

# Сорбция уранил-ионов на ЭДТА-формах анионитов

Д. И. ЭРИСТАВИ, Ф. И. БРОУЧЕК, Л. А. БЕРИШВИЛИ

*Кафедра аналитической химии Грузинского политехнического института  
им. В. И. Ленина, Тбилиси, ГССР*

Поступила в редакцию 18 августа 1969 г.

Рентгенографическим методом подтвержден факт сорбции уранил-ионов из растворов с рН 3 на ЭДТА-формах анионитов.

На основании ИК-спектроскопического исследования предложены вероятные схемы образования при рН 3 в фазе ЭДТА-анионитов комплексов уранила, отвечающих формулам  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{Y})_2]^{2-}$  и  $[\text{UO}_2\text{Y}]^{2-}$ .

Методом построения выходных кривых сорбции при различных гидродинамических условиях определены величины динамических сорбционных емкостей ЭДТА-форм анионитов АН-2Фг, АВ-16 и АВ-17 по урану, лежащие в пределах 0,014—0,114 мг-экв/мл.

Определены оптимальные гидродинамические условия работы сорбционных колонок. Для высоты слоя ионита 9 см оптимальная величина удельной нагрузки фильтрации составляет 16,66 час<sup>-1</sup>.

Изученные аниониты по перспективности использования в аналитической химии урана располагаются в ряд



The sorption of uranyl ions on the EDTA-forms of anion exchangers in solutions at pH 3 was confirmed by X-ray analysis. On the basis of infrared spectra, the probable schemes were proposed for the formation of EDTA uranyl complexes in the phase of EDTA anion exchangers at pH 3 which corresponded to formulas  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{Y})_2]^{2-}$  and  $[\text{UO}_2\text{Y}]^{2-}$ .

The values of dynamic sorption capacities of EDTA-forms of anion exchangers AN-2Fg, AV-16 and AV-17 were determined for uranium over the concentration range of 0.014—0.114 mgequiv ml<sup>-1</sup> by the method involving the construction of output curves of sorption under various hydrodynamic conditions.

Besides, the optimum hydrodynamic conditions for the work of sorption columns were found out. The optimum value of specific filtration load was 16.66 h<sup>-1</sup> for a 9 cm layer of ion exchanger.

The investigated anion exchangers may be ranged according to their perspective utilization in analytical chemistry of uranium as follows:



Методы анионного обмена за последнее время приобретают все большее значение в аналитической химии урана, благодаря способности этого элемента образовывать большое число комплексных анионов различной устойчивости.

Исследовано сорбционное поведение урана и описаны анионообменные методы его отделения от ряда сопутствующих элементов в хлоридных, фторидных, нитратных, сульфатных, карбонатных, аскорбатных и других средах [1—3].

По нашему мнению, значительный интерес, с точки зрения возможностей использования в аналитической химии урана для хроматографических разделений, представляет этилендиаминтетраацетат натрия (ЭДТА), успешно применяющийся в химическом анализе для разделения ряда металлов на анионитах в виде их ЭДТА-комплексов [3, 4].

Согласно имеющимся в литературе сведениям [4—11], уран(VI) в интервале pH 2—8 образует с ЭДТА преимущественно анионные комплексные соединения  $[(\text{UO}_2)_2\text{Y}]^-$ ;  $[\text{UO}_2\text{HY}]^-$ ;  $[\text{UO}_2\text{Y}]^{2-}$ ;  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{Y})_2]^{2-}$  и  $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{Y})_4]^{2-}$ , состав которых зависит от соотношения концентраций ЭДТА и уранил-ионов в растворе и от величины pH. Однако до последнего времени сорбционное поведение этих комплексов на ЭДТА-формах различных анионитов систематически не изучалось.

Данная работа проводится нами с целью изучения возможностей применения ЭДТА-форм анионитов различной основности и структуры в сочетании с растворами ЭДТА в качестве элюентов для хроматографического отделения урана(VI) от сопутствующих элементов.

