

СОРБЦИЯ СТРОНЦИЯ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ДИ-ТРЕТ-БУТИЛДИЦИКЛОГЕКСИЛ-18-КРАУН-6 И РАЗЛИЧНЫХ НОСИТЕЛЕЙ

Н. А. Бежин¹, И. И. Довгий^{1,2}, В. Е. Баулин^{3,4}, А. Ю. Цивадзе³

¹ Севастопольский государственный университет, Севастополь, РФ,
nickbezhin@yandex.ru

² Морской гидрофизический институт РАН, Севастополь, РФ

³ Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, РФ

⁴ Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, РФ

Получен ряд сорбентов на основе ди-*трет*-бутилдициклогексил-18-краун-6, различных носителей и 1,1,7-тригидрододекафторгептанола как разбавителя краун-эфира, для извлечения стронция из азотнокислых растворов. Оценено влияние типов носителя, концентраций азотной кислоты в растворе на сорбцию стронция.

Ключевые слова: ди-*трет*-бутилдициклогексил-18-краун-6, сорбция, стронций, носители, 1,1,7-тригидрододекафторгептанол

Сорбенты на основе ди-*трет*-бутилдициклогексил-18-краун-6 (ДТБДЦГ18К6) коммерчески доступны (Sr Resin, Pb Resin, ТК-100, ТК-101 компании Triskem International, Европа) и широко используются для селективного извлечения стронция и свинца [1–5]. Эти сорбенты высокоэффективны, однако имеют ряд недостатков, а именно вымывание разбавителя и краун-эфира, отсутствие стабильности свойств после регенерации и дозирования. Это заставляет проводить исследования для поиска новых материалов.

Для получения сорбентов данного типа ряд авторов использует различные носители, разбавители краун-эфира. В качестве разбавителей используются октанол-1 (Sr Resin) [1–3, 6], изодеканол-1 (Pb Resin) [4], октанол-1, бутанол-1, трибутилфосфат или додекан (сорбенты на основе SiO₂-P) [6–8]. Отдельно стоит упомянуть использование ионных жидкостей, позволяющее проводить извлечение при низкой кислотности растворов [9].

Ранее нами показана высокая эффективность спирта-теломера n3 (1,1,7-тригидрододекафторгептанол) в сравнении с октанолом-1 для получения сорбентов на основе ДТБДЦГ18К6 и извлечения стронция [10].

В качестве носителей для краун-эфиров используются акрилатные полимеры Amberlite XAD-7 [1–6], стиролдивинилбензолные носители [11, 12], силикагель [13], а также композитный носитель SiO₂-P [6–8].

В данной статье приводятся результаты изучения извлечения ⁹⁰Sr из азотнокислых растворов различной концентрации сорбентами на основе ДТБДЦГ18К6, спирт-теломера n3 и различных носителей: стиролдивинилбензолные (Поролас-Т и LPS-500) и гидрофобизированный силикагель.

Азотнокислые растворы наиболее эффективны для проведения сорбционного и экстракционного извлечения стронция с использованием краун-эфиров. Для большинства изученных сорбентов оптимальная концентрация азотной кислоты – от 3 до 7 М [14].

Материал и методы. Использовались ДТБДЦГ18К6 (более 98% чистоты) и гидрофобизированный силикагель (размер частиц 250–500 мкм) производства ООО «Сорбент-Технологии» (г. Москва, РФ); стирол-дивинилбензолный носитель LPS-500

(размер частиц 150–250 мкм) производства АНО «Синтез полимерных сорбентов» (г. Москва, РФ); стирол-дивинилбензолный носитель Поролас-Т класса «А» (размер частиц 400–1600 мкм) производства ГП «Смола» (г. Днепропетровск, Украина).

Азотная кислота, метанол, ацетон, хлороформ (РеаХим, РФ) и спирт-теломер n3 (1,1,7-тригидродекафторгептанол) (ГалоПолимер, РФ) имели квалификацию чда.

Для приготовления растворов металлов использовали стандартные образцы растворов стронция МСО 0148:2000 и концентрированную азотную кислоту. Градуировочные растворы также готовили из стандартных образцов растворов стронция. Использовались те же компоненты, как и для исследуемого раствора, с той разницей, что добавлялось различное количество стандартного раствора.

Подготовка носителей. Носитель промывают в течение 48 ч дистиллированной водой, периодически перемешивая. Далее смесь фильтруют для разделения промывного раствора и сорбента. После сушат носитель в сушильном шкафу при температуре 80–85 °С до установления постоянной массы.

Дополнительно стирол-дивинилбензолные носители обрабатывают метанолом и ацетоном [2]. Сорбент и метанол в отношении 1:3 (г/мл) механически встряхивают в течение 1 ч, а затем отделяют через фильтр. Операцию повторяют три раза. После чего частицы сорбента аналогично обрабатывают ацетоном для улучшения их поверхностной активности и повышения сродства с краун-эфиром.

