

ПРИМЕНЕНИЕ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩЕГО СОРБЕНТА, СОДЕРЖАЩЕГО ФРАГМЕНТЫ ПАРА-АЦЕТАМИДА БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТОРИЯ(IV) ИЗ ГЛИНЫ

Ф. Н. Бахманова, С. Р. Гаджиева, Ф. М. Чырагов

Бакинский Государственный Университет

Поступила в редакцию 16.09.2021 г.

Аннотация. Торий, как и все другие радиоактивные элементы, является весьма нежелательной примесью во всех объектах окружающей среды. В связи с радиоактивной токсичностью, установление его присутствия и извлечение всегда являлось актуальной задачей. В настоящей работе предложена новая, избирательная и простая методика сорбционно-спектрофотометрического определения микроколичеств тория (IV). Исследован полимерный хелатообразующий сорбент, содержащий фрагменты пара-ацетамида бензойной кислоты. Было исследовано влияние кислотности среды на сорбцию тория (IV) полимерным сорбентом в диапазоне pH 1-10. Результаты анализа показали, что количественное поглощение достигается при pH 4. Была исследована зависимость сорбции от ионной силы. Полученные результаты анализа показали, что увеличение ионной силы до 0.2 не влияет на процесс сорбции, дальнейшее увеличение служит причиной уменьшения сорбции. Это объясняется тем, что с увеличением ионного окружения функциональных групп уменьшается возможность комплексообразования тория (IV). Было изучено влияние концентрации металла на его сорбцию. Получена изотерма сорбции тория данным сорбентом и определены оптимальные условия концентрирования: pH=4, $C_{\text{Th}^{4+}}=0.006$ моль·л⁻¹, $V_{\text{об.}}=25$ мл, $m_{\text{сорб.}}=0.03$ г, $CE=1206$ мг·г⁻¹. Также была изучена зависимость сорбции во времени. Результаты анализа показали, что полное поглощение тория (IV) происходит в течение 2.0 часов в статических условиях. После определения оптимальных условий сорбции тория (IV) синтезированным сорбентом исследовали десорбцию поглощенного металла из сорбента. Было определено влияние разных минеральных кислот (HClO₄, H₂SO₄, HNO₃, HCl) на десорбцию поглощенного тория (IV). Результаты исследования показали, что максимальная десорбция тория (IV) происходит в хлорной кислоте. Изучено влияния концентрации элюента на десорбцию тория (IV). Результаты анализа показали, что максимальная десорбция сорбированного тория (IV) происходит в хлорной кислоте с концентрацией раствора 2 М. Разработанный способ применен для определения микроколичеств тория (IV) в глине с предварительным концентрированием. Правильность методики проверяли методом добавок.

Ключевые слова: торий (IV), сорбент, модификация, концентрирование, десорбция.

Торий, как и все другие радиоактивные элементы, является весьма нежелательной примесью во всех объектах окружающей среды. В связи с радиоактивностью, установление его присутствия и извлечение всегда являлось актуальной задачей. С этой целью использовали много различных физико-химических методов: спектрофотометрических [1-5], хроматографических [7-9], сорбционных [6, 10-14]. Однако большинство разработанных методик не удовлетворяют современным требованиям, пределу обнаружения и требуют

их отделения от сопутствующих элементов. Для улучшения чувствительности предпочтительны комбинированные методы, включающие предварительное концентрирование.

Для определения и извлечения тория (IV) из природных и промышленных объектов путем концентрирования часто используют разные природные и синтетические сорбенты [7-14]. Синтетические сорбенты обладают более лучшими сорбционными свойствами.

Синтез сорбентов, обладающих более высокими сорбционными параметрами по отношению

к торию (IV) всегда остается актуальной проблемой. Ранее нами были исследованы сорбенты на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом содержащим в своем составе фрагменты различных аминных групп [15-17].

Цель представленной работы – исследовать сорбцию тория (IV) сорбентом на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом, модифицированного пара-ацетамидом бензойной кислоты и разработка методики его извлечения из глины.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Реагенты и растворы. В представленной работе исследован полимерный хелатообразующий сорбент, содержащий фрагменты пара-ацетамида бензойной кислоты. Сорбент синтезирован по методике [18]. Предварительно, полученный сорбент высушивали при 50-60 °С.