В настоящей статье приводятся результаты, полученные нами при изучении сорбции уранил-ионов на ЭДТА-формах анионитов в виде ЭДТА-комплексов, образующихся непосредственно в фазе ионита при взаимодействии уранил-ионов с анионами ЭДТА, входящими в состав активных групп этих сорбентов.

### Экспериментальная часть

В качестве сорбентов использовались ЭДТА-формы анионитов АН-2Фг (слабоосновной полифункциональный анионит конденсационного типа), АВ-16 (сильноосновной полифункциональный анионит конденсационного типа) и АВ-17 (сильноосновной монофункциональный анионит полимеризационного типа) [12].

Очистка, предварительная подготовка и перевод анионитов в ЭДТА-форму осуществлялись по методикам, указанным в [13].

Все эксперименты проводились в динамических условиях на лабораторных фильтрующих установках (высота колонки 30 см, диаметр 1,6 см).

Количественные определения урана производились фотометрическим методом при помощи арсеназо I [14].

Измерение pH осуществлялось с помощью специальных наборов индикаторной бумаги, а также на pH-метре типа ЛПУ-ОІ.

В качестве урансодержащего раствора использовался раствор уранилнитрата с содержанием урана 0,5 мг/мл.

#### *Сорбция уранил-ионов из водных растворов на ЭДТА-формах анионитов АН-2Фг, АВ-16 и АВ-17*

Предварительные опыты показали, что при фильтрации раствора  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  с pH 3 через колонки с указанными выше ЭДТА-анионитами, происходит явно выраженное поглощение урана на этих сорбентах, очевидно, вследствие образования анионных комплексов при взаимодействии уранил-ионов с анионами ЭДТА в фазе ионита.

Для подтверждения этого предположения и для получения информации о составе этих комплексов нами совместно с Г. В. Цинцадзе было проведено рентгенографическое и ИК-спектроскопическое исследование образцов анионитов АВ-16 и АВ-17 в ЭДТА-

-форме и после насыщения их ураном. Снятие рентгенограмм и ИК-спектров поглощения производилось соответственно на рентгеновском аппарате УРС-55а и спектрометре УР-10 по методикам, приведенным в [13] и [15].

Таблица 1

Результаты рентгенографического исследования анионитов АВ-16 и АВ-17  $[\text{R}_2-\text{H}_2\text{Y}]$ -анионит в ЭДТА-форме;  $[\text{R}_2-\text{UO}_2\text{Y}]$ -анионит, насыщенный ЭДТА-комплексами урана

| Марки и формы анионитов                   | Положение максимумов,<br>$\frac{\sin \theta}{\lambda}$ | Межмолекулярные<br>расстояния $\bar{R}_{\max}$<br>[Å] |
|---|--|---|
| АВ-16, $[\text{R}_2-\text{H}_2\text{Y}]$  | 0,127  | 4,84  |
| АВ-16, $[\text{R}_2-\text{UO}_2\text{Y}]$ | 0,120  | 5,12  |
| АВ-17, $[\text{R}_2-\text{H}_2\text{Y}]$  | 0,061  | 10,08   |
| АВ-17, $[\text{R}_2-\text{UO}_2\text{Y}]$ | 0,079  | 7,80  |

Приведенные в таблице 1 данные подтверждают факт сорбции урана на ЭДТА-формах анионитов. Для анионита АВ-17 наблюдается уменьшение величины  $\bar{R}_{\max}$  у образца, насыщенного ЭДТА-комплексами урана. Этот переход к более близкому порядку структурной упорядоченности, по-видимому, может быть объяснен большей степенью сроства ([3], стр. 73) анионита АВ-17 к ЭДТА-комплексам урана.

