

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ЭКСТРАКЦИЯ 3d-МЕТАЛЛОВ ДЛЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ. СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ Часть 1

*В.А. Цымбал, В.А. Бочаров, О.В. Полевич¹, Н.Д. Масалитин,
А.Ф. Стоянов, Д.Ю. Шахов*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

E-mail: bocharov@kipt.kharkov.ua;

¹Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина

E-mail: Oleg.V.Polevich@univer.kharkov.ua

Представлен способ концентрирования переходных металлов. В качестве метода апробируется сверхкритическая экстракция с помощью CO₂ и сорбционное концентрирование и разделение 3d-металлов. Отмечены особенности рентгенофлуоресцентного окончания для данной методики

Развитие атомной и исследования в области термоядерной энергетики предполагают использование различных металлов, как правило, высокой степени очистки. Особое место занимают изотопы и, в частности их прикладное значение, особенно в медицине [1]. Проведенные исследования показали принципиальную возможность использования экстракции в диоксиде углерода для переработки, например отработанного ядерного топлива (ОЯТ). Основным достоинством данного сухого низкотемпературного процесса растворения ОЯТ может быть значительное снижение объема жидких радиоактивных отходов.

Интерес к сверхкритической флюидной экстракции (СКЭ) металлов обусловлен несколькими причинами.

Во-первых, комплексоны растворяются не в воде, а в жидком или сверхкритическом CO₂, который после насыщения радионуклидами может быть легко переведен в газообразное состояние, что позволяет резко (в 20...200 раз) снизить объем жидких радиоактивных отходов.

Во-вторых, испаренный диоксид углерода не будет содержать радионуклидов и может быть легко рециклирован.

В-третьих, растворившиеся в сверхкритическом или жидком CO₂ комплексоны и радионуклиды после испарения диоксида углерода могут быть получены в компактной форме.

Для растворения оксидов урана в сверхкритическом или жидком CO₂ можно использовать смесь бета-дикетоннов и трибутилфосфата (ТБФ). Выполненные исследования показали высокую растворимость (превышающую 50 г/л по металлу) смешанных комплексов урана, плутония и нептуния с гексафторацетилацетоном и ТБФ. Аналогичные результаты были получены при использовании CO₂, содержащего другие лиганды.

Использование предварительного концентрирования перед СКЭ позволит в несколько раз

поднять эффективность извлечения металлов из сырья.

В данной работе апробируется метод сорбционного концентрирования и разделение 3d-металлов, при этом надо отметить, что его использование определяется только порядковыми номерами («химизмом») элементов и не зависит от изотопного состава, что определяет его «универсальность» для решения этих задач.

При определении малых содержаний 3d-металлов в разнородных образцах существующими аналитическими методами используются различные способы предварительного концентрирования и разделения элементов.

Для концентрирования и разделения микрокомпонентов применяются различные методы: экстракция, осаждение и соосаждение, сорбция, сублимация и дистилляция, флотация, кристаллизация, электрохимические методы и др. Каждый из методов имеет определенные достоинства и недостатки. Сравнительные характеристики методов концентрирования, их сочетание с методами конечного определения, применение в анализе различных объектов описаны в [2]. Количественные критерии выбора метода концентрирования отсутствуют. Качественно выбор методики концентрирования определяется следующими факторами:

- числом и средним содержанием определяемых элементов;
- природой анализируемого объекта;
- основными характеристиками метода конечного определения (предел обнаружения метода, его метрологические характеристики, влияние состава матрицы на точность и правильность результатов измерений и т.п.);
- требуемыми метрологическими параметрами методики концентрирования и определения;
- экономическими критериями и требованиями техники безопасности.

В ряде случаев определяющее значение могут иметь и другие критерии, такие как возможность концентрирования в специальных условиях, например, при радиационном воздействии, продолжительность стадии концентрирования, возможность автоматизации методики, доступность оборудования и т.д.

