

**На правах рукописи**

**ДАТКОВА ЕКАТЕРИНА АЛЕКСАНДРОВНА**

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИДРОФОСФАТА  
ОЛОВА (IV) ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ**

**Специальность 02.00.04 – физическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Иркутск – 2013**

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего и профессионального образования  
«Иркутский государственный университет»

Научный руководитель	кандидат химических наук, доцент Димова Людмила Михайловна
Официальные оппоненты	доктор технических наук, старший научный сотрудник Финкельштейн Александр Львович (ФГБУН Институт Геохимии СО РАН, зав. лабораторией)  кандидат химических наук, доцент Шаулина Людмила Павловна (ФГБОУ ВПО «ИГУ», доцент)
Ведущая организация	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования СО РАН

Защита состоится «23» января 2013 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.074.03 при Иркутском государственном университете по адресу: г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, Химический факультет ИГУ, ауд.430.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского государственного университета.

Отзывы на автореферат в 2-х экз., заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 664003, г.Иркутск, ул. К. Маркса, 1, Иркутский государственный университет, химический факультет.

Автореферат разослан «\_\_\_» декабря 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор химических наук, профессор

Белых Л.Б.

**Актуальность работы.** Одним из направлений в развитие энергетики, радиоэлектроники, металлургии, полупроводниковой техники и других отраслей промышленности является поиск и исследование новых материалов с необычными свойствами. Одним из таких объектов стали интеркаляционные соединения, интенсивное исследование которых началось в семидесятые годы XX века.

Поиск и введение модифицирующих добавок обуславливает необходимость в разработке новых технологий получения особо чистых веществ и способов повышения глубины их очистки. Модифицирование неорганических ионообменников позволяет получить иониты с заданными свойствами, улучшить избирательность и селективность по отношению к щелочным и переходным металлам. Эти свойства в сочетании с высокой химической, термической и радиационной стойкостью определяют возможность использования неорганических ионообменников при разработке технологий получения высокочистых веществ, извлечении и концентрировании различных элементов из сложных систем, переработки ядерного топлива, упрощая технологическую схему и снижая энергозатраты. С использованием модифицированных неорганических ионитов возможно решение экологических проблем. Синтез и свойства подобных материалов на основе гидрофосфата олова (IV) малоизучены и имеют научный интерес.

**Целью работы** является синтез модифицированного гидрофосфата олова (IV), изучение его строения, поверхности и ионообменного взаимодействия в сорбционных системах.

В связи с поставленной целью необходимо решить следующие **задачи**:

- 1) синтезировать гидрофосфат олова (IV), модифицированный соединениями разных классов и изучить ионообменные свойства полученных сорбентов по отношению к катионам щелочных и переходных металлов;
- 2) комплексом физико-химических методов исследовать строение синтезированных ионитов. Установить взаимосвязь между структурой сорбента, вводимой модифицирующей добавкой, условиями синтеза и ионообменными свойствами образцов;
- 3) изучить кинетические и термодинамические характеристики процесса сорбции.

**Научная новизна работы.** Впервые синтезированы новые неорганические ионообменники на основе гидрофосфата олова (IV), модифицированные соединениями различных классов, позволяющие эффективно разделять близкие по свойствам элементы. Установлены оптимальные характеристики синтеза.

Изучены новые ионообменные материалы на основе модифицированного гидрофосфата олова (IV): физико-химическими методами доказана структура модифицированных ионообменников, установлены основные параметры сорбционной способности, установлены кислотно-основные характеристики синтезированных ионитов. Показано влияние модифицирующей добавки и времени

синтеза на структуру ионитов. Доказано, что введение модифицирующей добавки в полученные образцы, уменьшают коэффициенты диффузии. Методом электронной микроскопии установлено явление автоволновой организации. Предложен механизм и оценена термодинамика процесса сорбции. Доказана возможность одновременного определения калия в присутствии больших количеств натрия.

**Практическая значимость работы.** Результаты исследований новых ионообменных материалов на основе модифицированного гидрофосфата олова (IV) могут использоваться в технологии получения высокочистых веществ, разделения близких по свойствам элементов из сложных систем, их концентрирования, а также для решения экологических проблем. Разработка и исследование модифицированных неорганических ионитов могут служить теоретической и практической базой для дальнейших научных исследований в области ионообменников и создания более совершенных сорбентов.

**Апробация работы и публикации.** Материалы диссертации были представлены на пяти международных студенческих и научно-практических конференциях, в том числе XLV международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (г. Новосибирск, 2007г), XLVIII международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (г. Новосибирск, 2010г), Международная научно-практическая конференция «Проблемы и инновационные решения в химической технологии» (г. Воронеж, 2010г), XV Международная экологическая конференция с элементами научной школы МЭСК – 2010 «Экология России и сопредельных территорий» (г. Новосибирск, 2010), а также в г. Улан-Удэ. Материалы диссертации также были представлены на других российских конференциях (г. Москва, г. Томск, г. Екатеринбург, г. Иркутск).

По теме диссертации опубликовано 7 статей, из них 4 печатных статьи в журналах, рекомендованных ВАК.

**Личный вклад автора.** Автор непосредственно участвовал в планировании и проведении экспериментов, аналитических работах, анализе и обсуждении полученных результатов. Вклад соискателя признан всеми соавторами.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, общих выводов, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 149 страницах, включает 46 рисунков, 12 таблиц, списка литературы из 180 источников и 4 приложений на 22 страницах.

## Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель работы, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

**Первая глава** посвящена обзору литературных данных по синтезу, структуре неорганических ионообменников на основе металлов IV группы, в частности, гидрофосфатов металлов (IV), а также способам модифицирования и апплицирования неорганических ионитов с целью увеличения воспроизводимости сорбционных свойств ионитов от синтеза к синтезу, повышения обменной емкости и селективности ионита по отношению к определенным щелочным и переходным металлам. В главе приведены литературные данные по термодинамическому и кинетическому описанию процесса обмена ионов на гидрофосфатах металлов (IV). Данные об ионитах на основе модифицированного гидрофосфата олова (IV) отсутствуют. Проведенный анализ и обобщение литературных данных позволили сформулировать цель и основные задачи настоящей работы.

**Во второй главе** дана характеристика исходных соединений и рассмотрены методы синтеза и исследования использованные в настоящей работе.

Анализ удельной поверхности сорбента, объема пор, среднего радиуса и распределения пор по размерам проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью прибора для ускоренного определения площади поверхности ASAP 2000. Рентгеноструктурный анализ синтезированных сорбентов выполняли на приборе «Дрон-3» методом порошка с применением излучения  $\text{CoK}_\alpha$ . Межплоскостные расстояния определяли по значениям углов  $\theta^\circ$ , соответствующих максимумам дифракционных пиков на дифрактограмме. ИК-спектры получены на спектрометре в области  $4000\text{-}400\text{см}^{-1}$ . Термограммы образцов были сняты синхронным термическим анализатором «STA-449 Jupiter» с квадраупольным масс-спектрометром «QMS-403C-Aiolus». С целью изучения элементного состава использовался рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Исследование проводилось на приборе ED 2000 Oxford (пр-во Великобритания). Электронно-микроскопические снимки образцов получены на сканирующем микроскопе Hitachi – TM 3000 (датчик X-Ray, детектор SDDX-Flash 430-H). Максимальное разрешение составляет  $20\text{-}30\ \mu\text{m}$ . Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) получены на приборе LAS – 3000 фирмы «Riber» (Франция).

