

ISSN 0204-3556

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ВОДЫ

том 18



5. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. - М.: Химия, 1984. - 448 с.
6. Титкова Н. Ф. // Науч. докл. высш. шк. Биол. науки. - 1968. - № 9. - С. 126 - 130.
7. Немодрук А. А., Супаташвили Г. Д., Аревадзе Н. Г., Кикабидзе Г. А. // Журн. аналит. химии. - 1982. - 37, № 6. - С. 1028 - 1031.
8. Савранский Л. И., Наджафова О. Ю. // Укр. хим. журн. - 1992. - 58, № 2. - С. 183 - 187.

Ужгород. госун-т, Ужгород, Украина

Поступила 26. 06. 95

УДК 541.183.5:543.423:546.45

О. П. Рябушко, Г. Н. Зайцева, О. Н. Желиба

СОРБЦИОННО-АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ

Предложен метод сорбционно-атомно-эмиссионного определения бериллия, основанный на извлечении элемента из растворов с помощью аминокислотной кислоты, ковалентно закрепленной на поверхности силикагеля, с последующим определением бериллия в фазе сорбента атомно-эмиссионным методом. Предел обнаружения бериллия - $1,5 \cdot 10^{-8}$ % (0,000015 мг/дм³). Метод апробирован на анализе сточных вод.

Бериллий и его соединения принадлежат к числу высокотоксичных веществ, поэтому определение его микроколичеств в объектах окружающей среды является важной аналитической задачей. Одним из наиболее чувствительных методов определения бериллия является атомно-эмиссионный [1]. Однако при определении содержаний элемента на уровне ПДК (0,0002 мг/дм³) [2] его чувствительность недостаточна. В подобных случаях применяют гибридные или комбинированные методы анализа, сочетающие в себе предварительное концентрирование определяемого элемента с последующим определением тем или иным методом [3].

В данной работе предложен гибридный метод анализа, основанный на сорбционном концентрировании бериллия и атомно-эмиссионном определении его в фазе сорбента. Для селективного концентрирования применяли силикагель с привитыми группами γ -диметил-2-пропиламинофосфоновой кислоты (АФК-SiO₂), который проявляет высокую избирательность по отношению к ионам бериллия [4,5]. АФК-SiO₂ синтезировали по методике, описанной в [4,6]. Концентрация закрепленных групп аминокислотной кислоты составила 0,24 [4], сорбционная емкость по ионам бериллия - 0,50 ммоль/г [5].

Стандартный раствор сульфата бериллия с концентрацией 1 мг/см³ готовили по [7]. Рабочие растворы с меньшей концентрацией готовили непосредственно перед использованием разбавлением исходного. Необходимую кислотность среды создавали введением растворов 0,1 М соляной кислоты либо гидроксида натрия, контролируя рН с помощью иономера ЭВ-74.

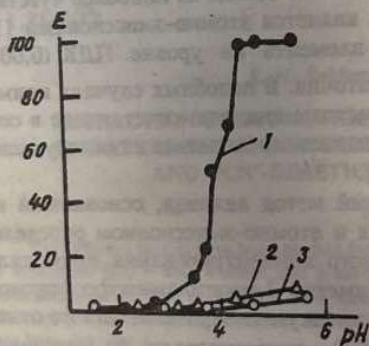
© О. П. РЯБУШКО, Г. Н. ЗАЙЦЕВА, О. Н. ЖЕЛИБА, 1996

Сорбционное концентрирование бериллия проводили в статическом режиме. Навеску сорбента массой 0,1–0,2 г прибавляли в растворы, содержащие бериллий, и перемешивали магнитной мешалкой в течение 10–20 мин. Твердую фазу отделяли фильтрованием, сушили и определяли в ней содержание бериллия атомно-эмиссионным методом. Для этого концентрат тщательно растирали с угольным порошком (1:1 по массе), запрессовывали в кратель электрода и фотографировали спектры на кварцевом спектрографе средней дисперсии ИСП-28. Условия съемки спектров: ширина щели 0,017, аналитический промежуток 2 мм, пластинки спектральные типа СП-2 (чувствительность 11 ед. ГОСТа). Источником возбуждения служила дуга переносного тока (ДГ-2, величина тока 10 А). В качестве электродов использовали спектральные угольные стержни: нижний электрод с кратером (диаметр – 3, глубина – 3 мм), верхний заточенный на полусферу. Анализ проводили методом трех эталонов по наиболее чувствительной линии бериллия с длиной волны 234,86 нм, оптическую плотность которой сравнивали с прилегающим фоном.

