



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.42:546.791.4

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10601

### Сорбция радиоактивных элементов синтетическими сорбентами

Фидан Нариман кызы Бахманова<sup>1✉</sup>,

Севиндж Рафиг гызы Гаджиева<sup>1</sup>, Фамиль Муса оглу Чырагов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан, fidan\_chem@rambler.ru<sup>✉</sup>

**Аннотация.** Одной из актуальных задач и трудоемких процедур современной аналитической практики является анализ различных объектов сложного химического состава, имеющие следы тория (IV) и урана(VI), широко распространённых в окружающей среде. В этом направлении перспективны исследования на повышение чувствительности и избирательности анализа (сорбционно-спектрофотометрические методы). Успешным решением подобных задач является предварительное избирательное выделение - концентрирование элементов полимерными комплексообразующими сорбентами. Для сорбционно-фотометрического определения урана(VI) и тория (IV) был исследован сорбент, синтезированный путем модификации сополимера малеинового ангидрида со стиролом. В работе определены оптимальные условия сорбции радиоактивных металлов синтезированным сорбентом. Установлено, максимальная степень сорбции для тория (IV) наблюдается при pH 4, для урана(VI) – при pH 6. Б Исследовали также процесс десорбции из сорбента поглощенного металла. Отмечено, что в хлорной кислоте происходит максимальное извлечение урана (VI) и тория (IV) из сорбента.

**Ключевые слова:** торий (IV), уран(VI), сорбент, концентрирование, фотометрическое определение.

**Для цитирования:** Бахманова Ф.Н., Гаджиева С.Р., Чырагов Ф.М. Сорбция радиоактивных элементов синтетическими сорбентами // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 4. С. 466-472. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10601>

Original article

### Sorption of radioactive elements on synthetic sorbents

Fidan N. Bahmanova<sup>1✉</sup>, Sevinj R. Hajiyeva<sup>1</sup>, Famil M. Chyragov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Baku State University, Baku, Azerbaijan, fidan\_chem@rambler.ru<sup>✉</sup>

**Abstract.** An important and challenging task of the modern analytical practice is the analysis of objects with complex chemical compositions which include traces of thorium(IV) and uranium(VI) and can be found anywhere in the environment. In this regard, studies of increased sensitivity and selectivity of the analysis (sorption-spectrophotometric methods) are very promising. An effective method is the preliminary selective extraction and concentration of elements by complexing polymeric sorbents. To perform the photometric determination of uranium(VI) and thorium(IV) we studied a sorbent synthesised by means of the modification of a copolymer of maleic anhydride with styrene. The study determined the optimum conditions for the sorption of radioactive metals on the synthesised sorbent. The maximum degree of sorption of thorium(IV) was observed when the pH was 4. The maximum sorption of uranium(VI) was observed when the pH was 6. We also studied the desorption of the absorbed metal from the sorbent. The maximum degree of extraction of uranium(VI) and thorium(IV) from the sorbent was observed in perchloric acid.

**Keywords:** thorium(IV), uranium(VI), sorbent, concentration, photometric determination.



**For citation:** Bahmanova F.N., Najiyeva S.R., Chyragov F.M. Sorption of radioactive elements on synthetic sorbents. *Sorbtionnyye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(4): 466-472. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10601>

## Введение

Одной из актуальных задач и трудоемких процедур современной аналитической практики является анализ различных объектов сложного химического состава, имеющих следы тория (IV) и урана(VI), широко распространенных в окружающей среде. Прямое определение следов тория и урана в присутствии макроколичеств мешающих фоновых элементов в природных и технических объектах служит причиной значительного снижения точности и чувствительности определения. В связи с этим возрастает необходимость разработки высокоизбирательных, высокочувствительных методов определения микроколичеств тория(IV) и урана(VI). В этом направлении перспективны исследования на повышение чувствительности и избирательности анализа (сорбционно-спектрофотометрические методы). Успешным решением подобных задач является сочетание предварительного избирательного выделения – концентрирования элементов полимерными комплексообразующими сорбентами.

Концентрирование следов элементов заняло в настоящее время существенное место в системе методов аналитической химии. Оно способствует препаративному получению необходимых компонентов и удалению вредных из растворов. Известно много методов концентрирования микроколичеств элементов, например, для концентрирования и отделения тория(IV) и урана(VI) используют методы испарения, сублимации и сорбции, особенно ионный обмен [1-7]. В работах [8-15] исследована сорбция урана и тория разными хелатообразующими сорбентами. Целью настоящей работы являлось проведение концентрирования тория(IV) и урана(VI) полимерным комплексообразующим сорбентом.

