

УДК 543.054

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ АНИОННЫХ ФОРМ ЭЛЕМЕНТОВ НА ФИЛЬТРАХ С ПРИВИТЫМИ ГРУППАМИ ЧЕТВЕРТИЧНОГО АММОНИЕВОГО ОСНОВАНИЯ

Т.И. Тихомирова, Н.М. Сорокина, О.О. Лаштабега*, Д.Н. Коншина*, В.В. Коншин*, З.А. Темердашев*, Г.И. Цизин

(кафедра аналитической химии; e-mail: tsisin@analyt.chem.msu.ru)

Изучена сорбция молибдокремниевой (МКК) и молибдованадофосфорной (МВФК) гетерополиоксидов (ГПК), а также анионных форм мышьяка(V), ванадия(V) и хрома(VI) на целлюлозных фильтрах с привитыми группами четвертичного аммониевого основания. Установлено, что ГПК количественно извлекаются на фильтрах из растворов с большим солевым фоном и при высокой концентрации минеральной кислоты. Показано, что анионы AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , VO_3^- сорбируются при pH 3–9. Ионная сила раствора в этом случае существенно влияет на степень извлечения анионов. Найдены условия концентрирования ванадия, мышьяка и хрома из 250 мл водного раствора (коэффициент концентрирования составил 5×10^3). Предложена методика сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения указанных элементов в особо чистых водах.

Для концентрирования неорганических ионов из растворов применяют целлюлозные фильтры с привитыми функциональными группами. Для дальнейшего определения элементов фильтры обычно сжигают или растворяют [1], однако перспективнее определять элементы рентгенофлуоресцентным методом непосредственно на фильтре [2]. Применение такого подхода реализует преимущества как способа концентрирования, так и последующего определения. Использование фильтров позволяет достичь высоких коэффициентов концентрирования, получить унифицированные по составу и массе образцы-излучатели и увеличить чувствительность рентгенофлуоресцентного определения элементов за счет использования “легкой” матрицы.

Чаще используют фильтры с привитыми комплексобразующими группами [3], реже – фильтры, содержащие ионогенные группы, например вторичные и третичные аминогруппы [4], поскольку эффективность концентрирования на таких фильтрах невысока и зависит от солевого фона раствора. Известно, что группы четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) являются более основными, чем вторичные и третичные аминогруппы [5] и, следовательно, фильтры, модифицированные группами ЧАО, должны быть более эффективны для концентрирования анионов.

Цель работы – исследование извлечения молибденовых гетерополиоксидов (ГПК) кремния и фосфора, а также анионных форм мышьяка(V), ванадия(V) и хрома(VI) на целлюлозных фильтрах, содержащих тетраалкиламмоний в хлоридной и иодидной формах.

Экспериментальная часть

Реагенты и аппаратура. Растворы молибдованадофосфорной кислоты $H_4[PVMo_{11}O_{40}] \cdot 20H_2O$ и молибдокремниевой кислоты $H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot 13H_2O$ концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ М готовили растворением точных навесок кислот в дистиллированной воде. Исходный раствор мышьяка концентрацией 1 мг/мл готовили растворением навески Na_3AsO_4 (“х.ч.”) в дистиллированной воде. Рабочие растворы мышьяка (V) получали разбавлением исходного раствора, хрома(VI) и ванадия(V) – разбавлением стандартных образцов состава растворов (1 мг/мл) (“Экоаналитика”, Москва)

1 М раствор Na_2SO_4 и 2 М раствор $NaCl$ готовили растворением навесок соответствующих солей в дистиллированной воде. Раствор серной кислоты (5 М) готовили разбавлением концентрированной кислоты, раствор аскорбиновой кислоты (5%-й) – растворением навески кислоты в воде.

*Химический факультет Кубанского государственного университета, кафедра аналитической химии.

Для установления требуемого рН использовали 0,1 М растворы NaOH и HCl.

