Методы и объекты химического анализа, 2009, т. 4, № 1, С. 28–33.

Сорбція мікрокількостей BrO_3^- та Br^--іонів на аніонітах АВ-17 та октадецилдиметил-γ-амінопропілкремнеземі

В. М. Зайцев, М. Ф. Зуй, Л. А. Сливчук, В. І. Герда

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет
вул. Володимирська, 64, 01033 Київ, Україна; e-mail: mzuy@univ.kiev.ua

Надійшла: 19 січня 2009 / Прийнята до друку: 13 травня 2009

Запропонований новий аніоніт октадецилдиметиламіно-γ-пропілкремнезем (SiO_2-ЧАС) для сорбційного концентрування мікрокількостей бромід- та бромат-іонів. Властивості SiO_2-ЧАС по відношенню до бромід- та бромат-іонів порівняні з властивостями комерційного аніоніту АВ-17. Запропонована методика концентрування бромат-іонів на SiO_2-ЧАС з наступним елююванням та спектрофотометричним визначенням BrO_3^- перевірена при аналізі водопровідної води методом введено-знайдено. Метод дозволяє визначати бромат-іони із чутливістю $1{,}0\cdot10^{-6}$ моль/л при $Sr \le 0{,}2$.

***Zaitsev V.M., Zuy M.F., Slivchuk L.A., Gerda V.I. Sorption of microquantities of bromate- and bromide-ions on AV-17 and octadecyldimethyl-γ-aminopropylsilica gel anionites** – New anionite octadecyldimethyl-γ-aminopropylsilica gel (SiO_2-QAS) has been proposed for sorption preconcentration of microquantities of bromate- and bromide-ions. Properties of SiO_2-QAS concerning BrO_3^-- and Br^-- ions have been compared with the properties of commercial anionite AV-17. New method for determination of BrO_3^- has been developed using SiO_2-QAS and it has been checked on analysis of tap water by standard addition method.*

Ключові слова: *сорбція, кремнезем з привитими групами ЧАС, спектрофотометрія, бромат, бромід*
Keywords: *sorption, silica gel with immobilized quaternary ammonium salt, spectrophotometry, bromide, bromate*

В об'єктах навколишнього середовища бром знаходиться переважно у вигляді бромідів. Вміст бромідів може складати від декількох мкг/л (річкова та питна вода) до десятків мг/л (морські, підземні та нафтовмісні води). ГДК бромід-іонів для вод комунально-побутового призначення складає 0,2 мг/л. Броматіони, що можуть утворюватися з бромід-іонів при дезинфекції вод озонуванням або хлоруванням, є більш токсичними порівняно з останніми та проявляють канцерогенні властивості навіть при незначних концентраціях. ГДК для них у питній воді пропонується встановити на рівні 10 мкг/л [1–3].

Застосування гібридних методів аналізу, що включають концентрування мікроелементів на сорбентах з різними функціональними групами та їх подальше визначення високочутливими методами, дає можливість інтенсифікувати пробопідготовку та аналіз різноманітних об'єктів. Для відділення та концентрування галогенід–іонів застосовують іоніти неорганічної та органічної природи: полімери класу Дауекс, силікагель, оксид алюмінію, гідроксиди титану та цирконію [1, 4]. Такі сорбенти були використані лише для відділення достатньо великих кількостей бромід-іонів (0,01–1,0 М розчини) і не використовувались для відділення та концентрування мікрокількостей бромід-іонів. Відомості з твердофазного концентрування бромат-іонів взагалі відсутні в літературі.

Для концентрування та виділення неорганічних аніонів, в тому числі бромат- та бромід-іонів ефективними сорбентами є сильноосновні аніонообмінники з четвертинними амонійними групами. Тому в даній роботі були досліджені процеси концентрування мікрокількостей бромат- і бромід-іонів на сорбентах такого типу.

Метою даної роботи було вивчення можливості використання нового іоніту октадецилдиметиламіно-γ-пропілкремнезему (SiO_2-ЧАС) та комерційного сильноосновного аніонообмінника АВ-17 для сорбційного концентрування мікрокількостей бромід- та бромат-іонів з наступним їх спектрофотометричним визначенням.

