

Г.В. Васильєва<sup>1</sup>, В.І. Яковлев<sup>2</sup>, Ю.М. Килівник<sup>2</sup>

## Зміна характеристик поверхні та сорбційних властивостей цирконій силікату при опроміненні гальмівними гамма-квантами

<sup>1</sup>Ужгородський національний університет, Кафедра теоретичної фізики, Відділення фізики ядра і елементарних частинок, вул. Капітульна 9а, Ужгоро, e-mail: [h.v.vasylyeva@hotmail.com](mailto:h.v.vasylyeva@hotmail.com)

<sup>2</sup>Інститут собрції і проблем ендоекології НАН України, вул. Генерала Наумова, 13, Київ, e-mail: [ispe@ispe.kiev.ua](mailto:ispe@ispe.kiev.ua)

У даній роботі проведено експериментальні дослідження впливу гальмівних гамма-квантів на зміну площі поверхні і об'єму мікро- та мезопор цирконій силікату. Отримані дані порівнюються із подібними результатами для фосфату титану, одержаними раніше. Визначено вплив опромінення на сорбційну здатність цирконій силікату відносно іонів стронцію і проводиться порівняння із впливом опромінення на сорбційні характеристики ряду інших широковідомих сорбційних матеріалів.

Показано, що при опроміненні гальмівними гамма-квантами з енергіями до 24 МеВ здатність цирконій силікату поглинати іони  $Sr^{2+}$  зростає.

**Ключові слова:** гамма-випромінювання, цирконій силікат, характеристики поверхні, адсорбційна здатність.

*Стаття постуила до редакції 10.02.2015; прийнята до друку 15.03.2015.*

### Вступ

Актуальність дослідження зміни характеристик поверхні та сорбційних властивостей цирконій силікату при опроміненні гальмівними гамма-квантами зумовлена декількома причинами. По-перше, неорганічні сорбційні матеріали, до яких відноситься і цирконій силікат, широко застосовуються для відділення, концентрування радіонуклідів а також очищення водних розчинів від забруднень, що нерідко супроводжується підвищеним радіаційним фоном. По-друге, існує можливість використання подібних неорганічних матеріалів як носіїв при активаційному аналізі [1] і визначення можливості застосування їх за прямим призначенням (як сорбентів) після проведення на їх поверхні активаційного аналізу є необхідним. Актуальність даних досліджень зумовлена також невеликою кількістю наукових робіт присвячених утворенню радіаційних дефектів в твердих тілах аморфної будови.

У даній роботі проведено експериментальні дослідження впливу гальмівних гамма-квантів на зміну площі поверхні і об'єму мікро- та мезопор цирконій силікату. Отримані дані порівнюються із подібними результатами для фосфату титану, одержаними раніше. Також у даній роботі визначено

вплив опромінення на сорбційну здатність цирконій силікату відносно іонів стронцію і проводиться порівняння із впливом опромінення на сорбційні характеристики ряду інших широковідомих сорбційних матеріалів.

### I. Методика експерименту

Усі зразки сорбентів: цирконій силікату, фосфату титану, гідратованого діоксиду цирконію та катіоніту універсального були синтезовані в Інституті сорбції та проблем ендоекології НАН України, м. Київ. У цьому ж інституті досліджувались характеристики поверхні цирконій силікату та фосфату титану до та після опромінення методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту. Експериментально отримані точки ізотерми адсорбції азоту (адсорбційної та десорбційної гілок) при температурі 77 К опрацьовувались з використанням загальновідомих методів та рівнянь детальний аналіз яких буде описано у наступній роботі.

Для визначення впливу опромінення гамма-квантами на характеристики поверхні сорбційних матеріалів зразки цирконій силікату та інших досліджених сорбентів масою 1 г опромінювали гальмівними гамма-квантами на бетатроні протягом

10 хв (зразок № 1), 40 хв (зразок № 2), 50 хв (зразок № 3\*) та 80 хв (зразок № 4) з максимальною енергією гамма-квантів – 24 МеВ. При дослідженні зміни сорбційної здатності цирконій силікату під впливом опромінення одна серія досліджень проводилась із максимальною енергією гамма-квантів 10 МеВ. Термічний відпал після опромінення не проводили, оскільки нагрівання впливає на стан поверхні силікатів [2, 3] і зміни, що відбуваються з цирконій силікатом були б зумовлені вже не тільки впливом гамма-квантів. Енергетичний та кутовий розподіл гальмівних гамма-квантів, які генерує бетатрон Кафедри теоретичної фізики УжНУ детально описані у [4]. Експозиційна доза на відстані 1м від гальмівної мішені бетатрона становила 60 Р/хв.

