

Министерство образования и науки Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)

Химический факультет
Кафедра аналитической химии

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК

Руководитель ООП

канд. хим. наук, доцент

 В. В. Шелковников
« 15 » 06 2016 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

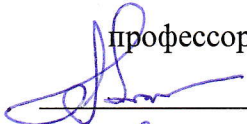
ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ
ПРИРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ
РАСТВОРИМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

по специальности - 04.05.01–Фундаментальная и прикладная химия

Татьяна Андреевна Максименко

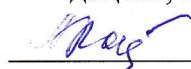
Зав. каф. аналитической химии

профессор, док. хим. наук

 А. И. Мамаев
« 9 » июня 2016 г.

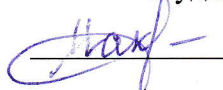
Руководитель ВКР

доцент, канд. хим. наук

 Л. Б. Наумова

Автор работы

студент группы № 08106

 Т. А. Максименко

ЗАДАНИЕ НА ДИПЛОМНУЮ РАБОТУ СПЕЦИАЛИСТА

РЕФЕРАТ

Получены композициты на основе природных материалов (цеолиты, торф) методами насыщения/ионного обмена и Печини. В качестве модифицирующих агентов использовали соли Ce^{4+} , Sm^{3+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} . Проведена оценка технологических характеристик природных композитов (удельной поверхности и пористости, элементного состава, распределение металлов-модификаторов по поверхности, кислотно-основных свойств поверхности индикаторным методом). Полученные катализаторы/композиты апробированы в реакциях окислительной деструкции красителей Бриллиантового зеленого, Родамина С и Эозина в условиях озонирования и УФО из водных сред. Показана высокая фотокаталитическая активность композитов при деколоризации исследуемых красителей. Дипломная работа содержит 96 страниц печатного текста, 39 рисунков, 15 таблиц и 2 приложения.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
1 Обзор литературы	8
1.1 Природные сорбенты	8
1.1.1 Состав, структура и физико-химические свойства торфа	8
1.1.2 Природные цеолиты. Состав и свойства	11
1.2 Методы модифицирования природных сорбентов	13
1.3 Кислотно-основные свойства поверхности твердых тел	15
1.3.1 Индикаторный метод определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел	19
1.3.2 Кислотно-основные параметры поверхности твердых тел	21
1.4 Спектрофотометрический метод анализа	23
1.4.1 Фотометрические методы определения концентрации вещества в растворе	25
1.4.1.1 Метод градуировочного графика	25
1.4.1.2 Метод сравнения оптических плотностей стандартного и исследуемого растворов	26
1.5 Метод ИК спектроскопии	27
1.6 Общие сведения о красителях	28
1.6.1 Теория цветности	28
1.6.2 Классификация красителей	29
1.7 Методы окисления органических веществ в водных средах	30
1.7.1 Физико-химические методы	31
1.7.2 Химические методы	31
1.7.2.1 Окисление органических веществ озоном	31
1.7.2.2 Передовые окислительные процессы	33
2 Экспериментальная часть	38
2.1 Техника безопасности	38
2.2 Материалы, исходные реактивы, аппаратура используемые в работе	39
2.3 Модифицирование природных материалов	40
2.3.1 Метод ионного обмена	40
2.3.2 Метод Печини	41
2.4 Оценка технологических характеристик композитов, полученных на основе природных материалов	43
2.4.1 Определение удельной поверхности и пористости	43

2.4.2 Электронно-спектроскопическое исследование поверхности	45
2.4.3 Исследование и анализ кислотно-основных свойств поверхности композитов	48
2.5 Характеристика исследуемых красителей	63
2.5.1 Бриллиантовый зеленый	63
2.5.2 Родамин С	64
2.5.3 Эозин	65
2.6 Исследование сорбционной активности композитов по отношению к красителям Бриллиантовому зеленому, Родамину С, Эозину	66
2.7 Оценка каталитической активности композитов в условиях системы Раффа-Фентона по отношению к красителям Бриллиантовому зеленому, Родамину С, Эозину	68
2.8 Изучение каталитической активности композитов в условиях озонирования по отношению к красителям Бриллиантовому зеленому, Родамину С, Эозину	72
2.9 Определение продуктов деградации красителей после озонирования с участием композита (Sm^{3+}) на основе хонгурина	74
2.9.1 Исследование процессов деградации красителей методом сканирующей спектрофотометрии	74
2.9.2 Определение химического потребления кислорода (ХПК)	76
2.10 Исследование механизма деколоризации методом ИК спектроскопии	77
Обсуждение результатов	83
Выводы	87
Список литературы	88
Приложение А Результаты электронно-спектроскопического исследования поверхности	94
Приложение В Градуировочные графики для красителей	95

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проблема загрязнения природной среды становится наиболее значимой не только в России, но и во всем мире. Развитие промышленности, увеличение числа автотранспорта, использование воды на нужды сельского хозяйства приводят к повышенному загрязнению гидросферы. Следует отметить, что проблема очистки производственных сточных вод на сегодняшний день стоит очень остро.

Для очистки промышленных сточных вод разработан целый ряд методов и технологий, позволяющие снижать антропогенную нагрузку на водные объекты. Заключительным этапом в технологических процессах, как правило, является доочистка стоков с применением сорбционных материалов. Поэтому проблема комплексной очистки сточных вод от всякого рода веществ является актуальной, и разработка новых сорбентов имеет большое научное и практическое значение. Сорбционные методы очистки воды являются наиболее перспективными и ресурсосберегающими для систем водоснабжения и водоотведения.

Широкое применение получили природные сорбенты благодаря высокой сорбционной способности, доступности и дешевизны. Наиболее опасными загрязнителями являются тяжелые металлы, а также органические вещества (красители, белки, жиры и т.д.). Многие красители являются токсичными, обладают канцерогенными и мутагенными свойствами, поэтому, попадая со сточными водами в объекты окружающей среды, красители ухудшают жизнедеятельность экосистем и отрицательно влияют на процессы самоочищения водоемов. Поэтому цветность – один из основных нормируемых параметров сточных вод. Для красителей установлены достаточно низкие ПДК в воде – от 10 до 0,0025 мг/л.

В настоящее время существует ряд методов, позволяющих разрушать растворимые органические вещества до CO_2 и H_2O . К ним относятся: озонирование [1], воздействие УФ-облучения [2] и др. Для этой цели также успешно применяется система Раффа – Фентона ($\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{УФО}$), в ходе воздействия которой происходит непрерывное фотовосстановление солей Fe^{3+} до Fe^{2+} и генерация OH – радикалов [3]. В последнее время в литературе встречаются работы по совмещению процессов гомогенного и гетерогенного окисления ОВ при фотокаталитической очистке СВ [4]. При этом используются полупроводниковые катализаторы на основе оксидов титана, меди, кобальта, благородных металлов и др. [5; 6; 7]. Однако большинство из перечисленных катализаторов являются синтетическими и дорогостоящими. Поэтому перспективно создание дешевых композитов на основе природных сорбентов.

Целью данной работы является получение и исследование влияния свойств поверхности на каталитическую активность природных композитов в процессе окислительной деструкции растворимых органических красителей в условиях озонирования и УФО.

Для достижения цели были решены следующие **задачи**:

- 1) Получение металлосодержащих природных катализаторов:
 - методом ионного обмена (торф Cu^{2+} , Fe^{3+})
 - методом Печини (Ce^{4+} , Sm^{3+} , Ni^{2+});
- 2) Определение технологических характеристик полученных композитов;
- 3) Апробирование полученных катализаторов в реакциях окислительной деструкции красителей Бриллиантового Зеленого, Родамина С и Эозина в условиях озонирования и УФО.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Природные сорбенты

1.1.1 Состав, структура и физико-химические свойства торфа

Торф представляет собой органогенную массу, образовавшуюся в результате отмирания и неполного разложения самых разнообразных растений-мхов, кустарников, трав, древесных пород. Время, прошедшее с момента отмирания растений, исчисляется тысячами лет.

В зависимости от ботанического состава, отражающего тип исходной растительности, и от содержания золы, торфяные отложения делятся на три типа [8]:

1. верховой (зольность 2 - 4%),
2. переходный (зольность 4 - 6%),
3. низинный (зольность 6 -18%).

Сухое вещество торфа состоит из не полностью разложившихся растительных остатков, продуктов разложения растительных тканей в виде аморфного вещества (гумуса), придающего торфу темную окраску, минеральных веществ. Твердая фаза торфа состоит из частиц различных размеров: от крупных, видимых невооруженным глазом, до коллоидных, которые могут быть обнаружены только под микроскопом, т.е. торф является дисперсным материалом. Изменение дисперсности слагающих торф растительных остатков сказывается на таких характеристиках торфа, как пористость, плотность, адсорбционная активность и др.

Органическая масса торфа содержит в основном пять элементов: углерод, водород, серу, азот и кислород. Элементный состав торфа отражает характер изменений органического вещества при торфообразовании, процесс которого сопровождается выделением углекислого газа, воды и метана. Органическую часть можно условно разделить на четыре группы:

- а) вещества, извлекаемые из торфа органическими растворителями (битумы);
- б) вещества, извлекаемые из торфа водой, а также вещества, растворяющиеся в воде после гидролиза в присутствии минеральных кислот (так называемые растворимые и легкогидролизуемые вещества, целлюлоза);
- в) гуминовые вещества, извлекаемые из торфа раствором щелочи (гуминовые и фульвовые кислоты);
- г) негидролизуемые вещества (лигнин).

Основными компонентами битумов являются жиры, воска, парафиновые и циклические углеводороды, фенолы в смолы. Отличительной особенностью этого класса соединений является их гидрофобность. Все другие компоненты органической части по своей природе гидрофильные.

Гуминовые вещества (гуминовые кислоты и их соли) являются продуктами распада органических составляющих растений - торфообразователей. В образовании гуминовых веществ принимают участие мономеры различного состава, что приводит к образованию различного конечного продукта. Число мономеров, входящих в гуминовую кислоту, составляет 160 - 200. Общим для всего комплекса гуминовых веществ является их высокая реакционная способность, обусловленная большим количеством и разнообразием функциональных групп. Гуминовые вещества содержат около пятнадцати различных функциональных групп, среди которых наибольшее значение имеют карбоксильные, фенольные и аминогруппы. Количественно и качественно установлено присутствие следующих функциональных групп:

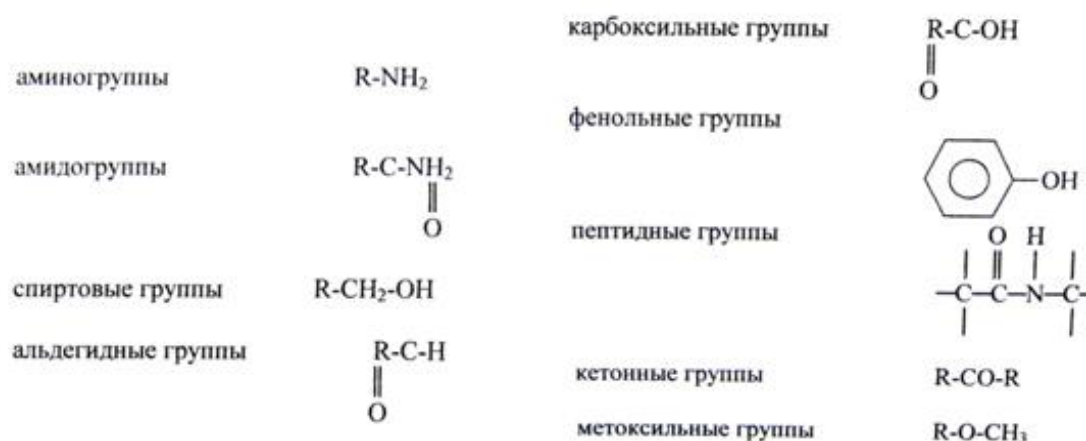


Рисунок 1 – Функциональные группы торфа

Комплекс органических веществ, объединенных общим названием лигнины, не способен гидролизиться даже под действием концентрированных кислот. В низинных торфах лигнин содержится от 12 до 20 %, а в верховых - от 6 до 12 % [9].

Общим, что в некоторой мере объединяет рассмотренные выше вещества, является наличие одноименных функциональных групп - гидроксильных, карбоксильных, карбонильных и др., способных образовывать внутри и межмолекулярные водородные связи, часть из них вступает в ионный обмен с ионами, находящимися в дисперсионной среде [10]. Вследствие структурных особенностей торфяных ассоциатов молекулы и ионы, находящиеся в дисперсионной среде внутри частиц, имеют возможность обмениваться с ионами внешнего раствора [9].

Ионогенные функциональные группы торфа аналогично соответствующим группам набухающих ионообменных смол диссоциируют в водной среде [9]. Главенствующую роль в

ионном обмене отводят карбоксильным группам - COOH и отчасти фенольным гидроксилам. Указанные группы отщепляют ионы водорода, которые поступают затем в иммобилизованную внутри ассоциата воду. Торф способен, по-видимому, проявлять также свойства оснований, так как входящий в состав гуминовых веществ азот может образовывать с водой соединения типа $\text{-NH}_3\text{OH}$ и $\text{-NH}_2\text{OH}$, которые диссоциируют с отщеплением аниона OH^- . Преобладающее число кислотных и гидроксильных групп в торфе способствует тому, что дисперсионная среда в нем кислая ($\text{pH} < 7$).

Благодаря диссоциации и постепенному диффундированию ионов водорода и катионов металлов во внутриассоциатный, а затем и в межассоциатный раствор частица торфа приобретает отрицательный электрический заряд. Выход катионов из частицы и нарастание ее отрицательного заряда протекают до определенного момента, так как в силу теплового движения катионов и действия электрического поля часть их диффундирует обратно внутрь частицы. Таким образом, при определенных условиях частицы торфа и дисперсионная среда обмениваются катионами (динамическое равновесие между катионами вне и внутри ассоциата) [9].

Обменная способность торфа возрастает в основном с увеличением степени разложения и содержания гуминовых веществ. Так, при увеличении количества гуминовых кислот в торфе в 2,5 раза его обменная емкость возрастает в 1,5 раза [11]. Некоторая непропорциональность обусловлена снижением содержания легкогидролизуемых веществ с гумификацией торфа. В кислой и нейтральной средах емкость обмена пропорциональна pH , в щелочной же среде ($\text{pH} > 7,0$) она резко возрастает благодаря тому, что в обмен включаются фенольные гидроксилы.

При взаимодействии с активными функциональными группами торфа обменные катионы в зависимости от внешних условий способны смещать динамическое ион - дисперсионное равновесие в сторону либо агрегирования коллоидно-высокомолекулярной составляющей, либо диспергирования (пептизации) [11]. Структура образующихся систем определяется реакционной способностью торфа, общим содержанием и видом обменных катионов, кислотностью среды и другими факторами. Ответственными за структурообразование в торфе являются в основном гуминовые вещества и гемицеллюлозы. Грубодисперсные частицы менее чувствительны к ионному обмену и изменению химических свойств дисперсионной среды [9].

Коагуляционными свойствами для торфяных систем обладают и трехвалентные катионы типа Al^{3+} и Fe^{3+} . Трехвалентные катионы типа Fe^{3+} при введении в торф способны образовывать гидроксиды типа $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ и даже слаборастворимые $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Все

определяется кислотностью среды. В трехвалентном состоянии ионы железа могут находиться при $pH=1$ [11].

Действие одно- и поливалентных катионов на структуру торфа сохраняется и при малых содержаниях влаги. В частности, введение ионов Ca^{2+} изменяет количество не только иммобилизованной, но и физико-химически и мономолекулярно сорбированной влаги. Естественно, разнообразие химических свойств различных видов и типов торфа обуславливает некоторые особенности ионного обмена в торфе, но общие закономерности этого процесса сохраняются.

1.1.2 Природные цеолиты. Состав и свойства

По определению Смита [12] «цеолит является алюмосиликатом со скелетной структурой, содержащей пустоты, занятые крупными ионами и молекулами воды, имеющими значительную свободу движения, что приводит к ионному обмену и обратимой дегидратации». Таким образом, можно обобщить, что природные цеолиты – каркасные алюмосиликаты состава: $M_{x/n}[Al_xSi_yO_{2(x+y)}] \cdot pH_2O$, где M – одновалентные (Na, K, Li) и (или) (Ca, Mg, Ba, Sr) катионы; n – заряд катиона; $y/x = 1-6$; $p/x = 1-4$. Цеолиты также называют молекулярными ситами, так как в их кристаллах имеется система пор и каналов молекулярного размера, что обуславливает способность разделять смеси веществ с молекулами различного размера, избирательно очищать многие молекулярные системы [13].



Рисунок 2 – Структурные формулы цеолитов

Первичной строительной единицей цеолитового каркаса является тетраэдр, центр которого занят атомом кремния или алюминия, а в вершинах расположены четыре атома кислорода. Каждый атом кислорода является общим для двух тетраэдров. Таким образом совокупность всех тетраэдров образует непрерывный каркас. Замена Si^{4+} на Al^{3+} в тетраэдрах определяет отрицательный заряд каркаса, который компенсируется зарядами одновалентных

или двухвалентных катионов, расположенных вместе с молекулами воды в каналах структуры. Катионы, находящиеся в каналах, легко замещаются, поэтому их называют обменными, в отличие от Si и Al, которые не обмениваются в обычных условиях и называются тетраэдрическими или каркасными атомами [14].

Структурные особенности цеолитов определяют участие в ионообменном процессе только катионов. Анионный заряд и число катионов в элементарной ячейке определяется отношением кремния к алюминию (M). По этому признаку можно выделить три группы цеолитов:

- 1) Высококремнистые (>3) – морденит, клиноптилолит, гейландит, ферьерит;
- 2) Промежуточные (3-2) – филлипсит, оффретит, фожазит, шабазит;
- 3) Высокоалюминиевые (<2) – тамсонит, натролит, мезолит и др.

С возрастанием содержания Al в цеолитовом каркасе увеличивается обменная емкость. Однако, как правило, одновременно понижаются химическая и термическая устойчивость, в за частую и эффективный диаметр входных окон. В практическом отношении наибольший интерес представляют высококремнистые и промежуточные цеолиты.

Так как адсорбционные свойства цеолитов определяются эффективным диаметром входных окон и внутрикристаллическим объемом, занятым молекулами воды, то выделяют три класса цеолитов по величине эффективного диаметра (нм) входных окон:

- 1) Широкопористые ($>0,5$)
- 2) Среднепористые (0,43-0,35)
- 3) Узкопористые ($<0,35$).

Число молекул цеолитной воды (вода, которую можно удалить при повышенной температуре и подходящем давлении паров без разрушения структуры и которая вновь поглощается при восстановлении исходных условий), а также других молекул, которые могут быть адсорбированы дегидратированным цеолитом, определяется объемом свободного внутрикристаллического пространства. Поэтому цеолиты классифицируют по величине объема свободного внутрикристаллического пространства:

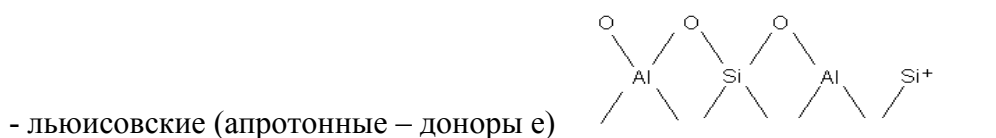
- 1) Рыхлые ($>40\%$)
- 2) Средние (40-30%)
- 3) Плотные (<30)

Рыхлые цеолиты обычно содержат большое количество алюминия, что определяет высокую засащенность внутрикристаллического пространства катионами [15].

Ионообменная емкость цеолитов является одним из основных параметров, характеризующих их сорбционные свойства; она необходима также для расчета кинетических и равновесных параметров ионного обмена [15].

Для двухвалентных катионов при обмене на высококремнистых природных цеолитах наблюдаются следующие закономерности. Во-первых, чем меньше радиус двухвалентного катиона и соответственно выше его гидратационная способность, ионный потенциал и отношение заряда к координационному числу, тем меньше емкость. Во-вторых, сумма обменных катионов, определенная по данным химического анализа, оказывается ниже максимальной обменной емкости этих цеолитов, то есть имеет место дефицит катионов в твердой фазе. Исходя из этого, можно предположить, что двухвалентные катионы входят в цеолиты в частично или полностью гидратированном состоянии, а наблюдающийся дефицит катионов, вероятно, связан либо с понижением заряда матрицы цеолита, за счет внедрения протона в алюмокремнекислородные тетраэдры с образованием ОН-группы, либо с образованием иона гидроксония H_3O^+ в результате взаимодействия протона с цеолитной водой, который в этом случае становится третьим конкурирующим катионом в ионообменной системе [16].