Как видно из рис. 1, в ИК-спектрах поглощения исследованных анионитов, насы-

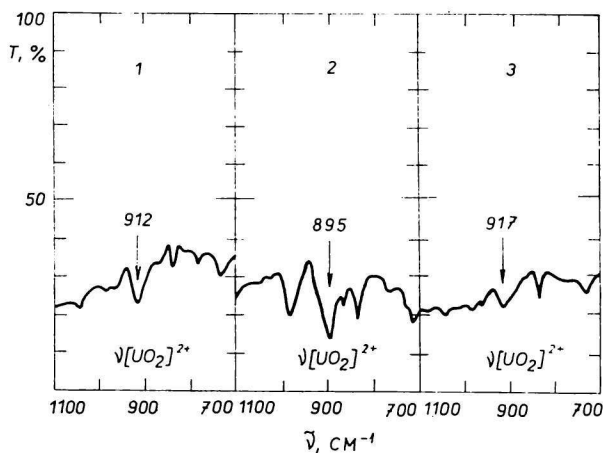


Рис. 1. ИК-спектры поглощения ЭДТА-анионитов после сорбции на них ЭДТА-комплексов урана.

1. анионит АВ-16; 2. анионит АВ-17; 3. анионит АН-2Фг.

ценных ЭДТА-комплексами урана, присутствуют частоты валентных колебаний, характерные для уранил-иона [16] ( $\nu[\text{UO}_2]^{2+}$  для АВ-16, АВ-17 и АН-2Фг составляют соответственно 912, 895 и 917  $\text{см}^{-1}$ ).

На основании полученных нами вышеприведенных данных, а также сведений о формах диссоциации ЭДТА в зависимости от рН ([4], рис. 12) и о взаимодействии ЭДТА с уранил-ионами [5—11], процесс образования ЭДТА-комплексов уранила в фазе ЭДТА-форм анионитов при рН 3, по-видимому, можно рассматривать как ступенчатый процесс и описать уравнениями:

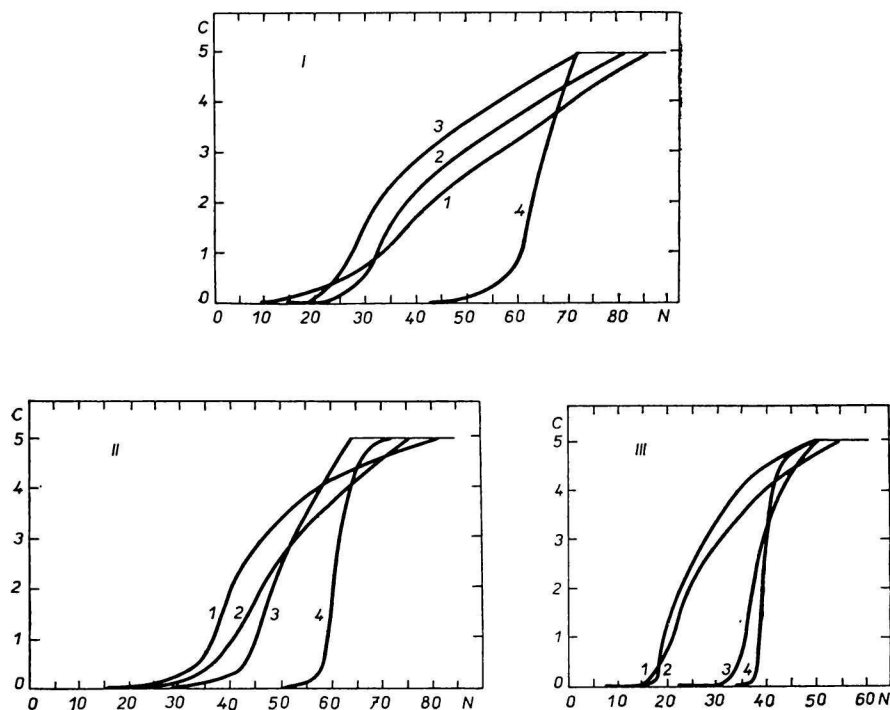
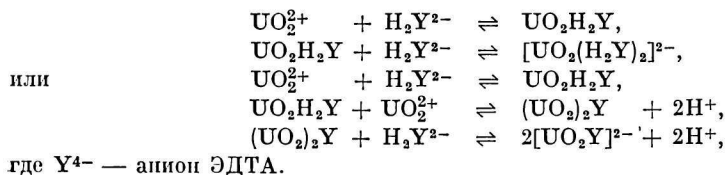


Рис. 2. Выходные кривые сорбции урана на ЭДТА-формах анионитов АН-2Фг, АВ-16 и АВ-17 при различных скоростях потока ( $U$ ).

