

**УДК 541.183+544.135**

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ДИ-ТРЕТ- БУТИЛДИБЕНЗО-18-КРАУН-6**

*Янковская В. С.<sup>1</sup>, Довгий И. И.<sup>1,2</sup>, Бежин Н. А.<sup>1,3</sup>*

<sup>1</sup>ООО «МИП “Сорбентэкс”», Севастополь, Россия

<sup>2</sup>ФГБУН «Морской гидрофизический институт РАН», Севастополь, Россия

<sup>3</sup>ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», Севастополь, Россия

*E-mail: dovhyi.illarion@yandex.ru*

Изучено извлечение кобальта в динамических условиях сорбентом импрегнированного типа на основе ди-*трет*-бутилдобензо-18-краун-6 и октанола-1. На основании полученных данных проведено испытание сорбента на природном объекте – пробе воды поверхностного водоема на водозаборе р. Черной, с. Штурмовое (Республика Крым). Разработана методика определения концентрации ионов кобальта и удельной активности радионуклидов кобальта в водных объектах окружающей среды (сточных и природных водах) с использованием сорбента импрегнированного типа на основе ди-*трет*-бутилдобензо-18-краун-6 и октанола-1.

**Ключевые слова:** сорбент, кобальт, ди-*трет*-бутилдобензо-18-краун-6, октанол-1, сорбция, динамика.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Важной аналитической задачей является выделение <sup>60</sup>Со – одного из наиболее токсичных радионуклидов. <sup>60</sup>Со имеет относительно небольшой период полураспада (5,27 года [1]), однако при его распаде испускается два  $\gamma$ -кванта с энергиями 1,17 и 1,33 МэВ, обладающих высокой проникающей способностью. По мощности излучения 17 г радиоактивного кобальта эквивалентны 1 кг радия (самого мощного природного источника радиации).

Надежная оценка воздействия атомных электростанций и предприятий ядерно-топливного цикла на окружающую среду требует новых селективных и эффективных методов предварительной концентрации радионуклидов для определения их содержания в окружающей среде [2]. Для решения этих задач предлагается получение сорбентов на основе краун-эфиров, селективных к определенным металлам.

Ранее нами разработаны сорбенты импрегнированного типа на основе краун-эфиров [3–6] для селективного извлечения кобальта. Установлено, что кобальт количественно извлекается из тиоцианатных растворов сорбентом на основе ди-*трет*-бутил-добензо-18-краун-6 (ДТБДБ18К6), определены оптимальные параметры сорбции и десорбции кобальта [6].

Настоящая работа направлена на проведение испытаний сорбента на основе ДТБДБ18К6 на природном объекте – пробе воды поверхностного водоема на

водозаборе р. Черной, с. Штурмовое (Республика Крым) и разработку методики определения кобальта в водных объектах окружающей среды.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

**Материалы.** Использовались ДТБДБ18К6 (более 98 % чистоты) производства ООО НПП «Поликом» (г. Москва, Россия); стиролдивинилбензолный носитель LPS-500 (размер частиц 150–250 мкм) производства ООО «Техносорбент» (г. Москва, Россия).

Метанол, ацетон, октанол-1, хлороформ, тиоцианат аммония (РеаХим, Россия) имели квалификацию ч.д.а. Для приготовления исследуемых и градуировочных растворов использовали тиоцианат аммония и стандартные образцы растворов металлов – Со (Международный стандартный образец 0305:2002).

**Методики подготовки носителя и получения сорбента** подробно описаны в [6; 7]. Для проведения испытаний был получен сорбент на основе стирол-дивинилбензолного носителя LPS-500, импрегнированного раствором ДТБДБ18К6 в октанол-1. Состав полученного сорбента определяли гравиметрически по массе исходных компонентов, взятых на импрегнирование, и массе полученного сорбента с использованием аналитических весов 2 класса.

Теоретическую емкость полученного сорбента по кобальту рассчитывали по формуле:

$$G_{теор} = \frac{n_{кэ}}{m} \cdot M \cdot 10^3 = \frac{m_{кэ}}{M_{кэ} \cdot m} \cdot M \cdot 10^3 \text{ мг/г}, \quad (1)$$

где  $n_{кэ}$  – количество вещества ДТБДЦГ18К6 в сорбенте, моль;  $m_{кэ}$  – масса ДТБДЦГ18К6 в сорбенте, г;  $M$  – молярная масса кобальта, 58,9 г/моль;  $M_{кэ}$  – молярная масса ДТБДЦГ18К6, 484,72 г/моль;  $m$  – масса сорбента, г;  $10^3$  – коэффициент, учитывающий переход г/г в мг/г.

