

ZEOLIT – MOŽNÁ NÁHRADA SILIKAGÉLU PRI SPEKTROFOTOMETRICKOM STANOVENÍ URÁNU?

FÖLDESOVÁ M., DILLINGER P.

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Katedra environmentálneho inžinierstva STU, Radlinského 9, Bratislava, maria.foldesova@stuba.sk

ABSTRACT

Zeolites sorption abilities differ from the ones of the silica gel, which is normally used for uranium determination by spectrophotometric method. The difference is obvious mainly in the case of zeolites chemically modified with 1 or 2 mol/L NaOH solution. Absorbances measured using these zeolites on an radioactive water samples were 4 to 4.2 times bigger than the ones with silica gel. This avoids a use of one universal calibration curve for experimental data evaluation. Within delivered experimental data only a calibration curve for silica gel was provided. Its application to zeolites caused substantial misinterpretation of the results. Calculational construction of individual calibration curves made at this work showed, that zeolites have a potential to replace the silica gel. This possibility is necessary to confirm by more experiments. Better sorption abilities of the modified zeolites would be utilized to reduce the lower limit for uranium determination by spectrophotometric method.

Key words : zeolite, modified zeolite, spectrophotometric method, uran, sorption

ÚVOD

Chemické a fyzikálne vlastnosti prírodného uránu (ťažký kov, rádioaktivita) vyvolávajú snahu o minimalizáciu jeho výskytu v životnom prostredí. Vzhľadom na vysokú mobilitu a možnosť prieniku do potravinového reťazca sa osobitná pozornosť venuje prítomnosti uránu v prírodných vodách a stanoveniu jeho hmotnostnej koncentrácie. Jednou z metód stanovovania uránu je spektrofotometrické stanovenie s delením na širokopóreznom silikageli (STN 75 7614 B), do popredia sa však dostáva aj alfaspektroskopia a kvapalinová scintilačná spektrometria (LSC).

Cieľom našej práce bolo študovať sorpciu uránu z prírodných vôd prírodným a chemicky modifikovanými zeolitmi z troch lokalít (Nižný Hrabovec, Lipča, Zamutov), ktoré nahrádzali širokopórezny silikagel v štandardnej spektrofotometrickej metóde.

Urán sa v prírode najčastejšie vyskytuje vo forme štvor a šesťmocných zlúčenín. Ión U^{6+} je nestabilný, jeho zlúčeniny ľahko hydrolyzujú a vytvárajú soli komplexného dvojmocného katiónu UO_2^{2+} . Pre tieto katióny sú charakteristické komplexné zlúčeniny s karbonátovými iónmi (uranylkarbonáty), ktoré sú ľahko rozpustné vo vode. Koncentrácia uránu v podzemnej vode je veľmi variabilná. Vysvetľuje sa rozdielmi v obsahu a genetických formách uránu v horninách a hydrochemickou situáciou, ktorá ovplyvňuje prechod rádioaktívnych prvkov do vody. Základné obohatenie podzemných vôd uránom vzniká pri procesoch chemického zvetrávania hornín v podmienkach plytkého kolobehu vody v nevelkých hĺbkach. Pri rozpúšťaní sa rádionuklidy dostávajú do vody s tým istým zložením ako má horninové pozložie.

Zdrojmi ľahko extrahovateľného uránu z hornín môžu byť:

- primárne uránové minerály patriace medzi oxidy (uraninit)
- neuránové minerály, v ktorých sa urán vyskytuje ako izomorfná prímes
- adsorbovaný urán
- urán rozpustený v kvapalných uzavreninách a medzizrnej tekutine

Prítomnosť ^{235}U vo vodách je prakticky bezvýznamná. Rádionuklid ^{234}U je produktom premeny ^{238}U a v procese vylúhovania postupuje pred ^{238}U . Prírodné vody sú obohatené ^{234}U , pomer aktivít $^{234}U/^{238}U$ je :

- v podzemných vodách 1,5
- v riekach 1,2
- v termálnych vodách 1,3.