Методика получения сорбентов. 1 г высушенного носителя перемешивают в роторном испарителе при температуре 60 °С в течение 2 ч с раствором 242 мг ДТБДЦГ18К6 в 10 мл хлороформа с добавлением 0,5 мл разбавителя (спирт-теломера n3). Далее отгоняют хлороформ, повышая температуру в роторном испарителе до 65–70 °С. После продукт сушат при комнатной температуре (20–25 °С) до установления постоянной массы.

Сорбционное извлечение стронция в статических условиях. 10 мл исследуемого раствора с концентрацией стронция 8 мг/л и различной концентрацией азотной кислоты 3, 5 или 7 М смешивали с 0,1 г полученного сорбента. Полученные системы, периодически перемешивая, выдерживали в течение 48 ч. Время установления равновесия, было определено предварительно. После этого сорбент и исследуемый раствор разделяли фильтрованием. Каждый опыт повторяли не менее трех раз.

Точное значение концентрации стронция в исходных и конечных растворах определяли атомно-абсорбционным методом в пламени «ацетилен-воздух» на атомно-абсорбционном спектрофотометре Сатурн-4 ЭПАВ.

Коэффициент распределения рассчитывали по формуле (1):

$$K_d = \frac{C_0 - C}{C} \cdot \frac{V}{m} \text{ мл/г}, \quad (1)$$

где C_0 – исходная концентрация стронция, мг/л;

C – равновесная концентрация стронция, мг/л;

V – объем исходного раствора, мл;

m – масса сорбента, г;

отношение $V/m = 100$ мл/г постоянно во всех экспериментах.

Результаты и обсуждение. Результаты влияния типов носителя, представленные на рис. 1, показывают, что сорбенты на основе LPS-500 имеют лучшие коэффициенты распределения. Максимальное значение коэффициентов распределения для всех типов сорбентов наблюдается при концентрации азотной кислоты 5 М.

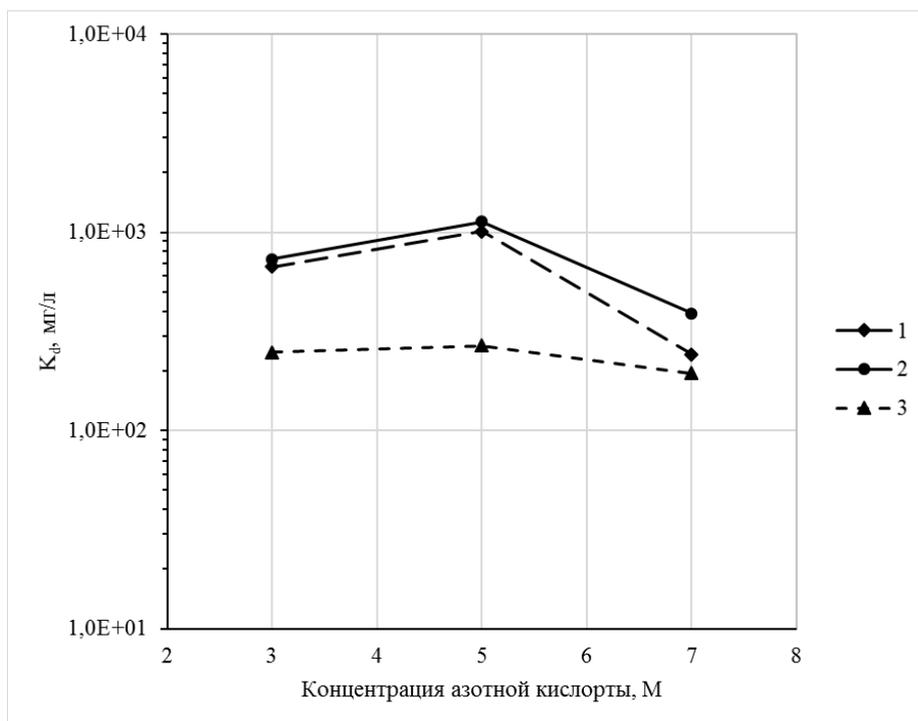


Рис. 1 Коэффициенты распределения стронция для сорбентов на основе различных носителей: 1 – Поролас-Т; 2 – LPS-500; 3 – ГС

Выводы. Получен ряд сорбентов на основе ДТБДЦГ18К6, различных носителей и спирта-теломера n3 для извлечения стронция из азотнокислых растворов. Получены качественные и количественные характеристики изменений параметров сорбции в зависимости от типа носителя, концентрации азотной кислоты в растворе. Показана более высокая эффективность LPS-500 в сравнении с Поролас-Т и ГС.