Известно, что в структуре цеолитов имеются 2 типа кислотных центров:



наличие которых обуславливает сильное взаимодействие адсорбируемых молекул с адсорбентом.

Авторы [17] отмечают зависимость количества кислотных центров в цеолите от соотношения атомного содержания кремния к алюминию: чем больше это соотношение, тем больше кислотных центров в цеолите и тем лучше будет происходить деколоризация на них основных красителей. Для определения указанных соотношений были взяты результаты элементного анализа цеолитов. Экспериментально определенное количественное соотношение Si:Al в пегасине составило 2 ед., а в хонгурине - 5 ед.

1.2 Методы модифицирования природных сорбентов

Широкое применение цеолитов и торфа сдерживается низким качеством исходного сырья. Поэтому природные сорбенты должны подвергаться обогащению. С целью увеличения сорбционных свойств природных сорбентов используют различные методы

модифицирования, которые условно можно разделить на физические, механические и химические.

Физические - основаны на адсорбционной модификации поверхности. Механические – основаны на изменении площади удельной поверхности при помощи механического воздействия, например дробление. Химические - связаны с химическим изменением поверхности при проведении на поверхности ионита тех или иных химических реакций. Сущность химической модификации заключается в обработке поверхностей сорбентов веществами, способными к химическому взаимодействию с реакционноспособными группами, расположенными на поверхности.

В качестве основных методов обогащения наиболее распространено использование гравитации, магнитной и электрической сепарации, направленная физико-химическая модификация и активация, различные сочетания физических и химических методов.

В статье [18] указано, что наиболее перспективными методами изменения структурно-чувствительных свойств цеолитов являются ультразвуковые, механохимические, физические, гидрохимические, термические воздействия. В литературе [19] указан способ бифункциональной модификации цеолита, способ относится к области получения носителей, содержащих закрепленные органические лиганды, которые могут быть использованы бифуекционально как для избирательного извлечения солей и ионов металлов из водных и органических растворов, так и для приготовления гетерогенизированных металлокомплексных катализаторов жидкофазных и газофазных процессов.

Автор диссертации [20] для получения модифицированных сорбентов в качестве модификатора использует хитозан со степенью дезацетилирования 85%, полученный на предприятии «Восток-Бор». На основе цеолита были получены сорбенты с различным содержанием хитозана для того, чтобы найти оптимальное соотношение: масса хитозана/масса цеолита – степень сорбции различных сорбатов. Модификацию цеолита проводили с содержанием хитозана от 3% до 9% механохимически и путем осаждения из кислых растворов аммиаком. Описано изобретение, которое относится к получению сорбентов для очистки воды и может быть использовано для очистки питьевой или промышленной воды с высоким содержанием ионов тяжелых металлов и полярных органических веществ, в частности красителей, способ включает обработку природных алюмосиликатов с раствором хитозана в разбавленной уксусной кислоте при конечном значении pH раствора над осадком 8-9 [21].

Найдено, что особенно эффективны для очистки вод химически модифицированные формы торфа. В работе [22] описаны способы модифицирования торфа серной кислотой без

кипячения, при кипячении, а также модификация торфа фосфорной и другими кислотами. Авторы утверждают, что обработка кислотами повысило обменные свойства торфа.

Безусловно, универсальных методов активации, модификации, обогащения природных сорбентов не существует. Для разных веществ различных месторождений имеют свои оптимальные решения, которые можно найти только при проведении комплекса экспериментальных работ. Следует отметить, что направленная модификация свойств является быстро развивающейся областью технологий переработки природных сорбентов.

1.3 Кислотно-основные свойства поверхности твердых тел

Формирование кислотно-основных свойств поверхности твердого тела (агрегат атомно-молекулярных частиц, находящийся в твердом состоянии) происходит в ходе его синтеза, и они отражают особенности его структуры и реакционной способности. Эти свойства взаимосвязаны с параметрами твердого тела: с содержанием примесей, шириной запрещенной зоны, оптическими свойствами, каталитической активностью и т.д. [23].

Поверхность твердого тела представляется как набор «поверхностных центров» Льюисовского и брэнстедовского типа, прочно связанных с твердым телом, поэтому и является бифункциональной. Льюисовский кислотный центр - вакантный уровень атома металла или локализованное на нем поверхностное состояние, способное акцептировать электронную пару или электронно-донорный молекулярный фрагмент. Основные центры Льюиса образованы двухэлектронными орбиталями атома кислорода на поверхности и вступают во взаимодействие с передачей электронов на энергетический уровень адсорбированной молекулы [24].

Наличие акцепторного или донорного поверхностного состояния характеризует центры льюисовского типа. К возникновению поверхностных состояний приводит нарушение периодичного потенциала на поверхности твердого тела, вызванное обрывом периодичности решетки, присутствием разнообразных макро- и микродефектов, а также различных продуктов химических превращений в результате предварительной обработки материала и его контакта с окружающей средой. С точки зрения заселенности поверхностные состояния могут быть представлены тремя зонами: валентной зоной (В.З.), сформированной двухэлектронными уровнями неметалла, зоной проводимости (З.П.), образованной вакантными уровнями металла, и запрещенной зоной (З.З.), заселенной одноэлектронными уровнями металла и неметалла, как акцепторного, так и донорного типа (состояния Тамма и Шокли) (рисунок 3) [25].

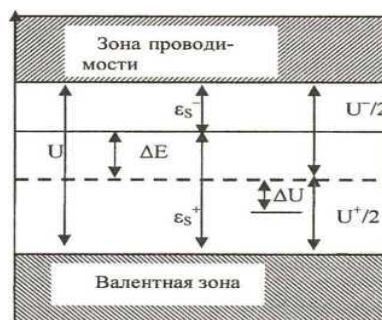


Рисунок 3 - Зонная модель поверхности твёрдого оксида ϵ_s^+ и ϵ_s^- - расстояние от E_F до зоны проводимости и валентной зоны; U – ширина запрещённой зоны; ΔE характеризует отклонение уровня Ферми от среднестатистической середины ширины $U/2$

В условиях термодинамического равновесия соотношение концентраций доноров и акцепторов, распределение их по энергиям определяется положением уровня Ферми E_F энергетическом спектре поверхностных состояний. Уровню Ферми отвечает уровень равновесного электрона, представляющий среднестатистическую величину от совокупности всех состояний на поверхности донорного и акцепторного типов. Уровень Ферми – это уровень химического потенциала электронов. Положение E_F на поверхности зависит от его положения в объеме и при прочих равных условиях определяет ряд поверхностных свойств (адсорбционную способность, степень заряженности поверхности, скорость и направление процессов с участием поверхности и др.). В общем случае формальная энергетическая схема гипотетической, реконструированной после раскола, но еще не гидроксидированной поверхности оксида, у которого E_F совпадает с серединой ширины запрещенной зоны (рисунок 4).



Рисунок 4 – Схема расположения уровней разной степени заселенности на поверхности бинарного широкозонного оксида

Оба типа состояний Шокли в такой модели располагаются вблизи E_F , состояния Тамма – у соответствующих краев запрещенной зоны. Структуры зоны проводимости и валентной зоны формируются из дискретно-локальных подзон, образованных уровнями, сформированными также по строению и составу их лигандных сфер. С точки зрения кислот и оснований валентная зона и зона проводимости представлены апротонными центрами – основаниями и кислотами Льюиса. Состояниями Тамма и Шокли отвечают «одноэлектронные кислоты и основания» [24].

Как результат взаимодействия молекул воды и ее фрагментов с апротонными центрами на поверхности твердого тела присутствуют протонные кислоты и основания Бренстеда. Адсорбция молекул воды на одноэлектронных поверхностных уровнях происходит по гомолитическому диссоциативному механизму (рисунок 5) с образованием кислот и оснований Бренстеда разной кислотной силы в зависимости от того, какой тип состояний – Шокли (А) или Тамма (Б) участвует в этом процессе. С кислотами и основаниями Льюиса возможны два типа взаимодействия молекул воды: диссоциативный (В) и молекулярный (Г). Диссоциация молекул воды при этом протекает гетеролитически. Молекулярный механизм реализуется также в процессе гидратации твердого тела в результате адсорбции воды на кислотных и основных центрах Бренстеда по основному (Д) и кислотному (Е) типу. Различия в механизмах взаимодействия молекул воды с одноэлектронными поверхностными центрами и центрами Льюиса говорят о том, что область возможного существования протонных центров должна ограничиваться ионным произведением воды $pK_w = pH + pOH = 14$, а их кислотность определяться энергетикой атома водорода, активностью его иона [25].

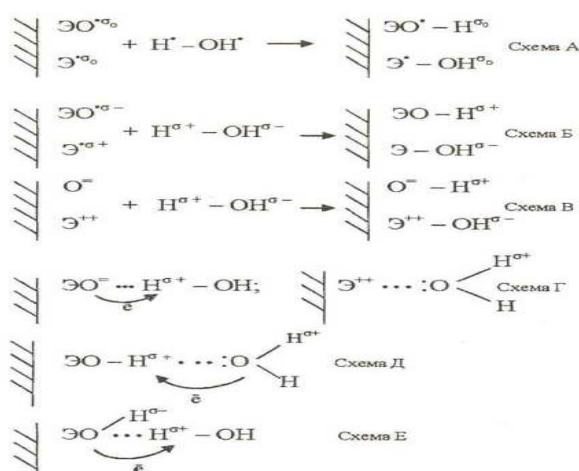


Рисунок 5 – Механизм взаимодействия молекул воды с различными центрами на поверхности оксидов.

В качестве модели при феноменологическом рассмотрении поверхности твёрдого тела используются оксиды, как наиболее изученные системы и имеющие в составе биографических центров водородосодержащие функциональные группировки. На рисунке 6 приведена схема частично дегидротированной поверхности оксида амфотерного типа, E_F которого совпадает с уровнем нейтральности ($pK_a=7$). [26]. Кислотная сила и тип центров выражены в единицах pK_a .

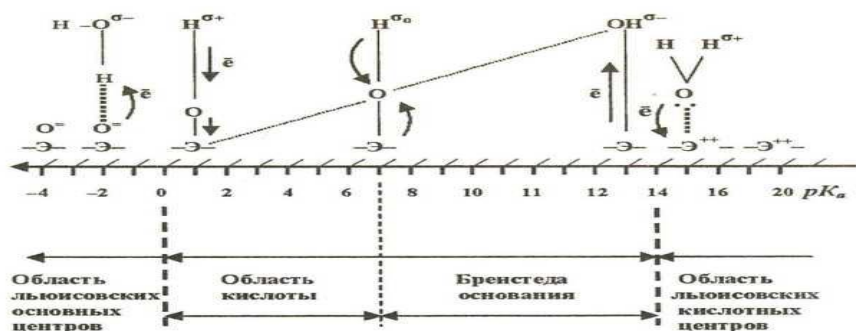


Рисунок 6 – Формальная кислотно-основная схема частично дегидрированной

Поверхность оксида можно представить двумя группами центров Льюиса (O^{2+} , O^{2-}), на которых адсорбированы молекулы воды. Увеличение значений pK_a отвечает повышению электронодонорных свойств энергетических уровней на поверхности, уменьшение – акцепторных. Возрастание акцепторной способности уровня (атома металла) способствует повышению кислотности центра Бренстеда ($pK_a < 7$). При переходе электрона от водорода на орбиталь атома кислорода, в результате отрыва протона, образуется центр Льюиса (O^{2-}), на котором возможна адсорбция молекул воды по кислотному типу ($pK_a < 0$). С увеличением донорных свойств металла основные центры Бренстеда при отрыве OH -группы дают кислотные центры Льюиса (O^{2+}). Слева и справа от уровня нейтральности располагаются две смешанные области. В кислотном регионе значений pK_a находятся кислоты Бренстеда и основания Льюиса, в основном – кислоты Льюиса и основания Бренстеда. Переход от одного типа центров к другому идет через фрагменты воды, «закрепленные» на апротонных центрах. Таким образом, базис составляют апротонные центры, на которых лишь в определенном энергетическом интервале надстраиваются соответствующие фрагмент воды, образуя бренстедовскую область. Изменение напряженности поля центра определяет степень ионизации «закрепленного» атома водорода и кислотную силу центра Бренстеда.

Изменение в электронной системе поверхности образцов под влиянием каких-либо факторов приводят к сдвигу в соответствующем направлении и кислотно-основного

равновесия, выражающемуся в изменении соотношения центров, их констант диссоциации. Это проявляется в изменении распределения поверхностных центров по кислотно-основной силе и сдвигу всего спектра или его фрагментов в определенном направлении [25].

1.3.1 Индикаторный метод определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел

Индикаторный метод является одним из первых и наиболее простых способов регистрации кислотно-основных центров на поверхности твёрдых тел [25].

Основу метода представляет процесс адсорбции индикаторов, pK_a которых в каждом отдельном случае отвечает кислотной силе соответствующих центров на поверхности. Значение pK_a является основополагающим параметром индикаторного метода.

Основными достоинствами метода являются простота, доступность и возможность изучения всего комплекса характеристик – концентрации, силы и распределения центров, функции кислотности N_0 , составляющих кислотно-основной параметр поверхности и его изменение под влиянием разного рода воздействий, в том числе с привлечением электронной спектроскопии адсорбированных индикаторов. Проблема определения спектра кислотно-основных центров приобрела особое значение в связи с исследованием активности поверхности твёрдого вещества в различных процессах. Развитие индикаторного метода применительно к решению этой задачи шло в двух направлениях – титриметрии и спектрофотометрии растворов, что позволило получать количественные оценки суммарного содержания кислотно-основных центров Льюисовского и Бренстедовского типа. Индикаторный метод может проводиться в жидких и газовых средах, путём титрования в водных и неводных средах, визуально и спектрофотометрически.

Метод цветowych индикаторов основан на том, что, адсорбируясь, индикатор может менять окраску, которая является мерой кислотности (основности) поверхности. В качестве кислотно-основных индикаторов используют слабые органические кислоты и основания, окраска молекулярной и ионной форм которых различается. Это связано с тем, что в процессе диссоциации индикатора происходит таутомерная перегруппировка, приводящая к изменению строения молекулы, обуславливающего окраску соединения. Изучение свойств и строения кислотно-основных индикаторов в водных растворах показывает, что несмотря на сложность процессов, определяющих изменение их окраски, их можно описать с помощью классического уравнения кислотно-основного равновесия $HInd \rightleftharpoons H^+ + Ind^-$ ($Hind$ – молекулярная форма; Ind^- – анионная форма), характеризующегося константой диссоциации

$$K_a = a_{H^+} \cdot a_{Ind^-} / a_{HInd}, \quad (1)$$

где a_{H^+} , a_{Ind^-} , a_{HInd} – термодинамические активности протона, основной и кислотной форм индикатора. Константа диссоциации индикаторов зависит от многих факторов – pH, ионной силы раствора, фазового состава исследуемых систем, природы растворителя.

Сила кислотных центров поверхности твёрдого тела определяется способностью поверхности переводить адсорбированные молекулы основания из нейтральной формы в сопряжённую кислотную. Функция кислотности Гаммета H_0 есть мера кислотности среды, в качестве которой в данном случае выступает поверхность твёрдого вещества. Функция кислотности в случае протекания реакции с переносом протона от поверхности к индикатору-адсорбату равна

$$H_0 = -\lg(a_{H^+} \cdot f_{Ind^-}) / f_{HInd} = pK_a^{Ind} + \lg[Ind^-]/[HInd], \quad (2)$$

а в случае реакции с переносом электронной пары от индикатора к поверхности:

$$H_0 = -\lg(a_A \cdot f_{Ind^-}) / f_{AInd} = pK_a^{Ind} + \lg[Ind^-]/[AInd], \quad (3)$$

где a_{H^+} , a_A – активности протона и кислоты Льюиса (акцептора электронной пары) соответственно; $[Ind^-]/[HInd]$ и $[Ind^-]/[AInd]$ – концентрации пар нейтральное основание – сопряжённая кислота; f_{Ind^-} , f_{HInd} , f_{AInd} – соответствующие коэффициенты активности. Таким образом, H_0 определяет величину индикаторного отношения $[Ind^-]/[HInd]$ или $[Ind^-]/[AInd]$, отвечающего соотношению различных форм индикатора.

Сила кислотных центров поверхности твердого тела, согласно Уоллингу, определяется способностью поверхности переводить адсорбированные молекулы основания из нейтральной в сопряженную кислотную форму.

Сила основных центров поверхности твердого тела определяется как способность превращать адсорбированный электрически нейтральный кислотный индикатор в его сопряженную основную форму, т.е. способность поверхности передавать электронную пару адсорбированной кислоте.

1.3.2 Кислотно-основные параметры поверхности твердых тел [25, 27]

Когда ионное твёрдое тело погружается в водный раствор, на поверхности происходит адсорбция протонов и ионов гидроксила. В общем случае поверхность ионных твёрдых тел редко бывает нейтральной, и это приводит к неравенству числа адсорбированных (или десорбированных) протонов и гидроксильных групп. Поверхность с результирующими кислотными свойствами будет отдавать протоны (или адсорбировать ионы гидроксила) в соответствии с реакцией



где индекс «а» обозначает адсорбированные частицы. Такая реакция увеличивает кислотность воды, делая $\text{pH} < 7$, и вызывает появление на поверхности твёрдого тела суммарного отрицательного заряда, для компенсации которого требуется некоторое количество положительных ионов из раствора. Чтобы восставить электрическую нейтральность твёрдого тела, необходимо добавить к суспензии растворимую кислоту, которая уменьшает концентрацию $\text{OH}^-_{\text{раств}}$ и сдвинет равновесие реакции (1) влево.

С другой стороны, если твёрдое тело представляет собой твёрдое основание, то при образовании суспензии в нейтральной воде на его поверхности будут адсорбироваться протоны, и в растворе будут оставаться избыточные ионы OH^- . В результате раствор станет основанием, а твёрдое тело приобретёт положительный заряд. Если сделать раствор более основным, добавив растворимое основание, то поверхность твёрдого тела может стать электрически нейтральной.

Таким образом, изменения pH раствора, контактирующего с твёрдым телом, отражают кислотно-основные свойства поверхности твёрдого материала. Изменение кислотности водной суспензии происходит вследствие диссоциации поверхностных OH -групп, адсорбированных процессов с участием ионов водорода и гидроксидов (схема Б), диссоциации молекул воды по гетеролитическому механизму (схема В). Указанные процессы приводят к образованию двойного электрического слоя на границе раздела фаз, который, как известно, характеризуется определёнными значениями ϕ_0 -, ζ -, и Ψ -потенциалов. Учитывая это, любая система твёрдое тело-вода (или раствор электролита) будет характеризоваться тремя значениями pH : $\text{pH}_{\text{изт}}$; $\text{pH}_{\text{тнз}}$; $\text{pH}_{\text{иит}}$.

$\text{pH}_{\text{изт}}$ – это значение pH , которое соответствует изоэлектрической точке, т.е. состоянию системы с двойным электрическим слоем при нулевом значении ϕ_0 - и ζ -потенциала. Каждому ионному твёрдому телу можно сопоставить некоторое значение $\text{pH}_{\text{изт}}$, называемое

«изоэлектрической точкой» (ИЭТ), при котором полный заряд поверхности в водном растворе равен нулю, т.е. поверхность электрически нейтральна.

$pH_{\text{ТНЗ}}$ – это значение pH, при котором, в отсутствие других адсорбированных ионов, плотность покрытия ионами H^+ равна плотности покрытия ионами OH^- , или наблюдается равенство адсорбции H^+ и OH^- ионов.

Отличие точки нулевого заряда от изоэлектрической точки состоит в том, что они определяются разными способами. Если ИЭТ определяют методом электрофореза, и получаемое значение pH соответствует моменту, когда заряд вблизи плоскости скольжения отсутствует, то ТНЗ определяют по кривым титрования и фиксируют то значение pH, при котором на образование заряда на поверхности не расходуются ни кислота, ни основание. Поэтому, изменяя ионную силу, можно увеличить адсорбцию противоионов внутри слоя Штерна, находящегося близко к поверхности, т.е. будет происходить адсорбция дополнительных гидроксидов. Суммарное число заряженных центров при этом увеличивается, но при электрофорезе заряд снаружи плоскости скольжения снижается, поэтому при добавлении соли ТНЗ и ИЭТ могут перемещаться в противоположных направлениях. В разбавленных растворах и в отсутствие специфической адсорбции обе точки находятся очень близко друг к другу.

