

связи химически адсорбированного кислорода и водорода.

По С.З. Рогинскому, в кинетике адсорбции на равномерно-неоднородных поверхностях возможны три основных типа процессов. Развивающиеся на поверхности оксидов адсорбционные процессы можно отнести ко второму типу. Опре-

деление типа адсорбционного процесса дает возможность оценить характер связи теплоты адсорбции с энергией активации. Последняя имеет линейный вид.

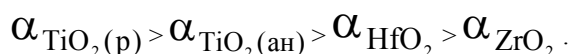
В таблице 1 представлены экспериментальные данные по адсорбционной активности оксидов.

Таблица 1.

Т опыта = 573К адсорбент	адсорбат	
	Начальное давление P_{O_2} 189,3-203,9 Па $\alpha \cdot 10^{-5}$ ммоль/м ²	Начальное давление P_{H_2} 213,3-239,9 Па $\alpha \cdot 10^{-5}$ ммоль/м ²
TiO ₂ (рутил)	5,6	16
TiO ₂ (анатаз)	4,8	8,2
HfO ₂	4,4	7,4
ZrO ₂	2,9	2,6

Сравнение адсорбционной способности оксидов подгруппы титана по отношению к водороду и кислороду при примерно равных начальных давлениях позволяет отметить следующее. Имеет место близость адсорбционных активностей образцов, поскольку величины адсорбции одного порядка и отличаются между

собой в 1,5-3 раза. Очевидно, близость адсорбционных свойств, как и других свойств (например, физических, физико-химических), обусловлена общностью основного (ковалентного) типа химической связи. Величины адсорбции водорода и кислорода изменяются соответственно в последовательности:



Закономерное изменение адсорбционной способности оксидов является следствием нарастания ионной связи в пределах основного ковалентного типа взаимодействия. В случае оксидов циркония и гафния наблюдается обращение в величинах адсорбции газов. Такое изменение адсорбционной способности последних, а также различие в поведении рутила и анатаза может быть связано с неодинаковой степенью дефектности кристаллической решетки [3], а также значительным различием в величинах удельной поверхности: 159; 11,4; 35; 45,7 м²/г соответственно. На адсорбционные свойства поверхности, кроме того, оказывают влияние присутствие различных функциональных групп, в частности, гидроксильных групп, границы удаления которых достаточно велики. То, что величины адсорбции водорода и кислорода изменяются в одном направлении говорит, о сложности адсорбционного процесса. Так, в частности, из-за заметного веса ионной составляющей TiO₂ при адсорбции значительную роль начинает играть взаимодействие носителей с поляризованными оптическими колебаниями решетки [4]. Последнее может привести к существенно другим закономерностям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Кировская И.А. Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1995. –300 с.

2. Кировская И.А. Поверхностные явления. Омск: Изд-во ОмГТУ. 2001. – 175 с.

3. Угай Я. А. Введение в химию полупроводников. – М.: Высшая школа 1975. –302 с.

4. Бурбулявичус Л.И., Зарифьянц Ю.А. и др. Исследование механизма адсорбции донорных молекул на поверхности рутила // Кинетика и катализ. –1973. –Т. 14. Вып. 16. – С. 1526–1531.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТЕЙ ОКСИДОВ ПОДГРУППЫ ТИТАНА

Скрипко Т.В.

Омский государственный технический университет
Омск, Россия

С использованием методов ИК-спектроскопии, измерения рН-изоэлектрического состояния, неводного титрования изучены кислотно-основные свойства TiO₂, ZrO₂, HfO₂. Определены природа, сила и концентрация активных центров. Оценено изменение их концентраций под влиянием различных способов модифицирования.

Поверхности всех оксидов гидратированы или гидроксильрованы за счет реакции с водными растворами, используемыми при получении,

или за счет реакции с атмосферной водой. Гидратный покров оксида является одной из основных причин неоднородности его поверхности. Подавляющее большинство практически важных адсорбционных процессов на поверхности зависит от состояния гидратного покрова.

