

УДК 543.544:539.16/17

© 2008

СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНЕЦИЯ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ НА ВОЛОКНИСТЫХ “НАПОЛНЕННЫХ” СОРБЕНТАХ

Н.Н. Попова, И.Г. Тананаев

Россия, г. Москва, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина

С.И. Ровный

Россия, г. Озерск, ФГУП “ПО “Маяк”

Определены оптимальные условия сорбционного концентрирования технеция (VII) волокнистыми “наполненными” сорбентами ПОЛИОРГС-4-н, -17-н и АВ-17-н из водных сред, в том числе грунтовых вод. Исследованы спектры диффузного отражения комплексов технеция (IV) с SCN^- ионами и тиомочевинной как в отсутствие, так и в присутствии переходных элементов. Показано, что определению 10^{-3} моль/л Tc(VII) в растворе 10^{-3} моль/л HNO_3 не мешает присутствие даже 100-кратного избытка таких ионов, как Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и Cr^{3+} . Разработан сорбционно-фотометрический метод определения Tc(VII) в водных растворах с пределом обнаружения $\geq 10^{-5}$ моль/л. Показана возможность определения до 10^{-6} г технеция по спектрам диффузного отражения на диске сорбента АВ-17-н диаметром 10 мм в сложных по составу растворах, в том числе и в растворах, моделирующих грунтовую воду близ оз. Карачай (ФГУП “ПО “Маяк”).

Одной из важнейших проблем радиоэкологии становится обнаружение долгоживущих радионуклидов, в том числе ^{99}Tc ($\tau_{1/2} = 2 \cdot 10^5$ лет) в природных объектах [1]. В связи со значительным его накоплением в окружающей среде, большим периодом полураспада, а также высокой миграционной способностью, представляется важной разработка эффективных методов его определения в растворах различного состава. Методы должны обладать высокой избирательностью, чувствительностью, а также сокращать время проведения анализа непосредственно в месте отбора проб. В основе разработки таких методов лежит поиск способов концентрирования и определения анализируемого элемента. Для концентрирования технеция, на наш взгляд, удобно использовать волокнистые “наполненные” комплексообразующие сорбенты, обладающие повышенной селективностью к отдельным ионам. Такие сорбенты представляют собой композицию из тонких пористых полиакрилонитрильных

волокон (диаметр 30–40 мкм), внутри которых удерживается комплексообразующий сорбент (наполнитель). Отличительной особенностью таких сорбционных материалов являются хорошие фильтрующие и кинетические свойства, что обеспечивается как свойствами волокон, так и малыми размерами частиц наполнителя. В качестве наполнителя могут быть использованы неорганические и органические ионообменники, комплексообразующие сорбенты и другие сорбционные материалы. В России основной вклад в развитие синтеза, исследования и применения сорбентов этого класса внесла д.х.н. Г.В. Мясоедова и ее школа (ГЕОХИ РАН) [2]. В литературе есть сведения о применении волокнистых “наполненных” комплексообразующих сорбентов для сорбции технеция [3–5], а также его аналога – рения [6]. Для определения анализируемого элемента перспективно использовать фотометрию окрашенных комплексов технеция, концентрированных в слое сорбента.

Целью настоящей работы явилась разра-

ботка сорбционно-фотометрического метода определения Tc(VII) из водных растворов различного состава, в том числе и техногенных отходов радиохимических производств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный раствор ^{99}Tc готовили растворением навески сухой соли NH_4TcO_4 в бидистиллированной воде. Концентрацию технеция в растворах определяли радиометрически по β -активности с применением жидкостного сцинтилляционного спектрометра "Bekman-4900". Для перевода Tc(VII) в четырехвалентное состояние использовали раствор восстановителя – 60 г/л $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в HCl . Для его получения навеску дигидрата дихлорида олова (II) растворяли в концентрированной соляной кислоте при нагревании без кипячения в течение суток с последующим разбавлением до требуемого объема.

В работе использовали HNO_3 , NaOH , неорганические соли, входящие в состав растворов, моделирующих морскую воду: 25,48 г/л NaCl , 4,23 г/л Na_2SO_4 , 11,04 г/л MgCl_2 , 1,16 г/л CaCl_2 , 0,042 г/л SrCl_2 , 0,69 г/л KCl , 0,2 г/л NaHCO_3 , 0,1 г/л KBr , 0,026 г/л H_3BO_3 , 0,003 г/л NaF ($\text{pH}=8,0$) и грунтовую воду близ оз. Карачай (ФГУП "ПО "Маяк"): 2 г/л Na^+ , 12 мг/л K^+ , 40 мг/л Ca^{2+} , 80 мг/л Mg^{2+} , 60 мг/л Cl^- , 0,3 мг/л HCO_3^- , 13 мг/л NO_3^- , 611 мг/л NO_2^- , 122 мг/л SO_4^{2-} ($\text{pH}=8$) с квалификацией "х.ч."

