

Определение Th(IV) в природных водах после концентрирования хелатообразующим сорбентом

© Ф. Н. Бахманова*^а, С. Р. Гаджиева^а, Ф. М. Чырагов^а

^а Бакинский государственный университет, AZ1148, Баку, ул. Акад. З. Халилова, д. 23;

*e-mail: fidan_chem@rambler.ru

Получена 17.10.2018, после доработки 19.11.2018, принята к публикации 20.11.2018

УДК 543.42:546.791

Модификацией сополимера малеинового ангидрида со стиролом аминами были синтезированы хелатообразующие сорбенты, содержащий фрагмент норсульфазола и сульфадимезина. Были исследованы условия сорбции Th(IV) с этими сорбентами. Максимальная сорбция наблюдается при pH 5. Также было исследовано влияние различных кислот на десорбцию Th(IV) из сорбентов. Разработанная методика была применена для определения Th(IV) в воде путем концентрирования.

Ключевые слова: сорбент, концентрирование, торий(IV), вода.

DOI: 10.1134/S0033831119050101

Для определения Th(IV) чаще всего используют флотационно-фотометрический [1, 2] и электрохимические методы [3]. Однако в первом из них требуются большие объемы органических экстрагентов, а во втором, как правило, открытой ртути, что не удовлетворяет возросшим требованиям к экологической безопасности анализа. Другие методы определения Th(IV) – нейтронно-активационный и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой – используют редко из-за высокой стоимости анализа [4–6].

В последние времена представляют большой интерес комбинированные методы, сочетающие в одном приеме тестирование на присутствие Th(IV) по образованию окрашенных соединений и их концентрирование на различных сорбентах. С этой целью широко применяют сорбционно-фотометрические методы, особенно с использованием полимерных хелатных сорбентов (ПХС) [7–10].

В развитие этих работ предложена новая избирательная, экспрессная и простая методика сорбционно-спектрофотометрического определения микроколичеств Th(IV) в воде. Методика основана на предварительном концентрировании Th(IV) из объекта с применением полимерных хелатных сорбентов, содержащих фрагменты норсульфазола (С1) и сульфадимезина (С2).

Экспериментальная часть

Растворы и реагенты. Использованы реактивы квалификации х.ч. Раствор Th(IV) (10^{-2} моль/л) готовили растворением в дистиллированной воде точной навески $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) [11]. Рабочие растворы получали разбавлением исходного. Необходимые значения pH поддерживали растворами HCl, NaOH и аммиачно-ацетатными буферными растворами. Для поддержания постоянной ионной силы использовали раствор KCl.

2,2',3,4-Тетрагидрокси-3'-сульфо-5'-хлоразобензол получали азосочетанием диазотированного амина с пирогаллолом в слабнокислой среде по методике [12].

В качестве твердой фазы использовали сорбенты, содержащие фрагменты норсульфазола (С1) и сульфадимезина (С2). Сорбенты синтезировали по методике [13]. Для применения в анализе гранулы сорбента растирали в агатовой ступке и просеивали через сито (0.14 мм).

Аппаратура. Кислотность раствора контролировали стеклянным электродом на pH-метре PHS-25. Оптическую плотность измеряли на фотоколориметре КФК 2 ($l = 1$ см).

Методика эксперимента. Сорбцию изучали в статических условиях. В градуированную пробирку с притертой пробкой вводили раствор Th, добавляли аммиачно-ацетатный буферный раствор для создания необходимой кислотности до объема 20 мл. Вносили 0.05 г сорбента, пробирку закрывали пробкой и оставляли на 3.0 ч, затем раствор декантировали.

Разработанная схема предусматривает использование различных методов конечного определения Th(IV). Авторы применили спектрофотометрический метод. Концентрацию Th(IV) рассчитывали с использованием градуировочного графика, полученные результаты обрабатывали статистически [14].

Результаты и обсуждение

Влияние pH на сорбцию. Влияние pH на концентрирование Th(IV) с хелатообразующим сорбентом изучено в диапазоне pH 1–10. Количественное извлечение достигается при pH 5. В водной среде гидролиз ионов Th уменьшается при увеличении ионной силы раствора (≥ 0.05) [14].