Поскольку в общем случае в ионном обмене помимо H^+ и OH^- участвуют и другие ионы, значение pH, при котором наблюдается равенство адсорбции протонов и гидроксид-ионов, считается более правильным определить, как изоионную или изопротонную точку. Таким образом, $pH_{\text{иит}}$ – это значение pH, при котором при наличии в растворе различных ионов устанавливается равная адсорбция кислотных и основных групп. На величину $pH_{\text{иит}}$ оказывают влияние самые сильные кислотные и основные группы с константами диссоциации K_a и K_b . По шкале pH положение изоионной точки $pH_{\text{иит}}$ определяется уравнением

$$pH_{\text{иит}} = \frac{pK_a - pK_b + p}{2}, \quad (4)$$

где pK_w – константа диссоциации воды.

Все вышеизложенное лежит в основе определения изоионной точки ($pH_{\text{иит}}$) твёрдого тела, значение которой свидетельствует об общей кислотности или основности поверхности.

Существует несколько способов определения $pH_{\text{нит}}$ [28, 29, 30, 31], два из них являются разновидностями метода потенциометрического титрования:

1. Определение значения pH водного раствора электролита, при котором не происходит изменения его кислотности при контакте с твёрдым телом (что соответствует величине $pH_{\text{нит}}$).

2. Определение изменения значения pH водной суспензии исследуемого твёрдого тела во времени вплоть до установления адсорбционно-электрохимического равновесия, характеризующегося величиной $pH_{\text{нит}}$ (кинетика изменения pH суспензии).

1.4 Спектрофотометрический метод анализа

Все фотометрические методы основаны на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через окрашенный раствор. При прохождении через слой вещества (раствора) светового потока с интенсивностью I_0 его интенсивность в результате поглощения в слое, отражения и рассеяния уменьшается до значения I . Интенсивности падающего светового потока I_0 и светового потока I , прошедшего через раствор, можно определить экспериментально. При относительных измерениях поглощения света истинными растворами потерями излучения вследствие отражения и рассеяния обычно пренебрегают.

Связь между интенсивностями световых потоков I_0 и I устанавливается законом Бугера-Ламберта, согласно которому однородные слои одного и того же вещества одинаковой толщины поглощают одну и ту же долю падающей на них световой энергии (при постоянной концентрации растворенного вещества).

Математически этот закон выражается уравнением экспоненциальной зависимости:

$$I = I_0 \cdot e^{-\epsilon c l} \quad (5)$$

где: I – интенсивность света, прошедшего через раствор; I_0 – интенсивность падающего на раствор света; ϵ – коэффициент светопоглощения – постоянная величина, характерная для каждого окрашенного вещества и зависящая от его природы; c – концентрация окрашенного вещества в растворе; l – толщина слоя светопоглощающего раствора.

Отношение $T = I/I_0$ – пропускание; его значения могут изменяться от 0 до 1, выражается в процентах. Если величина T отнесена к толщине слоя в 1 см, то ее называют коэффициентом пропускания. Поглощение излучения характеризуют оптической плотностью:

$$A = \lg(I_0/I) = -\lg T \quad (6)$$

Связь между концентрацией поглощающего раствора и его оптической плотностью $\lg(I_0/I)$ выражается законом Бера, согласно которому оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации растворенного вещества при постоянной толщине слоя:

$$Lg(I_0/I) = k_1 C \quad (7)$$

где k_1 – коэффициент пропорциональности; C – концентрация растворенного вещества.

Зависимость интенсивности монохроматического светового потока, прошедшего через слой окрашенного раствора, от интенсивности падающего потока света, концентрации окрашенного вещества и толщины слоя раствора определяется объединенным законом Бугера-Ламберта-Бера, который является основным законом светопоглощения и лежит в основе большинства фотометрических методов анализа:

$$I = I_0 \times 10^{-kCl} \quad (8)$$

где k – коэффициент светопоглощения, зависящий от природы растворенного вещества, температуры, растворителя и длины волны света.

Если концентрация C выражена в молях на литр, а l – в сантиметрах, то k представляет собой молярный коэффициент светопоглощения при длине λ и обозначается ϵ_λ . В таком случае уравнение примет вид:

$$I = I_0 \times 10^{-\epsilon_\lambda Cl} \quad (9)$$

При соблюдении основного закона светопоглощения оптическая плотность раствора прямо пропорциональна молярному коэффициенту светопоглощения, концентрации поглощающего вещества и толщине слоя раствора:

$$A = \epsilon_\lambda Cl \quad (10)$$

При графическом изображении зависимости оптической плотности от концентрации (при постоянном значении l) получается прямая линия. Эта прямая проходит через начало

координат при отсутствии поглощения света растворителем и систематических погрешностей [32].

При определении концентрации вещества в растворе следует соблюдать следующую последовательность в работе [33]: выбор светофильтра; выбор кюветы; построение градуировочной кривой для данного вещества; измерение оптической плотности и концентрации вещества в растворе.

Фотометрический метод имеет ряд преимуществ: экспрессность, простота аппаратного оформления, метод позволяет определять молярные концентрации до 10^{-5} – 10^{-6} моль/л, точность метода высока - 1 - 3% (иногда она достигает 0,1 - 0,5%).

Основными недостатками метода являются его малая информативность, помимо этого при фотометрическом анализе сложных проб необходимо тщательно рассмотреть все побочные и конкурирующие реакции во избежание образования окрашенных соединений с мешающими компонентами [34].

1.4.1 Фотометрические методы определения концентрации вещества в растворе

Фотометрические методы определения концентрации растворов основаны на сравнении поглощения при пропускании света стандартными и исследуемыми растворами. Измерение оптической плотности стандартного и исследуемого окрашенных растворов всегда производят по отношению к раствору сравнения. В качестве раствора сравнения можно использовать аликвотную часть исследуемого раствора, содержащего все добавленные компоненты, кроме реагента, образующего с определяемым веществом окрашенное соединение [35].

1.4.1.1 Метод градуировочного графика

Для определения содержания вещества методом градуировочного графика готовят серию из 5-8 стандартных растворов различной концентрации. При выборе интервала концентраций стандартных растворов необходимо соблюдать условия:

а) он должен охватывать область возможных изменений концентрации исследуемого раствора;

б) желательно, чтобы в этом интервале концентраций при выбранных толщине кюветы и аналитической длине волны соблюдался основной закон светопоглощения, т.е. график $A=f(C)$ был линейным;

в) интервал рабочих значений λ , соответствующий интервалу стандартных растворов, должен обеспечивать максимальную воспроизводимость результатов измерений.

При соблюдении этих условий измеряют оптические плотности стандартных растворов относительно растворителя и строят график зависимости $A=f(C)$. Полученная кривая $A=f(C)$ – градуировочный график (калибровочный), имеет вид прямой, выходящей из начала координат.

Определив оптическую плотность опытного раствора A_x , находят ее значение на оси ординат, а затем на оси абсцисс – соответствующее ей значение концентрации C_x .

Этот метод применяют при выполнении серийных фотометрических анализов. Он дает хорошие результаты при соблюдении основного закона светопоглощения. В отличие от других фотометрических методов, метод градуировочного графика позволяет определить концентрацию окрашенных растворов даже в тех случаях, когда основной закон светопоглощения не соблюдается. Для построения градуировочной кривой в этих случаях приготавливают значительно большее число стандартных растворов, отличающихся друг от друга по концентрации не более чем на 10%. Такой градуировочный график, имеющий на пологом участке угол наклона не менее 15° , все же позволяет проводить фотометрические измерения, несмотря на то, что между концентрацией раствора и его оптической плотностью нет линейной зависимости. Воспроизводимость определений в этом случае ниже, чем в случае линейной зависимости $A = f(C)$ [36].

1.4.1.2 Метод сравнения оптических плотностей стандартного и исследуемого растворов

Для определения концентрации вещества берут аликвотную часть исследуемого раствора, приготавливают из нее окрашенный раствор для фотометрирования и измеряют его оптическую плотность. Затем аналогично приготавливают 2–3 стандартных окрашенных раствора определяемого вещества известной концентрации и измеряют их оптические плотности при той же толщине слоя (в тех же кюветах). Метод сравнения применяют при однократных определениях; он требует обязательного соблюдения основного закона светопоглощения [37].

1.5 Метод ИК спектроскопии [38]

Метод ИК спектроскопии используется преимущественно для изучения спектров молекул, поскольку именно в ИК области расположено большинство энергетических переходов между колебательными и вращательными уровнями молекулярных систем.

ИК спектры поглощения возникают в результате селективного поглощения излучения, когда его частота совпадает с некоторыми частотами собственных колебаний атомов в молекуле или кристаллической решетки в твердом теле. В результате селективного поглощения в непрерывном спектре излучения, прошедшего через вещество, образуются "провалы" интенсивности - полосы поглощения.

Каждый атом при движении в пространстве имеет три степени свободы, N атомов — N степеней свободы. Некоторые комбинации этих индивидуальных степеней свободы соответствуют поступательному движению молекулы как целого, что соответствует трем степеням свободы. Для нелинейной молекулы есть еще три комбинации координат, с учетом вращения молекулы вокруг ее главных осей, что также соответствует трем степеням свободы. Для линейной молекулы главных осей только две.

Нормальные колебания представляют собой независимые, повторяющиеся движения молекулы. Каждое из таких колебаний характеризуется своей частотой, или волновым числом, ν . Некоторые из нормальных колебаний могут иметь одну и ту же частоту, например, вследствие высокой симметрии молекулы. Такие колебания называются вырожденными, и в ИК спектре поглощения им будет соответствовать одна полоса.

Колебательные спектры - уникальная физическая характеристика вещества, поскольку они обладают высокой характеристичностью. Поэтому ИК спектры широко используют для идентификации химических соединений и примесей в индивидуальных соединениях, исследования механизмов химических реакций. Каждому индивидуальному соединению соответствует свой спектр, нет двух таких веществ, которые имели бы идентичные спектры. Идентификация вещества по ИК спектру является полностью достоверной только при точном совпадении со спектром эталона по частоте, форме и относительной интенсивности всех полос, т.е. на всей спектральной кривой. ИК спектры зависят от температуры, концентрации анализируемого вещества, растворителя и, в особенности, агрегатного состояния исследуемого вещества.

Одна из наиболее сложных задач анализа методом ИК спектроскопии поглощения - идентификация неизвестных и ранее неизученных веществ. Это и одна из наиболее актуальных задач, поскольку в настоящее время синтезируется ежегодно около 100 тыс. новых веществ, каждое из которых требует идентификации.

Методы ИК спектроскопии весьма эффективны для качественного анализа смесей частично известного или полностью неизвестного состава.

Количественный анализ ИК спектров затруднителен вследствие неточности определения абсолютной интенсивности линий, определяющих характеристическое поглощение аналита, а также тем, что соответствующие линии достаточно узки.

1.6 Общие сведения о красителях

1.6.1 Теория цветности

Красителями называются органические соединения, обладающие способностью интенсивно поглощать и преобразовывать энергию электромагнитных излучений (световую энергию) в видимой и ближних ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра и применяемые для придания (сообщения) этой способности другим телам. Главное отличительное свойство красителей заключается в способности интенсивно поглощать и преобразовывать энергию электромагнитных излучений в определенной области спектра, причем от характера преобразования поглощенной энергии зависит специфика практического использования красителей [39].

Ощущение цвета возникает при воздействии на человеческий глаз электромагнитного излучения видимого диапазона длин волн (400-760 нм) [40]. Это означает, что если изучаемое нами органическое вещество окрашено, то оно способно поглощать или отражать лучи видимого диапазона длин волн. Возможно два механизма появления цветоощущения: действие монохроматического света (т.е. излучения с определенной длиной волны) или воздействие потока видимого света с имеющимся «пробелом» [41].

Одной из первых теорий цветности является теория Отто Витте – хромофорно-ауксохромная теория [40]. Предполагалось, что краситель состоит из двух частей - хромофорной и ауксохромной. Группы, которые отвечают за цвет соединения, были названы хромофорными.

Благодаря развитию знанию об электронном строении атомов и молекул, недостатки этой теории были скорректированы современной электронной теорией цветности. В соответствии с этой теорией, при поглощении света электроны в поглощающих атомах, ионах, молекулах или твёрдых телах переходят с более низких уровней энергии на более высокие.

1.6.2 Классификация красителей

Синтетические красители, являющиеся продукцией анилинокрасочной промышленности, находят широкое применение в разнообразных отраслях народного хозяйства. Значительную часть красителей используют в красильно-отделочных производствах предприятий легкой промышленности для окрашивания пряжи, тканей, кожи и меха; их используют различных отраслях химической промышленности - производстве пластических масс, химических волокон, товаров бытовой химии, резинотехнических изделий лакокрасочных и других материалов; в целлюлозно-бумажной промышленности и в полиграфии.

Ассортимент красителей, используемых предприятиями, постоянно расширяется. Между тем, красители являются весьма токсичными и одними из самых трудноудаляемых загрязняющих веществ сточных вод [42].

Всякая классификация является кратким выражением суммы накопленных знаний в той или иной области. В период, когда число известных красящих веществ было невелико, а о химической природе их достоверных сведений не было, классификация основывалась на происхождении красителей (красители минерального, растительного и животного происхождения). Разработка основных положений теории цветности органических соединений, опирающейся на современные представления о природе химической связи и строении молекул, позволило создать новую систему классификации [43].

Разделяют две классификации: химическую и техническую. Химическая классификация объединяет красители по сходству строения, наличию определенных функциональных групп. Техническая основывается на применении красителей, учитывает их свойства при непосредственном использовании. Так как очистка сточных вод напрямую зависит от того, из какого цеха или производства эти воды образовались, рассмотрим более подробно техническую классификацию красителей.

- 1) Кислотные красители. Представляют собой растворимые в воде соли органических кислот, реже соли фенолов. В водных растворах диссоциируют с образованием цветных анионов. Компенсирующим катионом большей частью являются катион натрия, реже – аммония.
- 2) Основные красители. Представляют собой растворимые в воде соли органических оснований. В водных растворах диссоциируют с образованием цветных катионов. Компенсирующими анионами обычно являются хлорид-, бисульфат- и оксалат-анионы.
- 3) Протравные красители. Представляют собой растворимые в воде красители, содержащие заместители, обуславливающие способность к комплексообразованию с металлами.

- 4) Прямые красители. Представляют собой растворимые в воде соли органических сульфокислот. В водных растворах диссоциируют с образованием цветных анионов, обладающих сильно выраженной способностью к ассоциации. Компенсирующими катионами обычно являются катионы натрия, реже – аммония.
- 5) Активные красители. Представляют собой растворимые в воде соли органических кислот или оснований, содержащие подвижные атомы или группы, которые в момент крашения отщепляются.
- 6) Кубовые красители. Представляют собой нерастворимые в воде красители, способные восстанавливаться с образованием производных, растворимых в щелочных средах.
- 7) Сернистые красители. Представляют собой нерастворимые в воде красители, восстановление в растворимые производные осуществляется действием растворов сернистого натрия.
- 8) Дисперсные красители. Представляют собой нерастворимые или слаборастворимые в воде красители.
- 9) Красители, растворимые в органических средах.
- 10) Специальные пигменты и лаки. Представляют собой нерастворимые в воде красители или нерастворимые производные растворимых красителей (лаки).
- 11) Растворимые производные нерастворимых красителей.
- 12) Нерастворимые красители, образуемые на окрашиваемых материалах.

Химические названия различных красителей могут быть очень сложны. В результате этого возникла практика использования названий, которые являются описательными, с указанием показателя цвета или колор-индекса. Таким образом, для идентификации красителей используют общепринятую систему. Для этого каждому красителю присваивается пятизначное число, которое отражает, в частности его химический состав. Следовательно, отдельные красители идентифицированы в отношении только их колор-индекса. В дополнение к идентификационному номеру или колор-индекса также собственное имя для красителя.

1.7 Методы окисления органических веществ

В большинстве водопотребляющих технологических процессах синтеза красителей и в процессах с их использованием образуются окрашенные сточные воды. Особое внимание следует уделить очистке сточных вод, содержащих растворимые в воде органические красители - они представляют наибольшую трудность в технологии очистки окрашенных

стоков. Нерастворимые красители могут быть удалены из сточных вод достаточно простыми методами физико-химической очистки (коагуляцией, напорной реагентной флотацией, электрофлотокоагуляцией и др.) с предварительной корректировкой pH и солевого состава.

Во всех случаях очистки стоков от органических соединений первой стадией является механическая очистка, предназначенная для удаления взвесей и дисперсно-коллоидных частиц. Последующая очистка может осуществляться различными методами:

- физико-химическими (флотация, коагуляция, сорбция, обратный осмос, ультра- и нанофильтрация и др.);
- химическими и электрохимическими (окисление озоном, пероксидом водорода; электрохимическая и электрокаталитическая деструкция, радиационная обработка и др.);
- биологическими.

1.7.1 Физико-химические методы

Адсорбционные методы очистки широко используются для удаления некоторых классов загрязняющих веществ из воды, особенно тех, которые плохо подвергаются биологическому разложению. Одно из преимуществ адсорбции состоит в том, что молекула красителя удаляется полностью. Адсорбция - это физико-химический процесс. Для очистки сточных вод от красителей в качестве сорбентов применяют активный уголь или другие природные материалы [44]. Данный метод эффективен для широкого спектра существующих красителей и легко модифицируется для новых соединений путем подбора нового сорбента.

Однако недостатками адсорбции является необходимость утилизации отработавших сорбентов. Эффективность метода зависит от свойств красителей и таких факторов, как температура, pH и время контакта, характеристики углей и свойства красителей.

1.7.2 Химические методы

1.7.2.1 Окисление органических веществ озоном

Большие возможности для окисления сточных вод связаны с использованием в качестве экологически «чистого» окислителя озона. В процессе озонирования воды происходит одновременное окисление примесей, обесцвечивание, дезодорация, обезвреживание сточной воды и насыщение ее кислородом. Достоинством метода является

то, что в воду не вносятся химические реагенты [47]. Изучение реакций озона в воде имеет большое значение.

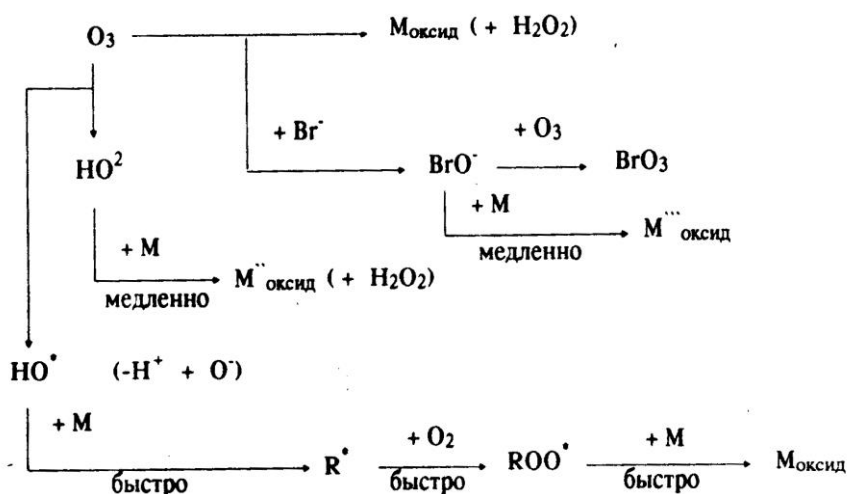


Рисунок 7 – Общая схема процессов, происходящих при обработке воды озоном[48].

Это прямые реакции с растворенными соединениями (М), их разложение до вторичных окислителей, таких как высоко реактивные радикалы $\cdot\text{OH}$ и $\text{HO}_2^\cdot$; образование дополнительных вторичных окислителей из озона, реагирующих с другими примесями, например, образование HOBr , когда озон окисляет бромид-ионы, последовательные реакции этих вторичных окислителей с растворенными загрязнителями воды. Большую роль играют реакции с участием промежуточных соединений таких, как пероксид водорода, чрезвычайно активной частицы гидроксил-радикала. Обычно радикальные реакции характеризуются высокими скоростями, но и для органических веществ, медленно реагирующих с озоном, характерен радикальный механизм.

Главную роль в этих процессах играет гидроксил-радикал - чрезвычайно сильный окислитель, окисляющий органические соединения путем отрыва атома водорода:



В результате образуются органические радикалы, инициирующие цепные реакции окисления [49].

Взаимодействие озона с гидроксил-радикалом хорошо изучено:





Этот процесс играет негативную роль, так как ведет к непродуктивной потере озона. При обработке сточных вод озоном могут образовываться вторичные (более токсичные) загрязняющие вещества [50].

В раствор в процессе озонирования могут перейти также ионы тяжелых металлов (Cr, Cu), входящие в состав некоторых красителей. При взаимодействии с водой в щелочной среде озон распадается с образованием гидроксильных радикалов, которые имеют более высокий окислительный потенциал, чем озон.

