

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-3-021-024

УДК (UDC) 543.42.546.791

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ТОРИЯ (IV) ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИМ СОРБЕНТОМ¹

© Абель Мамедали оглы Магеррамов, **Рафига Алирза кызы Алиева**,
Зумруд Мамед кызы Алиева, Фидан Нариман кызы Бахманова,
Фамиль Муса оглы Чырагов

Бакинский Государственный Университет, г. Баку, Азербайджан; e-mail: fidan_chem@rambler.ru

Статья поступила 7 апреля 2017 г.

Синтезирован хелатообразующий сорбент на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом, содержащий фрагменты *n*-аминобензойной кислоты. Исследованы сорбционные и комплексообразующие свойства модифицированного сорбента по отношению к торию (IV) и определены основные количественные характеристики сорбции ионов металла. Построена изотерма сорбции тория синтезированным сорбентом и найдены оптимальные условия концентрирования ($\text{pH} = 4$; $V = 20$ мл; $m_{\text{сорб}} = 0,05$ г). Рассчитанное значение сорбционной емкости ($C_{\text{Th}} = 8 \cdot 10^{-3}$ моль/л) составило 853 мг/г. Изучено влияние разных минеральных кислот (HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) на десорбцию тория (IV) в статических и динамических условиях: в качестве десорбента предпочтительно использовать 2 М HNO_3 . Изучено влияние мешающих ионов и скорости подачи раствора пробы и элюента на извлечение тория в динамических условиях. Степень извлечения ионов тория (IV) при оптимальных условиях превышает 92 %. Разработана методика сорбционно-фотометрического определения тория (IV) в морской воде.

Ключевые слова: сорбент; сорбция; торий; концентрирование; десорбция; спектрофотометрия.

CONCENTRATION OF THORIUM (IV) BY CHELATING SORBENT

© Abel Mamedali oglu Maharramov, **Rafiga Alirza gizi Alieva**, Zumrud Mammad gizi Aliyeva, Fidan Nariman gizi Bahmanova, and Famil Musa oglu Chyragov

Baku State University, Faculty of Chemistry, Z. Khalilov str. 23, Baku, Az 1148, Azerbaijan, fidan_chem@rambler.ru

Submitted April 7, 2017.

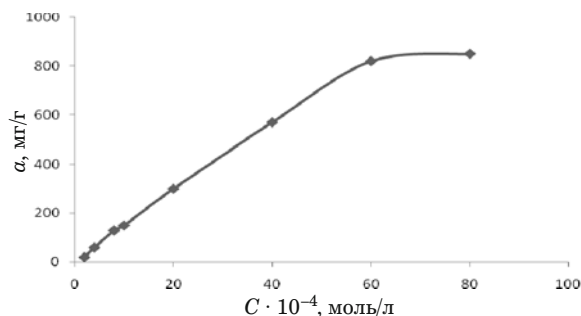
A chelating sorbent based on a copolymer of maleic anhydride with styrene containing fragments of *p*-aminobenzoic acid is synthesized. The sorption and complexing properties of the modified sorbent relative to thorium (IV) are studied and the main quantitative characteristics of metal ion sorption are determined. An isotherm of thorium sorption with the synthesized sorbent is constructed and optimal concentration conditions ($\text{pH} = 4$; $V = 20$ ml; $m_{\text{sorb}} = 0.05$ g) are specified. Calculate value of the sorption capacity is 853 mg/g ($C_{\text{Th}} = 8 \times 10^{-3}$ mol/liter). The effect of various mineral acids (HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) on desorption of thorium (IV) in static and dynamic conditions is studied. The maximum desorption of thorium (IV) occurs in nitric acid. The degree of extraction of thorium (IV) ions under optimal conditions exceeds 92%. A technique of sorption-photometric determination of thorium (IV) in seawater is developed.

Key words: sorbent; sorption; thorium; concentration; desorption; spectrophotometry.