$C$  — содержание урана во фракциях фильтрата на выходе из колонки,  $\text{мг}/10 \text{ мл}$ ; № — номера фракций фильтрата (по 10  $\text{мл}$ ).

$I$  — анионит АН-2Фг;  $II$  — анионит АВ-16;  $III$  — анионит АВ-17.

1.  $U = 7,5 \text{ см}/\text{мин}$ ; 2.  $U = 5 \text{ см}/\text{мин}$ ; 3.  $U = 2,5 \text{ см}/\text{мин}$ ; 4.  $U = 0,5 \text{ см}/\text{мин}$ .

## Определение динамической сорбционной емкости ЭДТА-анионитов по урану

Для выявления возможности применения исследуемых ЭДТА-анионитов в аналитической химии урана в первую очередь необходимо знать величины их динамической сорбционной емкости (ДСЕ) до начала проскока уранил-ионов. Определение этих параметров производилось нами методом построения выходных кривых сорбции ([12], стр. 93; [17], стр. 229, 230) при различных скоростях потока урансодержащего раствора.

## Методика проведения экспериментов

Через колонки, в каждой из которых находилось 18 мл соответствующего набухшего ЭДТА-анионита (высота слоя 9 см), со скоростями фильтрации 1, 5, 10 и 15 мл/мин (для данных размеров колонки эти величины соответствуют линейным скоростям потока 0,5; 2,5; 5,0 и 7,5 см/мин) пропускали раствор уранилнитрата (0,5 мг У/мл, рН 3). Вытекавшие из колонок фильтраты непрерывно отбирались фракциями по 10 мл, в каждой из которых определялось количественное содержание урана. Пропускание урансодержащего раствора через колонку производилось каждый раз до полного насыщения анионита ураном.

На рис. 2 представлены построенные по результатам этих серий экспериментов выходные кривые.

По выходным кривым рис. 2 были рассчитаны величины ДСЕ исследованных анионитов, приведенные в таблице 2.

Таблица 2

Зависимость ДСЕ ЭДТА-форм анионитов по урану от скорости потока урансодержащего раствора

| Марка анионита | Линейная скорость потока (У), см/мин   |              |               |              |               |              |               |              |
|----------------|--|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|
|                | 0,5                                    |              | 2,5           |              | 5,0           |              | 7,5           |              |
|                | Динамическая сорбционная емкость (ДСЕ) |              |               |              |               |              |               |              |
|                | мг-<br>экв/мл                          | мг-<br>экв/г | мг-<br>экв/мл | мг-<br>экв/г | мг-<br>экв/мл | мг-<br>экв/г | мг-<br>экв/мл | мг-<br>экв/г |
| АН-2Фг         | 0,096                                  | 0,359        | 0,040         | 0,149        | 0,030         | 0,114        | 0,019         | 0,069        |
| АВ-16          | 0,114                                  | 0,309        | 0,063         | 0,170        | 0,044         | 0,120        | 0,035         | 0,095        |
| АВ-17          | 0,075                                  | 0,272        | 0,049         | 0,179        | 0,030         | 0,110        | 0,014         | 0,051        |

Как видно из рис. 2 и таблицы 2, величины ДСЕ исследованных ЭДТА-анионитов при остальных равных условиях заметно зависят от скорости потока. Эта зависимость графически представлена на рис. 3.

Из рис. 2 и 3 видно, что оптимальной для данных условий (высота слоя ионита 9 см, объем 18 мл) можно считать скорость потока урансодержащего раствора 2,5 см/мин, а соответствующая ей величина удельной нагрузки фильтрации ( $УН = \text{час}^{-1}$ ; [12], стр. 93) равна 16,66  $\text{час}^{-1}$ .

Приведенные выше материалы позволяют сделать заключение о возможности использования всех трех исследованных ЭДТА-анионитов в аналитической химии урана. Перспективность этого использования, судя по величинам ДСЕ и кинетическим свойствам, возрастает в ряду АН-2Фг < АВ-17 < АВ-16.