Полосы валентных колебаний имеют сложную структуру, что указывает на многообразие ОН⁻, входящих в структуру сорбентов. В частности, в ИК-спектре HfO₂, полученной при 393К, полосы 3633 см⁻¹, 3670 см⁻¹ можно отнести к валентным колебаниям свободных гидроксильных групп. Полосы отражения при 3580 см⁻¹ и 3533 см⁻¹ обусловлены гидроксильными группами, которые образуют слабую водородную связь или, возможно, находятся в более полярном окружении, вызывающем небольшое понижение их частот [1]. В спектре прокаленного при 973К образца, наблюдается исчезновение полосы 3580 см⁻¹, ослабление пика при 3533 см⁻¹. Полоса 3670 см⁻¹ расщепляется на две с максимумами 3665 см⁻¹ и 3750 см⁻¹, которые, как и пик при 3633 см⁻¹, можно отнести к изолированным гидроксильным группам.

Изменение в ИК-спектрах оксидов, полученных при соответствующей каждому образцу температуре, невелики и возникают в результате

изменения расстояний между отдельными молекулами.

Метод рН-метрии использовался для сравнительной характеристики кислотно-основных свойств TiO₂, ZrO₂, HfO₂. С целью определения водородного показателя изоэлектрического состояния проводилась гидролитическая адсорбция хлористого калия [2]. Результаты по измерению адсорбции электролита представлены в табл. 1.

Исследования показали, что препараты, высушенные при 393К (I), имеют рН изоэлектрического состояния в щелочной области, так как при этой температуре на поверхности сохраняется значительное количество одиночных молекул. Последняя является довольно сильным основанием [3]. Термическое модифицирование, то есть модифицирование при повышении температуры, ведет к сдвигу водородного показателя изоэлектрического состояния в кислую область (II). Согласно ИК-спектроскопическим исследованиям, при повышении температуры прокаливания (до 973-1173К) дегидратация определяется потерей гидроксильных групп. Изолированные поверхностные ионы ОН⁻ (пики 3740 и 3680 см⁻¹ для рутила; 3715 и 3650 см⁻¹ для ZrO₂; 3750 и 3665 см⁻¹ для HfO₂) обладают более сильными кислотными свойствами, что мы и наблюдаем из данных рН-метрии.

Таблица 1. Значения водородного показателя изоэлектрического состояния (рН_{изо}) поверхности оксидов, подвергнутых различным обработкам

Оксиды	Величина адсорбции $\alpha \cdot 10^{-5}$ ммоль/м ²		I	II	III	IV	V	VI
	H ₂	O ₂						
TiO ₂ -рутил	7,8	8,8	7,6	3,8	6,7	6,6	6,8	6,2
ZrO ₂	5,1	5,8	6,6	4,8	6,2	6,8	6,4	5,3
HfO ₂	9,1	8,9	6,8	5	6,1	6,8	6,4	3,5
TiO ₂ -анатаз	5,1	5	7,6	5,2	6,2	6,3	6,3	5,5

Обозначения: I – высушенные при 393К; II – прокаленные (1173; 973; 623К соответственно); III – температурная обработка в вакууме; IV – адсорбция H₂; V – адсорбция O₂; VI – после разложения изопропилового спирта.

При менее жестком режиме получения анатаза на поверхности сохраняются гидроксильные группы, находящиеся в контакте с различным числом ионов кислорода – более основные центры (рН_{изо} = 5,2). Но, вместе с тем, кислотный характер образца сохраняется. Третьим способом модифицирования объектов являлась температурная обработка в вакууме. Очевидно, при нагревании в вакууме до 623К происходит частичное его восстановление водородом, который возникает в результате диссоциации координационно-связанной на поверхности оксида воды с образованием поверхностных групп ОН и молекулярного водорода. Образование Ti³⁺ способствует сдвигу рН изоэлектрического состояния анатаза в более основную сторону (рН_{изо} = 6,2). При высо-

ких температурах (773-973К) возникновение избытка Me⁺³ возможно уже за счет частичного разложения решетки [4]. Более глубокий процесс, идущий на рутиле, при температурном вакуумировании способствует сдвигу рН изо в более основную сторону, по сравнению с низкотемпературной модификацией – анатазом (рН_{изо} = 6,7). Водородный показатель изоэлектрического состояния оксидов циркония и гафния соизмерим с величиной рН_{изо} для анатаза.