**В третьей главе** изложены результаты синтеза и исследования по оценке целесообразности использования модифицированного гидрофосфата олова (IV) разного состава и структуры для глубокой очистки растворов от щелочных и переходных металлов. Синтезировано и исследовано 83 образца (№ 1-83) гидрофосфата олова (IV), модифицированных соединениями различных классов: солями (ацетата натрия, ацетата меди (II), ацетатов хрома (II,III)), кислотами (уксусной, борной, сульфосалициловой, муравьиной, лимонной), комплексными соединениями (гексанитрокобальтатом (III) натрия, гексацианоферратом (III) калия,

тетрафенилборатом натрия). Условия синтеза и характеристика полученных образцов приведена в диссертационной работе. На основании предварительных результатов сорбции и физико-химических исследований для дальнейших более детальных исследований были выбраны оптимальные образцы (таблица 1).

Таблица 1 - Условия синтеза и характеристика модифицированных образцов гидрофосфата олова (IV)

№ обр	Мод-р	Время синтеза, ч	Соотношение				Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний радиус пор, Å
			P/Sn		Sn/мод-р				
			исх	в сорб.	исх.	в сорб.			
1	-	48	10	1,9	-	-	2,08	0,00390	37
2	-	6	3	1,5	-	-	40,01	0,00388	2
3	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Cu	48	10	2,7	1:40	1: 1,15	33,30	0,00378	2
4	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Cr	48	10	2,5	1:50	1:1,16	43,80	0,00412	2
5	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> Cr	48	10	2,3	1:1	1:1,00	41,10	0,00381	2
6	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> Cr	48	10	2,8	1:10	1:1,58	33,40	0,00400	2
7	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> Cr	6	3	1,5	1:1	1:0,31	39,01	0,00393	2
8	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	48	10	2,1	1:1	н/о	38,71	0,00377	2
9	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	6	3	1,4	1:1	н/о	41,02	0,00391	2
10	Na <sub>3</sub> [Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]	72	10	2,4	1:1	1: 0,72	44,80	0,00389	2
11	Na <sub>3</sub> [Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]	6	3	2,2	1:1	1:0,38	39,97	0,00395	2
12	Na <sub>3</sub> [Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]	48	10	1,9	1:0,5	н/о	46,32	0,00379	2
13	NaB(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	72	10	2,6	1:1	1: 0,34	43,90	0,00379	2
14	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	72	10	2,9	1:1	1:0,35	37,01	0,00383	2

Изучение состава полученных ионитов проводили в соответствии с методиками. Отношение P:Sn в полученных аморфных образцах составило 1,3-1,5, а в кристаллических – 1,8-3,6. Определение модификатора в образцах проводили по анализу растворов, полученных в результате разложения пробы, методом пламенной фотометрии по содержанию металла, входящего в состав модифицирующей добавки. Результаты определения модифицирующей добавки подтверждены данными рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и электронной спектроскопией.

Рентгенофлуоресцентный анализ образцов показал наличие модифицирующей добавки. Данные рентгенофлуоресцентного анализа модифицированных кристаллических (а) и апплицированных (б) гексанитрокобальтатом натрия образцов представлены на рисунке 1. Элементный состав поверхности был установлен методом РФЭС до и после травления. Атомные концентрации элементов на поверхности образцов представлены в таблице 2.

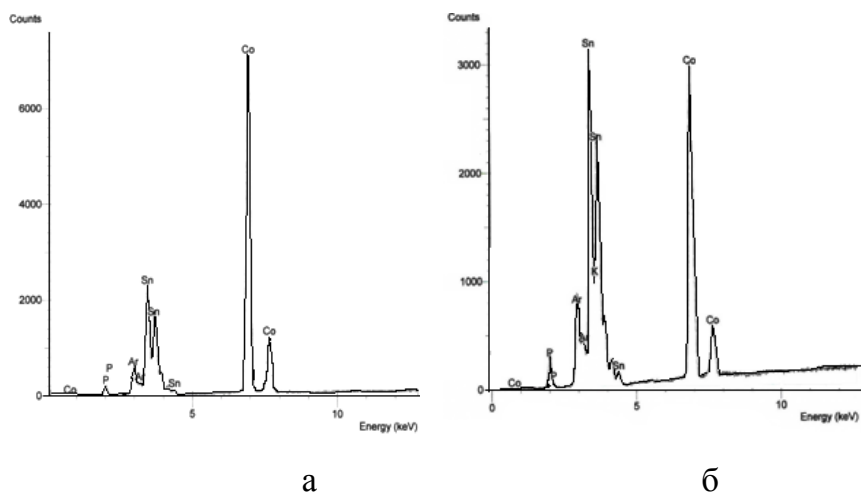


Рисунок 1 - Данные рентгенофлуоресцентного анализа кристаллических модифицированного (а) и апплицированного (б) гексанитрокобальтатом натрия образцов

Таблица 2 - Атомные концентрации элементов на поверхности модифицированного гидрофосфата олова (IV) по данным РФЭС

№№	Атомные концентрации, %				
	Sn	P	O	Co	C
10	7,2	13,2	78,6	1	-
10 (после сорбции ионов калия)	8,4	14,2	76,3	1,1	-
10 (после сорбции ионов калия) тр	9,8	14,1	74,9	1,2	-
13	4,9	14	81,1	-	-
14	6,5	10,6	82,9	-	-
14 тр	7,1	14,1	78,8	-	-

Анализ спектров РФЭС показал, что различия в составе на глубине 2 нм и 30 нм для образцов незначительны. Примесей других элементов на уровне чувствительности РФЭС метода (доли ат. %) не обнаружено.

Концентрации элементов в снимаемом объеме были определены методом электронной микроскопией, что представлено в таблице 3.

Таблица 3 - Распределение элементов на поверхности образцов модифицированного гидрофосфата олова (IV)

№ образца	Состав поверхности образца, ат. %								
	O	Sn	P	Cu	Cr	Co	C	Na	Cl
3	65,32	4,86	10,16	5,57	-	-	14,06	-	-
5	70,25	7,02	13,21	-	0,14	-	9,03	-	0,17
10	69,17	4,79	9,76	-	-	2,00	12,27	2,01	-
12	64,88	6,20	13,57	-	-	1,74	10,35	3,27	-

Экспериментальные физико-химические исследования полученных образцов показали закономерные периодические изменения свойств материалов, в частности

сорбционных. В образцах периодически изменяются термогравиметрические (температуры эффектов дегидратации, содержание гидратной воды и т.п.), рентгенографические характеристики, отражающие структуру материала, изотермы сорбции имеют волнообразный колебательный характер и т.д.

Весьма необычными свойствами обладают некоторые модифицированные образцы гидрофосфата олова (IV), например окрашенностью. Практически для всех окрашенных образцов модифицированного гидрофосфата олова (IV) цветность изменится от белого или полупрозрачного до очень насыщенного цвета в зависимости от модификатора. Но важно заметить, что это не означает, что каждый синтез ионита дает цветной материал.

Удельная поверхность синтезированных образцов уменьшается с увеличением продолжительности синтеза, то есть с увеличением кристалличности образца (таблица 1). Для немодифицированных кристаллических образцов гидрофосфата олова (IV) характерной величиной удельной поверхности является 2-4 м<sup>2</sup>/г, а для немодифицированных аморфных – 40-50 м<sup>2</sup>/г. Представленные в таблице 1 данные свидетельствуют о том, что при введении модифицирующей добавки структура кристаллических образцов нарушается и приближается к структуре аморфных ионитов, так как значения их удельной поверхности приближаются к значениям удельной поверхности аморфных образцов. Удельная поверхность аморфных немодифицированных образцов больше, чем кристаллических. При введении модификатора удельная поверхность кристаллических образцов увеличивается.

