

УДК 543.4: 54.412.2

## ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ И СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

Т.Ф. Рудомёткина, В.М. Иванов

*(кафедра аналитической химии; e-mail: mvonavi@mail.ru)*

Разработаны методики прямого фотометрического ( $2,10^{-4}$ – $5,10^{-1}\%$ ) и сорбционно-фотометрического ( $2,10^{-5}$ – $2,10^{-4}\%$ ) методов определения бериллия в природных объектах в форме смешанолигандного комплекса с хромазуолом S и бромидом N-цетилпиридиния, обладающего высоким молярным коэффициентом поглощения. Ионы сопутствующих элементов маскируют введением ЭДТА и цитрата аммония, а для сорбционного концентрирования и отделения бериллия вводят ЭДТА и тартрат, в качестве носителя используют силикагель. Разработанные методики применены для определения бериллия в рудах и горных породах. Правильность результатов подтверждена анализом сертифицированных образцов сравнения.

**Ключевые слова:** бериллий, хромазуол S, бромид N-цетилпиридиния, ЭДТА, руды, горные породы, фотометрическое определение, сорбционно-фотометрическое определение.

Соединения бериллия обладают высокой токсичностью (элемент I категории опасности – ПДК в воде составляет 0,0002 мг/л), а также способны к образованию подвижных форм, особенно во фторсодержащих растворах с образованием в нейтральных средах весьма устойчивых комплексных соединений, способных к миграции в объектах окружающей среды. Поэтому задача определения следовых концентраций бериллия является актуальной и первоначально важной. Разработка химических методов определения бериллия как при относительно высоком его содержании (в ракетно-космической отрасли), так и на кларковом уровне ( $6 \times 10^{-4}\%$ ) и ниже очень важна для решения экологических задач.

Среди известных органических реагентов, предложенных для определения бериллия [1] (в скобках приведены нижние границы определяемого содержания, мкг/мл), арсеназо I (0,03 и 0,002 в зависимости от pH раствора), бериллон II (0,04), хромазуол S (0,02) и другие. Для флуориметрического определения используют комплексные соединения с морином (0,01), арсеназо I и хлорфосфоназо I, обеспечивающие практически ту же чувствительность определения [2], а также арсеназо III и хлорфосфоназо III [3]. Отмечая перспективность использования люминесцентных реагентов в целях обеспечения более высокой чувствительности, не рекомендуется применять морин [4] из-за плохой воспроизводимости результатов, неустойчивости щелочных растворов реагента и комплекса, что приводит к существенным погрешностям измерения. Недостаточная селективность реагентов, требующая отделения бериллия от сопутствующих

компонентов, значительно увеличивает трудоемкость анализа, снижает метрологические характеристики используемых методик. Поэтому весьма актуальна разработка методики прямого определения бериллия на уровне концентраций, близких к кларковым содержаниям, с использованием доступных приборов и методик с малым числом стадий.

Заслуживают внимания методики определения 0,003–0,036 мкг/мл бериллия с использованием хромазуола S и бромида цетилпиридиния в присутствии макроколичеств алюминия [5], а также методика прямого определения следов бериллия с использованием эриохромцианина R, спектроскопии диффузного отражения и цветометрических функций [6]. Использование методики [6] для массовых анализов объектов окружающей среды затруднено отсутствием отечественных приборов для регистрации сигналов.

Цель данной работы – разработка фотометрического и сорбционно-фотометрического методов определения бериллия в реальных природных объектах (рудах и горных породах) с использованием доступного реагента хромазуола S (XAS).

### Экспериментальная часть

**Растворы и реагенты.** Раствор бериллия готовили из ГСО 7759-2000 (0,10 мг/мл) соответствующим разбавлением. ЭДТА (0,2 М раствор) готовили из фиксаналя. Растворы хромазуола S (0,04%-е) готовили из препарата «ч.д.а.» ТУ 6-09-05-1175-82 в 50%-м этаноле. Использовали свежеприготовленные водные растворы бромида N-цетилпиридиния (ТУ 6-09-70-77; 0,04%-е) и желатина пищевого (0,5%-й).

