УДК: 546.650:628.168.2

ИЗВЛЕЧЕНИЕ Eu(III) ИЗ ВОДНЫХ СРЕД Zn,Al СЛОИСТЫМ ДВОЙНЫМ ГИДРОКСИДОМ, ИНТЕРКАЛИРОВАННЫМ ИОНАМИ ЭДТА, И ЕГО МАГНИТНЫМ КОМПОЗИТОМ

© 2021 г. Г. Н. Пшинко^{а,*}, Л. Н. Пузырная^а, А. А. Косоруков^а, Б. П. Яцик^а, В. С. Шунков⁶

^а Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского НАН Украины, 03142, Киев, бульв. Акад. Вернадского, д. 42 ^б Винницкий национальный медицинский университет им. Н. И. Пирогова, 21018, Винница, ул. Пирогова, д. 56 *e-mail: pshinko@ukr.net

Получена 26.02.2020, после доработки 06.05.2020, принята к публикации 09.06.2020

Представлены исследования по сорбционному извлечению Eu(III), как химического аналога трехвалентных трансурановых элементов, особенно ²⁴¹Am, Zn,Al слоистым двойным гидроксидом, интеркалированным ионами этилендиаминтетрауксусной кислоты, (Zn,Al-ЭДTA), и его композитом с магнитными свойствами (Fe₃O₄/Zn,Al-ЭДTA). Показано, что процессы комплексообразования играют определяющую роль в извлечении Eu(III) из водного раствора за счет связывания его с лигандом в межслоевом пространстве. Кроме того, важная роль при извлечении Eu(III) из гумусосодержащих вод (в присутствии фульвокислот) принадлежит магнетиту, осажденному на поверхности образца Fe₃O₄/Zn,Al-ЭДTA, где возможно также образование разнолигандных комплексов Eu(III) с ферринольными группами магнетита и фульвокислотами водного раствора: [СДГ–Fe–O]–Eu–ФК. Анализ полученных данных дает основание рекомендовать исследованные материалы в качестве сорбентов радионуклидов-комплексообразователей при использовании в сорбционной технологии отделения шламов магнитной сепарацией.

Ключевые слова: очистка воды, сорбция, европий (III), слоистый двойной гидроксид, ЭДТА-ион, нанокомпозит, магнитная сепарация.

DOI: 10.31857/S0033831121030084

Качество поверхностных и подземных водных ресурсов – источников питьевого водоснабжения – находится под постоянной угрозой радиоактивного загрязнения (например, ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ⁶⁰Co, ¹⁵⁴Eu, ²³²Th, ²³⁵U, ²³⁵Np, ²³⁹Pu, ²⁴¹Am и др.) вследствие функционирования АЭС и производства ядерных материалов, а также десорбции радионуклидов при добыче полезных ископаемых [1]. Длительный период полураспада радионуклидов и их сильная комплексообразующая способность приводят к радиационным и биохимическим повреждениям живых организмов [2]. Поэтому поиск надежных, недорогих и безопасных технологий для предупреждения массового радиоактивного загрязнения водных объектов окружающей среды и снижения негативного влияния на гидроэкосистемы, а также очистки больших объемов жидких радиоактивных отходов (ЖРО) относится к актуальным задачам современности, которые имеют стратегическое значение для экологической безопасности.

Среди различных методов водоочистки наиболее перспективным и эффективным во всем мире признан сорбционный, позволяющий селективно извлекать экотоксиканты, особенно на стадии доочистки до требуемого уровня концентраций, однако его эффективность зависит от селективности и формы сорбентов. Для извлечения радионуклидов и других токсичных компонентов предложен широкий набор природных и синтетических сорбционных материалов, методов модифицирования и технологических схем, каждый из которых имеет ограниченную область применения, преимущества и недостатки. Известно, что наиболее доступными и дешевыми материалами являются природные сорбенты (цеолиты, глины и др.) [3–5], однако они имеют относительно невысокую сорбционную емкость и селективность. Особое место в последние десятилетия занимают синтетические сорбционные неорганические материалы, особенно слоистые двойные гидроксиды (СДГ), функционализированные различными лигандами, в т.ч. комплексонами [6-8], гексацианоферрат(II)- [9, 10], цитрат-ионами [11, 12], а также их композиты на основе графена [13], которые эффективно и селективно извлекают радионуклиды урана, цезия, стронция, европия и другие токсичные ионы катионной и анионной природы при очистке больших объемов водных сред разной степени минерализации. Закрепление в матрице сорбента лигандов различной химической природы позволяет создать принципиально новые сорбенты, поскольку в реальных процессах сорбции экотоксикантов на таких материалах имеют место как ионное, так и координационное взаимодействия с возможным образованием хелатов особой устойчивости. Фиксация функционально-комплексообразующих групп в матрице за счет химических взаимодействий имеет преимущество, так как при этом достигается большая устойчивость полученных материалов к действию внешних факторов.