Целлюлозные фильтры, содержащие тетраалкиламмоний иодидные группы, синтезировали по схемам 1 и 2. При создании фильтров использовали фильтровальную бумагу разной плотности (табл. 1). Кроме того, исследовали извлечение анионов на целлюлозных фильтрах с диэтилентриаминными группами, предложенных ранее [6]. Ионы сорбировали на фильтрах, закрепленных в ячейках-держателях ("Миллипор", США). Раствор через ячейку пропускали с помощью перистальтического насоса ("Ros-Analyt", Санкт-Петербург). Кислотность среды контролировали рН-метром "pH-121". Спектры диффузного отражения измеряли на фотоколориметре "Спектрон" (ОКБА "Химвтоматика", г. Чирчик).

При определении на фильтрах ванадия, мышьяка и хрома использовали портативный волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр "Спектроскан-U" (ООО НПО "Спектрон", Санкт-Петербург) с молибденовым анодом и кристалл-анализатором "LiF200" при напряжении источника питания 40 кВ и токе 0,5 мА. Для определения кремния и фосфора использовали сканирующий вакуумный волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр "Спектроскан-GV" (ООО НПО "Спектрон", Санкт-Петербург).

Методика эксперимента. При изучении сорбции ГПК кремния и фосфора в колбы емкостью 25 мл вводили раствор ГПК, затем прибавляли 0,1 мл антимонилтартрата натрия и раствор аскорбиновой кислоты. При изучении влияния ионной силы и кислотности

Схема 1

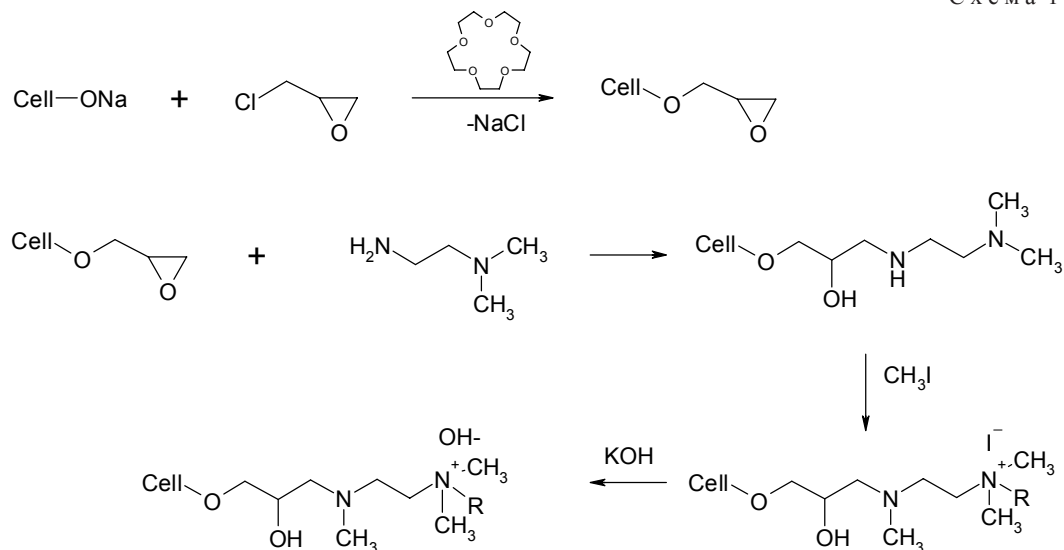


Схема 2

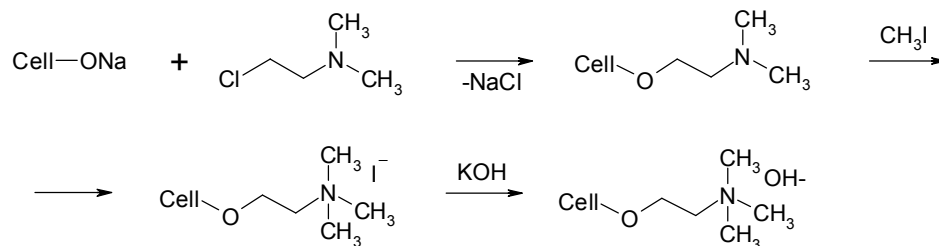


Таблица 1

Фильтры, использованные для концентрирования анионных форм элементов

Тип	Структура	Плотность бумаги, г/м ²	Емкость, мМ/г
I		140	0,7±0,05
II		100	0,6±0,06
III		100	0,44±0,05
IV		160	0,38±0,02
V	Cell—NH—CH2—CH2—CH2—NH—CH2—CH2—NH ₂	140	2,4±0,2*

*Емкость по азоту.

