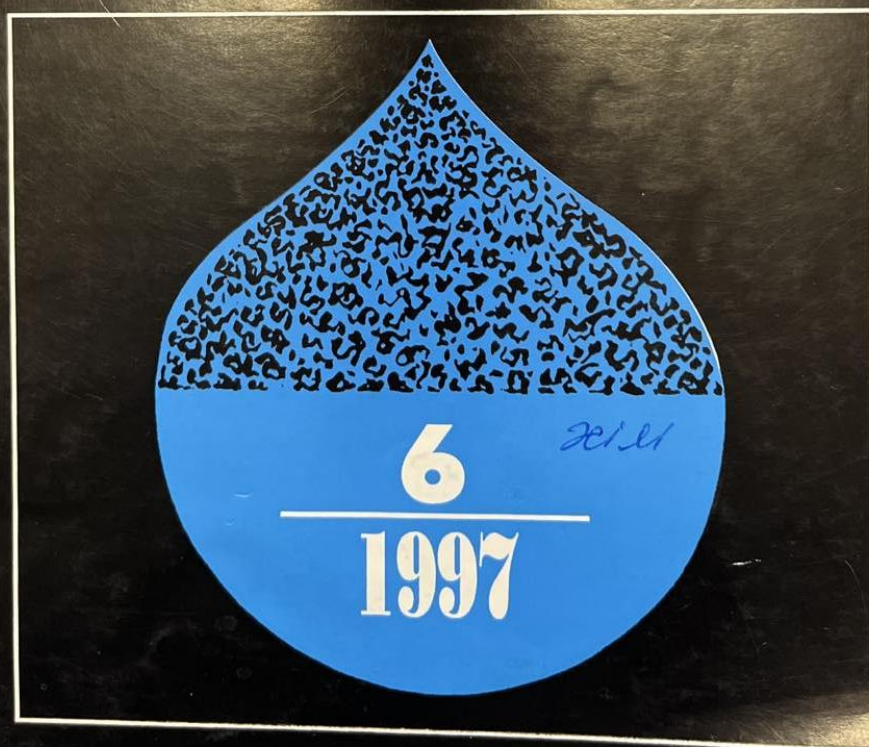


ISSN 0204-3556

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ВОДЫ

том 19



О. П. Рябушко, Г. Н. Зайцева, Л. А. Батковская,
О. Н. Желиба, А. М. Згуровская

СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ В ВОДАХ С ПОМОЩЬЮ СИЛИКАГЕЛЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИАНТРАХИНОНАМИ

Исследована сорбция бериллия (II) на силикагелях, модифицированных оксиантрахинонами. Предложен сорбционно-фотометрический метод определения бериллия в водах на уровне ПДК.

Ввиду высокой токсичности соединений бериллия (ПДК 0,0002 мг/дм³) проблема аналитического контроля за его содержанием в водах достаточно актуальна [1]. Определение бериллия при таких низких содержаниях обычно требует предварительного концентрирования. Важное значение при этом имеют сорбционные методы, а среди сорбентов особое место принадлежит силикагелю [1,2]. Известно, что закрепление на поверхности кремнеземов органических реагентов с комплексообразующими группами позволяет повысить селективность этих сорбентов. Поэтому представляло интерес изучить условия концентрирования бериллия на силикагелях, модифицированных реагентами, которые используются для его определения [3].

В качестве сорбентов исследованы немодифицированный силикагель (SiO₂) (L 100/250 "Chemapol") и силикагели, адсорбционно модифицированные оксиантрахинонами – ализарином (SiO₂-А), хинализарином (SiO₂-Х). Выбранные реагенты хорошо хемосорбируются на поверхности кремнезема [4]. Синтез сорбентов осуществляли путем обработки носителя растворами органических реагентов в ацетоне, как описано ранее [4]. Исходный раствор сульфата бериллия с концентрацией 1 мг/см³, растворы нитратов меди, железа (III), свинца, марганца, алюминия, кальция, магния, стронция, хлорида олова (II) готовили по методикам [1,5]. Необходимые значения pH создавали с помощью растворов соляной кислоты либо гидроксида натрия и контролировали на иономере ЭВ-74. Растворы хромазуrolа S ($1 \cdot 10^{-3}$ М) и полиоксизетилированного эфира алкилфенола ($n = 7$, ОП-7) готовили по навескам. Ацетатно-аммиачный буфер с pH 6 готовили смешиванием 1М растворов HAc и NH₄OH. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре Specol-11. ИК спектры спрессованных пластинок органо кремнеземов и их комплексов с ионами бериллия ($P = 2 \cdot 10^8$ Па) регистрировали на спектрофотометре UR-10, спектры диффузного отражения – на спектрофотометре Specord M-40 относительно MgO.