Лидерство среди перспективных сорбентов принадлежит композитам с уникальными магнитными свойствами, что позволяет проводить разделение жидкой и твердой фаз магнитной сепарацией [12, 14–20]. Это гарантирует экономическую и экологическую целесообразность применения таких сорбентов в процессах очистки вод, поскольку при этом существенно уменьшаются объемы шламов водоочистки и соответственно потенциальное вторичное загрязнение окружающей среды, а также повышается безопасность работы персонала, особенно в случае дезактивации ЖРО низкого и среднего уровня активности. Интересный подход к селективному извлечению U(VI) из водных сред предложено авторами в работах [17–20], где показано, что кристаллическая фаза Fe⁰ в составе наноструктурированных железооксидных сорбентов магнитного типа, получаемых дополнительным термовосстановительным синтезом, играет ключевую роль в сорбции U(VI) по принципу «восстановительного осаждения». Намагниченность насыщения для данного типа сорбентов может составлять 133–237 эме/г, что является дополнительным преимуществом при извлечении их отработанных форм из очищаемых растворов методами магнитной сепарации.

Ранее нами показано [6], что применение СДГ, интеркалированных анионами ЭДТА, для очистки природных и сточных вод от катионных и, что особенно важно, анионных карбонатных форм U(VI) является высокоэффективным. Поэтому цель данной работы – оценка эффективности извлечения Eu(III) с использованием Zn,Al-СДГ, интеркалированного анионами ЭДТА, и его магнитного композита в зависимости от физико-химических свойств водных сред. Выбор Eu(III) для исследования обусловлен как существованием токсичных и долгоживущих радиоизотопов ^{152,154}Eu, так и тем, что он является химическим аналогом ²⁴¹Am ($T_{1/2} = 433$ года) – источника альфа-излучения (с течением времени он стал наиболее опасным продуктом распада ²⁴¹Ри после аварии на Чернобыльской АЭС) – и других трехвалентных трансурановых элементов (ТУЭ). Кроме того, Eu(III) широко применяется в промышленности и в различных областях науки, особенно при разработке новых современных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования сорбции Eu(III) проводили с образцами Zn,Al-СДГ, интеркалированного анионами ЭДТА, состава [Zn₄Al₂(OH)₁₂](ЭДТА)·8H₂O (Zn,Al-ЭДТА) и его композитом с магнитными свойствами (Fe₃O₄/Zn,Al-ЭДТА). Идентификацию и формулы синтезированных сорбентов устанавливали на основании данных химического анализа сорбентов согласно методикам [6, 12]. Также проводили сравнение величин сорбции Eu(III) с использованием цитратной формы Zn,Al-СДГ состава [Zn₄Al₂(OH)₁₁] (Cit)·8H₂O (Zn,Al-Cit) для оценки вклада лигандов

межслоевого пространства СДГ, образующих с Eu(III) комплексы разной устойчивости [21, 22], в процесс комплексообразования при сорбционном извлечении Eu из водного раствора на Zn,Al-ЭДТА и Zn,Al-Cit.

Методика синтеза сорбентов. Образец Zn,Al-ЭДТА готовили согласно методике, приведенной в работе [6], путем введения (анионообменная реакция) ионов ЭДТА в суспензию кальцинированной формы Zn,Al-СДГ, полученной термообработкой при 450°С предварительно синтезированной карбонатной формы указанного сорбента.

