

1. Скрипчук В. Г., Мурашова В. И. // Журн. аналит. химии. —1974. -29, № 9. -С. 1823—1830.
2. Бочкарева И. А., Блюм И. А. // Там же. -1975. -30, № 5. -С. 874—882.
3. Киш П. П., Кременева С. Г. // Там же. -1970. -25, № 11. -С. 2200—2203.
4. Багбанлы И. Л., Багбанлы Е. И., Рустамов Е. Х. // Азерб. хим. журн. -1976. -№ 1. -С. 110—112.
5. Раманаускас Э. И., Жиленайте М. В. // Научн. тр. высш. учеб. заведений ЛитССР. Химия и хим. технология. -1969. -№ 11. -С. 57—62.
6. Раманаускас Э. И., Жиленайте М. В. // Там же. -1970. -№ 12. -С. 27—31.
7. Hamer F. The cyanine dyes and related compounds. -New York; London: J. Wiley et Sons, Inc., 1964. -P. 95—96.
8. Й. С. Балог, П. П. Киш, А. А. Ищенко и др. // Журн. аналит. химии. -1990. -45, № 3. -С. 481—490.

Ужгородский университет
 Университет им. П. Й. Шафарика, Словакия

Поступила 21.05.98

УДК 541.183.1:543.3

А. Н. Чеботарев, Т. М. Щербакова

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА (VI) И ВОЛЬФРАМА (VI) ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Изучены и оптимизированы условия сорбционного концентрирования и разделения Mo(VI) и W(VI) на полифункциональных сорбентах в присутствии КПАВ. Разработана спектрофотометрическая методика определения Mo(VI) в сплавах на никелевой основе с предварительным сорбционным отделением элементов макроосновы, элемента-аналога W(VI), а также элементов, мешающих его фотометрической реакции с карбоксилдиоксихроменолом без проведения дополнительных аналитических процедур.

Сходство свойств молибдена и вольфрама обуславливает сложность их определения при совместном присутствии, особенно в области малых концентраций. При этом необходимо учитывать формы нахождения Mo(VI) и W(VI) в анализируемых растворах, склонность к гидролизу и образованию смешанных анионов, особенности комплексообразования. Наряду с экстракционными, наиболее приемлемыми для концентрирования и разделения указанных элементов-аналогов являются сорбционные методы.

В работе [1] показана относительно высокая селективность сильноосновных анионитов к тиокомплексам молибдена в присутствии вольфрама. Известно использование сорбции фторидных, нитратных, карбоксилатных, цитратных и других комплексов Mo(VI) и W(VI) на ионитах с последующей их дифференциальной десорбцией и приемлемым методом раздельного определения [2—4].

Для концентрирования молибдена и вольфрама, а в некоторых случаях и их разделения, используются хелатообразующие сорбенты с комплексообразующими фрагментами на органической матрице; например, гидроксамовыми, дитиокарбаминатными, иминодиацетатными, пирогаллоловыми и др. [5—7]. Однако, анализируя рассматриваемые методики, следует отметить, что они, как правило, не отличаются одновременно высокой чувствительностью, избирательностью и экспрессностью.

Ранее [8, 9] нами показана возможность концентрирования и разделения Mo(VI) и W(VI) с использованием полифункциональных сорбентов (ПФС) на основе катионита КУ-2-8 и аминокислот.

В данной работе исследованы и оптимизированы условия сорбционного концентрирования и разделения микроколичеств указанных элементов ПФС с фрагментами аспарагиновой кислоты (КУ-2-8-Asp), глутаминовой (КУ-2-8-Glu) и гистидина (КУ-2-8-His). Для достижения поставленной цели изучены физико-химические закономерности и особенности сорбционного взаимодействия Mo(VI) и W(VI) с ПФС, а также для сравнения с исходной матрицей КУ-2-8, в зависимости от pH и ионной силы среды, присутствия ионов Cu(II), Fe(III), Cr(III) и КПАВ-этония (ЭТ) и цетилпиридиний хлорида (ЦП)₃.

В работе использовали исходные $1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л растворы, содержащие исследуемые ионы, которые готовили растворением особо чистых металлов, их оксидов или солей. Рабочие растворы, содержащие $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л соответствующего иона металла или КПАВ, готовили в день проведения эксперимента.

Аналитический контроль за процессом сорбции осуществляли спектрофотометрически: молибден(VI) с карбоксилдиоксихроменолом (КДХ) [10], вольфрам(VI) с фенилфлуороном [11].