Радиоактивные элементы, в том числе и торий, являются весьма нежелательной примесью во многих объектах окружающей среды. В связи с токсичностью его обнаружение и определение представляют собой актуальную задачу. Для отделения микроколичеств тория используют раз-

нообразные методы, в частности, в качестве сорбентов для тория предложено большое количество соединений [1 – 11]. Все эти сорбенты обладают определенными недостатками. У некоторых из них низкая сорбционная емкость [1 – 5]; некоторые сорбенты максимально извлекают торий при нагревании до 45 – 60 °С, но при комнатной температуре сорбция металла незначительна [6 – 8]; для некоторых сорбентов сорбция тория уменьшается в присутствии K^+ , Na^+ , Li^+ [9];

¹ Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития науки при Президенте Азербайджанской Республики — Грант № EIF-KETPL-2-2015-1(25)-56/19/4.



Изотерма сорбции тория (IV) полученным сорбентом ($m_{\text{сорб}} = 30$ мг, $V = 20$ мл, $\text{pH} = 4$)

в некоторых случаях необходим длительный контакт (20 – 78 часов) [10].

Учитывая все эти недостатки, поиск новых сорбентов остается актуальным. Публикации последних лет свидетельствуют о том, что сополимер малеинового ангидрида со стиролом является перспективной матрицей для получения хелатообразующих сорбентов [12, 13].

Основная цель настоящей работы — исследовать сорбцию тория (IV) хелатообразующим сорбентом, содержащим фрагменты *n*-аминобензойной кислоты, и разработать методику сорбционно-фотометрического определения тория (IV) в морской воде.

Реагенты и растворы. Реагент для фотометрического определения тория (IV) 2,3,4-тригидрокси-4'-фторазобензол был получен азосочетанием диазотированного амина с пирогаллолом в слабокислой среде по методике [14], его состав и строение были установлены методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. В работе использовали полимерный хелатообразующий сорбент на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом, содержащий фрагменты *n*-аминобензойной кислоты, который был синтезирован по методике [15] и высушен при 50 – 60 °С.

Исходный ($1 \cdot 10^{-2}$ М) раствор тория (IV) готовили растворением точной навески $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (хч) в дистиллированной воде [16], а рабочие растворы тория (IV) — разбавлением исходного раствора дистиллированной водой. Для создания необходимой кислотности использовали HCl (pH 1 – 2) и аммиачно-ацетатные буферные растворы (pH 3 – 11). Постоянную ионную силу растворов поддерживали добавлением KCl (чда).

Аппаратура. pH растворов измеряли с помощью иономера PHS-25 со стеклянным электродом, а оптическую плотность растворов — с использованием фотоколориметра КФК 2 ($l = 1$ см). В качестве реагента для фотометрического определения тория (IV) использовали 2,3,4-тригидрокси-4'-фторазобензол [17]. Исследовали сорбцию в статических и динамических

условиях. В последнем случае растворы пропускали через стеклянную миниколонку (внутренний диаметр — 0,5 см, длина — 5 см), заполненную полимерным хелатообразующим сорбентом (100 мг).

Влияние pH на сорбцию. Изучили влияние pH в диапазоне от 1 до 10 на сорбцию тория (IV) хелатообразующим сорбентом в статических условиях. К 50 мг сорбента добавляли 2 мл 10^{-2} М раствора тория (IV) и оставляли в буферном растворе при $\text{pH} = 1 - 8$. Через 24 ч смесь отфильтровывали и измеряли оптическую плотность на длине волны 490 нм. Количество оставшегося тория (IV) в растворе находят на основе кривой зависимости оптической плотности от концентрации и рассчитывают соответственно количество поглощенного тория (IV).

Результаты исследования показали, что Th (IV) извлекается количественно при pH 4. Дальнейшие эксперименты проводили при данном значении pH .

Чтобы определить оптимальные условия извлечения тория (IV), построили изотерму сорбции (рисунок). Результаты эксперимента показали, что с увеличением концентрации тория (IV) в растворе количество сорбированного металла растет. Сорбция максимальна при концентрации раствора $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что позволяет определить значение сорбционной емкости $\text{CE} = 853$ мг/г.

Влияние ионной силы. Увеличение ионной силы до 0,2 моль/л заметно не влияет на сорбцию. Последующее увеличение ионной силы приводит к значительному уменьшению сорбции за счет уменьшения возможности комплексообразования тория (IV). Изучили также зависимость сорбции от времени. Полная сорбция тория (IV) в статических условиях происходит после 2 ч.

