

4  
НОМЕР

БОНЦ

ISSN 2304-9081

ЭЛЕКТРОННЫЙ ЖУРНАЛ  
On-line версия журнала на сайте  
<http://www.elmag.uran.ru>

# БЮЛЛЕТЕНЬ

ОРЕНБУРГСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА УРО РАН

*Cetonia aurata* (Linnaeus, 1761)  
Золотистая бронзовка  
Шовкун Д.Ф.



2019

УЧРЕДИТЕЛЬ  
ОРЕНБУРГСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР УРО РАН

© Коллектив авторов, 2019

УДК: 544.032.733

*В.К. Бишимбаев, К.К. Лепесов, М.Ж. Нурушев, Б.А. Капсальямов*

## УФ-СПЕКТРЫ ЛИТИЙ- И БОРСОДЕРЖАЩИХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

*Целью* настоящей работы являлось определение и сопоставление первых производных УФ-спектров ортоборной кислоты и литий-борсодержащих водных растворов при их различной концентрации и значениях рН.

*Материалы и методы.* Спектрофотометрическим методом исследованы УФ-спектры водных растворов ортоборной кислоты ( $H_3BO_3/B(OH)_3$ ) и тетрабората лития в зависимости от их концентрации (100 – 1200 мг/л) и рН 6 – 10.

*Результаты.* УФ-спектры водных растворов ортоборной кислоты смещались в коротковолновую область спектра при всех ее концентрациях и величинах рН, однако если УФ-спектры тетрабората лития в щелочной среде также смещались в коротковолновую область, как в случае с борной кислотой, то при подкислении спектры сдвигались в более длинную область волн, что указывало на проявление bathochromic эффекта. Анализ первых производных УФ-спектров установил значительные различия влияния рН и концентрации солей на гидратационные процессы в литий- борсодержащих растворах.

*Заключение.* Существенные различия поведения растворов борной кислоты и тетрабората лития при их исследовании в УФ-спектре связаны в первую очередь с введением ионов лития и его влиянием на гидратационные процессы кислотно-основного равновесия тетра- и ортоборной кислот. Линейный ход рассмотренных зависимостей для растворов, анализ их первых производных позволяют сделать вывод о намного большем влиянии катионов лития в сравнении с гидроксил-ионами на процесс гидратации в литий-борсодержащих растворах

*Ключевые слова:* УФ-спектрометрия, растворы, литий, бор, гидратация.

---

---

*V.K. Bishimbayev, K.K. Lepessov, M.Zh. Nurushev, B.A. Kapsalyamov.*

## UV SPECTRA OF LITHIUM AND BORON-CONTAINING AQUEOUS SOLUTIONS

L.N. Gumilyov's Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan

*Objective.* The determination and comparison of the first derivatives of the UV spectra of orthoboric acid and lithium-boron-containing aqueous solutions at different concentrations and pH values.

*Materials and methods.* The UV spectra of aqueous solutions of orthoboric acid ( $H_3BO_3 / B(OH)_3$ ) and lithium tetraborate depending on their concentration (100 - 1200 mg / l) and pH 6 - 10 were studied by spectrophotometric method.

*Results.* The UV spectra of aqueous solutions of orthoboric acid were shifted to the short-wavelength region of the spectrum at all its concentrations and pH values; however, if the UV spectra of lithium tetraborate in an alkaline medium also shifted to the short-wavelength region, as in the case of boric acid, then the spectra shifted to more a long wavelength region, indicating a bathochromic effect. An analysis of the first derivatives of the UV spectra revealed significant differences in the effect of pH and salt concentration on hydration processes in lithium-boron solutions.

*Conclusion.* Significant differences in the behavior of solutions of boric acid and lithium

tetraborate when studied in the UV spectrum are primarily associated with the introduction of lithium ions and its effect on the hydration processes of the acid-base equilibrium of tetra- and orthoboric acids. The linear course of the considered dependences for solutions, the analysis of their the analysis analogue of their of the first derivatives allow us to conclude that the lithium cations have a much greater effect in comparison with hydroxyl ions on the hydration process in lithium-boron solutions

*Key words:* UV spectrometry, solutions, lithium, boron, hydration.