Изучены зависимости степени извлечения бериллия от кислотности среды и времени контакта фаз, а также изотермы сорбции. К растворам сульфата бериллия в конических колбах с притертыми пробками добавляли 0,1 г сорбента, кислоту или щелочь, воду до общего объема 25 см³ и перемешивали содержимое с помощью магнитной мешалки. Значения pH растворов фиксировали до и после сорбции. Содержание ионов бериллия в водной фазе после сорбции определяли спектрофотометрически по реакции с хромазуrolом S в

© О. П. РЯБУШКО, Г. Н. ЗАЙЦЕВА, Л. А. БАТКОВСКАЯ, О. Н. ЖЕЛИБА, А. М. ЗГУРОВСКАЯ, 1997

присутствии неионогенного ПАВ ОП-7 при pH 6 [6]. Количество сорбированного металла находили по разности между его исходной и равновесной концентрациями.

Зависимость степени сорбции от продолжительности контакта фаз исследовали в оптимальных условиях кислотности (pH 5,3–5,5) в интервале концентраций бериллия от $4,5 \cdot 10^{-6}$ до $8,8 \cdot 10^{-4}$ М. Бериллий определяли в растворе через 5, 10, 20, 30 мин после начала сорбции. Установлено, что сорбционное равновесие в системе устанавливается в течение 5–10 мин.

Сорбционное концентрирование бериллия проводили в статическом и динамическом режимах. В статическом режиме к 0,1–2,0 дм³ раствора, содержащего бериллий в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-6}$ М, добавляли 0,1–1,0 г сорбента и перемешивали в течение 15–20 мин, а затем его отделяли декантацией или фильтрованием. При исследованиях сорбции в динамическом режиме 1 дм³ раствора бериллия той же концентрации пропускали с помощью перистальтического насоса со скоростью 5–7 см³/мин через хроматографическую колонку диаметром 5 мм, содержащую 0,3–0,5 г сорбента. Для извлечения металла колонку промывали растворами соляной кислоты различной концентрации со скоростью 1 см³/мин с последующим отбором для анализа отдельных порций элюата объемом 1–2 см³. Установлено, что процесс сорбции ионов бериллия силикагелями обратим. Концентрирование можно осуществлять как в статическом, так и динамическом режимах.

На рис. 1 приведена зависимость степени извлечения бериллия от кислотности среды в области низких степеней заполнения поверхности сорбентов ионами металла. С увеличением pH сорбция бериллия возрастает и достигает максимальных значений при pH 5,3–5,7. Увеличению поглощения бериллия способствует, по-видимому, возрастание кислотной диссоциации гидроксильных групп закрепленных оксиантрахинонов и силанольных групп немодифицированного силикагеля.

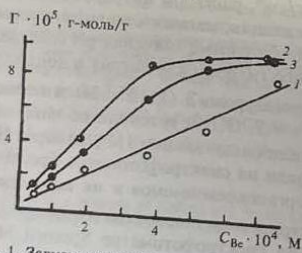


Рис. 1. Зависимость степени сорбции ионов бериллия (E) от pH на: SiO_2 (1), $\text{SiO}_2\text{-A}$ (2), $\text{SiO}_2\text{-X}$ (3). $C_{\text{вс}} = 2 \cdot 10^{-5}$ М, $m = 0,1$ г, $V = 25$ см³, $C_{\text{HCl}} = 0,01$

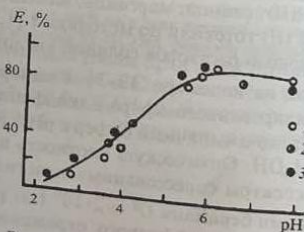


Рис. 2. Изотерма сорбции ионов бериллия на SiO_2 (1), $\text{SiO}_2\text{-A}$ (2), $\text{SiO}_2\text{-X}$ (3) при pH 4,8, $m = 0,1$ г