Сорбционную способность сорбента исследовали

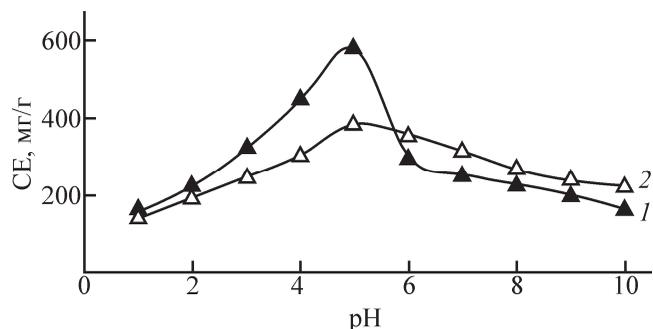


Рис. 1. Влияние кислотности среды на сорбцию Th(IV). 1 – C1, 2 – C2; $m_{\text{сорб}} = 50$ мг, $V_{\text{р-ра}} = 20$ мл; то же на рис. 2, 3.

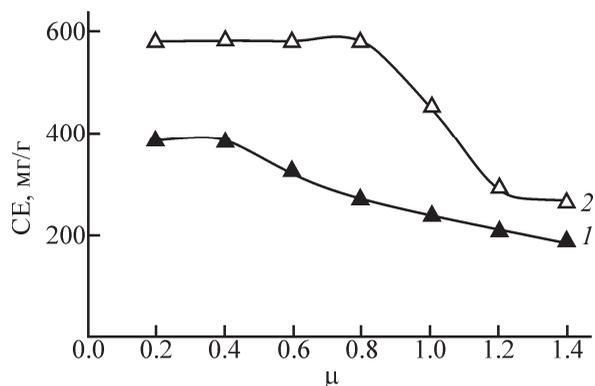


Рис. 2. Влияние ионной силы раствора на сорбцию Th(IV) (рН 5).

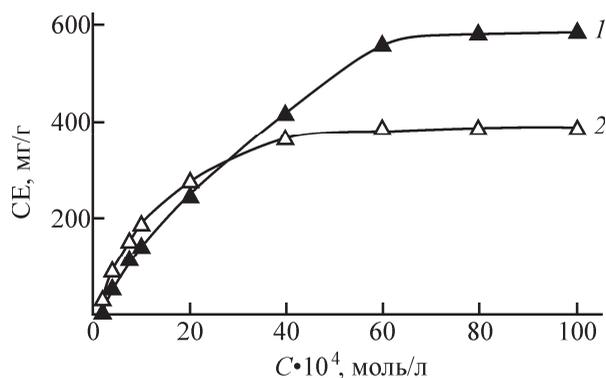


Рис. 3. Изотерма сорбции Th(IV) полученным сорбентом (рН 5).

в статических условиях. К 50 мг сорбента прибавляли 2 мл раствора 10^{-2} моль/л $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ и оставляли в буферной среде при рН 1–8. Смесь отфильтровывали и измеряли оптическую плотность при $\lambda = 490$ нм. Количество оставшегося металла в растворе находили на основе кривой зависимости оптической плотности от концентрации и рассчитывали количество сорбированных ионов Th(IV). Полученные результаты при различных значениях рН приведены на рис. 1 и в табл. 1. Все дальнейшие исследования проводили при рН 5.

Влияние ионной силы раствора изучено фотометрическим методом. Торий(IV) сорбировали из

Таблица 1. Влияние рН водной среды на сорбцию Th(IV)

рН	СЕ, мг/г		рН	СЕ, мг/г	
	C1	C2		C1	C2
1	160	141	6	300	354
2	226	196	7	255	315
3	325	250	8	231	267
4	449	306	9	201	238
5	580	387	10	166	222

Таблица 2. Влияние ионной силы раствора на сорбцию Th(IV) ($m_{\text{сорб}} = 30$ мг, $V_{\text{р-ра}} = 20$ мл, рН 5)

μ , моль/л	СЕ, мг/г		μ , моль/л	СЕ, мг/г	
	C1	C2		C1	C2
0.2	580	387	1.0	451	240
0.4	580	386	1.2	290	210
0.6	580	319	1.4	267	184
0.8	580	270			

Таблица 3. Влияние концентрации кислот на десорбцию Th(IV) ($m_{\text{сорб}} = 50$ мг, $V_{\text{р-ра}} = 60$ мл, время контакта 3 ч)

Кислота	Концентрация, моль/л	Объем, мл	Степень десорбции, %	
			C1	C2
HCl	0.5	10	85	84
	1.5	10	89	90
	2.0	5	94	95
HClO ₄	0.5	10	82	80
	1.0	10	87	90
	2.0	5	91	90
HNO ₃	0.5	10	76	79
	1.0	10	81	83
	2.0	5	87	88
H ₂ SO ₄	0.5	10	81	80
	1.5	10	85	86
	2.0	5	90	89

растворов, содержащих 0.1–1.4 моль/л KCl. Полученные данные представлены на рис. 2 и в табл. 2. Видно значительное уменьшение сорбции металла из растворов KCl с концентрацией более 1.0 (с C1) и 0.6 моль/л (с C2).