Характеристики полученного образца сорбента приведены в таблице 1.

Таблица 1

#### Характеристики полученного образца сорбента

Найдено		Вычислено	
$w_{ДТБДБ18К6}$ в сорбенте, % масс.	$C_{ДТБДБ18К6}$ в разбавителе, М	$G_{теор}$ , мг/г	
14,24	14,57	1	18,17

**Сорбционное извлечение кобальта в динамических условиях.** Для изучения сорбции кобальта в динамических условиях использовали стеклянную колонку диаметром 1 см, заполненную сорбентом. Для этого один конец колонки плотно закрывали небольшим тампоном из ваты. После чего через свободный конец заполняли колонку сорбентом, прибавляя его небольшими порциями и уплотняя постукиванием по колонке палочкой с резиновым наконечником. Следили за тем, чтобы сорбент ложился равномерно, без пустот, с одинаковой плотностью. После заполнения колонки сорбент промывали водой до прекращения усадки слоя.

Заполненную до высоты 3 см сорбентом колонку (масса сорбента 1,2 г) закрывали тампоном из ваты. Далее сорбент кондиционировали пропусканьем 50 мл 1 М раствора тиоцианата аммония со скоростью 1 мл/мин.

Через подготовленную колонку со скоростью 1 мл/мин пропускали исследуемый раствор с концентрацией кобальта 20 мг/л и концентрацией тиоцианата аммония 1 М. Собирали фракции фильтрата, равные 25 мл, из которых отбирали пробы для анализа проскочивших ионов кобальта. После сорбции колонку промыли 50 мл 1 М раствора тиоцианата аммония. Элюирование (десорбцию) сорбированного кобальта проводили пропусканьем 1 М раствора азотной кислоты со скоростью 1 мл/мин. Собирали фракции элюата по 25 мл, из которых отбирали пробы для анализа ионов кобальта.

**Количественный анализ металлов в растворах.** Точные значения концентраций кобальта в исходных и равновесных растворах определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре С-115М1 в пламени «ацетилен–воздух» атомно-абсорбционным методом.

Степень извлечения рассчитывали по формуле:

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\% , \quad (2)$$

где  $C_0$  – исходная концентрация кобальта, мг/л;  $C$  – равновесная концентрация кобальта, мг/л.

Динамическую обменную емкость (ДООЕ) и полную динамическую обменную емкость (ПДООЕ) определяли по формулам (3, 4) соответственно:

$$\text{ДООЕ} = \frac{C_0 \cdot V_{np}}{m} \text{ мг/г}, \quad (3)$$

$$\text{ПДООЕ} = \frac{C_0 \cdot V_{полн}}{m} \text{ мг/г}, \quad (4)$$

где  $V_{np}$  – объем исходного раствора, пропущенный через сорбент до проскока кобальта, л;  $V_{полн}$  – объем исходного раствора, пропущенный через сорбент до момента выравнивания концентраций, л;  $m$  – масса сорбента, г.

**Расчет статистических показателей.** Статистические показатели рассчитывали по формулам [8]:

- среднее арифметическое:

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{n} , \quad (5)$$

где  $X_i$  – значения концентрации кобальта, мг/л.

- дисперсия:

$$S^2 = \frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n - 1} , \quad (6)$$

- стандартное (среднее квадратическое) отклонение:

$$S = \sqrt{S^2} , \quad (7)$$

- относительное стандартное отклонение:

$$S_r = \frac{S}{\bar{X}}, \quad (8)$$

- стандартное отклонение среднего результата:

$$S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}}, \quad (9)$$

- доверительный интервал:

$$\Delta\bar{X} = \pm t \cdot S_{\bar{X}}, \quad (10)$$

где  $t$  – критерий Стьюдента при  $(n-1)$  степенях свободы и 0,05 (5%-ом) уровне значимости.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

*Исследование сорбции кобальта в динамических условиях.* Полученные результаты исследования сорбции кобальта в динамических условиях представлены на рис. 1. Установлено, что проскок происходит после пропускания 100 мл (43 колоночных объемов) раствора, а равновесие устанавливается после пропускания 600 мл раствора. Полученные при обработке выходной кривой значения динамической обменной емкости (ДОЕ) и полной динамической емкости (ПДОЕ) по кобальту составили 1,72 и 10,3 мг/г соответственно.