Изучение десорбции. Изучили десорбцию тория (IV) растворами минеральных кислот (HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) различной концентрации и разного объема. Эксперимент показал, что десорбция тория (IV) максимальна при использовании 5 мл 2 М азотной кислоты (табл. 1).

После установления оптимальных условий сорбционного и десорбционного равновесия в статических условиях изучили сорбцию тория (IV) в динамических условиях.

Влияние скорости потока растворов пробы и элюента. Скорость потока растворов пробы и элюента является важной характеристикой при разделении и концентрировании на миниколонке с сорбентом. Раствор тория (IV) пропускали через миниколонку, содержащую 100 мг хелатообразующего сорбента, со скоростью 1 – 5 мл/мин. Установлено, что оптимальная скорость потока составляет 1,0 мл/мин. При ско-

Таблица 1. Значения степени десорбции тория (IV) растворами кислот различных концентрации и объема

Кислота	Концентрация, моль/л	Степень десорбции, %	
		V = 5 мл	V = 10 мл
HCl	0,5	83	87
	1,0	87	89
	1,5	90	92
	2,0	89	93
HClO ₄	0,5	81	82
	1,0	84	87
	1,5	88	90
	2,0	90	91
HNO ₃	0,5	89	92
	1,0	93	96
	1,5	97	98
	2,0	98	98
H ₂ SO ₄	0,5	83	84
	1,0	86	90
	1,5	90	92
	2,0	94	95

рости потока выше 1,5 мл/мин степень извлечения снижается. Сорбированные ионы количественно извлекаются из сорбента при скорости потока элюента 1 – 5 мл/мин. В дальнейшем в качестве элюента использовали 5 мл 2 М HNO₃ со скоростью потока 1 мл/мин.

Матричные влияния. При концентрировании микроколичеств тория (IV) из образцов морской воды и воды, полученной при выкачивании нефти, на миниколонке с хелатообразующим сорбентом мешают макро- и микрокомпоненты: Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻. Для изучения влияния этих ионов добавляли по отдельности различные их количества к 50 мл раствора, содержащего 7 · 10⁻⁵ моль/л тория (IV). Затем эти растворы концентрировали и анализировали, как описано выше. Результаты приведены в табл. 2, из которой видно, что основные макро- и микрокомпоненты заметно не влияют на извлечение тория (IV) предложенным сорбентом: в оптимальных условиях ионы тория (IV) количественно сорбируются и десорбируются ($R > 95\%$).

Разработанный метод применен для определения микроколичеств тория (IV) в морской воде, взятой с восточного побережья Каспийского моря (Пираллахы, Азербайджанская республика), с предварительным концентрированием.

Выполнение анализа и правильность результатов. 100 мл отфильтрованной анализируемой пробы доводят до нужного значения pH добавлением HNO₃ и пропускают через миниколонку

Таблица 2. Степень извлечения тория (IV) в присутствии мешающих ионов (скорость потока — 1,0 мл/мин; $m_{\text{сорб}} = 100$ мг)

Ион	Концентрация, мкг/мл	R, %
Na ⁺	22 000	98
K ⁺	36 000	99
Mg ²⁺	4 000	95
Ca ²⁺	5 500	95
Cl ⁻	35 000	97
SO ₄ ²⁻	9 000	97
Cu ²⁺	8	96
Mn ²⁺	11	96
Fe ³⁺	10	95
Al ³⁺	9	96

($m_{\text{сорб}} = 100$ мг) со скоростью 1,0 мл/мин. Сорбированные ионы металлов элюируют 1 мл 2 М HNO₃ при оптимальной скорости (1,0 мл/мин). В элюате концентрацию тория (IV) определяют фотометрическим методом. Результаты анализа, рассчитанные в предположении 100 %-ного извлечения определяемых ионов ($n = 6$; $P = 0,95$), приведены ниже:

Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл
—	11,6 ± 0,58
5	15,42 ± 0,771
10	21,3 ± 1,339