В главе также приведены результаты исследования влияния основных факторов на сорбционную способность модифицированного гидрофосфата олова (IV). Для нахождения оптимальных условий сорбции ионов щелочных металлов модифицированным гидрофосфатом олова (IV) было изучено влияние на показатели сорбции ряда факторов: продолжительность контактирования, рН исходного раствора, отношение сорбент – раствор (Т:Ж), концентрация сорбируемых ионов.

Установлено, что равновесие в процессе сорбции ионов щелочных металлов модифицированным гидрофосфатом олова (IV) достигается через 6 часов. Максимальные показатели сорбции достигнуты в слабокислой среде, а с уменьшением значения рН раствора показатели сорбции снижаются. Установлена целесообразность проведения сорбции ионов щелочных металлов при отношении Т:Ж не менее 1:100.

Образцы гидрофосфата олова (IV), модифицированные гексанитрокобальтатом натрия, проявляют избирательную сорбционную способность к ионам калия и натрия (рисунок 2).



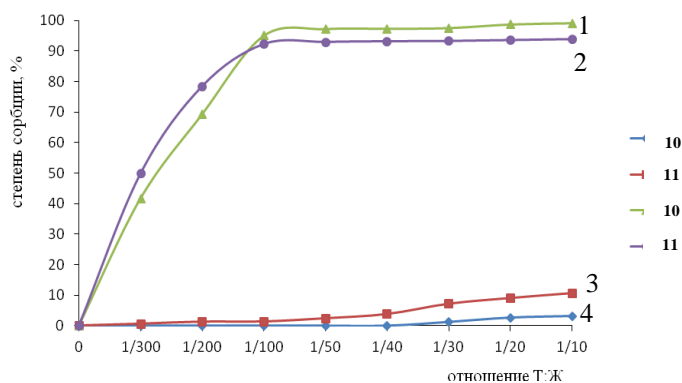


Рисунок 2 - Зависимость сорбции калия (1,2) и натрия (3,4) от отношения сорбент : раствор (Т:Ж)

В работе представлено сравнение результатов ионообменных свойств полученных образцов немодифицированного гидрофосфата олова (IV), а также образцов, модифицированных различными модификаторами при оптимальных условиях. Доказано, что введение модификатора в процессе синтеза аморфного образца приводит к увеличению сорбции (%) катионов щелочных металлов по сравнению с немодифицированными образцами, но не изменяет рядов селективности на щелочные металлы, который имеет вид:  $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ \approx Cs^+$ . В результате модифицирования кристаллического гидрофосфата олова (IV) различными добавками установлено увеличение сорбционной способности, селективности по отношению к определенным катионам щелочных металлов, что приводит к изменению рядов селективности. Изменение условий синтеза (вводимая модифицирующая добавка, время синтеза, концентрация модификатора) образцов, полученных высокотемпературным методом, оказывает существенное влияние на сорбционные и селективные свойства образцов.

Для экспериментальной оценки возможности выделения макроколичеств калия из натрийсодержащих растворов изучены сорбция калия в трех системах: 1 – (10 мг/л KCl + 10мг/л NaCl), 2 – (10 мг/л KCl + 100мг/л NaCl), 3- (10 мг/л KCl + 1000мг/л NaCl) (рис.3). Эксперимент проводили при оптимальных условиях. Результаты представлены для гидрофосфата олова (IV), модифицированного гексанитрокобальтатом натрия (образец 10), полученном методом высокотемпературного осаждения в течение 72 часов при соотношении Sn:модификатор = 1:1.

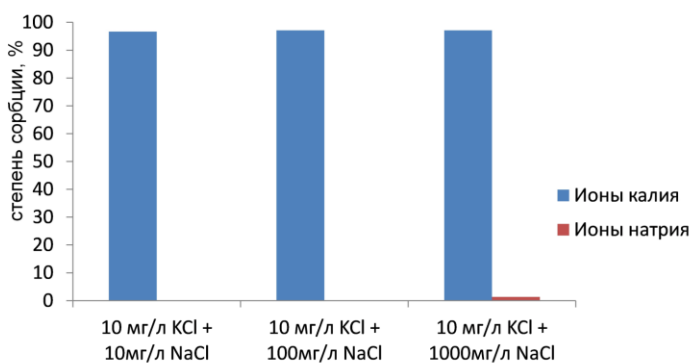


Рисунок 3 - Зависимость показателей сорбции калия и натрия в калий-натрийсодержащих системах гидрофосфатом олова (IV), модифицированным гексанитрокобальтатом натрия.

Из данных рисунка 3 следует, что гидрофосфат олова (IV), модифицированный гексанитрокобальтатом натрия эффективно сорбирует калий из натрийсодержащих растворов. При этом количественные показатели сорбции калия на данных образцах сохраняются с увеличением содержания натрия в растворе от 10 мг/л до 1000 мг/л. Образцы гидрофосфата олова (IV), модифицированные гексанитрокобальтатом натрия (10-12) ведут себя аналогично. Сорбция ионов калия на данных образцах составила 76,1-97,1%, а максимальная сорбция ионов натрия в данных условиях наблюдалась в системе 3 (10 мг/л KCl + 1000мг/л NaCl) и составила на кристаллических образцах 4,8%, а на аморфных – 4,2%.

В работе приведены результаты исследования сорбционной способности и селективности образцов по отношению к переходным элементам. При введении в качестве модификатора кислот замечено, что для кристаллических образцов гидрофосфата олова (IV) наибольшее влияние при сорбции переходных металлов оказывают уксусная, лимонная и сульфосалициловая кислоты. Высокий процент сорбции наблюдается для ионов  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Pb^{2+}$ . При этом ряды селективности выглядят для образцов, модифицированных кислотами, по-разному. Ряды селективности имеет вид:  $Zn^{2+} < Ni^{2+} \approx Cu^{2+} < Mn^{2+} \approx Pb^{2+} < Co^{2+} < Fe^{2+}$  - для образцов модифицированных лимонной кислотой;  $Cu^{2+} \approx Mn^{2+} \approx Ni^{2+} < Zn^{2+} < Co^{2+} < Pb^{2+} < Fe^{2+}$  - сульфосалициловой кислотой;  $Ni^{2+} < Co^{2+} < Mn^{2+} < Pb^{2+} \approx Zn^{2+} < Fe^{2+} < Cu^{2+}$  - уксусной кислотой;  $Ni^{2+} < Co^{2+} < Pb^{2+} < Zn^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{2+} \approx Cu^{2+}$  - борной кислотой и  $Ni^{2+} < Co^{2+} < Zn^{2+} \approx Mn^{2+} < Pb^{2+} < Fe^{2+} \approx Cu^{2+}$  - муравьиной кислотой.