## **Введение**

Литий является важнейшим энергетическим материалом и стратегическим ресурсом для XXI века и играет все большую роль в многочисленных процессах, таких как изготовление перезаряжаемых батарей для электро-транспорта, термоядерный синтез, производство алюминия и др. В последние десятилетия все большее внимание промышленности привлекают разработки нетрадиционных источников ресурсов в виде гидроминерального сырья таких как, разнообразные природные рассолы и техногенные растворы, содержащие ценные растворенные компоненты, в связи с чем направления разработок технологий извлечения лития переместились на водно-литиевые ресурсы, включающие соленые озерные рассолы, морскую воду и водные техногенные отходы промышленности [1-4]. Такие природные рассолы и техногенные растворы имеют сложный химический состав, от которого зависит разработка и выбор оптимальной технологии извлечения лития.

Свойства катион-анионного состава литийсодержащей гидроминеральной среды в УФ области спектра, на наш взгляд, недостаточно изучены и литературные сведения о них имеют фрагментарный характер [5-8]. Так, в работе [7] описывается спектрофотометрический анализ раствора карбоната лития в УФ области спектра, где наблюдается значительное различие полос поглощения между концентрациями лития. В этой работе использован метод обработки кривых поглощения двойным дифференцированием, что позволило выявить область от 220 нм до 230 нм наблюдения линейной зависимости абсорбции и концентрации при длине волны 225 нм.

M.U.M. Patel, R. Dominko [8] применили UV/Vis спектрометрию для качественного и количественного определения различий в механизме поведения литий-серной батареи. Были получены калибровочные спектры для двух разных типов катодитов, приготовленных из синтезированных стехиометрических смесей лития и серы. Производные первого и второго

спектра ультрафиолетового/видимого спектра показали пять типичных положений пиков производных. В режиме операндо измерения наблюдалось плавное изменение в спектрах UV/Vis в области длин волн между  $\lambda = 650$  и 400 нм, которые согласовались с положениями пиков производных исследуемых электролитов. Пересчет нормализованных отражений спектров UV/Vis, полученных в операндном режиме позволил отслеживать образование полисульфидов и их концентраций и определить различия в механизме между двумя электролитами.

Известно применение ультрафиолетовой спектрометрии в изучении оптоволоконных композиций [9]. N. Chopra et al. [9] исследовали влияние высоких доз гамма-излучения на оптические спектры щелочных алюмооборатных стекол  $M_2O$  (где  $M = Na, K$ ),  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$  различного состава. Образцы были охарактеризованы до и сразу после облучения ультрафиолетовыми спектрами пропускания в диапазоне 200-800 нм. Индуцированный коэффициент поглощения и потери пропускания вследствие облучения были отнесены к природе щелочных металлов, а также к алюмо-боратной матрице.

Целью настоящей работы являлось определение и сопоставление первых производных УФ-спектров ортоборной кислоты и литий-борсодержащих водных растворов.

### **Материалы и методы**

Все растворы солей готовились на дистиллированной воде с использованием солей лития и борной кислоты марки ХЧ и ЧДА. Измерения водных растворов солей в видимой и ультра-фиолетовой области проводили на спектрофотометре UF-VIZ Cary 60 (Angeles Technology, США). Для получения нулевой линии (холостая проба) использовали дистиллированную воду. Нулевые линии спектров поглощения, полученные на трех различных 10 мм кварцевых кюветах с образцами дистиллированной воды, показали удовлетворительное взаимное согласование в пределах 0,5-1,0 %. В видимой области спектра значения абсорбции совпадали с нулевой линией поэтому обработка кривых абсорбции в основном велась в диапазоне 190 -300 нм. На кривых абсорбции находили величину длины волн  $\lambda_n$ , соответствующую началу подъема абсорбции и значения  $A_n$ , методом пересечения касательных к кривым абсорбции – аналог первой производной УФ-спектров (рис. 1).