В то же время изотермы сорбции на разных сорбентах имеют существенные различия. Как видно из рис. 2, в случае $\text{SiO}_2\text{-A}$ и $\text{SiO}_2\text{-X}$ эти изотермы представляют собой кривые с насыщением, тогда как для SiO_2 количество поглощенного бериллия непрерывно возрастает с увеличением его концентрации и в условиях эксперимента насыщение не наблюдается. При исходных

концентрациях бериллия $< 5 \cdot 10^{-4}$ М сорбционная емкость модифицированных сорбентов в 2-3 раза превышает емкость немодифицированного. Поэтому можно предположить, что извлечение ионов бериллия сорбентами SiO₂-А и SiO₂-Х происходит при преимущественном участии донорных групп органических реагентов, закрепленных на поверхности кремнезема, и силанольных групп матрицы.

В электронных спектрах диффузного отражения сорбентов SiO₂-А и SiO₂-Х наблюдаются полосы поглощения с максимумами при 480 и 520 нм, а в их соединениях с бериллием – соответственно при 500 и 560 нм. В гомогенных средах эти лиганды образуют с бериллием аналогично окрашенные комплексы [7,8]. В ИК спектрах сорбированных комплексов наблюдается смещение полосы $\nu_{C=O}$ лиганда в высокочастотную область до 1690–1700 см⁻¹, что указывает на координацию бериллия с кислородом гидроксильных групп реагентов [9]. Это приводит к разрыву водородной связи в лиганде, и как следствие – к необычному возрастанию частоты указанного колебания [9].

Из изотерм сорбции видно (см. рис. 2), что сорбенты SiO₂-А и SiO₂-Х извлекают ионы бериллия лучше, чем немодифицированный силикагель. Максимальные значения сорбции бериллия в области Генри составляют на SiO₂-Х – 10, на SiO₂-А – 23 и на SiO₂ – 5 мкг/г. Коэффициенты распределения в этой области постоянны и достигают величин 10⁴ см³/г.

Результаты концентрирования ионов бериллия из растворов сорбентом SiO₂-Х представлены в табл. 1, из которой видно, что в условиях равновесия обеспечивается количественная сорбция 0,1–1,0 мкг ионов бериллия из 0,1–2,0 дм³ водного раствора. Для десорбции металла выбрана 0,01 М соляная кислота. Установлено, что после сорбции 1–20 мкг бериллия из 1 дм³ раствора полное элюирование достигается при затрате небольших по объему количеств кислоты (5 см³). Коэффициент концентрирования достигает величин 10².

Т а б л и ц а 1. Зависимость степени сорбции (Е) бериллия на SiO₂-Х и коэффициента концентрирования (К) от объема анализируемого раствора (V)

V, дм ³	Введено Ве	Найдено Ве	Е, %	К
	мкг			
0,1	1,0	0,99	99	10
0,5	1,0	0,97	97	49
1,0	1,0	0,96	96	96
1,0	0,5	0,47	94	94
1,0	0,2	0,18	90	90
2,0	0,4	0,38	95	190
2,0	0,3	0,27	90	180

П р и м е ч а н и е. Элюент – 5 см³ 0,1 М НСl; m = 0,3 г, рН 5,3; n = 3; S_r = 0,02–0,04.

Определению бериллия (1 мкг/дм³) не мешают ионы щелочно-земельных металлов, марганца, олова(II) (при соотношениях по массе 1:10⁴), меди и свинца (1:10³), алюминия (1:10²). Использование ЭДТА в качестве маскирующего реагента позволяет отделять бериллий от алюминия и железа (III) при соотношении – 1:10⁴.