Результат обесцвечивания зависит от многих факторов, включая температуру, pH, структуру красителей, исходную концентрацию органических веществ [51].

1.7.2.2 Передовые окислительные процессы

Термин AdvancedOxidationProcesses (AOPs) был введен американским исследователем Уильямом Глейзом (WilliamF.Glase) в 1987 г. в работе [52]. К подобным методам принято относить окисление в системе $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$; окисление с помощью реагента Фентона; окисление с помощью O_3 в присутствии УФ-излучения; фотокаталитическое окисление.

Главной особенностью AOPs систем, вероятно, является образование в водном растворе активных частиц различного рода (таблица 1), которые обеспечивают разложение красителей и их обесцвечивание. Авторами [53] приведен окислительный потенциал некоторых активных агентов.

Таблица 1 —Окислительный потенциал для некоторых активных частиц, используемых в обработке сточных вод

Активная частица	Окислительный потенциал (В)
Гидроксил радикалы	2,80
Атомарный кислород	2,42

Продолжение таблицы 1

Активная частица	Окислительный потенциал (В)
Озон	2,07
Пероксид водорода	1,77
Диоксид хлора	1,50
Гипохлопит	1,59

Видно в таблице 1, что кислородсодержащие активные частицы являются наиболее эффективными (имеют высокий окислительный потенциал).

Окисление в системе пероксид водорода – озон [42]

При взаимодействии пероксида водорода с озоном образуются ОН - радикалы: пероксид водорода диссоциирует с образованием аниона HO_2^- , который, в свою очередь, вступает в реакцию с озоном. Данная реакция является цепной:



В работе [54] была изучена эффективность очистки текстильных сточных вод системой $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$. Снижение остаточного значения ХПК и обесцвечивание наблюдалось при значении $\text{pH} = 11$. Предполагается, что процесс протекает следующим образом [42]:



Окисление с помощью реактива Фентона

Пероксид водорода без каких либо добавок при нормальных условиях не эффективен при обесцвечивании сточных вод текстильной промышленности. Добавление сульфата железа, диоксида марганца, хлорида железа или нитрата меди приводит к интенсификации процесса за счет образования гидроксильных радикалов ($\text{HO}_2^\cdot$). Система «пероксид водорода - Me^{+n} » (где Me^{+n} - ион металла с переменной валентностью, чаще Fe^{+2}) носит название «реактива Фентона».

Для железа характерен следующий механизм активации [42]:



Реакция обесцвечивания красителя гидроксильными радикалами протекает, по-видимому, по следующей схеме (RH - ненасыщенные молекулы красителя) [42]:



Авторы работы [55] подтверждают, что реагент Фентона оказался эффективным для обесцвечивания активных и дисперсных красителей. Причем, обесцвечивание активных красителей проходило легче, чем нерастворимых в воде дисперсных.

Предполагается, что часть красителей обесцвечивается гидроксил - радикалами, а часть – удаляется из раствора путем образования комплекса с гидроксидом железа, то есть процесс включает одновременные стадии окисления и коагуляции. Загрязняющие вещества переходят из водной фазы в осадок, который нельзя сбрасывать в окружающую среду, так как он содержит токсичные органические продукты. Таким образом, процесс Фентона можно использовать как для кислотных, активных, прямых красителей, так и в ряде случаев для кубовых и дисперсных красителей. Также установлено, что предварительное озонирование с последующим применением реагента Фентона значительно уменьшает время проведения процесса [42].

Окислительная способность Фентон-системы может быть значительно повышена также при облучении растворов УФ-излучением [45, 46]. Ультрафиолет интенсифицирует образования гидроксильных радикалов в растворе. Важным фактором является то, что ионы железа постоянно меняют степень окисления, то есть при соблюдении необходимого pH истощения ресурсов Fe^{2+} не происходит [56]. Как и в других процитированных работах, было показано, что на протекание процесса влияют концентрации пероксида водорода, железа, а также pH среды.

[illegible]

[illegible]

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Техника безопасности

При работе в лаборатории техника безопасности должна соблюдаться в соответствии с правилами и инструкции по охране и безопасности труда.

1. Общие требования:

- ✓ несколько раз в день проводить проветривание рабочего помещения;
- ✓ проводить влажную уборку рабочего места;
- ✓ работать только в халате;
- ✓ принимать пищу разрешается в строго определенном месте;
- ✓ на лабораторных столах не должно быть вещей, не относящихся к выполнению в данный момент работе;
- ✓ огнетушитель размещается на видных и легкодоступных местах, так же должны быть ящик с песком, одеяло и аптечка.

2. Правила работы с электрооборудованием и приборами:

- ✓ пользуясь электроприборами, нужно следить за состоянием розеток, вилок, изоляции контактов;
- ✓ приборы должны быть заземлены;
- ✓ запрещается работать с неисправленным оборудованием;
- ✓ не оставлять без наблюдения нагревательные приборы;
- ✓ запрещается включать электроприборы и электрооборудования мокрыми руками;
- ✓ при перерыве в подаче тока приборы и оборудования должны быть отключены;
- ✓ при загорании проводов или электрооборудования их необходимо обеспечить и гасить огонь углекислотным или порошковым огнетушителем, либо покрывалом из асбеста.

3. Требования к работе с реактивами и растворами:

- ✓ банки и бутылки с реактивами и растворами должны быть плотно закрыты и подписаны;
- ✓ концентрированные кислоты и щелочи должны храниться в герметично закрытых бутылках под тягой;
- ✓ заполнение пипеток кислотами и щелочами должно производиться с помощью резиновой груши или специальной пипеткой с расширителем;
- ✓ переливание растворителей, кислот и других едких и летучих веществ проводятся в вытяжном шкафу;
- ✓ не допускается брать незащищенными руками комки и порошок едких и ядовитых веществ;

- ✓ с веществами, действующими на кожу и слизистую оболочку глаз, необходимо работать в резиновых перчатках и предохранительных очках;
- ✓ воду в кислоту приливать запрещается вследствие сильного разогревания раствора, поэтому приливают кислоту в воду;
- ✓ отработанные кислоты и щелочи следует собирать в специальную посуду и после нейтрализации сливать в канализацию.

2.2 Материалы, исходные реактивы, аппаратура используемые в работе

В качестве объекта исследования были низинный торф Томского месторождения и цеолиты Кемеровского (пегасин) и Якутского (хонгури) месторождений соответственно.

Исходные материалы и реактивы:

Пероксид водорода (33,5% мас.);

Кислота серная – концентрированная (2М);

Перманганат калия – фиксанал;

Кислота щавелевая – фиксанал;

Хлорид железа(III) – марки «х.ч.»;

Хлорид меди (II) – марки «х.ч.»;

Нитрат никеля - марки «х.ч.»;

Сульфат церия (IV) – марки «х.ч.»;

Оксид самария (III);

Этиленгликоль;

Лимонная кислота - марки «х.ч.»;

Бриллиантовый зеленый;

Родамин С;

Эозин;

О-нитроанилин; кристаллический фиолетовый; бриллиантовый зелёный; фуксин; м-нитроанилин; метиловый оранжевый; бромфеноловый синий; метиловый красный; хризоидин; бромкрезоловый пурпурный; п-нитрофенол; бромтимоловый синий; тимоловый синий; нильский голубой; тропеолин-О, индигокармин;

Спирт этиловый – ректификат 96%

Аппаратура:

Стеклянная лабораторная посуда;

2.3.2 Метод Печини

Схема процесса представлена на рисунке 8:

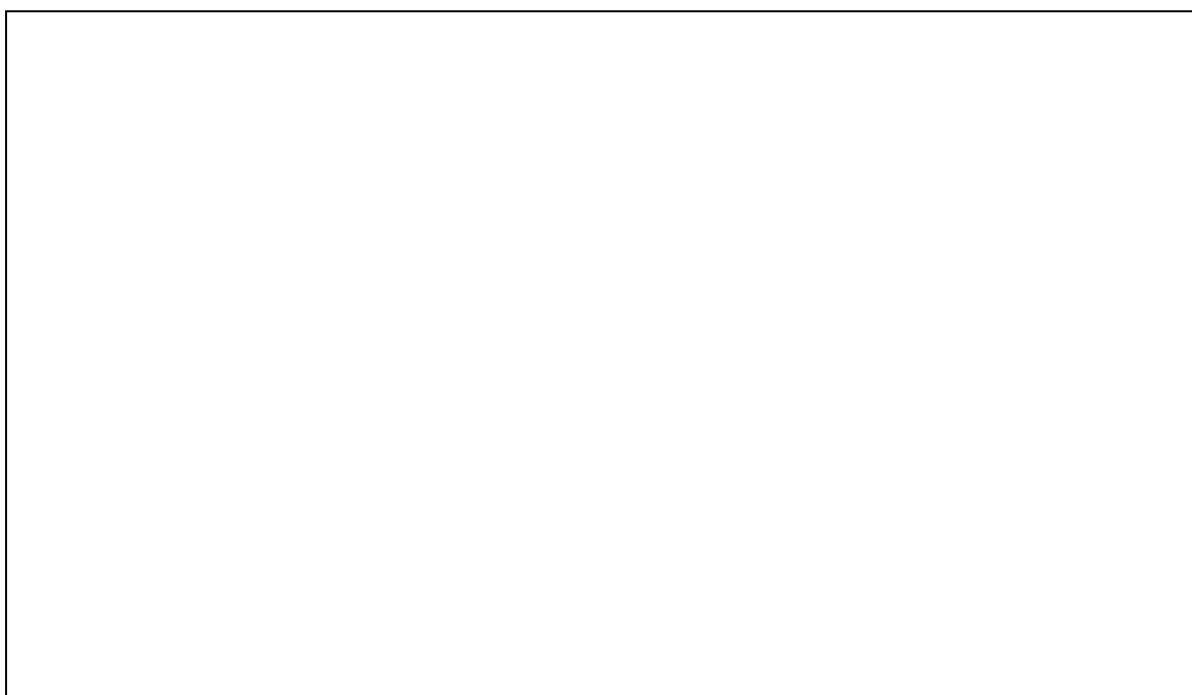


Рисунок 8 — *****

--

42

2.4.1 Определение удельной поверхности и пористости

--

[illegible]

Таблица 2 - *****

***	***	***	***	***
**	*	*	*	*
**	*	*	*	*
**	*	*	*	*
**	*	*	*	*
**	*	*	*	*
**	*	*	*	*
**	*	*	*	*
**	*	*	*	*
**	*	*	*	*

Примечания

2.4.2 Электронно-спектроскопическое исследование поверхности

[illegible]

Рисунок 10 – *****

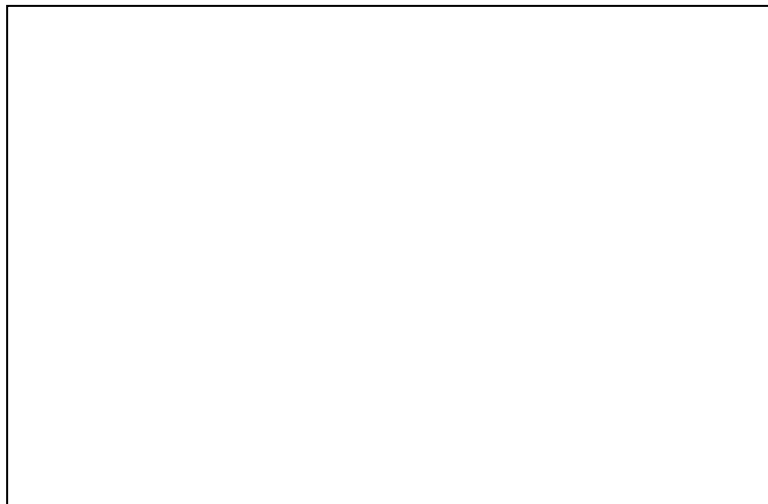


Рисунок 11 – *****

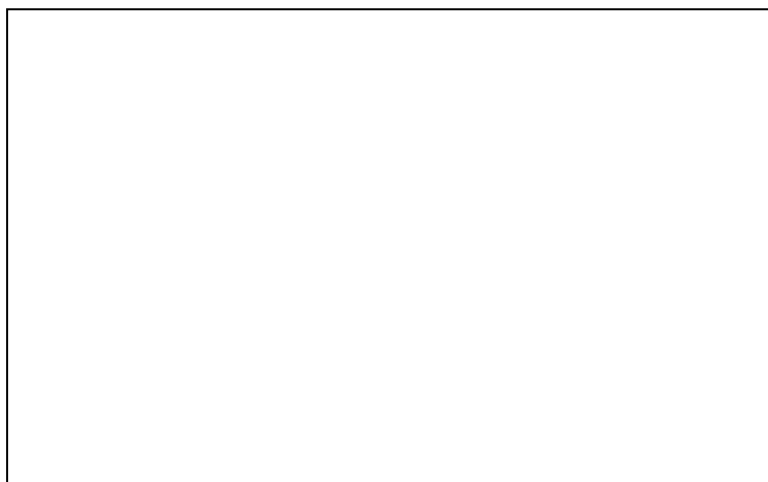


Рисунок 12 – *****

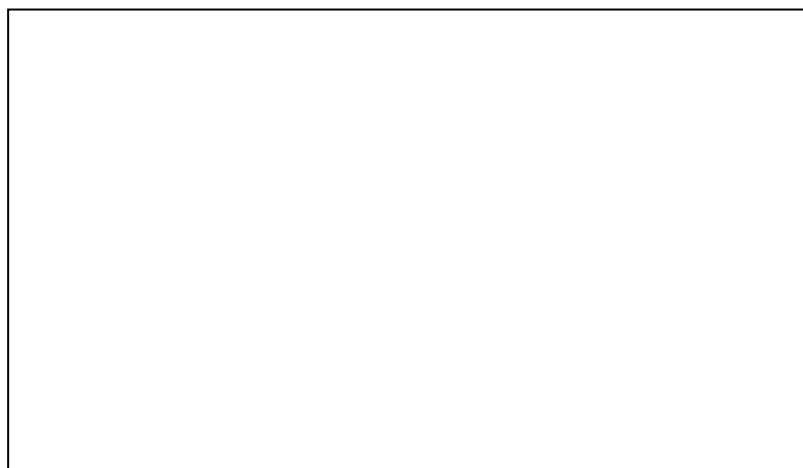


Рисунок 13 – *****

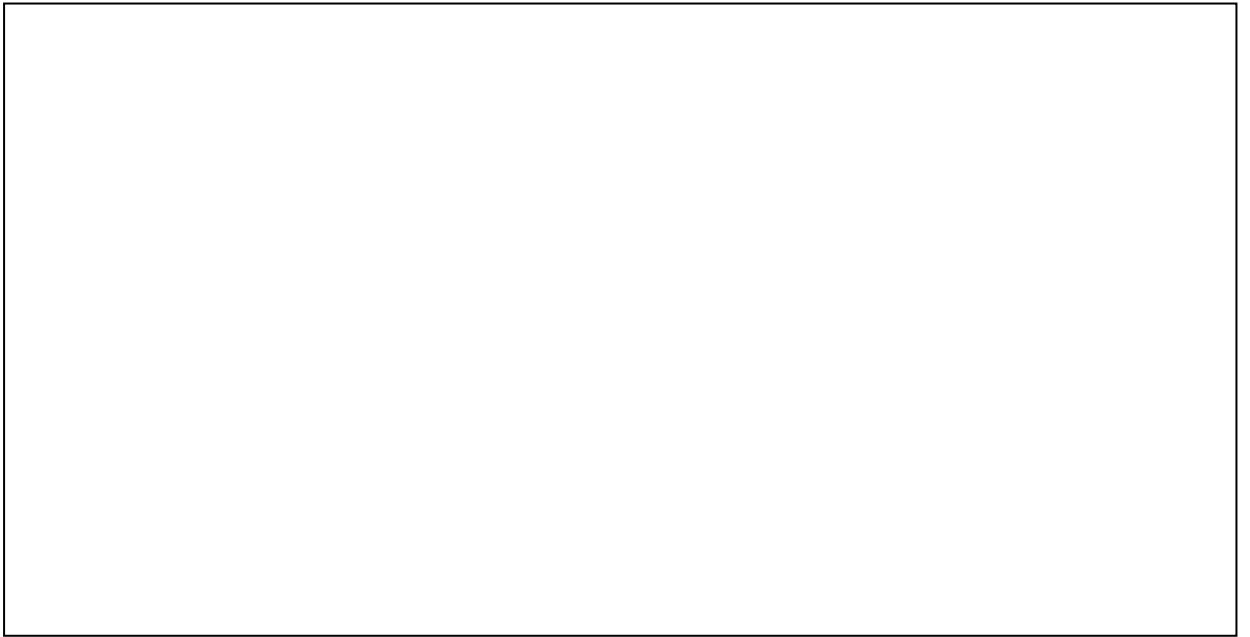


Рисунок 14 –*****

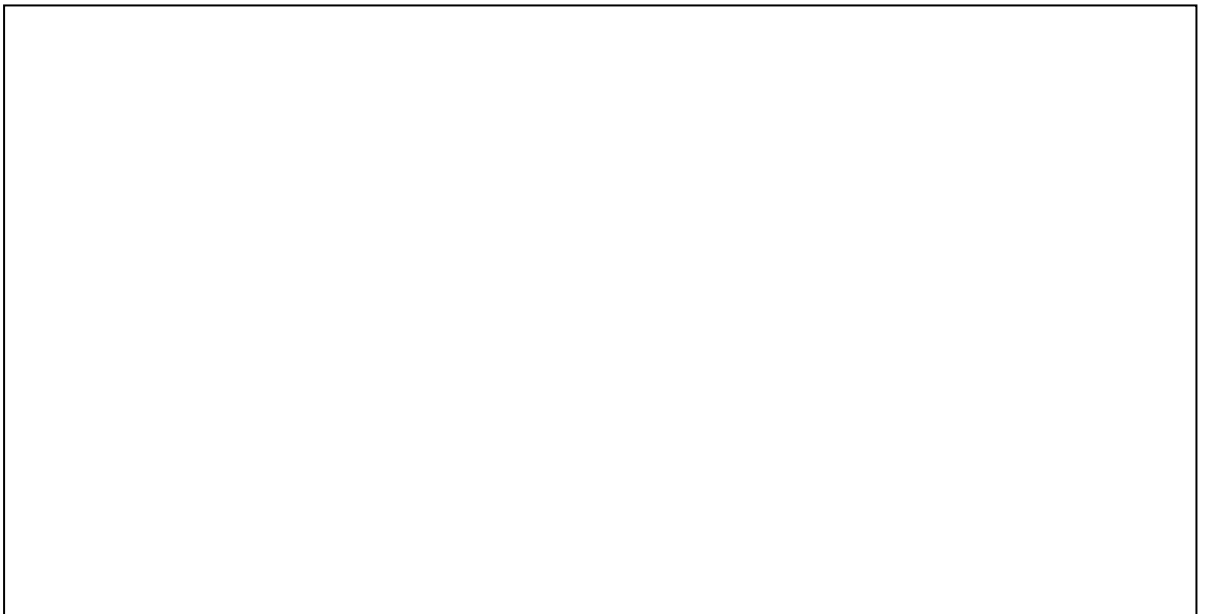


Рисунок 15 – *****

2.4.3 Исследование и анализ кислотно-основных свойств поверхности композитов

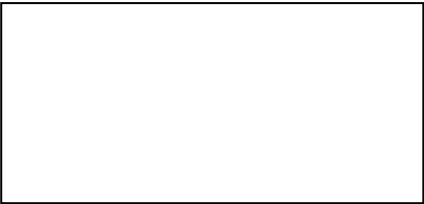
[illegible]

(16)

```

*****
*****
*****
*****
*****
*****
*****
*****
*****
*****

```

(17)

Таблица 5 – *****

***	***	***	***
**	*	*	*
**	*	*	*
**	*	*	*
**	*	*	*
**	*	*	*
**	*	*	*
**	*	*	*
**	*	*	*
**	*	*	*
**	*	*	*
**	*	*	*
**	*	*	*
**	*	*	*
**	*	*	*
**	*	*	*
**	*	*	*
**	*	*	*