Полученные результаты согласуются с литературными данными и могут быть объяснены на основе многополостной модели аморфного ионита. В процессе сорбции обменивающиеся катионы вначале локализуются в полостях большого размера, не требующих полного освобождения ионов от гидратной оболочки, затем они вынуждены занимать все меньшие полости, соответственно, в практически дегидратированном состоянии. На основе многополостной модели в структуре аморфного ионита реакционные центры являются более доступными, чем в кристаллическом ионообменнике, в структуре которого возможности поглощения ионов ограничены ситовыми свойствами, геометрией и размерами межплоскостных полостей. С увеличением кристалличности немодифицированного ионита обменная емкость сорбента уменьшается, что представлено в работе. Здесь сказывается стерический фактор, обусловленный уплотнением слоев, уменьшением размеров проходов, соединяющий полости, следовательно, увеличением препятствий на пути ионов к функциональным группам. При введении разных модифицирующих добавок наблюдается изменение рядов селективности и увеличение обменной емкости образцов. Вероятно, это обеспечивается не только дефектами структуры полученных образцов, но и возможным «закреплением» вводимой модифицирующей добавки на поверхности образца и проникновением ее во внутрь сорбента. Поэтому обменная емкость модифицированных образцов увеличивается за счет возможного образования

реакционных центров в виде дополнительных функциональных групп на поверхности ионита и появления заряда поверхности вследствие обмена ионами гидрофосфата олова (IV) и модификатора. При увеличении времени синтеза образцов методом высокотемпературного осаждения модификатор проникает внутрь сорбента, нарушая его структуру, которая становится подобной аморфным ионитам, а также изменяет размеры пор и межплоскостные расстояния между слоями, делая возможным сорбцию крупных катионов и разделение близких по свойствам элементов. Компактная структура гидрофосфата олова (IV) и относительно невысокая степень набухания при превращении его водородной формы в катионную дают основания предполагать, что он, подобно цеолитам, может обладать свойствами ионного сита.

В работе изучены структурные особенности модифицированного гидрофосфата олова (IV). Особенности строения немодифицированных и модифицированных образцов гидрофосфата олова (IV) исследовали методами рентгеноструктурного анализа, инфракрасной спектроскопии, термогравиметрии, рентгенофлуоресцентного анализа, электронной микроскопии и методом РФЭС.

ИК – спектры сняты для всех синтезированных образцов. В ИК – спектрах немодифицированного гидрофосфата олова  $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  наблюдаются полосы  $510$  и  $615 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к деформационным колебаниям искаженного тетраэдра аниона  $[\text{O}_3\text{PO}]^{3-}$ , а также полосы, вызванные симметричными ( $950, 965 \text{ см}^{-1}$ ) и антисимметричными ( $1030, 1080, 1100 \text{ см}^{-1}$ ) валентными колебаниями искаженного тетраэдра аниона  $[\text{O}_3\text{PO}]^{3-}$ . Расщепление полос вызвано нарушением симметрии идеального тетраэдра аниона  $[\text{PO}_4]^{3-}$  в кристалле под действием окружающих катионов. Валентные и деформационные колебания гидроксильной группы, связанной с фосфором  $[\nu(\text{OH})]$  проявляются в спектре широкой полосой в области  $2500 - 3300 \text{ см}^{-1}$  и полосами  $1240, 1300 \text{ см}^{-1}$ , соответственно. Полосы  $3480, 3560 \text{ см}^{-1}$  относятся к симметричным и антисимметричным колебаниям молекул воды, координированным относительно катиона олова, а их деформационные колебания приводят к появлению полосы  $1625 \text{ см}^{-1}$ . При введении в кристалл гидрофосфата олова гексанитрокобальтата натрия  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ , ацетатов  $\text{Cu}(\text{II})$  и хрома (II,III) происходит значительное нарушение структуры кристалла, изменение окружения аниона  $[\text{O}_3\text{PO}]^{3-}$ . Это приводит к уширению ИК-полос в области  $900 - 1300 \text{ см}^{-1}$  и они сливаются в одну широкую полосу с максимумом при  $1050 \text{ см}^{-1}$ , а ее полуширина возрастает в 1,5 раза. Полосы, относящиеся к валентным колебаниям гидроксильных групп, связанных с фосфором и молекулами воды, также сливаются в одну широкую полосу в области  $2500 - 3700 \text{ см}^{-1}$ . ИК-спектры модифицированных кристаллических гидрофосфатов олова (IV) оказываются близкими к ИК-спектрам аморфных образцов гидрофосфата олова (IV). Кроме того, в спектрах модифицированных гидрофосфатов олова (IV) появляется полоса при  $675 \text{ см}^{-1}$ , вызванная деформационными колебаниями аниона  $[\text{NO}_2]^-$ , координированного к атому  $\text{Co}^{3+}$ .

При введении ацетата хрома (III) с увеличением их концентрации широкая полоса в области  $2500 - 3300 \text{ см}^{-1}$  исчезает. Можно предположить, что исчезновение данной полосы характеризуется обменом кислого протона на атомы Cr (III), при этом полосы, характеризующей ацетатные группы не обнаруживаются, так как происходит образование  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , которая переходит в раствор при синтезе сорбента, а значит изменение структуры происходит под действием катиона  $\text{Cr}^{3+}$ . Образцы гидрофосфата олова (IV), модифицированные ацетатом меди (II), ведут себя подобным образом. Таким образом, нарушение кристаллической структуры гидрофосфата олова (IV) при модификации гексанитрокобальтатом натрия, ацетатами меди (II) и хрома (II, III) приводит к появлению дополнительных центров сорбции.

Изменения структуры образцов, модифицированных ацетатами меди (+2) и хрома (+3), подтверждают расчеты относительной интенсивности полосы в области  $2500-3300 \text{ см}^{-1}$  относительно полосы с максимумом  $1050 \text{ см}^{-1}$ , которая характеризует колебания гидрофосфатных групп. Полоса в области  $2500-3300 \text{ см}^{-1}$  с увеличением концентрации вводимого модификатора исчезает, что связано с обменом кислого протона на модификатор.

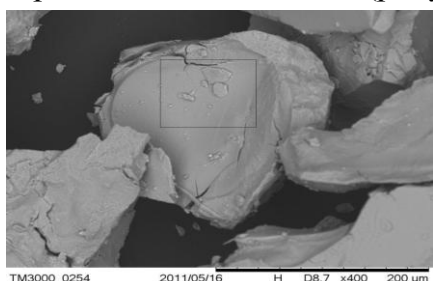
Для определения структуры и состава полученных образцов гидрофосфата олова (IV) был использован рентгеноструктурный анализ. Идентификацию всех рентгенограмм проводили по картотеке JSPDS. Данные рентгенофазового анализа образцов свидетельствует о том, что иониты полученные методом высокотемпературного осаждения являются кристаллическими гидрофосфатами олова (IV), а образцы, полученные методом прямого осаждения, рентгеноаморфными, что согласуется с результатами ИК-спектроскопии. При сравнении с литературными данными образцы соответствуют гидрофосфату олова (IV) –  $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , относящегося к моноклинной сингонии с параметрами решетки:  $a = 8,20 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,02 \text{ \AA}$ ;  $c = 16,74 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 110,20^\circ$ .

Особенности структуры ионитов проявляются также и в результате термогравиметрического исследования. Общий вид полученных термограмм модифицированных образцов, полученных методом прямого осаждения и высокотемпературного осаждения, аналогичен. По данным видно, что в интервале температур  $60 - 260 \text{ }^\circ\text{C}$  уходит адсорбированная и кристаллизационная вода, а также органические компоненты соли, при  $260 - 520 \text{ }^\circ\text{C}$  - конституционная вода, дальше – гидрофосфатные группы. При увеличении концентрации модификатора происходит уменьшение количества эффектов. С увеличением продолжительности синтеза наблюдается уменьшение количества воды, выделившейся при конденсации гидрофосфатных групп в ионообменнике, что свидетельствует об увеличении упорядоченности структуры сорбента. Согласно результатам физико-химических исследований переход  $\alpha$ -модификации в  $\beta$ -модификацию модифицированного гидрофосфата олова (IV) не зафиксирован, а конденсация гидрофосфатных групп,

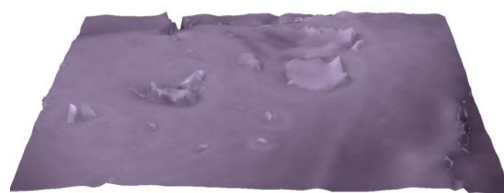
сопровождающаяся потерей массы сорбента, начиная с 290 °С, что согласуется с литературными данными.