Для получения магнитного материала Fe₃O₄/Zn,Al-ЭДТА синтетический СДГ с межслоевыми ионами комплексона Zn,Al-ЭДТА растирали в агатовой ступке с водой в течение 20 мин. Затем взвесь переносили в колбу с 200 см³ листиллированной воды и подвергали ультразвуковой обработке в течение 1 ч вместе с колбой, содержащей 5.6 г синтетического высокодисперсного магнетита, синтез которого детально описан в работе [12], в 200 см³ H₂O в ультразвуковой ванне. После этого жидкие взвеси объединяли, перемешивали магнитным стержнем 10 мин и обрабатывали ультразвуком 30 мин. Полученный продукт отделяли от раствора с помощью центрифуги при 4500 g в течение 30 мин, отмывали 2 раза дистиллированной водой и высушивали при 60°С в течение 18 ч. Содержание Fe₃O₄ в магнитном композите составляло 18.8%.

Как показано авторами [12], ионы Fe²⁺ и Fe³⁺ размещаются на поверхности Zn,Al-СДГ в результате их взаимодействия с поверхностными гидроксильными группами бруситоподобных слоев указанного сорбента.

Фазовый состав полученных СДГ, интеркалированного ЭДТА, и его композита с магнитными свойствами определяли с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2.0 с фильтрованным кобальтовым излучением.

ИК спектры были получены с использованием спектрометра Spectrum BX FT-IR (Perkin Elmer) в области 4000–400 см⁻¹ (методика таблетирования прессованием при давлении 1700 кг/см² с KBr).

Для приготовления модельных водных растворов Eu(III) использовали его оксид – Eu₂O₃ квалификации х.ч., который предварительно растворя-

РАДИОХИМИЯ том 63 № 3 2021

ли в соляной кислоте. Для исследования влияния макрокатионов природных вод на сорбцию Eu(III) (Na⁺, K⁺ и Ca²⁺) использовали соответствующие их соли: NaCl, KCl и CaCl₂·6H₂O квалификации х.ч., влияние природных органических веществ исследовали на примере фульвокислот (ФК), выделенных из сапропелей озерного водоема, сумма кислотных групп – 12.0 мг-экв/г. Для оценки влияния конкурирующих макрокомпонентов, типичных для природных вод, исследовали также извлечение Eu(III) из природной воды, в которую вводили 1×10^{-4} моль/дм³ Eu(III), что позволяло надежно определять его концентрацию после сорбции спектрофотометрическим методом. Краткая характеристика природной воды, мг/дм³: Cl⁻ \approx 129, SO₄²⁻ 44, Na⁺ \approx 61, общее солесодержание 1349; мг-экв/дм³: щелочность 10.7, жесткость 21.

Сорбционные эксперименты проводили в статических условиях при непрерывном перемешивании на лабораторном встряхивателе АВУ-6С (орбитальный шейкер) в течение 1 ч. Объем водной фазы составлял 50 см³, навески сорбентов – 0.025–0.300 г, исходная концентрация Eu(III) в модельных растворах – 1×10^{-4} моль/дм³. Твердую фазу сорбента после сорбции отделяли магнитной сепарацией, а в водной определяли концентрацию Eu(III) спектрофотометрическим методом с арсеназо III при λ = 650 нм [23]. Нижний предел определения Eu(III) 5 мкг, ошибка измерений ±5%.

Необходимые значения pH исходного раствора (pH₀) создавали растворами HNO₃ и NaOH. Значения pH₀ и pH раствора после сорбции (pH_p) измеряли с помощью иономера И-160 M со стеклянным электродом. Точность измерения ± 0.01 pH (20°C).

Сорбционные свойства исследуемого материала оценивали величиной сорбции (a_s) , мкмоль/г, и степенью извлечения (R), %, которые рассчитывали как

$$a_{\rm s} = (C_0 - C_{\rm p}) V/m, R = [(C_0 - C_{\rm p})/C_0] \times 100,$$

где C_0 , C_p – исходная и равновесная концентрации Eu(III) в водном растворе, мкмоль/дм³; V – объем водной фазы, дм³; m – навеска сорбента, г.