Фоновый раствор алюминия (5 мг/мл Al) готовили из препарата  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  «х.ч.». Растворы всех солей и кислот получали из препаратов квалификации не ниже «ч.д.а.» Кислотность создавали 1 М HCl и  $NH_3$ , 2 М  $CH_3COONa$ . Использовали 40%-й раствор тартрата калия-натрия (сегнетова соль) «ч.д.а.»

Силикагель готовили из кремниевой кислоты «ч.д.а.» (ГОСТ 4214-70). Порции препарата растирали в фарфоровой ступке до пудрообразного состояния. Пылевидные фракции отделяли обработкой дистиллированной водой с последующей декантацией для удаления мутного раствора (2–3 раза), затем промывали водой с добавлением нескольких капель раствора аммиака и разбавленным раствором ацетата натрия. Промытый силикагель фильтровали на воронку Бюхнера, промывали несколько раз водой и высушивали на воздухе.

Хроматографические колонки имели внутренний диаметр 0,8 см, высота слоя сорбента 25–30 мм, масса силикагеля 0,5 г, скорость пропускания раствора 2,5 мл/мин. Кислотность растворов контролировали стеклянным электродом (потенциометр «рН-340»). Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре «СФ-26» в стеклянных кюветах с толщиной слоя 3 см.

### Результаты и их обсуждение

**Оптимальные условия образования комплекса.** Установлено, что для системы Be–ХАС–ЦП  $pH_{opt} = 5,0–5,2$  (ацетатный буферный раствор). Для количественного образования комплекса достаточно 6-кратного избытка ХАС и 10-кратного избытка ЦП. Комплекс имеет максимум поглощения при 620 нм; соотношение компонентов Be:ХАС:ЦП = 1:2:5;  $\epsilon_{отн} = 7,28 \times 10^4$ , Нижняя граница определяемого содержания бериллия 0,002 мкг/мл. Для получения гомогенных растворов вводили раствор желатина. Закон Бера выполняется при содержании бериллия в диапазоне 0,1–1,3 мкг в объеме 50 мл. Комплекс количественно образуется за 30–35 мин и устойчив не менее 2 ч.

**Селективность реакции** изучали в присутствии ионов железа, кальция, магния, молибдена, вольфрама, ниобия, урана и других элементов, наиболее часто сопутствующих бериллию в природных объ-

ектах. Исследовано влияние ЭДТА, тартрат-, цитрат-, фторид- и других ионов как маскирующих веществ для устранения влияния сопутствующих элементов. Установлено, что при введении 7 мл 0,2 М раствора ЭДТА при pH 4,5–5,0 и нагревании можно замаскировать до 30 мг  $Al_2O_3$ ; влияние 20 мкг U(VI) можно устранить введением 1,0 мл 1%-го раствора цитрата аммония. В оптимальных условиях не мешают ионы породообразующих элементов (в том числе 1 000 мкг  $TiO_2$ ), цветных металлов, а также до 500 мкг Zr(IV), Bi (III), Sn(IV), 50 мкг  $Nb_2O_5$ , Mo (VI), W(VI), V(V) и 40 мкг Th.

**Методика определения.** В соответствии с предполагаемым содержанием бериллия (указано в скобках, %) навеска анализируемого образца должна составлять (г) 1,0–0,5 ( $2 \times 10^{-4}$ – $1 \times 10^{-3}$ ), 0,5–0,1 ( $1 \times 10^{-3}$ – $1 \times 10^{-2}$ ), 0,1 (выше  $1 \times 10^{-2}$ ).