Влияние концентрации Th(IV). С увеличением концентрации Th(IV) в растворе увеличивается его сорбция и при концентрации $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л становится максимальной (рН 5, $C_{\text{Th}}^{4+} = 8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $V_{\text{р-ра}} = 20$ мл, $m_{\text{сорб}} = 0.05$ г, статическая емкость 580 мг/г для C1 и 387 мг/г для C2) (рис. 3).

Исследована возможность и определены условия десорбции Th(IV) разными минеральными кислотами (HClO₄, H₂SO₄, HNO₃, HCl) после концентрирования на предлагаемом сорбенте (табл. 3). Из табл. 3 видно, что Th(IV) количественно десорбируется 2 моль/л HCl. При контакте сорбента с растворами сильных кислот химического разрушения не происходит. Возможно многократное использо-

вание регенерированного сорбента для концентрирования.

После определения оптимальных условий концентрирования разработанный метод успешно применен для определения микроколичеств Th(IV) в воде, изъятной из скважины Балаханьинского нефтегазодобывающего департамента (Азербайджан) с предварительным концентрированием. 30 мл отфильтрованной анализируемой пробы доводили до нужного значения pH добавлением HNO₃ и оставляли на 3 часа в круглодонной колбе со 100 мг сорбента. Сорбированные ионы металлов элюировали 5 мл 2 моль/л HCl. Концентрацию Th(IV) в элюате определяли фотометрическим методом. Расчет проводили в предположении 100%-ного извлечения Th(IV). Получены следующие результаты ($\lambda = 490$ нм, $l = 1$ см, $p = 0.95$, $n = 5$). Определено предлагаемым методом, $\bar{x} \pm t_{pS}/n^{1/2}$, мг/л: 103.4 ± 0.6 . Определено методом α -спектрометрии (Alpha Analyst, Canberra), мг/л: 103.8 ± 1.6 .

Таким образом, нами продемонстрирована возможность использования матрицы сополимера малеинового ангидрида со стиролом, модифицированной норсульфазолом и сульфадимезином, для сорбционно-фотометрического определения Th(IV). Сорбент, примененный для определения микроколичеств Th(IV), обладает более высокими сорбционными свойствами по сравнению с известными в литературе. Его можно повторно использовать после регенерации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербай-

джанской Республики (грант N EIF-KETPL-2-2015-1 (25)-56/19/4).

Список литературы

- [1] Khan M. H., Muhammad H., Bukhari S. M. H., Akbar A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2014. Vol. 301, N 3. P. 703–709.
- [2] Shiri S., Delpisheh A., Haeri A. et al. // Anal. Chem. Insights. 2011. Vol. 6. P. 1–6.
- [3] Tzortzis M., Tsertos H. // J. Environ. Radioact. 2004. Vol. 77, N 3. P. 325–338.
- [4] Deb S. B., Saxena M. K., Nagar B. K., Ramakumar K. L. // At. Spectrosc. 2008, Vol. 29, N 2. P. 39–44.
- [5] Hou X., Roos P. // Anal. Chim. Acta. 2008. Vol. 608. P. 105–139.
- [6] Ticianelli R. B., Figueiredo A. M. G., Zahn G. S. et al. // 2011 Int. Nuclear Atlantic Conf. INAC 2011. Belo Horizonte (MG, Brazil), Oct. 24–28, 2011.
- [7] Магеррамов А. М., Гаджиева С. Р., Бахманова Ф. Н. и др. // ЖАХ. 2011. Т. 66, N 5. С. 480–483.
- [8] Басаргин Н. Н., Магеррамов А. М., Гаджиева С. Р. и др. // ЖАХ. 2013. Т. 68, N 2. С. 136–139.
- [9] Гаджиева С. Р., Бахманова Ф. Н., Алирзаева Э. Н. и др. // Радиохимия. 2018. Т. 60, N 2. С. 175–179.
- [10] Магеррамов А. М., Алева Р. А., Алиева З. М. и др. // Завод. лаб. Диагностика матер. 2018. Т. 84, N 3. С. 21–24.
- [11] Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. 261 с.
- [12] Нагиев Х. Д. Закономерности образования и аналитическое применение разнолигандных комплексов азосоединений на основе пирогаллола и триарилметановых красителей: Дис. ... д.х.н. Баку, 2011. 429 с.
- [13] Алиева Р. А., Чырагов Ф. М., Гамидов С. З. // Kim. Probl. 2006. N 4. С. 161–163.
- [14] Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методом анализа. Л.: Химия, 1972. 407 с.
- [15] Назаренко В. А., Антонович В. П., Навская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.