Четвертым способом модифицирования оксидов являлась адсорбция водорода. Можно полагать, что водород способствует появлению структур с недостатком кислорода, так как, проникая в решетку, водород значительно облегчает диффузию кислорода, видимо, за счет образова-

ния с ионами O^{2-} гидроксидов. При высокой концентрации сверхстехиометрического металла возможно появление фазы нового оксида Me_2O_3 . В случае преобладания последнего, величина pH изoeлектрического состояния сдвигается в щелочную область (анатаз; оксиды циркония и гафния).

При пятом способе модифицирования соприкосновение с раствором поверхности исследуемых объектов, содержащей предварительно хемосорбированный кислород, может привести к образованию гидроксильных групп, способных обмениваться на ионы хлора из раствора. В результате этого явления происходит сдвиг водородного показателя изoeлектрического состояния всех оксидов в щелочную область.

Шестой способ модифицирования – изменение pH-изо после разложение изопропилового спирта на оксидах в течение часа. Водород и вода в сильной степени изменяют свойства поверхности оксида. Происходит частичное восстановление образца, что сказывается на значении pH изо TiO_2 и ZrO_2 . Кроме того, в рассматриваемой реакции существенную роль играет процесс закоксуывания поверхности, способствующий отравлению центров дегидрирования и изменению селективности. На HfO_2 реакция дегидратации превалирует и pH изо сдвигается в более кислую область.

В таблице 2 приведены данные по неводному титрованию.

Таблица 2. Определение кислотных центров на поверхности оксидов

Оксиды	температура, К	Индикатор*	$[H^+] \cdot 10^{-4}$, моль/г	$[H^+]$, моль/м ²
TiO_2	393	нейтральный красный	1,44	$4,83 \cdot 10^{-7}$
TiO_2 -анатаз	623	метиловый красный	26,07	$1,64 \cdot 10^{-5}$
ZrO_2	393	бромтимоловый синий	7,1	$2,57 \cdot 10^{-6}$
ZrO_2	973	метиловый красный	6,1	$1,34 \cdot 10^{-5}$
HfO_2	393	нейтральный красный	11,9	$4,52 \cdot 10^{-6}$
HfO_2	973	метиловый красный	7,8	$2,24 \cdot 10^{-5}$

*при подборе индикаторов использовали данные по гидролитической адсорбции

По результатам этих исследований оксиды, высушенные при 393К, имеют наименьшее количество кислотных центров, а рассмотренной серии – TiO_2 . Оксиды циркония и гафния обладают числом кислотных центров одного порядка. Прокаливание приводит к увеличению кислотности поверхности образцов. Термическая обработка сопровождается удалением O^{2-} , который является сильноосновным центром, и дегидратацией поверхности, приводящей к меньшему экранированию OH-группами ионов металла и кислорода. Наибольшее количество кислотных центров приходится на HfO_2 , хотя они обладают слабой силой (данные pH-метрии).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Литт Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. – М.: Мир. 1969. – 514с.
2. Кировская И.А. Адсорбционные процессы. – Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та 1995. – 304с.
3. Райленд Л.Б., Темеле М.В., Уилсон Д.Н. Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. – М.: Изд-во Гостехиздат. 1963. – С.77
4. Данчевская М.Н., Панасюк Г.Н., Фигуровская Е.Н. //Кинетика и катализ.–1970. –Т. 10, № 4. – С. 930.

БИОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ МЕТАБОЛИЗМА И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Цапок П.И., Косолапов А.И., *Еликов Б.А.,
*Киселева Ю.А., *Ситников А.Л.

ГОУ ВПО «Кировская государственная
медицинская академия Росздрава»,
*Вятское НОУ «Вектор»
Киров, Россия

Современные предприятия теплоэнергетики, где в качестве основного топливного материала используется каменный уголь, являются источниками поступления в атмосферный воздух сложного комплекса вредных веществ, среди которых относительно большой удельный вес (более 30%) принадлежит аэрозолям летучей золы. Поэтому компоненты аэрозольных выбросов предприятий теплоэнергетики представляют потенциальную опасность для окружающей природной среды и здоровья населения.

Цель работы: изучить биохимические показатели метаболизма и окислительно-антиокислительного баланса животных при пероральном введении образцов золы предприятий теплоэнергетики (ТЭС-4, ТЭС-5).

Материалы и методы. Объектом исследования служили 80 беспородных белых крыс с