

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.54:543.4:54.412.2:541.49

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МОЛИБДЕНА (VI) НА АНИОНО-ОБМЕННИКЕ АВ-17 В ВИДЕ СМЕШАНОЛИГАНДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С *o,o'*-ДИОКСИАЗОСОЕДИНЕНИЯМИ И ГИДРОКСИЛАМИНОМ

В. М. Иванов, А. В. Рыбаков, В. Н. Фигуровская, Г. В. Прохорова, Г. А. Кочелаева

(кафедра аналитической химии)

Найдены оптимальные условия концентрирования молибдена(VI) в виде смешанолигандных комплексов с гидроксиламином и люмогаллионом ИРЕА (ЛГ) или магнезоном ИРЕА (МГ) с использованием анионообменника АВ-17: область рН, время достижения равновесия, соотношение масс раствора и сорбента. Коэффициенты концентрирования не ниже 66 при объеме водной фазы 20 мл. Вычислены уравнения градуировочных графиков для определения 0.19–1.9 мкг молибдена в фазе сорбента методом спектроскопии диффузного отражения.

Биологическая роль молибдена впервые описана в 1930 г. [1]. Молибден важен в жизни растений и необходим для существования некоторых видов азобактерий [2]. Замечено, что урожайность бобовых культур падает при недостатке в почве молибдена, а отсутствие молибдена в рационе отрицательно сказывается на росте домашнего скота [3]. В связи с необходимостью определения микроконцентраций молибдена актуальна разработка недорогих и экспрессных методов его определения в объектах окружающей среды. Для определения молибдена используют инструментальные методы: нейтронно-активационный анализ, масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой, атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно связанной плазмой, адсорбционную вольтамперометрию [4–7], в то же время практически отсутствуют сравнительно простые и чувствительные методы. Представляют интерес комбинированные методы, сочетающие тестирование на присутствие молибдена вследствие образования окрашенных соединений, их концентрирование на различных носителях и определение в фазе сорбента без десорбции, например, методом спектроскопии диффузного отражения (СДО), либо полуколичественно колориметрическим методом с использованием предварительно построенной шкалы образцов сравнения. Оба метода полезно дополняют друг друга. Метод СДО позволяет изучить химико-аналитические свойства сорбатов, а метод колориметрии позволяет проводить быстрые и дешевые серийные полуколичественные определения.

Анализ литературных данных показывает, что для молибдена характерно комплексообразование с *o,o'*-диоксиазосоединениями [8–10]. Ранее [11] нами в качестве реагентов на молибден были изучены люмогаллион ИРЕА (ЛГ) и его аналог – магнезон ИРЕА (МГ), образующие двухкомпонентные соединения с молибденом (VI), а в присутствии гидроксиламина – смешанолигандные трехкомпонентные соединения. В развитие этих работ в данной работе изучена сорбция комплексов молибдена на анионообменнике АВ-17 с целью концентрирования молибдена и определения его в фазе сорбента методом СДО.

Экспериментальная часть

Реагенты. Раствор Мо(VI) с концентрацией 4.80 мг/мл готовили растворением точной навески $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ «х.ч.» в воде. Растворы с меньшей концентрацией готовили соответствующим разбавлением исходных растворов и хранили не более недели. Гидроксиламин «ч. д. а.» применяли в виде 10%-го раствора (1.43 М), приготовленного из $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$. Использовали $2 \cdot 10^{-3}$ М водный раствор ЛГ и $2 \cdot 10^{-3}$ М раствор МГ в 20%-м ДМФА. В качестве сорбента применяли анионообменник АВ-17 (фракция 0.1–0.3 мм) в СI-форме после очистки от примесей металлов.

Аппаратура. Кислотность растворов контролировали стеклянным электродом (иономер рН-262), спектры и коэффициенты диффузного отражения регистрировали на колориметре «Спектрон».