Для построения градуировочного графика использовали искусственные смеси, содержащие 0,1 г сорбента, 0,1 г угольного порошка и 0,05–1,00 мкг бериллия.

Определение бериллия в пробах воды до и после сорбции контролировали также путем упаривания раствора досуха. Сухой остаток растирали с 0,1 г угольного порошка и анализировали на содержание бериллия по приведенной выше схеме.

Ранее [4,5] установлено, что сорбция ионов бериллия на АФК-SiO₂ максимальна при pH ≥ 4,3. Коэффициенты распределения в оптимальных условиях сорбции и равновесной концентрации бериллия в растворе 10⁻⁵ моль/дм³ и ниже достигают значений 10⁵ мл/г. В этом интервале концентраций металла равновесие в системе устанавливается в течение 5 мин.



Степень извлечения ионов бериллия (I), железа (II) (2) и алюминия (3) в присутствии ЭДТА сорбентом АФК-SiO₂ в зависимости от кислотности среды. $C_{Be} = 2 \cdot 10^{-6}$ М, $C_{Fe} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{Al} = 1,4 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{ЭДТА} = 1,1 \cdot 10^{-3}$ М, $m = 0,1$ г, $V_p = 25$ см³

Изучено влияние объема водной фазы на полноту извлечения ионов бериллия (табл. 1). Установлено, что увеличение объема анализируемого

раствора от 0,1 до 1,0 дм³ практически не влияет на количественное извлечение бериллия. Разность между исходным содержанием бериллия в растворе и найденным в концентрате указывает, что после контакта сорбента с исследуемым раствором, содержание бериллия снижается по крайней мере до значений на порядок меньших ПДК. Это свидетельствует о высокой эффективности сорбента как для концентрирования, так и для очистки вод от высокотоксичного элемента. При этом коэффициенты концентрирования составляют 2 – 9 · 10³ (см. табл. 1), что дает возможность существенно снизить предел обнаружения бериллия при его последующем определении.

Определению бериллия атомно-эмиссионным методом сопутствующие элементы не мешают [1]. Однако при сорбции бериллия макрокомпоненты природных и сточных вод могут влиять на процесс концентрирования. Поэтому была изучена зависимость степени извлечения ионов бериллия от содержания в растворе других катионов. Как видно из табл. 2, количественному извлечению элемента с помощью АФК-SiO₂ не мешают 10⁴-10⁶-кратные избытки ряда других металлов, а также большие количества (до 1 моль/дм³) хлорид-, сульфат-, ацетат-ионов. Сорбционному извлечению бериллия мешают ионы железа (III) и алюминия. Для их связывания в неактивную форму добавляли ЭДТА. Сорбция ионов бериллия в этих условиях сохраняется (рисунок).

Т а б л и ц а 1. Зависимость степени извлечения бериллия с помощью АФК-SiO₂ (E) и коэффициента концентрирования (K) от объема анализируемого раствора (V) (m = 0,1 г, pH 4,4, n = 7)

V, дм ³	Be, мкг		S _r	E, %	K · 10 ⁻²
	введено	найдено			
0,1	2,00	1,99	0,01	99,5	0,2
0,25	2,00	1,98	0,02	99,0	0,5
0,5	2,00	1,99	0,01	99,5	1,0
0,2	1,00	1,00	0,02	100,0	20
0,5	1,00	1,00	0,02	100,0	50
1,0	1,00	0,99	0,03	99,0	99
1,0	0,80	0,79	0,03	98,8	98
1,0	0,40	0,38	0,08	95,0	95
1,0	0,20	0,18	0,08	90,0	99
1,0	0,10	0,09	0,12	90,0	90
1,0	0,05	0,04	0,15	80,0	80

Т а б л и ц а 2. Определение бериллия в присутствии сопутствующих соединений (X) (m = 0,2 г, pH 4,4 ± 0,1, V = 1,0 дм³, n = 5)