Проведено определение бериллия в модельных растворах (МР) и промышленных сточных водах (ПСВ) (табл. 2). Модельные растворы содержали ионы (мг/дм³): Fe (III) – 2, Cu – 1, Sn (II) – 10, Mn (II) – 1, Ca, Mg, Sr по

30. Стадию сорбционного кинетического и динамического режимов деление - с помощью хром

Таблица 2. Результаты отбора и промывки

Объект анализа	Введено В		С/С
	Стати	Динамика	
МР	2,0	0,01	0,01
То же	1,0	0,01	0,02
" "	0,5	0,07	0,03
" "	0,2	0,03	0,03
ПСВ-1	—	0,04	0,04
То же	1,0	0,01	0,04
" "	1,5	0,03	0,03
" "	2,0	0,04	0,04
ПСВ-2	—	0,04	0,12
То же	2,0	0,04	0,07
ПСВ-3	—	0,03	0,14
То же	2,0	0,03	0,11
ПСВ-4	—	0,02	0,15
То же	2,0	1 * 0,04	0,14
		0,04 * 0,04	

Примечание. $V = 1,0 \text{ дм}^3$, $n = 3$

Методика эксперимента. При прибавлении 20 см³ серной кислоты охлажденный в раствор добавляют натрия до pH 3,3-3,5 и проводят SiO₂-X.

При концентрировании прибавляют 0,5 г сорбента в течение 15 мин. Сорбент на фильтре промывают емкостью 50 см³. Для элюирования лоты (0,01 М), перемешивают методом декантации и промывают и промывные воды переносят в добавлено 2 см³ 1 · 10⁻³ М ОП-7, и доводят до метки ацетатно-профильтрованной сточной воды кипятят в течение 10 мин. После 1 М ЭДТА и раствор гидроксида бериллия на сорбенте режиме к полученному раствору с помощью магнитной мешалки лют через фильтр "красная лента". 0,02 М ЭДТА и переносят в стакан лия добавляют 5 см³ соляной кислоты 8 мин. Твердую фазу отделяют дистиллированной воды. Фильтрат колбу на 25 см³, куда предварительно добавлено 2 см³ 1 · 10⁻³ М раствора уреаза S, 3 см³ 1 · 10⁻³ М раствором с pH 6. аммиачным буферным раствором с pH 6.

20. Стадию сорбционного концентрирования бериллия проводили в статическом и динамическом режимах на сорбенте $\text{SiO}_2\text{-X}$, фотометрическое определение – с помощью хромазуrola S [6].

Таблица 2. Результаты определения бериллия в модельных растворах (МР) и промышленных сточных водах (ПСВ)

Объект анализа	мкг/дм ³		S _r
	Введено Ве	Найдено Ве	
Статический режим			
МР	2,0	1,99 ± 0,03	0,01
То же	1,0	0,98 ± 0,03	0,01
» »	0,5	0,48 ± 0,02	0,02
» »	0,2	0,17 ± 0,03	0,07
» »	—	0,48 ± 0,04	0,03
ПСВ-1	1,0	1,46 ± 0,05	0,05
То же	1,5	1,95 ± 0,04	0,04
» »	2,0	2,48 ± 0,06	0,04
Динамический режим			
МР	1,0	0,97 ± 0,02	0,01
То же	0,5	0,48 ± 0,03	0,03
» »	0,2	0,17 ± 0,04	0,09
» »	—	0,47 ± 0,04	0,03
ПСВ-1	1,0	1,49 ± 0,03	0,04
То же	1,5	2,01 ± 0,03	0,03
» »	2,0	2,48 ± 0,04	0,04
» »	—	0,14 ± 0,04	0,12
ПСВ-2	2,0	2,16 ± 0,03	0,07
То же	—	0,09 ± 0,03	0,14
ПСВ-3	2,0	2,07 ± 0,02	0,11
То же	—	0,11 ± 0,04	0,15
ПСВ-4	2,0	2,08 ± 0,04	0,14

Примечание. $V = 1,0 \text{ дм}^3$, $n = 3$, $P = 0,95$.

Методика эксперимента. К 1 дм^3 профильтрованной сточной воды прибавляют 20 см^3 серной кислоты (1:1) и кипятят в течение 10 мин. После охлаждения в раствор добавляют 20 см^3 0,1 М ЭДТА и раствор гидроксида натрия до pH 5,3–5,5 и проводят концентрирование бериллия на сорбенте $\text{SiO}_2\text{-X}$.