Методика изучения сорбции заключалась в следующем. В стаканчики емкостью 50 мл вносили 10 мл $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л молибдена (VI) и вольфрама (VI), доводили до заданного значения pH добавлением растворов HCl и NaOH. Полученные рабочие растворы количественно переносили в конические колбы на 200 мл, содержащие 0.1—0.3 г соответствующего сорбента, и доводили общий объем сорбционной системы до 100 мл растворами HCl и NaOH с заданным значением pH. Составленные таким

колбы на 200 мл, содержащие 0.1—0.3 г соответствующего сорбента, и доводили общий объем сорбционной системы до 100 мл растворами HCl и NaOH с заданным значением pH. Составленные таким образом сорбционные системы помещали в аппарат для встряхивания с термостатом открытого типа "ELPAN-357" при температуре 18 ± 0.5 °C; время установления сорбционного равновесия выбирали из кинетических исследований. Влияние ионной силы среды на сорбцию изучали при концентрациях 0.01; 0.1; 0.5 и 1 моль/л NaCl.

Установлено, что максимум степени извлечения исследуемых поливалентных металлов (Me(VI)) ПФС и исходной матрицей КУ-2-8 за 20—25 мин приходится на pH 4—5 и составляет для Mo(VI) 40—50 %, а для W(VI) — 50—60 %.

При изменении ионной силы от 0.01 до 1 моль/л солей натрия степень сорбции Me(VI) в системах КУ-2-8—Me(VI) понижается от возможно максимального в индивидуальных растворах на 20—30 %. Такой же эффект наблюдается и в присутствии в этих системах ионов Cu(II), Fe(III) и Cr(III) с общей концентрацией $9 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Наблюдаемое понижение сорбции Mo(VI) и W(VI) на катионите КУ-2-8, по нашему мнению, связано с конкурентной сорбцией одно-, двух- и трехзарядных ионов по ионообменному механизму. Присутствие в системах КУ-2-8—Me(VI) катионов ЭТ или ЦП в концентрациях $1 \cdot 10^{-5}$ и $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л практически не оказывает влияния на сорбцию Mo(VI) и W(VI).

Совершенно иной порядок изменения степени сорбции Mo(VI) и W(VI) отмечен в системах ПФС—Me(VI). Так, наличие ионов натрия до 1 моль/л или ионов Cu(II), Fe(III) и Cr(III) при $\Sigma C_{Me} = 9 \cdot 10^{-5}$ моль/л приводит к увеличению сорбции Me(VI) на 20—30 %. Этот факт объясняется наличием в ПФС функциональных групп различной природы, что и обуславливает сорбцию Mo(VI) и W(VI) по -COOH группам фрагментов аминокислот ПФС за счет комплексобразования, а катионов других металлов — в результате ионного обмена по матричным сульфогруппам. Еще в большей степени проявляется эффект увеличения сорбции Mo(VI) и W(VI) в системах "ПФС—Me(VI)—КПАВ". При этом, в зависимости от концентрации КПАВ, максимальное извлечение Mo(VI) достигает ~75 %, W(VI) — более 90 %. Отмечено, что ЭТ в большей степени, чем ЦП положительно влияет на извлечение Mo(VI) и W(VI), что, как было показано в [12], связано с геометрическими размерами используемых КПАВ.

В табл. 1 приведены количественные показатели сорбции (коэффициент распределения и количество сорбированного элемента) Mo(VI) и W(VI), рассчитанные для оптимальных значений pH в присутствии ЭТ. Видно, что лучшие показатели сорбции Mo(VI) во всех исследованных системах наблюдаются при соотношении Mo(VI):ЭТ = 1:10, для W(VI) — при соотношении W(VI):ЭТ = 1:1 и 1:10. Достаточно высокое значение Q для систем КУ-2-8—Asp—

Т а б л и ц а 1

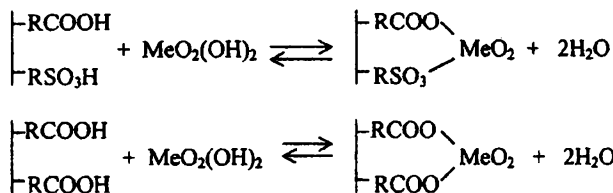
Сорбция Mo(VI) и W(VI) исследуемыми сорбентами в присутствии этония ($C_{Me(VI)} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $m = 0.1$ г, $\tau = 25$ мин)

