

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА(VI) СОРБЕНТОМ, СОДЕРЖАЩИМ ФРАГМЕНТЫ *n*-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

© 2022 г. Ф. Н. Бахманова

*Бакинский государственный университет, пр. Академика Захида Халилова 33,
Баку, AZ1148 Азербайджан
e-mail: fidan_chem@rambler.ru*

Поступила в редакцию 12.03.2021, после доработки 09.09.2021, принята к публикации 16.09.2021

Изучены сорбционные и комплексообразующие свойства модифицированного сорбента на основе сополимера малеинового ангидрида с метакриловой кислотой по отношению к урану(VI) и определены основные параметры сорбции металла. Основное внимание было уделено изучению влияния на сорбцию урана pH среды, продолжительности контакта (1–250 мин), ионной силы (0–1.4) и концентрации металла в растворе. Максимальная степень извлечения урана(VI) сорбентом достигается из растворов с pH 4. Сорбционное равновесие достигается после 3 ч. При увеличении ионной силы раствора выше 0.6 сорбция металла значительно уменьшалась. С увеличением концентрации урана(VI) в растворе величина его сорбции увеличивается и при концентрации 8×10^{-3} М достигает максимума: статическая емкость 539 мг/г. Определены условия десорбции урана(VI) разными минеральными кислотами (HClO₄, H₂SO₄, HNO₃, HCl) после концентрирования на предлагаемом сорбенте. Уран(VI) количественно десорбируется 2 М HCl. Степень извлечения урана(VI) в оптимальных условиях превышает 95%.

Ключевые слова: сорбция, уран (VI), концентрирование, десорбция, определение.

DOI: 10.31857/S0033831122030133, **EDN:** FQVRSF

ВВЕДЕНИЕ

Радиоактивные элементы, в том числе уран, являются весьма нежелательной примесью во многих объектах окружающей среды. В связи с токсичностью установление его присутствия и количества является актуальной задачей. Анализ природных и промышленных объектов с целью извлечения и определения урана(VI) проводят с использованием различных физико-химических методов: спектрофотометрических [1–5], хроматографических [6–9], сорбционных [10–20]. Однако возможности вышеуказанных методов не всегда позволяют определять микроколичества токсичных элементов в объектах различного состава. У некоторых методов чувствительность мала, некоторые требуют дорогое оборудование. Большинство сорбентов, используемых для концентрирования, имеют определенные недостатки. В

некоторых методах сорбция происходит при высокой температуре [19, 20], а при комнатной температуре поглощение металла не происходит. Некоторые из них обладают низкой сорбционной емкостью по отношению к урану(VI) [10–20]. Некоторые методы применимы только для растворов со слишком малой ионной силой [16]. В связи с этим важна разработка новых, простых методик извлечения и определения радиоактивных металлов на уровне значительно ниже предельно допустимой концентрации. В последнее время широко применяют сорбционные методы [21–28].

В настоящей работе предложена новая методика сорбционно-спектрофотометрического определения микроколичеств урана(VI). Предлагаемая методика основана на предварительном концентрировании урана(VI) из объекта с применением полимер-

Таблица 1. Зависимость сорбционной емкости (СЕ) от кислотности среды

РН	1	2	3	4	5	6	7
СЕ, мг/г	35	40	60	103	55	42	42

ного хелатного сорбента, содержащего фрагменты *n*-аминобензойной кислоты (ПАБК).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

Растворы, реагенты, сорбент. Использованы реактивы квалификации х.ч. Раствор урана(VI) (10^{-2} М) готовили растворением в дистиллированной воде точной навески соли $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ по методике [29]. Рабочие растворы получали разбавлением исходного. Необходимые значения рН поддерживали растворами HCl, NaOH и аммиачно-ацетатными буферными растворами. Для поддержания постоянной ионной силы использовали раствор KCl.

Определение урана после его предварительного концентрирования проводили спектрофотометрическим методом. В качестве спектрофотометрического реагента использовали 2,2',3,4-тетрагидрокси-3'-сульфо-5'-хлоразобензол (ТСХАБ), который получали азосочетанием диазотированного амина с пирогаллолом в слабокислой среде по методике [30].

