

СОРБЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ СПОЛУК ЙОДУ ТА УРАНУ НА МОДИФІКОВАНОМУ СИЛІКАГЕЛІ

Вивчено взаємодію періодат-іонів та аніонного комплексу уранілу з арсеназо I з іммобілізованим на силікагелі тринілоктадециламонію хлоридом.

Йод належить до групи незамінних елементів, що містяться в живих організмах, входять до складу біологічно-активних сполук, які беруть участь в обміні речовин. Добова потреба йоду для людини становить 3 мг/кг ваги. Вміст йоду в об'єктах довкілля та в деяких біологічних тканинах наведено у табл. 1 [1].

За несприятливих екологічних обставин, спричинених Чорнобильською аварією, та дефіциту йоду в більшості областей України спостерігається підвищення ступеня захворюваності населення на ендермічний зоб. У зв'язку з цим було прийнято державну програму йодування продуктів харчування. А тому проблема визначення сполук йоду набула ще більшої актуальності.

Не менш актуальною проблемою аналітичної хімії в Україні є розробка надійних й економічних методів виявлення і визначення урану в об'єктах довкілля [2]. Увага до урану також зростає, оскільки з'являються нові аспекти його використання в ядерних реакторах атомних кораблів і електростанцій (світове виробництво становить 35 тис. т на рік). Пошук нових і оцінка наявних джерел урану вимагають застосування аналітичних методик із межею виявлення (МВ) < 0,05 мг/л (ГДК у воді водойм становить 0,05 мг/л [2]). Найдоступ-

нішими є довготривалі та трудомісткі фотометричні методи визначення урану [3]. Втім, вони не достатньо чутливі, вимагають попереднього концентрування і можуть бути застосовані лише у лабораторних умовах.

Останнім часом все більшого практичного значення набувають методи, які передбачають попереднє сорбційне концентрування мікрокомпонентів та їх наступне визначення у фазі концентрату. Для сорбційно-спектрофотометричного визначення U(VI) на фоні рідкісноземельних елементів і кальцію запропоновано арсеназо I, іммобілізований на аніонообміннику [4]. Завдяки наявності у молекулі арсеназо I двох сульфогруп, реагент та його комплекси міцно утримуються сорбентом. Силікагелі, модифіковані четвертинними амонієвими солями [5-8], завдяки аніонообмінним властивостям також ефективно вилучають з водних розчинів аніони різної природи [9-11]. Даних щодо застосування таких сорбентів для концентрування та визначення урану і сполук йоду в літературі не виявлено. Метою цієї праці було дослідження сорбції періодат-іонів та аніонного комплексу уранілу з арсеназо I силікагелем, модифікованим хлоридом тринілоктадециламонію (ЧАС-СГ).

Таблиця 1. Вміст йоду в об'єктах довкілля та біологічних тканинах

Об'єкт	Вміст, %
Прісні водойми	5 мг/л
Повітря примор'я	50 мкг/м ³
Повітря	0,2-1,0 мкг/м ³
Ґрунти	5-40 мг/кг
Збіднені ґрунти	2-5 мг/кг
Морські водорості	1
Губки	8,5
Кров людини	6,0 · 10 ⁻⁶
Кісткова тканина	3,0 · 10 ⁻⁴
Волосся	6,0 · 10 ⁻⁴
М'язи	1,2 · 10 ⁻⁵
Головний мозок	4,0 · 10 ⁻⁵
Печінка	1,5 · 10 ⁻⁷
Нирки	9,0 · 10 ⁻⁶
Селезінка	5,6 · 10 ⁻⁴
Легені	1,0 · 10 ⁻⁷
Шкіра	8,7 · 10 ⁻⁴
Щитовидна залоза	7,0 · 10 ⁻³

Експериментальна частина

У роботі використовували ЧАС-СГ, отриманий адсорбційною модифікацією силікагелю хлоридом тринілоктадециламонію [12], ємність сорбенту - 0,12 ммоль/г. Воду очищали згідно з рекомендаціями [13]. Сорбент послідовно промивали насиченим розчином NaCl у присутності Na₂S₂O₃ і бідистильованою водою до негативної реакції на хлорид. Сушили на повітрі, а потім у сушильній шафі за температури 353 ± 1 К. Використовували K I O₄ ч.д.а., KI (о. с. ч.), H₂SO₄ (х. ч.), UO₂(NO₃)₂ · 6H₂O (ч. д. а.), арсеназо I (ч. д. а.), крохмаль розчинний та боратний буферний розчин з рН 8,4 [14]. Вихідні розчини реагентів готували за наважкою [15, 16], менш концентровані розчини отримували з вихідних розбавленням бідистильованою водою безпосередньо перед експериментом. Світлопоглинання розчинів реєстрували СФ-46 та КФК-2.

