

УДК 543:541

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ФОСФАТ- И СИЛИКАТ-ИОНОВ НА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ФИЛЬТРАХ В ВИДЕ ГИДРОФОБНЫХ ИОННЫХ АССОЦИАТОВ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ С ТРИ-*n*-ОКТИЛАМИНОМ

А.В. Медвецкий, Т.И. Тихомирова, Н.М. Сорокина, Г.И. Цизин

(кафедра аналитической химии, tsisin@analyt.chem.msu.ru)

Предложен способ концентрирования фосфат- и силикат-ионов из водных растворов на обработанных парафином целлюлозных фильтрах в виде ионных ассоциатов соответствующих молибденовых гетерополикислот (ГПК) с триоктиламином (ТОА). Изучены условия извлечения ГПК в зависимости от концентрации серной кислоты, молибдена(VI) и ТОА. Кремний и фосфор определяли на фильтрах рентгенофлуоресцентным методом. Градуировочные зависимости линейны при содержании фосфора на фильтре от 0,5 до 30 мкг и кремния от 1 до 45 мкг.

В объектах окружающей среды, рудах и сплавах кремний и фосфор часто определяют спектрофотометрическими, экстракционно-фотометрическими и электрохимическими методами в виде гетерополиосоединений (ГПС). Перспективно определять кремний и фосфор в растворах за один цикл анализа после их совместного концентрирования в виде ГПС, например методом ВЭЖХ [1].

В последнее десятилетие предложены компактные отечественные рентгенофлуоресцентные (РФ) спектрометры, позволяющие определять одновременно свыше 20 элементов, включая легкие ($Z \geq 11$). Однако чувствительность этого метода недостаточна для определения малых количеств элементов (менее $10^{-4}\%$). Такие задачи эффективно решают с использованием комбинированных методов, включающих стадию концентрирования и РФ-определения. При этом кремний, фосфор и мышьяк также обычно концентрируют в виде ГПС [2].

Так, малые количества мышьяка определяли в растворах, полученных разложением пищевых продуктов, после экстракции ионного ассоциата молибдомышьяковой кислоты (ММК) с ТОА-расплавом стеариновой кислоты. Мышьяк определяли в концентрате РФ-методом [3]. Предложен также метод определения мышьяка в водах, включающий концентрирование элемента в виде ионного ассоциата ММК с ТОА на целлюлозном фильтре и РФ-определение мышьяка [4].

Цель настоящей работы состояла в изучении возможности концентрирования фосфора и кремния в виде ГПК из растворов на целлюлозных

фильтрах для последующего определения элементов РФ-методом.

Экспериментальная часть

Растворы и реагенты. Для приготовления всех водных растворов использовали бидистиллированную воду. Исходные растворы гидрофосфата натрия ("х.ч.") и силиката натрия ("х.ч.") с концентрацией фосфора и кремния 1 г/л готовили растворением точной навески. Растворы меньшей концентрации получали разбавлением исходного раствора. Растворением навесок соответствующих веществ ("х.ч.") готовили растворы 0,56 М молибдата аммония, раствор $5 \cdot 10^{-3}$ М три-*n*-октиламина в этаноле, водные $5 \cdot 10^{-3}$ М растворы тетрабутиламмонийбромиды, цетилметиламмонийбромиды и *N*-цетилметилпиридинбромиды. Требуемое значение рН устанавливали добавлением серной кислоты. В качестве восстановителей использовали аскорбиновую кислоту (10%-й водный раствор) и антимоилтартрат калия с концентрацией 1 г/л. Для гидрофобизации целлюлозных фильтров использовали раствор парафина в толуоле [5].

ГПС извлекали на мембранных фильтрах (политетрафторэтиленовых (ПТФЭ) с диаметром пор 0,2 и 0,45 мкм и капроновых с диаметром пор 0,2 мкм) и целлюлозных фильтрах, обработанных парафином.

Apparatura. Растворы прокачивали через ячейку (Millipore, США) с помощью перистальтического насоса PP 315 (Zalimp, Польша).

Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-46 (ЛОМО, Санкт-Петербург). Размер коллоидных частиц измеряли с помощью фо-

тонного корреляционного спектрометра "PhotoCor Complex" (оптический блок "PhotoCor-Spec", коррелятор класса "PhotoCor-M, He-Ne", лазер мощностью 20 мВт, длина волны 633 нм) (ALV, Германия).