В качестве твердой фазы использовали сорбент, содержащий фрагменты *n*-аминобензойной кислоты. Он синтезирован по методике [31]. Для применения в анализе гранулы сорбента растирали в агатовой ступке и просеивали через сито (0.14 мм).

Методика эксперимента. Сорбцию изучали в статических условиях: в градуированную пробирку с притертой пробкой вводили раствор урана(VI), добавляли аммиачно-ацетатный буферный раствор для создания необходимой кислотности до объема 20 мл. Вносили 0.05 г сорбента, пробирку закрывали пробкой на 3 ч, время от времени раствор перемешивали путем встряхивания, затем раствор декантировали. Раствор был прозрачным. В элюате концентрацию урана(VI) определяли фотометрическим методом с использованием ТСХАБ. Концен-

Таблица 2. Зависимость сорбционной емкости от ионной силы

<i>I</i>	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4
СЕ, мг/г	103	103	103	90	74	51	22

трация урана(VI) определена из градуировочного графика.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании основное внимание было уделено изучению влияния на сорбцию урана(VI) рН среды, продолжительности контакта, ионной силы, концентрации металла в растворе.

Влияние кислотности среды на сорбцию. Установлено, что максимальная степень извлечения урана(VI) сорбентом достигается из растворов с рН 4. Результаты анализа представлены в табл. 1.

При малых значениях рН (1–3) жидкой фазы низкая степень извлечения может быть связана с протонизацией функциональных групп, находящихся в фазе сорбента и малой степенью набухаемости полимера.

При таких значениях рН ионы U(VI) находятся в виде UO_2^{2+} [32]. При увеличении рН жидкой фазы (рН 4) степень набухаемость таких полимерных сорбентов увеличивается. Максимальная степень извлечения урана сорбентами достигается из растворов с рН 4.

Было исследовано зависимость сорбции от продолжительности контакта. Результаты исследования показали, что сорбционное равновесие достигается после 3 ч контакта сорбента с металлом. Во всех дальнейших экспериментах продолжительность контакта для установления сорбционного равновесия составляла 3 ч (рис. 1).

Влияние ионной силы раствора. Уран (VI) сорбировали из растворов с ионной силой (*I*) 0.1–1.4. Результаты исследования (табл. 2) показали, что значительное уменьшение сорбции металла наблюдалось из растворов с ионной силой более 0.6. Все дальнейшие исследования проводили в растворах с ионной силой, равной 0.6. В растворах ионную силу создавали с использованием KCl.

Влияние концентрации урана(VI) на сорбцию. С увеличением равновесной концентрации урана(VI) в растворе его сорбция увеличивается и при

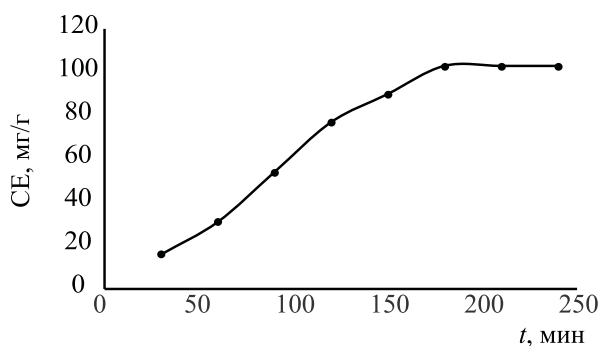


Рис. 1. Зависимость сорбционной емкости от продолжительности контакта сорбента с раствором.

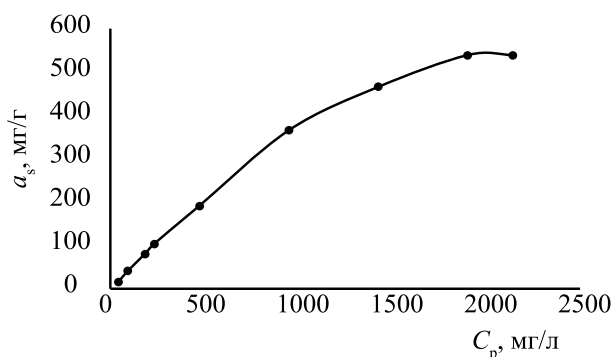


Рис. 2. Изотерма сорбции урана(VI) синтезированным сорбентом. $m_{\text{сорб}} = 50$ мг, $V = 20$ мл, pH 4.

