

На правах рукописи



Батист Александра Владимировна

**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
ВИДИМОГО И УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ДИАПАЗОНОВ
НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ОКСИГИДРАТОВ
ЦИРКОНИЯ, ИТТРИЯ И ЛАНТАНА**

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Челябинск

2007

Работа выполнена на кафедре водоснабжения и водоотведения
ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет»

Научный руководитель – кандидат химических наук, доцент
В.В. Авдин.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
А.В. Толчев;
кандидат химических наук
Д.А. Жеребцов.

Ведущее предприятие – ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ»

Защита состоится « 28 » июня 2007 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 при Южно-Уральском государственном университете.

Адрес: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ.

Учёный совет университета, тел. (351) 2679123.

Факс (351) 2655950.

Автореферат разослан «___» мая 2007 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических
наук, профессор



Б.Р. Гельчинский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Трудности синтеза и использования оксигидратных материалов обусловлены большим количеством факторов, влияющих на их строение и физико-химические характеристики [1]. В частности, малоизученным является влияние на структурообразование электромагнитного излучения оптического диапазона. Воспроизводимость полимерных систем является вероятностной, хотя для практического применения разброс свойств удовлетворителен. Наименее воспроизводимы свойства свежеполученных образцов, что связано с небольшой разницей между теплотами образования низкомолекулярных изомеров [2]. Оксигидратный гель формируется в условиях, далёких от равновесных, при которых выбор направления эволюции происходит не столько за счёт термодинамических, сколько за счёт кинетических факторов, поэтому в гелевой системе возможно сосуществование множества «взаимопересекающихся» ветвей эволюции. Какое-либо незначительное воздействие на формирующуюся оксигидратную систему может способствовать развитию одного из направлений полимеризации. К таким воздействиям относится электромагнитное излучение оптического диапазона.

Не смотря на глубокую изученность вопросов, связанных с сорбционными системами «оксигидратный гель – сорбат», остаётся ряд нерешённых задач, обусловленных полимерной природой оксигидратных гелей. В данных системах, наряду с сорбционными, идут процессы, связанные с образованием новых фаз и внедрением сорбируемых ионов в матрицу оксигидратного геля. Результатом этого является, в частности, отклонение изотерм сорбции от известных законов. Количественно описать процессы, протекающие в системе «гель – сорбат» можно только с учётом структурно-морфологической неоднородности и неравновесного характера гелевых оксигидратных систем.

Актуальность работы заключается в необходимости получения закономерностей влияния электромагнитного излучения видимого и ультрафиолетового диапазона на структурообразование оксигидратов циркония, иттрия и лантана и количественного описания колебательных процессов, протекающих в системе «гель – сорбат».

Целью работы является изучение влияния электромагнитного излучения ультрафиолетового и видимого диапазона на процессы структурообразования, оптические сорбционные и термолитические характеристики оксигидратных гелей циркония, иттрия и лантана. В соответствии с поставленной целью решались следующие основные задачи:

- определить закономерности влияния излучения на сорбционные, термолитические и оптические характеристики оксигидратов циркония, иттрия и лантана в зависимости от спектрального состава и дозы облучения;
- предложить способ количественного описания колебательных процессов, наблюдающихся в системе «гель – сорбат»;
- на основании полученных результатов разработать метод синтеза облучённых оксигидратных гелей с высокими сорбционными характеристиками.

Научная новизна. В диссертационной работе впервые:

1. Получены закономерности влияния на формирование оксигидратных гелей электромагнитного излучения видимого и ближнего УФ диапазона. Облучение ультрафиолетом повышает долю стабильных областей в составе геля. Облучение светом видимого диапазона способствует понижению доли низкомолекулярной фракции геля.
2. Показано, что изменение дозы облучения видимым светом или ближним ультрафиолетом, существенно влияет на свойства образцов. Доза облучения может накапливаться в фазе геля.
3. Установлено, что в составе геля существует не менее четырёх различающихся по свойствам полимерных областей, соотношение которых периодически меняется при возрастании дозы облучения.
4. Обнаружено, что в системах «гель – сорбат» наблюдаются периодические процессы сорбции/деструкции, амплитуды и фазы которых зависят от строения оксигидратной матрицы, а частоты – от химической природы матрицеобразующего элемента и сорбируемого иона. Частоты кратны некоторому минимальному значению и не зависят от облучения и параметров синтеза.
5. Показано, что низкие скорости формирования гелей, облегчающие структурные перестройки, и облучение с определённой дозой и спектральным составом, зависящими от природы матрицеобразующего элемента, способствуют доминированию наиболее стабильного направления структурообразования, приводящего к формированию частиц, имеющих спиральную упорядоченность.

Практическая значимость работы.

1. Разработан новый метод анализа термолитических характеристик, основанный на математической обработке кривых дифференциального термического анализа (ДТА). Метод позволяет оценить количество и соотношение наиболее крупных полимерных фракций в фазе оксигидратных гелей. Данный метод может быть использован при исследовании оксигидратов других тяжёлых металлов.

2. Разработана новая методика синтеза сорбентов с высокими сорбционными свойствами по отношению к ионам марганца и железа. Методика основана на обеспечении низкой скорости гелеобразования и облучении ультрафиолетом.