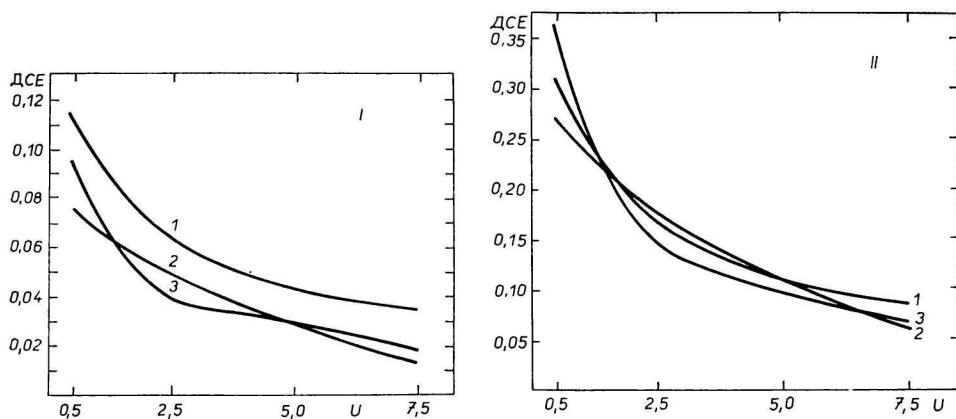


Рис. 3. Зависимость ДСЕ ЭДТА-форм анионитов по урану от скорости потока  $U$  (см/мин).  
 I — ДСЕ выражена в мг-экв/мл; II — ДСЕ выражена в мг-экв/г.  
 1. анионит АВ-16; 2. анионит АВ-17; 3. анионит АН-2Фг.

#### Литература

1. Палей П. Н., *Аналитическая химия урана*, стр. 315—323. Издательство Академии Наук СССР, Москва, 1962.
2. Марков В. К., Верный Е. А., Виноградов А. В., Елинсон С. В., Клыгин А. Е., Моисеев И. В., *Уран. Методы его определения*, стр. 136—141. Атомиздат, Москва, 1964.
3. Самуэльсон О., *Ионообменные разделения в аналитической химии*, стр. 336—343. Издательство Химия, Москва, 1966.
4. Пршибил Р., *Комплексоны в химическом анализе*, стр. 253—255; 64. Издательство Издательский центр, Москва, 1960.
5. Brintzinger H., Hesse G., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **249**, 113 (1942).
6. Cabell M. J., *Analyst* **77**, 859 (1952).
7. Hara R., West P., *Anal. Chim. Acta* **12**, 285 (1955).
8. Rao G., Somidevamma G., *Z. Anal. Chem.* **157**, 27 (1957).
9. Рябчиков Д. И., Палей П. Н., Михайлова З. К., *Ж. Анал. Хим.* **14**, 581 (1959).
10. Козлов А. Г., Крот Н. Н., *Ж. Неорг. Хим.* **5**, 1959 (1960).
11. Палей П. Н., Удальцова Н. И., *Ж. Неорг. Хим.* **5**, 2211 (1960).
12. Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С., *Ионообменные высокомолекулярные соединения*. Госхимиздат, Москва, 1960.
13. Эристави Д. И., Броучек Ф. И., Шагиришвили И. Ш., *Труды Грузинского политехнического института им. В. И. Ленина*, № 1 (121), 25 (1968).
14. Бусев А. И., Типцова В. Г., Иванов В. М., *Практическое руководство по аналитической химии редких элементов*, стр. 125. Издательство Химия, Москва, 1966.
15. Эристави Д. И., Броучек Ф. И., Мачарашвили Т. Г., *Труды Грузинского политехнического института им. В. И. Ленина*, № 2 (122), 52 (1968).
16. Накамото К., *Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений*, стр. 112, 392. Издательство Мир, Москва, 1966.
17. Гриссбах Р., *Теория и практика ионного обмена*. Издательство Издательский центр, Москва, 1963.