Здатність поглинати стронцій із водних розчинів опроміненими і неопроміненими сорбентами досліджували в статичних умовах, методом окремих наважок. Маса сорбенту у всіх дослідженнях становила 400 мг, об'єм досліджуваного розчину стронцій хлориду – 10 мл. Залишкову концентрацію іонів стронцію у розчині визначали методом комплексометрії з використанням у якості індикатору Еріохрому чорного–Т.

Для визначення імовірності активації цирконію, силіцію та інших можливих домішок у структурі сорбенту проводили набір гамма-спектру опромінених зразків, аналіз яких здійснювали за

допомогою сцинтиляційного спектрометра (у якості сцинтилятора використовувався кристал NaI активований TI). Калібрування спектрометра проводили за допомогою стандартного джерела <sup>137</sup>Cs з характеристичною гамма-лінією 661,6 кеВ.

## II. Одержані результати

Результати представлені в таблицях 1, 2 та на рисунку 1 показують, що при опроміненні гамма-квантами частка мікропор цирконій силікату зменшується, а мезопор – зростає. Очевидно під дією гамма-квантів, певна частина мікропор руйнується до розмірів мезопор. Непрямим доказом цього припущення, на нашу думку, є деяка періодичність у зміні об'єму мікро і мезопор цирконій силікату при опроміненні, представлена у таблиці 3.

Процеси, які відбуваються з цирконій силікатом при опроміненні призводять до деякого збільшення питомої площі сорбенту. У праці [2] описується збільшення питомої площі кремнезему за рахунок виділення структурної ОН- групи і молекулярно сорбованої води. За даними [2] до десорбції молекулярно сорбованої води з поверхні і об'єму частинок, конденсації гідроксилів і формування напружених Si-O-Si зв'язків, в об'ємі і на поверхні первинних частинок та між ними призводить нагрів

Таблиця 1

Зміна площі поверхні цирконій силікату при опроміненні

Метод	Неопромінений ZrSi	ZrSi № 1	ZrSi № 2	ZrSi*№ 3	ZrSi № 4
BET, м <sup>2</sup> /г,	333	376,8	371,5	365,9	377
BJH ads	63,7	104,8	102	110,8	102,5
BJH des	92,5	160,7	153	166,8	152,4
t- method external surf, area	192,6	267	256	267,4	257,7
t-method micropore surf,area	140,8	109,9	115	89,5	120,2
DFT	350	373	367	358,4	364,6
DR	373	419	448	406,7	459,9

Таблиця 2

Зміна частки мікро- та мезопор цирконій силікату при опроміненні

t-meth/BET	0,4228	0,2916	0,3095	0,2446	0,3188
BJHd/BET	0,2777	0,4264	0,4118	0,4558	0,4042

Таблиця 3

Зміна об'єму пор цирконій силікату при опроміненні

	Неопр. ZrSi	ZrSi №1	ZrSi №2	ZrSi №3	ZrSi №4
Total pore volume, см <sup>3</sup> /г	0,2133	0,273	0,267	0,273	0,267
t-meth. Micropore volumt	0,0688	0,0590	0,0630	0,0510	0,0600
BJH ads	0,068	0,118	0,1132	0,1237	0,114
BJH des	0,083	0,1457	0,1390	0,1516	0,1390
DFT cum. Pore volume	0,2025	0,2606	0,2550	0,260	0,255
DR	0,1330	0,1490	0,1599	0,1449	0,1638

