

УДК.543.4

**КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ
МОЛИБДЕНА (VI) КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМ ПОЛИМЕРНЫМ
СОРБЕНТОМ****К.С.Абдуллаева**

*Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности
AZ 1010, Баку, пр. Азадлыг, 20; e-mail: kapriz74@list.ru*

Для сорбционно-фотометрического определения молибдена (VI) предложен модифицированный тиосемикарбазидом сорбент на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом. Определены оптимальные условия сорбции. Построена изотерма сорбции молибдена (VI) синтезированным сорбентом. Степень извлечения молибдена (VI) из растворов составляет 95-97%. Разработанный метод применен для определения микроколичеств молибдена в прикаспийской светло-каштановой почве.

Ключевые слова: молибден (VI), сорбционно-спектрофотометрическое определение, концентрирование, сорбент, сорбционная емкость, ионная сила

Для определения молибдена(VI) чаще всего используют экстракционно-фотометрические [1,2] и электрохимический методы [3]. Однако в первом из них требуются довольно большие объемы органических экстрагентов, а во втором, как правило, открытой ртуты, что не соответствует возросшим требованиям к экологической безопасности анализа. Другие методы определения молибдена - нейтронно-активационный и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой - используют редко из-за довольно высокой стоимости анализа [4-5].

Представляют интерес комбинированные методы, сочетающие в одном приеме тестирование на присутствие

молибдена по образованию окрашенных соединений и их концентрирование на различных сорбентах. С этой целью в последнее время широко применяют сорбционно-фотометрические методы, особенно с использованием полимерных хелатных сорбентов [6-8].

В развитие этих работ предложена новая избирательная, экспрессная и простая методика сорбционно-спектрофотометрического определения микроколичеств молибдена(VI) в почве. Предлагаемая методика основана на предварительном концентрировании молибдена(VI) из объекта с применением полимерного хелатного сорбента, содержащего фрагменты тиосемикарбазида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы, реагенты, сорбент. Использовали реактивы квалификации х.ч. или ч.д.а. Раствор молибдена (VI) готовили растворением точной навески $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в дистиллированной воде [9]. Рабочие растворы получали разбавлением исходного. Необходимые значения pH поддерживали растворами HCl, и аммиачно-ацетатными буферными растворами. Ионную силу создавали рассчитанными количествами KCl. Для фотометрического определения молибдена(VI) как реагент использовали бис (2,3,4-

тригидроксифенилазо) бензидин. В работе применен полимерный хелатообразующий сорбент с фрагментами тиосемикарбазида. Сорбент синтезирован по методике [10].

Синтез сорбентов на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом. Радикальная сополимеризация малеинового ангидрида со стиролом проводится в бензольном растворе на водяной бане (75-80 °C) в течении 140 минут. В качестве инициатора использован азобисизобутиронитрил, перекристаллизированный в этаноле. Полученный

сополимер промывают бензолом и сушат в сушильном шкафу при 50°C до получения постоянной массы. Выход сополимера составляет 95-97%. Из литературы известно, что малеиновый ангидрид образует со стиролом линейный последовательный сополимер с молярным соотношением 1:1. К полученному сополимеру добавляют рассчитанное количество формальдегида и соответствующего амина. Реакцию проводят на песочной бане при непрерывном перемешивании. Из-за того, что реакцию проводят в водной среде, ангидридные группы в составе сополимера подвергаются гидролизу.

В результате взаимодействия формальдегида и амина в системе образуется неустойчивый карбониламин. Полученный карбониламин взаимодействует с карбоксильными группами макромолекулы и вводимый фрагмент амина входит в макромолекулу. Полученный сорбент высушен при $50-60^{\circ}\text{C}$. Для применения в анализе, гранулы сорбента растирали в агатовой ступке и просеивали через сито (0,14 мм).

Аппаратура. Оптическую плотность растворов измеряли на фотокалориметре КФК-2. Кислотность раствора контролировали стеклянным электродом на иономере PHS-25.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние pH на сорбцию. Изучена зависимость сорбционной емкости от кислотности раствора. Сорбционную способность сорбента исследовали в статических условиях. Сорбцию молибдена (VI) выполняли из объема 25 мл раствора. К 50 мг сорбента добавляли раствор молибдена и оставляли в буферной среде при $\text{pH}=1-8$. Смесь отфильтровывали, затем измеряли. Количество оставшегося молибдена в растворе находили на основе кривой зависимости оптической плотности от концентрации и рассчитывали соответственно количество сорбированных

ионов молибдена. При pH 4 степень сорбции проходит через максимум. Все дальнейшие исследования проводили при pH 4.