| Сорбент | Мольное отношение Me(VI):ЭТ | Mo(VI) | | | W(VI) | | |
|------------|-----------------------------|-------------------|------|-------------|-------------------|------|-------------|
| | | pH _{опт} | lg D | Q, мкмоль/г | pH _{опт} | lg D | Q, мкмоль/г |
| КУ-2-8 | — | 4—5 | 2.9 | 4.3 | 4—5 | 3.2 | 6.2 |
| | 1:1 | | 2.9 | 4.5 | | 3.4 | 7.2 |
| | 1:10 | | 3.0 | 5.1 | | 3.4 | 7.0 |
| | 1:100 | | 2.9 | 4.3 | | 3.2 | 5.8 |
| КУ-2-8—Asp | — | 5 | 2.8 | 3.9 | 4 | 3.2 | 6.0 |
| | 1:1 | | 3.1 | 5.8 | | 4.1 | 9.2 |
| | 1:10 | | 3.5 | 7.5 | | 4.0 | 9.0 |
| КУ-2-8—Glu | — | 5 | 2.9 | 4.2 | 4 | 3.0 | 4.8 |
| | 1:1 | | 2.9 | 4.5 | | 4.0 | 9.0 |
| | 1:10 | | 3.2 | 6.1 | | 3.8 | 8.6 |
| КУ-2-8—His | — | 4 | 3.1 | 5.4 | 4—5 | 3.0 | 5.0 |
| | 1:1 | | 3.6 | 7.8 | | 3.8 | 8.7 |
| | 1:10 | | 3.8 | 8.5 | | 3.7 | 8.5 |
| | 1:100 | | 3.2 | 6.0 | | 3.6 | 7.8 |

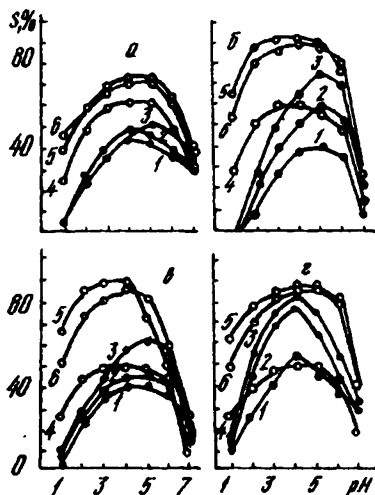
W(VI)—ЭТ и КУ-2-8—Glu—W(VI)—ЭТ говорят о том, что эти сорбционные системы могут быть использованы для количественного извлечения микроколичеств W(VI) при pH 4.

На рисунке приведены функциональные зависимости $S = f(\text{pH})$ для систем КУ-2-8—Me(VI), КУ-2-8—Me(VI)—ЭТ, ПФС—Me(VI) и ПФС—Me(VI)—ЭТ. Сравнение представленных зависимостей указывает на их полную тождественность с сохранением сорбционных закономерностей, а отличия носят только количественный характер. Для объяснения куполообразной формы $S = f(\text{pH})$ зависимостей нами использованы основные положения аквакислотной модели "неоднородного сорбата", которая базируется на простейших закономерностях мономерного гидролиза многозарядных ионов с образованием различных ионно-молекулярных форм, отличающихся сорбционной активностью [13].

Учитывая природу функциональных групп изучаемых сорбентов, состав и кислотно-основные свойства равновесных форм молибдена (VI) и вольфрама (VI) в рассматриваемых сорбционных системах, мы полагаем, что наиболее вероятной сорбционно-активной формой являются молекулы молибденовой и вольфрамовой кислот. Данный хемосорбционный процесс может быть представлен следующими схемами:



Для подтверждения хемосорбционного механизма извлечения Mo(VI) и W(VI) ПФС проведены эксперименты по десорбции данных элементов. В качестве элюентов применяли 0.1 М растворы CH₃COOH, HCl, NaOH. Установлено, что количественная десорбция Mo(VI) и W(VI) возможна только 0.1 М NaOH объемом 75 мл. Кислотные элюенты десорбируют Mo(VI) на 20—50 %, а W(VI) — не более, чем на 18 %.



Зависимость степени сорбции Mo(VI) и W(VI) от pH: 1 — Mo(VI); 2 — Mo(VI):ЭТ = 1:1; 3 — Mo(VI):ЭТ = 1:10; 4 — W(VI); 5 — W(VI):ЭТ = 1:1; 6 — W(VI):ЭТ = 1:10; а — КУ-2-8; б — КУ-2-8-Asp; в — КУ-2-Glu; г — КУ-2-8-His; концентрация Me(VI) = 1·10⁻⁵ моль/л.