концентрации 1904 мг/л становится максимальной: статическая емкость 539 мг/г (рис. 2).

Исследована возможность и определены условия десорбции урана(VI) разными минеральными кислотами (HClO₄, H₂SO₄, HNO₃, HCl) после концентрирования на сорбенте. Показано, что уран(VI) количественно десорбируется 2 М HCl (табл. 3).

Возможно многократное использование регенерированного сорбента для концентрирования. Для регенерации сорбента использовали 2 М HCl. Результаты представлены в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что первые 3 цикла после регенерации сорбционная емкость сорбента

совсем не изменяется, в последующих циклах наблюдается небольшое уменьшение сорбционной емкости. Результаты анализа показали возможность использования сорбента в 7–8 циклах сорбции/десорбции.

После определения оптимальных условий концентрирования разработанный метод успешно применен для определения микроколичеств урана(VI) из воды реки Акстафа Газахского района (Азербайджан) с предварительным концентрированием (табл. 5).

Выполнение анализа. 3000 мл отфильтрованной анализируемой пробы доводили до нужного значения pH добавлением HNO₃ и оставляли на 3 ч в круглодонной колбе со 100 мг сорбента. Сорбированные ионы металла элюировали 30 мл 2 М HCl. В элюате концентрацию урана(VI) определяли фотометрическим методом.

Таблица 3. Влияние природы и концентрации кислоты на степень десорбции урана(VI) (n = 5)

Кислота	Концентрация, моль/л	Степень десорбции, %
HCl	0.5	79
	1.0	87
	2.0	95
HClO ₄	0.5	77
	1.0	88
	2.0	92
HNO ₃	0.5	82
	1.0	86
	2.0	90
H ₂ SO ₄	0.5	76
	1.0	84
	2.0	89

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показало возможность использования матрицы сополимера мале-

Таблица 4. Сорбционная емкость сорбента после регенерации.

Цикл использования сорбента	1-й	2-й	3-й	4-й	5-й	6-й	7-й	8-й
SE, мг/г	539	539	539	539	535	532	530	530

Таблица 5. Результаты определения урана (VI) в р. Акстафа Газахского района (Азербайджан) (n = 5, P = 0.95)

Найдено фотометрическим методом, U(VI), мкг/л	Найдено U(VI), мкг/л (ICP-OES thermo ICAP 7400 DUO)
0.29 ± 0.030	0.30 ± 0.033