Продолжение таблицы 6

***	***	***	***	***
**	*	*	*	*
**	*	*	*	*
<i>Примечания</i>				

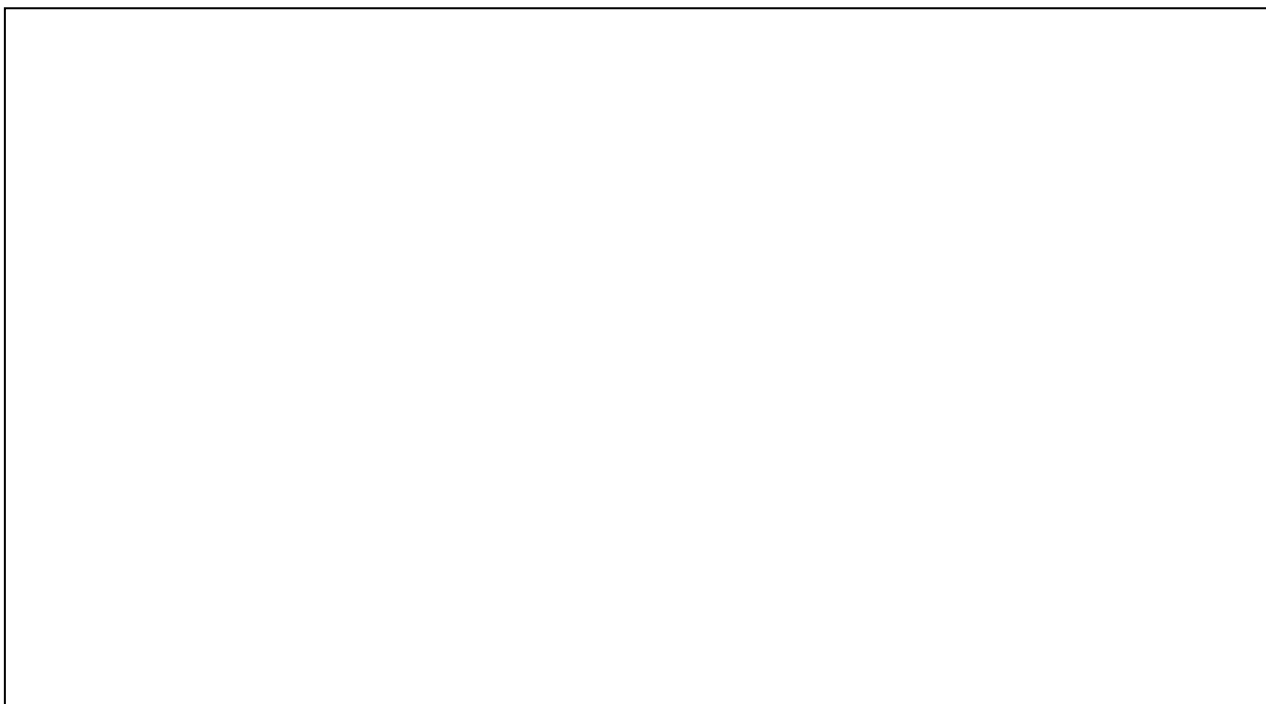


Рисунок 16 - *****

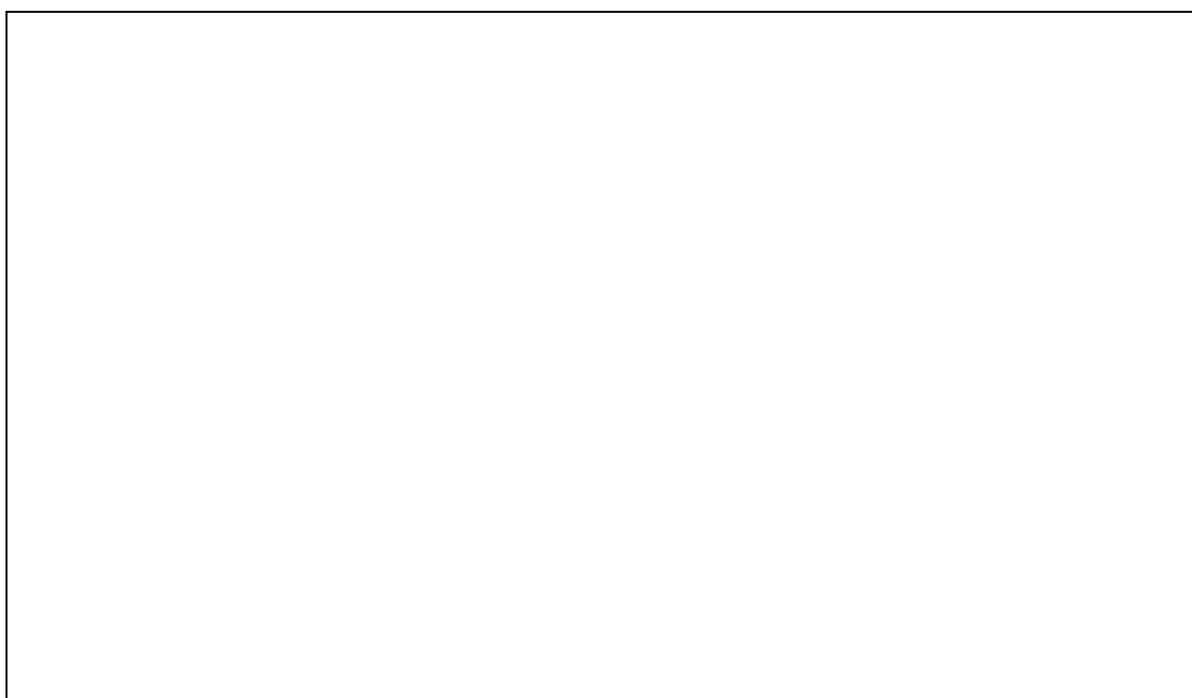


Рисунок 17 – *****

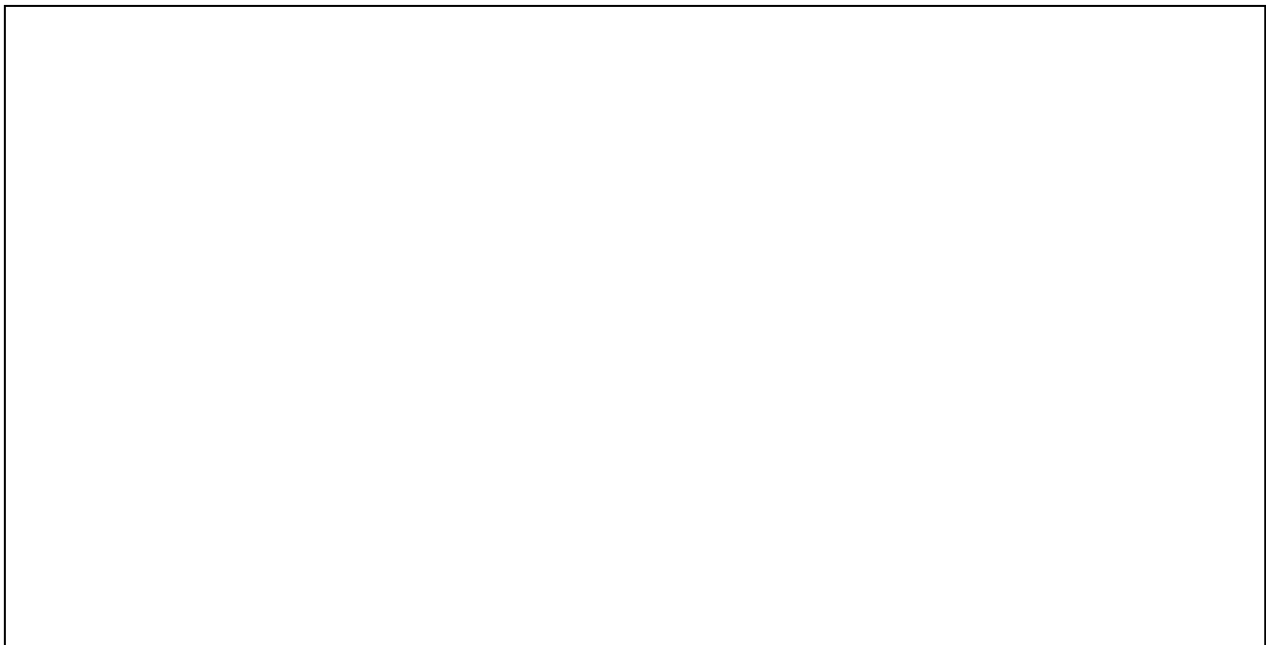


Рисунок 18 - *****

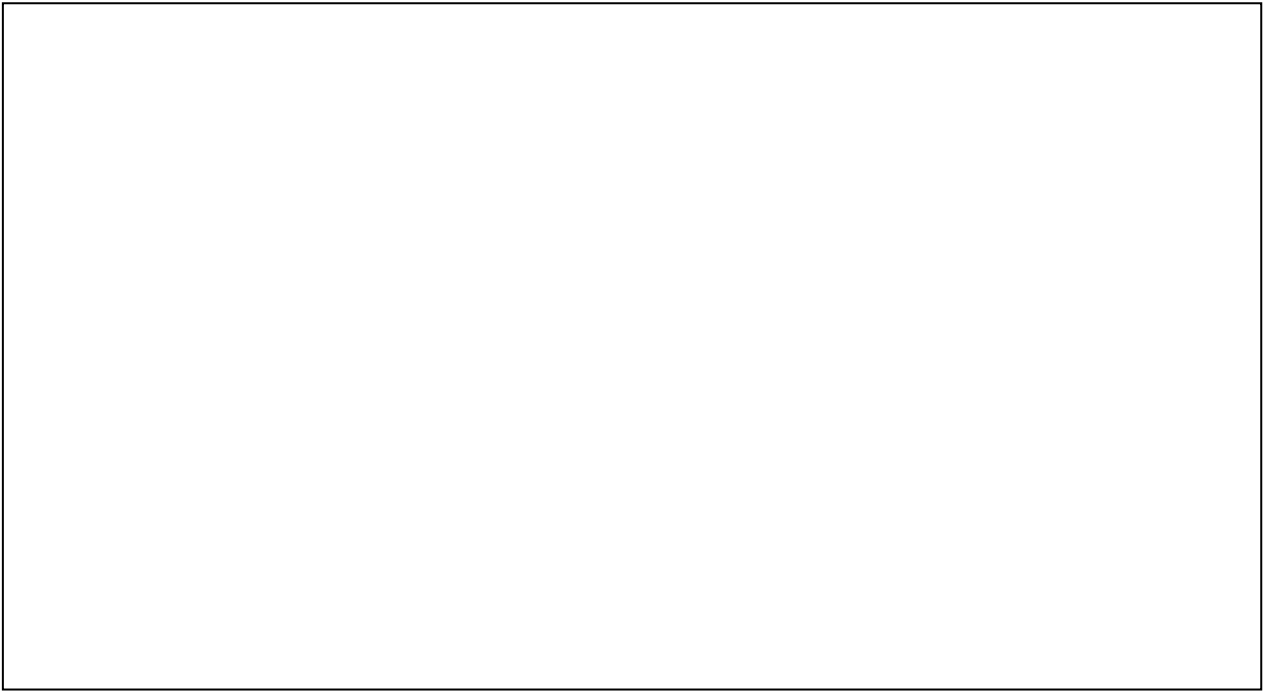


Рисунок 19 – *****

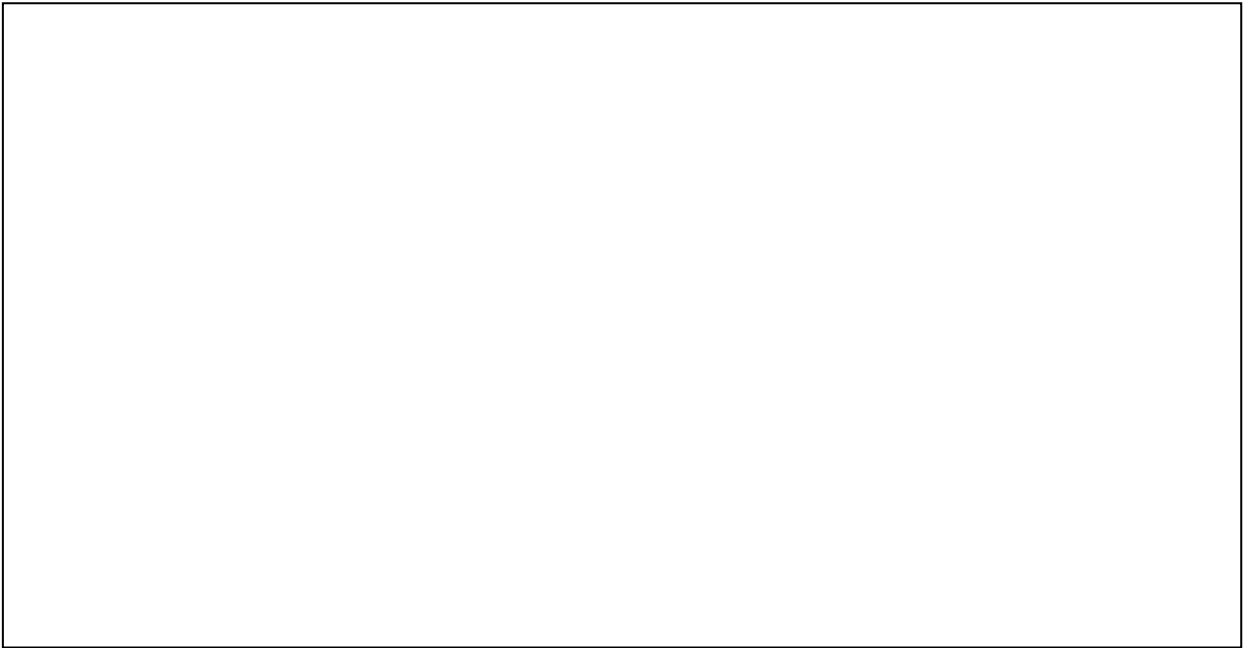


Рисунок 20 - *****

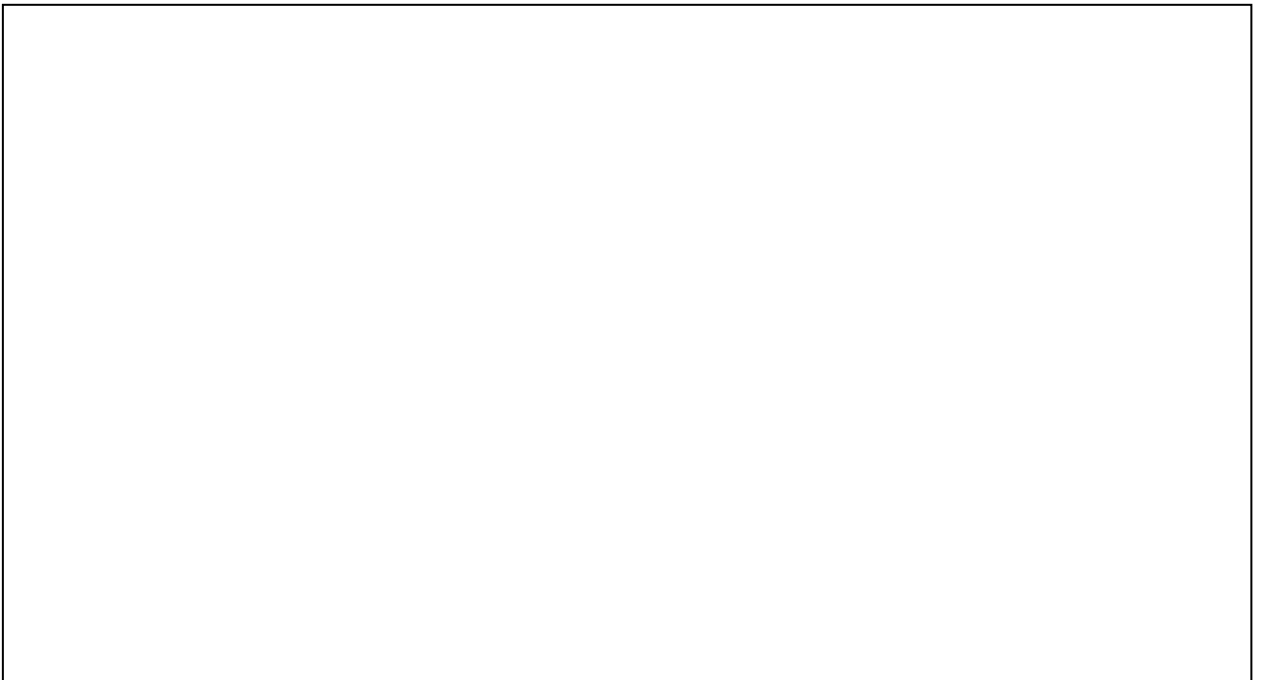


Рисунок 21 –*****

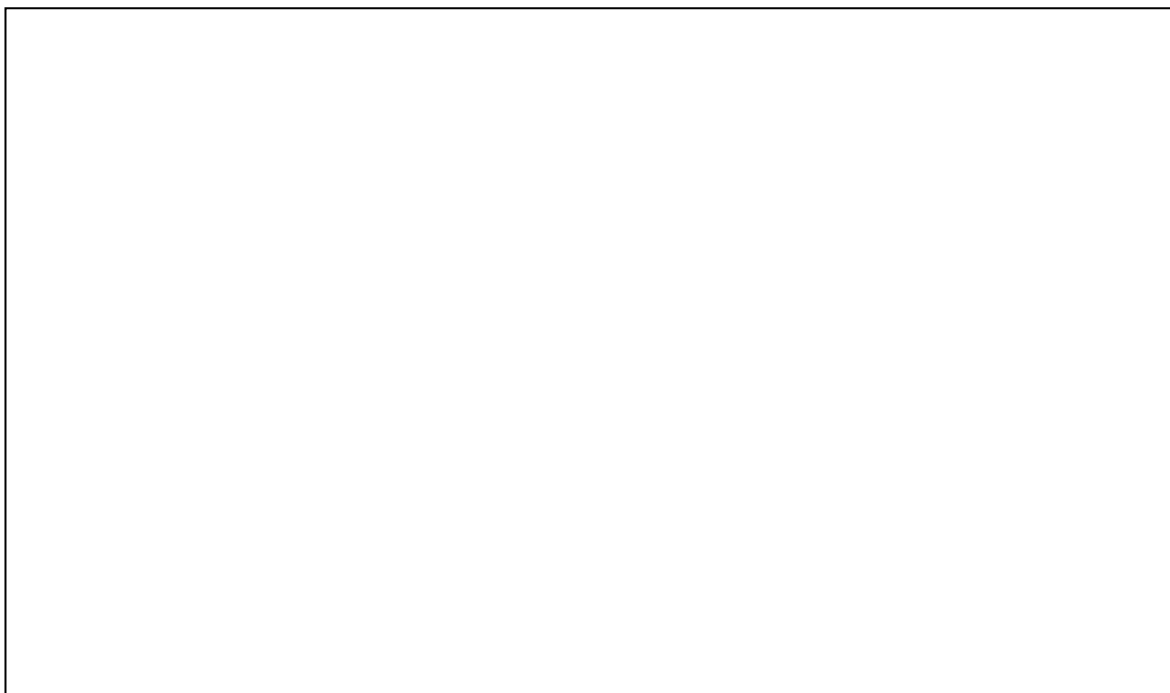


Рисунок 23 —*****

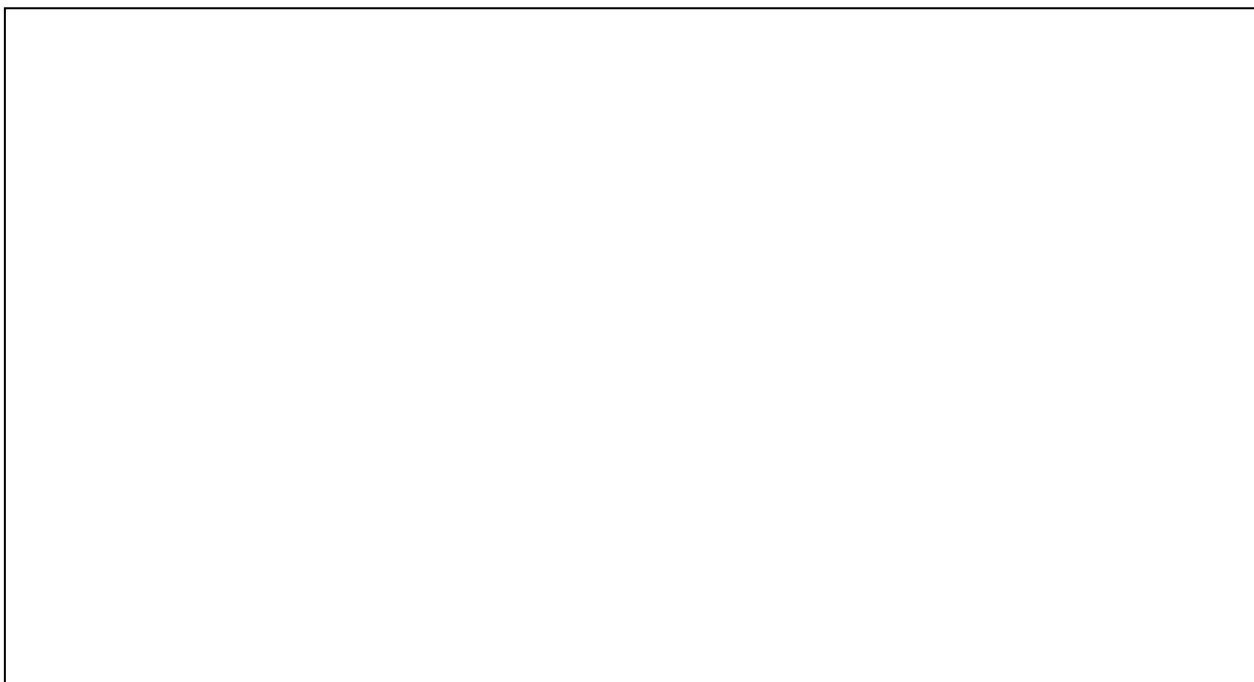


Рисунок 24 - *****

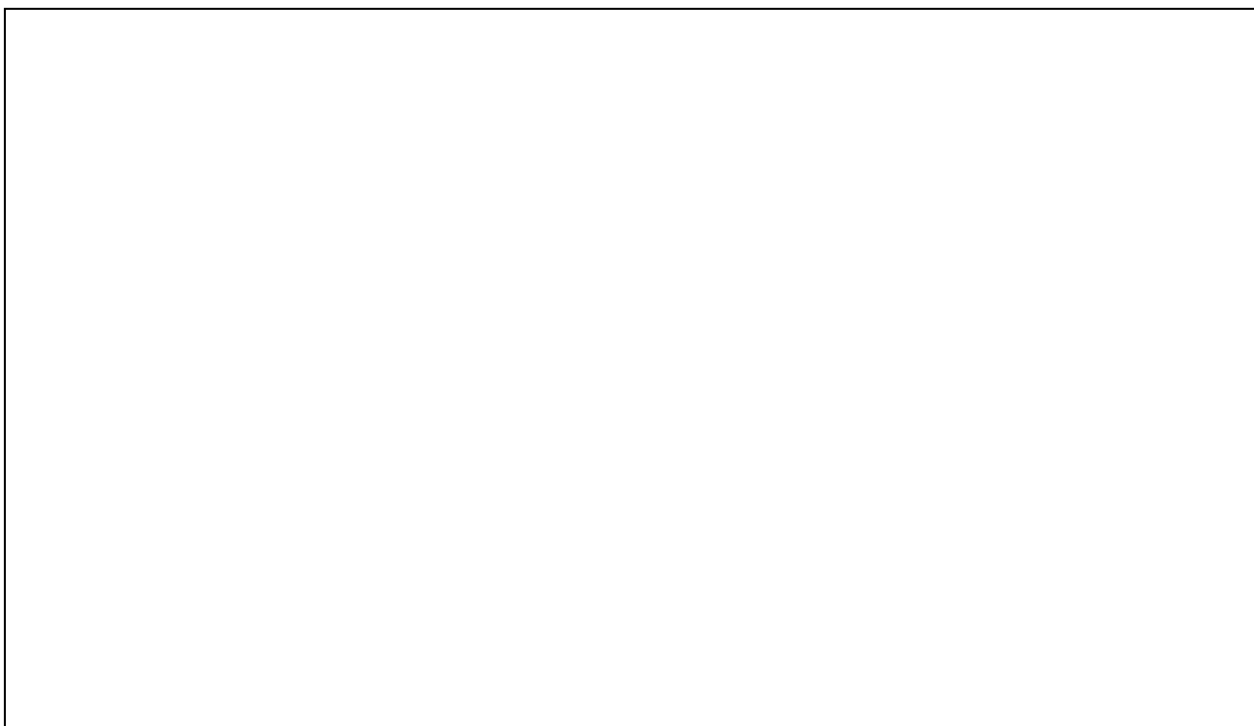


Рисунок 25 – *****

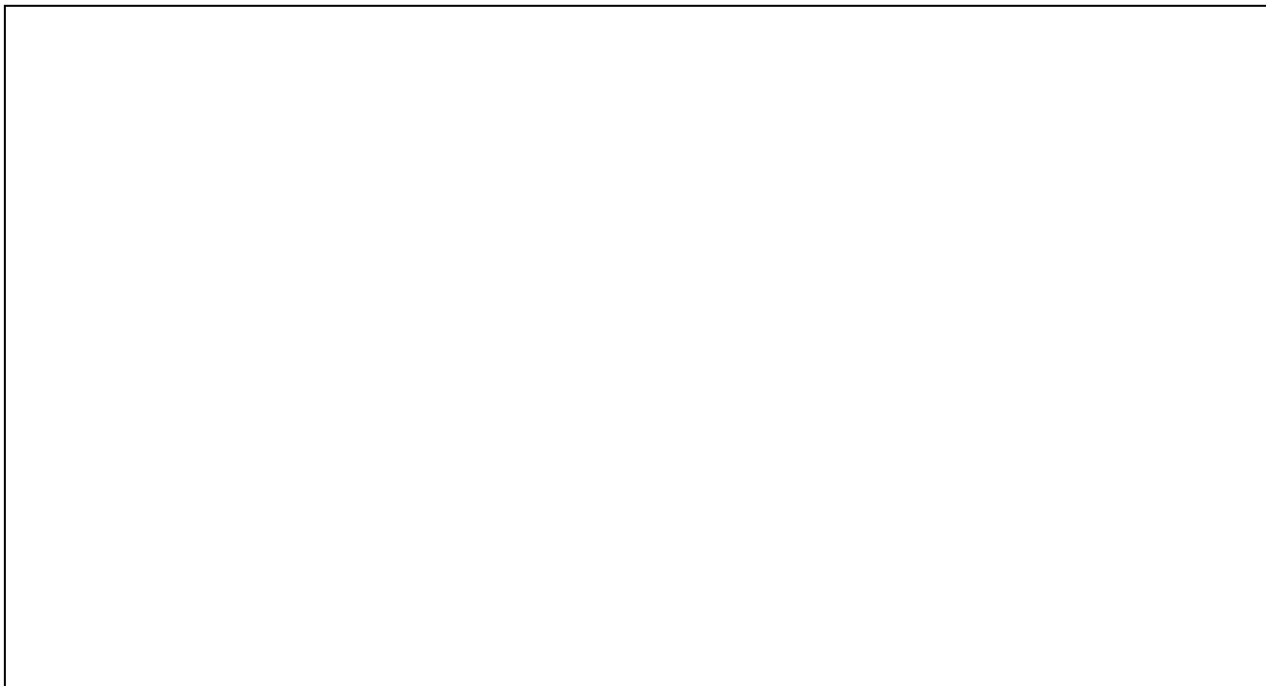


Рисунок 26 - *****

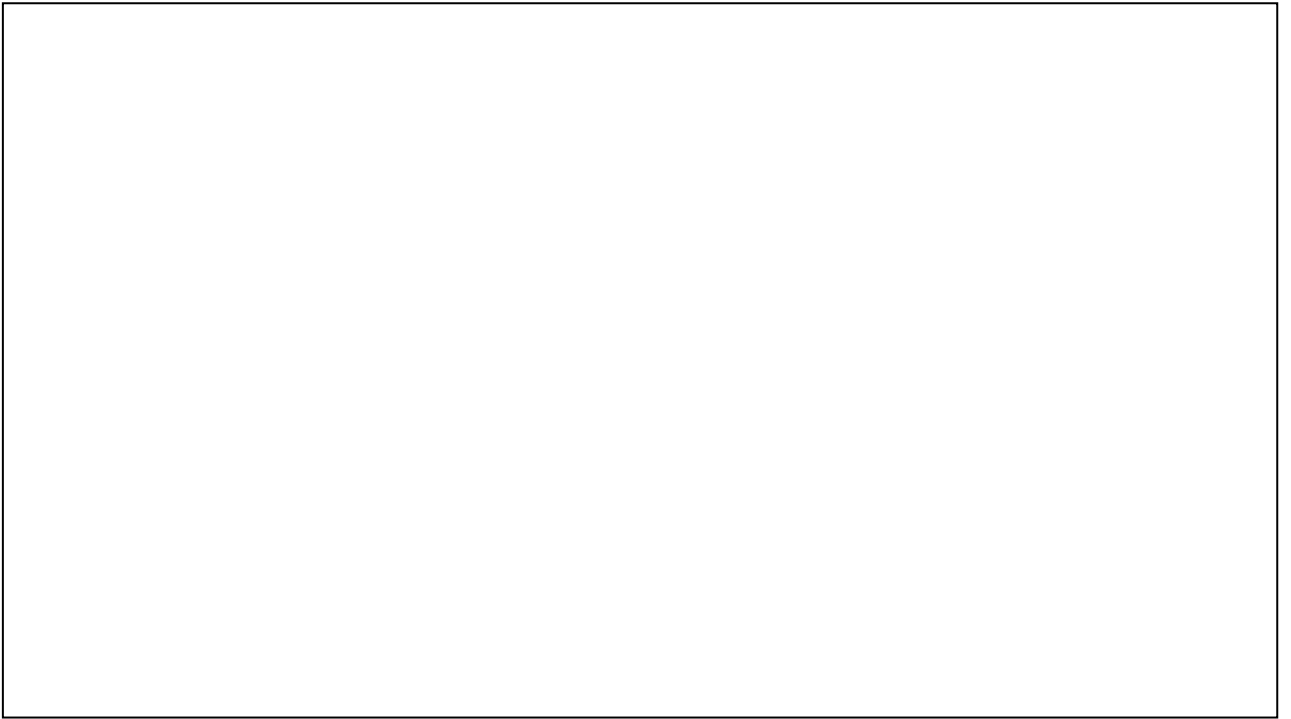


Рисунок 27 –*****

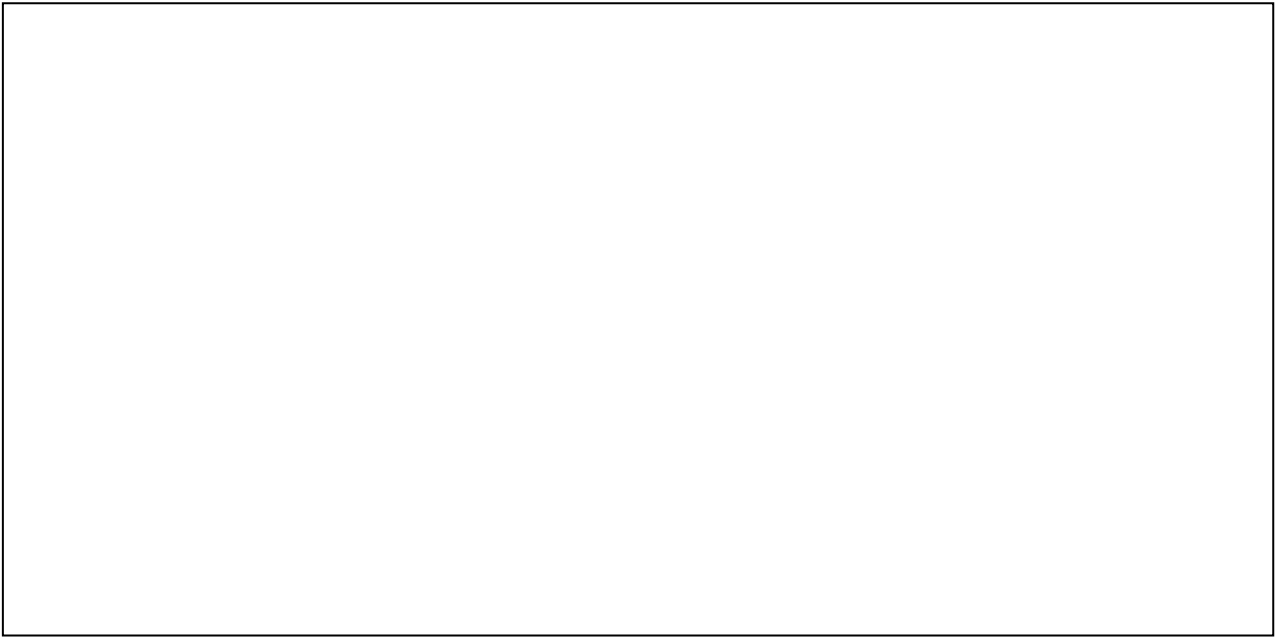


Рисунок 28 - *****

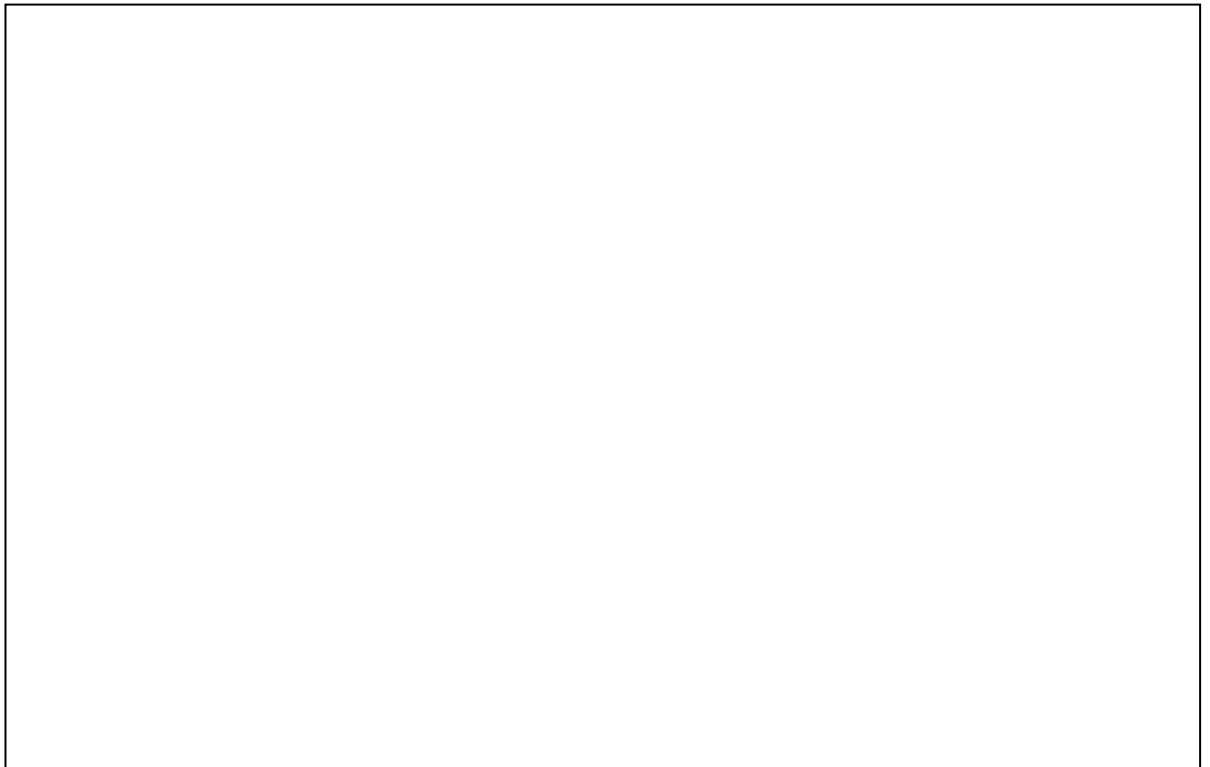


Рисунок 29 —*****



Рисунок 30 -*****
*****.

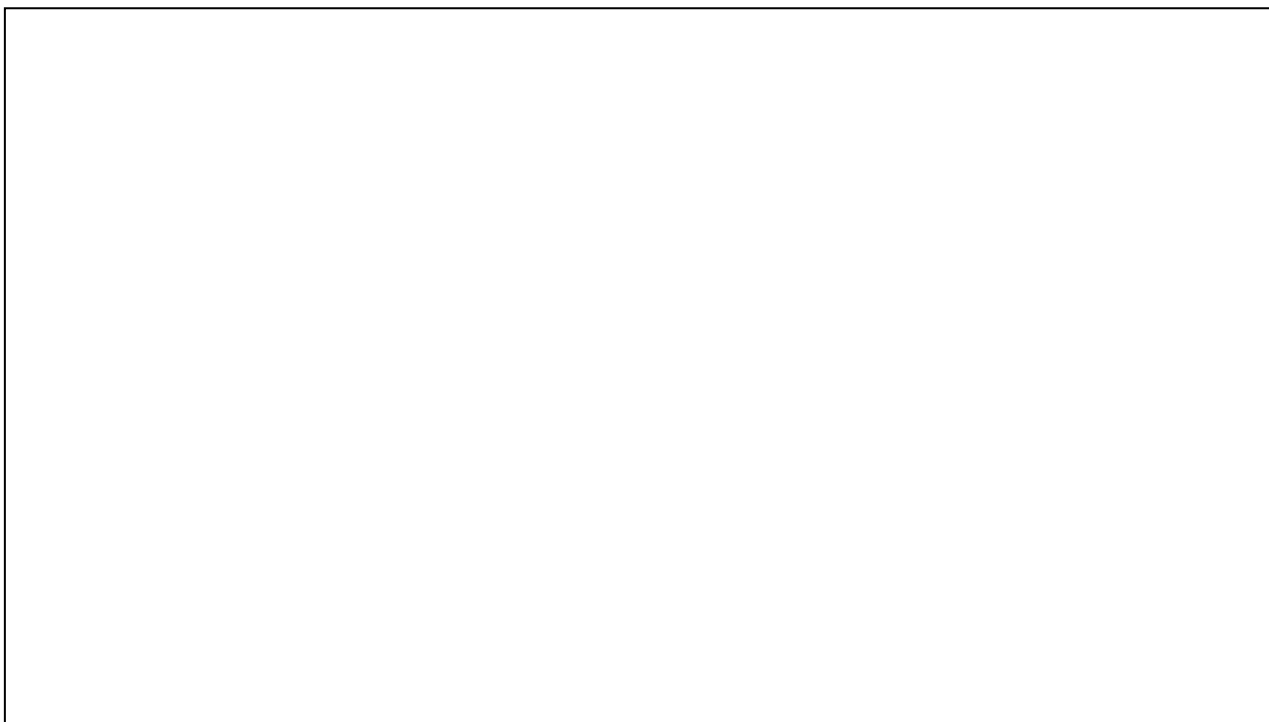


Рисунок 31 —*****

2.5 Характеристика исследуемых красителей

2.5.1 Бриллиантовый зеленый

Бриллиантовый зеленый – (Бис-(п-диэтиламино)трифенилангидрокарбинола оксалат) – синтетический краситель трифенилметанового ряда.