Взятую навеску прокалывают в муфеле в платиновом тигле при 550°C в течение 30–40 мин\*, смачивают водой, приливают 10–15 мл конц. HF, 4–5 капель  $H_2SO_4$  (1:1) и упаривают досуха. Остаток вновь обрабатывают фтористоводородной кислотой и вновь упаривают досуха, затем сплавляют в тигле с 3–4 г пиросульфата калия или натрия. Плав растворяют при нагревании в 10 мл конц. HCl и воде, переносят в стакан, разбавляют до 50–70 мл водой и кипятят до полного растворения солей. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 100–250 мл, разбавляют до метки водой и перемешивают\*\*. Аликвотную часть (5–10 мл) анализируемого раствора, содержащую 0,2–1,2 мкг бериллия, помещают в стакан емкостью 50 мл, вводят 2–7 мл 0,2 М раствора ЭДТА\*\*\*, 10–15 мл воды и устанавливают pH 4,8–5,0, добавляя  $NH_3$  (1:10). Раствор нагревают до начала закипания и охлаждают до комнатной температуры. Затем вводят 2 мл 0,5%-го раствора желатина, 0,5 мл 1%-го раствора цитрата аммония, 1,5 мл 0,04%-го раствора ХАС и 2,0 мл 0,04%-го раствора ЦП, устанавливают pH 5,0–5,1 добавлением нескольких капель 2 М раствора  $CH_3COONa$ , переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, разбавляют водой до метки, перемешивают и через 30–35 мин измеряют оптическую плотность относительно раствора контрольного опыта на спектрофотометре при 620 нм в кювете

\*При анализе горных пород, не содержащих органического углерода, предварительного прокалывания не требуется.

\*\*При наличии нерастворимого остатка его отфильтровывают, прокалывают в муфеле и сплавляют с небольшим количеством пиросульфата натрия, выщелачивают плав с добавлением 1–2 мл HCl и присоединяют к основному фильтрату.

\*\*\*ЭДТА вводят из расчета 1,0 мл на 4 мг  $Al_2O_3$  + 1,0 мл избытка.

3,0 см. Содержание бериллия в аликвотной части находят по градуировочному графику.

Методика применена для прямого фотометрического определения  $2,10^{-4}$ – $5,10^{-1}$ % бериллия в силикатных горных породах, вольфрамовых, молибденовых и оловянно-вольфрамовых бериллиевых рудах. Результаты приведены в табл. 1.

**Построение градуировочного графика.** В стаканы емкостью 50 мл вводят 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 4,0; 5,0 мл стандартного раствора бериллия, содержащего 0,2 мкг/мл Be, 20–25 мл воды, необходимый объем фонового раствора алюминия, соответствующий содержанию алюминия в аликвотной части анализируемого раствора, соответствующий объем раствора ЭДТА, устанавливают рН 4,5–5,0 и далее поступают, как указано в методике определения.

Из данных табл. 1 следует, что значения  $\sigma_{\Sigma,r}$ (эксп.), %, полученные экспериментально, существенно меньше допускаемых, т.е. методика имеет большой запас точности, определяемый как  $Z = \sigma_{d,r}/\sigma_{\Sigma,r}$ , и при значениях  $3 > Z \geq 2$  может быть

аттестована как методика II категории точности. Значения  $d_r < 1/3 \sigma_{d,r}$  являются показателем отсутствия систематической погрешности методики.

**Сорбционно-фотометрическое определение бериллия в природных объектах.** При содержании бериллия  $2,10^{-5}$ – $2,10^{-4}$ % его необходимо отделять от элементов основы. Из опубликованных способов отделения бериллия выбрано сорбционное отделение на силикагеле в присутствии комплексообразующих веществ [8, 9]. Изучена возможность отделения десятых долей мкг бериллия от порообразующих элементов, содержащихся в высокой концентрации, а также от элементов-примесей (тория, циркония, урана, ванадия, молибдена, вольфрама, олова, сурьмы и др.), а кроме того найдены условия количественной сорбции и десорбции. Изучена сорбция бериллия из растворов, содержащих: ЭДТА, тартрат- (рис. 1, 2), цитрат-, фторид-ионы. Методика не применима для определения бериллия на уровне  $2,10^{-5}$ % для объектов с высоким содержанием оксида алюминия (более 20%), более 15% оксидов железа и кальция, более 2%