V slovenských vodách je obsah prírodného uránu nízky, výnimkou sú niektoré lokality, kde sa v minulosti ťažila uránová ruda. Zvýšené hodnoty koncentrácie uránu sú v podzemných vodách vyvierajúcich z banských dier (Novoveská Huta, Kalnica), vo vodách z prameňov v blízkosti výskytu uránu (Lúčka pri Spišskom Podhradí). Najväčší plošný výskyt s mierne zvýšenými hodnotami U_{nat} (0,1005 mg/l) bol zistený vo vodách Podunajskej a Viedenskej panvy. Najvyššia prípustná hodnota obsahu U v dodávanej vode je stanovená vyhláškou MZ SR č. 12/2001 Z.z.

V Tab. 1 sú uvedené najvyššie prípustné hodnoty obsahu rádionuklidov v dodávanej vode, ktoré stanovuje Vyhláška MZ SR č. 12/2001.

Tab. 1 Najvyššie prípustné hodnoty obsahu rádionuklidov v dodávaných vodách

Rádionuklid	Objemová aktivita v dojčenskej vode	Objemová aktivita v prírodnej minerálnej stolovej vode a ostatnej stolovej vode	Objemová aktivita v ostatnej pitnej vode a vo vode verejných
dodávanej do vodovodov	[Bq/l]	[Bq/l]	[Bq/l]
^{234}U	1,8	12,1	3,9
^{235}U	1,9	12,6	4,1
^{238}U	2,0	13,2	4,3

Prírodný urán možno stanoviť okrem odmerných metód napr. fluorimetricky, elektrochemicky, luminiscenčne, aktivačnou analýzou, rádiometrickými metódami-alfaspektrometriou a kvapalinovou scintilačnou spektrometriou a spektrofotometricky - po extrakcii tributylfosfátom resp. po oddelení na silikageli. V praxi sa používajú hlavne fluorimetrické a spektrofotometrické metódy. V Slovenskej republike platí na stanovenie uránu norma STN 757614.

Pri spektrofotometrickom stanovení sa urán zakoncentruje a oddelí od ostatných prvkov na širokoporéznom silikageli. Po elúcii s kyselinou octovou reagujú v tomto prostredí uranylové ióny s činidlom Arzenazo III za vzniku vínovočerveného komplexu. Absorbancia roztoku sa meria pri vlnovej dĺžke 650 nm oproti slepému pokusu. Toto stanovenie uránu môžu rušiť organické látky (humínové kyseliny a oxokyseliny), tórium ho ruší v koncentráciách 10-krát vyšších, zirkónium v koncentráciách 50-krát vyšších a ostatné prvky v koncentráciách 5000-krát vyšších ako je koncentrácia stanovovaného uránu. Pri stanovení sa používa širokoporézny silikagel Silica gel 100 (0,2-0,5 mm). Podrobný popis možno nájsť v príslušnej norme alebo v literatúre¹⁻³.

V súčasnosti sa ako účinné adsorbenty v chemickej a biochemickej technológii stále viac uplatňujú prírodné a chemicky modifikované zeolity. Zeolity sú kryštalické látky, v pôvodnom stave značne hydratované hlinitokremičitany alkalických kovov alebo kovov alkalických zemín. Majú trojrozmernú kryštalickú štruktúru, ktorá pozostáva z tetraédrov SiO_4^{-4} a AlO_4^{-5} . V strede každého štvorstena je umiestnený kation Si alebo Al, v rohoch sú anióny kyslíka. Tetraédre sú navzájom prepojené atómami kyslíka, ktoré sú spoločné vždy pre dva susediace štvorsteny. Zaujímavosťou je, že sa nikdy nespájajú tetraédre obsahujúce Si-Si resp. Al-Al. Prostredníctvom kyslíkov sú základné tetraédre zosieťované do konfigurácií, ktorých pravidelné priestorové usporiadanie vytvára kubickú osemstenovú kryštalickú štruktúru.