При исследовании кинетики сорбции применяли модели псевдопервого и псевдовторого порядков, предложенные авторами [24, 25]. Графическая обработка интегральных кинетических кривых при-



Рис. 1. Порошковые рентгенограммы Zn,Al-ЭДТА (а) и Fe₃O₄/Zn,Al-ЭДТА (б). Мt – фаза магнетита.

ведена в координатах lg(*a*_p – *a*_t)-*t* и *t/a*_t-*t* (согласно линейным формам уравнений псевдопервого и псевдовторого порядков).

Кинетическая модель псевдопервого порядка основана на уравнении Лагергрена [24, 25]:

$$lg (a_p - a_t) = lg a_p - k_1 t/2.303, \qquad (1),$$

где k_1 – константа скорости реакции, мин⁻¹, t – время, мин; a_p и a_t – величины сорбции Eu(III), достигнутые при равновесии и в момент времени t, ммоль/г.

Линеаризованная форма кинетического уравнения псевдовторого порядка [18, 19]:

$$t/a_t = t/a_p + 1/(k_2 a_p^2),$$
 (2),

где k_2 — константа скорости реакции, мин⁻¹·г·ммоль⁻¹; *t* — время, мин; a_p и a_t — величины



Рис. 2. ИК спектры образцов: *1* – ЭДТА, *2* – Zn,Al-ЭДТА, *3* – Fe₃O₄/Zn,Al-ЭДТА.

сорбции Eu(III), достигнутые при равновесии и в момент времени *t*, ммоль/г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенографические исследования сорбентов. На рис. 1а, б приведены рентгенограммы полученной комплексонатной формы СДГ – Zn,Al-ЭДТА (для сравнения), а также магнитного композита $Fe_3O_4/Zn,Al$ -ЭДТА. Установлено, что после внедрения $[H_2Y]^{2-}$ -ионов ЭДТА в межслоевое пространство синтетического гидроталькита базальные дифракционные отражения смещаются в сторону меньших углов двойного отражения из-за замещения карбонатных ионов более крупными $[H_2Y]^{2-}$ ионами [6]. Из дифрактограммы магнитного композита видно (рис. 16), что отсутствуют посторонние кристаллические фазы, поскольку наблюдаются только дифракционные отражения Zn,Al-СДГ с межслоевыми анионами ЭДТА и магнетита (рис. 1).

ИК-спектрометрическое исследование сорбентов. Соединения ЭДТА с различными металлами неоднократно исследовались методом ИК спектроскопии [26]. Было показано, что этот метод позволяет различать неионизированную – СООН-группу, которая существует в кислой области рН и характеризуется наличием валентных колебаний v(СООН) в области 1700–1750 см⁻¹. Поскольку синтез сорбентов Zn,Al-ЭДТА и Fe₃O₄/Zn,Al-ЭДТА проводили в щелочной среде, то, как и следовало ожидать, в ИК спектрах полученных образцов эта полоса отсутствует (рис. 2).



Рис. 3. Влияние pH на сорбцию Eu(III) из водных растворов исследуемыми сорбентами: (a) Zn,Al-ЭДТА, (б) Fe₃O₄/Zn, Al-ЭДТА. $C_0^{\text{Eu(III)}} = 1 \times 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$, $V/m = 500 \text{ см}^3/\text{г}$, $t_{\text{сорб}} = 1 \text{ ч}$. $l - \text{pH}_0$, $2 - \text{pH}_p$.

Вместо этого наблюдаются две полосы поглощения в области 1570-1620 и ~1400 см⁻¹, которые относятся соответственно к асимметричным [v^{as}(COO⁻)] и симметричным [v^s(COO⁻)] колебаниям депротонированных карбоксилат-ионов СОО⁻, что позволяет заключить о существовании в полученных материалах ионизированной формы ЭДТА. Полоса поглощения при 670 см⁻¹ относится к деформационному колебанию δ(ОСО). Кроме этого, в высокочастотной области наблюдается полоса поглощения валентных колебаний ОН-группы молекул воды с максимумом 3400 см⁻¹. Вследствие образования водородных связей ее ширина достаточно большая и валентные колебания v(CH) наблюдаются поэтому только в виде плеча в области 2900–2950 см⁻¹. Деформационные колебания молекул воды δ (HOH), которые обычно расположены около 1600 см⁻¹, перекрываются более интенсивной полосой поглощения валентных колебаний СОО--группы. Следует отметить, что метод ИК спектроскопии не позволяет различать координированные и ионные СОО-группы, поскольку частоты их валентных колебаний приблизительно одинаковы.