Таблица 1

**Результаты определения бериллия в стандартных образцах состава (СО) и контрольных пробах (КП)**

Стандартный образец по Госреестру	Содержание бериллия, %		$\sigma_{d,r}$ , %	$\sigma_{\Sigma,r}$ (эксп.)	$d_r$ , %
	по паспорту	найденно (n = 8)			
СО 2156-81 Руда слюдисто-полевошпат-геггельминовая	0,45	0,47	4,6	4,4	2,5
КП: СО2156-81+СО СТ-1А*(1:2)	0,15	0,152	8	2,7	1,3
КП: СО2156-81+СО СТ-1А* (1:5)	$7,5 \times 10^{-2}$	$7,7 \times 10^{-2}$	8	3,0	2,7
СО-1Б № 706-75	$1,6 \times 10^{-2}$	$1,58 \times 10^{-2}$	16	4,5	1,2
СО № 324-73-оловянно-вольфрамово-бериллиевая руда	$7,6 \times 10^{-3}$	$7,4 \times 10^{-3}$	16	3,0	2,6
СО № 1713-79- вольфрамовая руда	$5,8 \times 10^{-3}$	$6,1 \times 10^{-3}$	20	2,0	5,2
СО № 1711-79-вольфрамовая руда	$2,2 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-3}$	27	3,5	4,5
СО-2Б № 707-75 - гранитоид	$1,31 \times 10^{-3}$	$1,22 \times 10^{-3}$	30	4,5	6,2
СА-1 № 811-80- алевролит	$2,8 \times 10^{-4}$	$2,7 \times 10^{-4}$	30	18	3,6

\*СО СТ-1А содержит  $0,9 \times 10^{-4}$ % Be;  $\sigma_{d,r}$ , % – допустимые среднеквадратичные отклонения относительной погрешности результатов анализа, выполняемого методами III категории классификации для каждого интервала содержаний определяемого элемента для массива данных,  $n \geq 8$ , % отн. в соответствии с [7];  $\sigma_{\Sigma,r}$ (эксп.), % – экспериментально полученные среднеквадратичные отклонения результатов анализа;  $d_r$ , % – относительная систематическая погрешность определения содержания элемента в анализируемом стандартном образце,  $d_r = 100/C_0$  для  $n \geq 8$ .

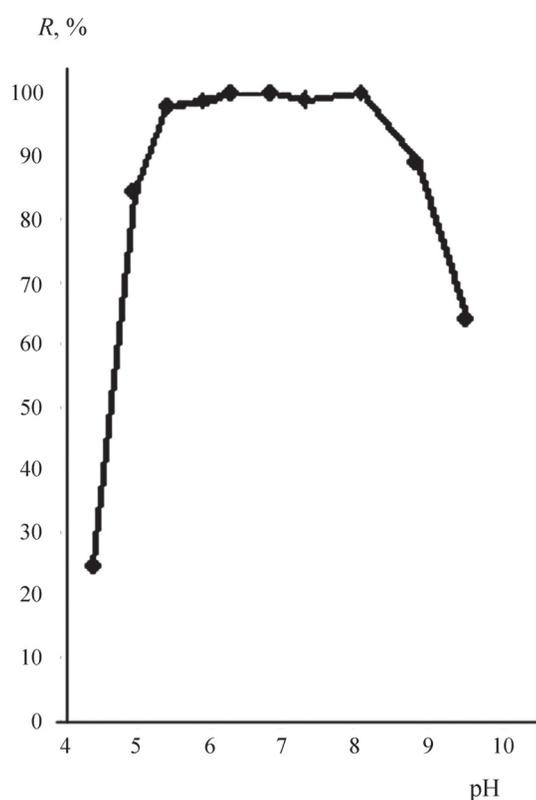


Рис. 1. Влияние pH на сорбцию бериллия на силикагеле из раствора, содержащего 0,1 М ЭДТА

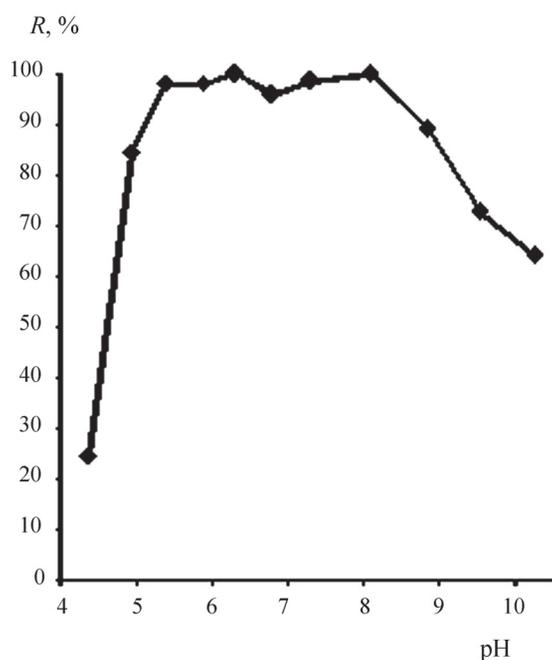


Рис. 2. Влияние pH на сорбцию бериллия на силикагеле из раствора, содержащего 0,1 М ЭДТА и 1% сегнетовой соли

оксидов титана, олова, ниобия, тантала, циркония, фосфора.