Элементы определяли на фильтрах с помощью сканирующего рентгеновского кристалл-дифракционного спектрометра «Спектроскан-GV» (ООО «НПО Спектрон», Россия) с маломощной (200 Вт) возбуждающей рентгеновской трубкой, вакуумированным гониометром и вращающейся кюветой. Фосфор и кремний определяли по K_{α} -линиям при длинах волн 0,6157 и 0,7126 нм соответственно (напряжение на трубке 40 кВ, ток 4 мА). Диаметр облучаемой зоны образца составлял 20 мм.

Исследование извлечения молибдофосфорной кислоты (МФК) и молибдокремниевой кислоты (МКК) на фильтрах. Для извлечения МФК в колбы емкостью 25 мл вводили растворы, содержащие 10 мкг фосфора, создавали кислотность 0,2 М по серной кислоте, добавляли 0,25 мл 0,56 М раствора молибдата аммония, выдерживали 5 мин, добавляли 1,5 мл $5 \cdot 10^{-3}$ М спиртового раствора ТОА. Полученный раствор разбавляли дистиллированной водой до объема 25 мл и пропускали через фильтр, помещенный в шприцевую насадку (ячейку), с помощью перистальтического насоса. Затем фильтр высушивали на воздухе и определяли фосфор РФ-методом непосредственно на фильтре.

Для извлечения МКК в колбы емкостью 25 мл вносили растворы, содержащие 10 мкг кремния, создавали рН 1,8 (серной кислотой), добавляли 0,25 мл 0,56 М раствора молибдата аммония, выдерживали в течение 10 мин, затем создавали кислотность 0,2 М по серной кислоте и добавляли 1,5 мл $5 \cdot 10^{-3}$ М спиртового раствора ТОА. Полученный раствор разбавляли дистиллированной водой до объема 25 мл. МКК извлекали на фильтрах так же, как и МФК. Кремний определяли на фильтрах РФ-методом.

В работе использовали две серии образцов сравнения. На первом этапе исследований образцы сравнения готовили накапыванием аликвоты раствора кремния и фосфора концентрацией 1 г/л на целлюлозный фильтр диаметром 22 мм.

Уравнения градуировочных графиков имели следующий вид:

$$c_p = -2,17 + 0,0878[P] + 0,48[P]/[Nc],$$

$$c_{Si} = -0,457 + 0,339[Si] + 0,251[Si]/[Nc],$$

где c – содержание элемента (мкг); [P], [Si] – интенсивность аналитических линий элементов, [Nc] – интенсивность линии некогерентного рассеяния материала анода (Pd 0,5870 нм).

Результаты и их обсуждение

Оптимизация условий извлечения МФК и МКК.

Извлечение гетерополисоединений на фильтрах в виде гидрофобных ионных ассоциатов с азотсодержащими основаниями включает в себя стадию образования ГПК, а затем стадию образования ионного ассоциата. Образование ГПК хорошо изучено, в то время как образование ионного ассоциата и условия его количественного извлечения на фильтрах различной природы требует дополнительного изучения и оптимизации. На начальном этапе исследовали зависимости величины аналитического сигнала от различных факторов. За величину аналитического сигнала принимали разность интенсивности флуоресцентного излучения образца и исходного фильтра. Степень извлечения ГПК рассчитывали, определяя спектрофотометрическим методом ГПК в водной фазе.

Предварительные эксперименты показали, что степень извлечения фосфат- и силикат-ионов в виде окисленных ГПК выше, чем при концентрировании в виде восстановленных ГПК. Вероятно, это связано с различной основностью окисленных и восстановленных форм ГПК и, как следствие, с различной стехиометрией образования ионных ассоциатов. Оптимальная скорость пропускания раствора через фильтр составила 2 мл/мин, с увеличением скорости пропускания степень извлечения снижалась.

Зависимость извлечения МФК и МКК от концентрации минеральной кислоты и молибдена(VI).

Известно, что на образование ГПК существенно влияют два фактора: кислотность и концентрация молибдена. Для установления оптимальных условий количественного извлечения МФК и МКК в виде ионного ассоциата с ТОА применяли прием построения зон, с помощью которого ранее устанавливали влияние концентрации молибдата и минеральной кислоты на полноту образования или полноту экстракции ГПС [6]. В настоящей работе этот прием использовали для установления области количественного извлечения МФК и МКК. Показано, что для оптимального извлечения МФК на фильтрах концентрации исходных веществ должны лежать в диапазонах $5 \cdot 10^{-3}$ – $11 \cdot 10^{-3}$ М (c_{Mo}) и 0,2–0,3 М ($c_{H_2SO_4}$). При увеличении кислотности раствора МФК образу-