Hlavným nositeľom sorpčných vlastností je základná minerálna zložka klinoptilolit, ktorá v zeolite z Nižného Hrabovca dosahuje 50-80%, v zeolite zo Zamutova 15-20% (Slovenská republika) a v zeolite z Lipče(Ukrajina) 40%. Stupeň iónovej výmeny závisí od typu zeolitu a hlavne od pomeru Si/Al. Čím je tento pomer vyšší, tým má zeolit menej Al a jeho iónovými kapacita klesá. Iónovú výmenu ovplyvňuje aj teplota, typ vymieňaného kationu a intenzita a čas styku zeolitu s roztokom.

Sorpčná kapacita prírodných zeolitov je podmienená veľkosťou ich pórov, ktorá sa pohybuje od 0,4 do 0,74 nm. Kvôli zlepšeniu sorpčných vlastností sa zeolity chemicky alebo termicky aktivujú. K chemickej modifikácii zeolitov patrí dealuminácia, dekationizácia a iónová výmena. Jednoduchou chemickou úpravou, v našom prípade roztokmi NaOH, sa pripraví monokatiónová Na-forma zeolitu. So zvyšujúcou sa koncentráciou roztoku NaOH dochádza k čiastočnej zmene štruktúry zeolitu, zanikajú mikropóry a zväčšuje sa celkový špecifický povrch. Tieto faktory spôsobujú niekoľkonásobný rast sorpčnej kapacity chemicky modifikovaných zeolitov hlavne pre viacmocné a hydratované katióny.

MATERIÁL A METÓDY

Použitý materiál

- prírodná aktívna povrchová voda z Novoveskej Huty, odobratá v štôlni č. 2 pri teplote 7,1 °C. Zloženie vody sa analyzovalo metódou AAS podľa STN 757614. Hmotnostná koncentrácia uránu U_{nat} bola 267,4 µg/l.
- prírodný zeolit z lokality Nižný Hrabovec, SR (ďalej NH)
- prírodný zeolit z lokality Nižný Hrabovec modifikovaný roztokmi NaOH s koncentraciami 1, 2, 4 a 6 mol/l (ďalej NH 1M, NH 2M, NH 4M, NH 6M)
- prírodný zeolit z lokality Lipča (Ukrajina), modifikovaný 4 mol/l roztokom NaOH (ďalej Li 4M)
- prírodný zeolit z lokality Zamutov, SR, modifikovaný 4 mol/l roztokom NaOH (ďalej Za 4M)
- roztoky používané pri štandardnej spektrofotometrickej metóde
- širokoporézny silikagel Silica gel 100
- spektrofotometer s príslušenstvom JENWAY 6300

Postup práce

Chromatografické kolóny sme naplnili širokoporéznym silikagelom resp. uvedenými typmi zeolitov do výšky 70-100 mm a premyli destilovanou vodou. Prvým krokom stanovenia bola adsorpcia uránu, ktorá prebiehala v prítomnosti roztokov pri pH 7-8 asi 1h. Po skončení sorpcie sa obsah kolóny premyl destilovanou vodou. Druhým krokom bola elúcia (desorpcia) uránu do roztoku kyseliny octovej. Tretím krokom bolo vyfarbenie eluátu roztokom Arzenazo III a meranie jeho absorpcie pri vlnovej dĺžke 650 nm oproti slepému pokusu.

K výsledným hodnotám nameraných absorpcií sme z kalibračnej krivky zistili príslušnú hmotnosť uránu. Hmotnostná koncentrácia v mg/l sa vypočítala podľa vzťahu

$$m_u = (m/V) \cdot 1000,$$

kde m je hmotnosť uránu v spracovanom podieli vzorky, v µg a V je objem spracovaného podielu vzorky, v ml.