Сорбция бериллия из растворов в присутствии комплексообразующих веществ изучена в динамическом режиме. Бериллий отделяется от большинства сопутствующих компонентов сорбционным концентрированием на силикагеле из растворов, содержащих этилендиаминтетраацетаты и тартраты элементов. Установлено, что сорбция 1 мкг бериллия из растворов, 0,01 М по ЭДТА и 1%-х по сегнетовой соли ( в отсутствие фторид-ионов) количественна при pH 6,2–8,0 (рис. 2).

Емкость примененного сорбента по бериллию в условиях сорбции составляла не менее 50 мкг/г сорбента. Небольшое количество U(VI) (до 40 мкг), сорбирующееся вместе с бериллием, можно удалить промыванием колонки перед элюированием бериллия 30 мл 0,3 М раствора карбоната натрия с pH 8,0 (как указано в [10] выход иона  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  максимален при pH 9,0). Для элюирования бериллия достаточно пропустить через колонку 5 мл HCl (1:1) с последующим промыванием водой до нейтральной реакции.

На основании проведенных исследований разработана методика сорбционно-фотометрического определения  $2 \times 10^{-5}$ – $2 \times 10^{-4}$  % бериллия в объектах минерального состава. При содержании  $(2-6) \times 10^{-5}$ ,  $(6-10) \times 10^{-5}$  и  $2 \times 10^{-4}$  % бериллия аликвотные части из мерной колбы емкостью 100 мл равны 50, 40 и 20–30 мл, объем 0,2 М раствора ЭДТА 12, 10 и 6 мл, общий объем раствора до пропускания через колонку 200, 150–170 и 100 мл соответственно.

**Методика определения.** Навеску образца массой 1 г обрабатывают для перевода в раствор, как это указано в предыдущей методике, и разбавляют водой до объема 100 мл в мерной колбе. Аликвотную часть полученного раствора в соответствии с ожидаемым содержанием бериллия отбирают в стакан, добавляют необходимый объем 0,2 М раствора ЭДТА, 2,5 мл 40%-го раствора сегнетовой соли, разбавляют до необходимого объема водой и устанавливают pH 7,5–8,0 по pH-метру добавлением раствора аммиака. Прозрачный раствор пропускают через колонку, заполненную 0,5 г силикагеля, предварительно промытую аммиачной водой с pH 8–9. Скорость пропускания раствора не должна превышать 2,5 мл/мин. После пропускания всего раствора стакан обмывают 5–20 мл воды с pH 8–9 и промывают им колонку. Если анализируемый раствор содержит уран(VI), колонку промывают 30 мл 0,3 М раствора карбоната натрия с pH 8,0.

Т а б л и ц а 2

Результаты сорбционно-фотометрического определения бериллия стандартных образцов состава и контрольных пробах ( $\sigma_{d,r} = 30\%$ )

Стандартный образец по Госреестру	Содержание бериллия, %		$\sigma_{\Sigma, r}$ (эксп.)	$d_r$ , %
	по паспорту	найдено ( $n = 8$ )		
СО 901-76 СП-1 Курский чернозем	$0,2 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-4}$	14	10
СО521-74СГД-1А Габбро эссекситовое	$0,2 \times 10^{-3}$	$2,4 \times 10^{-3}$	12	16,7
СО902-76 СП-2 Московская дерново-подзолистая почва	$1,5 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-4}$	10	4,0
СО812-80 СГ-2 Аляскитовый гранит	$1 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-4}$	12	20,0
СО 519-84П СТ-1А Трапп	$0,9 \times 10^{-4}$	$9,6 \times 10^{-5}$	9	6,7
КП:СО812-80 СГ-2 Аляскитовый гранит +SiO <sub>2</sub> (1:1)	$0,5 \times 10^{-4}$	$5,3 \times 10^{-5}$	13	6,0
КП: СГД-1А с добавкой. СГД-1А:SiO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1:6:1:1)	$0,2 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-5}$	18	5,0
КП:СО СП-1 Курский чернозем с добавкой СП-1:SiO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1:6:1:1)	$0,2 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-4}$	20	10,0