Исходный стандартный (0.01 М) раствор тория (IV) получали путем растворения точной навески $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (х.ч) в дистиллированной воде [19]. Рабочие растворы готовили разбавлением исходного раствора дистиллированной водой. Для создания необходимой среды раствора были использованы фиксанал HCl (рН 1-2) и аммиачно-ацетатные буферы (рН 3-11). Для создания постоянной ионной силы использовали KCl (ч.д.а).

рН растворов измеряли с помощью иономера PHS-25 со стеклянным электродом. Оптическую плотность растворов измеряли на фотоэлектроколориметре КФК 2 ($l=1$ см). После концентрирования определение тория проводили спектрофотометрическим методом. Для спектрофотометрического определения тория (IV) в качестве реагента использовали 2,2',3,4-тетрагидрокси-3'-сульфо-5'-хлоразобензол. Концентрацию тория (IV) рассчитывали по градуированному графику, полученные результаты обрабатывались статистическими методами [20]. Изучение сорбции проводили в статических условиях.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние рН на сорбцию. Было исследовано влияние кислотности среды на сорбцию тория

(IV) полимерным сорбентом в диапазоне рН 1-10.

Сорбционную способность сорбента исследовали в статических условиях. С этой целью к 30 мг сорбента добавляли 2.5 мл 0.01 М раствора тория (IV) и оставляли в буферной среде при рН=1-8. Смесь отфильтровывали, оптическую плотность растворов измеряли при длине волны $\lambda=490$ нм. Количество поглощенного металла определяли на основе разницы между начальной и равновесной концентрации в растворе.

Результаты анализа показали (таблица 1), что максимальное поглощение достигается при рН 4. Все дальнейшие исследования проводили при рН 4.

Для определения рациональных условий концентрирования тория (IV) синтезированным сорбентом была построена изотерма сорбции (рис. 1). Было установлено, что с увеличением концентрации металла в растворе увеличивается количество поглощенного тория (IV), а при концентрации равной 0.006 моль·л⁻¹, становится максимально (рН=4, $V_{об.}=25$ мл, $m_{сорб.}=0.03$ г, $CE=1206$ мг·г⁻¹).

Зависимость процесса сорбции от ионной силы. Была исследована зависимость сорбции от ионной силы. Результаты исследования представлены в таблице 2.

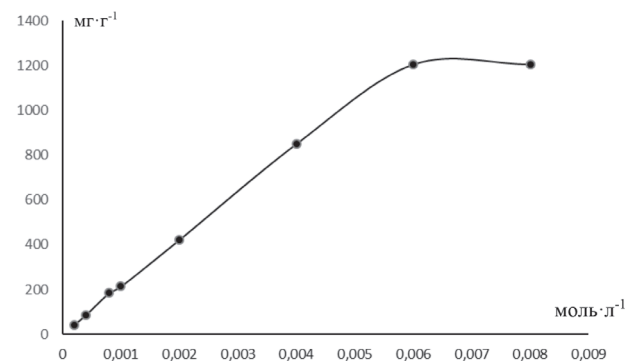


Рис. 1 Изотерма сорбции тория (IV) полимерным сорбентом. $m_{сорб.}=30$ мг, $V=25$ мл, рН=4.

Из таблицы 2 видно, что увеличение ионной силы до 0.2 не влияет на сорбцию, следующее увеличение служит причиной уменьшения поглощения металла. Это объясняется тем, что с уве-

Таблица 1

Влияние кислотности среды на сорбцию тория (IV) сорбентом.

рН	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CE, мг/г	243	267	445	1206	1027	525	303	196	163	144

Таблица 2

Влияние ионной силы раствора на величину сорбции тория(IV): $m_{сорб.}=30$ мг, $V=20$ мл, рН = 4

Параметр	Значение						
μ	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4
CE, мг/г	1206	806	615	413	214	80	21

личением ионного окружения функциональных групп уменьшается возможность комплексообразования тория (IV). Также была изучена зависимость процесса сорбции во времени. Полное поглощение тория (IV) происходит после 2.0 часов в статических условиях (таблица 3).

Таблица 3

Влияние времени на величину сорбции тория (IV):

$$m_{\text{сорб}} = 30 \text{ мг}, V = 20 \text{ мл}, \text{pH} = 4$$

Параметр	Значение						
t, мин	30	60	90	120	150	180	210
СЕ, мг/г	62	254	875	1206	1206	1206	1206

Изучение десорбции сорбированного металла из сорбента. Было определено влияние разных минеральных кислот (HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) на десорбцию поглощенного тория (IV) из сорбента. Результаты исследования показали, что максимальная десорбция тория (IV) происходит в хлорной кислоте с концентрацией 2 М (табл. 4).