## Экспериментальная часть

Для проведения исследований использованы реактивы квалификации не ниже «х.ч.» или «ч.д.а.». Маточные растворы тория(IV) и урана(VI) с концентрацией  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> готовили путем растворения точных навесок  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  и  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в дистиллированной воде по методике [16]. Растворами  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$  и аммиачно-ацетатными буферами поддерживали необходимое значение pH среды. Рассчитанными количествами  $\text{KCl}$  создавали ионную силу раствора. 2,2,6,6-Тетрагидрокси-3'-сульфо-5'-хлоразобензол был использован для фотометрического определения металлов. Фрагмент амина, использованный во время синтеза полимерного сорбента на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом, представляет собой сульфаниловую кислоту.

Синтез сорбента проводили по методике [17], сушку полученного сорбента выполняли при 50-60°C. Для измерения оптической плотности растворов использовали фотоколориметр марки КФК-2. На иономере pHС-25 со стеклянным электродом контролировали pH раствора.

Для исследования сорбции урана(VI) и тория (IV) в статических условиях использовали растворы с общим объемом 20 см<sup>3</sup>. К 30 мг сорбента добавляли раствор металлов и оставляли в буферной среде при pH=1-8. После установления сорбционного равновесия в исследуемой системе смесь фильтровали и проводили измерения.

## Обсуждение результатов

В работе изучено влияние кислотности раствора на сорбционную емкость экспериментального образца сорбента (рис. 1). Установлено, что степень сорбции при pH 4 (торий (IV)) и pH 6 (уран(VI)) проходит через максимум. Из рисунка видно,

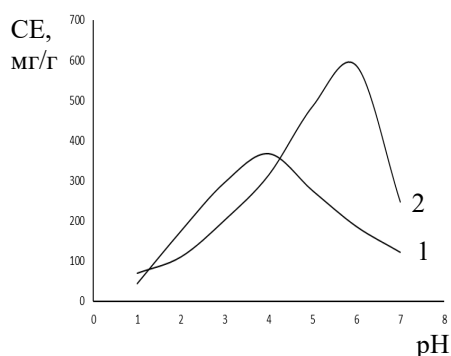


Рис. 1. Зависимость сорбции урана(VI) и тория (IV) от pH среды:  
 1 – Th(IV); 2 – U(VI)  
 Fig. 1. Dependence of sorption of uranium(VI) and thorium (IV) on the pH of the medium: 1 – Th(IV); 2 – U(VI)

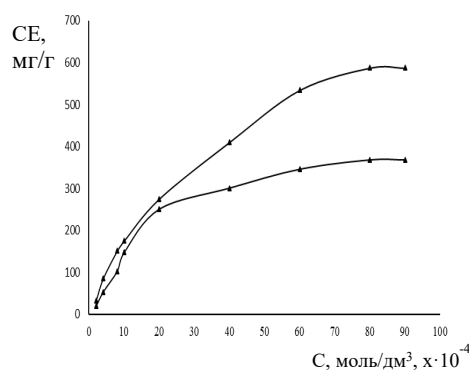


Рис. 2. Изотермы сорбции урана и тория (IV) с синтезированным сорбентом:  
 $m_{\text{сорб}}=50$  мг,  $V=20$  см<sup>3</sup>, pH=5.  
 1 – U(VI), 2 – Th(IV)  
 Fig. 2. Sorption isotherms of uranium and thorium(IV) with the synthesised sorbent:  
 $m_{\text{sorb}}=50$  mg,  $V=20$  cm<sup>3</sup>, pH=5.  
 1 – U(VI), 2 – Th(IV)

что для тория сорбционная емкость максимальна при pH=4, а для урана при pH=6.

С целью определения оптимальных условий сорбции урана(VI) и тория (IV) полученным сорбентом исследовали зависимость сорбционной емкости адсор-

бента от концентрации металла. На рисунке 2 представлены изотермы сорбции исследуемых металлов полученным образцом сорбента. Количество сорбированного металла увеличивается с увеличением концентрации металлов в растворе, а при концентрации равной

Таблица 1. Влияние концентрации разных кислот на степень извлечения (%) урана(VI) и тория (IV).

