Цимбалюк В.В.

ІЧ-СПЕКТРАЛЬНИЙ АНАЛІЗ ХІМІЧНО МОДИФІКОВАНИХ ЗРАЗКІВ БАЗАЛЬТОВОГО ТУФУ

Характеристика ІЧ-спектрів базальтового туфу є дуже важливим етапом при дослідженні їх структури, особливо це стосується гідроксильних груп, що знаходяться як в структурі, так і на поверхні мінералу. Гідроксильні групи відповідальні за активність (адсорбційну та каталітичну) природних мінеральних сорбентів і базальтових туфів зокрема, тому визначення і встановлення їх природи є предметом дослідження багатьох науковців [1; 2; 3].

Характеризуючи ІЧ-спектри (рис. 1, табл. 1) хімічно модифікованих зразків БТ, варто зазначити, що сильна смуга при 1020 $см^{-1}$ відноситься до внутрішніх асиметричних валентних коливань основних структурних одиниць тетраедрів SiO_4 і AlO_4 або містків Si-O-Si і Si-O-Al. Ця смуга дуже широка і для неї чітко виділені плечі при 1156 і 1045 $см^{-1}$ у випадку П-БТ. Плече приблизно при 1150 $см^{-1}$ чутливе до змін структури [4]. Судячи з наших даних, воно зникає в результаті кислотного модифікування зразків природного базальтового туфу (крім зразка модифікованого HCl), що може свідчити про зниження кристалічності зразків. У випадку модифікації хлоридною кислотою це плече зникає.

Положення і форма смуги при 1020 $см^{-1}$ (внутрішні валентні коливання тетраедрів SiO_4 і AlO_4 або містків Si-O-Si, Al-O-Al) залежать від ряду факторів. Так, при кислотній обробці зразків П-БТ вона зсувається в область більших значень хвильових чисел (1024–1029 $см^{-1}$), що дозволяє висловити припущення про зменшення числа атомів алюмінію в структурі цеолітного каркасу БТ, тобто проходить так зване кислотне деалюмінування [5; 6]. Найінтенсивніше вимивання атомів алюмінію проходить на зразках модифікованих хлоридною та сульфатною кислотами (1028–1029 $см^{-1}$). При цьому спектри кислотно модифікованих зразків демонструють значні зміни: з'являються дуже інтенсивні смуги, одна зі смуг при 1087–1114 $см^{-1}$ може бути обумовлена наявністю аморфного кремнезему. У зразку природного БТ плече зумовлене внутрішніми асиметричними коливаннями основних структурних одиниць, проявляється при 1045 $см^{-1}$. Високочастотне зміщення цієї смуги відбувається у результаті модифікування нітратною (1087 $см^{-1}$) та хлоридною (1090 $см^{-1}$) кислотами. Для взірців, модифікованих фосфатною та хлоридною кислотами ця смуга проявляється при 1114 $см^{-1}$. Це пояснюється розривом зв'язків Si–O–Al і в результаті зсувом смуги поглинання асиметричних валентних внутрішньо-тетраедних коливань [7].

Таблиця 1

Хвильові числа ($см^{-1}$) максимумів смуг поглинання в ІЧ-спектрах природних і хімічно модифікованих базальтових туфів

Зразок	*ν* (OH)	δ(OH_2)	*ν* (Si-O-Al)	Інші частоти
Природна форма БТ	3789 сер. 3507 с.ш. 3376 пл.	1628 с.	1156 пл. 1045 пл. 1019 д.ш.	2002 пл.; 792 сер.; 772 с.; 586 сл.; 541 сл.; 522 пл. 454 сер.
БТ (HNO_3)	3789 сер. 3628 с. 3417 сер. 3388 пл.	1613 сер.	1179 пл. 1087 сер. 1024 д.ш.	2114 с.ш; 792; 773 сер.; 727 сер.; 659 д.с.; 591 с.; 545 сер.; 477 пл.; 432 сер.
БТ (H_3PO_4)	3787 д.сл. 3499 с.ш. 3409 сер.	1593 сер.	1159 пл. 1114 сер. 1045 пл. 1024 сл.	2112 с.ш; 772 пл.; 727 сер.; 663 с.; 659 с.; 590 с.ш.; 568 с.ш.; 482 пл.; 454 сл.
БТ (H_2SO_4)	3785 д.с. 3523 пл. 3454 сер. 3386 сер.	1636 с. 1614 с.	1158 пл. 1113 с ш. 1028 сер.	2136 сер.; 773 пл.; 726 сер.; 682 д.с.; 613 д.с.; 591 д.с.; 454 сер.ш.; 545 сер.;
БТ (HCl)	3781 д.сл. 3523 пл. 3454 пл. 3385 сер.	1625 с. 1602 с. 1397 сер. 1341 с.	1090 пл. 1029 сер.	2004 с.ш; 795 пл.; 773 сер.; 591 пл.; 455 пл.