Таблица 4

Влияние разных кислот на степень извлечения (%) поглощенного тория (IV) из сорбента (n=5).

Кислота	Концентрация, моль·л ⁻¹	Степень извлечения, %
HCl	0.5	75
	1.0	81
	1.5	83
	2.0	87
HClO ₄	0.5	79
	1.0	85
	1.5	92
	2.0	96
HNO ₃	0.5	67
	1.0	71
	1.5	76
	2.0	82
H ₂ SO ₄	0.5	77
	1.0	82
	1.5	89
	2.0	90

Установлены оптимальные условия концентрирования ионов тория (IV) полимерным сорбентом: pH=4, $C_{\text{Th}^{4+}}=0.006$ моль·л⁻¹, $V_{\text{об.}}=25$ мл, $m_{\text{сорб.}}=0.03$ г, $CE=1206$ мг·г⁻¹. Данные свидетельствуют о том, что в оптимальных условиях концентрирования

Разработанный метод применен для определения микроколичеств тория (IV) в глине с предварительным концентрированием. С этой целью навеску 1.000 г образца глины растворяют в графитовой чаше в $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (3:1) при нагревании. Нагревание продолжали до тех пор, пока SO_3 полностью не улетучится. Далее промывают 3-4 раза дистиллированной водой, добавляют HCl (1:1),

переносят в мерную колбу вместимостью 50.00 мл и разбавляют дистиллированной водой до метки. Концентрацию Th (IV) определяют сорбционно-фотометрическим методом. Для этого 30 мл раствора пробы доводят до нужного значения pH добавлением HNO_3 и оставляли на 2.0 часа в плоскодонной колбе со 100 мг сорбента. Сорбированные ионы металлов элюировали 5 мл 2 М HClO_4 . В элюате концентрацию тория (IV) определяли фотометрическим методом. Правильность методики проверяли методом добавок (табл. 5).

Таблица 5

Результаты определения тория (IV) в глине после концентрирования ($P=0.95$; $n=5$).

№	Найдено Th (IV)	Добавлено Th (IV)	Найдено Th (IV) после добавления
1	4.5 мкг/мл	1.00 мкг/мл	5.5 мкг/мл
2	4.4 мкг/мл	1.00 мкг/мл	5.4 мкг/мл

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Путем модификации сополимера пара-ацетамида бензойной кислотой в присутствии формалина синтезировали полимерный хелатообразующий сорбент. Исследовали сорбцию тория (IV) синтезированным сорбентом. Было исследовано влияние кислотности среды, ионной силы, времени на сорбцию тория (IV) полимерным сорбентом. Получена изотерма сорбции тория (IV) данным сорбентом и определены оптимальные условия концентрирования: pH=4, $C_{\text{Th}^{4+}}=0.006$ моль·л⁻¹, $V_{\text{об.}}=25$ мл, $m_{\text{сорб.}}=0.03$ г, $CE=1206$ мг·г⁻¹. Исследовали влияние разных минеральных кислот (HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) на десорбцию поглощенного тория (IV) из фазы сорбента. Максимальная десорбция тория (IV) происходит в хлорной кислоте. Разработанный метод применен для определения микроколичеств тория (IV) в глине с предварительным концентрированием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Elhefnawy O.A. // Radiochimica Acta. 2017. Vol. 105. № 12, pp. 1-12.
2. Vijayabhaskara R.B., Saritha B., Giri A., Sreenivasulu R.T. // Inter. Journal of advances in pharmacy, biology and chemistry. 2014. Vol. 3, № 3, pp. 667-672.
3. Hisham K.F., Saeyda A.T., Randa M.E., Shaimaa S.A. // International Journal of Advanced Research. 2015. Vol. 3, № 7, pp. 326-336.
4. Muhammad H.K., Muhammad H., Syed M.H., Akbar A. // J Radioanal Nucl Chem. 2014. № 301, pp. 703-709.