Методика. В градуированные пробирки емкостью 20 мл вводили растворы молибдена, реагента, ГА, 0.1М растворами HCl и CH₃COONa создавали pH 1.7–2.0, разбавляли водой до метки, перемешивали и при необходимости нагревали в кипящей водяной бане. После охлаждения растворы разбавляли до 20 мл водой, перемешивали, вводили 0.3 г АВ-17 и взбалтывали вручную до достижения равновесия. Сорбент переносили в воронку Бюхнера, собирая фильтрат в приемную пробирку. Измеряли pH фильтрата и коэффициент диффузного отражения влажного сорбата.

Расчеты. Коэффициенты диффузного отражения образца (R_1) и черного стандарта (R_0) при данной длине волны пересчитывали в функцию Гуревича – Кубелки – Мунка $F(R_\infty)$ по уравнению

$$F(R_\infty) = (1 - R)^2/2R,$$

где $R_\infty = R_1 - R_0$.

Результаты и их обсуждение

Спектры диффузного отражения. Спектры отражения реагентов на сорбенте АВ-17 имеют минимумы отражения (максимумы поглощения) при 430 нм (ЛГ ИРЕА) и 490 нм (МГ ИРЕА) (рис. 1). Максимумы поглощения комплексов молибдена (VI) с ЛГ ИРЕА и МГ ИРЕА лежат при 510 и 570 нм соответственно (рис. 2, 3). При добавлении гидроксилamina спектры диффузного отражения реагентов практически не изменяются. В присутствии ГА окраска комплексов в водных растворах при комнатной температуре достигает максимума через 5–6 ч, поэтому для увеличения скорости образования трехкомпонентного комплекса требуется нагревание. По предварительным данным, полное развитие окраски наблюдается при нагревании

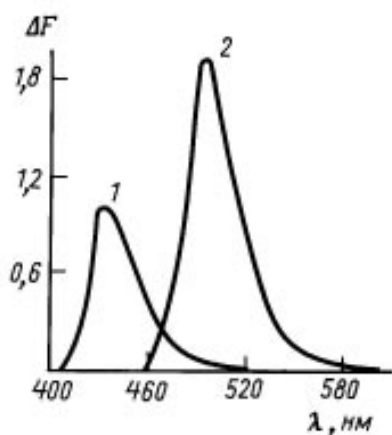


Рис. 1. Зависимость ΔF от длины волны для ЛГ(1) и МГ(2) pH 2.0, $c_R \cdot 10^6$ моль/л: 1–1; 2–2

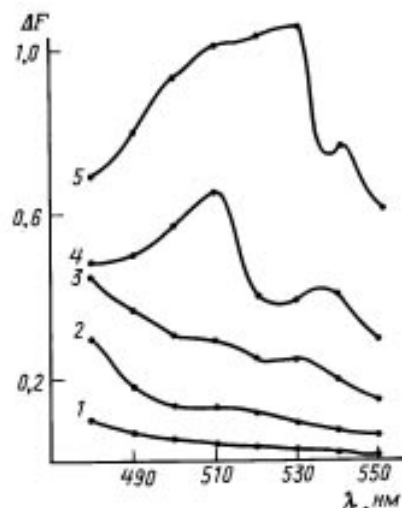


Рис. 2. Зависимость функции Гуревича–Кубелки– Мунка для сорбции комплексов Мо(VI) с люмогаллионом ИРЕА в отсутствие(1–3) и в присутствии (4, 5) 0.05 М ГА.

pH 2.0, $c_R = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $c_{Mo} \cdot 10^7$ моль/л: 2,4–1.0; 3,5–20.0

в кипящей водяной бане в течение 20 мин для комплексов Мо – ЛГ– ГА и 25 мин для комплексов Мо – МГ – ГА, поэтому все опыты проводили в течение оптимального времени нагревания.

Зависимость функции Гуревича – Кубелки – Мунка для комплексов от количества введенного ГА приведена ниже ($c_R = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $c_{Mo} = 4 \cdot 10^{-7}$ моль/л, pH 2.0).