Влияние рН водного раствора на сорбцию Eu(III). Исследовано влияние рН водного раствора на сорбцию Eu(III) на образцах Zn,Al-ЭДТА и Fe₃O₄/Zn,Al-ЭДТА при контакте твердой и жидкой фаз (t_{cop6}) 1 ч. Для понимания возможного механизма сорбции Eu(III) из водных сред выбраны такие значения рН, при которых он находится в виде ио-

нов Eu³⁺ (pH \leq 4) и частично в гидролизованном состоянии (pH \leq 8.0), что ближе к значению pH, характерного для природных вод (puc. 3). Установлено, что с повышением pH₀ значения a_s возрастают и Eu(III) практически полностью извлекается обоими сорбентами, что, вероятно, обусловлено преимущественно образованием прочных комплексонатных форм – Eu-ЭДТА – в межслоевом пространстве исследуемых СДГ. На рис. 4 приведены формы нахождения Eu(III) в водном растворе при разных значениях pH при эквимолярном соотношении лиганда и



Рис. 4. Формы нахождения Eu(III) в водном растворе в присутствии ЭДТА (L) при $C_{\text{Eu(III)}} = 1 \times 10^{-4}$, $C_{\text{L}} = 1 \times 10^{-4}$ моль/дм³.

ПШИНКО и др.

	Параметры модели псевдопервого порядка				Параметры модели псевдовторого порядка			
Сорбент	k_1 , мин $^{-1}$	$a_{ m p}^{ m эксп},$ ммоль/г	а _р ^{теор} , ммоль/г	R^2	k_2 , мин ⁻¹ ·г × ммоль ⁻¹	$a_{ m p}^{ m эксп},$ ммоль/г	а _р ^{теор} , ммоль/г	<i>R</i> ²
Zn,Al-ЭДТА	0.015	0.042	0.025	0.9849	2.57	0.042	0.044	0.9994
Fe₃O₄/Zn,Al- ЭДТА	0.018	0.044	0.026	0.9797	3.40	0.044	0.046	0.9992

Таблица 1. Кинетические характеристики сорбции Eu(III) из водного раствора на СДГ для моделей сорбции псевдопервого и псевдовторого порядков. р H_0 4.0, $C_0^{Eu(III)} = 1 \times 10^{-4}$ моль/дм³, V/m = 500 см³/г

иона металла. Видно, что при pH \geq 3.5 Eu(III) полностью связывается в комплекс с ЭДТА, гидролизные формы при pH \geq 9 отсутствуют, поэтому сорбция его по механизму осаждения происходить не будет.

Влияние продолжительности сорбции на извлечение Eu(III). При исследовании продолжительности сорбции Eu(III) установлено, что сорбционное равновесие достигается на Zn,Al-ЭДТА и Fe₃O₄/ Zn,Al-ЭДТА через 1 ч контакта водного раствора с твердой фазой сорбентов (рис. 5а). Проведена обработка полученных данных согласно моделям кинетики сорбции псевдопервого и псевдовторого порядков, предложенных авторами [24, 25] (рис. 5, б, в). Параметры кинетических моделей и коэффициенты



Рис. 5. Влияние продолжительности контакта твердой и жидкой фаз на извлечение Eu(III) исследуемыми сорбентами (а), а также модели кинетики псевдопервого (б) и псевдовторого порядков (в) сорбции указанными образцами Zn,Al-СДГ: l - Zn,Al-ЭДТА, $2 - Fe_3O_4/Zn$,Al-ЭДТА. pH₀ 4.0, $C_0^{Eu(III)} = 1 \times 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$, $V/m = 500 \text{ см}^3/r$.

