УДК 543.054, 543.061, 543.062, 619:612.284(04)

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.1.13

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА СТАБИЛЬНОГО СУБМИКРОННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ Cu(II)

© Р. Р. Ильясова, Г. С. Усманова, З. А. Ганиева, Г. Р. Зайнуллина,
И. А. Массалимов, А. Г. Мустафин, А. И. Юсупова

Бакирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450074 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

Тел.: +7 (927) 315 55 71.

*Email: Ilyasova_R@mail.ru

Осуществлен синтез частиц оксида алюминия субмикронного размера с целью дальнейшего применения в качестве эффективного сорбента для сорбционного извлечения меди (II) в модельных образцах и пробах речной воды с использованием фотометрического метода анализа. Изучены параметры, влияющие на синтез микрочастиц оксида алюминия: концентрация гидроксида натрия, время хранения полученного сорбента, влияние диспергирующего агента (стабилизатора) – глицерина. Сорбционные свойства микрочастиц оксида алюминия изучены в статическом и динамическом режимах. Показано, что для получения микрочастиц оксида алюминия при взаимодействии хлорида алюминия и гидроксида натрия с последующей термообработкой полученного порошка при 500 °C необходимая концентрация гидроксида натрия составляет 2 моль/л. Установлено, что ионы меди (II) сорбируются на микрочастицах оксида алюминия с высокой степенью извлечения до 98,9% в модельных растворах. При выполнении фотометрического анализа для количественного определения концентрации меди (II) строили калибровочные кривые, которые были линейными в диапазоне 5–100,0 мг/л. Проведено сорбционное извлечение меди (II) в статическом и динамическом режимах частицами оксида алюминия в пробах речной воды. Степень извлечения составила 98,8%. Простота экспериментальной процедуры синтеза микрочастиц оксида алюминия и сорбционного концентрирования, высокая эффективность сорбции, краткий по временному фактору анализ проб и использование недорогого сорбента демонстрируют потенциал данного подхода для серийного анализа следовых количеств соединений меди (II) в речной воде.

Ключевые слова: микрочастицы оксида алюминия, сорбционное извлечение ионов меди (II).

Введение

В настоящее время загрязнение природной воды соединениями тяжелых металлов в результате деятельности человека становится глобальной экологической проблемой. Токсичность тяжелых металлов заключается в их доказанных кумулятивных, мутагенных и канцерогенных свойствах. Соединения меди (II), попадая в биосистемы по цепочке «недостаточно очищенные промышленные сточные воды – природный водоем – питьевая вода», могут привести при избыточном содержании к серьезным нарушениям здоровья.

Медь является биогенным элементом и имеет биологическое значение для биосистем. Однако избыток ионов меди (II) опасен для живых организмов, т.к. ионы Cu(II) образуют устойчивые комплексные соединения, активизирующие реакции свободно-радикального окисления органических молекул в клетках, что приводит к нарушению функционирования ряда ферментов. В ряду устойчивости металл-лигандных комплексов – комплексы Cu(II) при избыточном содержании занимают первое место, что характеризует ионы меди (II) как высокотоксичные. С учетом высоких объемов мировой добычи (итоги 2019 г. свидетельствуют о росте производства и потребления меди на 4%)

медь становится одним из наиболее опасных загрязнителей биоты [1–4].

В свете этих фактов очистка сточных вод от ионов меди (II) становится совершенно необходимой. Поэтому перед учеными-экологами стоит сложная задача – эффективная очистка сточных вод.

Существующие на сегодняшний день способы удаления тяжелых металлов, в т.ч. ионов меди (II) из сточных вод недостаточно эффективны, являются дорогостоящими и требуют больших затрат энергии и ресурсов. А применяемые технологии требуют соблюдения определенных условий, выполнение которых иногда крайне сложно.

Целью настоящей работы явилось изучение способа синтеза и сорбционных свойств микрочастиц оксида алюминия по отношению к ионам меди (II) для разработки высокоэффективного экономического сорбента, который работал бы в условиях, близких к нейтральным, при температурах, близких к комнатным.

Экспериментальная часть

Все реагенты, использованные в эксперименте, были аналитической чистоты и использовались без дальнейшей очистки. Калибровочные растворы меди (II) готовили из стандартного раствора с кон-

центрацией 1 г/л с использованием бидистиллированной воды.

Размер частиц полученного оксида алюминия определяли с помощью лазерного анализатора размера частиц SALD 7071 (Шимадзу, Япония), который позволяет определять размеры частиц в диапазоне от 10 нм до 300 мкм, обеспечивает высокую точность измерений, минимальное время анализа.