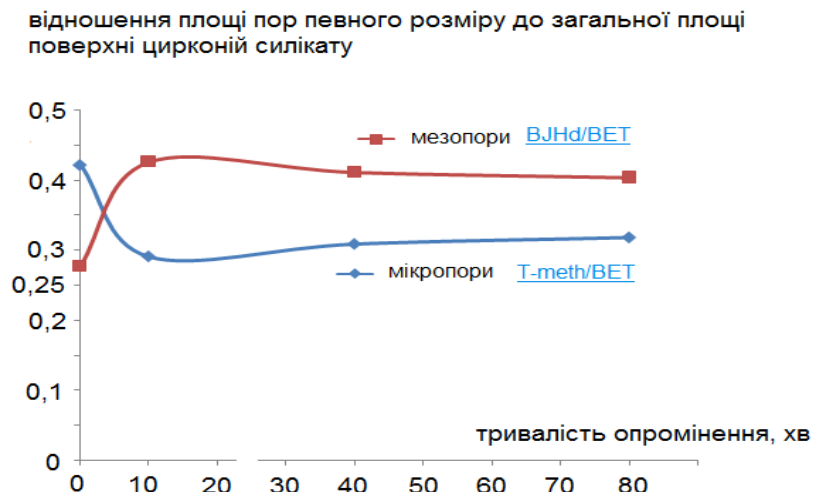


Рис. 1. Зміна частки мезо- та мікропор цирконій силікату при опроміненні.

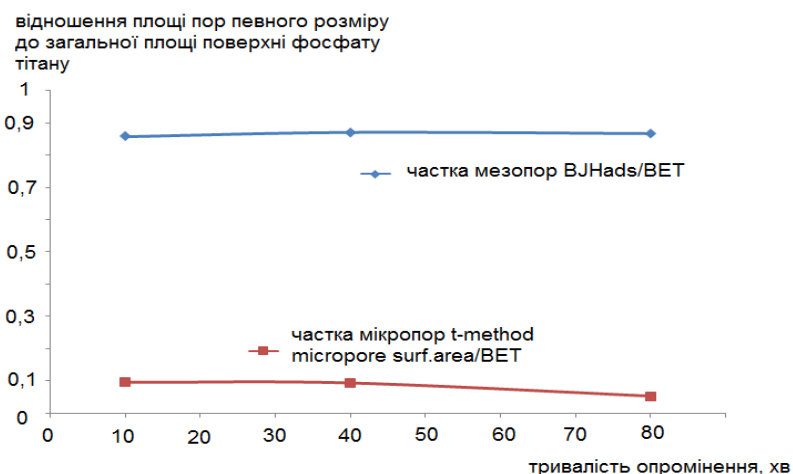


Рис. 2. Зміна частки мікро- і мезопор фосфату титану при опроміненні.

зразків. Вплив цих процесів на структурні параметри залежить від температури і часу нагрівання різним чином. Наприклад, виділення структурної ОН- групи і молекулярно сорбованої води зменшує розміри первинних частинок (питома площа зростає), проте ущільнення контактів між частинками зменшує доступність їх поверхні і сумарна питома площа зменшується. Вигляд функції  $S(T, t_T)$  (у нас  $S(t_T)$ ) буде залежати від природи сорбенту, наприклад від початкового рівня його гідрофільності, обумовленого умовами синтезу. Із зменшенням розміру первинних частинок зростає довжина силоксанового зв'язку в ланцюжках Si-O-Si [3]. Найбільшого видовження зазнають зв'язки в поверхневому шарі. У силікатах довжина силоксанового зв'язку залежить від валентного кута Si-O-Si ( $120^\circ - 180^\circ$ ). У аморфному кремнеземі кут Si-O-Si становить  $143,7^\circ$

Подібні процеси можна очікувати і при опроміненні гамма-квантами аморфного цирконій силікату. Оскільки це новий сорбційний матеріал – структура його ще досліджується, але базуючись на

