirconium ions adsorption and separation from a multicomponent mixture. *Physics and Chemistry of Solid State*, 22(3), 460–469.

64. Миронюк І.Ф., Челядин В.Л. (2010). Методи одержання діоксиду титану (огляд), *Фізика і Хімія Твердого Тіла*. 11, 815–831.
65. Zhang H., Banfield J.F. (2014). Structural characteristics and mechanical and thermodynamic properties of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. *Chem. Rev.* 114, 9613–9644. doi:10.1021/cr500072j
66. Kumar A. (2018). Different Methods Used for the Synthesis of TiO<sub>2</sub> Based Nanomaterial: A Review. *Journal of Nano Research And Application* 6,1. doi:10.11648/j.nano.20180601.11
67. Rajamanickam G., Narendhiran S., Muthu S.P., Mukhopadhyay S., Perumalsamy R. (2017). Hydrothermally derived nanoporous titanium dioxide nanorods/nanoparticles and their influence in dye-sensitized solar cell as a photoanode. *Chem. Phys. Lett.* 689, 19–25. doi:10.1016/j.cplett.2017.09.044
68. Kurajica S., Minga I., Grčić I., Mandić V., Plodinec M. (2017). The utilization of modified alkoxide as a precursor for solvothermal synthesis of nanocrystalline titania. *Mater. Chem. Phys.* 196, 194–204. doi:10.1016/j.matchemphys.2017.04.064
69. Sundrarajan M., Bama K., Bhavani M., Jegatheeswaran S., Ambika S., Sangili A., Nithya P., Sumathi R. (2017). Obtaining titanium dioxide nanoparticles with spherical shape and antimicrobial properties using *M. citrifolia* leaves extract by hydrothermal method. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 171, 117–124. doi:10.1016/j.jphotobiol.2017.05.003
70. Wongchareon S., Panomsuwan G. (2018). Easy synthesis of TiO<sub>2</sub> hollow fibers using kapok as a biotemplate for photocatalytic degradation of the herbicide paraquat. *Mater. Lett.* 228, 482–485. doi:10.1016/j.matlet.2018.06.089
71. Chen T.W., Chinnapaiyan S., Chen S.M., Mahmoud A. H., Elshikh M.S., Ebaid H., Yassin M. T. (2020). Facile sonochemical synthesis of rutile-type titanium dioxide microspheres decorated graphene oxide composite for efficient electrochemical sensor, *Ultrason. Sonochem.* 62, 104872. doi:10.1016/j.ultsonch.2019.104872
72. Kaygili O., Bulut N., Tatar C., Ates T., İnce T. (2017). Sol-Gel Synthesis

And Characterization Of TiO<sub>2</sub> Powder. *Int. J. Innov. Eng. Appl.* 1, 38–40.

73. Askari M.B., Tavakoli Banizi Z., Seifi M., Dehaghi S. Bagheri, Veisi P. (2017). Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and decorated multi-wall carbon nanotube (MWCNT) with anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles and study of optical properties and structural characterization of TiO<sub>2</sub>/MWCNT nanocomposite, *Optik (Stuttg)*. 149, 447–454. doi:10.1016/j.ijleo.2017.09.078

74. Ramelan A.H., Wahyuningsih S., Saputro S., Supriyanto E., Hanif Q.A. (2017). TiO<sub>2</sub> Nanostructure Synthesized by Sol-Gel for Dye Sensitized Solar Cells as Renewable Energy Source, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 176, 012013. doi:10.1088/1757-899X/176/1/012013

75. Dubey R.S. (2018). Temperature-dependent phase transformation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by sol-gel method, *Mater. Lett.* 215, 312–317. doi:10.1016/j.matlet.2017.12.120

76. Sharma R., Sarkar A., Jha R., Sharma A. Kumar, Sharma D. (2020). Sol-gel-mediated synthesis of TiO<sub>2</sub> nanocrystals: Structural, optical, and electrochemical properties, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 17, 1400–1409. doi:10.1111/ijac.13439

77. Dorosheva I.B., Valeeva A.A., Rempel A.A. (2017). Sol-gel synthesis of nanosized titanium dioxide at various pH of the initial solution, *AIP Conf. Proc.* 1886. doi:10.1063/1.5002903.