Введено ГА, моль/л	$3.56 \cdot 10^{-3}$	$7.15 \cdot 10^{-3}$	$2.15 \cdot 10^{-2}$	0.036	0.05
ΔF_{530} (ЛГ)	0.240	0.298	0.356	0.392	0.394
ΔF_{570} (МГ)	0.395	0.490	0.586	0.645	0.648

При добавлении 0.5 мл 10%-го раствора ГА (0.036 моль/л) поглощение комплексов достигает максимального постоянного значения. Дальнейшие опыты проводили, вводя 0.7 мл 10%-го раствора ГА (0.05 моль/л) на 20 мл конечного объема.

Время установления равновесия составляет для комплексов молибдена с ЛГ в присутствии и отсутствие ГА 8 мин, для комплексов с МГ – 10 мин (табл. 1).

Влияние pH на сорбцию изучали при оптимальном времени встряхивания. Оптимальные интервалы кислотности, при которых оптическая плотность максимальна и постоянна, находятся при pH 1.0 – 4.0 (ЛГ, МГ). Оптимальная кислотность образования трех-

Т а б л и ц а 1

Зависимость функции Гуревича–Кубелки–Мунка для комплексов от времени встряхивания
($c_R=1\cdot 10^{-6}$ моль/л, $c_{Mo}=4\cdot 10^{-7}$ моль/л, $c_{ГА}=0.05$ моль/л)

t , мин	1	3	5	8	10	12
$\Delta F_{510}(\text{ЛГ})$	0.071	0.198	0.274	0.299	0.301	0.305
$\Delta F_{530}(\text{ЛГ}+\text{ГА})$	0.183	0.263	0.382	0.392	0.393	0.395
$\Delta F_{510}(\text{МГ})$	0.058	0.111	0.176	0.190	0.196	0.197
$\Delta F_{530}(\text{МГ}+\text{ГА})$	0.361	0.493	0.612	0.635	0.645	0.648

компонентных комплексов лежит в интервале рН 1.5 – 3.5 (ЛГ) и рН 1.2 – 3.5 (МГ) (рис. 4).

Коэффициенты концентрирования при объеме водной фазы 20 мл и массе сорбента 0.3 г не ниже 66. Во всех опытах варьировали объем раствора до сорбции от 10 до 100 мл. Оптимальными оказались объемы водной фазы 20–25 мл (коэффициенты концентрирования 66–80). Возможно, коэффициенты концентрирования можно изменить за счет увеличения объема водной фазы и продолжительности концентрирования, но не за счет уменьшения навески АВ-17, так как при навеске менее 0.3 г ухудшается воспроизводимость измерения коэффициентов диффузного отражения.

Диапазон линейности градуировочных графиков составляет от 0.19 до 1.9 мкг Мо на 20 мл конечного объема. Уравнения градуировочных графиков для ΔF приведены ниже ($c_R=1\cdot 10^{-6}$ моль/л; $n=5$; $P=0.95$; c – концентрация Мо(VI) мкг/20 мл).

Реагент	Уравнение градуировочного графика
ЛГ	$(0.295\pm 0.011)c+(0.073\pm 0.007)$
ЛГ+ГА	$(0.469\pm 0.027)c+(0.032\pm 0.003)$
МГ	$(0.247\pm 0.009)c+(0.06\pm 0.001)$
МГ+ГА	$(0.781\pm 0.021)c+(0.045\pm 0.004)$

Свойства комплексов в растворе и на сорбенте сопоставлены в табл. 2. Из нее видно, что оптические свойства комплексов практически совпадают в водных растворах и на сорбенте. Однако сочетание сорбционного концентрирования с определением методом СДО имеет ряд преимуществ: позволяет в 6–80 раз снизить предел обнаружения за счет концентрирования и уменьшить расход реагента. Возможна иммобилизация исследованных реагентов на подходящий носитель и использование их в тест-методах.