Апробация работы. Материалы доложены и обсуждены на II Уральской конференции по радиохимии, Екатеринбург, 2004; XIV и XV Всероссийских молодежных научных конференциях «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург 2004, 2005; I Всероссийской школе-конференции «Молодые ученые – новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационная деятельность», Иваново, 2005; Всероссийской конференции «Актуальные проблемы физической химии твёрдого тела», Екатеринбург, 2005; XIII Симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул, Санкт-Петербург, 2006; Международной конференции «Теоретические аспекты использования сорбционных и хроматографических процессов в металлургии и химической технологии», Екатеринбург, 2006; XLVI международной научно-технической конференции «Достижения науки – агропромышленному производству», Челябинск, 2007.

Финансовая поддержка. Исследовательские работы проводились при поддержке грантов РФФИ и Правительства Челябинской области (проекты №№ 04-03-96050, 04-03-96060, 07-03-96056), гранта Правительства Челябинской области (№ 011.03.06-06.БХ).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 15 статьях и 9 тезисах докладов.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка использованных источников из 165 наименований, содержит 132 страницы общего текста, включая 60 рисунков и 15 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко излагаются предпосылки для разработки темы диссертации, обосновывается актуальность выполненной работы, представляется научная новизна и практическая значимость.

В первой главе представлен обзор литературных сведений, касающихся основных свойств рассматриваемых соединений. Дана общая характеристика оксигидратов. Рассмотрены методы получения оксигидратных материалов, проанализированы имеющиеся в научной литературе сорбционные, термолитические, оптические и структурно-морфологические характеристики оксигидратных гелей. Сделан обзор существующих взглядов на их формирование, в частности, представлена гипотеза автоволновой полимеризации оксигидратов и их мезофазоподобного строения. Проанализированы сведения, касающиеся влияния электромагнитного излучения на формирование и свойства оксигидратных гелей. Приведены результаты теоретических исследований структуры оксигидратных соединений, полученные методами компьютерного моделирования. В конце пер-

вой главы на основании анализа литературных данных сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе представлены методики проведения эксперимента и обработки результатов.

п1. Для получения образцов оксигидратов циркония, иттрия и лантана использовали синтез в специальных условиях, обеспечивающих низкую скорость гелеобразования и длительное изотермическое высушивание осадков. Раствор соли нитрата иттрия (лантана) или оксихлорида циркония, содержащий определённое количество ионов металла (n , моль), помещали в реактор для синтеза, ёмкостью V , разбавляли дистиллированной водой до $0,8V$, куда добавляли раствор аммиака 1:14 ($\rho=991$ кг/м³ при 20°C) со скоростью около 0,1 мл/с при постоянном перемешивании механической мешалкой до появления опалесценции. С началом опалесценции добавление аммиака прекращали и перемешивали раствор в реакторе 5...7 минут до исчезновения опалесценции. Далее прибавляли раствор аммиака со скоростью 0,01 мл/с до требуемого значения рН, после чего довели объём маточника до V и перемешивали реакционную смесь ещё в течение часа. Объёмы реакторов – 1 и 5 л. Гель выдерживали в маточнике в течение суток, затем декантировали, отфильтровывали и изотермически сушили в эксикаторе до воздушно-сухого состояния в течение трех – шести месяцев. Использовали реактивы квалификации ОС.Ч.

Образцы, полученные по данной методике, не содержат окклюдированных солей. Содержание в образцах нитрат- и хлорид-ионов определяли по методикам, приведённым в [3].

Для сравнения получали образцы по общепринятой методике быстрого аммиачного гидролиза с отмывкой на встряхивателе и центрифуге до отрицательной реакции на анионы Cl^- и NO_3^- .

Для исследования влияния **электромагнитного излучения** образцы оксигидратов циркония, иттрия и лантана получали: а) в темноте (при освещённости менее 10 лк); б) при облучении ближним ультрафиолетом (365 нм, интенсивность остальных линий – менее 5 %; источник – ртутные лампы высокого и низкого давления с фильтром УФС6); в) при облучении видимым светом (589 и 589,6 нм, интенсивность остальных линий – менее 10 %, источник – натриевая лампа высокого давления с фильтром ЖЗС18). Освещённость контролировали при помощи селенового фотоэлемента с учётом его спектральной чувствительности [4].

п2. Изотермы сорбции в статическом режиме снимали методом изомольных серий, то есть получали зависимости вида $\Gamma=f(C_{равн})$, где Γ – сорбционная активность геля, ммоль/г, $C_{равн}$ – равновесная концентрация сорбата, моль/л при времени контакта с сорбентом 24 ч. Содержание ионов металла в сорбате

определяли титрованием комплексом-III с индикатором ксиленоловым оранжевым. Ошибки вычисляли для трёх измерений с доверительной вероятностью 95 %.

Кинетику сорбции (зависимость вида $\Gamma = f(t)$, где Γ – сорбционная активность геля, ммоль/г, t – время контакта сорбента с сорбатом) изучали в статических и динамических условиях. В первом случае сорбент приводили в контакт с сорбатом и помещали на встряхиватель на определённое время. После выдержки сорбат декантировали, отфильтровывали и анализировали фильтрат на содержание ионов сорбируемого металла. Основываясь на результатах предварительных опытов, время контакта сорбата с сорбентом увеличивали логарифмически.

В динамических условиях кинетику сорбции исследовали, пропуская сорбат с постоянной скоростью через колонку круглого сечения, заполненную исследуемым гелем. На выходе колонки измеряли концентрацию ионов металла в течение 500 мин. Скорость фильтрования, массу сорбента и временной интервал выбрали на основании результатов предварительных экспериментов. Сечение колонки – 10 мм². Движение сорбата – сверху вниз.