Таким образом, проведенное исследование показало возможность использования хелатообразующего сорбента, содержащего фрагменты *n*-аминобензойной кислоты, для сорбционно-фотометрического определения тория (IV). Сорбент применен для определения микроколичеств тория (IV) в морской воде. Предлагаемый сорбент обладает рядом преимуществ по сравнению с известными: большей сорбционной емкостью, чем описанные в работах [1 – 5] сорбенты; хорошо извлекает торий (IV) при комнатной температуре — нет необходимости в нагреве, как описано в работах [6 – 8]; сорбции не мешают ионы K⁺, Na⁺, Li⁺, в отличие от сорбента [9]; сорбционное равновесие достигается быстро (2 ч) по сравнению с сорбентом, описанным в работе [10]. Возможно многократное использование регенерированного сорбента для концентрирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ye F., Tang Y. The modeling evidences for Th (IV) sorption on graphene oxide / J. Radioanal. Nucl. Chem. 2016. Vol. 310. N 2. P. 565 – 571.
2. Miraoui A., Didi M. Thorium (IV) sorption onto sodium bentonite and magnetic bentonite / European Chem. Bull. 2015. Vol. 4. P. 512 – 521.

3. Boveiri Monji A., Ghoulipour V., Mallah M. H., Maraghe-Mianji B. Selective sorption of thorium (IV) from highly acidic aqueous solutions by rice and wheat bran / *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2015. Vol. 303. N 1. P. 949 – 958.
4. Милотин В. В., Гелис В. М., Некрасова Н. А. и др. Сорбция ионов актинидов мезопористыми фосфорсодержащими кремнеземами / *Радиохимия*. 2014. Т. 56. № 3. С. 223 – 226.
5. Bai Z.-Q., Li Z.-J., Wang C.-Z., et al. Interactions between Th (IV) and graphene oxide: experimental and density functional theoretical investigations / *RSC Advances*. 2014. Vol. 4. N 7. P. 3340 – 3347.
6. Sharma P., Sharma M., Tomar R. Na-HEU zeolite synthesis for the removal of Th (IV) and Eu (III) from aqueous waste by batch process / *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2013. Vol. 44. N 3. P. 480 – 488.
7. Chen L., Gao X. Thermodynamic study of Th (IV) sorption on attapulgite / *Appl. Radiat. Isotopes*. 2008. Vol. 67. N 1. P. 1 – 6.
8. Wang M., Tao X., Song X. Effect of pH, ionic strength and temperature on sorption characteristics of Th (IV) on oxidized multiwalled carbon nanotubes / *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2011. Vol. 288. N 3. P. 859 – 865.
9. Tan X., Wang X., Chen C., Sun A. Effect of soil humic and fulvic acids, pH and ionic strength on Th (IV) sorption to TiO₂ nanoparticles / *Appl. Radiat. Isotopes*. 2007. Vol. 65. N 4. P. 375 – 381.
10. Zhang H., Zheng D., Tao Z. Sorption of thorium (IV) ions on gibbsite: Effects of contact time, pH, ionic strength, concentration, phosphate and fulvic acid / *Colloids Surf. A*. 2006. Vol. 278. P. 46 – 52.
11. Al-Shaybe M., Fawwaz K. Adsorption of thorium (IV) and uranium (VI) by tulul al-shabba zeolitic tuff, jordan / *Jordan J. Earth Environ. Sci.* 2009. Vol. 2. Special Publication. N 1.
12. Магеррамов А. М., Гаджиева С. Р., Бахманова Ф. Н. и др. Концентрирование урана (VI) хелатообразующим сорбентом и фотометрическое определение с 2,3,4-тригидрокси-3'-нитро-4'-сульфоазобензолом / *Журн. аналит. химии*. 2011. Т. 66. № 5. С. 480 – 483.
13. Басаргин Н. Н., Магеррамов А. М., Гаджиева С. Р. и др. Определение урана (VI) в природных водах после концентрирования сорбентом, содержащим фрагменты м-аминофенола / *Журн. аналит. химии*. 2013. Т. 68. № 2. С. 136 – 139.