Немаловажным фактором является выбор аналитического окончания. При использовании в качестве метода конечного определения рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) как одного из спектральных методов основными критериями выбора методики концентрирования являются:

- природа определяемых компонентов;
- высокая степень концентрирования, определяемая соотношением между пределом обнаружения метода и средним содержанием определяемых элементов;
- метрологические характеристики методики концентрирования;
- агрегатное состояние концентрата.

Выбор критериев обусловлен следующими основными характеристиками РФА [3]:

- сравнительно низкий предел обнаружения;
- зависимость чувствительности и точности от порядкового номера элемента;
- предпочтительность определения в твердой и по возможности однородной пробе.

Определение элементов методом РФА имеет дополнительные преимущества:

- простота аппаратного оформления способа концентрирования;
- возможность проведения концентрирования в нестационарных условиях и в автоматическом режиме;
- высокие метрологические характеристики методики концентрирования в широком интервале концентраций.

С учетом вышеуказанных требований к методике концентрирования с конечным определением методом РФА и на основании характеристик различных методов концентрирования можно сделать вывод, что для решения поставленной задачи наиболее перспективными из известных методов являются методы соосаждения и сорбционного концентрирования. Данный выбор обусловлен высокими степенями концентрирования этих методов (до $10^4 \dots 10^5$), простым аппаратным оформлением при достаточно высоких метрологических характеристиках, принципиальной возможностью их автоматизации и возможностью исследования при проведении анализа в нестационарных условиях. Из сравнительной характеристики методов соосаждения и сорбционного концентрирования следует, что более перспективна группа сорбционных методов. Данный вывод основан на следующих соображениях:

- при проведении анализа сорбционные методы по эффективности концентрирования не уступают методам соосаждения;
- сорбционные методы проще в исполнении, требуют меньших затрат энергии, могут быть реа-

лизованы в нестандартных условиях, легче поддаются автоматизации;

- интенсивное развитие теории и совершенствование экспериментальной техники сорбционных методов, работа по созданию новых сорбционных материалов позволяет ожидать резкого повышения эффективности методов концентрирования.

Анализ способов сорбционного концентрирования позволяет сформулировать следующие основные принципы рационального выбора и разработки методики этого типа:

- выбор группы наиболее перспективных сорбентов с учетом характера задачи, природы определяемых микрокомпонентов и анализируемого объекта;
- определение и сравнение основных сорбционных и кинетических характеристик сорбентов по группе определяемых компонентов;
- исследование влияния различных параметров на эффективность процесса концентрирования;
- определение оптимальных условий сорбции и десорбции;
- оценка точности и правильности метода.

Выбор сорбента производится с учетом следующих основных факторов:

- необходимой степени концентрирования;
- природы анализируемых микрокомпонентов и тех их форм, в виде которых они находятся в исследуемом объекте;
- метода конечного определения содержания микрокомпонентов;
- состава матрицы анализируемого объекта.

В общем случае сорбционный материал должен удовлетворять следующим требованиям:

- высокая избирательность к определяемым компонентам;
- достаточная емкость по сорбируемым соединениям;
- высокая скорость сорбции и десорбции (если она имеет место).

Высокую избирательность по отношению к ионам переходных металлов проявляют сорбенты, образующие прочное комплексное соединение с ионами переходных металлов в фазе сорбента. Таким свойством обладают синтетические сорбционные материалы: слабоосновные аниониты, некоторые слабокислотные катиониты и полиамфолиты. Избирательность сорбентов этого типа пропорциональна устойчивости образующихся в фазе сорбентов комплексных соединений, и в этом плане особого внимания заслуживают хелатообразующие сорбенты.

Сильноосновные аниониты АВ-17, АП-2 находят широкое применение в основном для разделения многих металлов, предварительно переведенных в форму анионных комплексов.