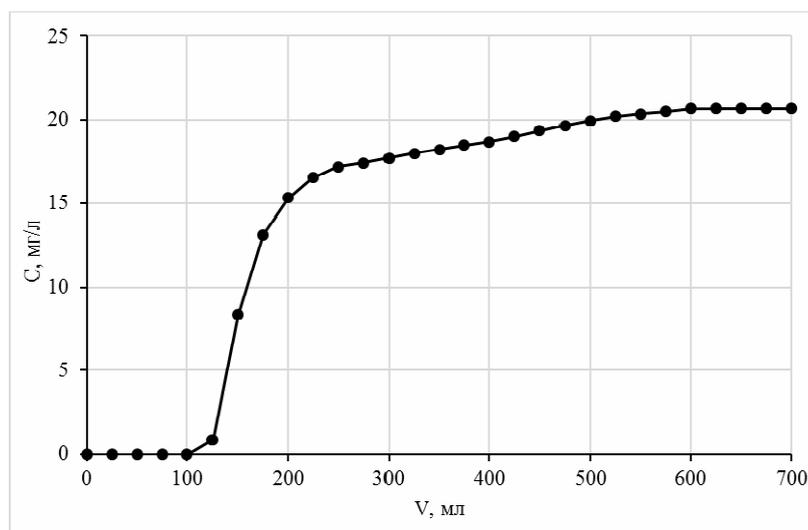


Рис. 1. Выходная кривая сорбции кобальта

Полученные результаты элюирования (десорбции) сорбированного кобальта в динамических условиях представлены на рис. 2. Установлено, что весь сорбированный кобальт полностью десорбируется 200 мл 1 М раствора азотной кислоты.

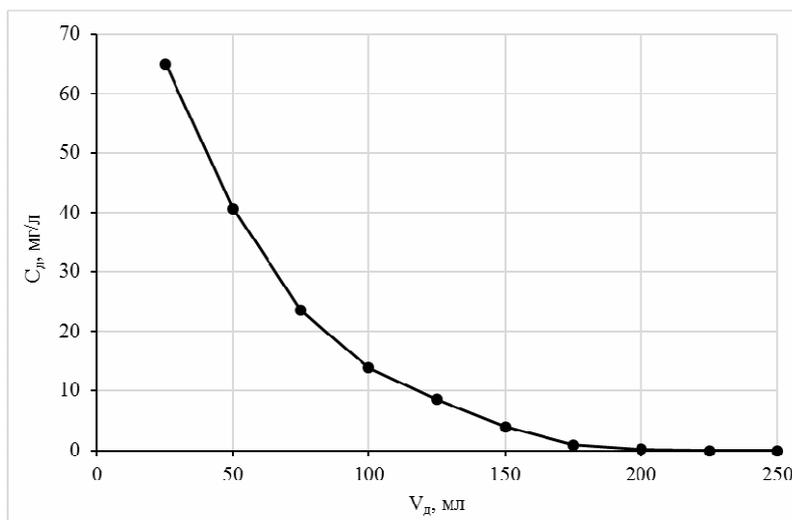


Рис. 2. Выходная кривая десорбции кобальта

**Испытание сорбента на природном объекте.** Для определения содержания кобальта в реальном природном объекте была отобрана проба воды поверхностного водоема на водозаборе р. Черной, с. Штурмовое (Республика Крым).

Концентрацию кобальта в воде определяли методом добавок. В пробу воды добавляли тиоцианат аммония до концентрации 1 моль/л и раствор соли кобальта в количестве 20 мг/л по металлу. Через колонку диаметром 1 см, заполненную 1,2 г сорбента на основе ДТБДБ18К6 и октанола-1, пропускали 100 мл подготовленной пробы до момента проскока, установленного при исследовании динамики сорбции.

Были получены следующие данные, представленные в таблице 1. Степень сорбции по данным анализа фильтрата после колонки составила 100 %.

Таблица 2

**Результаты сорбции кобальта из подготовленной пробы – воды с поверхностного водоема**

$V$ , мл	25,0	50,0	75,0	100
$C_0$ , мг/л	20,8	20,8	20,8	20,8
$C$ , мг/л	0	0	0	0
$R$ , %	100	100	100	100

Затем проводили десорбцию кобальта из сорбента путем пропускания раствора 1 М азотной кислоты. Результаты анализа фракций десорбата на содержание кобальта, представленные в таблице 3, показали, что весь кобальт полностью десорбируется при пропускании 50 мл 1 М раствора азотной кислоты.