Експериментальна частина

Вихідні $1{,}0\cdot10^{-1}$ М розчини броматy та броміду калію готували розчиненням точної наважки відповідної солі кваліфікації "х.ч." в дистильованій воді. При цьому концентрацію розчину KBr перевіряли титри-

© В.М. Зайцев, М.Ф. Зуй, Л.А. Сливчук, В.І. Герда

метрично за методом Фольгарда, використовуючи $1{,}0\cdot10^{-1}$ М розчин нітрату срібла [5]. Робочі розчини $KBrO_3$ і KBr з концентаціями $1{,}0\cdot10^{-2}$ М, $1{,}0\cdot10^{-3}$ М і $1{,}0\cdot10^{-4}$ М готували розведенням вихідних розчинів безпосередньо перед використанням.

Кислотність контролювали за допомогою pH-метра типу pH-673 зі скляним електродом. Оптичну густину розчинів вимірювали на спектрофотометрі СФ-46. Для перемішування розчинів під час сорбції використовували пристрій ЛАБ-ПУ-01.

Для підготовки аніоніту АВ-17 до роботи його заливали насиченим розчином хлориду натрію на добу. Далі іонообмінник переносили в ділильну воронку та обробляли 2% розчином HCl до негативної реакції на іони заліза (III). Сорбент ретельно промивали дистильованою водою до негативної реакції на хлорид-іони. Отриманий аніонообмінник в Cl^-- формі висушували на повітрі та зберігали в темних банках з притертими пробками [6].

Октадецилдиметиламіно-γ-пропілкремнезем (SiO_2-ЧАС) отримували модифікуванням кремнезему марки "Merk" ($V_{пор.}$=0,174–0,84 $см^3/г$, S=480–540 $м^2/г$). Перед синтезом кремнезем обробляли при 120°С концентрованою HNO_3 протягом 8 годин, постійно перемішуючи. Далі кремнезем відділяли декантацією, ретельно промивали бідистильованою водою до нейтрального pH промивних вод та висушували при 150°С. Безпосередньо перед модифікуванням наважку кременезема витримували при 400°С протягом 6 годин та охолоджували в ексикаторі.

Синтез сорбенту SiO_2-ЧАС проводили наступним чином: до суспензії 10 г очищеного кремнезему в 40 мл абсолютного ацетонітрилу при постійному перемішуваннні додавали 3,5 мл метанольного 72% розчину октадецилдиметиламіно-γ-пропіл-триметоксисилану в хлоридній формі, як джерела четвертинної амонійної солі, в 40 мл ацетонітрилу. Реакційну суміш перемішували 30 хвилин при кімнатній температурі, після чого продовжували перемішувати при 80°С протягом 1 доби. Модифікований кремнезем SiO_2-ЧАС відфільтровували, переносили в аппарат Сокслета та відмивали ацетонітрилом. Кінцевий продукт висушували спочатку на повітрі, а потім 4 години при 140°С у вакуумі.

Отриманий SiO_2-ЧАС був охарактеризований за допомогою ІЧ-спектроскопії. Про модифікування кремнезему свідчить поява в ІЧ-спектрі смуг поглинання в області 2800–3000 $см^{-1}$, що відносяться до валентних коливань С–Н зв'язків метильних та метиленовых груп порівняно з спектром вихідного кремнезему. Крім того, спостерігаються зміни в області 1200–1500 $см^{-1}$, що обумовлено валентними коливаннями С–N і С–С зв'язків, а також деформаційними *ас*. та *сим*. коливаннями С–Н зв'язків хімічно закріплених четвертинних амонійних групп (ЧАГ).

Концентрацію групп ЧАС в хлоридній формі на модифікованому кремнеземі визначали кондуктометричним титруванням водної суспензії SiO_2-ЧАС розчином $AgNO_3$. На основі отриманих даних було розраховано вміст хлорид-іонів і, відповідно, кількість ЧАГ на поверхні сорбенту, яка становить 0,44 ммоль/г.

Сорбцію бромат- та бромід-іонів на досліджуваних іонітах проводили в статичному режимі. Для встановлення оптимальних умов сорбції в плоскодонні колби вносили по 0,05–0,10 г сорбенту, додавали буферний розчин з певним значенням pH (2,0–10,0), розчин броміду або бромату калію та проводили сорбцію протягом 5–60 хв при постійному перемішуванні на механічному струшувачі. Після сорбції відбирали аліквотну частину розчинів та визначали ступінь вилучення бромат- та бромід-іонів за відомими спектрофотометричними методиками.