78. Tazoe H., Obata H., Masatoshi Tomita, Shinya N. et al. (2017). Novel method for low-level Sr-90 activity detection in seawater by combining oxalate precipitation and chelating resin extraction. *Geochemical Journal*, 51, 193-197. <http://www.doi:10.2343/geochemj.2.0441>

79. Martínez-Sierra J. Giner, San Blas O. Galilea, Marchante Gayón J.M., García Alonso J.I. (2015). Sulfur analysis by inductively coupled plasma-mass spectrometry: A review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 108, 35-52. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2015.03.016>

80. Vasylyeva H., Mironyuk I., Strilchuk M., Mayer K., Dallas L., Tryshyn V., Maliuk I., Hryhorenko M., Zhukov O., Savka Kh. (2023). Age dating of liquid <sup>90</sup>Sr–<sup>90</sup>Y sources, *Applied Radiation and Isotopes*, 110906.

81. Gaca P., Reading D., Warwick P. (2019). Application of multiple quench parameters for confirmation of radionuclide identity in radioanalytical quality control. *J Radioanal. Nucl. Chem.* 322, 1383–1390. <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06788-z>

82. Heiskanen H., Mustonen M.T., Suhonen J. (2007). The theoretical half-life for beta decay of  $^{96}\text{Zr}$ . *Journal of Physics G: Nuclear and Particle Physics.* 34 (5), 837-843. doi:10.1088/0954-3899/34/5/005

83. Marks N.A., Carter D.J., Sassi M. et al. (2013). Chemical evolution via beta decay: a case study in strontium-90. *J. Phys. Condens. Matter*, 25, 065504.

84. Krimbacher P. Selfmade with BKChem and Inkscape, адаптовано із ресурсу Суспільне надбання (Public Domain), <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=2846742>

85. Moebius1. Selfmade with BKChem, Суспільне надбання <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=3538433>

86. Tran H.N., You S-J., Hosseini-Bandegharai A., Chao H-P., et al. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. *Water Res.* 120, 88-116. <https://doi.org/10.1016/j.waters.2017.04.014>

87. Plazinski W., Rudzinski W., Plazinska A. (2009). Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 152 (1-2), 2-13. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.07.009>

88. Mokrzycki J., Fedyna M., Marzec M., Szerement J., Panek R., Klimek A., Bajda T., Mierzwa-Hersztek M. (2022). Copper ion-exchanged zeolite X from fly ash as an efficient adsorbent of phosphate ions from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(6), 08567. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108567>

89. Sven Lagergren. (1898). "Zur Theorie der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe". *Bihang till Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar.* 24/II (4): 1–39. [https://weburn.kb.se/metadata/824/EOD\\_2758824.htm](https://weburn.kb.se/metadata/824/EOD_2758824.htm)