Сорбент	По Фрейндлиху, $a_s = K_F \cdot C_{ m p}^{1/n}$			По Ленгмюру, $a_s = \frac{K_L \cdot a_{\infty} \cdot C_{p}}{1 + K_L \cdot C_{p}}$			
	K_F	1/ <i>n</i>	R^2	K_L	$a_{\infty},$ мкмоль/г	R^2	
Zn,Al-ЭДТА	15.77	0.293	0.9790	0.016	103.1	0.9981	
Fe ₃ O ₄ /Zn,Al-ЭДТА	14.44	0.313	0.9770	0.011	114.9	0.9807	
Zn,Al-Cit	14.02	0.027	0.9971	0.022	77.5	0.9833	

Таблица 2. Коэффициенты уравнений сорбции Eu(III) из водных растворов на исследуемых сорбентах. pH_0 4.0, $V/m = 500 \text{ см}^3/\Gamma$

линейной корреляции для данных форм СДГ представлены в табл. 1. Как видно, сорбция Eu(III) наиболее достоверно описывается моделью псевдовторого порядка во всем диапазоне продолжительности сорбции в отличие от модели псевдопервого порядка. Это указывает на преобладающий механизм извлечения Eu(III) за счет хемосорбции. Значения равновесной адсорбции, рассчитанные теоретически на основе модели псевдовторого порядка, хорошо согласуются с полученными экспериментально, а константы скорости реакции k₂ для Zn,Al-ЭДТА (2.57 мин⁻¹·г·ммоль⁻¹) незначительно ниже, чем для Fe_3O_4/Zn , Al-ЭДТА (3.40 мин⁻¹·г·ммоль⁻¹). Это еще раз свидетельствует о том, что основным механизмом извлечения Eu(III) из раствора является комплексообразование в межслоевом пространстве Zn,Al-СДГ.

Изотермы сорбции Eu(III). Экспериментально получены изотермы сорбции Eu(III) на исследованных СДГ при рН 4.0 (рис. 6). Проведено их обработку в соответствии с уравнениями Фрейндлиха и Ленгмюра (табл. 2). Установлено, что указанные модели сорбции удовлетворительно описывают экспериментальные данные (коэффициенты корреляции ≥ 0.99). Предельные значения адсорбции (a_{∞}) Eu(III), рассчитанные по уравнению Ленгмюра, составляют, мкмоль/г: для Zn,Al-ЭДТА 103.1, а для Fe₃O₄/Zn,Al-ЭДТА 114.9. Бо́льшие величины предельной адсорбции Eu(III) достигаются для композитной формы СДГ по сравнению с комплексонатной, вероятно, из-за того, что при высоких концентрациях ионов европия отсутствуют свободные функциональные группы лиганда в межслоевом пространстве и происходит связывание его дополнительными активными сорбционными центрами

 – ферринольными группами магнетита, фиксирующимися на бруситоподобных слоях СДГ.

Кроме того, для сравнения приведена изотерма сорбции на цитратной форме СДГ – Zn,Al-Cit. Видно, что величины сорбции на этом сорбенте $(a_{\infty} = 77.5 \text{ мкмоль/г})$ ниже, чем для Zn,Al-ЭДТА и Fe₃O₄/Zn,Al-ЭДТА, что полностью коррелирует с устойчивостью соответствующих хелатных соединений Eu(III) в растворе: константы устойчивости Eu(III) с цитрат-ионами и ЭДТА-ионами составляют lg β (EuCit) = 10.18 и lg β (EuЭДТА) = 17.35, lg β (EuHЭДТА) = 20.0 [21, 22].

Влияние макрокомпонентов природных вод и дозы сорбентов на извлечение Eu(III). Типичными компонентами природных вод являются катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ и органические соединения природного происхождения – ΦK , ока-



Рис. 6. Изотермы сорбции Eu(III) из водных растворов (pH₀ 4.0, $V/m = 500 \text{ см}^3/\text{г}$) исследуемыми сорбентами: I - Zn, Al-ЭДТА, $2 - \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zn}$, Al-ЭДТА, 3 - Zn, Al-Cit.