на извлечение ГПК в колбы вводили соответствующие растворы солей и серной кислоты и доводили объем водной фазы до 25 мл дистиллированной водой. Полученный раствор пропускали через фильтр со скоростью 5 мл/мин. Фильтры высушивали на воздухе и измеряли значения коэффициентов диффузного отражения при $\lambda = 720$ нм или интенсивность рентгеновской флуоресценции.

При изучении сорбции анионных форм As, Cr и V полноту извлечения контролировали, измеряя интенсивность рентгеновской флуоресценции на фильтре после пропускания через него раствора, содержащего все элементы. Содержание элементов на фильтре определяли по градуировочному графику, построенному с помощью образцов сравнения, полученных накоплением на фильтр растворов с известным содержанием элементов.

Результаты и их обсуждение

На фильтрах с привитыми четвертичными аммониевыми группами сорбция проходит преимущественно по анионообменному механизму, поэтому возможна конкуренция между анионами. При изменении кислотности раствора на извлечение могут влиять два фактора: конкурирующее действие анионов минеральной кислоты и изменение ионного состояния извлекаемых

анионных форм (протонирование), а в случае ГПК – разрушение гетерокомплексов. С целью выбора оптимальных условий исследовали влияние ионной силы раствора и концентрации минеральной кислоты на степень извлечения элементов.

Сорбция восстановленных форм гетерополикислот кремния и фосфора. Восстановленные формы ГПК кремния и фосфора интенсивно окрашены в синий цвет, поэтому для контроля за степенью извлечения ГПК целесообразно применять спектроскопию диффузного отражения, измеряя коэффициент диффузного отражения (R) при 720 нм. Рассчитывали функцию F по формуле:

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

В табл. 2 приведены значения функции F , полученные при извлечении ГПК на фильтрах (тип I) из растворов с различной концентрацией хлорида натрия. Из полученных данных видно, что сорбция МКК и МВФК практически не зависит от концентрации хлорида натрия в диапазоне концентраций 0–1,8 М. В присутствии двухзарядного сульфат-иона сорбция МВФК незначительно уменьшается, в то время как извлечение МКК остается постоянным.

Сорбция МКК и МВФК постоянна в интервале концентраций серной кислоты 0–1,5 и 0–0,5 М соот-

Т а б л и ц а 2

Зависимость функции F при извлечении МКК и МВФК от концентрации хлорида и сульфата натрия ($C_{\text{МКК}} = 3 \times 10^{-5}$ М, $C_{\text{МВФК}} = 4 \times 10^{-5}$ М, $V_{\text{в.ф.}} = 25$ мл)

C_{NaCl} , М	$F_{\text{МКК}}$	$F_{\text{МВФК}}$	$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$, М	$F_{\text{МКК}}$	$F_{\text{МВФК}}$
0	2,7	3,8	0	2,4	3,8
0,3	2,9	3,9	0,2	2,5	2,5
0,7	2,7	3,6	0,4	2,5	2,5
0,6	3,0	3,5	0,8	2,4	1,6
1,8	2,8	3,6	–	–	–

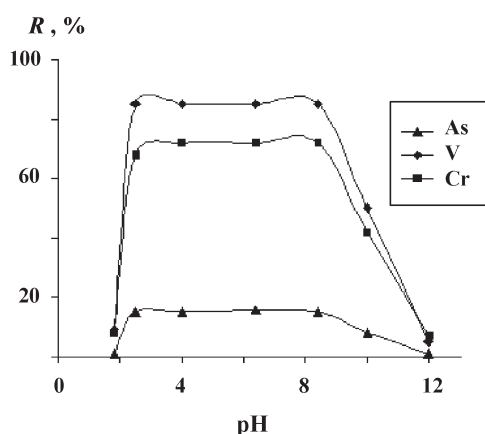


Рис. 1. Зависимость степени извлечения As(V); V(V) и Cr(VI) на фильтрах от pH водного раствора.
 $V_{\text{в.ф.}} = 25$ мл, $C_{\text{эл}} = 50$ мкг, $v = 4$ мл/мин