90. Adamson A.W. (1976). Physical chemistry of surfaces, 3<sup>rd</sup> edition, Wiley-Interscience, New York 698. <https://doi.org/10.1002/pol.1977.130151014>
91. Takeno N. (2005). Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases Geological Survey of Japan Open-File Report No.419.
92. Mironyuk I.F., Gun'ko V.M. et al. (2019). Effects of enhanced clusterization of water at a surface of partially silylated nanosilica on adsorption of cations and anions from aqueous media. *Microporous and Mesoporous Materials*, 277, 95-104. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.10.016>
93. Ashour R. M., El-Sayed R., Abdel-Magied A. F., Abdel-Khaled A. A., Ali M.M., Forsberg K., Uheida A., Muhammed M., Dutta J. (2017). Selective separation of rare earth ions from aqueous solution using functionalized magnetite nanoparticles: kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 327, 286-296. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.101>
94. Ashour R. M., El-Sayed R., Abdel-Magied A. F., Abdel-Khaled A. A., Ali M.M., Forsberg K., Uheida A., Muhammed M., Dutta J. (2017). Selective separation of rare earth ions from aqueous solution using functionalized magnetite nanoparticles: kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 327, 286-296. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.101>
95. Piasecki W., Sverjensky D. A. (2008). Speciation of adsorbed yttrium and rare earth elements on oxide surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72 (16), 3964-3979. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.05.049>
96. Hendee W.R., Ritenour R.E. (2002). *Medical Imaging Physics*, 4<sup>th</sup> edition. A John Wiley & Sons inc. publication, New York, 353. ISBN: 9780471221159. <https://www.doi.org.10.1002/0471221155>
97. Strilchuk M.V., Maliuk I.A., Mironyuk I.F., Vasyleva H.V., Tryshyn V., Hryhorenko M., Zhukov O., Savka K.O. Application of adsorbents in radionuclide separation for radio-chronometry purposes. *RAP Conference proceedings*, vol.6, pp.243-248, ISSN 2737-9973, 2021.
98. Abou Hussein E.M. (2023). The impact of electron beam irradiation on some novel borate glasses doped V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; Optical, physical and spectral investigation.

<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110232>

99. Kołacińska K., Samczyński Z., Dudek J., Bojanowska-Czajka A., Trojanowicz M. (2018). A comparison study on the use of Dowex 1 and TEVA-resin in determination of  $^{99}\text{Tc}$  in environmental and nuclear coolant samples in a SIA system with ICP-MS detection, *Talanta*, 184, 527. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.03.034>

100. McLain D. R., Tsai Yifen, Graczyk D. G. et al. (2018). An Alternative Separation Procedure for Sr-90 Age Dating Using DGA Resin. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 10.1007/s10967-018-6057-0

101. McLain D.R, Amato V., Sudowe R. (2017). Effects of urban debris material on the extraction chromatographic separation of strontium—part I. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 314, 2585. <https://www.doi.org:10.1007/s10967-017-5599-x>

102. McLain D.R, Liu K., Sudowe R. (2017). Effects of urban debris material on the extraction chromatographic separation of strontium: Part II: cement and concrete. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 314, 2591. <https://www.doi.org.10.1007/s10967-017-5609-z>

103. Pauc'ova' V., Veronika Dra'bova' V. et al. (2012). A comparison of extraction chromatography TEVA resin and MRT AnaLig Tc-02 methods for  $^{99}\text{Tc}$  determination. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 293, 309. <https://www.doi.org10.1007/s10967-012-1653-x>

104. Dulanska S., Boris Remenec B. et al. (2013). Rapid determination of  $^{90}\text{Sr}$  in urine samples using AnaLig© Sr-01 *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 295, 2189. <https://www.dio.org10.1007/s10967-012-2318-5>

105. Zweit J., Downey S., Sharma H.L. (1991). Production of no-carrier added zirconium-89 for positron emission tomography. *Applied Radiation and Isotopes*, 42 (2), 199. [https://doi.org/10.1016/0883-2889\(91\)90074-B](https://doi.org/10.1016/0883-2889(91)90074-B)

106. Dutta B., Moumita Maiti M., Lahiri,S. (2009). Production of  $^{88,89}\text{Zr}$  by proton induced activation of  $^{\text{nat}}\text{Y}$  and separation by SLX and LLX. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 281. 663 <https://www.doi.org.10.1007/s10967-009-0051-5>