Для систем «оксигидрат циркония – растворы солей двухвалентных металлов» (хлориды марганца, железа и кальция) сечение колонки составляло 1 см², масса загрузки – 10 г. Движение сорбата – снизу вверх. Концентрации ионов металлов определяли по стандартным методикам [5]. Регенерацию сорбента проводили соляной кислотой (1:100).

п3. Термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА) осуществляли на дериватографе Paulik-Paulik-Erdey 3434-C при скорости нагрева печи 10 °С/мин в атмосфере собственных паров. По дериватограммам вычислили: относительную энтальпию процессов (ΔH_i); количество отщеплённой воды на i -м этапе термолиза (k_i , моль H₂O / моль оксида металла). Для обработки данных ДТА предложена новая методика, опубликованная в работе [6]. Методика основана на том, что процессы дегидратации и кристаллизации являются фазовыми переходами и, с учётом инертности прибора, кривая ДТА дегидратации одного сорта молекул воды близка к нормальной, а экспериментальная кривая ДТА имеет сложный профиль. В случае наложения температурных интервалов нескольких процессов кривые Гаусса складываются, образуя результирующую кривую, площадь под которой равна сумме площадей под образующими её кривыми. Для разделения перекрывающихся максимумов и минимумов нужно аппроксимировать кривую ДТА функциями Гаусса.

Аппроксимация осуществлялась с помощью программы, разработанной к.х.н. А.А. Лымарем на языке Borland C++ Builder 6.0 (тестовая версия программы вместе с инструкцией по расчёту представлена по адресу

<http://wiw.susu.ac.ru/science.html>). Метод разработан в рамках гранта РФФИ-Урал № 04-03-96050.

п4. Оптические свойства изучали турбидиметрическим методом, исследуя водную суспензию геля на спектрофотометре в интервале 200...800 нм с шагом 2 нм. Снимали зависимость оптической плотности от длины волны ($A = f(\lambda)$), а также кинетику колебаний оптической плотности ($A = f(t)$, где t – время) для длин волн 365 и 475 нм, при которых на всех гелях отмечаются интенсивные максимумы поглощения. В качестве результата измерений использовали значение длины волны, соответствующей максимуму поглощения. В работе изучены как свежеполученные гидрогели, так и гранулированные воздушно-сухие образцы. В последнем случае гранулы заливали дистиллированной водой. Раствор сравнения – дистиллированная вода. С гидрогелей кривые снимали с момента образования осадка до сохранения текучести (около 20 сут.) с интервалом в 1...3 суток. Измерения проводили в двух кюветах, в двух параллелях в каждой кювете. Метод разработан в рамках гранта РФФИ-Урал № 01-03-96407.

п5. Структурно-морфологические характеристики оксигидратов определяли по способу, предложенному в работе [7], который аналогичен методу определения молекулярно-массового распределения (ММР) органических полимерных материалов. Для органических материалов используют метод растворения [8]. По кривым растворения гелей в кислоте вычисляли массу растворившихся частей навесок, предполагая, что количество перешедших в раствор ионов металла пропорционально массе растворившегося геля. На основании полученных результатов строили зависимость массы растворившегося образца от времени ($m=f(t)$), которую численно дифференцировали и получали зависимость скорости растворения геля от времени ($dm/dt=f(t)$).

В третьей главе представлены результаты исследования влияния электромагнитного излучения различного спектрального состава на структурно-морфологические, оптические, сорбционные и термолитические характеристики гелей оксигидратов иттрия, циркония и лантана. Показано, что облучение ультрафиолетом изменяет профиль изотерм сорбции, турбидиметрических кривых и кривых ДТА, в то время как в параллельных синтезах все характеристики хорошо воспроизводимы. Данная тенденция проиллюстрирована на примере зависимостей сорбции ионов иттрия от равновесной концентрации на рис. 1 и 2. Оксигидраты иттрия и лантана склонны к некоторой деструкции в растворах собственной соли с последующим переходом ионов металла в раствор. Поэтому полученные для них изотермы в координатах «сорбция – равновесная концентрация» являются суммой протекающих в данных системах процессов полимеризации и деструкции. Это обуславливает тот факт, что данные изотермы могут частично или полностью располагаться в области отрицательных значений сорбции. Вы-

сокие значения отрицательной сорбции не позволяют предположить, что она объясняется преимущественной сорбцией растворителя [9]. Таким образом, кривые в координатах «сорбция – равновесная концентрация» логичней называть изотермами сорбции/деструкции.

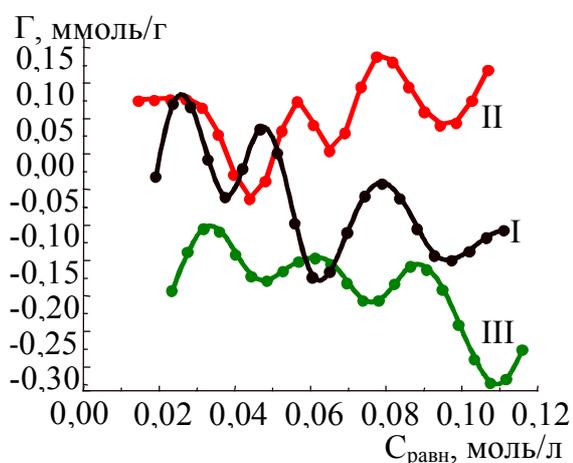


Рис. 1 – Зависимости сорбции ионов иттрия оксигидратом иттрия от равновесной концентрации I – облучение видимым светом, II – облучение ультрафиолетом, III – без облучения