ответственно (табл. 3). Снижение степени извлечения ГПК при увеличении концентрации серной кислоты обусловлено снижением заряда гетерополианиона за счет его протонирования. Возможно также частичное разрушение гетерополикомплексов, в большей степени это сказывается на сорбции менее прочных комплексов фосфора. На основании проведенных исследований выбраны условия одновременного концентрирования молибденовых ГПК кремния и фосфора на фильтрах с привитыми группами ЧАО из водных растворов, в том числе и с высоким солевым фоном, для последующего рентгенофлуоресцентного определения этих элементов. Зависимость интенсивности рентгенофлуоресцентного сигнала от концентрации ГПК в растворе при извлечении кремния и фосфора из 25 мл раствора линейна в интервале концентраций элементов от $5 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ М.

Извлечение анионных форм As(V), Cr(VI) и V(V). Изучали сорбцию анионных форм As(V), Cr(VI) и V(V) на фильтрах I, содержащих четвертичные аммониевые группы в хлоридной и иодидной формах. Установлено, что степень извлечения анионов практически не зависит от противоиона (хлорида или иодида) в тетраалкиламмонийной группировке, а определяется плотностью заряда извлекаемого аниона.

Как видно из представленных на рис. 1 данных, сорбция уменьшается в ряду хромат > ванадат > арсенат. Максимальная степень извлечения всех элементов находится в диапазоне значений pH раствора 3–8. Уменьшение сорбции при pH > 8 связано с конкурирующим действием гидроксид-ионов, при pH < 3 – с протонированием анионных форм элементов и с конкурирующим действием анионов минеральной кислоты. Изменение скорости пропуска анализируемой пробы в диапазоне 4–10 мл/мин не влияет на степень извлечения анионных форм хро-

Т а б л и ц а 3

Зависимость функции F при извлечении МКК и МВФК от концентрации серной кислоты ($C_{\text{МКК}} = C_{\text{МВФК}} = 4 \times 10^{-5}$ М, $V_{\text{в.ф.}} = 25$ мл)

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, М	$F_{\text{МКК}}$	$F_{\text{МВФК}}$
0	4,8	3,9
0,5	4,9	3,8
1,0	4,8	2,0
1,5	5,0	1,5
2,0	3,7	0,7

Таблица 4

Степень извлечения (%) анионных форм элементов на различных типах фильтров (рН 4,5; $V_{\text{в.ф.}} = 30$ мл, $C_{\text{эл}} = 50$ мкг)

Элемент Тип	Степень извлечения, %				
	I	II	III	IV	V
As	17	24	10	22	40
Cr	96	38	21	31	38
V	70	34	16	22	27

ма и мышьяка, однако при повышении скорости пропускания раствора снижается степень извлечения ванадия. Поэтому в дальнейших экспериментах скорость пропускания не превышала 4 мл/мин. В отличие от ГПК, увеличение ионной силы раствора существенно влияет на степень извлечения анионных форм мышьяка, ванадия и хрома. Как видно из результатов, приведенных на рис. 2, при увеличении концентрации хлорида натрия до 0,02 М степень извлечения элементов уменьшается в два раза.

Изучено извлечение анионных форм мышьяка, ванадия и хрома на фильтрах разной емкости, а также на фильтрах с разной структурой и основностью привитой анионообменной группы. Полученные данные приведены в табл. 4. Извлечение элементов на фильтрах типа I более эффективно, чем на фильтрах типа II, III и IV, что можно объяснить большей емкостью фильтров типа I. Сорбция элементов на фильтрах, содержащих ДЭТА-группы, несмотря на боль-

шую емкость этих фильтров по сравнению с фильтрами типа I, менее эффективна.