Повну статистичну обмінну ємність (ПСОЄ) сорбентів АВ-17 та SiO_2-ЧАС визначали наступним чином. До 0,5–1,0 г сорбенту додавали 25 мл $1{,}0\cdot10^{-2}$ М розчину $KBrO_3$ або KBr та залишали на 10 годин при постійному перемішуванні. Далі відбирали аліквотну частину розчину та визначали залишкову концентрацію відповідних аніонів [6]. Для вибору оптимальних умов концентрування сорбцію Br^-- та BrO_3^--іонів проводили в інтервалі pH 1–10 впродовж 0–60 хв.

Ступінь вилучення іонів розраховували за формулою:

$$R(\%) = \frac{(C_o - C_p)}{C_o}\cdot 100\%,$$

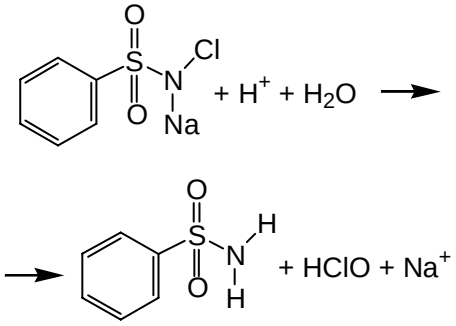
де C_o і C_p– відповідно концентрація іонів у розчині до та після сорбції, М.

ПСОЄ розраховували за формулою:

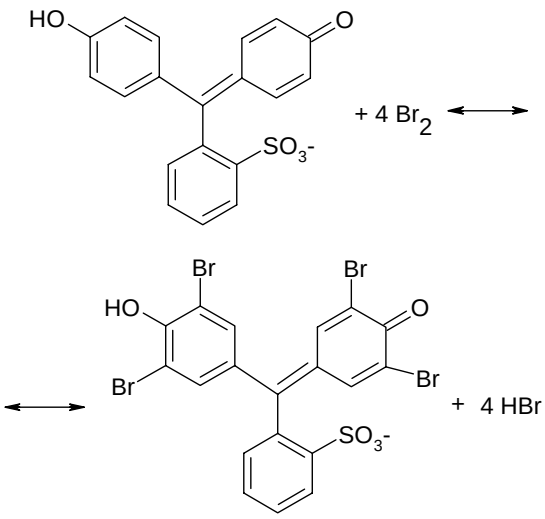
$$ПСОЕ(ммоль/г) = \frac{(C_o - C_p)\cdot V}{m},$$

де C_o і C_p– відповідно концентрація іонів у розчині до та після сорбції, М; V – об'єм розчину, мл; m – маса сорбенту, г.

Залишкову кількість Br^- та BrO_3^- в розчині після сорбції визначали спектрофотометричним методом за наступними методиками: вміст бромат-іонів визначали за реакцією з Fe(II) при pH 1,0 та наступним зв'язуванням залишкового неокисненого Fe(II) з орто-фенантроліном в забарвлений комплекс [7], а бромід визначали за реакцією окиснення хлораміном Б у присутності фенолового червоного [8], за схемою:



$HClO + 2HBr \rightarrow 2Br_2 + HCl + H_2O$

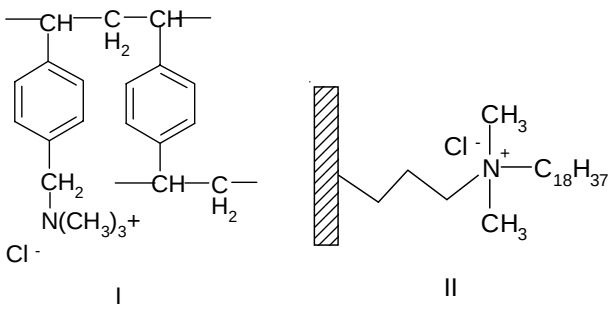


Концентраційний інтервал визначення бромат-іонів складає $1 \cdot 10^{-5}$–$8 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Градуювальний графік визначення бромату є нелінійним та описується рівнянням: $A = 1{,}29 \cdot \exp(-3{,}75 \cdot 10^4 \cdot C)$, де C – концентрація BrO_3^-, моль/л. $R^2 = 0{,}98$. Межа визначення складає $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Рівняння градуювального графіка визначення броміду має лінійний вигляд: $A = 0{,}01 + 7{,}10 \cdot 10^3 \cdot C$, де C – концентрація Br^-, моль/л. Інтервал визначення бромід-іонів - від $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ до $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Межа визначення за 3s-критерієм дорівнює $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Результати та їх обговорення