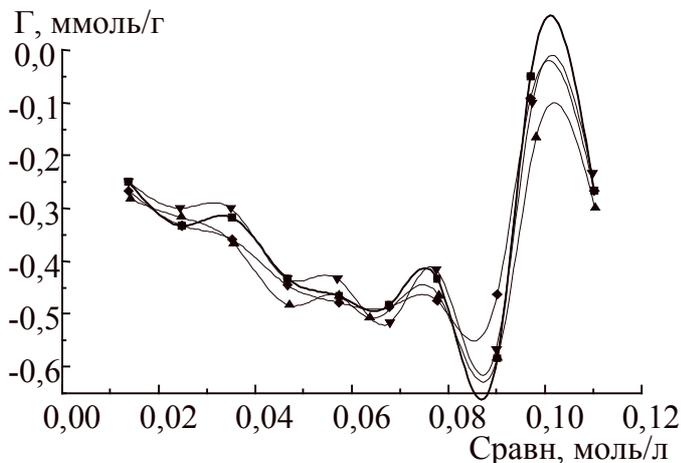


Рис. 2 – Пять изотерм сорбции ионов иттрия, снятые с разных образцов оксигидрата иттрия, полученного при облучении ультрафиолетом

На кривых растворения оксигидратов иттрия и лантана наблюдаются 4 максимума, соответствующих участкам геля с различной устойчивостью к действию кислоты. Данные участки могут отличаться степенью полимеризации и структурной организацией, то есть представляют собой различные полимерно-структурные области. По кривым кислотного растворения оксигидратов иттрия и лантана рассчитана масса четырёх обнаруженных полимерно-структурных областей. Согласно данным микроскопического анализа [10, 11], бóльшая часть геля представляет собой неструктурированные участки. Логично предположить, что обнаруженные полимерно-структурные области II, III и IV принадлежат упорядоченным участкам геля, а области I – неупорядоченным. Соответствующие полимерно-структурные области оксигидратов, полученных при разном излучении, имеют одинаковую химическую устойчивость (одинаковое время, при котором на кривых растворения наблюдаются максимумы – соответственно 0,33, 1,33, 2,5 и 3,5 мин), но разные массовые доли в образцах. Так, у гелей, синтезированных при облучении видимым светом, максимальна доля полимерных фрагментов, соответствующих области I, у оксигидратов, синтезированных в темноте – областям II и IV, у образцов, облучённых ультрафиолетом – области III.

Существенной особенностью турбидиметрических кривых, снятых в ультрафиолетовом диапазоне (200–300 нм), является то, что максимумы и минимумы оптической плотности могут быть отмечены при одних и тех же длинах волн. Эти характеристики хорошо воспроизводятся и отражают процессы структурообразования в гидрогелях. Существует несколько интервалов длин волн, присущих оксигидратам, полученным только при определённых условиях облучения. Так, для оксигидратов циркония, синтезированных при облучении видимым светом, характерные минимумы и максимумы оптической плотности отмечены в следующих интервалах длин волн: 234, 237...238, 264...266, 294...296 нм; при УФ-облучении: 214, 223...224, 256...258 нм, полученных без облучения: 240, 278...280 нм. Пики, отмеченные у всех образцов: 204...208, 228...232, 250...252 нм. Последние сдвинуты на 2...4 нм у гелей, синтезированных при ультрафиолетовом облучении, по сравнению с образцами, полученными в темноте и при облучении видимым светом. Указанный батохромный сдвиг может свидетельствовать о более высокой степени полимеризации оксигидратных частиц, формирующихся под воздействием ультрафиолета.

Существенное влияние на свойства оксигидратных гелей оказывает не только вид излучения, но и поглощённая доза, которая обеспечивается небольшим объёмом реактора. Изменения сорбционных и термолитических характеристик одинаковы для образцов, полученных в реакторах разного объёма, но при увеличении поглощённой дозы (то есть, уменьшении объёма реактора) все отмеченные закономерности проявляются в значительно большей степени.

Сорбционные свойства, как известно [12], определяются количеством и доступностью активных центров – концевых ОН- и аква-групп (координационно связанных с ионом металла молекул воды). Согласно квантово-химическим расчётам [2, 13], упорядоченные полимерные области будут содержать больше доступных сорбционных центров, чем неупорядоченные гелевые агрегаты, так как во-первых, в упорядоченных спиральных элементах ОН- и аква-группы преимущественно расположены на поверхности гелевых агрегатов; во-вторых, спиралеобразные структуры обладают высокой пористостью, обеспечивающей доступ сорбата внутрь зерен геля. Сорбционные свойства в системах «оксигидрат лантана – нитрат лантана» «оксигидрат иттрия – нитрат иттрия» складываются из сорбционной активности оксигидрата и его склонности к деструкции. Повышение доли слабосвязанных полимерных фрагментов, очевидно, увеличит склонность к деструкции и снизит общие сорбционные свойства образца.