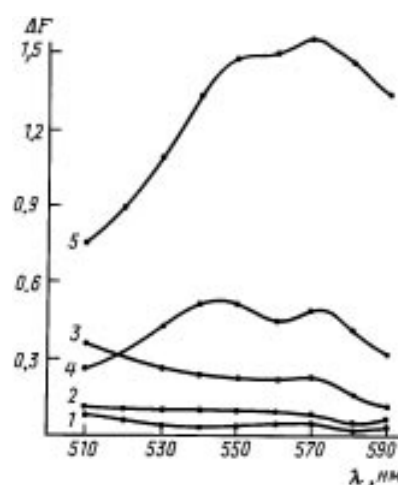


Рис. 3. Зависимость функции Гуревича–Кубелки–Мунка для сорбции комплексов Мо(VI) с магнием ИРЕА в отсутствие (1–3) и в присутствии (4, 5) 0.05 МГА. рН 2.0, $c_R=1\cdot 10^{-6}$ моль/л, $c_{Mo}\cdot 10^7$ моль/л: 2, 4–1.0; 3, 5–20.0

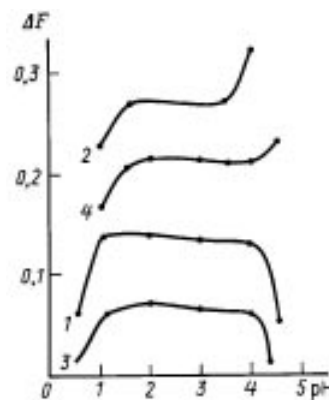


Рис. 4. Зависимость функции Гуревича–Кубелки–Мунка от pH сорбции комплексов Мо(VI) с лимогаллином ИРЕА (1, 2) и магнием ИРЕА (3, 4) в отсутствие (1, 3) и в присутствии 0.07М ГА (2, 4)

Т а б л и ц а 2

**Свойства комплексов молибдена с реагентами в водных растворах
(I) и на поверхности сорбента (II)**

Реагент	$\lambda_{\text{max, реаг, нм}}$		$\lambda_{\text{опт, компл, нм}}$		$\text{pH}_{\text{опт}}$		$\epsilon \cdot 10^{-4}$
	I	II	I	II	I	II	
ЛГ	430	430	510	510	1.0–5.0	1.0–4.0	1.05±0.10
ЛГ+ГА	430	430	530	530	1.0–4.7	1.5–3.5	2.10±0.13
МГ	490	490	570	570	1.0–4.7	1.0–4.0	0.93±0.05
МГ+ГА	490	490	580	580	1.0–5.0	1.2–3.5	2.93±0.12

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований,
грант 96-03-32371а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bortels H. // Arch. Microbiol. 1930. **1**. P. 333.
2. Hopkins L.L.Jr., Mohr H.E. New Trace Elements in Nutrition. N.Y., 1971.
3. Doesthale Y.G., Copalan C. // J. Nutr. 1974. **31**. P. 351.
4. Holm R., Borg H. // ICP Inf. Newslett. 1994. **20**. P. 193. РЖХ 1995. 7Г182.
5. Vanhaecke F., Goossens S., Dams R. // Talanta. 1993. **40**. P. 975. РЖХ 1995. 18Г179.
6. Yin X., Liu M. // Gaodeng xuehiao huaxun xuebao. 1994. **15**. P. 57. РЖХ 1995. 16Г141.
7. Zaidi J.H., Quresh I. H., Arif M. // J. Radioanal. and Nucl. Chem. Art. 1995. **191**. P. 75.
8. Дедков Ю.М., Рыбина Т. Ф., Яковлев П. Я. // Завод. лаб. 1972. **38**. С. 787.
9. Елинсон С. В., Саввин С. Б., Нежнова Е. И. // ЖАХ. 1967. **22**. С. 531.
10. Лукин А. М., Петрова Г. С., Каслина Н.А. // ЖАХ. 1969. **24**. С. 39.
11. Иванов В.М., Рыбаков А. В., Фигуровская В. Н., Кочелаева Г. А., Прохорова Г.В. // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2, Химия. 1997. **38**. С. 345.

Поступила в редакцию 15.11.96