14. Гамбаров Д. Г. Новый класс фотометрических реагентов-азосоединения на основе пирогаллола: дис. ... докт. хим. наук. — М., 1984. — 295 с.
15. Алиева Р. А., Велиев В. Н., Гамидов С. З., Чырагов Ф. М. Исследование сорбции меди (II) полимерным сорбентом / *Химические проблемы*. 2006. № 4. С. 720 – 721.
16. Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. — М.: Наука, 1964. — 261 с.
17. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. — Л.: Химия, 1972. — 407 с.
2. Miraoui A., Didi M. Thorium (IV) sorption onto sodium bentonite and magnetic bentonite / *European Chem. Bull.* 2015. Vol. 4. P. 512 – 521.
3. Boveiri Monji A., Ghoulipour V., Mallah M. H., Maraghe-Mianji B. Selective sorption of thorium (IV) from highly acidic aqueous solutions by rice and wheat bran / *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2015. Vol. 303. N 1. P. 949 – 958.
4. Milyutin V. V., Gelis V. M., Nekrasova N. A., et al. Sorption of actinide ions onto mesoporous phosphorus-containing silicas / *Radiochemistry*. 2014. Vol. 56. N 3. P. 262 – 266.
5. Bai Z.-Q., Li Z.-J., Wang C.-Z., et al. Interactions between Th (IV) and graphene oxide: experimental and density functional theoretical investigations / *RSC Advances*. 2014. Vol. 4. N 7. P. 3340 – 3347.
6. Sharma P., Sharma M., Tomar R. Na-HEU zeolite synthesis for the removal of Th (IV) and Eu (III) from aqueous waste by batch process / *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2013. Vol. 44. N 3. P. 480 – 488.
7. Chen L., Gao X. Thermodynamic study of Th (IV) sorption on attapulgite / *Appl. Radiat. Isotopes*. 2008. Vol. 67. N 1. P. 1 – 6.
8. Wang M., Tao X., Song X. Effect of pH, ionic strength and temperature on sorption characteristics of Th (IV) on oxidized multiwalled carbon nanotubes / *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2011. Vol. 288. N 3. P. 859 – 865.
9. Tan X., Wang X., Chen C., Sun A. Effect of soil humic and fulvic acids, pH and ionic strength on Th (IV) sorption to TiO₂ nanoparticles / *Appl. Radiat. Isotopes*. 2007. Vol. 65. N 4. P. 375 – 381.
10. Zhang H., Zheng D., Tao Z. Sorption of thorium (IV) ions on gibbsite: Effects of contact time, pH, ionic strength, concentration, phosphate and fulvic acid / *Colloids Surf. A*. 2006. Vol. 278. P. 46 – 52.
11. Al-Shaybe M., Fawwaz K. Adsorption of thorium (IV) and uranium (VI) by tulul al-shabba zeolitic tuff, jordan / *Jordan J. Earth Environ. Sci.* 2009. Vol. 2. Special Publication. N 1.
12. Magerramov A. M., Gadzhieva S. R., Bakhmanova F. N., et al. Preconcentration of uranium (VI) on a chelating adsorbent followed by photometric determination with 2,3,4-trihydroxy-3'-nitro-4'-sulfoazobenzene / *J. Anal. Chem.* 2011. Vol. 66. N 5. Article 465.
13. Basargin N. N., Magerramov A. M., Gadzhieva S. R., et al. Determination of uranium (VI) in natural Waters after preconcentration on adsorbent containing m-aminophenol fragments / *J. Anal. Chem.* 2013. Vol. 68. N 2. P. 123 – 126.
14. Gambarov D. G. A new class of photometric reagents-azo-compounds based on pyrogallol. Doctoral Thesis. — Moscow, 1984. — 295 p. [in Russian].
15. Aliyeva R. A., Valiyev V. N., Gamidov S. Z., Chyragov F. M. Chemical Study of copper (II) sorption by the polymeric sorbent / *Khim. Probl.* 2006. N 4. P. 720 – 721 [in Russian].
16. Korostelev P. P. Preparation of solutions for chemical analytical work. — Moscow: Nauka, 1964. — 261 p. [in Russian].
17. Bulatov M. I., Kalinkin I. P. A practical guide to photometric and spectrophotometric analysis. — Leningrad: Khimiya, 1972. — 407 p. [in Russian].

REFERENCES