Сравнительный анализ приведенных (см. рисунок, б—г) зависимостей $S = f(\text{pH})$ указывает на заметные отличия в степени сорбции Mo(VI) и W(VI) полифункциональными сорбентами в присутствии ЭТ при pH 1—2. Так, для системы КУ-2-8—His—Me(VI)—ЭТ разница в сорбции (ΔS) Mo(VI) и W(VI) составляет 42 %, для КУ-2-8—Glu—Me(VI)—ЭТ $\Delta S \sim 60$ % и достигает своего максимального значения ($\Delta S \sim 72$ %) в системе КУ-2-8—Asp—Me(VI)—ЭТ. Это дает нам основание считать, что при совместном присутствии Mo(VI) и W(VI) в соизмеримых количествах можно достичь достаточно высоких коэффициентов их разделения в области pH 1.5—2.0 с использованием указанной сорбционной системы.

С целью проверки высказанного предположения, а также возможности разделения Mo(VI) и

Т а б л и ц а 2

Результаты сорбционного концентрирования и разделения микроколичеств Mo(VI) и W(VI) ($C_{\text{Me(VI)}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, pH 1.5, $m = 0.2$ г, $\tau = 25$ мин)

| Модельная система | Мольные отношения | S, % | | | |
|-------------------|--|------------|-------|------------|-------|
| | | КУ-2-8—Asp | | КУ-2-8—Gly | |
| | | Mo(VI) | W(VI) | Mo(VI) | W(VI) |
| 1 | Mo(VI):ЭТ = 1:1 | 8.0 | 15.0 | | |
| 2 | W(VI):ЭТ = 1:1 | | 80.0 | | 75.0 |
| 3 | Mo(VI):Cr(III):Fe(III):Cu(II) = 1:1:1:1 | 12.0 | | 17.5 | |
| 4 | W(VI):Cr(III):Fe(III):Cu(II) = 1:1:1:1 | | 72.0 | | 65.0 |
| 5 | Mo(VI):W(VI):ЭТ = 1:1:1 | 6.5 | 85.0 | 11.0 | 80.5 |
| 6 | Mo(VI):W(VI):Cr(III):Fe(III):Cu(II):ЭТ = 1:1:1:1:1 | He | 87.5 | 8.0 | 82.0 |
| 7 | Mo(VI):W(VI):Cr(III):Fe(III):Cu(II):ЭТ = 1:1:10:10:1 | He | 92.5 | 5.5 | 85.0 |

W(VI) в присутствии других катионов металлов, сорбирующихся по ионообменному механизму, составлены модельные сорбционные системы на основе сорбентов КУ-2-8—Asp и КУ-2-8—Glu, содержащие кроме Mo(VI) и W(VI), ионы Cr(III), Fe(III), Cu(II), а также этония в соизмеримых и больших количествах.

Из табл. 2 видно, что при заданных оптимальных условиях сорбции фактически количественное отделение Mo(VI) от его аналога W(VI) и сопутствующих элементов достигается в системе с полифункциональным сорбентом КУ-2-8—Asp (модельные системы 6, 7). При этом Mo(VI) остается в сорбционном растворе, катионы Cr(III), Fe(III) и Cu(II) за счет ионного обмена сорбируются по сульфогруппам матрицы КУ-2-8, а W(VI) — по карбоксильным группам фрагментов аспарагиновой кислоты с образованием поверхностных комплексов. Как показали неоднократные опыты с модельной системой 7, спектрофотометрическое определение Mo(VI) в фильтрате с использованием аналитической реакции с КДХ после отделения концентрата не требует дополнительных аналитических процедур.

Проведенный комплекс исследований позволил разработать сорбционно-спектрофотометрическую методику определения Mo(VI) в сплавах на никелевой основе с предварительным отделением макроосновы, элемента-аналога W(VI), а также элементов, мешающих спектрофотометрической реакции Mo(VI) с КДХ.

Для предотвращения возможного влияния Ti(IV) и V(V) на используемую аналитическую

форму (в области рН 1—2 они образуют устойчивые комплексы с КДХ) после сорбции на стадии подготовки раствора к фотометрированию добавляли 2 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л NaF. Установлено, что даже 20-ти кратный избыток фторид-иона по отношению к Mo(VI) не влияет на его фотометрическую реакцию с КДХ.