Аппроксимация кривых ДТА кривыми Гаусса показала, что термолиз оксигидратов иттрия протекает в 14, оксигидрата лантана – в 16 стадий дегидратации, термолиз оксигидрата циркония – в 8 стадий дегидратации и 4 стадии кристаллизации. Образцы, полученные при облучении видимым светом, имеют ми-

нимальные энергозатраты при оксоляции как концевых ОН-групп, так и ол-групп. Можно предположить, что в данных образцах минимальная степень полимеризации и максимальное количество неструктурированной фазы, что согласуется со структурно-морфологическими характеристиками. В гелях, полученных без облучения, энергозатраты выше на этапе оксоляции концевых ОН-групп, а в оксигидратах, синтезированных при УФ облучении, – при термодеструкции ол-групп. Следовательно, в облучённых ультрафиолетом образцах больше доля концевых легкодоступных ОН-групп и труднодоступных ол-связей, расположенных внутри гелевых агрегатов, что можно трактовать как высокую долю структурированных участков в таких оксигидратах.

Таким образом, оксигидраты циркония, иттрия и лантана состоят из нескольких полимерно-структурных областей. При облучении гелей видимым светом и ультрафиолетом меняется соотношение долей упорядоченной и неупорядоченной областей в оксигидратной матрице. Структурно-морфологические свойства оксигидратов определяются данным соотношением. Влияние электромагнитного излучения на оксигидратные гели в основном заключается в иницировании реакций полимеризации, приводящих к формированию разных полимерно-структурных областей.

В четвёртой главе представлено исследование влияния на свойства оксигидратных гелей экспозиционной дозы. Чтобы определить возможность накопления дозы в фазе геля, образцы получали в двух сериях с освещённостью 150 лк и 1500 лк. Так как изменения свойств гелей нелинейно зависят от времени созревания, дозу облучения увеличивали также нелинейно. Предварительные эксперименты показали, что дозу лучше всего увеличивать по логарифмической зависимости. Зависимость сорбционных характеристик оксигидратов циркония и иттрия от дозы облучения приведена на рис. 3. Как видно из рисунка, воздействие УФ излучения на гель немонотонно. В соответствии с нашими предположениями, при небольшой дозе облучения сорбционные свойства возрастают, но при облучении более $4 \cdot 10^3$ лк·ч происходит резкое падение сорбируемости. Далее колебательная зависимость повторяется. Для гелей, облучённых при освещённостях, различающихся на порядок, кривые очень похожи. Следовательно, доза облучения может накапливаться в фазе геля.

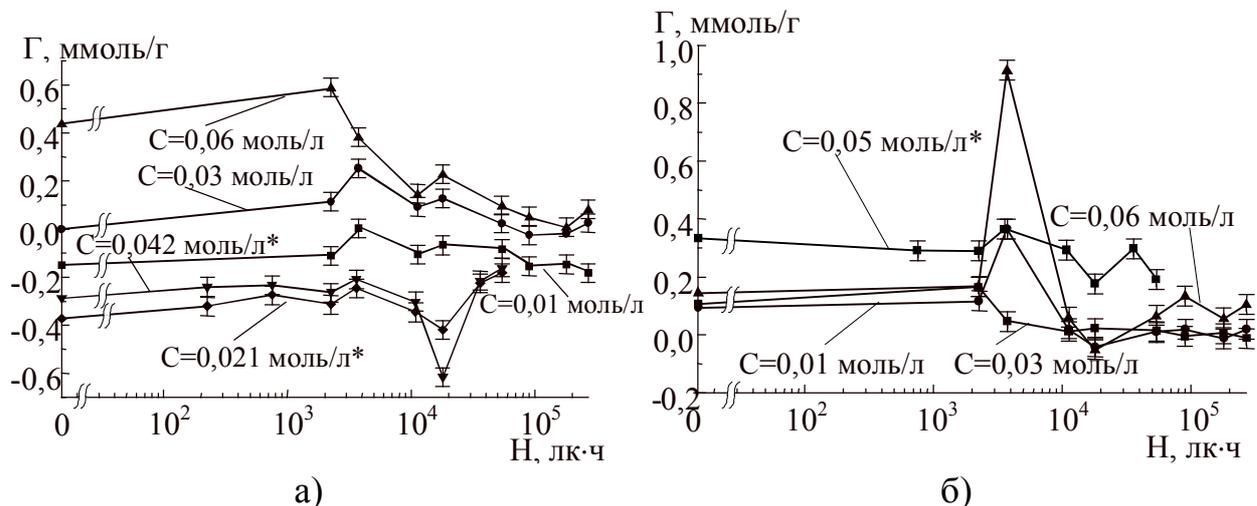


Рис. 3 – Зависимость сорбируемости ионов иттрия от дозы облучения на образцах оксигидратов иттрия (а) и циркония (б)

C – исходные концентрации сорбата; * – освещённость 150 лк, в остальных случаях – 1500 лк

Сопоставляя экспериментальные данные с результатами квантово-химических исследований [14], можно предположить, что накопление дозы происходит за счёт изменения взаимного расположения структурных элементов гелевых агрегатов и за счёт изменения структуры гидратного окружения. При этом не происходит заметного изменения макроскопических свойств. Из рис. 3 видно, что при определённой дозе облучения (в зависимости от матрицеобразующего элемента) поведение геля меняется: сорбционная способность гелей резко падает. Можно предположить, что при некоторой дозе происходит разрушение ряда надмолекулярных образований. При дальнейшем облучении сорбционные свойства не только восстанавливаются, но и возрастают выше прежних значений, что, вероятно, означает формирование из разрушенных полимерных областей новых структур с большей упорядоченностью, обладающих большей сорбционной способностью; термические эффекты на кривых ДТА сужаются, исчезает их раздвоенность и плечи; в параллельных синтезах снижается разброс значений сорбции.