Изучение сорбционных свойств иона меди (II) полученными частицами субмикронного оксида алюминия проведено в статическом и динамическом режимах. Для проведения сорбции меди (II) в статическом режиме помещали в коническую колбу необходимое количество микрочастиц оксида алюминия в качестве сорбента, добавляли модельный водный раствор меди (II). Далее после проведения сорбционного процесса на вибрационной мешалке отделяли осадок от фильтрата, после чего в фильтрате определяли остаточное содержание Cu(II) . Для проведения сорбции в динамическом режиме в качестве мини – колонки с сорбентом использовали стеклянную бюретку с воронкой (длина бюретки 30 см), которую заполнили сорбентом, после чего пропускали через колонку с сорбентом порции водного раствора Cu(II) . Перед использованием мини-колонки ее тщательно очищали этанолом, промывали бидистиллированной водой, чтобы избежать внешнего загрязнения.

Эффективность сорбции ионов Cu(II) исследовали по измерению степени извлечения R (%) по формуле:

$$R = [C_0 - C / C_0] \times 100\%,$$

где C_0 и C – исходная и равновесная концентрации ионов Cu(II) в растворе, (моль/л).

Для проведения аналитических исследований использован фотометрический метод анализа (калориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2МП). Количественный анализ содержания меди (II) основан на образовании окрашенного в фиолетовый цвет аммиачного комплекса меди (II) при взаимодействии меди (II) с водным раствором аммиака. Оптическую плотность раствора меди измеряли при длине волны $\lambda = 590$ нм [5].

Исследования были проведены с использованием модельных растворов Cu(II) , а также речной воды. Образцы речной воды были отобраны (ноябрь–декабрь 2019 г.). Для всех экспериментов данные статистического анализа выражали как среднее из трех независимых измерений образца.

Результаты и их обсуждение

В настоящее время известно несколько способов получения оксида алюминия в мелкодисперсном состоянии [6–8].

В настоящей работе в качестве исходного реагента при синтезе микрочастиц оксида алюминия использован хлорид алюминия. Синтез микрочастиц оксида алюминия для сорбционных испыта-

ний осуществили по известной в неорганической химии реакции [8]:

По окончании синтеза смесь фильтровали через складчатый фильтр, отделяя фильтрат от осадка. Образовавшийся порошок был промыт несколько раз дистиллированной водой и высушен при 500 °С. Для стабилизации размера полученных микрочастиц оксида алюминия предварительно готовили глицерин, который добавляли к исходной реакционной смеси в соотношении 1:1000.

В качестве параметров, варьируемых при поиске оптимальных условий синтеза оксида алюминия в субмикронном виде были выбраны: концентрация гидроксида натрия, время хранения полученного сорбента, влияние диспергирующего агента (стабилизатора) – глицерина.

На *рис. 1* показана зависимость размера образовавшихся частиц оксида алюминия от концентрации гидроксида натрия. Размер частиц на момент получения частиц составил от 8 до 40 мкм в зависимости от концентрации гидроксида натрия. Видно, что с ростом концентрации гидроксида натрия в системе размер частиц увеличивается. При концентрации гидроксида натрия 2 моль/л наблюдалось выпадение достаточно большого количества микрочастиц оксида алюминия в виде порошка. Дальнейшие сорбционные исследования проводились с использованием данного образца по известной методике [9–12].

Рис. 1. Зависимость размера частиц микрочастиц оксида алюминия от концентрации гидроксида натрия.

Получение микрочастиц оксида алюминия, устойчивых по размеру во времени, без стабилизации и введения диспергирующего агента, достаточно сложно. На *рис. 2* приведена зависимость размера частиц оксида алюминия от времени хранения полученного вещества. Видно, что с течением времени происходит агрегация частиц в более крупные по размеру.

Рис. 2. Зависимость размера частиц оксида алюминия от времени хранения.

Важность синтеза получения стабильных частиц субмикронного размера в течение определенного времени связана с тем, что время, в течение которого система сохраняет устойчивость, должно быть сопоставимо со временем формирования материалов на его основе. Поэтому для стабилизации полученных частиц оксида алюминия потребовалось введение диспергирующего агента. В работе в качестве диспергирующего агента использован глицерин, хорошо зарекомендовавший себя для получения ультрадисперсных систем.

Рис. 3. Влияние концентрации стабилизатора глицерина C₃H₈O₃ на размер частиц оксида алюминия.