107. Varga Z., Nicholl A., Wallenius M., Mayer K. (2015). Plutonium age dating (production date measurement) by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* <https://www.doi.org.10.1007/s10967-015-4418-5>
108. Tazoe H., Obata H. et al. (2016). Determination of strontium-90 from direct separation of yttrium-90 by solid phase extraction using DGA Resin for seawater monitoring, *Talanta*, 152, 219. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.01.065>
109. Horwitz E.P., McAlister D.R., Bond A.H., Barrans R.E. (2005). Novel Extraction Chromatographic Resins Based on Tetra alkyl diglycolamides: Characterization and Potential Applications. *Solvent Extraction Ion Exch.*, 23 (3), 319. <http://dx.doi.org/10.1081/SEI-200049898>
110. Abou D.S., Pickett J., Mattson J.E., Thorek D.L.J. (2017). A Radium-223 microgenerator from cyclotron-produced trace Actinium-227. *Applied Radiation and Isotopes*. 119, 36. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2016.10.015>
111. Jia G., Magro L., Torri G., Mariani S. (2021). Sensitive and accurate methods for determination of low activity level of  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in grass/vegetable samples. *Applied Radiation and Isotopes*, 169, 109547. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109547>
112. O'Hara M. J., Murray N. J. et al. (2018). Tandem column isolation of zirconium-89 from cyclotron bombarded yttrium targets using an automated fluidic platform: anion exchange to hydroxamate resin columns. *J. of Chromatography A*, 1567, 37. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.06.035>
113. McAlister D.R., Horwitz E.P. (2018). Selective separation of radium and actinium from bulk thorium target material on strong acid cation exchange resin from sulfate media, *Applied Radiation and Isotopes*, 140, 18. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.06.008>
114. Hanaor Dorian A. H., Sorrell Charles C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*. 46 (4) 855–874. [doi:10.1007/s10853-010-5113-0](https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0).

**СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ*****Статті в наукових фахових виданнях України:***

1. Рібун В.С., Пенгрин М.М., Савка Х.О., Тарасюк І.І. (2020). Нові фотокаталітичні системи на основі наноструктурованого діоксиду титану (огляд). *Вісник Прикарпатського Національного університету ім. В. Стефаника*. 24, 99, 1165.

URL:<http://lib.pu.if.ua:8080/bitstream/123456789/13504/1/V.%20C.%20P%20R%20bun%2c%20M.%20M.%20Pen%20grin%2c%20X.%20O.%20Savka%2c%20I.%20V.%20Tarasyuk%20C.100-116.pdf>

2. Васильєва Г.В., Миронюк, І.Ф., Микитин І.М., Стрільчук М.В., Малюк І.А., Тришин В.В., Савка Х.О. (2021). Використання діоксиду титану для адсорбції йонів цирконію та виділення їх з багатокомпонентної суміші. *Фізика і хімія твердого тіла*. 22 (3), 460-469.

DOI:[10.15330/pcss.22.3.460-469](https://doi.org/10.15330/pcss.22.3.460-469)

URL:[http://lib.pnu.edu.ua:8080/bitstream/123456789/11046/1/4994-](http://lib.pnu.edu.ua:8080/bitstream/123456789/11046/1/4994-Текст%20статті-12797-1-10-20210831.pdf)

[Текст%20статті-12797-1-10-20210831.pdf](http://lib.pnu.edu.ua:8080/bitstream/123456789/11046/1/4994-Текст%20статті-12797-1-10-20210831.pdf)

***Статті, що індексується в міжнародних наукометричних базах:***

3. Mironyuk I.F., Mykutyk I.I., Vasyeva H.V., Savka K.O. (2020). Sodium-modified mesoporous TiO<sub>2</sub>: Sol-gel synthesis, characterization and adsorption activity toward heavy metal cations. *Journal of Molecular Liquids*. 316, 113840.

DOI:<https://doi.org/10.1016/j.molliq.113840>

URL:<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0>

4. Vasyleva H.V., Mironyuk I.F., Mykutyk I.I., Savka K.O. (2021). Equilibrium studies of yttrium adsorption from aqueous solutions by titanium dioxide. *Applied Radiation and Isotopes*. 168, 109473.

DOI:<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109473>

URL:<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0>

5. Vasyleva H.V., Mironyuk I.F., Strilchuk M.V., Maliuk I.A. (2021). Adsorption and the possibility of separation of heavy metal cations by strong cation exchange resin. *Chemical Physics Impact*. 3, 100056.