Hmotnosť uránu v spracovanom podieli sa určila výpočtom z regresnej rovnice

$$m = a + bx_A,$$

kde a, b sú regresné súčinitele a A je nameraná absorbanca analyzovanej vzorky.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Zistili sme, že náš predpoklad - nahradiť silikagel zeolitmi, absorbančiu merať za rovnakých podmienok spektrofotometricky a výsledky vyhodnocovať na základe kalibračnej krivky silikagelu, nebol celkom správny. Ako vidieť z Tab. 2, niektoré koncentrácie uránu, hlavne pre zeolity NH 1M a NH 2M výrazne prevyšovali hodnoty získané na silikageli. Príčinou je zrejme odlišná adsorpčná schopnosť zeolitov, ktorá sa pri použití kalibračnej krivky silikagelu zdanlivo prejavuje ako chyba merania. Náhradou silikagelu sa totiž zmení charakter merania a preto je nutné stanoviť pre každý adsorbent vlastnú kalibračnú krivku. A toto sme pri týchto prvých experimentoch nevykonali.

Preto sme urobili pokus o výpočtovú konštrukciu kalibračných kriviek pre jednotlivé typy zeolitov. Využili sme hodnoty absorbancií namerané pre vzorku aktívnej vody ($m_U = 0,2674$ mg/l) pre skúmané zeolity. Absorbancie pre kalibračné krivky zeolitov sme určili za predpokladu, že pomer adsorpčných schopností zeolitov a silikagelu nezávisí od koncentrácie m_U , t.j. $A_{z,i} = A_{s,i} \cdot (A_z/A_s)$, kde i je číslo kalibračného bodu, s silikagel a z zeolit.

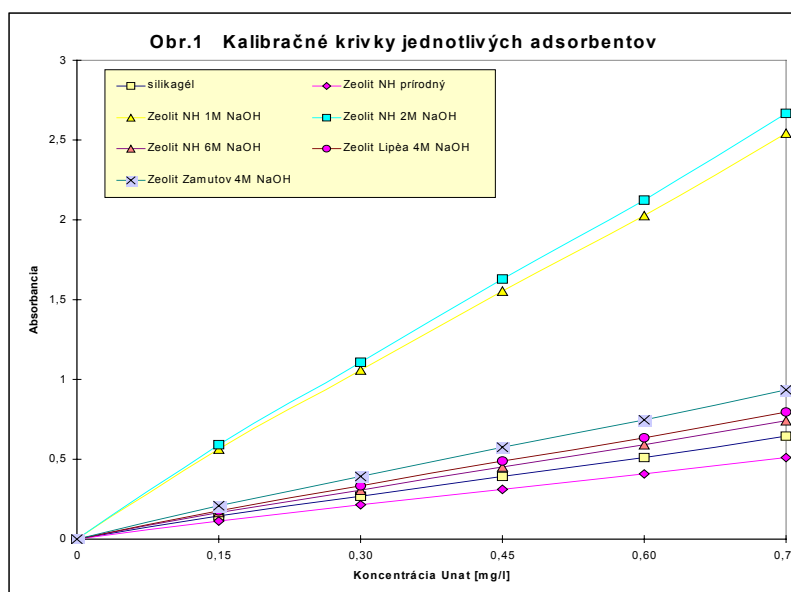
Takto vypočítané hodnoty sú uvedené v Tab 2, riadky 2-7. K nim zodpovedajúce kalibračné krivky sú znázornené na Obr. 1, tenké čiary. Hrubá čiara odpovedá kalibračnej krivke silikagelu.