Влияние концентрации молибдена (VI) на процесс сорбции. Для определения параметров, характеризующих сорбционную емкость, была получена изотерма сорбции ионов молибдена (VI) с полученным сорбентом. Было проведено исследование зависимости сорбционной емкости от концентрации молибдена (VI) (рис. 1).

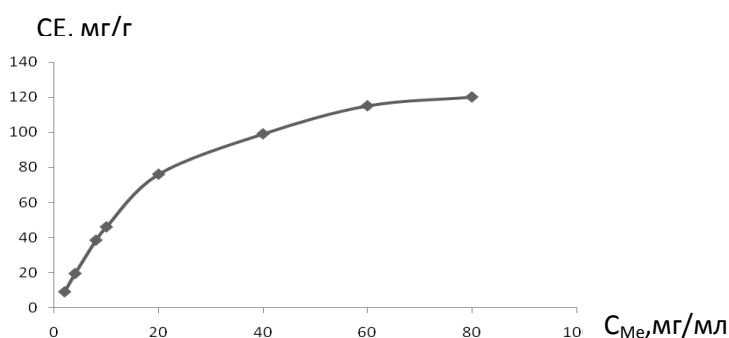


Рис 1. Изотерма сорбции молибдена (VI) полученным сорбентом. $m_{\text{сорб}}=30$ мг, $V=20$ мл, $\text{pH}=7$.

С увеличением концентрации молибдена в растворе увеличивается количество сорбированного металла, а при концентрации равной $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л оно становится максимальным ($\text{pH}=4$,

$C_{\text{Mo}^{6+}}=8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $v_{\text{об.}}=20$ мл, $m_{\text{сорб.}}=0.05$ г, $\text{CE}=369$ мг/г). Увеличение сорбционной способности сорбента можно объяснить тем, что в процессе обработки матрицы

происходит образование полидентатных центров сорбции.

Известно [11], что ионная сила раствора существенно влияет на гибкость твердофазной матрицы и состояние функциональных групп аналитического реагента. Поэтому исследована зависимость аналитического сигнала от концентрации раствора KCl в диапазоне 0.1-1.2 М. Отмечено отрицательное влияние увеличения ионной силы раствора на свойства сорбента, что объясняется экранированием координационно-активных групп ионами электролита [11]. Все

дальнейшие опыты проводили в растворах с ионной силой 0.2 М (KCl).

Сорбционное равновесие достигается в течение 3-х часового контакта раствора с сорбентом. Дальнейшее увеличение времени сорбции не изменяет характеристики сорбента.

Изучение десорбции. Изучено влияние разных минеральных кислот (HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) с одинаковыми концентрациями на десорбцию молибдена (VI) из сорбента. Эксперимент показал, что максимальная десорбция молибдена (VI) происходит в перхлоратной кислоте (табл.1).

Табл.1. Влияние концентрации разных кислот на степень извлечения (%) молибдена (VI) (n=3).

Кислота	Концентрация, моль/л	Степень десорбции, %
HCl	0.5	75
	1.5	84
	2.0	90
HClO ₄	0.5	83
	1.5	89
	2.0	96
HNO ₃	0.5	80
	1.5	86
	2.0	92
H ₂ SO ₄	0.5	85
	1.5	92
	2.0	94

Исследование проводили также в динамических условиях. Была изучена зависимость сорбции от скорости подачи растворов пробы и элюента.

Влияние скорости потока растворов пробы и элюента. Скорость потока растворов пробы и элюента является важной характеристикой при разделении и концентрировании на миниколонке с сорбентом. Раствор молибдена (VI) пропускали через миниколонку, содержащую 100 мг хелатообразующего сорбента, со скоростью 1-5 мл/мин. Установлено, что оптимальная скорость потока равна 1.0 мл/мин. При скорости потока выше 1.5 мл/мин степень извлечения снижается. В

дальнейшем в качестве элюента использовали 5 мл 2 М HClO_4 со скоростью потока 1 мл/мин.