DOI:<https://doi.org/10.1016/j.chphi.2021.100056>

URL:<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0>

6. Strilchuk M.V., Maliuk I.A., Mironyuk I.F., Vasyleva H.V., Hryhorenko M., Savka Kh.O. (2021). Features of the measurement of the trace amount of  $^{90}\text{Sr}$  using ICP-MS in ecology and Nuclear Forensics. *International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management*. 21, 4.2, 3–12.

DOI:10.5593/sgem2021V/4.2/s16.01

URL:<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0>

7. Savka Kh., Sych O., Kilivnik Yu., Mironyuk I., Vasylyeva H., et al. (2023).  $\text{Ba}^{2+}$  ions adsorption by titanium silicate. *Chemical Physics Impact*. 6, 100151.

DOI:<https://doi.org/10.1016/j.chphi.2022.100151>

URL:<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0>

8. Vasylyeva H., Mironyuk I., Strilchuk M., Mayer K., Dallas L., Tryshyn V., Maliuk I., Hryhorenko M., Zhukov O., Savka Kh. (2023). Age dating of liquid  $^{90}\text{Sr}$ – $^{90}\text{Y}$  sources. *Applied Radiation and Isotopes*. 200, 110906.

DOI:<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2023.110906>

URL:<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0>

9. Mironyuk I., Vasylyeva H., Mykytyn I., Savka Kh., Gomonai A., Zavilopulo A., Vasyliiev O. (2023). Adsorption of yttrium by the sodium-modified titanium dioxide: kinetic, equilibrium studies and investigation of Na-TiO<sub>2</sub> radiation resistance. *Inorganic Chemistry Communications*. 156, 111289.

DOI:<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111289>.

URL:<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0>

**Статті в інших наукових виданнях та збірках наукових конференцій:**

7. Васильєва Г.В., Миронюк І.Ф., Стрільчук М.В., Малюк І.А., Тришин В.В., Савка Х. О. (2021). Радіохронометрія стронцій-ітрієвих бета-джерел з

використанням методу хімічного розділення катіонів стронцію і цирконію. *Щорічна наукова конференція ІЯД*. 171-173.

8. Strilchuk M.V., Maliuk I.A., Mironyuk I.F., Vasyleva H.V., Tryshyn V.V., Hryhorenko M.I., Zhukov O.O., Savka Kh.O. (2021). Application of adsorbents in radionuclide separation for radio-chronometry purposes. International Conference of Radiation Application. "RAP 2021" September 6-8. *RAP Conference proceedings*, 6, 243-248.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2021.100056>.

URL-посилання:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2667022421000451?via%3Dihub>

9. Sych O., Vuchkan S., Vasylyeva H., Savka Kh. (2022). The application of kinetic models to the description of the interaction of heavy metal cations with the adsorbent's surface. *Міжнародна конференція «Ужгородська школа з атомної фізики та квантової електроніки»* 26-27 May, 266-267.

10. Vasyleva H., Savka Kh., Mironyuk I., Mykytyn I. (2022). Effective adsorbents based on the mesoporous TiO<sub>2</sub> for adsorption of heavy metal cations. *VIII International Samsonov conference «Materials science of refractory compounds»*, *Kyiv Book of Abstracts*, 42.

11. Strilchuk M., Mironyuk I., Vasylyeva H., Hryhorenko M., Savka Kh. (2021). Features of the measurement of the trace amount of <sup>90</sup>Sr using ICP-MS in Ecology and Nuclear Forensics. International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM 21, 4.2, 3 – 12, 6-10 Desember.

<https://www.doi.org/10.5593/sgem2021V/4.2/s16.01>

12. Savka Kh., Mironyuk I., Mykytyn I., Vasylyeva H., Vasylyev A. (2022). Features of zirconium ion adsorption by sodium modified titanium dioxide. *Extended Scientific Session in Schonbrunn Palace in Christmas Vienna, Austria, "Green Science of Green Life"*, part of the XXII International conference SGEM, 6-9 December.

[www.sgemvienna.org](http://www.sgemvienna.org)