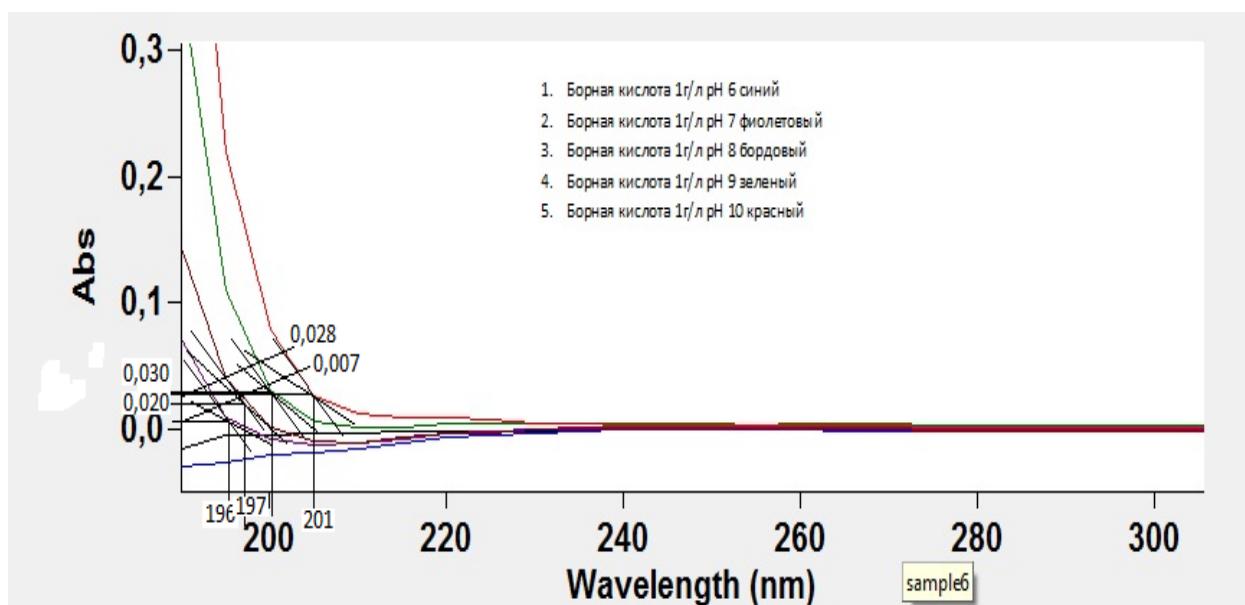


Рис. 1. Влияние длины волны и pH-среды раствора на поглощение борной кислоты в УФ области при концентрации 1000 мг/л.

Борная или ортоборная кислота ( $\text{H}_3\text{BO}_3 / \text{B}(\text{OH})_3$ ) проявляет очень слабые кислотные свойства. Борная кислота не диссоциирует в водном растворе, но является кислотой из-за ее взаимодействия с молекулами воды и присоединением гидроксильного аниона:

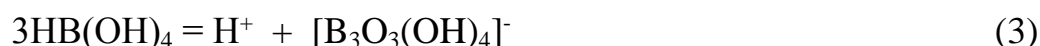


Центральный атом бора связан с тремя гидроксильными (-OH) группами, которые способны к сильной водородной связи. При нейтрализации ортоборной кислоты щелочами в водных растворах не образуются ортобораты, содержащие ион  $(\text{BO}_3)^{3-}$ , поскольку ортобораты гидролизуются практически полностью, вследствие слишком малой константы  $K_a = 5,8 \times 10^{-10}$  моль/л образования  $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ . Полиборатные анионы образуются при pH 7–10, при концентрации бора выше 0,025 моль /л или концентрация ортоборной кислоты выше или около 1,54 г/л.

В растворе образуются в основном тетрабораты или полиборные кислоты, например, тетраборной  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , которая является значительно более сильной кислотой, чем ортоборная:



В подкисленных водных растворах боратов устанавливаются следующие кислотно-основные равновесия:





равновесие реакции смещается влево при уменьшении рН. Более сложными равновесия являются в щелочной среде; уравнение (4):



так как ион  $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$  имеет полимерное циклическое строение.

### Результаты и обсуждение

Нами проведены исследования УФ-спектров растворов борной кислоты и тетрабората лития. Представляло интерес изучить влияние на УФ-спектры этих веществ вышеописанных процессов гидролиза и гидратации при изменении рН в диапазоне 6-10 и концентрации растворов 100-1200 мг/л. Типичные спектры поглощения растворов, при различных рН 6-10 показаны на рисунке 1. Как видно из него, для растворов  $\text{H}_3\text{BO}_3$  при сдвиге длины волны менее 250 нм наблюдаются УФ-спектры поглощения, которые зависят от рН раствора (табл. 1 и 2).