Сорбцію періодат-іонів та комплексу уранілу з арсеназо I проводили за статичних умов перемішуванням магнітною мішалкою наважки ЧАС-СГ з 15-50 мл водних розчинів, що містили оптимальні кількості реагентів за даного значення рН, впродовж 1-30 хв. Сорбент відділяли декантацією, вимірювали світлопоглинання розчинів. Залишкову концентрацію періодату у розчині визначали фотометрично за реакцією з KI у присутності крохмалю. Поглинання розчинів вимірювали відносно води при $\lambda = 590$ нм. Залишкову концентрацію комплексу урану у розчині визначали за власним поглинанням при $\lambda = 590$ нм відносно розчину порівняння, що містив усі компоненти, окрім металу. Концентрацію періодату та уранілу визначали за градувальними графіками з використанням стандартних розчинів. Рівняння градувальних графіків мають вигляд:

$$\Delta A = (0,018 \pm 0,004) + (0,116 \pm 0,002) \cdot C(\text{IO}_4^-, \text{мкмоль/л}),$$

$$\Delta A = (0,031 \pm 0,002) + (0,095 \pm 0,003) \cdot C(\text{UO}_2^{2+}, \text{мкмоль/л}).$$

Ємність сорбентів (a , моль/г) розраховували за формулою:

$$a = \frac{(C - [C])V}{m},$$

де C і $[C]$ - вихідна та рівноважна концентрація іонів в розчині; V - об'єм розчину, л; m - маса сорбенту, г.

Результати та їх обговорення

Дослідження залежності ступеня вилучення періодат-іону від об'єму розчину та маси сорбенту свідчить про те, що оптимальними є маса сорбенту 0,020 г та об'єм розчину 25,0 мл. За даних умов оксоаніон йоду сорбується на 85 %. Максимальний коефіцієнт концентрування дорівнює 1,1 л/г. Сорбційна рівновага в системі встановлюється впродовж 15 хв (рис. 1). Ізотерма сорбції періодат-іону має L-форму (рис. 2). Максимальна ємність сорбенту становить 0,14 ммоль/г, що свідчить про утворення на поверхні іонного асоціату ЧАС*Ю₄.

Дослідження заважаючого впливу аніонів показало, що за оптимальних умов $4 \cdot 10^{-4}$ -кратні кількості хлориду не заважають визначенню періодат-іону. При підвищенні його концентрації ступінь вилучення дещо знижується.

На сорбцію періодат-іонів також не впливають кратні кількості (моль/л) таких іонів: сульфатів - 3,9, гідрокарбонатів - 0,2, боратів - 0,02.

Уран вилучали ЧАС-СГ у формі комплексу з арсеназо I найпростішої стехіометрії. Застосування для цієї мети ЧАС-СГ, попередньо модифіко-

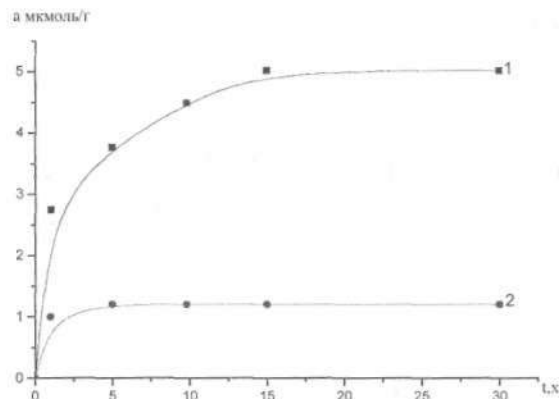


Рис. 1. Сорбція періодату (1) та комплексу урану з арсеназо I (2) залежно від часу контакту фаз: концентрація, мкмоль/л: IO_4^- - 5,0; UO_2^{2+} - 1,0; $V/m = 1,25$ л/г, $a_{\text{ЧАС}} = 0,12$ ммоль/г.

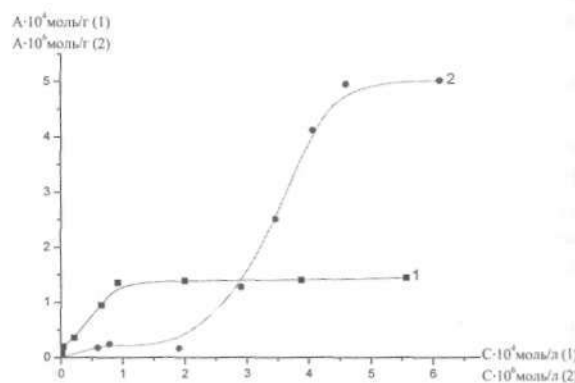


Рис. 2. Ізотерми сорбції періодату (1) та комплексу урану з арсеназо I (2) на ЧАС-СГ: $V/m = 1,25$ л/г, $a_{\text{ЧАС}} = 0,12$ ммоль/г.