Таблица 3

Результаты десорбции кобальта

$V_0$ , мл	25,0	50,0	75,0	100
$C_0$ , мг/л	65,0	18,2	0	0

Всего было проведено 20 параллельных опытов. Для оценки воспроизводимости полученных результатов [8] рассчитывали статистические показатели. Полученные данные приведены в таблице 4.

Таблица 4

Результаты статистической обработки результатов анализа пробы воды поверхностного водоема

$\bar{X}$	$S^2$	$S$	$S_r$	$S_{\bar{X}}$	$\Delta\bar{X}$
0,075	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	0,049	$8,4 \cdot 10^{-4}$	0,002

Результаты анализа статистической обработки результатов показали, что концентрация кобальта в реке Черной составляет  $0,075 \pm 0,002$  мг/л. Аналогичная методика может быть использована для определения удельной активности радионуклида  $^{60}\text{Co}$  в объектах окружающей среды.

На основании полученных результатов была разработана методика определения концентрации ионов кобальта и удельной активности радионуклидов кобальта в водных объектах окружающей среды (сточных и природных водах) с использованием сорбента импрегнированного типа на основе ДТБДБ18К6 и октанола-1:

1. стеклянную колонку диаметром 1 см заполняют сорбентом на основе ДТБДБ18К6 и октанола-1 до высоты 3 см (масса сорбента 1,2 г);
2. кондиционируют сорбент пропусканием 50 мл 1 моль/л раствора тиоцианата аммония со скоростью 1 мл/мин.;
3. в исследуемую пробу добавляют тиоцианат аммония до концентрации 1 моль/л и рН 2 и добавку кобальта с концентрацией 20 мг/л;
4. через колонку со скоростью 1 мл/мин. пропускают 100 мл исследуемого раствора пробы до момента проскока;
5. после сорбции колонку промывают 50 мл 1 моль/л раствора тиоцианата аммония;
6. проводят концентрирование (элюирование, десорбцию) сорбированного кобальта пропусканием 50 мл 1 моль/л раствора азотной кислоты со скоростью 1 мл/мин.;
7. определяют концентрацию кобальта в концентрированной пробе по методу добавок.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследовано извлечение кобальта в динамических условиях. Динамическая обменная емкость сорбента на основе ди-*трет*-бутилдобензо-18-краун-6 и октанола-1 составляет 1,72 мг/г, полная динамическая обменная емкость – 10,3 мг/г.
2. Проведено испытание сорбента на природном объекте – пробе воды поверхностного водоема на водозаборе р. Черной, с. Штурмовое (Республика Крым). Оценена воспроизводимость полученных результатов. Установлено, что концентрация кобальта в реке Черной составляет  $0,075 \pm 0,002$  мг/л.
3. Разработана методика определения концентрации ионов кобальта в водных объектах окружающей среды (сточных и природных водах) с использованием сорбента импрегнированного типа на основе ди-*трет*-бутилдобензо-18-краун-6 и октанола-1. Аналогичная методика может быть использована для определения удельной активности радионуклида  $^{60}\text{Co}$  в объектах окружающей среды.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО Российской Федерации (тема «Океанографические процессы» № 0827-2018-0003) и Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (программа Старт-1, проект № С1-21807).*

## Список литературы

1. Пятницкий И. В. Аналитическая химия кобальта / И. В. Пятницкий. – М.: Наука, 1965. – 260 с.
2. Myasoedov V. F. Nuclear power industry and the environment / V. F. Myasoedov, S. N. Kalmykov // Mendeleev Communications. – 2015. – Vol. 25. – P. 319–328.
3. Манник В. С. Сорбция кобальта краун-эфирами, иммобилизованными в полимерной матрице / В. С. Манник, И. И. Довгий, А. Ю. Ляпунов // Сборник научных трудов СНУЯЭиП. – 2013. – № 1 (45). – С. 156–162.
4. Манник В. С. Изучение селективности извлечения металлов сорбентом на основе дибензо-18-краун-6 в щелочной среде / В. С. Манник, И. И. Довгий, О. А. Коптева [и др.] // Сборник научных трудов СНУЯЭиП. – 2014. – № 2 (50). – С. 159–162.
5. Манник В. С. Влияние высаливающих добавок на извлечение кобальта сорбентами, модифицированными краун-эфирами / В. С. Манник, А. В. Штефан, И. И. Довгий // Евразийский Союз Ученых (ЕСУ). – 2014. – № 8, ч. 5. – С. 24–25.
6. Yankovskaya V. S. Separation of cobalt from thiocyanate solutions by crown ether-based impregnated sorbents / V. S. Yankovskaya, I. I. Dovhyi, V. V. Milyutin [et al.] // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2017. – Vol. 314, No. 1. – P. 119–125.
7. Bezhin N. A. Sorption of strontium by sorbents on the base of di-(tert-butylcyclohexano)-18-crown-6 with use of various diluents / N. A. Bezhin, I. I. Dovhyi, A. Yu. Lyapunov // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2017. – Vol. 311, No. 1. – P. 317–322.
8. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / В. И. Фадеева, Т. Н. Шеховцова, И. Ф. Долманова [и др.]; под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2002. – 412 с.

