

УДК 546.77.543.42

ИОНООБМЕННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА В МОРСКОЙ ВОДЕ¹

© Х. А. Мирзаева², У. Г. Бюрниева³, П. А. Гамзатова³*Статья поступила 5 ноября 2014 г.*

Показана возможность применения катионита КУ-2 и анионита АН-31 для концентрирования молибдена, сорбция которого на анионитной колонке в форме MoO_4^{2-} является более избирательной. Установлено, что решающим фактором при сорбции является pH раствора. Разработана методика спектрофотометрического определения Мо (VI) в морской воде с бромпирагалловым красным и хлоридом цетилпиридиния с предварительным ионообменным концентрированием. Более воспроизводимые результаты получены при использовании анионитной колонки (S_r не превышает 10^{-2}).

Ключевые слова: молибден; ионообменное концентрирование; избирательность; спектрофотометрия; анализ морской воды.

К числу вредных веществ антропогенного происхождения, поступающих в мировой океан, относят тяжелые металлы вследствие их действия на биохимические процессы, приводящего к нарушению экологического равновесия. Молибден является биогенным микроэлементом, участвующим в азотном, белковом, углеводном и жировом обмене и других биохимических реакциях. В то же время молибден относится ко второму классу опасности и вследствие высокой токсичности контроль его содержания в природных водах является приоритетной задачей. Поступление молибдена в окружающую среду обусловлено его применением в черной и цветной металлургии, производстве красок. Предельно допустимая концентрация молибдена в водоемах санитарно-бытового использования составляет 0,25 мг/л [1]. В связи с этим возникает необходимость поиска эффективных способов его концентрирования и определения в различных по составу и содержанию объектах.

Для концентрирования молибдена наибольшее применение находят экстракция, соосаждение и в меньшей степени хроматография. Его следовые количества при анализе вод выделяют из солянокислых растворов в форме трисульфида. При анализе сточных вод и почв молибден концентрируют на сульфидах висмута, цинка, кадмия. Однако при этом соосаждаются и сульфиды других элементов. Экстракционное концентрирование и отделение молибдена осуще-

ствляют из уксуснокислых и солянокислых растворов диэтиловым эфиром, метилизобутилкетонем и изоамиловым спиртом в виде купфероната, оксихинолята и роданидных комплексов. Но при этом с молибденом соэкстрагируются железо, мышьяк, сурьма, вольфрам и олово [2]. Предложен сорбционно-фотометрический метод определения молибдена (VI) в природных водах с 2,3,4-триокси-4'-фторазобензолом и 1,10-фенантролином. Для концентрирования молибдена синтезирован сорбент, содержащий фрагменты *m*-аминофенола [3]. Изучена возможность сорбционно-спектрометрического определения молибдена (VI) с фенилфлуороном и хрома (VI) с дифенилкарбазидом из одной пробы при последовательной сорбции из различных сред на волокнистом материале, наполненном анионообменником АВ-17. Показана возможность определения молибдена и хрома методом спектроскопии диффузного отражения или визуального тестирования [4]. Исследованию ионообменного концентрирования молибдена посвящено ограниченное число работ. Между тем разработка легко осуществляемых, экономически целесообразных способов концентрирования и определения относится к актуальным аналитическим задачам, решение которых возможно путем поиска новых сорбентов и новых подходов к определению аналитов после сорбционного концентрирования.

Исходя из того, что в зависимости от кислотности среды молибден в растворе может находиться в анионной и катионной формах, для его концентрирования весьма перспективно использование катионитных и анионитных ионообменных смол [5].

Целью данной работы является установление оптимальных условий концентрирования молибдена на ионитах отечественного производства КУ-2 и

¹ Работа выполнена в рамках программы стратегического развития ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный университет», проект № 10С.

² Дагестанский государственный университет, г. Махачкала, Россия.

³ Дагестанская государственная медицинская академия, г. Махачкала, Россия; e-mail: ulzana_g@mail.ru

АН-31 в динамическом варианте для его последующего спектрофотометрического определения в морской воде в виде комплекса с бромпирагаллоловым красным в присутствии хлорида цетилпиридиния.

В работе использовали сильнокислотный катионит КУ-2 и слабоосновный анионит АН-31 со средним диаметром зерен 0,25 – 0,50 мм. Подготовку ионитов к работе и заполнение колонок проводили в соответствии с ГОСТ [6]. Сорбционную способность ионитов по отношению к молибдену, оптимальные режимы работы катионитной и анионитной колонок определяли, пропуская через них стандартный (10 мкг/мл) раствор молибдена, полученный растворением точной навески молибдата аммония в воде.

Для экспрессного качественного контроля молибдена при выходе из колонок использовали индикаторную бумагу, полученную обработкой фильтровальной бумаги «синяя лента» смесью растворов бромпирагаллолового красного (БПК) и хлорида цетилпиридиния (ЦП) при pH 1 с последующим высушиванием воздушно-сухим способом. В случае положительного эффекта бумага окрашивается в голубой цвет. Мо (VI) определяли по градуировочному графику в виде комплекса Мо-БПК-ЦП при pH 1, измеряя светопоглощение при 610 нм [7, 8].