Таблица 1. Значения  $\lambda_{\text{H}}$  и  $A_{\text{H}}$  в растворах  $\text{H}_3\text{BO}_3$  при различных рН среды и концентрациях борной кислоты 100-1000 мг/л

рН	Концентрация растворов, мг/л							
	100		200		500		1000	
	$\lambda_{\text{H}}$ , нм	$A_{\text{H}}$	$\lambda_{\text{H}}$ , нм	$A_{\text{H}}$	$\lambda_{\text{H}}$ , нм	$A_{\text{H}}$	$\lambda_{\text{H}}$ , нм	$A_{\text{H}}$
6	195	0,004	-	-	195	0,008	-	-
7	204	0,010	198	0,007	202	0,014	196	0,007
8	208	0,016	203	0,008	203	0,022	197	0,020
9	217	0,026	208	0,013	205	0,031	200	0,028
10	221	0,034	218	0,020	211	0,045	201	0,030

Аналогичные УФ-спектры были получены для растворов  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  однако влияние рН растворов было иным. Так, рН в диапазоне 10-8,5 также смещало полосы поглощения в коротковолновую область, как в случае с борной кислотой, а при подкислении рН 7 и 6 спектры сдвигались в более длинную область волн, что указывало на проявление батохромного эффекта.

Полученные экспериментальные результаты были обработаны согласно указанной методике и сводные данные приведены в таблицах 1 и 2 и показаны на рисунках 2-5.

Из рисунка 2 видно, что длины волн начала подъема  $\lambda_{\text{H}}$  уф кривых линейно зависит от величины рН (уравнения зависимости приведены на соответствующих графиках). Кривые имеют угловые коэффициенты зависимо-

стей  $\lambda_{\text{H}}$  от pH среды растворов в среднем величину  $5 \pm 0.5$ .

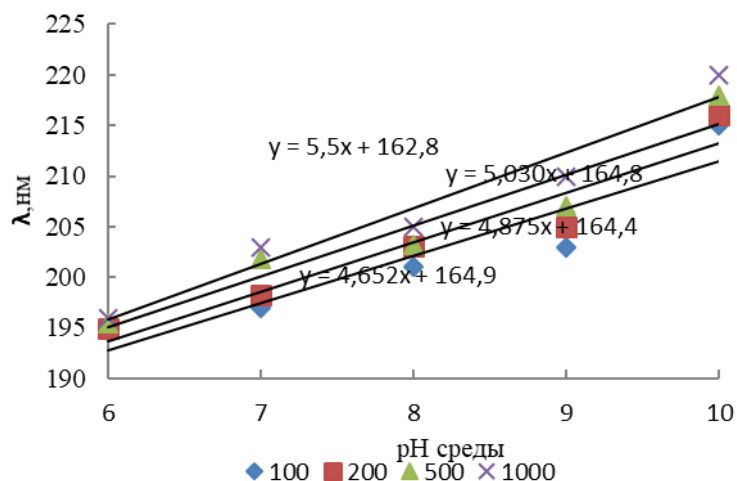


Рис. 2. Зависимость  $\lambda$  от pH среды растворов  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

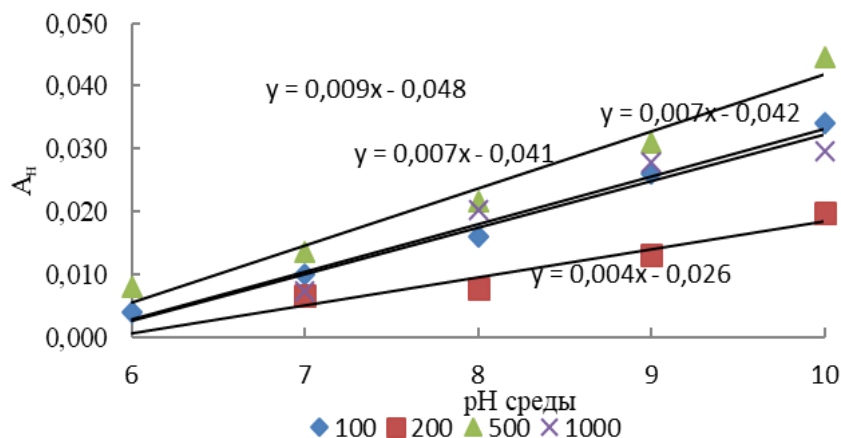


Рис. 3. Зависимость  $A_{\text{H}}$  от pH среды растворов  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

Значения величин абсорции  $A_{\text{H}}$  начала подъема УФ-кривых растворов  $\text{H}_3\text{BO}_3$  находятся в очень маленьком диапазоне 0,002-0,08 единиц абсорбции.