5. Afrin A., Manirul I.M., Jamaluddin A.M. // International Journal of Current Research. 2019. Vol. 11, № 9, pp.7281-7291.
6. Dolak Ā. // Hacettepe J. Biol. & Chem. 2018. Vol. 46, № 2, pp. 187-197.
7. Aslam M.M., Khuhawar M.Y., Arain R., Aziz Ch.M. // Arabian Journal of Chemistry. 2018. N 11, pp. 305-312.
8. Pranaw K., G. Jaison. Vijay M. T., Sumana P., Suresh K. A. // International Journal of Analytical Mass Spectrometry and Chromatography. 2013. Vol. 1, pp.72-80.
9. Ito S., Takaku Y., Ikeda M., Kishimoto Y. // Prog. Theor. Exp. Phys. 2017. 113H01 (11 pages). DOI: 10.1093/ptep/ptx145.
10. Prasada R.T., Metilda. J.P., Mary G. // Talanta. 2006. Vol. 68, № 4, pp. 1047-1064.
11. Canrong L., Hongqing W., Yuyuan W., Li Z., Jun L. // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 2011. Vol. 91. № 11, pp. 1050-1061.
12. Jain V.K., Pandya R.A., Pillai S.G., Shrivastav P.S. // Talanta. 2006. Vol. 70, № 2, pp. 257-266.
13. Susan S., Abdolbaset D. // Journal of Molecular Liquids. 2019. Vol. 291, p. 111242
14. Srivastava B., Barman M.K., Chatterjee M., Roy D., Mandal B. // Journal of chromatography. A. 2016. № 1451, pp. 1-14. DOI: 10.1016/j.chroma.2016.04.079
15. Магеррамов А.М., Гаджиева С.Р., Бахманова Ф.Н., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М. // Журнал аналитической химии. 2011. Т. 66. № 5. С. 480-483
16. Басаргин Н.Н., Магеррамов А.М., Гаджиева С.Р., Бахманова Ф.Н., Гамидов С.З., Алиева Т.И., Чырагов Ф.М. // Журнал аналитической химии. 2013. Т. 68. № 2. С. 136-139.
17. Гаджиева С.Р., Бахманова Ф.Н., Алирзаева Э.Н., Шамилов Н.Т., Чырагов Ф.М. // Радиохимия. 2018. Т. 60. № 2. С. 175-179
18. Алиева Р.А., Велиев В.Н., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М. // Химические проблемы. 2006. № 3. С. 496
19. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. Москва, Наука, 1964, 261 с.
20. Булатов М.И. Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Ленинград, Химия, 1972, 407 с.

Бакинский Государственный Университет
Бахманова Ф. Н., к.х.н., старший научный сотрудник
E-mail: fidan_chem@rambler.ru

Baku State University
Bahmanova F. N., PhD., researcher
E-mail: fidan_chem@rambler.ru

Гаджиева С. Р., д.х.н., проф.

Hajiyeva S. R., PhD., DSci., Full Professor

Чырагов Ф. М., д.х.н., проф.

Chyragov F. M., PhD., DSci., Full Professor

APPLICATION OF CHELATE FORMING SORBENT CONTAINING FRAGMENTS OF ACETAMIDE OF BENZOIC ACID FOR SORPTION EXTRACTION OF THORIUM (IV) FROM CLAY

F. N. Bahmanova, S. R. Hajiyeva, F. M. Chyragov

Abstract. Thorium, like all other radioactive elements, is a highly undesirable impurity in all environmental objects. Due to radioactive toxicity, establishing its presence and extracting it has always been an urgent task. In this work, we propose a new, selective, and simple procedure for the sorption-spectrophotometric determination of trace amounts of thorium (IV). A polymer chelating sorbent containing fragments of acetamide of benzoic acid was investigated. The effect of acidity among the sorption of thorium (IV) by a polymer sorbent in the range of pH 1-10 was investigated. The results of the analysis showed that quantitative absorption is achieved at pH 4. The dependence of sorption on ionic strength was investigated. The obtained results of the analysis showed that an increase in the ionic strength to 0.2 does not affect the sorption process, the next increase is the reason for a decrease in sorption. This is explained by the fact that with an increase in the ionic environment of the functional groups, the possibility of thorium(IV)