Как следует из данных, приведенных на рис. 3, с увеличением концентрации глицерина размер частиц оксида алюминия возрастает, но незначительно, при этом система остается достаточно устойчивой. Таким образом, проведенное изучение стабилизирующего влияния глицерина подтвердило, что в изученных системах образуются стабильные дисперсные системы с частицами, близкими к субмикронному размеру. Наименьший размер частиц оксида алюминия наблюдался при концентрации глицерина 10%.

Установлено, что наиболее стабильные частицы оксида алюминия образуются при соотношении исходной реакционной массы и глицерина 1:1000. Как уменьшение, так и увеличение количества стабилизатора не влияло на процесс стабилизации, полученные частицы быстро коагулировались. Размер частиц оксида алюминия, полученного при добавлении в смесь 10%-ного глицерина 1/1000 от

общей доли смеси приводило к тому, что размер частиц оставался постоянным длительное время – до нескольких недель.

Сорбционные свойства полученных микрочастиц оксида алюминия по отношению к ионам меди (II) были исследованы по известной методике [8–9]. Как показали исследования, степень извлечения ионов меди (II) из модельного раствора составила 98.9%. При этом режим проведения сорбции (статический или динамический) не оказал значительного влияния на значения степени извлечения. Для сравнительного анализа проведено сорбционное извлечение соединений Cu(II) порошком Al₂O₃ – химическим продуктом с размером частиц 100 мкм. Степень извлечения Cu(II) при этом уменьшилась в 1.4 раза, т.е. полного извлечения не произошло (табл.).

Концентрация соединений меди (II) в реальных пробах, таких как природные воды, обычно достаточно низкая. Количественный анализ на содержание соединений Cu(II) после сорбционной очистки полученными микрочастицами оксида алюминия показал, что медь (II) эффективно извлекается частицами полученного вещества, степень извлечения составила 98.2%.

Таблица

Степень извлечения Cu(II) частицами оксида алюминия различной степени дисперсности (исходная концентрация в модельном растворе Cu(II) 1 г/л)

Степень извлечения R, %	
Al ₂ O ₃ с размером частиц 100 мкм	Al ₂ O ₃ с размером частиц 8 мкм
72.5	98.9

Выводы

1. Экспериментально определены оптимальные условия синтеза микрочастиц оксида алюминия. Установлено, что в системе AlCl₃ и NaOH образуются частицы размером 8 мкм, близкие к субмикронному диапазону размера частиц.

2. Показана возможность стабилизации размера микрочастиц оксида алюминия с помощью глицерина.

3. Показана высокая сорбционная эффективность микрочастиц оксида алюминия по отношению к Cu(II).

ЛИТЕРАТУРА

1. Вергейчик Т. Х. Токсикологическая химия. М.: Медпресс – информ. 2009.
2. Ильясова Р. Р., Саптарова Л. М., Когина Э. Н., Саптаров Ю. Н., Насибуллин А. Д., Каримова Г. И., Юрасов А. Ю. Определение тяжелых металлов в минерализатах биологических объектов методом атомно-абсорбционной спектроскопии // Вестник Баш. гос. ун-та. 2019. Т. 24. №2. С. 76–80.
3. Ильясова Р. Р., Саптаров Ю. Н., Князева О. А., Саптарова Л. М., Когина Э. Н. Определение ионов тяжелых металлов

- методом атомно-абсорбционной спектрометрии в плазме крови при интоксикации медно-цинковой колчеданной рудой // Вестник Баш. гос. ун-та. 2018. Т. 23. №2. С. 316–322.
4. Куценко С. А. Основы токсикологии. М.: Академа. 2011.
5. Копылова В. Д. Практикум по физико-химическим методам анализа. М.: Наука, 2012.
6. Практикум по неорганической химии под ред. Спицына В. И. М.: МГУ, 1976.
7. Ключников Н. Г. Практикум по неорганическому синтезу. М.: Просвещение, 1990.
8. Лидин Р. А. и др. Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия. 2000.
9. Практикум по общей химии / под ред. В. А. Бобкова и др. Высшая Школа, 2001.
10. Ильясова Р. Р., Силантьева Ю. В., Массалимов И. А., Мустафин А. Г. Изучение сорбционных свойств высокодисперсного пероксида кальция по отношению к ионам As (III), Sb (III), Bi (III) // Вестник Баш. гос. ун-та. 2019. №1. С. 66–70.
11. Ильясова Р. Р., Силантьева Ю. В., Массалимов И. А., Мустафин А. Г. Изучение влияния степени дисперсности вермикулита на его сорбционные свойства по отношению к ионам Cu (II) и Cd (II) // Вестник Баш. гос. ун-та. 2018. №4. Т. 23. С. 1068–1073.
12. Ilyasova R. R., Gainetdinova Yu. M., Massalimov I. A. and Mustafin A. G. A Study of the Sorption Properties of Iron-Containing Sorbent Nanoparticles with Respect to Heavy Metal Ions. Russian Journal of Physical Chemistry B, 2017. Vol. 11. No. 4. Pp. 704–707.