Tab. 2 Hodnoty absorbancie uránu pre kalibračnú krivku a rovnica kalibračnej krivky

Ionex	Chemická úprava	Koncentrácia U_{nat} [mg/l]					Kalibračná krivka $A = a \cdot m_a + b$
		0,15	0,30	0,45	0,60	0,75	
silikagél		0,143	0,268	0,394	0,513	0,644	$A = 0,8313 \cdot m_U + 0,0183$
Zeolit NH	prírodný	0,114	0,213	0,313	0,408	0,512	$A = 0,6607 \cdot m_U + 0,0147$
Zeolit NH	1M NaOH	0,565	1,058	1,555	2,025	2,542	$A = 3,2807 \cdot m_U + 0,0727$
Zeolit NH	2M NaOH	0,592	1,109	1,631	2,123	2,666	$A = 3,4413 \cdot m_U + 0,0756$
Zeolit NH	6M NaOH	0,165	0,309	0,454	0,591	0,742	$A = 0,9573 \cdot m_U + 0,0214$
Zeolit Lipča	4M NaOH	0,177	0,332	0,488	0,636	0,798	$A = 1,0307 \cdot m_U + 0,0224$
Zeolit Zamut	4M NaOH	0,208	0,390	0,574	0,747	0,938	$A = 1,2113 \cdot m_U + 0,0263$

Tab. 3 Koncentrácie U_{nat} určené z kalibračných kriviek

Ionex	Chemická úprava	Absorbancia	Koncentrácia U_{nat} [mg/l] podľa kal. krivky	
			silikagélu	adsorbenta
silikagél		0,230	0,255	0,255
Zeolit NH	prírodný	0,183	0,198	0,255
Zeolit NH	1M NaOH	0,908	1,070	0,255
Zeolit NH	2M NaOH	0,952	1,123	0,255
Zeolit NH	6M NaOH	0,265	0,297	0,254
Zeolit Lipča	4M NaOH	0,285	0,321	0,255
Zeolit Zamut	4M NaOH	0,335	381,000	0,255



Koncentrácie U_{nat} sme vypočítali podľa krivky silikagelu i podľa vypočítaných kalibračných kriviek pre príslušný zeolit. Hodnoty v mg/l sú uvedené v Tab. 3.

Treba si všimnúť, že takmer všetky hodnoty koncentrácií U_{nat} určené z vypočítaných kriviek príslušných zeolitov, sú totožné s koncentráciou určenou pomocou silikagelu. Táto dokonalá zhoda bola spôsobená výpočtovou konštrukciou kalibračných kriviek, v praxi však možno očakávať odchýlky nameraných údajov od výpočtov i odchýlky od predpokladu konštantného pomeru adsorpčných schopností.

ZÁVER

Záverom možno konštatovať, že pri akejkoľvek náhrade silikagelu v spektrofotometrickej metóde iným adsorbentom, napr. zeolitmi, treba pre každý materiál urobiť štandardným postupom vlastnú kalibračnú krivku. Predpokladáme, že vyhodnotenia podľa experimentálnych kalibračných kriviek by priniesli odlišné hodnoty, nie však v takej miere ako pri univerzálnom použití kalibračnej krivky silikagelu.

Výpočtová imitácia individuálnych kalibračných kriviek ukázala, že zeolity majú potenciál nahradiť silikagel a vyššia sorpčná schopnosť modifikovaných zeolitov by sa dala využiť na zníženie dolného limitu spektrofotometrickej metódy stanovenia uránu.

POUŽITÁ LITERATÚRA

1. KASSAI, Z., MINČÁKOVÁ, F.: *Porovnanie jednotlivých metodík stanovenia prírodného uránu*, VUVH, Bratislava, 2001
2. MAJERČÍKOVÁ, L., FÖLDESOVÁ, M.: *Použitie zeolitov pri sorpcii uránu*, semestrálny projekt, FCHPT STU Bratislava, 2005
3. VASILKOVÁ, I., FÖLDESOVÁ, M., DILLINGER P.: *Štúdium sorpcie uránu prírodnými sorbentami*, Diplomová práca, FCHPT STU Bratislava, 2004