Table 1. Effect of the concentration of acids on the degree of extraction (%) of uranium(VI) and thorium(IV).

| Кислота                        | Концентрация, моль/дм <sup>3</sup> | Степень десорбции, % |       |
|--------------------------------|------------------------------------|----------------------|-------|
|                                |                                    | Th(IV)               | U(VI) |
| HCl                            | 0.5                                | 85                   | 67    |
|                                | 1.0                                | 89                   | 73    |
|                                | 1.5                                | 91                   | 78    |
|                                | 2.0                                | 92                   | 81    |
| HClO <sub>4</sub>              | 0.5                                | 89                   | 88    |
|                                | 1.0                                | 92                   | 94    |
|                                | 1.5                                | 95                   | 94    |
|                                | 2.0                                | 95                   | 96    |
| HNO <sub>3</sub>               | 0.5                                | 84                   | 82    |
|                                | 1.0                                | 89                   | 85    |
|                                | 1.5                                | 91                   | 88    |
|                                | 2.0                                | 91                   | 91    |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0.5                                | 79                   | 81    |
|                                | 1.0                                | 83                   | 85    |
|                                | 1.5                                | 83                   | 91    |
|                                | 2.0                                | 85                   | 93    |



Таблица 2. Результаты сорбции сорбента после его регенерации.

Table 2. The results of sorption of the sorbent after its regeneration.

| Цикл          | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| СЕ, мг/г (U)  | 587 | 587 | 587 | 587 | 587 | 587 | 584 | 400 |
| СЕ, мг/г (Th) | 367 | 367 | 367 | 367 | 367 | 367 | 363 | 300 |

$8 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> сорбционная емкость доходит до максимального значения: СЕ=587 мг/г для урана, СЕ=367 мг/г для тория.

Известно [18], что на твердофазную матрицу и состояние функциональных групп аналитического реагента существенно влияет ионная сила раствора. Поэтому в работе исследовано влияние ионной силы внешнего раствора в диапазоне значений 0.1-1.2 на сорбционную емкость. Установлено, что увеличение ионной силы раствора отрицательно влияет на свойства сорбента. Причиной этому служит экранирование координационно-активных групп под действием ионов электролита [18]. Все следующие эксперименты для тория проводились в растворах с ионной силой 0.6, а для урана с ионной силой 1.4. Установлено, что время достижения равновесия в системе раствор ионов металла – сорбент составляет 1 час.

Для исследования возможности десорбции ионов металлов урана (VI) и тория (IV) из сорбента использовали растворы разных минеральных кислот с одинаковыми концентрациями (HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl). Эксперимент показал, что в хлорной кислоте происходит максимальная десорбция урана (VI) и тория (IV) (табл.1).

### Список литературы

1. Krishna D.G., Devi Ch.K. Determination of thorium (IV) in presence of micellar medium using 4-hydroxy 3,5-dimethoxy benzaldehyde-4-hydroxy benzoylhydrazone by spectrophotometry // *International Journal of Chemical Science and Technology*. 2012. Vol. 2. No 2. pp. p.29-31.

Вовремя исследования была изучена возможность использования сорбента после регенерации. Результаты анализа показали, что после регенерации сорбента его можно использовать 6-7 циклов повторно. Результаты анализа представлены в таблице 2.

### Заключение

Проведенное исследование показало, что для сорбционно-фотометрического определения радиоактивных металлов возможно использовать сорбент, содержащий фрагменты п-сульфаниловой кислоты, полученный модификацией сополимера малеинового ангидрида со стиролом. По сравнению с сорбентами известными в литературе [1-7], примененный сорбент для определения микроколичеств урана(VI) и тория(IV), обладает более высокими сорбционными свойствами как сорбционная емкость, время анализа. После регенерации его можно использовать 6-7 цикла повторно.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

2. Shiri S., Delpisheh A., Haeri A., Poornajaf A., Khezeli T., Badkiu N. Floation-spectrophotometric determination of thorium, using complex formation with Eriochrome Cyanine R // *Anal Chem Insights*. 2011. Vol. 6. pp. 1-6.

3. Khan M.H., Muhammad H., Bukhari S.M.H., Akbar A. Spectrophotometric determination of microamounts of thorium with thoriin in the presence of cetylpyridinium



chloride as surfactant in perchloric acid // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2014. Vol. 301. No 3. pp. 703-709.

4. Fawwaz I.K., Najla'a H.S., Shaybe M.M. Sorption of uranium(VI) and thorium(IV) by Jordanian bentonite // *Journal of Chemistry*. 2013. Vol. 13. p. 13.

5. Hou X., Roos P. Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples // *Analytica chimica acta*. 2008. Vol. 608. pp. 105-139.

6. Guerra D.L., Viana R.R., Airoidi C. Adsorption of thorium(IV) on chemically modified Amazon clays // *J. Braz. Chem. Soc.* 2009. Vol. 20. No 6. pp. 1164-1174.