Т а б л и ц а 1

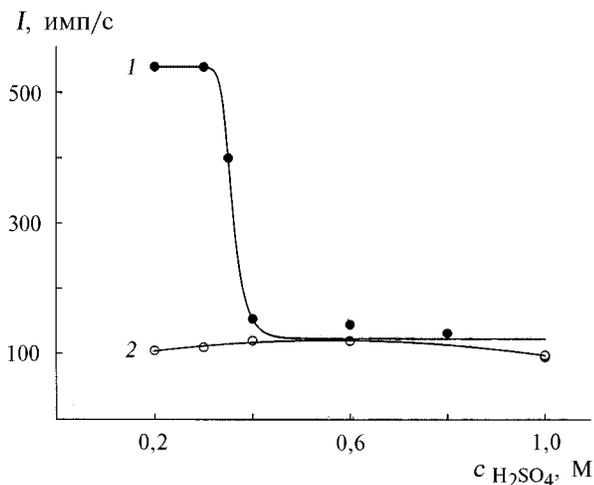


Рис. 1. Зависимость интенсивности аналитического сигнала при РФ-определении кремния и фосфора от концентрации серной кислоты в растворе ($V_{\text{вф}} = 25$ мл, $c_{\text{ТОА}} = 3 \cdot 10^{-4}$ М, $c_{\text{Мо}} = 5,6 \cdot 10^{-3}$ (1), $4,4 \cdot 10^{-2}$ (2) М; $c_{\text{р, Si}} = 10$ мкг): 1 – МФК; 2 – МКК

ются не количественно. Увеличение концентрации молибдата также приводит к уменьшению извлечения ГПК, так как ТОА образует ионный ассоциат не только с ГПК, но и с изополимолибдат-ионами.

Полученная в оптимальных условиях МКК устойчивее, чем МФК в более кислых растворах, и поэтому увеличение концентрации серной кислоты практически не влияет на извлечение МКК на фильтре вплоть до 2 М H_2SO_4 (рис. 1). Таким образом, в условиях образования МФК можно получать и концентрировать одновременно обе кислоты.

Выбор фильтров. Ионные ассоциаты ГПС с азотсодержащими основаниями извлекали на целлюлозных фильтрах, обработанных 1–5% раствором парафина в толуоле, а также на мембранных фильтрах из ПТФЭ (диаметр пор 0,2 и 0,45 мкм) и капрона (диаметр пор 0,2 мкм). Установлено, что с увеличением размера пор фильтра скорость фильтрации возрастала, а полнота извлечения ГПК снижалась. Так, например, интенсивность аналитического сигнала при извлечении МФК на политетрафторэтиленовых фильтрах с диаметром пор 0,2 мкм выше, чем при извлечении на фильтрах с диаметром пор 0,45 мкм (табл. 1). Ранее высказано предположение об «адсорбционно-фильтрационном» механизме извлечения ионного ассоциата ГПК с различными ион-парными реагентами на мембранных фильтрах [7]. Отмечена зависимость степени извлечения ионных ассоциатов от размера пор фильтра. В то же время авторы не исключают возможности сорбции соединений на поверхности фильтра. Для проверки этого предположе-

Интенсивность аналитических сигналов МФК на разных фильтрах ($V_{\text{обш}} = 25$ мл, $c_{\text{ТОА}} = 4 \cdot 10^{-5}$ М, $c_{\text{Мо}} = 1,7 \cdot 10^{-2}$ М, $c_{\text{р}} = 5$ мкг, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,35$ М)

Фильтр	ΔI , имп/с
Целлюлозный	69,5
Целлюлозный, обработанный 1%-м раствором парафина	85,0
Целлюлозный, обработанный 2,5%-м раствором парафина	223,2
Целлюлозный, обработанный 5%-м раствором парафина	22,3
ПТФЭ 0,2 мкм	214,7
ПТФЭ 0,45 мкм	180
Капрон 0,2 мкм	189,2

ния определяли размер частиц золя ионного ассоциата α -МКК с три-*n*-октиламином. При содержании кремния 4 мкг в 25 мл раствора средний размер таких частиц, определенный методом регистрации спектра мутности, составил 291 нм. Методом фотонной корреляционной спектроскопии показано, что 75% таких частиц имеют размер 279 нм. Соответственно частицы такого размера не могут количе-