Іоніти АВ-17 та SiO_2-ЧАС схожі між собою за будовою прищепленого шару – вони містять ковалентно іммобілізовані четвертинні амонійні групи. Це надає АВ-17 та SiO_2-ЧАС аніонообмінні властивості. Проте зазначені іоніти мають різні матриці – полістирол–дивінілбензольну для АВ-17 (I) та кремнеземну для SiO_2-ЧАС (II). Подібність будови іммобілізованого шару іонітів обумовлює їх близькі аніонообмінні та сорбційні властивості:



I II

Дійсно, як видно з рис. 1 умови вилучення бромід-іонів на обох аніонообмінниках майже збігаються: в усьому вивченому діапазоні кислотності (1< pH <10) обидва іонообмінники забезпечують ефективне (на 60–90%) вилучення бромід та бромат-іонів з розведених ($1 \cdot 10^{-5}$–$6 \cdot 10^{-5}$ М) розчинів їх солей. Проте, оптимальні умови вилучення вивчених аніонів на полімерних та органо-мінеральних іонообмінниках дещо різняться. На аніоніті АВ-17 максимальне вилучення (до 90%) Br^--іонів досягається в інтервалі pH 4,0–10,0, а адсорбційна рівновага встановлюється протягом 20 хвилин (рис. 2, а). На SiO_2–ЧАС оптимальна величина pH водного розчину для вилучення броміду дещо вужча і складає 7,5–10,0 одиниць pH (рис. 1, крива 2). Проте максимальне вилучення броміду у зазначеному інтервалі кислотності (85–90 %) досягається швидше – за 10–15 хв. (рис. 2, б).

Із зменшенням концентрації бромід-іонів від $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ до $3{,}0 \cdot 10^{-5}$ моль/л швидкість сорбції бромід-іонів на АВ-17 знижується і час встановлення адсорбційної рівноваги досягає 30 хв. Особливо відчутне падіння ефективності вилучення аніонів спосте-

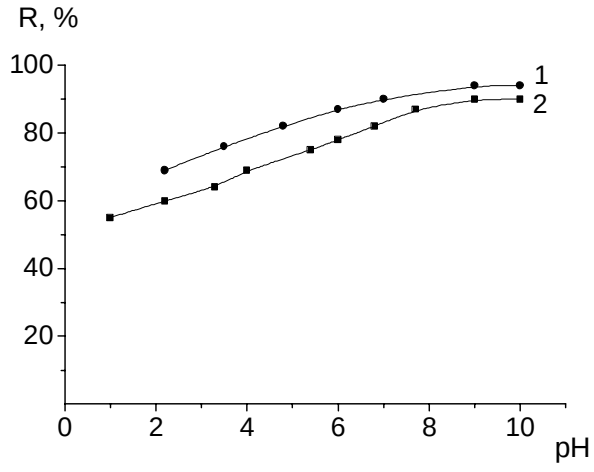


Рис. 1 Залежність ступеня вилучення Br^--іонів аніонітами АВ-17 (1) та SiO_2-ЧАС (2) від pH водного середовища. $m_c = 0{,}1$ г; $v_{заг} = 10$ мл; $c_{Br} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, t = 15 хв.