Для клиноптилоліту в області 650–715 $см^{-1}$ виявляються слабкі смуги коливань так званих кільцеподібних структур (4- і 5-тичленних) [8]. Слабка смуга так званих кільцеподібних структур (4- та 5-тичленних) коливань, що виявляється при 659–682 $см^{-1}$ характерна для зразків, модифікованих сульфатною та фосфатною кислотами. Смуга приблизно при 460–490 $см^{-1}$, чітко виявляється у спектрах усіх зразків, відноситься до внутрішніх коливань основних структурних одиниць (так звані «дихальні» коливання кільцеподібних структур). У спектрах усіх зразків базальтового туфу присутні чітко виражені смуги (особливо інтенсивні на зразках, модифікованих H_3PO_4 та H_2SO_4) при 726–795 $см^{-1}$, котрі спостерігається також у спектрах зразків клиноптилолітів, проте єдиної думки щодо її інтерпретації немає. Так, автори [6; 4] відносять цю смугу до зовнішніх симетричних валентних коливань Т-О цеоліту, а в роботі [8] появу дублетної смуги приписують наявністю у структурі клиноптилоліту окремої фази α-SiO_2, яка, згідно з даними ренгенофазового аналізу, присутня у складі базальтового туфу [9].

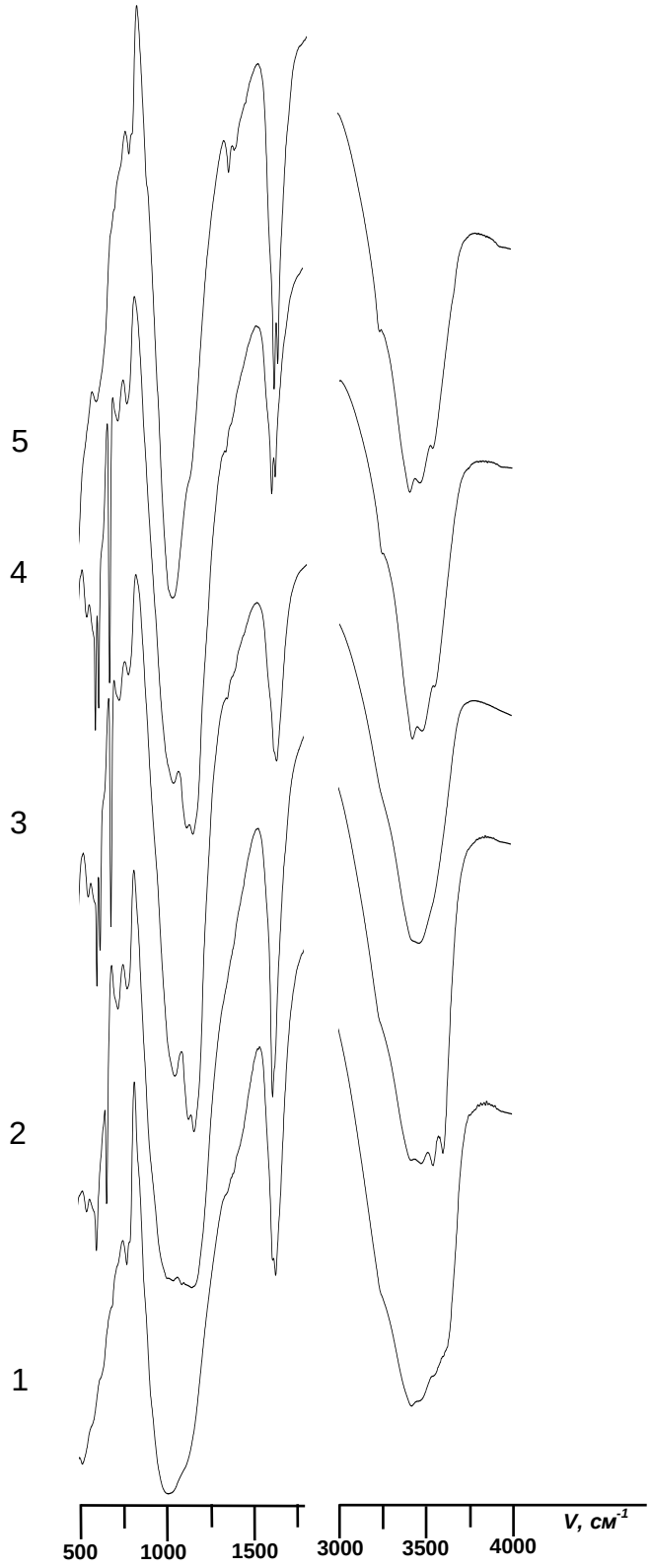


Рис. 1. ІЧ-спектри хімічно модифікованих зразків БТ: 1 – природна форма БТ; 2–5 – базальтові туфи хімічно модифіковані HNO_3, H_3PO_4, H_2SO_4, HCl відповідно

Середньої інтенсивності смуга деформаційних коливань молекул води

лежить в області 1620–1640 $см^{-1}$. Зміну вигляду та інтенсивності смуг у цій області можна пояснити збільшенням кількості координаційно-зв'язаної вологи в цих зразках внаслідок переведення їх у H^+-форму внаслідок декатіонування. Це свідчить про збільшення кількості лігандної води у зразках та зростання адсорбційної здатності внаслідок активації. Для зразків модифікованих H_2SO_4 та HCl спостерігається розщеплення цієї смуги, що може свідчити про нееквівалентність молекул води. Проте встановити чітку закономірність нам не вдалося.