complex formation decreases. The effect of the metal concentration on the sorption process was studied. An isotherm of thorium sorption with this sorbent was constructed and the optimal concentration conditions were determined: pH = 4, $C_{Me} = 0.006 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $V = 25 \text{ ml}$, $m_{\text{sorb.}} = 0.03 \text{ g}$, $SC = 1206 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. The dependence of the sorption process on time was also studied. The results of the analysis showed that thorium (IV) is completely absorbed after 2.0 hours, under static conditions. After determining the optimal conditions for the sorption of thorium (IV) by the synthesized sorbent, the process of desorption of the absorbed metal from the sorbent was also studied. The influence of various mineral acids (HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) on the desorption of absorbed thorium (IV) from the sorbent was also determined. The results of the study showed that the maximum desorption of thorium (IV) occurs in perchloric acid. Having determined the optimal acid for the desorption of thorium (IV) from the sorbent, the influence of the eluent concentration on the desorption process was studied. The results of the analysis showed that the maximum desorption of sorbed thorium (IV) occurs in perchloric acid with a solution concentration of 2 M. The developed method of application for the determination of trace amounts of thorium (IV) in clay with preliminary concentration. The correctness of the method was checked by the method of additions.

Keywords: thorium (IV), sorbent, modification, preconcentration, desorption.

REFERENCES

1. Elhefnawy O. A., *Radiochimica Acta*, 2017, V. 105, No. 12, pp. 1-12.
2. Vijayabhaskara R.B., Saritha B., Giri A., Sreenivasulu R.T., *Inter. Journal of advances in pharmacy, biology and chemistry*, 2014, Vol. 3, No. 3, pp. 667-672.
3. Hisham K. F., Saeyda A.T., Randa M.E., Shaimaa S.A., *International Journal of Advanced Research*, 2015, Vol. 3, No. 7, pp. 326-336.
4. Muhammad H.K., Muhammad H., Syed M.H., Akbar A., *J Radioanal Nucl Chem*, 2014, No. 301, pp. 703-709.
5. Afrin A., Manirul I.M., Jamaluddin A.M., *International Journal of Current Research*, 2019, Vol. 11, No. 09, pp.7281-7291.
6. Dolak Ā., *Hacettepe J. Biol. & Chem*, 2018, Vol. 46, No. 2, pp. 187-197.
7. Aslam M.M., Khuhawar M.Y., Arain R., Aziz Ch.M., *Arabian Journal of Chemistry*, 2018, No. 11, pp. 305-312.
8. Pranaw K., G. Jaison. Vijay M. T., Sumana P., Suresh K. A., *International Journal of Analytical Mass Spectrometry and Chromatography*, 2013, Vol. 1, pp.72-80.
9. Ito S., Takaku Y., Ikeda M., Kishimoto Y., *Prog. Theor. Exp. Phys.*, 2017, 113H01 (11 pages). DOI: 10.1093/ptep/ptx145.
10. Prasada R.T., Metilda. J.P., Mary G., *Talanta*, 2006, Vol. 68, No. 4, pp. 1047-1064.
11. Canrong L., Hongqing W., Yuyuan W., Li Z., Jun L., *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2011, Vol. 91. No. 11, pp. 1050-1061.
12. Jain V.K., Pandya R.A., Pillai S.G., Shrivastav P.S., *Talanta*, 2006, Vol. 70, No. 2, pp. 257-266.
13. Susan S., Abdolbaset D., *Journal of Molecular Liquids*, 2019, Vol. 291, 111242.
14. Srivastava B., Barman M.K., Chatterjee M., Roy D., Mandal B., *Journal of chromatography A*, 2016, Vol. 1451, pp. 1-14.
DOI: 10.1016/j.chroma.2016.04.079
15. Maharramov A.M., Hajieva S.R., Bahmanova F.N., Hamidov S.Z., Chiragov F.M., *Journal of Analytical Chemistry*, 2011, Vol. 66, No. 5, p. 480-483.
16. Basargin N.N., Maharramov A.M., Hajieva S.R., Bahmanova F.N., Hamidov S.Z., Alieva T.I., Chiragov F.M., *Journal of analytical chemistry*, 2013, Vol. 68, No. 2, pp. 136-139.
17. Hajieva S.R., Bahmanova F.N., Alirzaeva E.N., Shamilov N.T., Chyragov F.M., *Radiochemistry*, 2018, Vol. 60, No. 2, pp. 175-179.
18. Alieva R.A., Veliev V. N., Gamidov S.Z., Chyragov F.M., *Chemical problems*, 2006, No. 3, p. 496.
19. Korostelev, P.P. *Preparation of solutions for chemical analytical work*. Moscju, Science, 1964, 261 p.
20. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. *A practical guide on photometric and spectrophotometric method of analysis*. Leningrad, Chemistry, 1972, 407 p