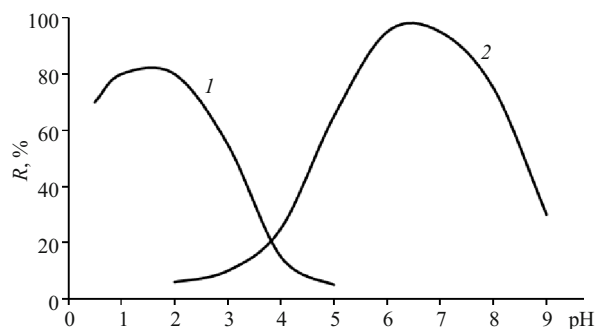
Процесс ионного обмена обратим и зависит от формы существования элемента в растворе, поэтому pH исходного раствора имеет решающее значение при изучении сорбционных свойств. Зависимость сорбции молибдена от pH раствора, пропускаемого через колонки с катионитом и анионитом, представлена на рисунке, из которого видно, что молибден практически не сорбируется катионитом при значениях pH выше 4 и анионитом при pH ниже 3. Оптимальные диапазоны значений pH для сорбции составляют 1,0 – 2,5 и 6,5 – 7,5 для КУ-2 и АН-31 соответственно.

Полученные результаты можно объяснить тем, что в сильноразбавленных растворах молибдата при подкислении происходит не полимеризация, а протонирование мономерного аниона MoO_4^{2-} с образованием катионов MoO_2^{2+} по схеме $\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ = \text{MoO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Динамическую обменную емкость (ДОЕ) ионитов по молибдену (до проскока) определяли согласно ГОСТ [9]: 30 мг/г для КУ-2 и 50 мг/г для АН-31. Определены оптимальные режимы работы колонок: $h = 26 - 30$ см; $d = 10$ мм; скорость пропускания раствора — 60 кап/мин.

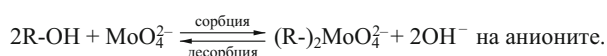
Для десорбции молибдена в качестве элюентов апробированы 2 М растворы H_2SO_4 и NaOH различного объема. Результаты эксперимента представлены в табл. 1.

Количественная десорбция молибдена достигается при элюировании 30 мл 2 М H_2SO_4 с катионита и 20 мл 2 М NaOH с анионита и наиболее эффективна при скорости пропускания элюента 30 – 40 кап/мин.



Зависимость сорбции молибдена от pH раствора: 1 — КУ-2; 2 — АН-31

С учетом ионного состояния молибдена обменные процессы сорбции и десорбции на катионите и анионите можно описать следующими схемами:



Важным моментом исследования является выбор рационально сочетающихся методов концентрирования и определения в конечном концентрате. Особое внимание при этом стоит обратить на селективность этих методов, так как малая селективность приводит к большим систематическим погрешностям анализа.

КУ-2, обладая такими достоинствами, как широкий рабочий интервал pH, высокие скорости сорбции и десорбции, все же недостаточно селективен. Кроме того, сорбция ионов металлов на нем уменьшается с увеличением ионной силы раствора, связанной с высоким солевым содержанием в таком объекте анализа, как природные воды. В отличие от катионита, увеличение ионной силы раствора не только не подавляет сорбцию микроэлементов анионитом, а, наоборот, увеличивает ее [10]. Это подтверждено нашим экспериментом и позволяет утверждать, что сорбция микроколичеств молибдена из природных вод наиболее перспективна на низкоосновном анионите АН-31 и его аналогах, которые сорбируют анионы MoO_4^{2-} , в то время как катионы мешающих металлов остаются в растворе, проходящем через колонку. Это дает возможность разработки методики селективного концентрирования молибдена из слабо- и сильноминерализованных природных и морских вод.

Таблица 1. Зависимость степени десорбции молибдена от объема элюентов

Катионит КУ-2		Анионит АН-31	
Объем 2 М H_2SO_4 , мл	Степень десорбции, %	Объем 2 М NaOH , мл	Степень десорбции, %
5	80 ± 3	5	85 ± 3
10	85 ± 2	10	90 ± 2
20	92 ± 2	20	98 ± 2
30	98 ± 2	30	98 ± 2

Таблица 2. Результаты сорбционно-спектрофотометрического определения молибдена в морской воде ($n = 5$; $P = 0,95$)

Катионит КУ-2			Анионит АН-31		
Введено, мг/л	Найдено, мг/л	S_r	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	S_r
0	$0,28 \pm 0,04$	0,12	0	$0,35 \pm 0,03$	0,08
0,2	$0,45 \pm 0,06$	0,10	0,2	$0,54 \pm 0,03$	0,05
0,4	$0,66 \pm 0,07$	0,09	0,4	$0,75 \pm 0,03$	0,03

Чувствительность и селективность определения зависят также от выбора аналитической формы. Выбор спектрофотометрического метода определяется, с одной стороны, широким кругом решаемых задач, а с другой — доступностью и относительной дешевизной аппаратуры.