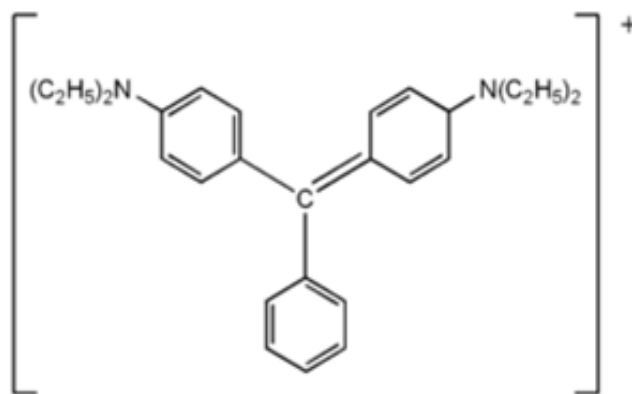


Рисунок 32 – Структурная формула красителя Бриллиантового зеленого

Антисептическое средство из группы красителей, золотисто-зеленый порошок, растворы имеют интенсивно зеленый цвет. Молекулярная масса: 482,64 г/моль. $\lambda_{\text{max}}=610$ нм [72].

Наиболее широко используется в медицине (в медицинской микробиологии). В промышленности используется как краситель для хлопка и шёлка, бумаги, древесины (окраски малоустойчивы к действию света и мокрым обработкам), применяется для изготовления фаналевых лаков. Используется также в сельском хозяйстве. В аналитической химии применяется в виде сульфата для фотометрического определения В, Sb, Re, Au, Ta, Tl, Hg, Zn, входящих в состав некоторых анионов. В токсикологической химии и судебно-медицинской токсикологии применяется в качестве качественного реактива на соли таллия. Также применяется как рН-индикатор для микроскопии; с переходом от желтого при рН 0,1 к зелёному при рН 2,6 [73].

2.5.2 Родамин С

Родамин С – представитель группы диаминопроизводных ксантеновых красителей.