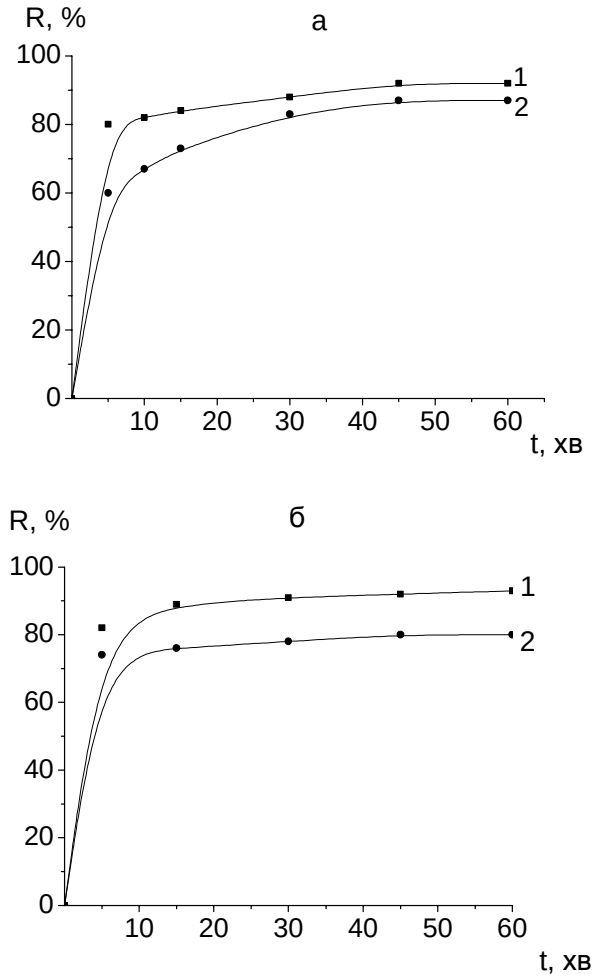


Рис. 2. Залежність ступеня вилучення Br^- аніонітами АВ-17 (а) та SiO_2-ЧАС (б) від тривалості контакту фаз. m_c=0,1г; $V_{заг}$= 10 мл; pH=5,0; c_{Br}, моль/л: $1\cdot10^{-4}$ (1); $3\cdot10^{-5}$ (2).

рігається при тривалості контакту фаз 5–20 хв. За зазначених умов ступінь вилучення знижується на 5–10% (рис. 2, а). Подібні дані були отримані і при вивчені сорбції бромід-іонів із розведених розчинів на SiO_2–ЧАС. При зменшенні концентрації Br^--іонів до $2{,}0\cdot10^{-5}$ М, ступінь їх вилучення на SiO_2–ЧАС зменшувався на 3–5%. Проте, час встановлення рівноваги залишався незмінним.

Сорбція бромат-іонів аніонітом АВ-17 не залежить від кислотності водного середовища в інтервалі pH 2,0–9,0 (рис. 3, крива 1). Максимальний ступінь вилучення досягає 85–90% вже через 5–10 хвилин, що свідчить про високі кінетичні властивості аніоніту АВ-17 по відношенню до BrO_3^- (рис. 4, а). Зменшення концентрації BrO_3^--іонів від $1\cdot10^{-4}$ до $2\cdot10^{-5}$ моль/л не впливає на швидкість сорбції, R при цьому знижується незначним чином.

При заміні полімерного аніоніту АВ-17 на кремнезем з хімічно закріпленими ЧАГ (SiO_2-ЧАС) оптимальний інтервал pH розчину, при якому відбувається найповніше вилучення BrO_3^- - іонів, становить 5,0–10,0 (рис. 3, крива 2). Широкий діапазон pH активної дії сорбентів АВ-17 та SiO_2-ЧАС можна пояснити високою основністю аніонітів за рахунок наявності четвертинних амонійних груп та їх спорідненістю до BrO_3^-.

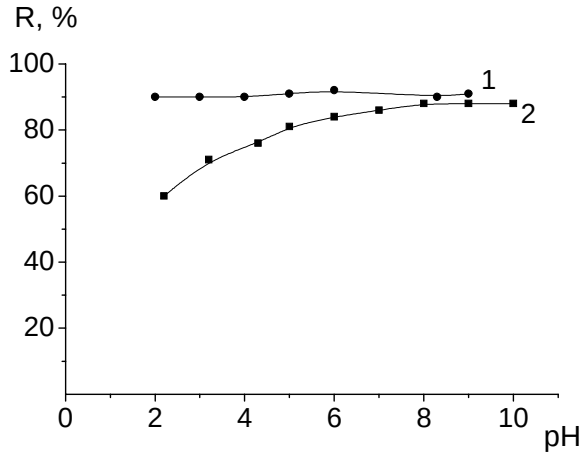


Рис. 3. Залежність ступеня вилучення BrO_3^--іонів аніонітами АВ-17 (1) та SiO_2-ЧАС (2) від pH водного середовища. $C_{BrO3-} = 4\cdot10^{-5}$ моль/л, m_s = 0,1 г, t = 15 хв.

Причиною деякого звуження pH діапазону сорбції BrO_3^- для SiO_2-ЧАС, можливо, є стеричні фактори та більш гідрофобні властивості довголанцюгового вуглеводневого замісника $-C_{18}H_{37}$ в функціональній групі SiO_2-ЧАС на відміну від ЧАГ на АВ-17, що містять тільки метильні замісники при амонійному азоті.

Максимальний ступінь вилучення BrO_3^--іонів модифікованим кремнеземом дорівнює 80–90% і досягається при тривалості контакту фаз 15–25 хвилин (рис. 4, б).