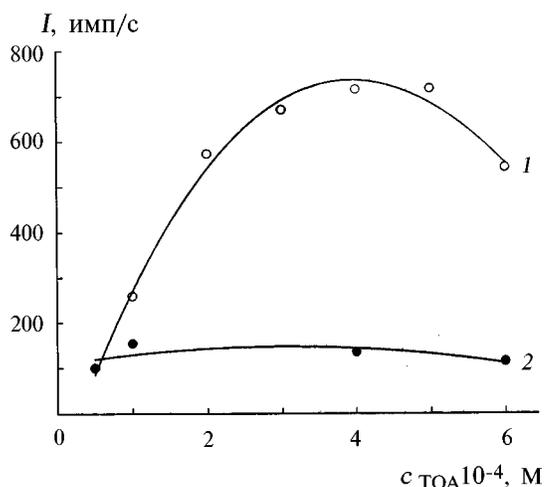


Рис. 2. Зависимость интенсивности аналитического сигнала при РФ-определении кремния и фосфора от концентрации три-*n*-октиламина в растворе ($V_{\text{вф}} = 25$ мл, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,2$; М, $c_{\text{Мо}} = 5,6 \cdot 10^{-3}$ М, $c_{\text{р, Si}} = 10$ мкг): 1 – МФК; 2 – МКК

Т а б л и ц а 2

Интенсивность аналитических сигналов кремния и фосфора при извлечении ионных ассоциатов соответствующих ГПК с различными ион-парными реагентами* ($V_{\text{общ}} = 25$ мл, для фосфора: $c_p = 2$ мкг, $c_{\text{Mo}} = 3,4 \cdot 10^{-2}$ М, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,35$ М для кремния: $c_{\text{Si}} = 10$, мкг, $c_{\text{Mo}} = 4,4 \cdot 10^{-2}$ М, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,0$ М)

Интенсивность	Реагент			
	ТОВА	ТБАБ	ЦТМАБ	Н-ЦПБ
ΔI_p , имп/с	194,3	150,5	145,3	146,4
ΔI_{Si} , имп/с	57,9	49,1	35,9	44,7

*ТОВА – триоктиламин, ТБАБ – тетрабутиламмонийбромид, ЦТМАБ – цетилтриметиламмонийбромид, Н-ЦПБ – N-цетилтриметилпиридинбромид ($8 \cdot 10^{-5}$ М).

ственно извлекаться по фильтрационному механизму на фильтрах с размером пор более 0,3 мкм.

Показано, что ионные ассоциаты ГПК с три-*n*-октиламином наиболее полно извлекаются на целлюлозных фильтрах, обработанных 2,5%-м раствором парафина (содержание парафина на фильтре составило $3 \pm 0,5$ мас.%), и политетрафторэтиленовых фильтрах с диаметром пор 0,2 мкм (табл. 1). Однако ПТФЭ-фильтры можно использовать только в том случае, когда содержание кремния и фосфора не превышает 200 мкг/л. При извлечении больших коли-

честв элементов образуется объемный осадок и прокачать раствор через фильтр не удастся. При извлечении соединений на целлюлозных фильтрах такой проблемы не возникало, поэтому эти фильтры выбраны для дальнейших экспериментов.

Выбор ион-парного реагента. Исследовали извлечение ГПК фосфора и кремния на фильтрах в виде ионных ассоциатов с три-*n*-октиламином, цетилметиламмонийбромидом, *n*-цетилпиридинбромидом, тетрабутиламмонийбромидом (табл. 2). Из представленных данных видно, что максимальная интенсивность аналитического сигнала наблюдается при использовании три-*n*-октиламина. Возможно, это объясняется тем, что при использовании четвертичных аммониевых оснований образуются объемные хлопьевидные осадки ионных ассоциатов, появляется “толстый” слой соединений на фильтре и аналитический сигнал снижается из-за поглощения и рассеивания первичного и флуоресцентного излучения, поэтому для дальнейшей работы был выбран ТОВА. При увеличении концентрации ТОВА от $1 \cdot 10^{-4}$ до $3 \cdot 10^{-4}$ М аналитический сигнал фосфора и кремния возрастает и остается постоянным (рис. 2). Дальнейшее увеличение концентрации ТОВА приводит к снижению аналитического сигнала обоих элементов. Это также обусловлено, по-видимому, образованием дополнительного слоя осадка ионного ассоциата изополимолибдата с ТОВА на фильтре.