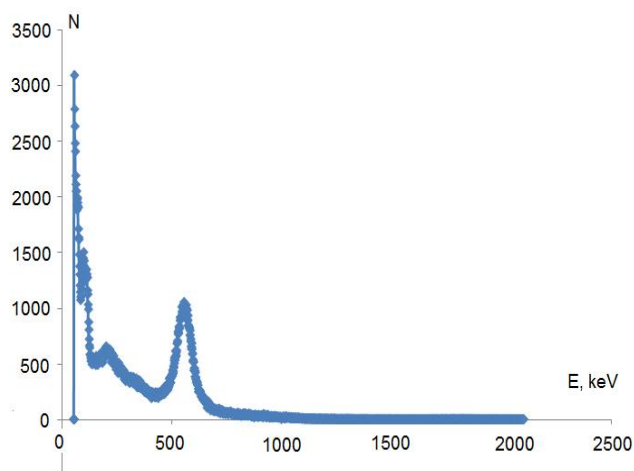
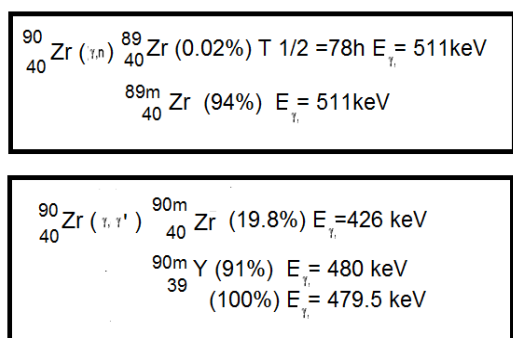
роботі [5] можна стверджувати, що він побудований із ланцюжків цирконію і силіцію з'єднаних між собою кисневими містками. У його структурі мають бути присутні силоксанові зв'язки, гідроксильні групи, молекули води, які з'єднані з сорбентом водневими зв'язками, або утримуються в координаційній сфері цирконію за рахунок комплексної взаємодії через атоми кисню. Опромінення гамма-квантами (як і нагрівання) веде до видалення в першу чергу молекул води та ОН-груп [6, 7]. Цим очевидно, зумовлена зміна площі поверхні цирконій силікату.

Якщо порівняти зміну частки мезо- та мікропор цирконій силікату при опроміненні (рис. 1) та ці ж параметри для фосфату титану (рис. 2) то можна зробити декілька цікавих висновків. По-перше фосфат титану більш мезопоруватий сорбент (частка мезопор на його поверхні становить близько 0,9 і практично не змінюється при опроміненні). Частка мезопор поверхні цирконій силікату – не більше 0,5. При цьому у обох сорбційних матеріалах частка

Таблиця 4

Зміна сорбційної здатності неорганічних сорбентів відносно іонів стронцію при опроміненні

сорбент	K, мг-екв/г	K* (опроміненим сорбентом), мг-екв/г	Особливості опромінення
KY-8.6	0.1573 (10 хв) 0.1723 (20хв)	0.0973 0.0861	Тривалість опромінення 10 хв, E <sub>γ</sub> = 24 MeV
ZrSi (0.6)	0.00194	0.158 0.1819 0.0908	10хв, E <sub>γ</sub> = 24 MeV 15хв, E <sub>γ</sub> = 24 MeV 10хв, E <sub>γ</sub> = 10 MeV
ZrSi (1)	0.0149	0.064	10хв, E <sub>γ</sub> = 24 MeV
ГДЦ	–	0.0010 0.0015	20хв, E <sub>γ</sub> = 24 MeV 30хв, E <sub>γ</sub> = 24 MeV
ФТ	1.0256	0.6253	20хв, E <sub>γ</sub> = 24 MeV



а

б

Рис. 3. Активация іонів цирконію гамма-квантами (а) схеми ядерних перетворень цирконію; (б) пік ізомеру цирконію з масовим числом 89 при енергії 511 кеВ.

мезопор зростає при опроміненні: у фосфату титану – незначно, а в цирконій силікату – майже вдвічі (див. таблицю 2).

Цікавими виявилися результати досліджень сорбції іонів стронцію опроміненими та неопроміненими сорбентами. Внаслідок зміни характеристик поверхні сорбентів під дією опромінення сорбційна здатність всіх сорбентів відносно іонів стронцію понизилась, за виключенням цирконій силікату. Результати наведені у таблиці 4.