инового ангидрида с метакриловой кислотой, модифицированной *n*-аминобензойной кислотой, для сорбционно-фотометрического определения урана(VI). Сорбент, примененный для определения микроколичеств урана(VI), обладает более высокими сорбционными свойствами (сорбционная емкость, продолжительность контакта, концентрирование, влияние ионной силы) по сравнению с известными в литературе [10–21]. Предлагаемый сорбент можно использовать повторно 7–8 циклов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lutfullah, Khan F., Rahman N., Azmib S.N.H.* // Indian J. Chem. Technol. 2009. Vol. 16. P. 437–441.
2. *Khayatian G., Hassanpoor S., Amir R. J. Azar, Sajjad Mohebbi.* Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Uranium (VI) using Modified Magnetic Iron Oxide Nanoparticles in Environmental and Biological Samples // J. Braz. Chem. Soc., 2013. Vol. 24, N. 11. p. 1808–1817.
3. *Elhefnawy O.A.* // Radiochim. Acta. 2017. Vol. 105, N 12. P. 993–1004.
4. *Ozdemir S., Oduncu M.K., Kilinc E., Soylak M.* // J Environ Radioact. 2017. Vol. 171. P. 217–225.
5. *Thakur R., Tarafder P.K., Jha R.R.* // Radiochim. Acta. 2019. Vol. 107, N 4. P. 327–337.
6. *Jaison P.G., Telmore V.M., Kumar P., Aggarwal S.K.* // J. Chromatogr. Sci. 2011. Vol. 49, N 9. P. 657–664. <https://doi.org/10.1093/chrscl/49.9.657>
7. *Saad E.M., Mansour R.A., El-Asmy A., El-Shahawi M.S.* // Talanta. 2008. Vol. 76, N 5. P. 1041–1046.
8. *Ahmed S.H.* // Nucl. Sci. Sci. J. 2018. Vol. 7. P. 165–176.
9. *Mirza M.A., Khuhawar M.Y., Arain R., Aziz M.Ch.* // Arab. J. Chem. 2018. Vol. 11, N 3. P. 305–312.
10. *Xiao J., Jing Y., Wang X., Yao Y., Jia Y.* // Chem. Select. 2018. Vol. 3, N 43. P. 12346–12356.
11. *Kuznetsov V.V., Zemyatova S.V., Kornev K.A.* // J. Anal. Chem. 2014. Vol. 69, N 2. P. 105–110.
12. *Hassan J., Hosseini S.M., Mozaffari S., Jahanparast B., Karbasi M.H.* // J. Braz. Chem. Soc. 2014. Vol. 25, N 6. P. 1086–1090.
13. *Jie C., Zaijun L., Ming L.* // Int. J. Environ. Anal. Chem. 2008. Vol. 88, N 8. P. 583–590.
14. *Anagnostopoulos V., Symeopoulos B., Bourikas K., Bekatorou A.* // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2016. Vol. 13, N 1. P. 285.
15. *Shao D., Wang X., Li J., Huang Y., Ren X., Hou G., Wang X.* // Environ. Sci.: Water Res. Technol. 2015. Vol. 1, N 2. P. 169.
16. *Xiao J., Jing Y., Yao Y., Xie S., Wang X., Shi C., Jia Y.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2016. Vol. 310, N 3. P. 1001.
17. *Yuan D., Chen L., Xiong X., Yuan L., Liao S., Wang Y.* // Chem. Eng. J. 2016. Vol. 285. P. 358.
18. *Yuan D., Chen L., Xiong X., Zhang Q., Liao S., Yuan L., Wang Y.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2016. Vol. 309, N 3. P. 1227.
19. *Zhou K., Liu Y., Yang Z., Liu H., Xie T.* // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2016. Vol. 63. P. 453.
20. *Hallaji H., Keshtkar A.R., Moosavian M.A.* // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2015. Vol. 46. P. 109.
21. *Гаджиева С.Р., Бахманова Ф.Н., Алирзаева Э.Н., Шамилов Н.Т., Чырагов Ф.М.* // Радиохимия. 2018. Т. 60, N 2. С. 175.
22. *Басаргин Н.Н., Магеррамов А.М., Гаджиева С.Р., Бахманова Ф.Н., Гамидов С.З., Алиева Т.И., Чырагов Ф.М.* // ЖАХ. 2013. Т. 68, № 2. С. 136.
23. *Aliyev E.H., Bahmanova F.N., Hamidov S.Z., Chyragov F.M.* // Proc. Univ. Appl. Chem. Biotechnol. 2020. Vol. 10, N 1. P. 107.
24. *Bahmanova F.N., Hajiyeva S.R., Chyragov F.M.* // Proc. Univ. Appl. Chem. Biotechnol. 2019. Vol. 9, N 2. P. 194.
25. *Maharratov A.M., Hajiyeva S.R., Bahmanova F.N., Gamidov S.Z., Chyragov F.M.* // J. Anal. Chem. 2011. Vol. 66, N 5. P. 465.
26. *Бахманова Ф.Н., Гаджиева С.Р., Чырагов Ф.М.* // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 5. С. 420.
27. *Bahmanova F.N.* // J. Anal. Chem. 2020. Vol. 75, N 9. P. 1116.
28. *Bahmanova F.N., Hajiyeva S.R., Alirzaeva E.N., Shamilov N.T., Chyragov F.M.* // J. Chem. Soc. Pak. 2020. Vol. 42, N 3. P. 413–417.
29. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. 261 с.
30. *Гамбаров Д.Г.* Новый класс фотометрических реагентов – азосоединения на основе пирогаллола: Дис. ... д.х.н. М., 1984. 295 с.
31. *Mamedova S.Sh., Alieva R.A., Khanlarov T.G., Gambarov D.G.* // Chem. Chem. Technol. 2004. N 7. P. 92.
32. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Навская Е.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.