Результаты электронно-микроскопического исследования структуры модифицированных образцов гидрофосфата олова (IV) представлены в диссертационной работе. По микрофотографиям измерены диаметры наиболее характерных для каждого образца частиц. Все образцы состоят из глобул, промежутки между которыми представляют собой поры ионита. Сами глобулы пронизаны более мелкими порами, что говорит об образовании их путем агрегации первичных частиц осадка. При увеличении времени синтеза и количества модифицирующей добавки происходит укрупнение агрегатов, но характер изменения структуры при этом определяется природой модификатора.

Приведем электронный снимок образца с выделением некоторых фрагментов и конвертированием их в 3D вид (рисунок 4).



Исходный снимок поверхности



Изображение фрагмента поверхности образца, конвертированное в 3D вид

Рисунок 4 - Электронный микроснимок поверхности и 3D вид фрагмента пейсмекерообразования на поверхности образца, модифицированного гексанитрокобальтатом натрия

Электронные микроснимки исследуемых образцов дали представление не только о самой поверхности образцов, но и о разных формовыражениях автоволновых колебательных признаков в образцах. Методами электронной микроскопии обнаружено явление автоволновой организации, что четко видно масштабируя размеры воздушно-сухих фрагментов некоторых образцов. Очевидно, электронограммы воздушно-сухих образцов представляют собой некий мгновенный снимок тех колебательных процессов, которые развивались в дисперсной фазе свежеполученного геля. Хотя эти колебательные явления должны утратить четкость и однозначность вследствие длительности самого высушивания, а следовательно, наложения ряда колебательных процессов, их качественную картину мы должны получить.

Анализируя электронографический экспериментальный материал для выявления автоволновых колебательных признаков в образцах обнаружены вихреобразные

вращающиеся закрутки гелей (рисунок 5), что является весьма характерным для автоволновых и возбудимых сред.

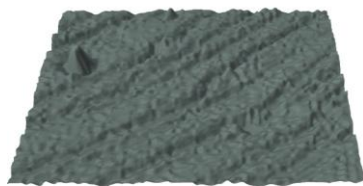
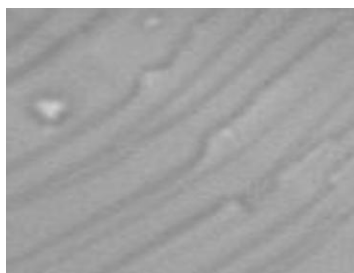


Рисунок 5 - Вихреобразные вращающиеся гелевые фрагменты модифицированных ионами  $\text{Cr}^{3+}$  образцов гидрофосфата олова (IV)

Естественно, что в гелевых воздушно-сухих средах спиралеобразные проявления нашли четкое формовыражение вследствие диффузионного движения и последующего испарения воды по граничным областям роста спиралей в толще геля.

Спиралеобразная закрутка, вырождающаяся в прямолинейный стержнеобразный луч, найдена на дисклинации гидрофосфата олова (IV), модифицированного гексанитрокобальтатом натрия, гексацианоферратом калия и тетрафенилборатом натрия (рисунок 6).



а



б



в

Рисунок 6 - Прямолинейный гелевый луч в образце гидрофосфата олова (IV), модифицированного гексанитрокобальтатом натрия (а), гексацианоферратом калия (б) и тетрафенилборатом натрия (в)

По видимому, плоские фазовые волны, имеют вполне конкретный физический смысл возникновения: гидрофильная плоскость автоволны содержит молекулы воды, которые и играют роль разделительной полосы, способствующей разрушению трехмерных спиральных волн. Плоские автоволны способствуют прохождению плоскостной полимеризационной сшивки оксигидратных фрагментов гелей «плавающего» в собственной гидратной влаге. Данный процесс носит динамический повторяющийся характер вследствие одновременного развития пептизационно-деструкционных явлений. Источником таких плоскостных фазовых волн служат пейсмекеры, что представлено в диссертационной работе.

Форма и размеры наименьшего единичного пейсмекера модифицированного геля гидрофосфата олова (IV) в H-форме составляют в среднем 366-880 нм, хотя можно предполагать, что в данном случае наблюдается несколько сцепленных пейсмекеров.

Экспериментально установленный генезис гидрофосфатных гелей, модифицированный разными модификаторами, обуславливает формирование

структуры рассмотренных образцов. Вид поверхности ионитов на основе модифицированных гидрофосфатов олова (IV), представленных на электронографических снимках в диссертационной работе подтверждает, что системы являются «живущими» и в определенной мере обладают фрактальными, а следовательно, мезоподобными свойствами, то есть близкими к жидкокристаллическому состоянию. Модифицированные сорбенты на основе гидрофосфата олова (IV) по характеру самоорганизации близки органическим молекулам.

Изменения структуры ионитов происходит за счет введения разных классов соединений в качестве модифицирующих и апплицирующих добавок. Это выражается в образовании автоволновой организации фрагментов образцов, а именно появлении спиралеобразных, вихревых, продольных, прямолинейных и других образований на поверхности ионообменников. Наличие таких фрагментов обеспечивает увеличение удельной поверхности и статической обменной емкости (СОЕ) образцов, что улучшает ионообменные и селективные свойства модифицированных сорбентов в сравнении с немодифицированными. При введении разных классов соединений в качестве модификаторов отмечено образование фрагментов различной автоволновой организации и количества дефектов на поверхности модифицированных ионитов на основе гидрофосфата олова (IV). Образование различного типа дефектов на поверхности модифицированных образцов может служить основанием для объяснения увеличения селективных свойств по отношению к ионам щелочных и переходных металлов. Утверждение об изменении структуры в зависимости от вводимой модифицирующей и апплицирующей добавок подтверждено данными ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного и термогравиметрического анализа.

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа подтверждают мнение о том, что вводимая модифицирующая добавка «входит» в структуру ионита, что представлено в диссертационной работе. В данном случае невозможно судить о том, находится ли модификатор на поверхности образца, входит в поры или же непосредственно проникает в межслоевое пространство ионита. Данный факт подтверждают результаты РФЭС для модифицированных образцов гидрофосфата олова (IV). Результаты представлены на рисунке 7.

На обзорных РФЭС спектрах поверхности образцов выделены основные полосы электронных состояний олова, фосфора, кислорода, а также кобальта, углерода и других элементов, входящих в состав модификаторов.

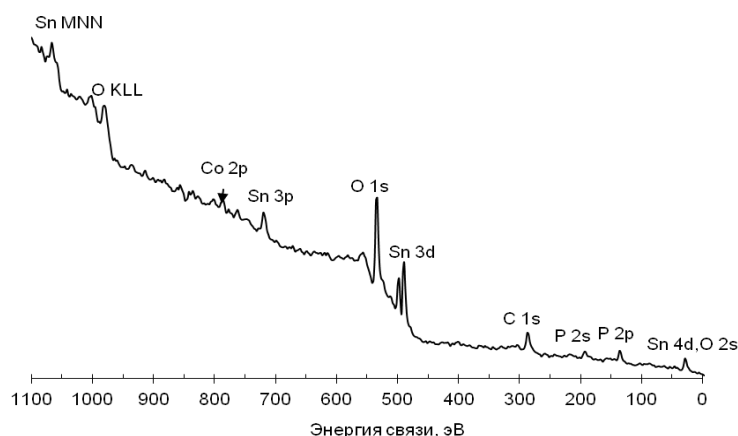


Рисунок 7 - Спектр РФЭС образца гидрофосфата олова (IV) (10), модифицированного гексанитрокобальтатом натрия после сорбции калия

Наиболее информативными для спектрального анализа являются полосы фотоэлектронных уровней олова Sn3d (480–510 эВ), фосфора P 2p (125-140 эВ), кислорода O1s (525–545 эВ), углерода C1s (275–295 эВ), кобальта Co 2p (770–805 эВ), а также в спектрах образцов присутствуют также линии железа, бора, калия. Примесей других элементов на уровне чувствительности РФЭС метода (доли ат. %) не обнаружено.