Правильность и точность методики проверены на стандартных образцах никелевых сплавов (аттестованный состав элементов в массовых долях, %): сплав Н 8 (ГСО 1608-79): С — 0.02; Mn — 0.024; Si — 0.156; S — 0.0049; Cr — 14.07; Ti — 1.96; V — 0.51; Fe — 0.65; Mo — 3.68 (найдено — 3.67 ± 0.18 , $S_r = 0.04$); W — 6.04; В — 0.013; сплав Н 9а (ГСО 2528-83): С — 0.0112; Mn — 0.281; Si — 0.53; Cr — 16.53; Ti — 1.89; Fe — 8.02; Mo — 2.51 (найдено — 2.50 ± 0.12 , $S_r = 0.04$); W — 3.02; В — 0.0099; Cu — 0.049; Al — 1.69; Nb — 0.72; сплав Н 15 (ГСО 1609-79): С — 0.05; Mn — 0.048; Si — 0.214; S — 0.0031; Cr — 10.02; Ti — 2.53; V — 0.33; Fe — 0.53; Mo — 5.50 (найдено — 5.50 ± 0.34 , $S_r = 0.05$); W — 5.50; В — 0.020; P — 0.0027; Cu — 0.017; Al — 4.01; Co — 15.08.

Подтверждением высокой эффективности полифункционального сорбента КУ-2-8—Asp в сорбционном разделении Mo(VI) и W(VI) служат эксперименты, в которых в качестве сорбентов применялся только исходный катионит КУ-2-8, а также сорбционная система, содержащая КУ-2-8 с добавкой аспарагиновой кислоты в количествах, соответствующих ее одержанию в полифункциональном сорбенте КУ-2-8—Asp. Так, при анализе сплава Н 9а с соблюдением оптимальных условий в первом и во втором случаях содержание Mo(VI) составляло 1.87 и 1.71 % соответственно, что значительно ниже аттестованного (2.51 %).

Таким образом, на основании выполненных исследований изучены и оптимизированы условия сорбционного разделения Mo(VI) и W(VI) с использованием полифункционального сорбента КУ-2-8—Asp в присутствии этония. Разработана методика спектрофотометрического определения молибдена (VI) в виде его комплекса с карбоксилдioxихроменолом в сплавах на никелевой основе после пред-

варительного сорбционного концентрирования и отделения макроосновы и мешающих его фотометрической реакции элементов W(VI), V(V), Ti(IV), Fe(III), Cr(III).

РЕЗЮМЕ. Вивчено і оптимізовано умови сорбційного концентрування та розділення Mo(VI) і W(VI) на поліфункціональних сорбентах у присутності КПАР. Розроблено спектрофотометричну методику визначення Mo(VI) в сплавах на нікелевій основі після попереднього сорбційного відділення елементів макрооснови, елемента-аналога W(VI), а також елементів, які заважають його фотометричній реакції з карбоксилдioxихроменолом без проведення додаткових аналітичних процедур.

SUMMARY. Sorption concentration and separation of Mo (VI) and W(VI) on polyfunctional sorbents in the presence of cation surfactants were studied and optimized. Spectrophotometric method of Mo(VI) determination in nickel based alloys including preliminary sorption separation of macrobase elements, an element-analogue W(VI), and elements preventing a photometric reaction of Mo(VI) with carboxydioxichromenol is developed. Realization of the method permits to except additional analytical procedures.

1. Блохин А. А., Пренас Я. В., Таушканов В. П. // Журн. прикл. химии. -1989. -№ 5. -С. 985—989.
2. Пахолков В. С., Паицкаровский В. Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -1967. -№ 2. -С. 168—172.
3. Adachi Takao // Bull. Chem. Soc. Jap. -1982. -55, № 6. -P. 1824—1830. -РЖХим. -1982. -24Б1951.
4. Ганцев А. Г., Журавлев А. А., Рыбнов В. В. // Докл. АН УзССР. -1988. -№ 12. -С. 25—27.
5. Мясоедова Г. В., Саввин С. Б. Хелатообразующие сорбенты. -М.: Наука, 1984.
6. Lin C.-Y., Sun P.-J. // Fresenius Z. Anal. Chem. -1986. -325, № 6. -P. 553—557.
7. Lin C.-Y., Sun P.-J. // Talanta. -1984. -31, № 5. -P. 353—356.
8. Чеботарев А. Н., Щербакова Т. М. // Укр. хим. журн. -1996. -62, № 8. -С. 100—105.
9. Чеботарев О. М., Щербакова Т. М. // Всеукр. конф. з аналіт. хімії, присв. 90-річчю від дня народження чл.-кор. НАН України В. А. Назаренка: Тези доп. -Ужгород, -1998. -С. 91.
10. Екбаль А. К. // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. 02.00.02 — аналитическая химия. -Одесса, 1987.
11. Вещикова Н. А. // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. 02.00.02 — аналитическая химия. -Одесса, 1985.
12. Чеботарев А. Н., Щербакова Т. М., Паладенко Т. В. // Укр. хим. журн. -1997. -63, № 11. -С. 16—23.
13. Егоров Ю. В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. -М.: Атомиздат, 1975.