Разработанный метод применен для определения микроколичеств молибдена (VI) в прикаспийской светло-каштановой почве с предварительным концентрированием.

Выполнение анализа и правильность результатов. Навеску 1.000 г образца растворяют в графитовой чаше в $\text{HF}+\text{H}_2\text{SO}_4$ (3:1) на электроплитке, постепенно поднимая температуру, пока SO_3 полностью не улетучится. Далее промывают 3-4 раза дистиллированной водой. Добавляют HCl (1:1), переводят в

колбу вместимостью 1000 мл, доводят до нужного значения рН добавлением HNO_3 и пропускают через колонку при скорости потока 1,5 мл/мин. Сорбированные ионы металлов элюируют 5 мл 2М HClO_4 при

скорости элюирования 1.0 мл/мин. В элюате концентрацию Мо(VI) определяют фотометрическим методом. Результаты рассчитывали в предположении 100%-ного извлечения определяемых ионов (табл. 2).

Табл. 2. Результаты анализа образцов прикаспийской светло-каштановой почвы

№	Найдено без добавления	Добавлено	Найдено после добавления
1	$(0.101 \pm 0.02) \cdot 10^{-3} \%$	0.001 %	$(1.101 \pm 0.02) \cdot 10^{-3} \%$
2	$(0.102 \pm 0.01) \cdot 10^{-2} \%$	0.001 %	$(1.102 \pm 0.01) \cdot 10^{-3} \%$

Табл. 3. Оптимальные условия концентрации ионов молибдена (VI) сорбентами при статических условиях

Сорбционная емкость, мг/г	$\text{pH}_{\text{опт}}$	ссылка
369	4	наша
34.4	6.5-8	[12]
33.4	4-6	[13]
13.5	4-6	[14]
4.03	5	[15]

Разработанный метод является более экономичным, быстрым и экологически безопасным по сравнению с данными работ [12-15] (табл. 3). Кроме того, установлено, что можно повторно использовать регенерированный сорбент для процессов концентрации.

REFERENCES

- Sanchez-Vinas M., Bagur G.M., Gazquez D., Camino M., Romero R. Determination of tin, vanadium, iron and molybdenum in various matrices by atomic absorption spectrometry using a simultaneous liquid-liquid extraction procedure. *Journal of Analytical Toxicology*, 1999, vol.23, no.2, pp.108-112.
- Agrawal Y.K., Menon S.K. and Patel K.R. Solvent Extraction and Spectrophotometric Including Graphite Furnace Atomic Absorption Determination of Molybdenum in the Environment. *Mikrochim. Acta*, 1996, vol.122, no.3-4, pp.259-265.
- Slepchenko G.B., Pikula N.P., Dubova N.M. Electrochemical control of water quality // *Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta - Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*. 2009. Vol. 314, no.3, pp.59-70. (In Russian).
- Nomngongo P.N., Ngila J.C., Kamau J.N., Msagati T.A., Moodley B. Preconcentration of molybdenum, antimony and vanadium in gasoline samples using Dowex 1-x8 resin and their determination with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Talanta*. 2013 Jun 15; 110:153-9.
- Azeredo L.C., Aparecida M.A., Castro R.N., Saldanha M.C., Perez D.V. Separation and determination of molybdenum by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using quercetin immobilization on silica gel. *Spectrochimica Acta, Part B*, 2002, vol.57, no.12, pp.2181-2185.
- Kononova O.N., Kachin S.V., Chaikovskaya A.E., Kholmogorov A.G., Kalyakina O.P. Sorption preconcentration and determination of molybdenum (VI) by diffuse reflection spectroscopy. *Turk J Chem.*, 2004, vol.28, pp.193-202.
- Alieva R.A., Veliev V.N., Gamidov S.Z., Chyragov F.M. Concentration of molybdenum (VI) by polymer sorbents and photometric estimation by means of bis-(2,3,4-trigidroxi-fenolaz) benzidine in the presence of 1,10-fenantrolin. *Zhurn. analit. Himii - J. of*