Как отмечалось выше, влияние pH на УФ полосы поглощения растворов  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  смещало их в коротковолновую область, а при подкислении они сдвигались в более длинную область волн. Результаты обработки УФ-кривых растворов тетрабората лития методом касательных приведены в таблице 2 и показаны на рис 4 и 5.

Таблица 2. Значения  $\lambda_{\text{H}}$  и  $A_{\text{H}}$  в растворах тетрабората лития при концентрациях 100-1200 мг/л.

	Концентрация раствора, мг/л								
	100		200		500		1200		
	$\lambda_{\text{H}}$ , нм	$A_{\text{H}}$	$\lambda_{\text{H}}$ , нм	$A_{\text{H}}$	$\lambda_{\text{H}}$ , нм	$A_{\text{H}}$	$\lambda_{\text{H}}$ , нм	$A_{\text{H}}$	

6	200	0,035	205	0,020	212	0,0073	207	0,04
7,5	197	0,043	205	0,016	212	0,0073	207	0,04
8	201	0,057	204	0,018	212	0,0073	207	0,04
9	201	0,059	206	0,018	207	0,0104	207	0,04
10	206	0,068	209	0,032	214	0,0083	207	0,04

Оказалось, что для растворов тетрабората лития угловые коэффициенты зависимостей  $\lambda_n$  от рН среды растворов имеют значения от 0.14 до 1.55 и намного меньше чем в случае борной кислоты (рисунок 4).

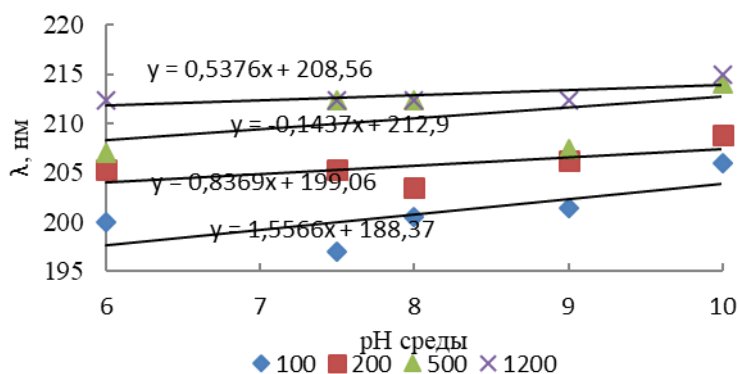


Рис. 4. Зависимость  $\lambda_n$  от рН среды растворов тетрабората лития.

Батохромный эффект увеличивается с увеличением концентрации вещества, и при увеличении концентрации в 12 раз смещение  $\lambda_n$  изменяется со 198 нм до 213 нм, то есть более чем в 240 раз в сравнении с борной кислотой. Из анализа данных, представленных на рисунке 4, также следует, что с увеличением концентрации соли (особенно, при наибольшей концентрации 1200 мг/л) снижается степень зависимости  $\lambda_n$  (нм) от рН; угловой коэффициент снижается до 10 раз в сравнении с борной кислотой.

На рисунке 5 дана зависимость величины абсорбции  $A_n$  от рН среды, из которой видно, что углы наклона кривых еще меньше и практически не зависят от величин рН.