7. Магеррамов А.М., Алева Р.А., Алиева З.М., Бахманова Ф.Н., Чырагов Ф.М. Концентрирование тория(IV) хелатообразующим сорбентом // *Заводская Лаборатория. Диагностика Материалов*. 2018. Т. 84. № 3. С. 21-24.

8. Гаджиева С.Р., Бахманова Ф.Н., Алирзаева Э.Н., Шамилов Н.Т., Чырагов Ф.М. Концентрирование урана хелатообразующим сорбентом на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом // *Радиохимия*. 2018. Т. 60. № 2. С. 175-179.

9. Басаргин Н.Н., Магеррамов А.М., Гаджиева С.Р., Бахманова Ф.Н., Гамидов С.З., Алиева Т.И., Чырагов Ф.М. Определение урана(VI) в природных водах после предварительного концентрирования сорбентом, содержащим фрагменты м-амино фенола // *Журнал аналитической химии*. 2013. Т. 68. №2. С. 136-139.

10. Алиев Э.Г., Бахманова Ф.Н., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М. Концентрирование свинца(II) хелатообразующим сорбентом, содержащим фрагменты метабенилендиамина. // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2020. Т. 9. № 4. С. 107-113.

11. Бахманова Ф.Н., Гаджиева С.Р., Чырагов Ф.М. Концентрирование тория(IV) хелатообразующим сорбентом //

*Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2019. Т. 9. № 2. С. 194-201.

12. Maharramov A.M., Hajiyeva S.R., Bahmanova F. N., Gamidov S. Z., Chyragov F. M. Preconcentration of Uranium(VI) on a Chelating Adsorbent Followed by Photometric Determination with 2,3,4-Trihydroxy-3'-Nitro-4'-Sulfoazobenzene // *Journal of Analytical Chemistry*. 2011. Vol. 66. No 5. pp. 480-483.

13. Бахманова Ф.Н., Гаджиева С.Р., Чырагов Ф.М. Определение тория (IV) в природных водах после концентрирования хелатообразующим сорбентом // *Радиохимия*. 2019. Т. 61. № 5. С. 420-422.

14. Bahmanova F.N. Thorium(IV) Preconcentration by Chelate-Forming Adsorbents Based on a Maleic Anhydride-Styrene Copolymer // *Journal of Analytical Chemistry*. 2020. Vol. 75. No 9. pp. 1116-1119.

15. Bahmanova F.N., Hajiyeva S.R., Alirzaeva E.N., Shamilov N.T., Chyragov F.M. Sorption of Uranium (VI) Ions by a Sorbent Based on a Copolymer of Maleic Anhydride with Styrene Modified by N, N'-diphenylguanidine // *Journal of the Chemical Society of Pakistan*. 2020. Vol. 42. No 3. pp. 413-417.

16. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М. Наука. 1964. 261 с.

17. Алиева Р.А., Чырагов Ф.М., Гамидов С.З. Сорбционное исследование меди (II) полимерным сорбентом // *Химические проблемы*. 2006. № 4. С. 161-163.

18. Мельник Т.А. Дисс. на уч. степ. канд. хим. наук. Воронеж: УГЛТУ. 2005. 114 с.

## References

1. Krishna D.G., Devi Ch.K. Determination of thorium (IV) in presence of micellar medium using 4-hydroxy 3,5-dimethoxy benzaldehyde-4-hydroxy benzoylhydrazone by spectrophotometry. *International Journal of Chemical Science and Technology*. 2012; 2(2): 29-31.