Методика анализа состоит из двух стадий. На первой стадии Tc(VII) концентрируется на волокнистых "наполненных" сорбентах из водных растворов различного состава, а на второй – технеций стабилизируется в четырехвалентном состоянии в слое сорбента, после чего образец помещается в раствор комплексобразователя для получения окрашенного комплекса Tc(IV) и регистрации его спектра диффузного отражения.

Для сорбционного концентрирования Tc(VII) использовали "наполненные" волокнистые материалы, переданные нам для исследования Г.В. Мясоедовой (ГЕОХИ РАН). В качестве наполнителей применялись высокоосновный анионит АВ-17, а также комплексобразующие сорбенты ПОЛИОРГС-4 и ПОЛИОРГС-17. "Наполненные" волокнистые материалы син-

тезированы путем наполнения полиакрилонитрильного волокна по специальной технологии во ВНИИС (г. Тверь). Полученные волокнистые "наполненные" сорбенты представляют собой нетканые материалы в виде пластин, доля наполнителя в которых составляла ~50 %. Выбор указанных сорбентов обоснован литературными данными [3, 4].

Процесс сорбции Tc(VII) проводили в статических условиях, в которых сорбент, предварительно набухший в соответствующем растворе, помещали в содержащий Tc(VII) раствор и перемешивали с помощью шейкера. Соотношение объема раствора и массы сорбента (V/m , cm^3/g) составляло 100. Время контакта, достаточное для достижения сорбционного равновесия (10 мин при 20 ± 2 °C), было определено из полученных ранее данных [3, 4].

После завершения сорбции, диски сорбента извлекались из анализируемого раствора и помещались в раствор комплексобразующего реагента. В качестве комплексобразователей использованы тиомочевина и тиоцианат калия. Их выбор был обусловлен высокими величинами молярных коэффициентов экстинкции комплексов с Tc(IV) (более 10^4 л/моль·см) [7] в области спектра, в которой отсутствует полосы отражения носителя и сорбента.

В присутствии тиомочевины происходит одновременное восстановление технеция до четырехвалентного состояния в слое сорбента и образование устойчивого окрашенного комплекса. В случае использования KCNS, комплексобразующий агент вводился только после перевода Tc(VII) в Tc(IV) действием раствора дихлорида олова в течение 10 мин.

В обоих случаях время контакта сорбента, содержащего технеций, с комплексоном составляло 20 мин. После этого образец извлекался из раствора и высушивался при комнатной температуре в течение 24 час. Установлено, что образовавшаяся при контакте Tc(IV) с комплексобразующим агентом окраска сорбента сохраняется не менее 14 сут. Использование тиомочевины в качестве восстановителя и комплексобразующего агента ускоряет процесс анализа, поскольку он проходит в один этап.

После высушивания, анализируемый образец помещали в рабочую камеру спектрофотометра Specord-M40 (производство Германии)

и регистрировали его спектр диффузного отражения. Показано, что спектр диффузного отражения тиоцианатного комплекса технеция (IV) имеет одну полосу поглощения с длиной волны 510 нм, а в присутствии тиомочевины – две (450 и 505 нм) (рис. 1 а, б), из которых для анализа был выбран первый пик, имеющий большую интенсивность.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