- Analytical Chemistry*. 2008, vol.63, no.9, pp. 912-915. (In Russian).
8. Alieva R.A., Mirzai Dzh.I., Abdullaeva K.S. i.dr. Sorption-photometric estimation of molybdenum (VI) with 2,3,4-trioxi-4'-fluorobenzene 1,10-phenon-trolin in natural waters. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov* - Industrial laboratory. Materials Diagnostics. 2014, vol. 80, no. 1, pp.15-19. (In Russian).
9. Koroctev P.P. *Prigotovlenie rastvorov dlja himiko-analiticheskikh rabot* [Preparation of solutions for chemical-analytical operations]. Moscow, Nauka Puble, 1964. 261 p.
10. Alieva R.A., Veliev V.N., Gamidov S.Z., Chyragov F.M. *Kimya Problemleri – Chemical Prioblems*. 2006, no. 3, p. 496. (In Azerbaijan).
11. Melnik T.A. Diss. kand. him. nauk - Dissertation of the candidate of chemical sciences. Voronej, 2005, p.90. (In Russian).
12. Panahi H.A., Sadat M., Zadeh H., Adinehlo H., Moniri E., Manoochehri M. Removal of molybdenum from environmental sample by adsorption using modified aniline-formaldehyde with salicylic acid. *World Applied Sciences Journal* 2014, vol.30, no.12, pp. 1892-1898.
13. Afkhami A., Norooz-Asl R. Removal, preconcentration and determination of Mo(VI) from water and wastewater samples using maghemite nanoparticles. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*. A, 2009, vol.346, no.1, pp.52-57.
14. El-Moselhy M.M., Sengupta A.K., Smith R. Carminic acid modified anion exchanger for the removal and preconcentration of Mo(VI) from wastewater. *J Hazard Mater*. 2011 Jan 15;185(1):442-6.
15. Sid Kalal H., Panahi H. A., Framarzi N., Moniri E., Naeemy A. Hoveidi H., Abhari A. New chelating resin for preconcentration and determination of molybdenum by inductive couple plasma atomic emission spectroscopy. *International Journal of Environment Science and Technology*. 2011, vol. 8, No. 3, pp. 501-512.

CONCENTRATION AND ESTIMATION OF MICROQUANTITY OF MOLYBDEN (VI) WITH A COMPLEX-FORMING POLIYMER SORBENT

K.S.Abdullaeva

*Azerbaijan State University of Oil and Industry
Azadlig ave., 20, AZ 1010 Baku, Azerbaijan; e-mail: kapriz74@list.ru*

A modified sorbent on the basis of copolymer of maleic anhydride with styrene has been proposed for sorption-photometric estimation of molybdenum (VI). Optimal conditions of sorption have been identified. Isotherm of molybdenum sorption (VI) by synthesized sorbent. Degree of molybdenum extraction out of solutions is 95-97%. The said method is applied for estimation of micro-quantities of molybdenum in the Caspian light brown soil.

Keywords: *molybdenum (VI), sorption spectral-photometric evaluation, concentration, sorbent, sorption capacity, ion power*

**KOMPLEKSƏMƏLƏGƏTİRİCİ POLİMER SORBENT ƏSASINDA MOLİBĐENİN(VI)
QATILAŞDIRILMASI VƏ MİKROMİQDARININ TƏYİNİ**

K.S.Abdullayeva

*Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti
AZ 1010, Azadlıq pr., 20; e-mail: kapriz74@list.ru*

Molibdenin sorbsion - fotometrik metodla təyini üçün tiosemikarbozidlə modifikasiya olunmuş Malein anhidridi stiroil sopolimeri əsasında sorbent təqdim olunmuşdur. Sorbsiyanın optimal şəraiti müəyyən edilib. Sintez olunmuş sorbentlə molibdenin (VI) sorbsiya izotermi qurulub. Sorbent molibdeni (VI) məhluldan 95-97% sorbsiya dərəcəsi ilə ayırır. İşlənmiş metod molibdenin açıqşabalıdı Xəzəryanı torpaqda mikormiqdarlarının təyini üçün tətbiq olunub.

Açar sözlər: *Molibden(VI), sorbent, sorbsion - fotometrik metod, qatılıq, iyon gücü.*

Поступила в редакцию 08.03.2016.