Таблица 3. Влияние концентрации Ca^{2+} и ФК на сорбцию Eu(III) исследуемыми сорбентами. $C_0^{Eu(III)} = 1 \times 10^{-4}$ моль/дм³, рH₀ 6.0, *V/m* = 500 см³/г

		$R^{\mathrm{Eu(III)}}, \%$			
Реагент	<i>С</i> , мг/дм ³	Zn,Al- ЭДТА	Fe ₃ O ₄ /Zn,Al- ЭДТА		
Ca ²⁺	0	79.1	83.1		
	25	77.6	81.9		
	50	75.9	79.7		
	100	73.8	73.3		
	200	64.8	68.2		
ФК	0	79.1	83.1		
	25	81.3	84.3		
	50	85.4	86.4		
	100	87.3	87.1		
	200	91.2	90.3		

зывающие значительное негативное влияние на сорбционное извлечение радионуклидов-комплексообразователей из водных сред вследствие конкурентной сорбции или связывания в несорбируемые анионные комплексы с природными гумусовыми кислотами. Поэтому для оценки селективности комплексонатной формы СДГ и его магнитного композита по отношению к Eu(III) исследовано влияние концентрации ионов кальция (как двухзарядного катиона, поскольку однозарядные – Na⁺, К⁺ – будут значительно меньше влиять на извлечение высокозарядных катионов) и ФК, как комплексообразующих лигандов, типичных для природных поверхностных вод (табл. 3). Установлено, что указанные сорбенты являются высокоселективными к Eu(III): ионы Ca^{2+} в широком диапазоне концентраций (до 200 мг/дм³) несущественно снижают величины сорбции Eu(III) на указанных материалах. В присутствии ФК [максимальное образование хелатных соединений Eu(III) с ФК происходит в области рН 7.5-9.0] на образцах Zn,Al-ЭДТА и Fe₃O₄/Zn,Al-ЭДТА не наблюдается снижения величин сорбции Eu(III), а наоборот, происходит их увеличение, что обусловлено, по-видимому, образованием более прочных разнолигандных комплексов Eu(III) с ФК и ЭДТА в межслоевом пространстве СДГ по сравнению с ЭДТА [5]. Кроме того, при использовании Fe₃O₄/Zn,Al-ЭДТА, очевидно, также происходит связывание ФК с ионами железа магнетита, а также образование на поверхности бруситоподобных слоев магнитного композита разнолигандных комплек-

Таблица	4.	Влияние	дозы	исследуеми	ых сор	бентов	на
эффектив	нос	сть извлеч	аения I	Eu(III) из пр	иродно	ой воды	

Сорбент	Доза сорбента, г/дм ³	$R^{\mathrm{Eu(III)}}, \%$
Zn,Al-ЭДТА	1	15.1
	3	29.5
	6	53.6
Fe ₃ O ₄ /Zn,Al-ЭДТА	1	14.1
	3	37.6
	6	65.1

сов Eu(III) с ферринольными группами указанного сорбента и ФК – [СДГ-Fе-О]-Eu-ФК.

Исследовано влияние дозы сорбентов на извлечение Eu(III) из природной воды, в которую вводили его дополнительно [$C_0^{\text{Eu(III)}} = 1 \times 10^{-4} \text{ ммоль/дм}^3$] и подкисляли до pH 4.0 для предотвращения гидролиза указанного элемента (табл. 4). Видно, что с увеличением дозы сорбентов от 1 до 6 г/дм³ степень извлечения Eu(III) из указанной водной среды возрастает. Наиболее эффективным является магнитный композит с ЭДТА-ионами в межслоевом пространстве, что свидетельствует о поглощении Eu(III) как за счет образования внешнесферных комплексов с ферринольными группами на поверхности бруситоподобных слоев, так и хелатных соединиений Еи-ЭДТА в межслоевом пространстве данного сорбционного материала. Установлено, что при дозе сорбента 6 г/дм³ степень очистки природной воды от Eu(III) составляет 53.6% для Zn,Al-ЭДТА и 65.1% для Fe₃O₄/Zn,Al-ЭДТА.