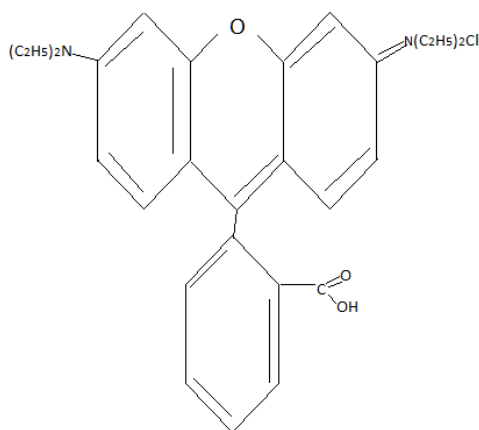


Рисунок 33 – Структурная формула красителя Родамина С

Родамин С хорошо растворим в воде (примерно 50 г/л) и имеет высокую стабильность к действию света. Молекулярная масса: 479,02 г/моль. $\lambda_{\text{max}} = 540$ нм[72].

Родамин С применяется для определения интенсивности и направления потоков жидкости, поскольку его легко обнаружить по флуоресценции. В биологии краситель используется при окраске препаратов для микроскопии. Следы родаминов трудно смыть с человеческой кожи и почти невозможно смыть с денежных купюр, поэтому данные красители используются для химических ловушек. Когда вор вскрывает мешок с деньгами, на руки ему попадает краситель, который может указать на злоумышленника даже через значительное время. Применяется также для крашения бумажной массы: в текстильной промышленности; для печатания по шерсти, шелку и полушерсти; в производстве лаков и чернил[74].

2.5.3 Эозин

Эозин (2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеин) – представитель группы диоксипроизводных ксантеновых красителей.

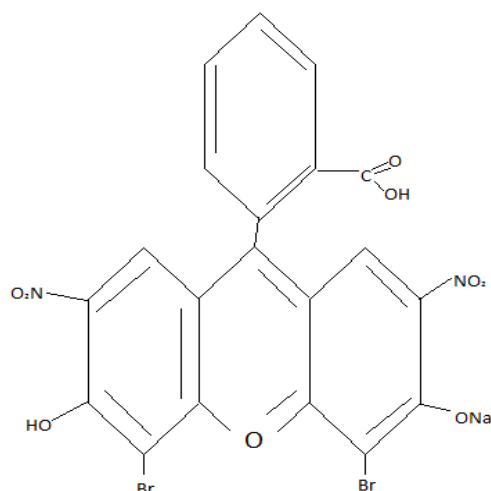


Рисунок 34 – Структурная формула красителя Эозина

Эозин растворим в воде, интенсивно розового цвета. Молекулярная масса: 447,90 г/моль. $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ нм}$ [72].

Из-за низкой устойчивости к действию света применяется главным образом для приготовления красных чернил и карандашей, губной помады, румян, для окрашивания бумаги, моторных топлив, биологических препаратов, парфюмерных изделий, как компонент полиграфических красок; динатриевая соль эозина (эозин желтоватый, эозин Н) — кислотно-основной люминесцентный индикатор (при pH 1-3 появляется зелёная люминесценция); адсорбционный индикатор для аргенометрического определения Вг и I (цвет люминесценции меняется от красного к фиолетовому)[75].

2.6 Исследование сорбционной активности композитов по отношению к красителям

Бриллиантовому зеленому, Родамину С, Эозину

1. ***;
2. ***;
3. ***;
4. ***;
5. ***;
6. ***;
7. ***;
8. ***.



(18)

Таблица 7 —*****

***	***		
	***	***	***
**	*	*	*
**	*	*	*
**	*	*	*
**	*	*	*
**	*	*	*
**	*	*	*
**	*	*	*
**	*	*	*
**	*	*	*

Продолжение таблицы 7

***	***		
	***	***	,***
**	*	*	*
**	*	*	*
<i>Примечания</i> ***** ***** ***** ***** ***** ***** ***** ***** ***** ***** *****			

2.7 Оценка каталитической активности композитов в условиях системы Раффа-Фентона по отношению к красителям Бриллиантовому зеленый, Родамину С, Эозину

Продолжение таблицы 8

***	***	***	***
	***	***	***
**	*	*	*
**	*	*	*
**	*	*	*
**	*	*	*
<i>Примечания</i> ***** ***** ***** ***** ***** ***** ***** ***** *****			

Таблица 9 - *****

***	***	***	***	***
	***	***	***	***
**	*	*	*	*
**	*	*	*	*
**	*	*	*	*

Продолжение таблицы 9

***	***	***	***	***
	***	***	***	***
**	*	*	*	*
**	*	*	*	*
**	*	*	*	*
**	*	*	*	*
**	*	*	*	*
**	*	*	*	*
<i>Примечания</i> ***** ***** ***** ***** ***** ***** ***** ***** *****				

Таблица10 - ****

***		***	***	***
		***	***	***
***		*	*	*
**	*	*	*	*
	*	*	*	*
	*	*	*	*

Примечания

2.8 Изучение каталитической активности композитов в условиях озонирования по отношению к красителям Бриллиантовому зеленому, Родамину С, Эозину

Таблица 11 – *****

***	***	***	***
	***	***	***
**	*	*	*
**	*	*	*
**	*	*	*
**	*	*	*
**	*	*	*
**	*	*	*
**	*	*	*
**	*	*	*
**	*	*	*

Примечания

2.9 Определение продуктов деградации красителей после озонирования с участием
композита (Sm^{3+}) на основе хонгурина

2.9 .1 Исследование процессов фотокаталитической деградации красителей методом
сканирующей спектрофотометрии

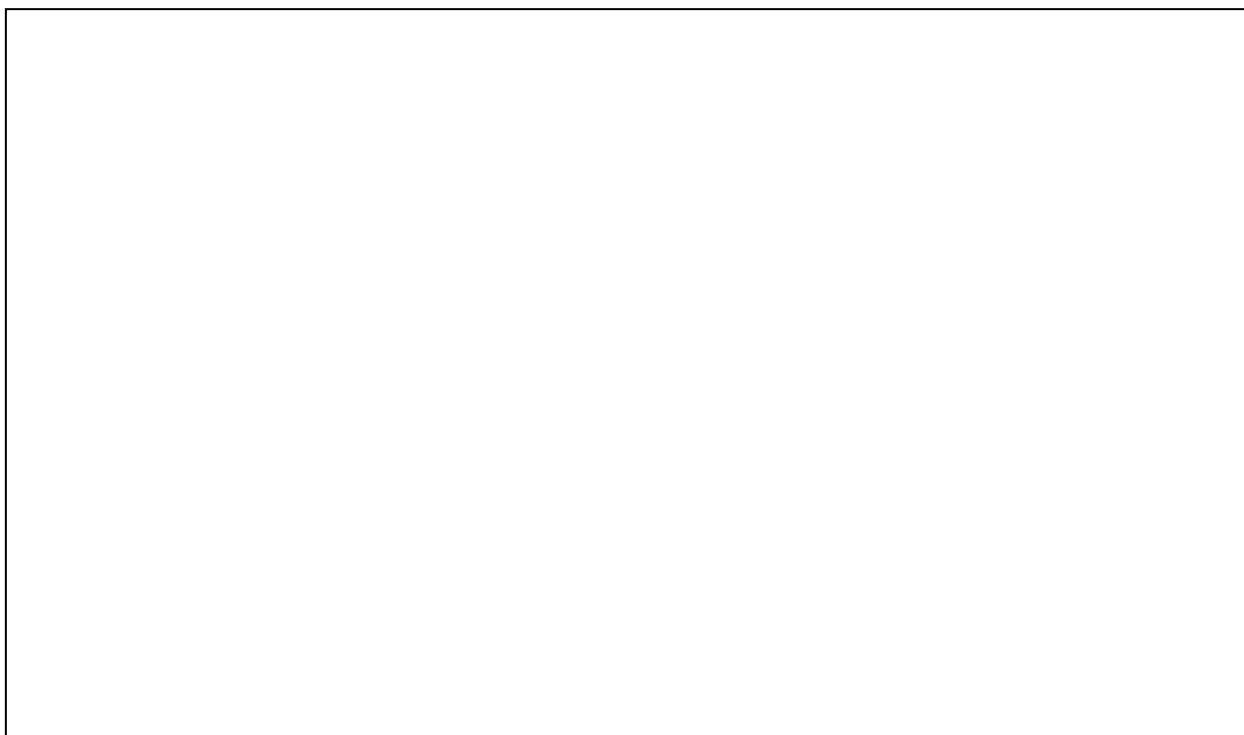


Рисунок 35 — *****

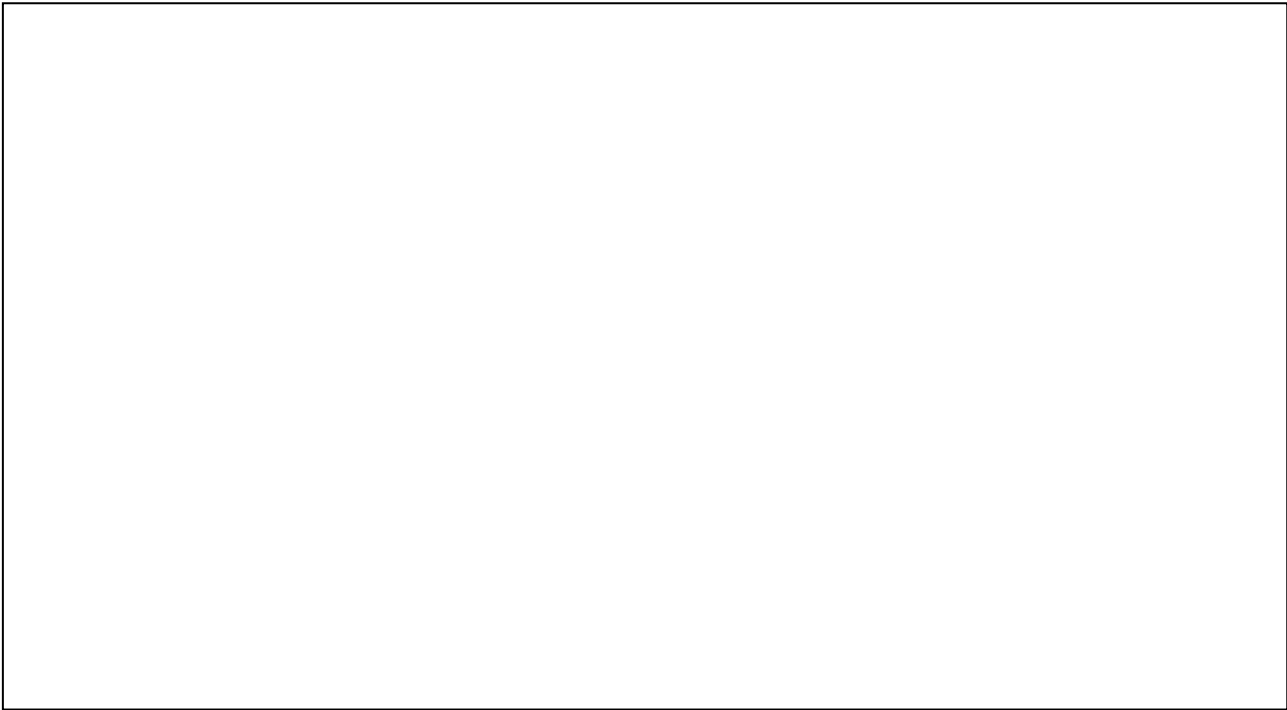


Рисунок 36 – *****



Рисунок 37 – *****

Таблица 13 - *****

***	***	***
**	**	-
**	**	**
**	**	-
**	**	**
**	**	-
**	**	-
**	**	-
**	**	-



Рисунок 38 — *****

Таблица 14 - *****

***	***	***
**	**	-
**	**	**
**	**	**
**	**	**
**	**	-
**	**	**
**	**	**
**	**	**
**	**	-
**	**	**
**	**	-
**	**	-
**	**	-
**	**	-
**	**	-

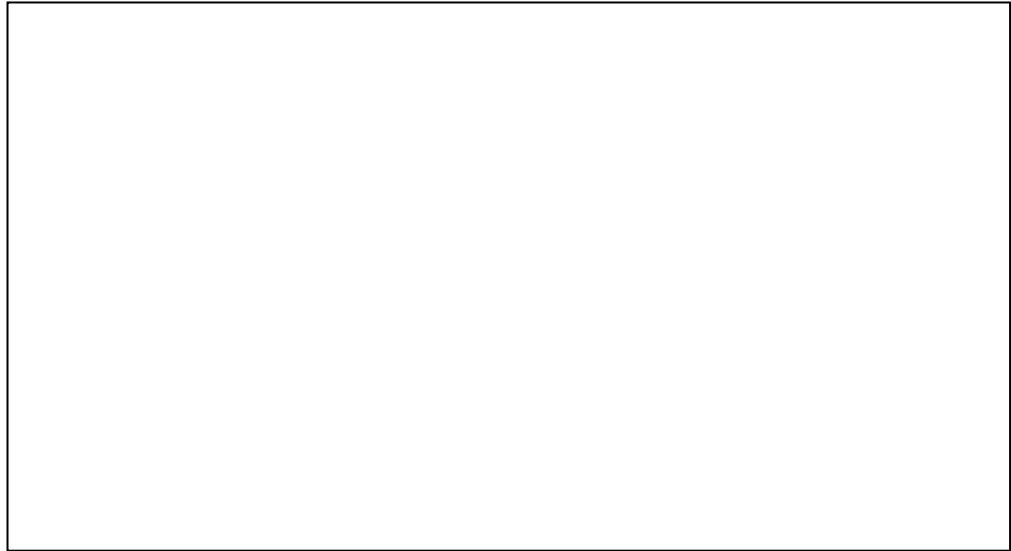


Рисунок 39 – *****



Обсуждение результатов

[illegible]

[illegible]

ВЫВОДЫ

1. Получены природные композиты на основе торфа методом насыщения и на основе цеолитов методом Печини. В качестве модифицирующих агентов использовали соли Ce^{4+} , Sm^{3+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} .
2. Проведена оценка технологических характеристик природных композитов. Определены площади удельной поверхности, средний размер пор, количество и распределение модифицирующего агента по поверхности катализаторов. Показано, что модифицирование природных композитов приводит к незначительному увеличению удельной поверхности и размера пор. Установлено, что распределение модификаторов по поверхности композитов не является равномерным.
3. Индикаторным методом и рН-метрии исследованы кислотно-основные свойства поверхности композитов. Выявлено, что на кислотно-основные свойства поверхности композитов влияет природа модифицирующего иона.
4. Оценена каталитическая способность композитов при деколоризации растворимых красителей Бриллиантового зеленого, Родамина С, Эозина в условиях озонирования и УФО. Показано, что полученные катализаторы проявляют высокую каталитическую активность к исследуемым красителям; в условиях системы Раффа-Фентона могут использоваться не только ионы железа (II, III), но и другие поливалентные металлы.
5. Методом сканирующей спектрофотометрии и определением ХПК, показано, что в условиях внешних воздействий наблюдается практически полная деградация красителей в водных растворах.
6. Установлена взаимосвязь между кислотно-основными свойствами поверхности композитов и их каталитической активностью.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dükkancı, M. Ultrasonic degradation of oxalic acid in aqueous solutions / M. Dükkancı, G. Gündüz // *Ultrason. Sonochem.* – 2006. – Vol. 13. – № 6. – P. 517–522.
2. Oppenlander, T. Photochemical Purification of Water and Air / T. Oppenlander. – Weinheim: Wiley. – Vch Verlag, 2003. P. 368.
3. Wadley, S. Fenton processes. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment Edited by Simon Parsons / S. Wadley, D. Waite T. – IWA Publishing, 2004. – P. 111–135.
4. Соболева Н.М. Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды / Н.М. Соболева, А.А. Носонович, В.В. Гончарук // *Химия и технология воды.* – 2007. – Т. 29. – № 2. – с. 125–159.
5. Колинко П.А. Закономерности фотокаталитического окисления азотсодержащих соединений на поверхности диоксида титана: автореф. дис.... к.х. н. / П.А. Колинко. – Новосибирск, 2009. – 17 с.
6. Kasprzyk-Hordern B. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment / B. Kasprzyk-Hordern, M. Ziolk, J. Nawrocki // *Applied Catalysis B: Environmental.* - 2003. V. 46. – P. 639 – 669.
7. Fernando J. Beltran $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst to improve the ozonation of oxalic acid in water / J. Beltran Francisco Fernando, J. Rivas. A. // *Applied Catalysis B: Environmental.* - 2004. – № 47. – P. 101 - 109.].
8. Лиштван И.И. Физические свойства торфа и торфяных залежей / И.И. Лиштван, Е.Т. Базин, В.И. Косов. – Минск: Наука и техника, 1985. – 240 с.
9. Лиштван И.И. Основные свойства торфа и методы их определения / И.И. Лиштван, Н.Т. Король. - Минск: Наука и техника, 1959. – 157 с.
10. Белькевич П.И. Торф и проблема защиты окружающей среды / П.И. Белькевич, Л.Р. Чистова. – Минск: Наука и техника, 1979. – 59 с.
11. Чистова Л.Р. Исследование свойств некоторых торфов БССР : автореф. канд. дис. / Л.Р. Чистова. - Минск, 1960. – 46 с.
12. Смит Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Дж. Смит. – М.: Мир, 1980. – 103 с.
13. Цхакая Н.Ш. Японский опыт по использованию природных цеолитов / Н.Ш. Цхакая, Н.Ф. Квашали. – Тбилиси: Мецниереба, 1983. – 130 с.
14. Природные цеолиты / Г.В. Цицишвили [и др.]. – М.: Химия, 1985. – 224 с.

15. Челищев Н.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья / Н.Ф. Челищев, Б.Г. Беренштейн, В.Ф. Володин. – М.: Недра, 1987. – 175 с.
16. Челищев Н.Ф. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов / Н.Ф. Челищев, Б.Г. Беренштейн, В.Ф. Володин. - М.: Наука, 1988г. -127с.
17. И.В.Столярова, И.Б.Ковбань, Р.В.Приходько, А.О.Кушко, М.В.Сычев, В.В.Гончаров Взаимосвязь между каталитическим поведением цеолитов FeZSM-5 в реакции окислительной деструкции красителей и природой их активных центров. - Журн. прикл. Химии, 2007. Вып.5. с. 767-773.
18. Размахнин К.К., Хатькова А.Н. Модификация свойств цеолитов с целью расширения областей их применения // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2011. - №4. – с. 246-252
19. URL: <http://www.findpatent.ru/patent/220/2203853.html> (дата обращения: 07.02.2016)
20. Машкова С.А. Очистка сточных вод с помощью природных сорбентов и их модифицированных аналогов: автореф. дис. ... к.х.н. / С.А. Машкова. – Владивосток, 2007. – 30 с.
21. Пат. 2277013 Российская Федерация. Способ получения сорбентов для очистки воды / Шапкин Н.П., Постойкин В.В., Завьялов Б.Б., Нгуен Т.Н.; заявлено 01.12.04, опубл. 27.05.06, Бюл. №15. – 5 с.
22. URL: <http://nauchforum.ru/node/4335> (дата обращения: 07.02.2016)
23. Танабе К. Твердые кислоты и основания / К. Танабе. – М.: Химия, 1973. – 183 с. ; Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела / С. Моррисон. – М.: Мир, 1980. – 488 с. ; Парфит Г. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Г. Парфит, К. Рочестер. – М.: Мир, 1986. – 485 с.
24. Кудряшова А.И. Кислотно-основные свойства поверхности оксидов кремния, алюминия, цинка, магния и их изменения в процессах структурно-химических превращений: дис. ... к.х.н. / А. И. Кудряшова. – Л., 1987. – 221 с.
25. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел: [учеб.-метод. пособие] / Т. С.Минакова. – Томск: Изд-во Том.ун-та, 2007. – 284 с.
26. Нечипоренко А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердых оксидов и халькогенидов: дис. ... к.х.н. / А. П. Нечипоренко. – СПб., 1995. – 464 с.
27. Минакова Т.С. Адсорбционные, каталитические и другие физико-химические свойства сульфидов металлов подгруппы цинка: дис. ... к.х.н. / Т.С. Минакова. – Томск, 1967. – 176 с.