Смуги коливань, які проявляються для природного зразка БТ при 2002 $см^{-1}$ пов'язані з валентними коливаннями ізольованих гідроксильних груп на поверхні взірців. Ці смуги для хімічно активованих взірців характеризуються більшою інтенсивністю і зміщені в область вищих частот. Зсув смуги свідчить про процес декатіонування та видалення натрію з каркасу і дозволяє пов'язати послаблення цієї смуги з істотним зменшенням кількості координацій катіон-каркас [10].

Щодо широкої, середньої інтенсивності та складної форми смуги з центром при 3500 $см^{-1}$ (природна форма БТ), положення якої не змінюється для всіх модифікованих зразків (табл. 1), то вона відноситься до валентних коливань гідроксильних груп (ν_{OH}) в адсорбованих асоціатах і кінцевих групах води. На кислотно модифікованих зразках, ми бачимо ускладнення форми смуги при 3417–3499 $см^{-1}$, обумовлене аморфізацією базальтового туфу. Збільшення інтенсивності смуги можна також пояснити зменшенням кількості обмінних катіонів, переведенням БТ у H^+–форму. У випадку зразків модифікованих H_3PO_4 смуга зазнає високочастотного зрушення на 45 $см^{-1}$. Спектри зразків істотно відрізняються в області частот 3523–3628 $см^{-1}$, що характеризує наявність і відносну силу бренстедівських кислотних центрів Si-(OH)-Al. У спектрі зразка природного БТ не виявлено поглинання в зазначеній галузі, що свідчить про дуже слабку кислотність –ОН групи (низький коефіцієнт екстинкції). Частота коливань –ОН групи для кислотно модифікованих зразків залежить від кислотної сили і зменшується зі збільшенням сили кислоти) [9].

Результати ІЧ-спектрального аналізу хімічно модифікованих зразків БТ дають нам підставу стверджувати, що модифікація природного БТ кислотами перетворюватиме природний мінерал в хороший сорбент, придатний для використання у різних галузях.

Література:

1. Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Рабо Дж. ; [пер. с англ. Г. В. Антошина и др.]. – М. : Мир, 1980. – Т. 1. – 507 с.

2. ИК-спектры сколезита Грузии / Г. В. Цицишвили, С. Л. Уротадзе, Г. П. Цинкаладзе [и др.] // Украинский химический журнал. – 2003. – Т. 69, № 8. – С. 101–103.

3. Субботина И. Р. Использование ИК-спектров адсорбированных молекул этана и пропана для характеризации силы активных центров в

цеолитах и анализа активации в этих парафинах C–H-связей / И. Р. Субботина, В. Б. Казанский] // Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 49, № 1. – С. 147–156.

4. Structural studies of natural heulandite using infrared spectroscopy / M. S. Joshi, V. V. Joshi, A. L. Choudhari, M. W. Kasture // Materials Chemistry and Physics. – 1997. – Vol. 48, Iss. 2. – P. 160–163.

5. Sari A. Adsorption of Pb (II) and Cr (III) from aqueous solution on Celtek clay / Ahmet Sari, Mustafa Tuzen, Mustafa Soylak // Journal of Hazardous Materials. – 2007. – Vol. 144, № 1–2. – P. 41–46.

6. Cakicioglu-Ozkan F. The effect of HCl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite / F. Cakicioglu-Ozkan, S. Ulku // Microporous and Mesoporous Materials. – 2005. – Vol. 77, Iss. 1. – P. 47–53.

7. ІЧ-спектральні характеристики природного та хімічно-модифікованого базальтового туфу / Т. Л. Ракитська, Т. О. Кіосе, С. Е. Самбурський [та ін.] // XII наук. конф. «Львівські хімічні читання – 2009», 1–4 черв. 2009 р. : зб. наук. пр. – Львів : Вид. центр Львів. нац. ун-ту ім. І. Франка, 2009. – С. Н-2.

8. Mozgawa W. Application of vibrational spectra in the studies of cation sorption on zeolites / W. Mozgawa, T. Bajda // Journal of Molecular Structure. – 2006. – № 792–793. – P. 170–175.

9. Рентгенофазовое исследование Pd (II)-Cu (II) катализатора, закрепленного на базальтовом туфе / Т. Л. Ракитская, Л. И. Резник, Т. О. Киосе [и др.] // Вісник Одеського національного університету. Серія : Хімія. – 2007. – Т. 12, Вип. 2. – С. 99–110.

10. Чарквиани М. К. Инфракрасная спектроскопия природных высококремнистых цеолитов / М. К. Чарквиани, Г. В. Цицишвили, Г. П. Цинцкаладзе // Клиноптилолит. – Тбилиси : Мецниереба. – 1977. – С. 259–263.