Визначена повна статична обмінна ємність (ПСОЄ) досліджуваних аніонітів для АВ-17 складає 70 мкмоль/г по BrO_3^- та 330 мкмоль/г по Br^-, а у випадку SiO_2-ЧАС величина ПСОЄ дорівнює 54 мкмоль/г та 240 мкмоль/г для BrO_3^- і Br^-. Таким чином, ємність аніонітів АВ-17 та SiO_2-ЧАС по відношенню до бромід-іонів вища, ніж їх ємність по відношенню до бромат-іонів. Це можна пояснити відомим фактом, що спорідненість сильноосновних аніонітів до неорганічних однозарядних аніонів збільшується в ряду $F^- < Cl^- < BrO_3^- < IO_3^- < Br^- < I^- < ClO_4^-$ [9]. Більша спорідненість аніонів до іонітів відповідає і більшим константам рівноваги при іонному обміні. Наприклад, константи рівноваги для Br^-- та BrO_3^- - іонів для сильноосновного аніоніту Дауекс 1, що має триметиламонієві групи, відповідно дорівнюють 2,8 та 0,8 [9]. Меншу ємність аніонітів відносно бромат-іонів можна пояснити також високою гідрофільністю

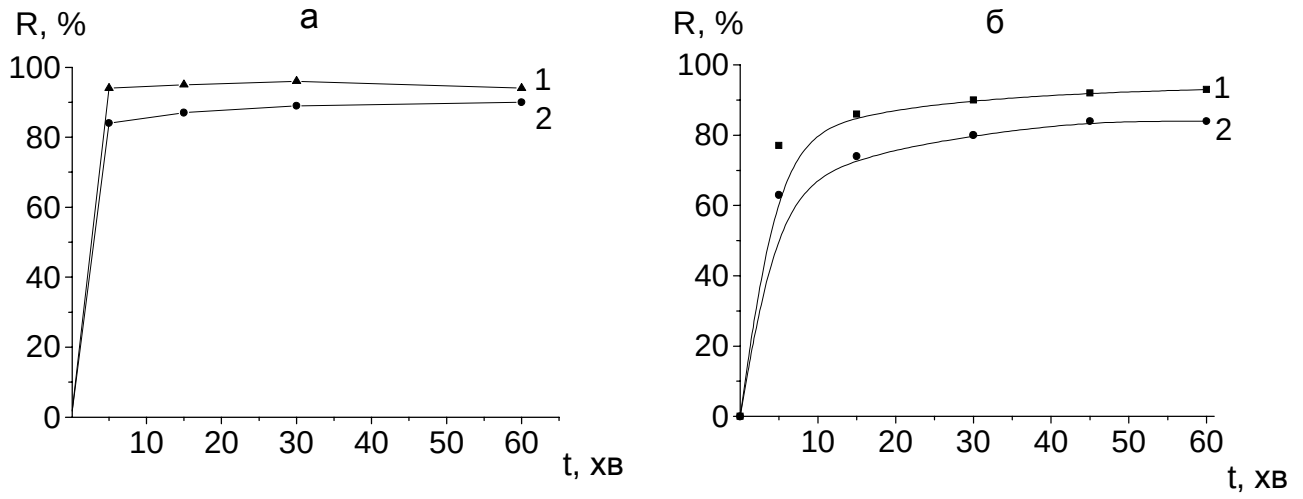


Рис. 4. Залежність ступеня вилучення BrO_3^- аніонітами АВ-17 (а) та SiO_2-ЧАС (б) від тривалості контакту фаз. C_{BrO3-}, моль/л: $1\cdot10^{-4}$ (1), $2\cdot10^{-5}$ (2); pH = 6,0 ; m_s = 0,1 г; $V_{заг}$ =10 мл.

BrO_3^-, тому і асоціативний зв'язок бромат-ЧАГ буде слабшим порівняно з парою Br^- – ЧАГ [10, 11].

Також ми припускаємо, що сила електростатичної взаємодії між групами ЧАС іоніту та неорганічними аніонами пов'язана з симетрією іонів утвореної іонної пари. Стійкіші іонні асоціати мають утворюватися між неорганічними аніонами та органічними катіонами, що мають більш високий ступінь симетрії. В даному випадку триметиламонієва група має вищу симетрію порівняно з октадецилдиметиламонієвою, тому Br^-- та BrO_3^--іони повинні міцніше утримуватися на АВ-17, ніж на SiO_2-ЧАС.