28. Методические материалы и практические работы по определению кислотно-основных свойств поверхности: [учебн.-метод. пособие] / Л.Ф. Иконникова [и др.]. – Томск: ТГАСУ, 2003. – 30 с
29. Бейтс Р. Определение pH. Теория и практика / Р. Бейтс. – Л.: Химия, 1968. – 400 с.
30. Cornell R.M., Posner A.M. Quirk J.P. // J. Coll. Int. Sci. – 1975. Vol. 53. - №6. – P. 1667 – 1690
31. Parks G.A. and de Bruyn P.L. The zero points of oxides // J. Phys. Chem. – 1962. – Vol.66. – №6. – P. 967-973.
32. Васильев В.П. Физико-химические методы анализа / В.П. Васильев. - М.: Дрофа, 2003. – 386 с.
33. Булатов М.И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / М.И. Булатов, И.П. Калинин. – Л.: Химия, 1986. - 432 с.
34. Пешкова В.М. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии / В.М. Пешкова, М.И. Громова. - М.: Высшая школа, 1976. - 280 с.
35. Валова В. Физико-химические методы анализа / В. Валова, Л. Абесадзе. – М.: Дашков и К, 2010. – 224 с.
36. Физико-химические методы анализа / В.Б. Алексеевский [и др.]. - Л.: Химия, 1988. – 392 с.
37. Бабко А. К. Фотометрический анализ / А. К. Бабко, А. Г. Пилипенко.— М.: Химия, 1968. – 389 с.
38. Бёккер Ю. Спектроскопия / Ю. Бёккер. - М.: Техносфера, 2009. – 528 с.
39. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей / Б.И. Степанов. – М.: Химия, 1977. – 486 с.
40. Большая Советская Энциклопедия. – 3-е изд. – М., 1969-1978 г.
41. Желтов А.Я. Теория цветности органических соединений. Свойства возбужденного состояния молекул и его дезактивации / А.Я. Желтов, В.П. Первалов. – М.: Издательство "КолосС", 2010. – 298 с.
42. Шалбак А. Сравнительное исследование процессов обесцвечивания и деструкции красителей : дис. ... к. х. н. / А. Шалбак. – М., 2010. – 149 с.
43. Богословский Б.М. Химия красителей / Б.М. Богословский, Н.Г. Лаптев. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по легкой промышленности, 1957. – 434 с.

44. Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative. / Robinson T. and others. // *Bioresource Technology*. – 2001. – Vol. 77.-№3. – PP. 247-255.
45. Беккер Г.О. Введение в фотохимию органических соединений / Г.О. Беккер, А.В. Ельцова. – М.: Мир, 1968. – 672 с.
46. Andreozzy R. *Catalysis Today* / R. Andreozzy, V. Caprio, A. Insola. – 1999. – 51 p.
47. В.А. Проскурянов Очистка сточных вод в химической промышленности / В.А. Проскурянов, Л.И. Шмидт. – М.: Химия, 1977. – 160с.
48. Hoigne J. The chemistry of ozone in water//*Process technologies for water treatment*/Ed.S.Stucki.-N.Y.:Plenum Press,1988.-P.121-141
49. Гончарук В.В. Озонирование как метод подготовки питьевой воды:возможные побочные продукты и токсикологическая оценка/В.В.Гончарук, Н.Г.Потапченко, В.Ф.Вакуленко //Химия и технология воды.-1995.-Т.17,-№1.-С.3-33
50. Simultaneous photodegradation and Ozonation plusUV radiation of phenolic acids — Major pollutants in agroindustrial wastewaters / F.J. Benitez and others. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1997. - Vol. 70. - PP. 253.
51. Szpyrkowicz L. Comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent / L. Szpyrkowicz, C. Juzzolino, S.N. Kaul // *Water Res.* – 2001. – Vol. 35.-№ 9. – PP. 2129-2136.
52. MunterR. Advancedoxidationprocesses (AOPs): Watertreatmenttechnologyforthetwenty-firstcentury / R. Munterandothers. // *Kemia. Kemi.* – 2001. – Vol. 28. - 15. – PP. 354-362.
53. Balcioglu I.A. Partial oxidation of reactive dyestuffs and synthetic textile dye-bath by the O₃ and O₃/H₂O₂ processes / I.A. Balcioglu, I. Arslan // *Water Science and Technology*.– 2001. –Vol.43.-1 2. – PP. 221-228.
54. Sychev A. Y. Iron compounds and the mechanisms of the homogeneous catalysis of the activation of C and H₂O₂ and of the ativation of organic substrates / A.Y. Sychev, V.G. Isak // *Russian Chemical Reviews*.–1995.-1 64. – PP. 1105-1129.
55. MericSureyya Removal of color and COD from a mixture of four reactive azo dyes using fenton oxidation process / MericSureyya, KaptanDeniz, TunayOlca // *J. Environ. Sci. andHealth.A.* – 2003. –Vol. 38. - 1 10. – PP. 2241-2250.
56. Huan-yanXu. A novel catalyst in mineral-catalyzed Fenton-like system for dyeing wastewater discoloration / Huan-yanXu, Murari Prasad. // *Journal of Hazardous Materials*. –2009. – Vol. 65. – PP. 1186-1192.
57. PirkanniemiK., SillanpaaM. // *Chemosphere*. 2002. V. 48. N 10. P. 1047 – 1060.

58. Fernando J. Beltrán Ozone-enhanced oxidation of oxalic acid in water with cobalt catalysts. 1. Homogeneous catalytic ozonation / J. Beltrán Fernando, J. Rivas Francisco, Montero-de-Espinosa Ramón // Ind. and Eng. Chem. Res. 2003. Т. 42. № 14. - P. 3210-3217, 3218-3224.
59. Савинов Е.Н. Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха // Соревновательный образовательный журнал. – 2000. – № 1. – С. 52 – 56.
60. Кузнецова Е.В. Новые железосодержащие катализаторы и фотокатализаторы для процессов окисления органических веществ в мягких условиях: автореф. дис. ... к.х.н. / Е.В. Ц. Кузнецова. – Новосибирск, 2005. – 151 с.
61. Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л. Нанокompозитные органоминеральные гибридные материалы // Инженерный вестник Дона, № 2. 2014. – 51 с.
62. Кравцова А.А., Блинов А.В., и др. Исследование влияния pH реакционной среды на кислотно-основные свойства поверхности наночастиц TiO₂, синтезированного золь-гель методом // Инженерный вестник Дона, № 1. 2015. – 11 с.
63. Метод Печини [Электронный ресурс] // Википедия: свободная энцикл. – Электрон. дан. – [Б. м.], 2015. – URL: http://ru.wikipedia.org/wiki/Метод_Печини (дата обращения: 09.11.2015).
64. Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified TiO₂ photocatalysts / A. Nada and others // Int. J. Hydr. Energy. – 2005. – V. 30. – P. 687-691.
65. Iron-catalysed Hydrogen Production from Formic Acid / A. Boddien and others // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – V. 132. – P. 8924-8934.
66. W. Li, Se Oh Photocatalytic Hydrogen Production from Water over M-Doped La₂TiO₇ (M=Cr, Fe) under Visible Light Irradiation ($\lambda > 420\text{nm}$) / H. Kim and others // J. Phys. Chem. – 2005. – V. 109. – P. 2093-2102.
67. Visible-light photocatalytic hydrogen production from ethanol-water mixtures using a Pt-CdS-TiO₂ photocatalysts / N. Stratakis and others // Catalysis Today. – 2010. – V. 151. – P. 53-57.
68. Ce (III) species supported zeolites as novel photocatalysts for hydrogen production from water / J. K. Reddy and others // Catalysis Today. – 2009. – V. 141. – P. 89.
69. Photocatalytic hydrogen production from aqueous methanol solution with CuO/Al₂O₃/TiO₂ nanocomposite / T. Miwa and others // Int. J. Hydr. Energy. – 2010. – V. 35. – P. 6554-6560.
70. Вячеславов А.С. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота / А.С. Вячеславов, Е.А. Померанцева. – М.: 2006. – 55 с.
71. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1971. – 456 с.

72. ГОСТ 4919.1 -77 Методы приготовления растворов индикаторов и буферных растворов. – Взамен ГОСТ 4919.1 – 68; введ. 1978 – 01 – 01. – М.: Из-во стандартов, 1977. – 23 с.
73. URL: <http://ukhp.ru/92-metalloindikator/543-brilliantovyy-zelenyj-oxalat.html> (дата обращения: 05.04.2016).
74. URL: http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_1847.html (дата обращения: 05.04.2016).
75. URL: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5388.html> (дата обращения: 05.04.2016).
76. URL: <http://www.osmotics.ru/ru/vse-o-stokah/podrobno-pro-hpk-i-bpk> (дата обращения: 15.04.2016).
77. Орлов Д. С. Гуминовые кислоты почв и общая теория гумификации. – М.: МГУ, 1990. – 325 с.
78. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
79. А.В. Бирюков, А.В. Лебедь, Н.О. Мchedlov-Петросян Инфракрасные спектры молекулярных и ионных форм флуоресцеина, эозина и 2,4,5,7-тетранитрофлуоресцеина в ДМСО: теоретический расчет и эксперимент// Вісник Харківського національного університету. 2010. № 895. Хімія. Вип. 18(41)

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Результаты электронно-спектроскопического исследования поверхности

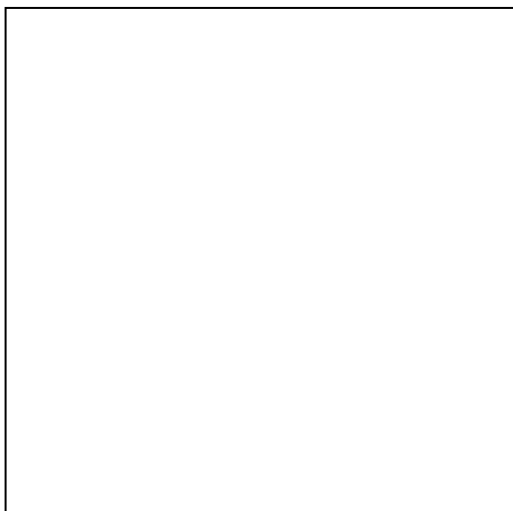


Рисунок 1 – *****

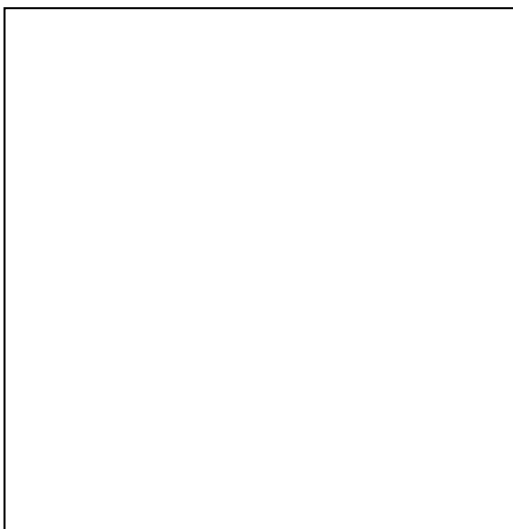


Рисунок 2 – *****

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Градуировочные графики для красителей

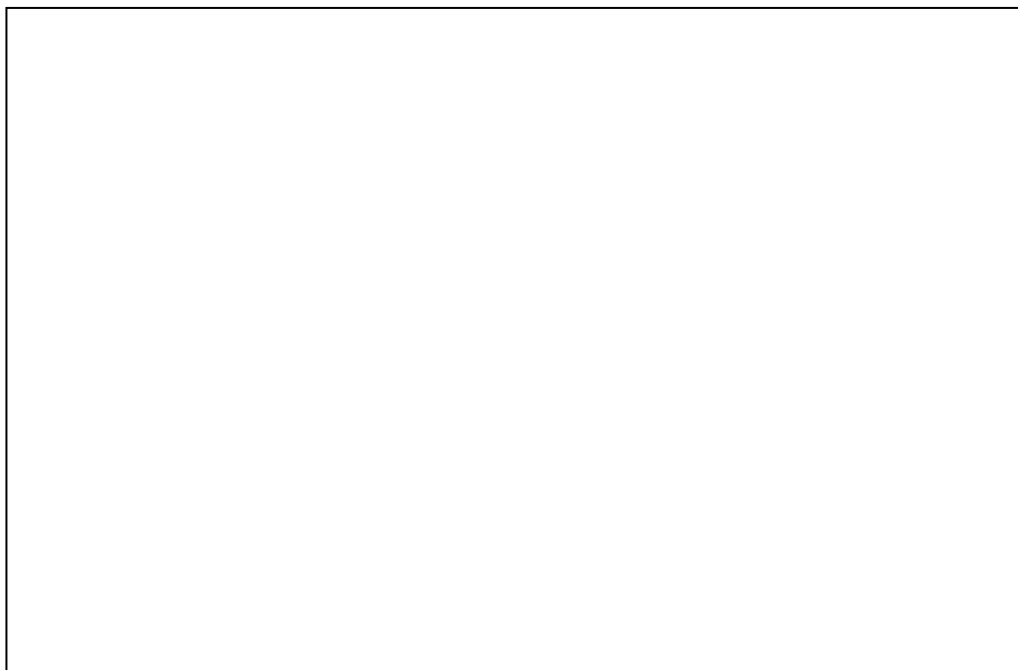


Рисунок 1 – *****

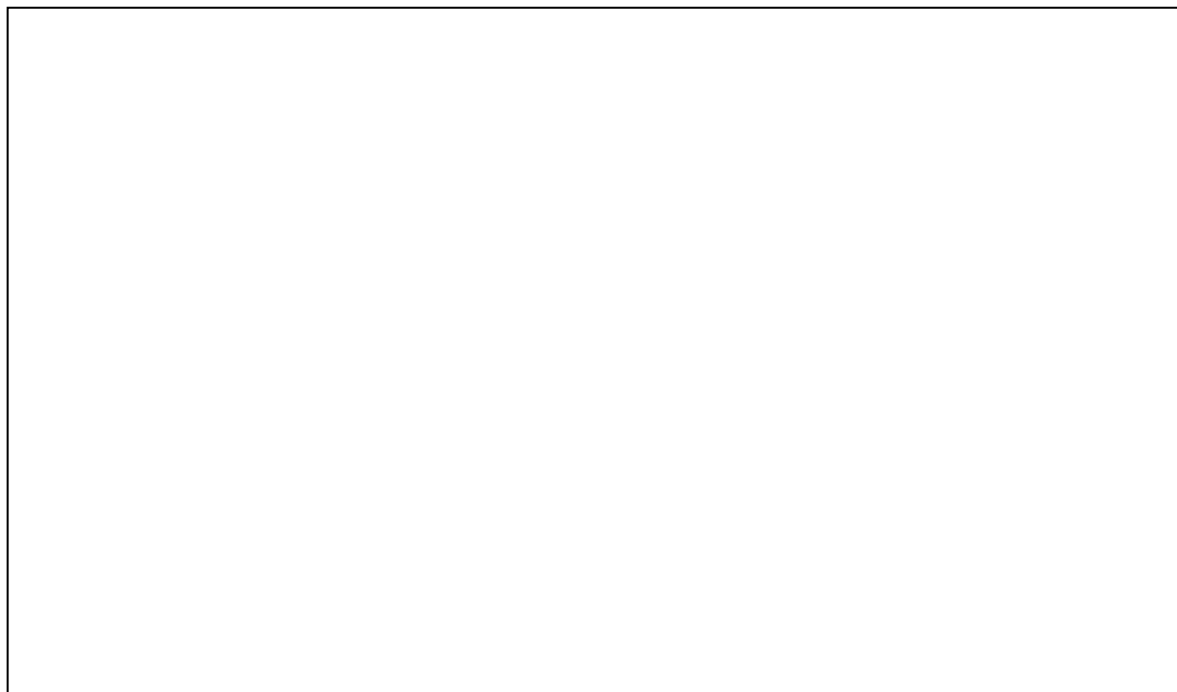


Рисунок 2 – *****

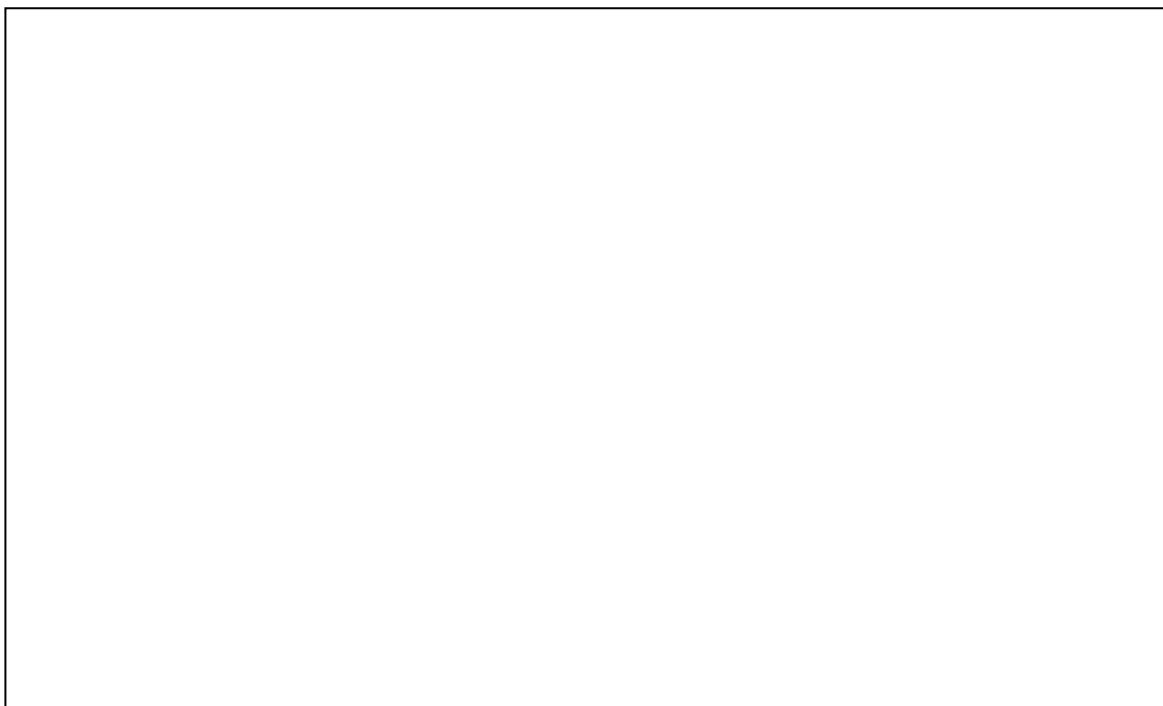


Рисунок 3 – *****



Введите текст:

...или загрузите файл:

Файл не выбран...

Выбрать файл...

Укажите год публикации:

2016 ▼

Выберите коллекции

Все

Рефераты

Авторефераты

Иностранные конференции

Википедия

Российские конференции

Иностранные журналы

Российские журналы

Энциклопедии

Англоязычная википедия

Анализировать

Обработан файл:

диплом итоговый вариант Максименко Т.А..docx.

Год публикации: 2016.

Оценка оригинальности документа - 99.48%

Процент условно корректных заимствований - 0.0%

Процент некорректных заимствований - 0.52%

Просмотр заимствований в документе

Время выполнения: 45 с.

Документы из базы

Источники заимствования

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ЦЕНТРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗЕРЕН КВАРЦЕВЫХ ПЕСКОВ НЕКОТОРЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РОССИИ
<http://cyberleninka.ru/article/n/opredelenie-kislotno-osnovnyh-tsentrov-na-poverhnosti-zeren-kvartsevyh-peskov-nekotoryh-mestorozhdeniy-rossii>

Авторы: АНТОШКИНА Е.Г., СМОЛКО В.А..

Год публикации: 2008. Тип публикации: статья научного журнала.

<http://cyberleninka.ru/article/n/opredelenie-kislotno-osnovnyh-tsentrov-na-poverhnosti-zeren-kvartsevyh-peskov-nekotoryh-mestorozhdeniy-rossii> (<http://cyberleninka.ru/article/n/opredelenie-kislotno-osnovnyh-tsentrov-na-poverhnosti-zeren-kvartsevyh-peskov-nekotoryh-mestorozhdeniy-rossii>)

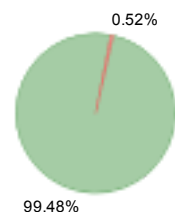
[Показать заимствования \(3\)](#)

2. Формирование оптимальной структуры и свойств легкого бетона как композиционного материала
<http://dlib.rsl.ru/loader/view/01002899382?get=pdf>

Авторы: Лейкин, Алексей Павлович.

Год публикации: 2005. Тип публикации: автореферат диссертации.

<http://dlib.rsl.ru/loader/view/01002899382?get=pdf> (<http://dlib.rsl.ru/loader/view/01002899382?get=pdf>)

[Показать заимствования \(2\)](#)

В списке литературы

Источники
Заимствования

0.4%

0.28%

[Значимые оригинальные фрагменты](#)[Дополнительно](#)

[Библиографические ссылки](#)

[Искать в Интернете](#)

© 2015 2016 Институт системного анализа Российской академии наук (<http://www.isa.ru/index.php?lang=ru>)