**DETERMINATION OF COBALT IN ENVIRONMENTAL OBJECTS USING SORBENT ON THE BASE OF DI-(*tert*-BUTYLBENZO)-18-CROWN-6**

*Yankovskaya V. S.*<sup>1</sup>, *Dovhyi I. I.*<sup>1,2</sup>, *Bezhin N. A.*<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Limited liability partnership «Small innovation company «Sorbentex», Sevastopol, Russia

<sup>2</sup>Marine Hydrophysical Institute of RAS, Sevastopol, Russia

<sup>3</sup>Sevastopol State University, Sevastopol, Russia

E-mail: dovhyi.illarion@yandex.ru

Extraction of cobalt in dynamic conditions by sorbent impregnated type on the base of di-(*tert*-butylbenzo)-18-crown-6 and octanol-1 was investigated. It is established that the breakthrough occurs after passing 100 ml (43 column volumes) of the solution, and equilibrium is established after passing 600 ml of the solution. All sorbed cobalt is completely desorbed with 200 ml of 1 mol/l solution of nitric acid.

The dynamic exchange capacity of sorbent on the base of di-(*tert*-butylbenzo)-18-crown-6 and octanol-1 is 1.72 mg/g, the total dynamic exchange capacity is 10.3 mg/g.

On the base of data obtained, a sorbent test on a natural object – a water sample of a surface water body at the water intake of the Chernaya River, Shturmovoje village (Republic of Crimea) conducted.

The concentration of cobalt in water was determined by method of additives. The reproducibility of the obtained results was evaluated by calculating statistical indicators (arithmetic mean, dispersion, standard deviation, relative standard deviation, standard deviation of the average result, confidence interval). Results of the analysis of the statistical processing of the results showed that the concentration of cobalt in the Chernaya River is  $0.075 \pm 0.002$  mg/l.

The method for determining the concentration of cobalt ions and the specific activity of cobalt radionuclides in water objects of the environment (sewage and natural waters) using sorbent impregnated type on the base of di-(*tert*-butylbenzo)-18-crown-6 and octanol-1 is developed.

**Keywords:** sorbent, cobalt, di-(*tert*-butylbenzo)-18-crown-6, octanol-1, sorption, dynamics.

**References**

1. Pyatnitsky I. V., *Analytical chemistry of cobalt*, 260 (Science, Moscow, 1965). (in Russ.).
2. Myasoedov B. F., Kalmykov S. N., Nuclear power industry and the environment, *Mendeleev Communications*, **25**, 319 (2015).
3. Manik V. S., Dovhyi I. I., Lyapunov A. Yu., Sorption of cobalt by the crown ether immobilized in a polymer matrix, *Collection of scientific papers SNUNEI*, **1** (45), 156 (2013). (in Russ.).
4. Manik V. S., Dovhyi I. I., Kopteva O. A. [et al.], Study of metals extraction selectivity by sorbent on the base of dibenzo-18-crown-6 in an alkaline medium, *Collection of scientific papers SNUNEI*, **2** (50), 159 (2014). (in Russ.).
5. Manik V. S., Stefan A. V., Dovhyi I. I., Effect of salting out additives on the extraction of cobalt by sorbents modified with crown ethers, *Eurasian Union of Scientists (EUS)*, **8**, 5, 24 (2014). (in Russ.).

6. Yankovskaya V. S., Dovhyi I. I., Milyutin V. V. [et al.], Separation of cobalt from thiocyanate solutions by crown ether-based impregnated sorbents, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **314**, **1**, 119 (2017).
7. 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*, **311**, **1**, 317 (2017).
8. Fadeyeva V. I., Shekhovtsov T. N., Dolmanova J. F. [et al.], ed. Zolotov A. A. *Fundamentals of analytical chemistry. Tasks and questions*, 412 (High school, Moscow, 2002). (in Russ.).