2. Shiri S., Delpisheh A., Haeri A., Poornajaf A., Khezeli T., Badkiu N. Floation-spectrophotometric determination of thorium, using complex formation with Eriochrome Cyanine R. *Anal Chem Insights*. 2011; 6: 1-6. <https://doi.org/10.4137/ACI.S5949>
3. Khan M.H., Muhammad H., Bukhari S.M.H., Akbar A. Spectrophotometric determination of microamounts of thorium with thorin in the presence of cetylpyridinium chloride as surfactant in perchloric acid. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2014; 301(3): 703-709. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3201-3>
4. Fawwaz I.K., Najla'a H.S., Shaybe M.M. Sorption of uranium(VI) and thorium(IV) by jordanian bentonite. *Journal of Chemistry*. 2013; 13: 13. <https://doi.org/10.1155/2013/586136>
5. Hou X., Roos P. Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples. *Analytica chimica acta*. 2008; 608: 105-139. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.12.012>
6. Guerra D.L., Viana R.R., Airoidi C. Adsorption of thorium(IV) on chemically modified amazon clays. *J. Braz. Chem. Soc*. 2009; 20(6): 1164-1174. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532009000600023>
7. Magerramov A.M., Alieva R.A., Alieva Z.M. et al. Concentration of thorium (IV) with a chelating sorbent. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2018; 84(3): 21-24. (In Russ.) <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2018-84-3-021-024>
8. Hajiyeva S.R., Bahmanova F.N., Alirzaeva E.N., Shamilov N.T., Chiragov F.M. Uranium Preconcentration with a Chelating Sorbent Based on Maleic Anhydride–Styrene Copolymer. *Radiochemistry*. 2018; 60(2): 175-179. <https://doi.org/10.1134/S1066362218020108>
9. Basargyn N.N., Maharramov A.M., Hajiyeva S.R. and etc. Determination of uranium (VI) in natural waters after preliminary concentration with a sorbent containing fragments of m-amino phenol. *Russ. J. An. Chem.* 2013; 68(2): 136-139. <https://doi.org/10.7868/S0044450213020035>. (In Russ.)
10. Aliyev EH, Bahmanova FN, Hamidov SZ, Chyragov FM. Lead (II) concentration by a chelating sorbent containing meta-phenylenediamine fragments. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2020; 10(1): 107-113. (In Russ.). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-107-113>
11. Bahmanova F.N., Hajiyeva S.R., Chyragov F.M. Concentration of thorium(IV) by a chelating sorbent. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* [Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology]. 2019; 9(2): 194-201. (In Russ.) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-2-194-201>
12. Maharramov A.M., Hajiyeva S.R., Bahmanova F. N., Gamidov S. Z., Chyragov F. M. Preconcentration of Uranium(VI) on a Chelating Adsorbent Followed by Photometric Determination with 2,3,4-Trihydroxy-3'-Nitro-4'-Sulfoazobenzene. *Journal of Analytical Chemistry*. 2011; 66(5): 480-483. <https://doi.org/10.1134/S1061934811050108>
13. Bahmanova F.N., Hajiyeva S.R., Chyragov F.M. Determination of Th(IV) in natural waters after preconcentration with a chelating sorbent. *Radiochemistry*. 2019; 61(5): 420-422. <https://doi.org/10.1134/S1066362219050138>
14. Bahmanova F.N. Thorium(IV) Preconcentration by Chelate-Forming Adsorbents Based on a Maleic Anhydride–Styrene Copolymer. *Journal of Analytical chemistry*. 2020; 75(9): 1116-1119. <https://doi.org/10.1134/S106193482009004X>
15. Bahmanova F.N., Hajiyeva S.R., Alirzaeva E.N., Shamilov N.T., Chyragov F.M. Sorption of Uranium (VI) Ions by a Sorbent Based on a Copolymer of Maleic



Anhydride with Styrene Modified by N, N'-diphenylguanidine. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*. 2020; 42(3): 413-417.

16. Korostelev P.P. Prigotovlenie rastvorov dlya khimiko-analiticheskikh rabot [Preparation of solutions for chemical analytical work]. M. Nauka Publ. 1964. 202 p. (In Russ.)

17. Alieva R.A., Chyragov F.M., Gamidov S.Z. Sorption study of copper (II) polymer sorbent. *Khimicheskie problemy*. 2006; 4; 161-163. (In Russ.)

18. Melnik T.A. Dissertation for the degree of candidate of chemical sciences. Voronezh. UGLTU. 2005. 114 p.

### Информация об авторах / Information about the authors

**С.Р. Гаджиева** – д.х.н., проф., заведующий кафедрой экологической химии, Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

**Ф.Н. Бахманова** – к.х.н., сотрудник кафедры экологической химии, Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

**Ф.М. Чырагов** – д.х.н., проф., заведующий кафедрой аналитической химии, Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

**S.R. Hajiyeva** – Doctor of chemical sciences, prof., head of the Department of Ecological Chemistry, Baku State University, Baku, Azerbaijan, e-mail: fidan\_chem@rambler.ru

**F.N. Bahmanova** – Ph.D., assistant of the Department of Ecological Chemistry, Baku State University, Baku State University, Baku, Azerbaijan

**F.M. Chyragov** – prof., Doctor of chemical sciences, Head of the Department of Analytical Chemistry, Baku State University, Area of scientific interests: analytical chemistry, Baku, Azerbaijan

*Статья поступила в редакцию 31.05.2022; одобрена после рецензирования 7.09.2022; принята к публикации 21.09.2022.*

*The article was submitted 31.05.2022; approved after reviewing 7.09.2022; accepted for publication 21.09.2022.*