Спектральные линии O 1s несколько ассиметричны и сдвинуты в длинноволновую область. Предположительно имеется три формы присутствия кислорода: две структурные – оксидная и гидроксидная, а также неструктурная (адсорбированная) H<sub>2</sub>O. Возможно, это связано с присутствием адсорбированной воды на поверхности образцов, а также входящих в состав HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Именно, гидроксидная форма присутствия кислорода, возможно, относится к гидроксильной группы, связанной с фосфором [ν(OH)] проявляющейся в ИК-спектре широкой полосой в области 2500 – 3300 см<sup>-1</sup> и полосами 1240, 1300 см<sup>-1</sup>, соответственно. Спектральные линии Sn 3d, которые проявляются в виде дуплета в области 480–510 эВ, характеризуют Sn<sup>4+</sup>. Спектральные линии P 2p, проявляемые в области 128-140 эВ, с учетом данных существующих баз данных по спектрам РФЭС, относятся к присутствию на поверхности аниона [PO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> под действием окружающих катионов. На поверхности образца гидрофосфата олова (IV), модифицированного гексанитрокобальтатом натрия в области 775-805 эВ появляются спектральные линии Co 2p, что свидетельствует о присутствии атома Co<sup>3+</sup> в окружении аниона [NO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. Полученные данные согласуются с результатами, полученными методом ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Уширение спектральных полос в спектрах РФЭС полученных образцов характеризуется нарушением структуры при введении модифицирующей добавки. На спектрах РФЭС поверхности образца гидрофосфата олова (IV), модифицированного гексанитрокобальтатом натрия, после сорбции ионов калия в области 290-300 эВ проявляются спектральные линии K 2p, что может свидетельствовать о подтверждении предположения об ионном обмене K<sup>+</sup> - H<sup>+</sup> в процессе сорбции. При анализе спектров того же образца после травления также обнаружено проявление спектральных линий K 2p в той же области. Так, можно



предположить, что при сорбции ионов более глубокие слои сорбента также задействованы в процессе ионного обмена.

**В четвертой главе** представлены физико-химические основы процесса сорбции на модифицированном гидрофосфате олова (IV).

Кислотно-основные свойства модифицированного гидрофосфата олова (IV) являются основным параметром для их применения в качестве ионообменников. Кривые титрования позволяют установить количество и тип функциональных групп в соединении, а также определить круг ионов, способных извлекаться сорбентом в рабочую область значений рН. Для установления количества и типа функциональных групп входящих в состав полученных сорбентов, а также рабочей области рН процесса сорбции использован метод потенциометрического титрования в системе  $H^+/K^+$  способом отдельных навесок. Кривые потенциометрического титрования серии образцов, модифицированных гексанитрокобальтатом натрия имеют идентичный характер, что также свидетельствует об однотипности ионообменных функциональных групп. По расположению и форме кривых потенциометрического титрования можно говорить о том, что образцы являются бифункциональными ионообменниками и поглощение ионов калия увеличивается с возрастанием количества вводимого модификатора. Кривые титрования немодифицированных и модифицированных лимонной кислотой (1,2,8,9) представлены на рисунке 8.

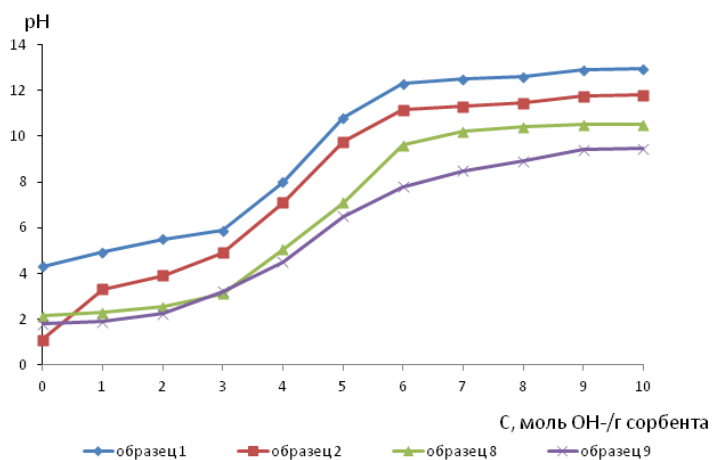


Рисунок 8 - Кривые потенциометрического титрования аморфных и кристаллических немодифицированных образцов (1,2) и образцов, модифицированных лимонной кислотой (8,9): титрант – 0,1 моль/л KCl + 0,1 моль/л KOH

Кривые титрования аморфных образцов имеют более пологий вид, по сравнению с кристаллическими образцами. Следует отметить, что если количество добавляемого основания превосходит количество сорбируемых катионов (количество выделившихся протонов), реакция смещается в более щелочную область; иначе наблюдается понижение рН. При равном значении концентрации групп  $OH^-$  и ионов водорода кислотность растворов не изменяется. На кривых потенциометрического титрования присутствуют два горизонтальных участка (рис.8). При добавлении щелочи от 0 до 2 ммоль  $OH^-/г$ . сорбента почти не изменяется значение рН (участок 1). В этом интервале идет сорбция ионов калия. Отсутствие наклона прямой свидетельствует о количестве выделенных ионов водорода, нейтрализующихся

введенным основанием. При введении гидроксида калия от 2 до 4,5 ммоль  $\text{OH}^-$  /г. сорбента (образцы 1,2,8) и от 2 до 6 ммоль  $\text{OH}^-$  /г. сорбента (образец 9) происходит резкое увеличение значения рН. При дальнейшем увеличении содержания гидроксида калия рН остается практически постоянным (участок 2). Здесь сорбция ионов отсутствует, а избыток  $\text{OH}^-$  групп способствует протеканию гидролиза гидрофосфата олова (IV). Полная обменная емкость для рассматриваемых сорбентов варьируется от 4 до 4,5 ммоль  $\text{OH}^-$ /г. сорбента для образцов 1,2,8 и 6 ммоль  $\text{OH}^-$ /г. сорбента для образца 9, и увеличивается при переходе от немодифицированного сорбента к модифицированному. Практически полная ионизация активных групп, при которой почти все они вовлекаются в ионный обмен, наступает при  $\text{pH} = 2,5-4,0$ . Кислотно-основные свойства количественно характеризуются константой ионизации (K) или показателем кислотности (основности) рК. В работе приведены константы ионизации исследуемых образцов и параметр  $n$ , который связан с электростатическим взаимодействием соседних функциональных групп. Величина  $n$  зависит от концентрации этих групп в тем большей мере, чем она выше. Параметр  $n$  – это тангенс угла наклона прямой, построенной в координатах  $\text{pH} = f(\text{tg}\alpha/(1 - \alpha))$ , а  $\alpha$  – степень ионизации ионогенных групп катионита. Для образцов, модифицированных  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$  значения констант ионизации колеблются от 2,75 до 6,60, для образцов, модифицированных  $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Cr}$  изменяются в пределах 3,85 до 4,80, для образцов, модифицированных лимонной кислотой – от 2,12 до 3,54, а для образцов, модифицированных гексанитрокобальтатом значения констант ионизации изменяется в пределах 4,15 – 11,3. Для бифункциональных образцов величины рК можно считать постоянными в широком интервале рН, что говорит о пригодности ионообменников в качестве катионо- и анионообменников, а также для работы в агрессивных средах. Все значения констант ионизации для отдельных образцов, представленные в диссертации, согласуются между собой. Из приведенных данных следует, что концентрация вводимого модификатора оказывает влияние на значение константы ионизации и параметра  $n$ . С увеличением концентрации вводимого модификатора наблюдается увеличение значений констант ионизации и параметра  $n$ , что позволяет предполагать о создании более благоприятных условиях для сорбции различных ионов. Данное обстоятельство может быть связано с увеличением количества функциональных групп на поверхности ионита.