При концентрировании в статическом режиме к полученному раствору прибавляют 0,5 г сорбента и перемешивают с помощью магнитной мешалки в течение 15 мин. Сорбент отфильтровывают через фильтр "красная лента". Сорбент на фильтре промывают 20 см^3 0,02 М ЭДТА и переносят в стакан емкостью 50 см^3 . Для элюирования бериллия добавляют 5 см^3 соляной кислоты (0,01 М), перемешивают в течение 5 мин. Твердую фазу отделяют методом декантации и промывают 5 см^3 дистиллированной воды. Фильтрат и промывные воды переносят в мерную колбу на 25 см^3 , куда предварительно добавлено $2 \text{ см}^3 1 \cdot 10^{-3}$ М раствора хромазуrola S, $3 \text{ см}^3 1 \cdot 10^{-3}$ М раствора ОП-7, и доводят до метки ацетатно-аммиачным буферным раствором с pH 6.

Через 15 мин растворы фотометрируют при 630 нм и толщине слоя 1 см. Содержание бериллия определяют по градуировочному графику. Параллельно проводят холостой опыт, включающий все используемые реактивы и сорбенты.

При концентрировании в динамическом режиме образцы воды, приготовленные для анализа, пропускают через колонку, заполненную сорбентом $\text{SiO}_2\text{-X}$ ($m = 0,3$ г, высота слоя сорбента 10 мм, внутренний диаметр 5 мм), со скоростью 5–7 $\text{см}^3/\text{мин}$. Далее колонку промывают 20–30 см^3 0,02 М ЭДТА и элюируют бериллий 5 см^3 0,01 М раствора соляной кислоты.

Результаты сорбционно-фотометрического определения бериллия, приведенные в табл. 2, свидетельствуют об удовлетворительной точности и воспроизводимости предложенного метода. При фотометрическом определении бериллия с хромазуолом S предварительное сорбционное концентрирование на силикагелях, модифицированных оксиантрахинонами, позволяет на два порядка снизить предел обнаружения и достичь значения 0,05 $\text{мкг}/\text{дм}^3$.

Резюме. Досліджений процес сорбції берилію на силікагелях, модифікованих оксиантрахінонами. Запропоновано сорбційно-фотометричний метод, який дозволяє проводити визначення берилію у водах на рівні ГДК.

O. P. Ryabushko, G. N. Zaitseva, L. A. Batkovskaya,
O. N. Zheliba, A. M. Zgurovskaya

SORPTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF BERYLLIUM IN WATER WITH SILICA MODIFIED OXYANTHRAQUINONES

Summary

Process of beryllium adsorption on silicagels modified oxyanthraquinones have been investigated. Sorption-photometric method, of beryllium determination in water at MPC level have been offered.

T. G. Shevchenko State University, Kiev, Ukraine

1. Новиков В. Ю., Ласточкина К. О., Болдина З. Н. Методы определения вредных веществ в воде водоемов. – М.: Медицина, 1981. – С. 90 – 94.
2. Sulcek Z., Dolezal J., Michal J. // Collect. Czechos. Chem. Commun. – 1961. – 26, N 1. – P. 246 – 254.
3. Новоселова А. В., Бацанова Л. Р. Аналитическая химия бериллия. – М.: Наука, 1966. – 222 с.
4. Рябушко О. П., Зайцева Г. Н. // Вест. Киев. ун-та. – 1988. – Вып. 29. – С. 36 – 38.
5. Коростылев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Наука, 1974. – 399 с.
6. Саввин С. Б., Чернова Р. К., Кудряцева Л. Н. // Журн. аналит. химии. – 1979. – 34, № 1. – С. 66 – 75.
7. Srivastava K. S., Banerji S. K. // Chem. Age Ind. – 1967. – 18, N 3. – P. 209 – 211.
8. Ezaby M. S., Salem T. M., Zewail A. H. et. al. // J. Chem. Soc. – 1970. – N 7. – P. 1293 – 1296.
9. Каракчиев Л. Г., Коцаренко Н. С., Стасеева Л. Н. // Кинетика и катализ. – 1969. – 10, № 4. – С. 869 – 873.

Поступила 25. 06. 97

Нац. ун-т им. Тараса Шевченко, Киев, Украина