Таким образом, исследуемый СДГ, интеркалированный ЭДТА-ионами, и его магнитный композит являются перспективными для очистки (доочистки) природных водных сред и ЖРО от Eu(III) и других трехвалентных ТУЭ. Показано, что такие сорбционные материалы, особенно с магнитными свойствами, являются достаточно эффективными для сорбционного извлечения из больших объемов гумусосодержащих водных сред Eu(III), макрокатионы природных вод (показано на примере Ca²⁺) практически не уменьшают степень его извлечения, а ФК способствуют повышению эффективности очистки воды.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhu K., Lu S., Gao Y., Zhang R., Tan X., Chen C. // Appl. Surf. Sci. 2017. Vol. 396. P. 1726.
- 2. WHO. Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva (Switzerland): World Health Organization, 2011. 564 p.
- 3. Кожевникова Н.М. // Химия в интересах устойчивого развития. 2017. Т. 25, № 3. С. 285.
- Милютин В.В., Некрасова Н.А., Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16, № 3. С. 313.
- Pshinko G., Spasenova L., Kornilovich B. // Adsorpt. Sci. Technol. 2004. Vol. 22. N 8. P. 629.
- Pshinko G.N., Kosorukov A.A., Puzyrnaya L.N., Goncharuk V.V. // Radiochemistry. 2011. Vol. 53, N 3. P. 303.
- Kosorukov A.A., Pshinko G.N., Puzyrnaya L.N., Kobets S.A. // J. Water Chem. Technol. 2013. Vol. 3, N 3. P. 104.
- 8. Kameda T., Shinmyou T., Yoshioka T. // Mater. Chem. Phys. 2016. Vol. 177. P. 8.
- 9. Kulyukhin S.A., Krasavina E.P., Rumer I.A. // Radiochemistry. 2015. Vol. 57. N 1. P. 69.
- Пшинко Г.Н., Пузырная Л.Н., Кобец С.А., Федорова В.М., Косоруков А.А., Демченко В.Я. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 3. С. 221.
- 11. Zhang X., Ji L., Wang J., Li R., Liu Q., Zhang M., Liu L. // Colloids Surf. A. 2012. Vol. 414. P. 220.
- Puzyrnaya L.N., Pshinko G.N., Yatsik B.P., Zub V.Ya, Kosorukov A.A. // Radiochemistry. 2020. Vol. 62, N 1. P. 50.
- Chang K., Sun Y., Ye F. et al. // Chem. Eng. J. 2017. Vol. 325. P. 665.

- Shou J., Jiang C., Wanga F. et al. // J. Mol. Liq. 2015.
 Vol. 207. P. 216.
- 15. *Koilraj P., Sasaki K.* // J. Environ. Chem. Eng. 2016. Vol. 4. N 1. P. 984.
- Zhang X., Wang J., Li R., Dai Q., Gao R., Liu Q., Zhang M. // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. Vol. 52. P. 10152.
- Papynov E.K., Tkachenko I.A., Maiorov V.Yu., Pechnikov V.S., Fedorets A.N., Portnyagin A.S., Dran'kov A.N., Buravlev I.Yu., Grishin A.V., Tananaev I.G., Avramenko V.A. // Radiochemistry. 2019. Vol. 61. N 1. P. 28.
- Gu B., LiangL., Dickey M.J., YinX., Dai S. // Environ. Sci. Technol. 1998. Vol. 32. P. 3366.
- Li X.Q., Elliot D.W., Zhang W.X. // Crit. Rev. Solid State. 2006. Vol. 31. P. 111.
- Папынов Е.К., Драньков А.Н., Ткаченко И.А., Буравлев И.Ю., Майоров В.Ю., Меркулов Е.Б., Федорец А.Н., Огнев А.В., Самардак А.С., Дренин А.С., Тананаев И.Г. // ЖНХ. 2020. Т. 65, № 6. С. 748.
- Mathur J.N., Cernochova K., Choppin G.R. // Inorg Chim Acta. 2007. Vol. 360. P. 1785.
- 22. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. М.: Мир, 1979. 376 с.
- Упор Э., Мохаи М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. М.: Мир, 1985. 360 с.
- 24. Ho Y.S., McKay G. // Water Res. 2000. Vol. 34. N 3. P. 735.
- Ho Y.S., McKay G. // Process Biochem. 1999. Vol. 34. N 4. P. 451.
- Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. New Jersey: Wiley, 2009. 432 p.