Зависимости аналитического сигнала от концентрации элементов. В оптимальных условиях извлечения МФК и МКК построены зависимости ана-

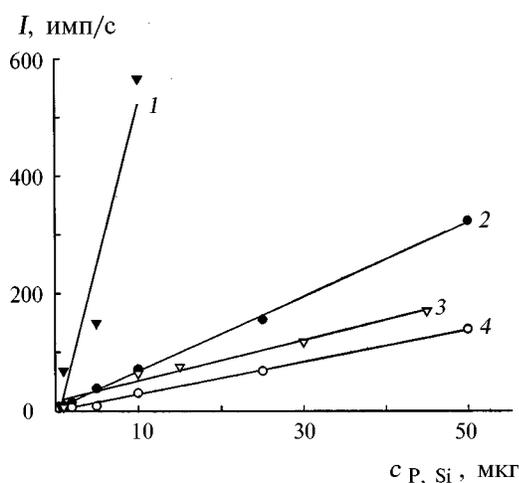


Рис. 3. Зависимость интенсивности аналитического сигнала от содержания кремния и фосфора на фильтре ($V_{\text{вф}} = 25$ мл, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,2$ М; $c_{\text{Mo}} (1, 3) = 5,6 \cdot 10^{-3}$ М; $c_{\text{ТОВА}} = 3 \cdot 10^{-4}$ М); МФК извлекали на фильтре (1), раствор соединения накапывали на фильтр (2); МКК извлекали на фильтре (3), раствор соединения накапывали на фильтр (4)

литического сигнала от концентрации элементов (рис. 3). Зависимости линейны в области от 0,5 до 30 мкг для фосфора и от 1 до 45 мкг для кремния при извлечении МФК и МКК из 25 мл. При увеличении концентраций элементов образуется объемный осадок и практически невозможно полностью прокачать пробу через фильтр. Следует отметить, что углы наклона полученных градуировочных зависимостей (коэффициенты чувствительности) выше, чем углы наклона градуировочных зависимостей для образцов, полученных накапыванием раствора элементов на фильтры. Это явление было отмечено и ранее при

извлечении ионного ассоциата ММК с ТОА на фильтрах [4], а также при извлечении дитиокарбаминатов элементов [8]. Объяснить этот эффект можно различным распределением элементов в фильтре-излучателе – ионные ассоциаты образуют слой на поверхности фильтра, в то время как при накапывании элементы распределены по всему объему [8]. Интенсивность РФ-излучения с обратных сторон фильтров, полученных накапыванием стандартного раствора фосфата, практически не менялась, в то время как интенсивность фильтров-излучателей, полученных сорбционным способом, уменьшалась в 100 раз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тихомирова Т.И., Крохин О.В., Дубовик Д.Б. и др. // ЖАХ. 2002. **57**. № 1. С. 24.
2. Дорохова Е.Н., Алимарин И.П. // Усп. хим. 1979. **48**. № 5. С. 930.
3. Рожманова Н.Б., Лобанов Ф.И., Шаяхметова Н.М. и др. // ЖНХ. 1991. **36**. № 7. С. 1891.
4. Тихомирова Т.И., Кузнецов М.В., Дубовик Д.Б. и др. // ЖАХ. 2000. **55**. № 9. С. 846.
5. Gordeeva V.P., Statkus M.A., Tsysin G.I., Zolotov Yu.A. // Talanta. 2003. **61**. N 3. P. 315.
6. Моросанова С.А., Рожманова Н.Б. // ЖАХ. 1981. **36**. № 8. С. 1541.
7. Hata N., Kasahara I., Taguchi S., Goto K. // Analyst. 1989. **114**. N 12. P. 1255.
8. Статкус М.А., Гордеева В.П., Майорова Е.Н. и др. // Заводск. лаборатория. 2004. **70**. № 3. С. 3.

Поступила в редакцию 19.01.04

PRECONCENTRATION OF PHOSPHATE AND SILICATE IONS ON CELLULOSE FILTERS AS HYDROPHOBIC ION ASSOCIATES OF HETEROPOLY ACIDS WITH TRI-N-OCTYLAMINE

A.V. Medvetsky, T.I. Tichomirova, N.M. Sorokina, G.I. Tsysin

(Division of Analytical Chemistry)

A technique for preconcentration of phosphate and silicate-ions in the form of ionic associates of molybdoheteropoly acids (MHA) with tri-n-octylamine (TOA) from water solutions on the cellulose filters treated with paraffin has been proposed. The influence of sulfuric acid concentration, molybdenum(VI) and TOA on the MHA recovery was studied. Silicon and phosphorus were determined directly on the filters by X-ray fluorescence method. Calibration dependencies were linear in concentration ranges: 0,5 – 30 µg of phosphorus and 1 – 45 µg of silicon on filter.