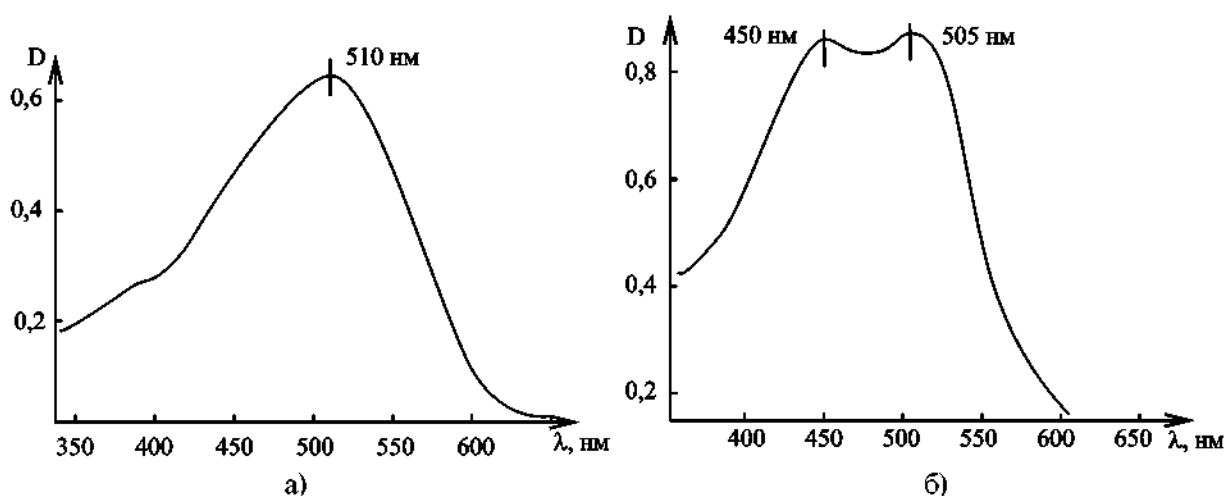
Для уточнения чувствительности разрабатываемого метода были построены градуировочные графики зависимости оптической плотности диффузного отражения образцов сорбентов от концентрации Tc(VII) в исследуемом растворе. Было установлено, что в условиях эксперимента зависимость оптической плотности сорбента от концентрации технеция, подчиняется закону Бера (на примере анионита АВ-17-н в табл. 1). Показано, что в интервале концентраций Tc(VII) от 10^{-5} до 10^{-3} моль/л

возможно спектрофотометрически определить содержание элемента в исходном растворе по оптической плотности его комплекса с погрешностью $\pm 5\%$ при использовании построения калибровочных прямых в координатах “D – [Tc(VII)]”. При этом предел обнаружения технеция (VII) в образцах составляет 10^{-5} моль/л.

Таблица 1

Зависимость оптической плотности диффузного отражения комплексов Tc(IV) от концентрации его в исходном растворе до сорбции

Тип сорбента	Тиомочевина		KCNS	
	[Tc(VII)], моль/л	D ₄₅₀	[Tc(VII)], моль/л	D ₅₁₀
АВ-17-н	$0,88 \cdot 10^{-3}$	0,37	$0,88 \cdot 10^{-5}$	0,084
	$0,88 \cdot 10^{-2}$	0,91	$0,88 \cdot 10^{-4}$	0,190
	$0,88 \cdot 10^{-1}$	1,22	$0,88 \cdot 10^{-3}$	0,533



а) тиоцианатные комплексы: 1 – 0,1 ммоль Fe(III); 2 – 10^{-3} ммоль Tc(IV); 3 – 10^{-3} ммоль Tc(IV) + 0,1 ммоль Fe(III)
 б) тиомочевинные комплексы: 1 – 10^{-3} ммоль Tc(IV); 2 – 10^{-3} ммоль Tc(IV) + 0,1 ммоль Co(II); 3 – 0,1 ммоль Co(II)

Рис. 1. Спектры диффузионного отражения комплексов Tc(IV) с KCNS (а) и тиомочевинной (б) на матрице ПОЛИОРГС-17-н при содержании Tc(VII) на сорбенте $0,88 \cdot 10^{-3}$ ммоль

В предварительных исследованиях было установлено, что Tc(VII) сорбируется на волокнистых “наполненных” сорбентах типа ПОЛИОРГС и АВ-17-н с высокими коэффициентами распределения из нейтральных высоко-солевых растворов, в том числе и природных вод. Экспериментально было показано, что в зависимости от состава анализируемого раствора, чувствительность метода различается. В табл. 2 приведены величины оптической плотности окрашенных комплексов технеция (IV) в спектрах диффузного отражения на примере волокнистого высокоосновного анионита АВ-17-н в зависимости состава анализируемого раствора при одинаковом содержании технеция в нем.

Из данных, приведенных в табл. 2 следует, что чувствительность метода при непосред-

ственном определении технеция из указанных выше растворов не уменьшается. При использовании предлагаемых сорбентов и комплексообразователей метод гарантирует определение технеция при его концентрации в растворе не ниже 10^{-5} моль/л. Однако точность определения исследуемого элемента при непосредственном его анализе без построения калибровочных прямых или в растворе неизвестного состава будет существенно ниже.

Исследованиями установлено, что разработанный метод при использовании выбранных сорбентов и комплексообразующих агентов обладает высокой селективностью. Определению 10^{-3} моль/л Tc(VII) в 10^{-3} моль/л HNO_3 не мешает присутствие даже 100-кратного избытка таких ионов, как Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и Cr^{2+} (рис. 2).