При определении термодинамических величин процесса сорбции калия на модифицированном гидрофосфате олова использовали иониты, синтезированные методом высокотемпературного осаждения с различным временем синтеза. Зависимость кажущейся константы обмена от мольной доли металла в фазе ионита –  $N_{\text{Me}}$ , обработанная методом наименьших квадратов, может быть представлена в виде следующих уравнений для образцов немодифицированного и модифицированного ацетатом меди (II) гидрофосфата олова (IV):

$$\ln K'_K{}^+ = 4,84 - 54,02 \cdot N_{K^+} \quad \ln K'_K{}^+ = 4,38 - 33,40 \cdot N_{K^+} \quad \ln K'_K{}^+ = 4,57 - 39,23 \cdot N_{K^+}$$

Графическое определение термодинамических констант ионообменного равновесия процесса сорбции ионов калия на исследуемых образцах представлено в диссертационно работе. По полученным данным рассчитаны соответствующие значения энергий Гиббса. Результаты расчета эффективных и условных термодинамических величин процесса сорбции ионов калия на образцах немодифицированного и модифицированного кристаллического гидрофосфата олова (IV) приведены в таблицах 4,5.

Таблица 4 – Эффективные термодинамические величины процесса сорбции ионов калия на образцах немодифицированного и модифицированного кристаллического гидрофосфата олова (IV)

№ образца	Эффективные термодинамические величины	
	lnK	$\Delta G^0$ , кДж/моль
1	4,84±0,30	-11,81±0,73
2	4,38±0,11	-10,68±0,27
3	4,57±0,23	-11,15±0,56

Таблица 5 – Условные термодинамические величины процесса сорбции ионов калия на образцах немодифицированного и модифицированного кристаллического гидрофосфата олова (IV)

№ образца	Условные термодинамические величины	
	$\Delta H^0$ , кДж/моль	$\Delta S^0$ , Дж/(К·моль)
1	26,08±2,32	95,25±7,47
2	12,03±0,55	58,64±1,78
3	14,89±0,74	60,62±2,40

Согласно приведенным данным термодинамическая константа обмена иона калия на образцах модифицированного кристаллического гидрофосфата олова (IV) имеет практически постоянную величину. Этот факт объясняется участием в процессе обмена одинаковых функциональных групп, что следует из строения ионита и условий синтеза. Из приведенных данных таблиц 5 следует, что процесс сорбции калия на модифицированном гидрофосфате олова (IV) сопровождается поглощением тепла, причем с уменьшением концентрации вводимого модификатора энтальпия процесса ионного обмена возрастает. Возрастание энтальпии ионного обмена с увеличением кристалличности ионита и уменьшением концентрации вводимого модификатора обусловлено перегидратацией обменивающихся ионов в процессе сорбции. Энтропия процесса обмена ионов калия с увеличением кристалличности ионита и уменьшением концентрации вводимого модификатора возрастает. Указанный факт объясняется тем, что переход катиона в фазу ионита сопровождается вытеснением молекул воды, то есть дегидратацией сорбента, в то же время вхождение катиона уменьшает подвижность воды. Все эти процессы усугубляются по мере уменьшения размеров цеолитной полости. Отрицательное значение энергии Гиббса

дает основание предполагать, что в величину  $\Delta G$  существенный вклад вносит энтропийная составляющая. Экспериментальными данными показано, что при сорбции щелочных металлов модифицированными аморфными и кристаллическими образцами скорость ионного обмена определяется в большей степени гелевой или внутридиффузионной кинетикой. В связи с тем, что скорость процесса сорбции определяется внутренней диффузией ионов в зерне ионита, возникает необходимость определения коэффициентов диффузии в фазе ионита. Коэффициенты диффузии при сорбции калия при различных температурах сорбции на образцах 1,10-12 представлены в таблице 6.

Величины энергии активации процесса, рассчитанные по уравнению Аррениуса, составили для сорбции калия –  $(30,1 \pm 2,3)$  и для сорбции натрия –  $(31,7 \pm 1,9)$  кДж/моль.

Таблица 6 - Коэффициенты диффузии при сорбции калия на модифицированном гидрофосфате олова (IV) при разных температурах

Образец	Коэффициент диффузии $D_{эфф}$ ( $m^2 \cdot c^{-1} \cdot 10^{13}$ ) при температуре, $^{\circ}C$		
	30	40	50
1	3,32	8,03	10,47
10	6,76	11,25	13,02
11	3,13	7,85	9,92
12	6,63	11,12	12,97

Относительно невысокие значения энергии активации подтверждают преобладание внутридиффузионного характера сорбции ионов модифицированным гидрофосфатом олова (IV) и указывают на то, что процесс сорбции в изучаемых условиях не осложнен протеканием вторичных реакций, которые могут последовать за диффузным перераспределением ионов в результате первичного процесса.

### Выводы

1. Осуществлен синтез гидрофосфата олова (IV), модифицированного соединениями различных классов. Синтез сорбентов проведен несколькими методами: прямого осаждения, высокотемпературного осаждения и апплицирования. Изучены оптимальные условия синтеза.

2. Комплексом физико-химических методов исследованы особенности строения модифицированного гидрофосфата олова (IV). Установлено влияние вводимой модифицирующей добавки и времени синтеза на строение ионитов. Выявлено, что при увеличении времени синтеза кристалличность образцов увеличивается, а введение модификатора приводит к существенным изменениям строения образца. Показаны закономерные периодические изменения свойств материалов, в частности сорбционных. В образцах изменяются термогравиметрические (температуры эффектов дегидратации, содержание гидратной

воды и т.п.), рентгенографические характеристики, отражающие структуру материала, изотермы сорбции имеют волнообразный колебательный характер. При введении модифицирующей добавки структура кристаллических образцов нарушается и приближается к структуре аморфных ионитов, так как значения их удельной поверхности приближаются к значениям удельной поверхности аморфных образцов.

3. Показана возможность создания ионитов с заданными свойствами с целью увеличения сорбционных свойств и селективности по отношению к ионам щелочных и переходных металлов путем введения модификатора. Выявлена взаимосвязь вводимого модификатора, строения и ионообменных свойств сорбентов.

4. Исследованы ионообменные свойства и селективность синтезированных образцов модифицированного гидрофосфата олова (IV) по отношению к ионам щелочных и переходных металлов. При введении разных модифицирующих добавок наблюдается изменение рядов селективности и изменение обменной емкости образцов. Показано, что данный факт обеспечивается не только дефектами структуры полученных образцов, но и возможным «закреплением» вводимой модифицирующей добавки на поверхности образца и проникновением ее во внутрь сорбента. Показана возможность использования кристаллического модифицированного ионита для разделения близких по свойствам элементов, а также выделения микроколичеств одного из элементов.