Известно, что производные пирогаллолового красного в сочетании с ЦП находят широкое применение в силу чувствительности и избирательности определения молибдена с их использованием [8]. Молибден в концентрате определяли спектрофотометрически по реакции комплексообразования с БПК в присутствии ЦП в кислой среде. Выбор данного комплекса обусловлен его хорошей растворимостью, а также высокой чувствительностью и практически абсолютной избирательностью определения молибдена по данной фотометрической реакции. Окраска растворов комплекса развивается быстро и устойчива во времени, ее интенсивность подчиняется закону светопоглощения в пределах концентраций металла 0,4 – 4 мкг/мл.

Разработанная методика спектрофотометрического определения Мо (VI) с предварительным концентрированием на ионитах использована для анализа воды Каспийского моря прибрежной зоны г. Махачкала.

Концентрирование молибдена. Предварительно отфильтрованную и подкисленную до pH 1,0 морскую воду объемом 1 л пропускали через колонку с катионитом, десорбировали молибден 30 мл 2 М H_2SO_4 . Через анионитную колонку пропускали воду с pH 6,5 – 7,0, десорбировали молибден 20 мл 2 М NaOH. Исследуемую воду через колонки пропускали со скоростью 60 кап/мин, а элюенты — со скоростью 30 кап/мин. Собранные элюаты вместе с промывными водами упаривали до 10 – 15 мл. Определение молибдена в концентрате проводили по градуировочному графику.

Построение градуировочного графика. В мерные колбы емкостью 25 мл вводили от 1 до 5 мл стандартного раствора молибдена с концентрацией 10 мкг/мл, по 1 мл 0,1 %-ного раствора ЦП и 3 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М водно-спиртового раствора БПК, доводили до метки 0,1 М H_2SO_4 и фотометрировали при 610 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см. В качестве раствора сравнения использовали раствор реактива в присутствии ЦП в условиях комплексообразования.

Спектрофотометрическое определение. Для получения фотометрируемого раствора весь объем концентрата переносили в колбу на 25 мл, добавляли 3 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М водно-спиртового раствора БПК, 1 мл 0,1 %-ного раствора ЦП, доводили pH до 1. Измеряли светопоглощение при условиях построения градуировочного графика.

Результаты определения молибдена в морской воде представлены в табл. 2.

Правильность результатов анализа проверена методом «введено – найдено». Более воспроизводимые результаты получены при использовании анионитной колонки. Относительное стандартное отклонение не превышает 10^{-2} .

Таким образом, концентрирование молибдена возможно с применением как катионита, так и анионита. Более перспективным представляется использование анионита АН-31, который сорбирует молибден в виде аниона MoO_4^{2-} , в то время как сопутствующие катионы металлов остаются в растворе, проходящем через колонку. Разработана методика спектрофотометрического определения Мо (VI) в морской воде с предварительным ионообменным концентрированием. Избирательность методики обеспечивается как на стадии концентрирования, так и при определении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сборник санитарно-гигиенических нормативов и методов контроля вредных веществ в объектах окружающей среды. — М., 1991.
2. Бусев А. И. Аналитическая химия молибдена. — М.: Изд. АН СССР, 1962. — 386 с.
3. Алиева Р. А., Мирзаи Дж. И., Абдуллаева К. С. и др. Сорбционно-фотометрическое определение молибдена (VI) с 2,3,4-триокси-4'-фторазобензолом и 1,10-фенантролином в природных водах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 1. С. 15 – 19.
4. Мирзаева Х. А., Бюрниева У. Г. Спектрофотометрическое определение молибдена (VI) с предварительным концентрированием на ионитах / Материалы IV Всероссийского симпозиума с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». — Краснодар, 2014. С. 57.
5. Дедкова В. П., Швоева О. П., Саввин С. Б. Последовательная сорбция молибдена (VI) и хрома (VI) из одной пробы на волокнистом материале, наполненном анионообменником, и определение на твердой фазе фенилфлуороном и дифенилкарбазидом / Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68. № 7. С. 640 – 644.
6. ГОСТ 10896–78. Иониты. Подготовка к испытанию. — М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. — 7 с.
7. Иванов В. М., Мамедова А. М. Пирогаллоловый красный и бромпирогаллоловый красный в новых оптических методах определения молибдена (VI) и вольфрама (VI) / Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61. № 3. С. 261 – 268.
8. Мирзаева Х. А., Бюрниева У. Г. Комплексообразование некоторых элементов с пирогаллоловым красным в присутствии хлорида цетилпиридиния / Вестн. Дагестанского гос. ун-та. 2013. Вып. 1. С. 171 – 183.
9. ГОСТ 20255.2–89. Иониты. Методы определения динамической обменной емкости. — М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. — 9 с.
10. Самуэльсон О. Ионообменные разделения в аналитической химии. — М: Химия, 1982. — 405 с.