Таблица 2

Величины оптической плотности окрашенных комплексов технеция (IV) в спектрах диффузного отражения (сорбент – АВ-17-н) в зависимости от состава анализируемого раствора, $[\text{Tc(VII)}]_{\text{тех}} = 0,89 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Среда	0,001 моль/л HNO_3	0,5 моль/л NaOH + 0,5 моль/л NaNO_3	Грунтовая вода (близ оз. Карачай)	Морская вода
реагент KCNS D_{510}	0,646	0,658	0,717	0,852
реагент тиомочевина D_{450}	0,618	–	0,335	–

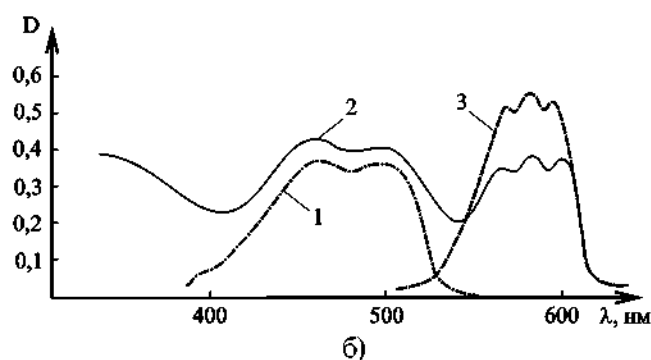
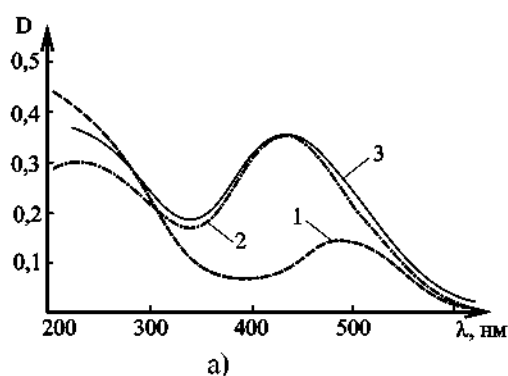


Рис. 2. Спектры диффузного отражения образцов АВ-17-н после сорбции Tc(VII) из растворов различного состава

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о перспективности использования волокнистых “наполненных” сорбентов типа ПОЛИОРГС и АВ-17-н, для концентрирования технеция (VII) с последующим определением его фотометрическим методом. Использование предварительного концентрирования позволяет применять этот метод для определения технеция в водных средах различного состава. Показана возможность определения по спектрам диффузного отражения до 10^{-6} г Тс на диске сорбента АВ-17-н диаметром 10 мм и массой 0,025 г. Предложенные сорбенты и комплексообразующие агенты могут служить основой для разработки тест-метода определения Тс(VII), использование которого позволит быстро определять наличие технеция в почве, атмосферных осадках, природных и сточных водах.

Авторы благодарят д.х.н. Г.В. Мясоедову (ГЕОХИ РАН) за представленные для исследований волокнистые сорбенты, а также за полезные замечания и ценные советы при обсуждении полученных данных и подготовке материалов к печати.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попова Н.Н., Тананаев И.Г., Ровный С.И., Мясоедов Б.Ф. Технеций: поведение в процессах переработки облученного ядерного топлива и в объектах окружающей среды // Успехи химии. – 2003. – Т. 72. – № 2. – С. 115–136.
2. Мясоедова Г.В., Никашина В.А., Молочникова Н.П., Лилеева Л.В. Свойства новых типов волокнистых сорбентов с амидоксимными и гидразиновыми группами // Журнал аналитической химии. – 2000. – Т. 55. – № 6. – С. 611–615.
3. Попова Н.Н., Тананаев И.Г., Мясоедова Г.В. и др. Концентрирование технеция (VII) из водных растворов “наполненными” волокнистыми сорбентами // Радиохимия. – 2005. – Т. 47. – № 5. – С. 452–456.
4. Popova N.N., Tananaev I.G., Myasoedova G.V., Myasoedov B.F. Application of fibrous “filled” sorbents type POLIORGS for extraction of Technetium(VI) from aqueous media // The Third Russian-Japanese Seminar on Technetium, June 23–July 01, 2002, Dubna, Russia. – P. 26–28.
5. Медведева И.Б., Кузнецова Н.А., Ровный С.И. Исследования поведения Тс(VI) при сорбции волокнистыми наполненными сорбентами // Вопросы радиац. безопасности. – 2003. – № 2. – С. 42–51.
6. Борисова Л.В., Гатинская Н.Г., Саввин С.Б., Рябухин В.А. Сорбционно-спектрофотометрическое определение рения по спектрам отражения его комплексов на сорбенте ПАН-АВ-17 // Журнал аналитической химии. – 2002. – Т. 57. – № 2. – С. 161–164.
7. Спицын В.И., Кузина А.Ф. Технеций. – М.: “Наука”, 1981. – 147 с.