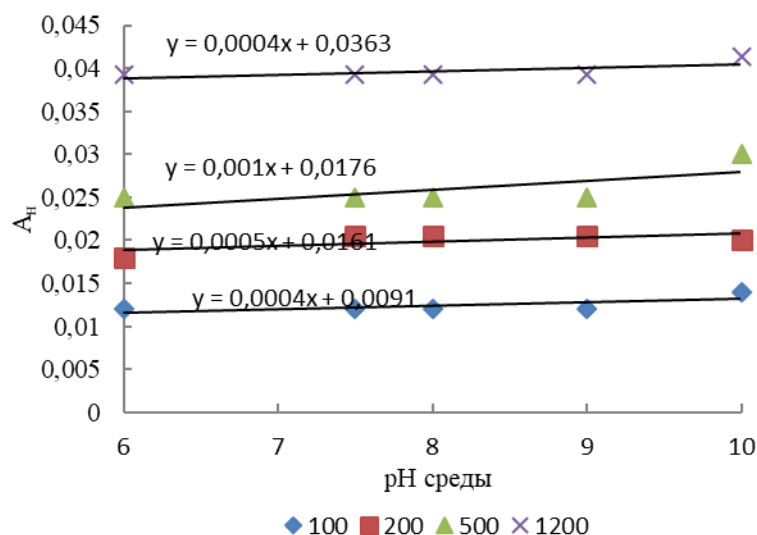


Рис. 5. Зависимость  $A_n$  от pH среды растворов тетрабората лития.

### Заключение

Таким образом, нами выявлены существенные различия поведения растворов борной кислоты и тетрабората лития при их исследовании в УФ-спектре, которые связаны, в первую очередь, с введением ионов лития и его влиянием на гидратационные процессы кислотно-основного равновесия тетра- и ортоборной кислот. Линейный ход рассмотренных зависимостей для растворов, величины их угловых коэффициентов позволяют сделать вывод о намного большем влиянии катионов лития в сравнении с гидроксил-ионами на процесс гидратации в литий-борсодержащих растворах.

Смещение полос поглощения УФ-спектров связано с  $n - \pi^*$  – переходами электронных оболочек растворителя, определяющих их подвижность и химическую активность. Влияние ионов лития, который по характеру гидратации в наших растворах можно отнести к группе элементов, упорядочивающих вокруг себя структуру воды, связано с их степенью гидратации и является одним из основных факторов увеличения полярности растворителя. Последняя зависимость обусловлена тем, что катионы и анионы раствора координируют молекулы воды в своих гидратных оболочках, а усиление водородных связей дополнительно влияет на величину сдвига длины волны поглощения  $\lambda_n$ , как и в нашем случае увеличение концентрации ионов лития.

(Настоящая работа выполнена в рамках грантового финансирования на 2018-2020 годы Комитета науки МОН РК по приоритету: «Рациональное использование природных, в том числе водных ресурсов, геология, переработка, новые материалы и технологии, безопасные изделия и конструкции» проекта № АРО5135766 по теме «Исследование процессов межфазового распределения компонентов литий- бор - магниевого гидроминерального сырья природного и техногенного происхождения»)

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kimball S.M. U.S. Mineral Commodity Summaries. U.S. Geological Survey: Reston Virginia. 2016. 202 p. DOI:10.3133/70140094.
2. Vikstrom H., Davidsson S., Hook M. Lithium availability and future production outlooks. Applied Energy. 2013. Vol. 110: 252-266. DOI: 10.1016/j.apenergy.2013.04.005.
3. Grosjean C., Miranda P.H., Perrin M., Poggi P. Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry. Renew. Sustain. Energy Rev. 2012. V 16(3): 1735-1744. DOI: 10.1016/j.rser.2011.11.023
4. Kesler S.E., Gruber P.W., Medina P.A., Keoleian G.A., Everson M.P., Wallington T.J. Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits. Ore Geol. Rev. 2012. V. 48: 55-69. 2012. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2012.05.006
5. Чернышова Н.Н., Барсукова М.С., Перевезенцева Д.О. Изучение электрохимической активации водных растворов электролитов методом УФ-спектрофотометрии. Матер. III Всеросс. научн. конф. "Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий". 2004: 247-248.
6. Чернышова Н.Н., Барсукова М.С., Перевезенцева Д.О. Исследование УФ-спектров щелочных растворов KCl. Матер. III Всеросс. научн. конф. "Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий". 2004: 248-250.
7. May J., Hickey M., Triantis I., Palazidou E., Kyriacou P.A. Spectrophotometric analysis of lithium carbonate used for bipolar disorder. Biomedical Optics Express. 2015. V 6(3): 1067-1073. DOI: 10.1364/BOE.6.001067
8. Patel M.U.M., Dominko R. Application of In Operando UV/Vis Spectroscopy in Lithium-Sulfur Batteries. ChemSusChem. 2014. 7(8). DOI: 10.1002/cssc.201402215.
9. Chopra N., Singh N. P., Baccaro S., Sharma G. UV-vis spectroscopic Investigation on  $\gamma$ -irradiated alkali aluminoborate glasses. Physica B Condensed Matter. 2012. 407(8): 1209-1213.
10. Jeonghun Oh, Hearin Jo, Hongkyung Lee, Hee-Tak Kim, Yong Min Lee, Myung-Hyun Ryou. Polydopamine-treated three-dimensional carbon fiber-coated separator for achieving high-performance lithium metal batteries. Journal of Power Sources. 2019. 430: 130-136.

