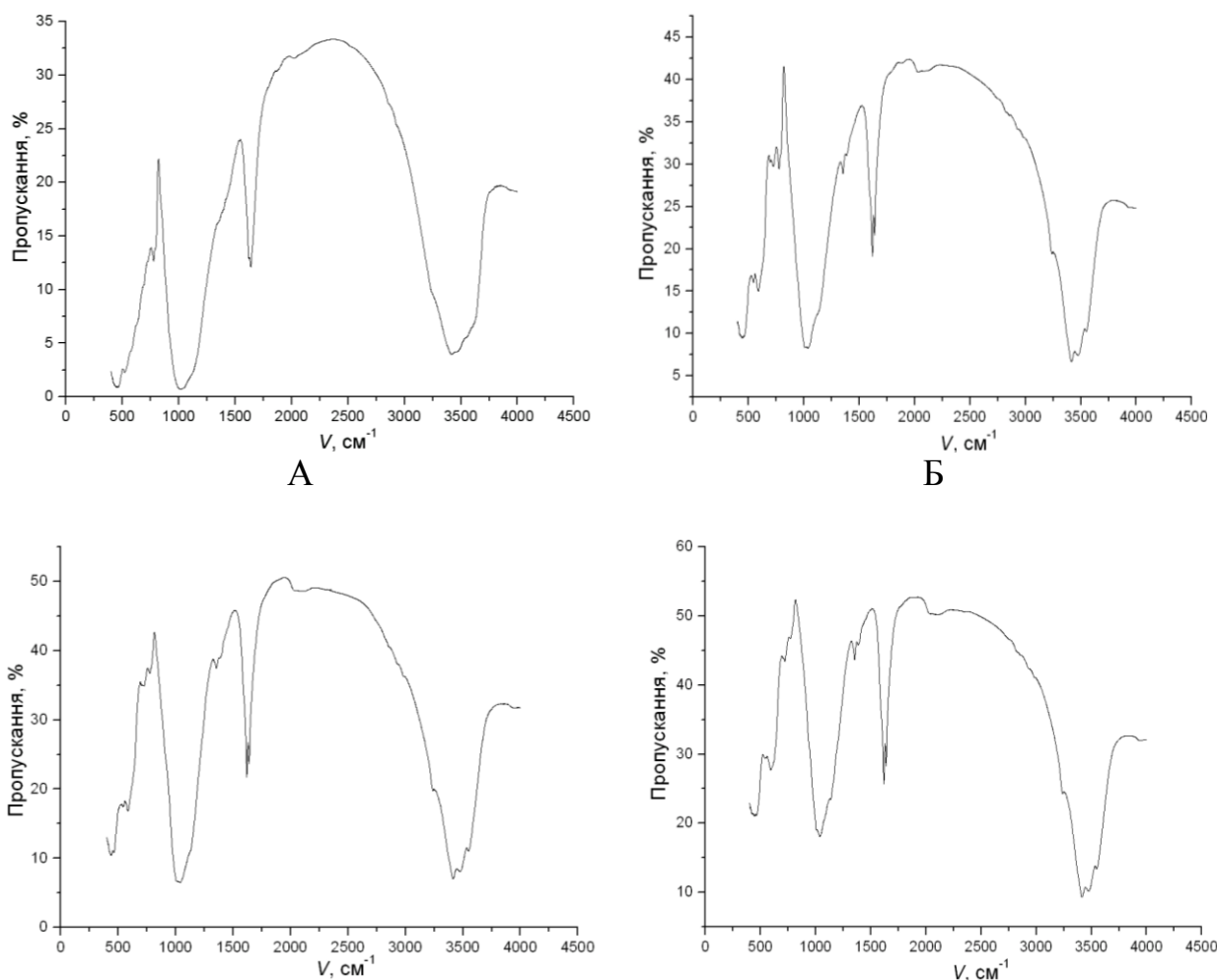


## ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЯ ТЕРМІЧНО МОДИФІКОВАНИХ ЗРАЗКІВ БАЗАЛЬНОГО ТУФУ

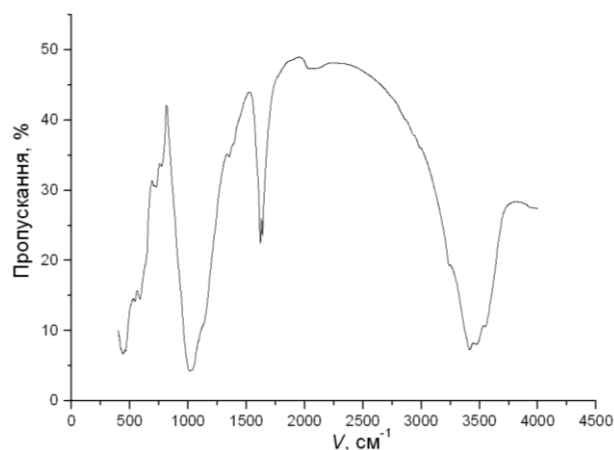
Проведені нами дослідження показали, що термічна обробка має суттєвий вплив на фізико-механічні властивості базальтового туфу (БТ), які є відповідальними за його сорбційні властивості. Високоінформативним методом, який чутливо реагує на якісні й кількісні зміни хімічного складу поверхні та природу активних центрів, є ІЧ-спектроскопія. На етапі попередньої оцінки можливості використання БТ як адсорбента важливі дані про ІЧ-спектральні характеристики зразків, тому є предметом дослідження багатьох науковців [1; 2; 3; 4; 5; 6; 7].

На ІЧ-спектрах поглинання зразків термічно модифікованого БТ (рис. 1, табл. 1) присутні смуги валентних коливань  $\text{—OH}$  зв'язків з центром приблизно  $3500\text{ см}^{-1}$ . Збільшення температури активації викликає незначне ускладнення форми смуги та збільшення інтенсивності коливань. При збільшенні температури модифікування відбувається зміщення смуги поглинання в область вищих частот (від  $3507\text{ см}^{-1}$  для природної форми до  $3564\text{ см}^{-1}$  для БТ, модифікованого при  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Для термічно модифікованого БТ при  