Поступила в редакцию 17.01.2020 г.

Послелдоработки – 04.03.2020 г.

STUDYING THE POSSIBILITY OF SYNTHESIS OF SUBMICRON-SIZED ALUMINUM OXIDE FOR SORPTION RECOVERY OF Cu(II)

© R. R. Ilyasova*, G. S. Usmanova, Z. A. Ganieva, G. R. Zaynullina,
I. A. Massalimov, A. G. Mustafin, A. I. Yusupova

*Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (927) 315 55 71.

**Email: ilyasova_r@mail.ru*

The synthesis of submicron-sized aluminum oxide was studied with the aim of using Cu(II) as an effective sorbent using the photometry method. The parameters affecting the synthesis of alumina microparticles were studied: NaOH concentration, storage time, glycerol stabilizer effect. The sorption properties of aluminum oxide are studied in static and dynamic modes. The results showed that for the production of microparticles of aluminum oxide with a size of not more than 12 μm in the interaction of AlCl_3 and NaOH with calcination at 500 $^\circ\text{C}$, the required concentration of NaOH is 2M. It was found that particles of Cu(II) are effectively sorbed by Al_2O_3 with a high degree of recovery of 99%. Sorption of Cu(II) by sorbent particles in river water samples was carried out. The degree of extraction was 98.8%. The simplicity and efficiency of the synthesis of Al_2O_3 , the high activity of the substance show the possibility of using the approach for serial analysis of Cu(II) in river water.

Keywords: microparticles of aluminum oxide, sorption recovery.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Vergeichik T. Kh. Toksikologicheskaya khimiya [Toxicological chemistry]. Moscow: Medpress – inform. 2009.
2. Il'yasova R. R., Saptarova L. M., Kogina E. N., Saptarov Yu. N., Nasibullin A. D., Karimova G. I., Yurasov A. Yu. Vestnik Bash. gos. un-ta. 2019. Vol. 24. No. 2. Pp. 76–80.
3. Il'yasova R. R., Saptarov Yu. N., Knyazeva O. A., Saptarova L. M., Kogina E. N. Vestnik Bash. gos. un-ta. 2018. Vol. 23. No. 2. Pp. 316–322.
4. Kutsenko S. A. Osnovy toksikologii [Toxicology basics]. Moscow: Akadema. 2011.
5. Kopylova V. D. Praktikum po fiziko-khimicheskim metodam analiza [Workshop on physico-chemical methods of analysis]. Moscow: Nauka, 2012.
6. Praktikum po neorganicheskoi khimii [Workshop on inorganic chemistry]. Ed. Spitsyn V. I. Moscow: MGU, 1976.
7. Klyuchnikov N. G. Praktikum po neorganicheskomu sintezu [Workshop on inorganic synthesis]. Moscow: Prosveshchenie, 1990.
8. Lidin R. A. i dr. Khimicheskie svoistva neorganicheskikh veshchestv [Chemical properties of inorganic substances]. Moscow: Khimiya. 2000.
9. Praktikum po obshchei khimii [Workshop on general chemistry]. Ed. V. A. Bobkova i dr. Vysshaya Shkola, 2001.
10. Il'yasova R. R., Silant'eva Yu. V., Massalimov I. A., Mustafin A. G. Vestnik Bash. gos. un-ta. 2019. No. 1. Pp. 66–70.
11. Il'yasova R. R., Silant'eva Yu. V., Massalimov I. A., Mustafin A. G. Vestnik Bash. gos. un-ta. 2018. No. 4. Vol. 23. Pp. 1068–1073.
12. Ilyasova R. R., Gainetdinova Yu. M., Massalimov I. A. and Mustafin A. G. A Study of the Sorption Properties of Iron-Containing Sorbent Nanoparticles with Respect to Heavy Metal Ions. Russian Journal of Physical Chemistry B, 2017. Vol. 11. No. 4. Pp. 704–707.

Received 17.01.2020.

Revised 14.02.2020.