X	C _X , M	Введено	Найдено	S _r
KCl	1	0,2	0,19 ± 0,02	0,05
Na ₂ SO ₄	1	0,2	0,20 ± 0,02	0,04
NaAc	1	0,2	0,18 ± 0,02	0,04
CaCl ₂	5,0 · 10 ⁻⁴	0,2	0,17 ± 0,03	0,07
MgCl ₂	7,4 · 10 ⁻⁴	0,2	0,20 ± 0,03	0,07
CrSO ₄	2,3 · 10 ⁻⁴	0,2	0,20 ± 0,02	0,05
Al(NO ₃) ₃ *	7,0 · 10 ⁻⁵	0,2	0,18 ± 0,03	0,06
Fe(NO ₃) ₃ *	3,6 · 10 ⁻⁵	0,2	0,17 ± 0,03	0,08
Pb(NO ₃) ₂	4,8 · 10 ⁻⁵	0,2	0,19 ± 0,02	0,05
Cu(NO ₃) ₂	3,1 · 10 ⁻⁵	0,2	0,21 ± 0,03	0,05
Mn(NO ₃) ₂	3,6 · 10 ⁻⁵	0,2	0,20 ± 0,01	0,03
SnCl ₂	1,7 · 10 ⁻⁵	0,2	0,19 ± 0,01	0,03

* В присутствии 1 · 10⁻³ M ЭДТА.

Разработана следующая методика сорбционно-эмиссионного определения бериллия в сточных водах.

Методика определения. К 1 дм³ сточной воды прибавляют 20 см³ серной кислоты (1:1) и кипятят 10 мин. После охлаждения раствор фильтруют через фильтр "синяя лента" и добавляют 20 см³ 0,1 М ЭДТА и гидроксид натрия до pH 4,4 ± 0,1. К полученному раствору прибавляют 0,2 г сорбента и перемешивают на магнитной мешалке в течение 30 мин. Затем сорбент отфильтровывают через фильтр "красная лента". Концентрат промывают на фильтре дистиллированной водой (20–30 см³) и сушат при 90–100°C в сушильном шкафу. Далее поступают как описано выше.

Правильность и точность методики изучены с использованием модельных растворов и проб сточных вод, в которые входили бериллий и соли других металлов (табл. 2,3). Предел обнаружения бериллия сорбционно-атомно-эмиссионным методом – 0,015 мкг/дм³.

Т а б л и ц а 3. Определение бериллия в сточных водах ($m = 0,2$ г, pH 4,4 ± 0,1, $V = 1,0$ дм³, $n = 3$)

Проба воды	Найдено, Ве, мкг (А)	S_r	Найдено Ве, мкг (А*)	S_r	Найдено Ве, мкг (Б)	S_r
1	0,07 ± 0,02	0,09	0,09 ± 0,02	0,04	0,09 ± 0,03	0,07
2	0,15 ± 0,03	0,07	0,16 ± 0,01	0,02	0,14 ± 0,02	0,05
3	0,08 ± 0,03	0,14	0,10 ± 0,02	0,05	0,07 ± 0,02	0,07

П р и м е ч а н и е. А – без добавок бериллия, А* – с добавкой 0,2 мкг бериллия. Б – методом упаривания пробы.

O. P. Ryabushko, G. N. Zaitseva and O. N. Zheliba

SORPTION ATOMIC EMISSION DETERMINATION OF BERYLLIUM

Summary

A method for determining beryllium is proposed, which is based on extracting the element from solutions by means of aminophosphonic acid, covalently attached to the silicagel surface, followed by the determination of beryllium in the sorbent phase by the atomic emission method. The beryllium detection limit is 0,015 Mkg/dm³. The method has been used in the analysis of waste water.

T. G. Shevchenko State University, Kiev, Ukraine

- Новоселова А. В., Бацанова Л. Р. Аналитическая химия бериллия. – М.: Наука, 1966. – 222 с.
- Новиков В. Ю., Ласточкина К. О., Балдина З. Н. Методы определения вредных веществ в воде водоемов. – М.: Медицина, 1981. – 94 с.
- Кузьмин Н. М., Золотов Ю. А. Концентрирование следов элементов. – М.: Наука, 1988. – 268 с.
- Ас. 1773475 СССР, МКИ⁴ В 01 15/08 / О. П. Рябушко, Г. Н. Зайцева, А. Т. Пилипенко, О. Н. Желиба. – Оpubл. 07. 11. 92, Бюл. № 41.
- Зайцева Г. Н., Рябушко О. П. // Укр. хим. журн. – 1992. – 58, № 11. – С. 965 – 972.
- Пилипенко А. Т., Рябушко О. П., Зайцева Г. Н. // Комплексоны и комплексонаты: Сб. науч. трудов. – Тверь, 1990. – С. 77 – 81.
- Коростылев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Наука, 1974. – 399 с.

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

Поступила 11. 07. 95