Благодарности. Работа выполнена в рамках НИР по теме «Разработка сорбентов на основе краун-эфиров для извлечения стронция из ОЯТ» при финансировании ФГБУ «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» победителя конкурса «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» («У. М. Н. И. К.»).

1. Horwitz E. Ph., Chiarizia R., Dietz M. L. A novel strontium-selective extraction chromatographic resin // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 1992. Vol. 10, No 2. P. 313–336.
2. Horwitz E. Ph., Dietz M. L., Chiarizia R. The application of novel extraction chromatographic materials to the characterization of radioactive waste solutions // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1992. Vol. 161, No 2. P. 575–583.
3. Dietz M. L., Yaeger J., Sajdak L. R. Jr., Jensen M. P. Characterization of an improved extraction chromatographic material for the separation and preconcentration of strontium from acidic media // *Separation Science and Technology*. 2005. Vol. 40, No 1-3. P. 349–366.
4. Horwitz E. Ph., Dietz M. L., Rhoads S., Felinto C., Gale N. H., Houghton J. A lead-selective extraction chromatographic resin and its application to the isolation of lead from geological samples // *Analytica Chimica Acta*. 1994. Vol. 292. P. 263–273.
5. Surman J. J., Pates J. M., Zhang H., Happel S. Development and characterisation of a new Sr selective resin for the rapid determination of ⁹⁰Sr in environmental water samples // *Talanta*. 2014. Vol. 129. P. 623–628.

6. Zhang A., Wei Y. Z., Kumagai M., Koyama T. Kinetics of the adsorption of strontium(II) by a novel silica-based 4,4',(5')-di(*tert*-butylcyclohexano)-18-crown-6 extraction resin in nitric acid medium // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2004. Vol. 262, No 3. P. 739–744.
7. Zhang A., Hu Q., Chai Zh. SPEC: a new process for strontium and cesium partitioning utilizing two macroporous silica-based supramolecular recognition agents impregnated polymeric composites // *Separation Science and Technology*. 2009. Vol. 44, No 9. P. 2146–2168.
8. Zhang A., Xiao Ch., Liu Y., Hu Q., Chen Ch., Kuraoka E. Preparation of macroporous silica-based crown ether materials for strontium separation // *Journal of Porous Materials*. 2010. Vol. 17. P. 153–161.
9. Dietz M. L., Dzielawa J. A., Laszak I., Young B. A., Jensen M. P. Influence of solvent structural variations on the mechanism of facilitated ion transfer into room-temperature ionic liquids // *Green Chemistry*. 2003. Vol. 5, No 6. P. 682–685.
10. Bezhin N. A., Dovhyi I. I., Lyapunov A. Yu. Sorption of strontium by sorbents on the base of di-(*tert*-butylcyclohexano)-18-crown-6 with use of various diluents // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2016. (in press)
11. Yakshin V. V., Vilkovaly O. M., Tsarenko N. A., Tsivadze A. Yu. Metal extraction from nitric acid solutions by the macrocyclic endoreceptor dicyclohexyl-18-crown-6 immobilized in a polymer matrix // *Doklady Chemistry*. 2010. Vol. 430, No 2. P. 54–57.
12. Bezhin N. A., Dovhyi I. I., Lyapunov A. Yu. Sorption of strontium by the endoreceptor dibenzo-18-crown-6 immobilized in a polymer matrix // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2015. Vol. 303, No 3. P. 1927–1931.
13. Chuang J. T., Lo J. G. Extraction chromatographic separation of carrier-free ^{90}Y from $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ generator by crown ether coated silica gels // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1996. Vol. 204, N 1. P. 83–93.
14. Bezhin N. A., Dovhyi I. I. Sorbents based on crown ethers: preparation and application for the sorption of strontium // *Russian Chemical Reviews*. 2015. Vol. 84, No 12. P. 1279–1293.

**SORPTION OF STRONTIUM BY SORBENTS
ON THE BASE OF DI-(*TERT*-BUTYLCYCLOHEXANO)-18-CROWN-6
WITH USE OF VARIOUS SUPPORTS**

N. A. Bezhin¹, I. I. Dovhyi^{1,2}, V. E. Baulin^{3,4}, A. Yu. Tsivadze⁴

¹ Sevastopol State University, Sevastopol, RF, nickbezhin@yandex.ru

² Marine Hydrophysical Institute of RAS, Sevastopol, RF

³ Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow, RF

⁴ Institute of Physiologically Active Substances of RAS, Chernogolovka, RF

Set of sorbents on the base of di-(*tert*-butylcyclohexano)-18-crown-6, various supports and 1,1,7-trihydrododecafluoroheptanol as diluents crown ether were obtained for strontium sorption from nitric acid solutions. The effect of supports types, a concentration of nitric acid in solution on strontium sorption were examined.

Key words: di-(*tert*-butylcyclohexano)-18-crown-6, sorption, strontium, supports, 1,1,7-trihydrododecafluoroheptanol