Поставленным в настоящей работе задачам в большой степени удовлетворяют слабоосновные аниониты АН-22, АН-25, АН-31 и другие, которые проявляют высокую избирательность к ионам Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} и другим переходным металлам за счет комплексообразования с аминогруппами, содержащимися в матрице ионита. Закономерности ком-

плексообразования переходных металлов с низкоосновными анионитами изучены, систематизированы и обобщены в работе [4].

Ионы непреходных металлов этой группой ионитов не поглощаются. Это дает возможность разработать методики селективного концентрирования некоторых компонентов слабоосновными анионитами. Следует подчеркнуть, что увеличение ионной силы раствора не только не подавляет сорбцию микроэлементов, а наоборот, увеличивает ее. Это подтверждено экспериментально [5] и позволяет утверждать, что сорбция микроколичеств переходных металлов наиболее перспективна именно на низкоосновных анионитах.

Синтезированы волокнистые слабоосновные сорбенты, такие как ВИОН, АН-3, АН-31(В), которые имеют высокоразвитую поверхность и характеризуются повышенной (по сравнению с гелиевыми ионитами) скоростью сорбции и десорбции. Это облегчает регенерацию сорбента, сокращает время концентрирования, а также позволяет легко готовить однородные тонкие (~0,5 мм) образцы-излучатели для дальнейшего рентгенофлуоресцентного определения сорбированных микроэлементов.

Вышеуказанное позволяет наметить план экспериментальных работ по сорбционному извлечению некоторых 3d-металлов из реальных матриц.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.А. Цымбал, В.А. Бочаров, А.В. Воронко, Н.Д. Масалитин, Д.Ю. Шахов. Выделение медицинских изотопов меди-67 и аста-211 // Сесія Наукової ради НАН України з проблеми «аналітична хімія», 14-17 травня 2007, Харків, с. 74.
2. Ю.А. Золотов, Н.М. Кузьмин. Концентрирование микроэлементов. М.: «Химия», 1982, 284 с.
3. О.В. Полевич, А.В. Шперер, Т.И. Углова. Информационные технологии рентгенофлуоресцентного анализа состава жидкостей // Вестн. Нац. техн. ун-та «ХПИ». 2004, № 45, с. 158-165.
4. В.Д. Валова. Комплексообразование переходных металлов с низкоосновными анионитами: Докт. дис. М.: ИФХ АН СССР, 1978, 147 с.
5. О.В. Полевич, Н.С. Демченко, О.Л. Машкевич. Рентгенофлуоресцентное определение меди после сорбционного концентрирования на волокнистом анионите АН-31 // УХЖ, 1997, т.53, № 1, с. 64-68.

Статья поступила в редакцию 27.01.2009 г.

СОРБЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ І НАДКРИТИЧНА ЕКСТРАКЦІЯ 3d-МЕТАЛІВ ДЛЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ВИЗНАЧЕННЯ.

СТАН ПРОБЛЕМИ

Частина 1

В.О. Цимбал, В.О. Бочаров, О.В. Полевич, Н.Д. Масалітін, О.Ф. Стоянов, Д.Ю. Шахов

Представлено спосіб концентрування перехідних металів. У якості методу апробується надкритична екстракція за допомогою CO₂ і сорбційне концентрування й розділення 3 d-металів. Відзначені особливості рентгенофлуоресцентного закінчення для даної методики.

SORPTIONAL CONCENTRATION AND SUPERCRITICAL EXTRACTION OF 3d- METALS FOR ROENTGEN FLUORESCENT DEFINITION.

STATE OF PROBLEM

Part 1

V.A. Tsymbal, V.A. Bocharov, O.V. Polevich, N.D. Masalitin, A.F. Stoyanov, D.Yu. Shakhov

The method for concentration of transitive metals is submitted. Supercritical extraction by means of CO₂ and sorptional concentration and division of 3d-metals is approved as a method. The features of the roentgen fluorescent termination for the given technique are marked.