Більш високі дані ПСОЄ для Br^- і BrO_3^- на аніоніті АВ-17 порівняно з SiO_2-ЧАС можна пояснити більшою кількістю груп ЧАС на АВ-17, ніж на SiO_2-ЧАС (приблизно 1ммоль/г для АВ-17 та 0,5 ммоль/г – для SiO_2-ЧАС).

Вивчено заважаючий вплив фосфат-, карбонат-, хлорид- та сульфат-іонів, як головних компонентів природних вод, на сорбцію BrO_3^- та Br^-. Як видно з наведеної діаграми (рис. 5, а), ступінь вилучення бромат- та бромід-іонів аніонітом АВ-17 практично не змінюється в присутності зазначених аніонів. З наступної діаграми (рис. 5, б) видно, що ступінь вилучення бромат-іонів SiO_2-ЧАС в присутності сторонніх іонов також змінюється незначним чином. На вилучення бромід-іонів SiO_2-ЧАС неорганічні аніони впливають сильніше (рис. 5, б). Ступінь вилучення бромід-іонів зменшується з 90 до 70%, тому при аналізі реальних об'єктів необхідно створювати близький сольовий фон.

Для елюювання бромат- та бромід-іонів були досліджені водні розчини нітрату натрію різної концентрації. За результатами дослідження, бромат- та бромід-іони краще всього вимиваються 1 М і 2 М розчином нітрату натрію. Отримані дані показали, що при використанні 0,1 М розчинів нітрату натрію повнота вилучення аніонів істотно зменшується – з 80 до 40%.

Запропонована методика концентрування бромат-іонів на SiO_2-ЧАС з наступним елююванням та спектрофотометричним визначенням BrO_3^--іонів була перевірена при аналізі водопровідної води методом введено-знайдено.

Методика концентрування та визначення бромат-іонів:

В конічні плоскодонні колби ємністю 100 мл додавали буферний розчин з pH 5,0, розчин броматy калію (до кінцевої концентрації $1\cdot10^{-6}$–$5\cdot10^{-6}$ М), доводили об'єм розчину до 50 мл водопровідною водою, вносили по 0,20 г сорбенту та проводили сорбцію протягом 10 хв. при постійному перемішуванні на механічному струшувачі. Після сорбції сорбент відфільтровували, промивали 20–40 мл води, бромат елюювали з сорбенту 5 мл 2 М $NaNO_3$, повторюючи елюювання одним і тим же розчином $NaNO_3$ 10 разів, до елюату додавали 0,2 мл 5 М сірчаної кислоти, 0,1 мл $5\cdot10^{-3}$ М розчину Fe(II), чекали 5 хв, далі додавали 3 мл ацетатного буферного розчину з pH 5 та 0,6 мл розчину $5\cdot10^{-3}$ М фенатроліну, доводили дистильованою водою до 10 мл, перемішували розчин та вимірювали оптичну густину розчину при 510 нм в кюветах з товщиною шару 2 см відносно води та визначали вміст бромат-іонів.

Результати визначення бромат-іонів в модельних розчинах та водопровідній воді наведені в таблиці.

Як видно з даних таблиці, методика дозволяє визначати бромат-іони із чутливістю $1{,}0\cdot10^{-6}$ М. Відносне стандартне відхилення не перевищує 0,2, коефіцієнт концентрування дорівнює 10. Отримані ре-