Сорбцией элементов на фильтрах типа I получены образцы для построения градуировочного графика при рентгенофлуоресцентном определении. Область линейности градуировки лежит в интервале 0–20 мкг для мышьяка и 0–50 мкг для хрома и ванадия при извлечении элементов из 30 мл раствора. Установлено, что степень извлечения изученных элементов не меняется при увеличении объема пропущенной пробы до 250 мл, максимальный коэффициент концентрирования составил 5×10^3 . Пределы обнаружения As, Cr и V на фильтрах, рассчитанные по $3s$ -критерию, составили 0,6; 0,9 и 1,6 мкг соответственно.

В оптимальных условиях извлечения проведен анализ дистиллированной воды (табл. 5). Правильность определения As, Cr и V подтверждена методом “введено-найдено”.

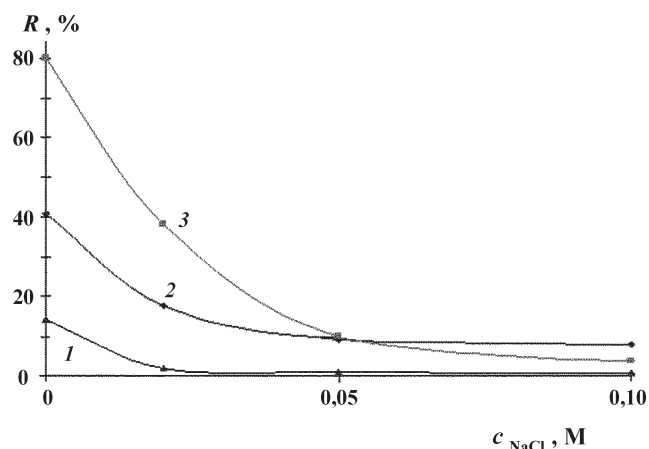


Рис. 2. Зависимость степени извлечения As(V) (1); V(V) (2) и Cr(VI) (3) на фильтрах от ионной силы раствора $C_{\text{эл}} = 50$ мкг; $v = 4$ мл/мин; $V_{\text{в.ф.}} = 30$ мл; рН 3,2

Т а б л и ц а 5

Результаты определения As(V), Cr(VI) и V(V) в дистиллированной воде ($V = 100$ мл; pH 5,8; $n = 3$; $P = 0,95$)

Элемент	Введено, мкг	Найдено, мкг
As	0	0
	10	9,9±2,2
	20	18,0±2,5
Cr	0	1,0±0,2
	10	10,3±0,7
	20	19,5±2,3
V	0	2±0,3
	10	11±1
	20	19±3

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 06-03-96655-р_юг_а и 06-03-32178-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hata N., Yamada H., Kamada I., Taguchi S. // *Analyst*. 1999. **124**. P. 23.
2. Lio Ping, Kazuko Matsumoto, Keiichiro Fuwa // *Anal. Chem.* 1983. **55**. P. 1819.
3. Gennaro M.C., Mentasti E., Sarzanini C. // *New J. Chem.* 1986. **10**. P. 107.
4. Кулагина Н.В., Тихомирова Т.И., Сорокина Н.М., Фадеева В.И., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 1993. **35**. С.167.
5. Шмидт В.С. Экстракция аминами. М., 1980.
6. Smits J., Van Grieken R. // *Anal. Chim. Acta*. 1981. **123**. P. 9.

Поступила в редакцию 20.12.07

PRECONCENTRATION OF ELEMENT ANIONS ON THE FILTERS WITH BOUND QUATERNARY AMINO GROUPS

T.I. Tikhomirova, N.M. Sorokina, O.O. Lashtabega, D.N. Konshina, V.V. Konshin, Z.A. Temerdashev, G.I. Tsyin

(Division of Analytical Chemistry)

Sorption of molybdosilicic and molybdovanadophosphoric heteropolyacids (HPA), as well as anion forms of arsenic(V), vanadium (V) and chromium(VI) on cellulose filters with bound quaternary amino groups was studied. It was found that HPA are quantitatively sorbed on filters from solutions with high ion strength and high concentration of mineral acids. It was shown that AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , VO_3^- are sorbed at pH 3–9. Solution ion strength significantly influences anions recovery. Conditions for preconcentration of vanadium, arsenic and chromium from 250 ml of aqueous solutions (preconcentration coefficient was 5×10^3) were found. A technique for sorption-XRF determination of these elements in ultrapure waters was proposed.