Для элюирования бериллия колонку промывают 5 мл HCl (1:1) и собирают элюат в стакан емкостью 50 мл. Колонку промывают водой до нейтральной реакции по индикаторной бумаге, объединяют элюат и промывные воды и упаривают раствор до 0,5–1,0 мл. Стенки стакана обмывают водой, создают pH 4,5–5,0, вводят 2 мл 0,2 М раствора ЭДТА, нагревают до кипения, добавляют 1,0 мл раствора желатина, 1,0 мл 0,04%-го раствора XAS и 1,0 мл 0,04%-го раствора ЦП, устанавливают pH 5,0–5,1 добавлением 1–2 каплей 2 М раствора ацетата натрия. Полученный

раствор переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, разбавляют до метки водой, перемешивают и через 35–40 мин измеряют оптическую плотность при 620 нм в кювете 3,0 см относительно воды. Методика применена для определения бериллия в реальных объектах (табл. 2).

**Построение градуировочного графика.** В мерные колбы емкостью 25 мл вводят 0,4–3,5 мл стандартного раствора, содержащего 0,1 мкг/мл Be, 2 мл раствора ЭДТА и далее поступают так, как описано выше при построении градуировочного графика.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новосёлова А.В., Бацанова Л.Р. Аналитическая химия бериллия. М., 1966.
2. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Кудрявцева Л.М. // ЖАХ. 1976. **31**. С. 269.
3. Саввин С.Б., Данилин Е.С., Малютин Т.М. // ЖАХ. 1980. **35**. С. 457.
4. Гладилович Д.Н., Столяров К.П. // Заводск. лаборатория. 1981. **47**. № 5. С. 3.
5. Рудомёткина Т.Ф., Чернова И.Б., Орлов В.В. // Заводск. лаборатория. 1988. **54**. № 9. С. 5.
6. Ershova N.I., Ivanov V.M. // J. Anal. Chem. 2001. **371**. P. 556.
7. ОСТ 41-08-205-99. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Приложение Ж.
8. Šulcek Z., Michal J., Doležal J. // Coll. Czechosl. Chem. Comm. 1960. **25**. P. 263.
9. Šulcek Z., Michal J., Doležal J. // Coll. Czechosl. Chem. Comm. 1961. **26**. P. 246.
10. Марков В.Н., Виноградов А.В., Елинсон С.А. Уран. Методы его определения. М., 1960.

Поступила в редакцию 20.04.14

## PHOTOMETRIC AND SORPTIONIC-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF BERYLLIUM IN NATURAL OBJECT

T.F. Rudometkina, V.M. Ivanov

*(Division of Analytical Chemistry)*

The techniques direct photometric ( $2 \times 10^{-4}$ – $5 \times 10^{-1}$ %) and sorptionic-photometric ( $2 \times 10^{-5}$ – $2 \times 10^{-4}$  %) methods of determination berillium in natural objects in the form mixed-ligand of a complex with chromazurol S and bromide N-cetylpyridinium, having high molar coefficient of absorption are developed. The ions of accompanying elements mask by introduction EDTA and ammonium citrate, and for sorptionic concentration and the branches enter EDTA and ammonium citrate, as the carrier use silicagel. The developed techniques are applied for determination of berillium in ores and mountain breeds. The correctness of results is confirmed by the analysis of the certificated samples of comparison.

**Key words:** berillium, chromazurol S, bromide N-cetylpyridinium, EDTA, ores, mountain breeds, photometric determination, sorptionic-photometric determination.

**Сведения об авторах:** Рудомёткина Татьяна Федоровна – ст. препод. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (trudometkina@jandex.ru); Иванов Вадим Михайлович – профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, докт. химич. наук (mvonavi@mail.ru).