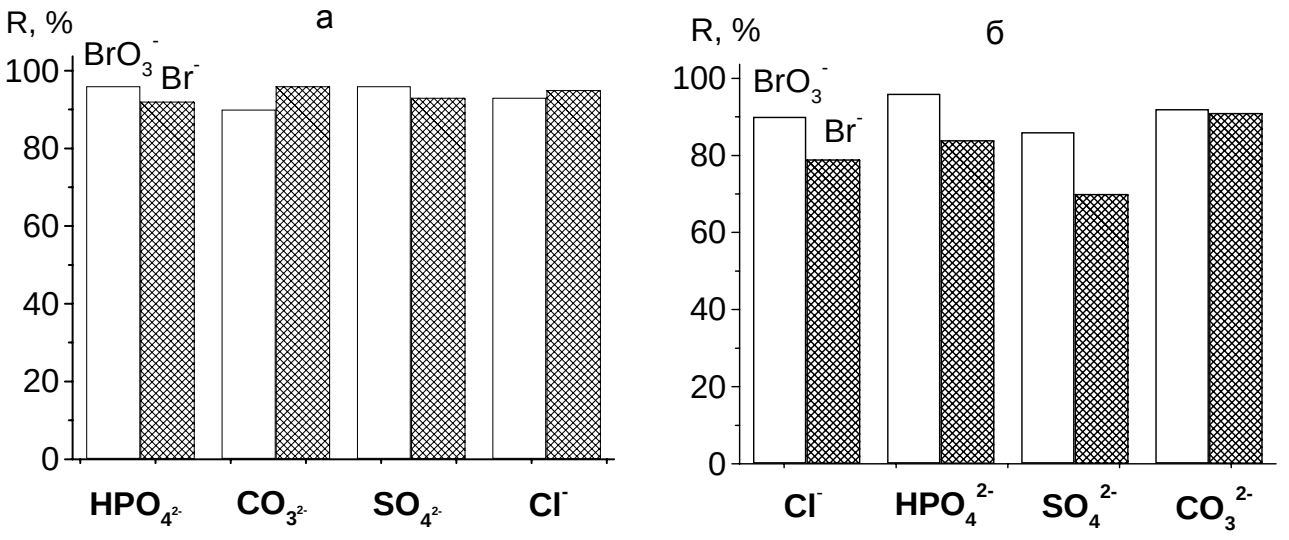


Рис. 5. Діаграма сорбції бромат- та бромід-іонів на аніонітах АВ-17 (а) та SiO_2-ЧАС (б) в присутності сторонніх іонів. c_{BrO3-}= 6·10^{-5} моль/л; c_{Br-}= 1·10^{-4} моль/л; с(HPO_4^{2-}) = 0,5 мг/л; с(CO_3^{2-}) = 50 мг/л; с(SO_4^{2-}) = 250 мг/л; с(Cl^-) = 200 мг/л.

Таблиця. Результати визначення BrO_3^- в модельних розчинах та водопровідній воді методом введено-знайдено (n=4, P=0,95)

Досліджуваний зразок	С(BrO_3^-), моль/л		S_r
	Введено	Знайдено	
Модельний розчин № 1	2,5·10^{-6}	(2,8 ± 0,6)·10^{-6}	0,15
Модельний розчин № 2	5,010^{-6}	(5,4 ± 0,4)·10^{-6}	0,13
Водопровідна вода № 1	2,0·10^{-6}	(2,2 ± 0,7)·10^{-6}	0,20
Водопровідна вода № 2	3,0·10^{-6}	(3,2 ± 0,8)·10^{-6}	0,15

зультати свідчать про задовільну точність та відтворюваність запропонованої методики та можливість її застосування для аналізу природних вод та стічних вод хімічних і фармацевтичних підприємств із підвищеним вмістом бромату.

Таким чином, в результаті дослідження сорбції бромат- та бромід-іонів аніонітами кремнезем-ЧАС та АВ-17 встановлено високі ступені вилучення та висока швидкість сорбції, що дозволяють використовувати запропоновані аніоніти для концентрування мікрокількостей бромат- та бромід-іонів з водних розчинів.

Література

1. *Полянский И.Г.* Аналитическая химия брома. – М.: Наука, 1980. – 247 с.
2. *Розен Б.Я.* Геохимия брома и йода. – М.: Недра, 1970. – 144 с.
3. *Пилипенко А.Т., Зуй О.В., Терлецкая А.В.* Хемилюминесцентное определение брома и бромидов в водах. // Журн. аналит. химии. – 1983, № 8. – С. 1408–1413.
4. *Айвазов Б.В.* Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. – М.: Высшая школа, 1986. – 207 с.
5. *Коростелев П.П.* Реактивы и растворы в металлургическом анализе. – М.: Металлургия, 1977. – 400 с.
6. *Белявская Т.А., Большова Т.А., Брыкина Г.Д.* Хроматография неорганических веществ. – М.: Высшая школа, 1986. – 206 с.
7. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – 480 с.
8. *Уильямс Дж.* Определение анионов. – М.: Химия, 1982. – 662 с.
9. *Инцеди Я.* Применение комплексов в аналитической химии. – М.: Мир, 1979. – 376 с.
10. *Mbuna J., Takayanagi T., Oshima M., Motomizu S.* Evaluation of weak ion association between tetraalkylammonium ions and inorganic anions in aqueous solutions by capillary zone electrophoresis // J. Chromatogr. A. – 2004. – 1022. – P. 191–200.
11. Lucy C.A. Factors affecting selectivity of inorganic anions in capillary electrophoresis // J. Chromatogr. A. – 1999. – 850, № 1–2. – P. 319–337.