ваного арсеназо I, виявилось недоцільним через низьку контрастність гетерофазної реакції. Оптимальними умовами сорбції комплексу є рН = 8,5 та $V/m = 1,25$ л/г. Максимальний коефіцієнт концентрування за цих умов становить 0,97 л/г, а рівновага в системі встановлюється впродовж 5 хв (рис. 1). Забарвлення сорбенту з'являється одразу після додавання реагентів і не змінюється з часом. Ізотерма сорбції комплексу урану (рис. 2) має S-тип, що може свідчити про конкурентну сорбцію комплексу та надлишку арсеназо I.

За оптимальних умов межа виявлення U(VI) сорбційно-спектрофотометричним та візуальним тест-методом дорівнює 0,024 мг/л, що становить 1/2 ГДК його у воді. Порівняно з фотометричним методом з арсеназо I чутливість запропонованої методики є вищою, це зумовлено концентруванням U з розчину на ЧАС-СГ та збільшенням контрастності гетерофазної реакції.

Отже, отриманий експериментальний матеріал свідчить про перспективність запропонованого твердофазного реагенту для концентрування та наступного сорбційно-спектроскопічного й тест-визначення мікрокількостей йоду та урану.

1. Бандман А. Л., Волкова Н. В., Грехова Г. Д. и др. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов V-VIII групп.-Л.: Химия, 1989.-592 с.
2. Иванов В. М., Морозко С. А., Сабри Масуд. Тест-методы в аналитической химии. Реакция на уран (VI) и его определение методом спектроскопии диффузного отражения // Журн. аналит. хим.-1995.-Т. 50.-№ 12.-С. 1280-1287.
3. Marczenko Z., Balcerzak M. Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej.- Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.-1998.-S. 465-475.
4. Швоева О. П., Трутнева Л. М., Саввин С. Б. Имобилизованный арсеназо I в качестве чувствительного элемента оптического сенсора для урана (VI) // Журн. аналит. хим.- 1989.— Т. 54,-№11,-С. 2084-2087.
5. Кудрявцев Г. В., Бернадюк С. З., Лисичкин Г. В. Ионообменники на основе модифицированных носителей // Успехи химии.- 1989.-Т. LVIII.-№4,-С. 684-709.
6. Запорожець О. А., Гавер О. М., Сухан В. В. Имобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей // Успехи химии,- 1997,- Т. 66.- № 7.- С. 703-711.
7. Брыкин Г. Д., Марченко Д. Ю., Шнигун О. А. Твердофазная спектрофотометрия // Журн. аналит. химии.-1995.- Т. 50.- №5.-С. 484^191.
8. Raklwnanko E. M., Starobinets G. L. Yegorov V. V., Gulevich A. I., Lestchev S. M., Borovski E. S. and Tsyganov. Analytical application of high-molecular quaternary ammonium salts II Fres. Z. Anal. Chem.-1989.-335.-P. 104-110.
9. Zaporozhets O. A., Nadzhafova O. Yu., Verba V. V., Dolenko S. A., Keda T. Ye. and Sukhan V. V. Solid-phase reagents for the determination of amnionic surfactants in water//Analyst- 1998.- № 123.-P.1583-1586.
10. Верба В. В., Запорожець О. А., Сухан В. В., Кравченко С. М., Грушко І. О. Твердофазний аналітичний реагент для визначення бісмуту (III) та молібдену (VI) у вигляді тіоціанатних комплексів // Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки.-2000.-Т. 18.-С 80-83.
11. Верба В. В., Запорожець О. А., Сухан В. В. Застосування іммобілізованих високомолекулярних ЧАС для концентрування та визначення Cr(VI) та Mn(VII) // Наукові записки НаУКМА.- 2002.- Т. 20, спец, випуск.- Ч. II.- С. 490^192.
12. Запорожець О. А., Наджафова О. Ю., Зубенко О. И., Іщенко В. Б., Трачевскі В. В., Сухан В. В. Застосування високомолекулярної четвертинної амонієвої солі для концентрування важких металів у вигляді ацидокомплексів // Укр. хім. журн.- 1995.-Т. 61.-№ 9- С 64.
13. Методы анализа чистых химических реактивов.- М., 1984.
14. Марченко З. Фотометрическое определение элементов.- М.: Мир, 1971,-503 с.
15. Коростылев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ.-М.: Наука, 1964.-399 с.
16. Мустафин И. С. Фрумина Н. С, Именегатор М. Д., Ковалева В. С. Ассортимент реактивов на йод.- М.: НИИТЭХИМ,- 1968.-43 с.

V. Verba, O. Yarmolenko, V. Turchin, O. Zaporozhets, V. Sukhan

SORPTION PRECONCENTRATION OF IODINE AND URANIUM COMPOUNDS ON MODIFIED SILICA GEL

The interaction between periodide-ion and anionic-complex of uranii and Arsenazo I with trinoniloctadecylammonium chloride immobilized on silica surface has been studied.