Возрастание дозы облучения как ультрафиолетом, так и видимым светом немонотонно влияет на сорбционные характеристики оксигидратных гелей. Однако образцы, синтезированные при облучении, обладают значительно более высокой сорбционной активностью, по сравнению с образцами, синтезированными без облучения.

Оксигидраты иттрия и лантана в растворе претерпевают значительную деструкцию – растворению подвергаются слабосвязанные неупорядоченные полимерные области. Поэтому сорбционная способность гелей иттрия и лантана определяется долей этой области и может быть отрицательна. Для оксигидрата

циркония деструкция в водных растворах не обнаружена, и его сорбционная способность определяется наличием и доступностью сорбционных центров – концевых ОН и аква-групп. Энергия света видимого диапазона соответствует энергии возбуждения связи металл–кислород ОН- и ОН₂-групп. Это приводит к повышению полимерной связанности фрагментов геля и, как следствие, к снижению их деструкции в водной среде. Ультрафиолет возбуждает валентные связи внутри матрицы и способствует её деструкции. Деструкция метастабильных областей более вероятна, чем стабильных, поэтому ультрафиолет способствует повышению доли стабильных областей в составе геля, а видимый свет снижает долю слабосшитых участков. Из литературных данных известно, что стабильные участки богаты сорбционными центрами. Поэтому облучение ультрафиолетом повышает сорбционные свойства оксигидрата циркония в большей степени, чем видимый свет, а для оксигидратов иттрия и лантана эффективней видимый свет.

В пятой главе показано, что синтез оксигидратных гелей в специальных условиях, обеспечивающих низкую скорость гелеобразования, приводит к направленному структурообразованию в гелевой среде. Полученные продукты обладают окраской, меняющейся во времени как по интенсивности, так и по цвету, наличием в гелевой фазе спиралевидных и плоскостных (мезофазоподобных) образований [15].

Анализ квантово-химических исследований [2, 13] и экспериментальных результатов позволяет предположить, что спиральная упорядоченность является одним из локальных энергетических минимумов, к которому стремится система. Различные по строению и степени полимеризации олигомерные частицы формируют аналогичные по морфологии самоподобные спиралеобразные надструктуры. Иерархия самоподобия прослеживается вплоть до макроскопического уровня, поэтому варьирование параметров синтеза приводит к периодическому получению близких по брутто-характеристикам гелей [16] и повторению профиля изотерм сорбции. Эта кажущаяся воспроизводимость обусловлена подобием морфологии структур, сформированных из разных олигомерных частиц.

Очевидно, что процессы структурообразования, протекающие при формировании оксигидратной матрицы и при её деструкционно-сорбционном структурировании в системе «гель – раствор собственной соли» подчиняются одинаковым закономерностям. Так как изучение закономерностей структурообразования, протекающих при формировании геля, затруднено, исследовали кинетику процессов сорбции/деструкции, протекающих в системах «гель – раствор собственной соли». Были проведены исследования кинетики сорбции собственных ионов гелями на основе оксигидратов иттрия и лантана и сорбции ионов иттрия и лантана оксигидратами циркония. Кинетические зависимости, снятые в динамических условиях, обрабатывали по специальной программе, разработанной

к.х.н. А.А. Лымарем на языке Borland C++ Builder 6.0. Тестовая версия программы представлена по адресу <http://wiw.susu.ac.ru/science.html>. В качестве минимизируемого потенциала используется сумма квадратов отклонений от аппроксимируемой кривой. Переменными аппроксимации являются частота, фаза и амплитуда колебаний.

Частоты и фазы, получившиеся при аппроксимации, имеют близкие значения для одной и той же системы «гель – сорбат». Значения частот кратны некоторому минимальному значению частоты, зависящему от вида системы. В частности, для системы «оксигидрат иттрия – нитрат иттрия» частоты имеют значения $0,047i$, где $i = 1 \dots 5$ – номер гармоники; для системы «оксигидрат лантана – нитрат лантана» – $0,0016i$, «оксигидрат циркония – нитрат иттрия» – $0,034i$ мин⁻¹.

Можно предположить, что в фазе геля существует не менее 4 полимерных областей, различающихся строением, претерпевающих в растворе собственной соли процессы сорбции с последующей полимеризацией и деструкции с последующим переходом низкомолекулярных частиц в раствор. Аналогичный вывод следует и из анализа структурно-морфологических и термолитических характеристик оксигидратных гелей.

На основании проведённых исследований нами разработана методика синтеза сорбентов на основе оксигидрата циркония, получена опытная партия образцов и исследованы их сорбционные свойства по отношению к ионам кальция, железа, марганца. Методика синтеза основана на обеспечении медленной скорости гелеобразования и УФ облучении на стадии синтеза с экспозиционной дозой 3750 лк·ч.

Сорбционная ёмкость по отношению к ионам Fe²⁺ и Mn²⁺ составила 0,29 и 0,27 ммоль/г соответственно, что в 1,5-3 раза превышает показатели образцов, полученных общепринятыми методами быстрого гидролиза. Десятикратное использование сорбента с регенерацией разбавленной соляной кислотой не позволило выявить снижение сорбционной ёмкости к ионам марганца и железа.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Облучение ультрафиолетом повышает долю стабильных областей в составе геля. Облучение светом видимого диапазона способствует понижению доли низкомолекулярной фракции геля. Количество полимерных областей, различающихся по свойствам (разное время кислотной деструкции; различные температурные интервалы термического разложения, различные частоты протекания процессов сорбции/деструкции) – не менее 4. Электромагнитное излучение изменяет соотношение этих областей в геле.