Звертає на себе увагу той факт, що гідратований діоксид цирконію (ГДЦ) який є аніонообмінником після опромінення почав поглинати катіони стронцію в незначній кількості. Це навело на думку, що важливу роль у підвищенні сорбції іонів стронцію опроміненими цирконій силікатом та ГДЦ грає саме цирконій. Ядерні реакції за участю цирконію (наведені на рис. 3.) створюють радіаційні дефекти у структурі сорбенту, які є енергетично вигідними для сорбції іонів стронцію. Підтвердженням цієї гіпотези є залежність спостережуваного ефекту від максимальної енергії гамма-квантів (таблиця 4).

## Висновки

1. Визначено вплив опромінення гальмівними гамма-квантами на характеристики поверхні цирконій силікату і фосфату титану. Показано, що опромінення гамма-квантами цирконій силікату впливає на площу поверхні і кількість мікро- та мезопор сорбенту. Висловлено припущення про те, що частина мікропор цирконій силікату переходить у мезопори.

2. Показано підвищення сорбованості іонів стронцію опроміненим цирконій силікатом, порівняно з неопроміненим сорбентом. Оскільки такий ефект спостерігається і для гідратованого діоксиду цирконію і залежить від енергії гальмівних гамма-квантів висловлено гіпотезу про вплив на даний процес активації іонів цирконію.

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

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

**Килівник Ю.М.** - науковий співробітник.

- [1] В.А. Пилипченко, Г.В. Васильєва, І.І. Гайсак, В.І. Яковлев, Ю.М. Килівник, М.М. Циба, ФХТТ 15(4), 809 (2014).
- [2] І.Ф. Миронюк, В.І.Мандзюк, Т.В.Гергель, ФХТТ 6(1), 34 (2005).
- [3] Я.В. Зауличний, О.О. Фоя, В.М. Гунько, В.І. Зарко, І.Ф. Миронюк та ін., ФХТТ 9(4), 767 (2008).
- [4] Г.В. Рогулич, Г.В.Васильєва, М.Т. Саболчій, Особливості використання гальмівних гамма-квантів для вимірювання виходу  $^{141}\text{Ba}$  в реакціях фотоподілу на ядрах урану (Міжнародна конференція ІЕФ – 2015, 18-22 травня, Ужгород) с. 258.
- [5] Б.П. Никольский, В.И. Андреев и др., Радиохимия 16(1), 92 (1974).
- [6] В.В. Углов, Радиационные эффекты в твердых телах (Минск, БГУ, 2011).
- [7] И.М. Неклюдов, Б.В. Борц, Е.П. Березняк, Л.А. Сазнко, Ядерна фізика і Енергетика 13(3), 323 (2012).

H. Vasylyeva<sup>1</sup>, V. Yakovlev<sup>2</sup>, Yu. Kylivnyk<sup>2</sup>

## Variation of Surface Characteristics and Sorption Properties of Zirconium Silicate under Irradiation by Bremsstrahlung Gamma Rays

<sup>1</sup>*Uzhgorod National University, Chair of theoretical physics, Department of physic of high energies, Kapitul'na st. 9A, Uzhgorod, Ukraine [h.v.vasylyeva@hotmail.com](mailto:h.v.vasylyeva@hotmail.com)*

<sup>2</sup>*Institute of Sorption and Endoecology problems NAS of Ukraine, Gen. Naumova st. 13, Kyiv, Ukraine, [ispe@ispe.kiev.ua](mailto:ispe@ispe.kiev.ua)*

The effect of bremsstrahlung gamma rays on the surface parameters of microporous amorphous zirconium silicate and on its ability for sorption is studied. The samples were irradiated using a betatron (electron accelerator) with the maximal energy of the  $\gamma$ -quanta of 10 MeV and 24 MeV. The surface characteristics of the sorbents were studied by low-temperature adsorption/desorption of nitrogen. The experimental data were processed by BET, DR, and BJH methods. The results show that under exposure to Bremsstrahlung gamma rays the micropores of the sorbent under investigation are partly transformed in mesopores.

The ability of zirconium silicate to absorb  $\text{Sr}^{2+}$  ions from an aqueous solution of strontium chloride is shown to increase noticeably after irradiation by 24-MeV bremsstrahlung gamma rays.

**Keywords:** gamma rays, zirconium silicate, surface characteristics, ability to absorb.