5. Рассмотрены кислотно-основные свойства модифицированного гидрофосфата олова (IV) и показано, что образцы являются моно- и бифункциональными ионитами. Для бифункциональных образцов величины рК можно считать постоянными в широком интервале рН, что говорит о пригодности ионообменников в качестве катионитов и анионитов, а также для работы в агрессивных средах.

6. Исследована термодинамика процесса сорбции ионов калия на модифицированном гидрофосфате олова (IV). Согласно приведенным данным термодинамическая константа обмена иона калия на образцах модифицированного кристаллического гидрофосфата олова (IV) имеет практически постоянную величину. Кажущиеся константы обмена уменьшаются с увеличением кристалличности гидрофосфата олова (IV), и, следовательно, с уменьшением концентрации вводимой модифицирующей добавки, вследствие уменьшения функциональных групп или увеличения стерических препятствий.

Исследована кинетика обмена ионов калия на модифицированном гидрофосфате олова (IV). Показано, что возрастание степени достижения равновесия, а следовательно, и скорости процесса сорбции, наблюдается с уменьшением размера частиц сорбента. Это обстоятельство указывает на то, что лимитирующей стадией процесса является диффузия. Экспериментальными данными показано, что при сорбции щелочных металлов модифицированными образцами скорость ионного

обмена определяется в большей степени гелевой или внутридиффузионной кинетикой. Показано, что коэффициенты диффузии для двух областей немодифицированных кристаллических образцов гидрофосфата олова (IV) равны  $3,3 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$  и  $1,3 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ , а для рентгеноаморфных –  $1,29 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ . Коэффициенты диффузии при сорбции калия с увеличением температуры возрастают. Приведенные значения коэффициентов диффузии обусловлены особенностями структуры рентгеноаморфного и кристаллического образцов. Установлено, что при введении модифицирующей добавки в аморфные образцы увеличивается значение коэффициента диффузии по сравнению с немодифицированными аморфными образцами, а при введении модификатора в кристаллические образцы гидрофосфата олова (IV) коэффициенты диффузии приближаются к значениям коэффициентов диффузии калия при сорбции аморфными образцами, что подтверждает факт о нарушении структуры ионита при введении модификатора. Экспериментально установлено, что увеличение концентрации модифицирующей добавки коэффициенты диффузии уменьшаются.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Димова Л.М., Смирнов Г.И., Даткова Е.А., Зиброва М.В. Ионообменные свойства модифицированного гидрофосфата олова (IV) // Вестник ИрГТУ. 2007. №1 (29). С.33-36 (из перечня ВАК ведущих рецензируемых научных журналов и изданий).
2. Смирнов Г.И., Димова Л.М., Чебунина Н.В., Даткова Е.А. Ионообменное взаимодействие при сорбции катионов щелочных металлов на гидрофосфате олова (II) // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2007. Т.50. №11. С.118-119 (из перечня ВАК ведущих рецензируемых научных журналов и изданий).
3. Даткова Е.А., Димова Л.М., Смирнов Г.И. Влияние анионов кислот на ионообменные свойства гидрофосфата олова (IV) // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2010. Т.53. №9. С.78-82 (из перечня ВАК ведущих рецензируемых научных журналов и изданий)
4. Некрасова Е.В., Даткова Е.А., Димова Л.М. Влияние гексанитрокобальтата и тетрафенилбората натрия на ионообменные свойства гидрофосфата олова (IV) // Журн. Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2011. №1. С.28-33.
5. Назарова К.А., Даткова Е.А., Димова Л.М. Синтез и изучение ионообменных свойств сорбентов на основе гидрофосфата олова (IV), модифицированных солями металлов // Вестник ИрГТУ. 2012. №3 (62). С.81-87 .
6. Даткова Е.А., Димова Л.М. и др. Изучение ионообменных свойств гидрофосфата олова (IV), модифицированного гексанитрокобальтатом натрия / Е. А. Даткова, Димова Л.М. и др. // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85, вып. 8. С. 1213-1219 (из перечня ВАК ведущих рецензируемых научных журналов и изданий)

7. Даткова Е.А., Димова Л.М., Смирнов Г.И. Влияние модификаторов на свойства гидрофосфата олова (IV) //Журн. Казанская наука. 2010. Вып.1. №8. С.12-18.
8. Димова Л.М., Смирнов Г.И., Даткова Е.А., Зиброва М.В. Ионобменные свойства модифицированного гидрофосфата олова (IV)//Материалы всероссийских научных чтений с международным участием, посвященных 75-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР М.В. Мохосоева. г. Улан-Удэ, 25-29 июня 2007. С.50-51.
9. Даткова Е.А., Зиброва М.В. Влияние модификатора на ионобменные свойства сорбентов на основе гидрофосфата олова (+4) // Материалы XLV международной научной конференции «Студент и научно-технический прогресс». г.Новосибирск, 2007. С.12.
10. Даткова Е.А. Изучение неорганических ионобменников на основе гидрофосфата олова (IV) с различными модификаторами // Материалы XV международной экологической студенческой конференции «Экология России и сопредельных территорий». г.Новосибирск, 2010. С.199.
11. Даткова Е.А. Кислотно-основные свойства модифицированного гидрофосфата олова (IV) // Муждународная научно-практическая конференция «Проблемы и инновационные решения в химической технологии». Г.Воронеж, 30 июня – 2 июля 2010. С.150-152.
12. Даткова Е.А., Некрасова Е.В., Назарова К.А. Изучение структуры и ионобменных свойств гидрофосфата олова (IV), модифицированных анионами кислот // Материалы XI Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке». г.Томск, 12-14 мая 2010. С.23-25.
13. Даткова Е.А. Синтез и структура модифицированных сорбентов на основе гидрофосфата олова (+4) // Материалы XLVIII международной научной конференции «Студент и научно-технический прогресс». г.Новосибирск, 10-14 апреля 2010. С.141.
14. Даткова Е.А. Ионобменные свойства гидрофосфата олова (IV), модифицированного в процессе сорбции // тезисы докладов XX Российской молодежной научной конференции, посвященной 90-летию Уральского государственного университета им. А.М.Горького «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». г.Екатеринбург, 20-24 апреля 2010. С.158-159.
15. Даткова Е.А., Зиброва М.В. Ионобменные свойства модифицированных сорбентов на основе гидрофосфата олова (+4) // тезисы докладов XVII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». г. Екатеринбург, 17-20 апреля 2007. С.44-45.
16. Даткова Е.А., Некрасова Е.В. Влияние гексанитрокобальтата натрия на ионобменные свойства гидрофосфата олова (IV) // тезисы докладов XX Российской молодежной научной конференции, посвященной 90-летию Уральского

государственного университета им. А.М.Горького «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». г. Екатеринбург, 20-24 апреля 2010. С.287-288.

17. Некрасова Е.В., Даткова Е.А. Ионнообменные свойства гидрофосфатов олова (IV), модифицированных гексанитрокобальтатом натрия // Материалы ежегодной научно-теоретической конференции аспирантов и студентов. Вестник ИГУ. г.Иркутск, 2010. С.433.

18. Назарова К.А., Даткова Е.А. Синтез и изучение ионообменных свойств сорбентов на основе гидрофосфата олова (IV), модифицированных солями металлов // Материалы ежегодной научно-теоретической конференции аспирантов и студентов. Вестник ИГУ. г.Иркутск, 2011. С.308-309.

Подписано в печать 18.12.2012 Формат \_\_\_\_\_

Бумага офсетная. Объем 1,2 печ.л. Тираж 100. Заказ № \_\_\_\_\_

Отпечатано в типографии \_\_\_\_\_

---