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  смуга валентних коливань  $\text{—OH}$  груп характеризується найбільшою інтенсивністю, що свідчить про присутність найбільшої кількості хімічно зв'язаної води.



В

Г



Д

Рис 1. ІЧ-спектри термічно модифікованих зразків БТ:

А – природна форма БТ; Б–Д – базальтові туфи, модифіковані при температурі 250, 500, 750, 1000 °С відповідно

Таблиця 1

**Хвильові числа (см<sup>-1</sup>) максимумів смуг поглинання в ІЧ-спектрах природних і термічно модифікованих базальтових туфів**

Зразок	$\nu(\text{OH})$	$\delta(\text{OH}_2)$	$\nu(\text{Si-O-Al})$	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 (250 °С)	3541 пл. 3472 пл. 3403 сер. 3241 сл.	1614 с. 1591 с. 1364 пл. 1341 с.	1020 сер.ш. 998 сл.	2028 с.ш.; 773 с.; 716 сер.; 682 сл.; 568 сер.; 534 сл.; 432 сл.
БТ (500 °С)	3543 пл. 3472 пл. 3403 сер. 3241 сл.	1616 с. 1592 с. 1375 пл. 1341 сер.	1020 сер.ш. 998 сл.	2028 с.ш.; 761 с.; 716 сер.; 568 сер.; 523 сл.; 455 пл.; 429 сл.
БТ (750 °С)	3562 пл. 3482 сер. 3388 сер. 3226 сл.	1625 с. 1602 с. 1375 сер. 1340 сер.	1020 сер. 988 сл.	2028 с.ш.; 772 пл.; 715 сер.; 590 сер.; 545 сл.; 465 сл.; 443 сл.; 420 сл.
БТ (1000 °С)	3564 пл. 3484 сер. 3414 сер. 3242 сл.	1626 с. 1604 с. 1341 сл.	1001 сер.ш.	2028 с.ш.; 761 пл.; 727 сер.; 568 сер.; 548 сл.; 454 сл.; 432 сл.