2. Оксигидратные гели могут накапливать дозу облучения ультрафиолетового и видимого диапазона. При определённой дозе происходит разрушение ряда надмолекулярных образований. Дальнейшее облучение приводит к формированию из разрушенных полимерных областей новых структур с большей упорядоченностью.

3. В системах «гель – сорбат» наблюдаются периодические процессы сорбции/деструкции, амплитуда, частота и фаза которых зависит от строения оксигидратной матрицы и свойств матрицеобразующего элемента. Частоты колебаний кратны некоторому минимальному значению, определяются видом системы и не зависят от облучения и параметров синтеза.

4. Низкие скорости формирования гелей облегчают структурные перестройки и способствуют доминированию наиболее стабильного направления структурообразования, приводящего к формированию частиц, имеющих спиральную упорядоченность.

5. Электромагнитное облучение позволяет получать оксигидратные гели с заданными свойствами. Сорбенты, полученные при низких скоростях гелеобразования и ультрафиолетовом облучении определённой дозы, обладают в 1,5-3 раза более высокой сорбционной активностью, по сравнению с образцами, полученными общепринятыми методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. J.Livage, M.Henry, C.Sanchez. Sol-gel chemistry of transition metal oxides // Prog. Solid St. Chem, 1988. – V.18. – P.259-341.
2. Сухарев Ю.И., Авдин В.В., Лымарь А.А., Потёмкин В.А. Формирование структурных элементов оксигидратных гелей циркония и редкоземельных элементов в неравновесных условиях // Журнал физической химии, 2004. – Т. 78. – №7. – С. 1192-1197.
3. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод.– М.: Химия, 1971. – 376 с.
4. Аксёненко М.Д., Бараночников М.Л. Приёмники оптического излучения. Справочник. – М.: Радио и связь, 1987. – 296 с.
5. Аналитическая химия. Химические методы анализа/ Под ред. О.М. Петрухина. М.: Химия, 1992. 400 с.
6. Авдин В.В., Лымарь А.А., Батист А.В. Новый способ обработки данных дифференциального термического анализа // Вестник ЮУрГУ, Сер. математика, физика, химия, 2006. – №7 (62). – Вып. 7. – С.211-214.
7. Сухарев Ю.И. Синтез и применение специфических оксигидратных сорбентов. –М.: Энергоатомиздат, 1987. – 120с.

8. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 334 с.
9. Ч. Джайлс, Б. Инграм, Д. Клюни и др. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. – М.: Мир/ Пер. с англ., 1986. – 488 с.
10. Sukharev Yu.I., Markov V.A., Antonenko I.V. Circular autowave pacemakers in thin-layered zirconium oxyhydrate // Chemical Physics Letters, 2002. V. 356. P. 55-62.
11. Сухарев Ю.И., Миняева О.А. Исследование полимеризации гелей оксигидрата гадолиния // Коллоидный журнал, 1999. – Т. 61. – №2. – С. 271-274.
12. Егоров Ю.В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. – М.: Атомиздат, 1975. – 218с.
13. Сухарев Ю.И., Авдин В.В., Лымарь А.А., Белканова М.Ю., Потемкин В.А. Направления структурообразования оксигидратных гелей циркония и редкоземельных элементов // Журнал структурной химии, 2006. – Т. 47. – №1. – С. 146–151.
14. Ю.И. Сухарев, А.А. Лымарь, Р.А. Рогожников. Компьютерное моделирование фрагментов гелей оксигидратов лантана // Вестник УГТУ-УПИ, 2005. – №15(67). – С. 72-77.
15. Ю.И. Сухарев, И.Ю. Апаликова. Генезис формы гелевых солевых и оксигидратных систем тяжелых металлов в процессе их структурирования // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2003. № 1. С.85-97.
16. Сухарев Ю.И., Авдин В.В. Синтез и периодичность свойств аморфного оксигидрата лантана // Журн. неорг. хим., 1999. – Т.44. – № 7. – С. 1071–1077.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Авдин В.В., Батист А.В. Исследование воздействия электромагнитного излучения на свойства гелевых сорбентов на основе оксигидрата иттрия // XIV Российская студенческая конференция, 2004: Тез. докл. – Екатеринбург: Изд-во – УрГУ, 2004.– С. 107.
2. Авдин В.В., Сухарев Ю.И, Батист А.В., Мосунова Т.В. Влияние электромагнитного излучения на оксигидраты циркония и иттрия // Вестник УГТУ-УПИ, 2004. – №17(47). – С.168-173.
3. Авдин В.В., Сухарев Ю.И, Егоров Ю.В., Мосунова Т.В., Батист А.В. Зависимость свойств сорбентов на основе гелей оксигидратов циркония и иттрия от длительности УФ облучения // Вестник УГТУ-УПИ, 2004. – №17(47). – С.162-167.
4. В.В. Авдин, Ю.И. Сухарев, Т.В. Мосунова, А.В. Батист. Влияние длительности УФ излучения на сорбционные и термолитические характеристики оксигидратов иттрия // Известия ЧНЦ УрО РАН, 2004. – №4. – С. 111-116.