*Получена 18 октября 2019 г.*

*(Контактная информация: Нурушев Мурат Жусыпбекович – доктор биологических наук, академик РАН, Заслуженный деятель науки РК, профессор кафедры экологии Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева; адрес: 010000, Республика Казахстан, Астана, ул. Мунайтпасова, 5; E-mail: [nuryshev@mail.ru](mailto:nuryshev@mail.ru))*

---

---

## LITERATURA

1. Kimball S.M. U.S. Mineral Commodity Summaries. U.S. Geological Survey: Reston Virginia. 2016. 202 p. DOI: 10.3133 / 70140094.
2. Vikstrom H., Davidsson S., Hook M. Lithium availability and future production outlooks. Applied Energy. 2013. Vol. 110: 252-266. DOI: 10.1016 / j.apenergy.2013.04.005.
3. Grosjean C., Miranda P.H., Perrin M., Poggi P. Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry. Renew. Sustain. Energy Rev. 2012. V 16 (3): 1735-1744. DOI: 10.1016 / j.rser.2011.11.023
4. Kesler S.E., Gruber P.W., Medina P.A., Keoleian G.A., Everson M.P., Wallington T.J. Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits. Ore Geol. Rev. 2012. V. 48: 55-69. 2012. DOI: 10.1016 / j.oregeorev.2012.05.05.006

5. Chernyshova N.N., Barsukova M.S., Perevezentseva D.O. The study of electrochemical activation of aqueous solutions of electrolytes by UV spectrophotometry. Mater. III All-Russian. scientific conf. "Chemistry and chemical technology at the turn of the millennium." 2004: 247-248.
6. Chernyshova N.N., Barsukova M.S., Perevezentseva D.O. Investigation of the UV spectra of alkaline KCl solutions. Mater. III All-Russian. scientific conf. "Chemistry and chemical technology at the turn of the millennium." 2004: 248-250.
7. May J., Hickey M., Triantis I., Palazidou E., Kyriacou P.A. Spectrophotometric analysis of lithium carbonate used for bipolar disorder. Biomedical Optics Express. 2015. V 6 (3): 1067-1073. DOI: 10.1364 / BOE.6.001067
8. Patel M.U.M., Dominko R. Application of In Operando UV / Vis Spectroscopy in Lithium – Sulfur Batteries. ChemSusChem. 2014.7 (8). DOI: 10.1002 / cssc.201402215.
9. Chopra N., Singh N. P., Baccaro S., Sharma G. UV – vis spectroscopic Investigation on  $\gamma$ -irradiated alkali aluminoborate glasses. Physica B Condensed Matter. 2012.407 (8): 1209-1213.
10. Jeonghun Oh, Hearin Jo, Hongkyung Lee, Hee-Tak Kim, Yong Min Lee, Myung-Hyun Ryou. Polydopamine-treated three-dimensional carbon fiber-coated separator for achieving high-performance lithium metal batteries. Journal of Power Sources. 2019.430: 130-136.

**Образец ссылки на статью:**

Бишимбаев В.К., Лепесов К.К., Нурушев М.Ж., Капсаямов Б.А. УФ-спектры литий- и борсодержащих водных растворов. Бюллетень Оренбургского научного центра УрО РАН. 2019. 4. 9с. [Электр. ресурс] (URL: <http://elmag.uran.ru:9673/magazine/Numbers/2019-4/Articles/BVK-2019-4.pdf>). DOI: **10.24411/2304-9081-2019-15003**