ІЧ-спектроскопія в області частот коливання алюмокремнієвого каркасу 600–2000 см<sup>-1</sup> є чутливим методом дослідження структурних характеристик кристалічних ґраток різних типів цеолітів. Цей метод є ефективним для розуміння змін структури мінералу в процесі його термічного активування [1]. Положення і форма смуги при 1020 см<sup>-1</sup> (внутрішні валентні коливання тетраedrів SiO<sub>4</sub> і AlO<sub>4</sub>

або містків Si-O-Si, Al-O-Al) залежать від ряду чинників. Так, при термічній обробці зразків П-БТ не зазнає зсуву в область більших значень хвильових чисел, що дозволяє висловити припущення про стабільну кількість атомів алюмінію в структурі цеолітного каркасу БТ, тобто деалюмінівання туфу не проходить [8; 9; 10]. Проте при підвищенні температури модифікування до 1000 °С смуга при 1020  $\text{см}^{-1}$  зникає. Цей факт, очевидно, вказує на спікання поверхні мінералу.

Смуга приблизно при 460–490  $\text{см}^{-1}$ , 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 при 773–534  $\text{см}^{-1}$ , котрі спостерігається також у спектрах зразків клиноптилолітів, проте єдиної думки щодо її інтерпретації немає.

На спектрах усіх зразків БТ присутня смуга деформаційних коливань –ОН груп молекул води (1590–1640  $\text{см}^{-1}$ ), яка відповідає координаційно зв'язаній з катіонами кристалічної ґратки сорбованої вологи [11]. Із збільшенням температури модифікації зразків пік деформаційних коливань зміщується в область вищих частот (рис. 1, табл. 1), а інтенсивність смуги падає. Для БТ, модифікованого при 1000 °С відмічається найбільш інтенсивна втрата маси лігандної води. Тобто, на основі отриманих даних можна стверджувати, що у результаті термообробки практично повністю втрачається вся маса кристалізаційної та гігроскопічної води, а у зразках після термообробки присутні тільки структурні –ОН групи та продукти їх дегідроксилування.

Результати ІЧ-спектрального аналізу термічно модифікованих зразків БТ показують, що шляхом модифікування природного БТ можна цілеспрямовано змінювати природу та концентрацію поверхневих активних центрів і створювати сорбенти, каталізатори, носії та наповнювачі з прогнозованими властивостями, які придатні для використання у різних галузях народного господарства.

### Література:

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Брек Д.; [пер. с англ. А. Л. Клячко, И. В. Мишина, В. И. Якерсова]. – М. : Мир, 1976. – 782 с.
2. Тарасевич Ю. И. Пористость природных минеральных сорбентов / Ю. И. Тарасевич // Украинский химический журнал. – 1969. – Т. 35, № 10. – С. 1112–1113.
3. Кислотні та каталітичні властивості системи Pd (II)-Cu (II)-базальтовий туф / Т. Ракитська, Л. Патриляк, Т. Кіосе [та ін.] // Вісник Львівського університету. Серія : Хімія. – 2010. – Вип. 51. – С. 128–134.
4. Тарасевич Ю. И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю. И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко. – К. : Наукова думка, 1975. – 351 с.
5. 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.
6. 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.
7. Субботина И. Р. Использование ИК-спектров адсорбированных молекул этана и пропана для характеристики силы активных центров в цеолитах и анализа

- активации в этих парафинах С–Н-связей / И. Р. Субботина, В. Б. Казанский] // Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 49, № 1. – С. 147–156.
8. 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. – V. 144, № 1–2. – P. 41–46.
9. 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.
10. 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. – V. 77, Iss. 1. – P. 47–53.
11. Ягольник С. Г. Вплив попередньої термічної обробки на адсорбційну здатність закарпатського клиноптилоліту / С. Г. Ягольник, В. В. Кочубей, В. І. Троцький // Журнал агробіології та екології. – Львів. – 2005. – № 1–2, Т. 2. – С. 173–176.