5. Авдин В.В., Батист А.В., Никитин Е.А., Крюкова А.Е. Изучение явлений направленного структурообразования под действием УФ излучения в оксигидратах иттрия и циркония / Тез. XV Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург: Изд-во УрГУ, 2005. – С. 151.
6. Авдин В.В., Батист А.В., Юдина А.А. Влияние УФ излучения на сорбционные и структурно-морфологические характеристики оксигидрата иттрия / Тез. XV Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург: Изд-во УрГУ, 2005. – С. 208.
7. Авдин В.В., Сухарев Ю.И., Батист А.В., Мосунова Т.В. Влияние электромагнитного излучения на формообразование оксигидратов циркония и иттрия // Известия ЧНЦ УрО РАН, 2005. – №2. – С. 67-72.
8. Авдин В.В., Сухарев Ю.И., Лымарь А.А., Круглов А.А., Батист А.В. Особенности структурообразования оксигидратов циркония, лантана и иттрия // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2005. – № 3. – С. 85–90.
9. Авдин В.В., Сухарев Ю.И., Батист А.В., Мосунова Т.В. Влияние УФ излучения на процессы формообразования оксигидратов циркония и иттрия // Вестник УГТУ-УПИ, 2005. – №15(67). – С. 5-9.
10. Авдин В.В., Лымарь А.А., Сухарев Ю.И., Белканова М.Ю., Батист А.В. Исследование процессов структурообразования оксигидратов лантана, циркония и иттербия / Тез. докл. I всероссийской школы-конференции Молодые учёные – новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационная деятельность. – Иваново: изд. Иваново, 2005. – С. 8-9.
11. Авдин В.В., Сухарев Ю.И., Батист А.В. Особенности термолиза оксигидратов циркония, лантана и иттрия // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2006. – № 1. – С. 50–55.
12. Авдин В.В., Сухарев Ю.И., Батист А.В. Влияние дозы УФ-облучения на некоторые физико-химические характеристики оксигидрата циркония // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2006. – № 1. – С. 56–60.
13. Авдин В.В., Лымарь А.А., Сухарев Ю.И., Батист А.В., Никитин Е.А., Потёмкин В.А. Особенности структурообразования оксигидратов тяжёлых металлов при малых скоростях формирования гелей / Тез. докл. XIII симпозиума по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. – Санкт-Петербург: изд. СПбГУ, 2006. – С. 91.
14. Лымарь А.А., Авдин В.В., Сухарев Ю.И., Батист А.В., Никитин Е.А., Потёмкин В.А. Вероятностное и квантовохимическое моделирование процессов структурообразования оксигидратов тяжёлых металлов / Тез. докл. XIII симпозиума по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. – Санкт-Петербург: изд. СПбГУ, 2006. – С. 92.
15. Авдин В.В., Батист А.В., Лымарь А.А. Влияние излучения оптического и ультрафиолетового диапазона на сорбционные и термолитические характери-

ки оксигидратов циркония, иттрия и лантана / Тез. докл. межд. конф. «Теоретические аспекты использования сорбционных и хроматографических процессов в металлургии и химической технологии. – Екатеринбург: изд. ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006. С.40.

16. Авдин В.В., Батист А.В. Влияние дозы ультрафиолетового излучения на сорбционные и термолитические свойства оксигидратов циркония и иттрия / Тез. докл. межд. конф. «Теоретические аспекты использования сорбционных и хроматографических процессов в металлургии и химической технологии. – Екатеринбург: изд. ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006. С.39.

17. Батист А.В., Авдин В.В., Сухарев Ю.И., Мосунова Т.В. Сорбционные свойства оксигидрата циркония, полученного в особых условиях иттрия / Тез. докл. межд. конф. «Теоретические аспекты использования сорбционных и хроматографических процессов в металлургии и химической технологии. – Екатеринбург: изд. ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006. С.41.

18. Авдин В.В., Батист А.В., Лымарь А.А. Влияние излучения видимого и ультрафиолетового диапазона на сорбционные и термолитические характеристики оксигидратов циркония, иттрия и лантана // Сорбционные и хроматографические процессы, 2006. – Т.6. – Ч.3. – С.1104-1109.

19. Авдин В.В., Батист А.В. Влияние дозы ультрафиолетового излучения на сорбционные и термолитические свойства оксигидратов циркония и иттрия // Сорбционные и хроматографические процессы, 2006. – Т.6. – Ч.3. – С.1157-1162.

20. Батист А.В., Авдин В.В., Сухарев Ю.И., Мосунова Т.В. Сорбционные свойства оксигидрата циркония, полученного в особых условиях // Сорбционные и хроматографические процессы, 2006. – Т.6. – Ч.3. – С.1131-1135.

21. Авдин В.В., Батист А.В. Влияние излучения ультрафиолетового и видимого диапазона на сорбционные и термолитические свойства оксигидратов лантана // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2006. – № 4. – С. 74-78.

22. Авдин В.В., Лымарь А.А., Батист А.В. Новый способ обработки данных дифференциального термического анализа // Вестник ЮУрГУ, Сер. математика, физика, химия, 2006. – №7 (62). – Вып. 7. – С.211-214.

23. Авдин В.В., Лымарь А.А., Батист А.В., Никитин Е.А., Белканова М.Ю., Потёмкин В.А. Особенности структурообразования оксигидратов тяжёлых металлов при малых скоростях формирования гелей // Журн. структ. химии, 2007. – Т. 48. – № 4 – С. 771-776.

24. Батист А.В., Ефремова Н.С. Применение сорбента на основе цирконогеля для очистки природной воды. / Материалы XLVI международной научно-технической конференции «Достижения науки – агропромышленному производству». – Ч 3. – Челябинск: Изд-во УОП ЧГАУ, 2007. – С. 169-173.