

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.54:543.4:54.412.2:541.49

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МОЛИБДЕНА (VI) В ВИДЕ СМЕШАНОЛИГАНДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ АЗОСОЕДИНЕНИЯМИ И ГИДРОКСИЛАМИНОМ

Г. А. Кочеласва, В. М. Иванов, Г. В. Прохорова, В. Н. Фигуровская

(кафедра аналитической химии)

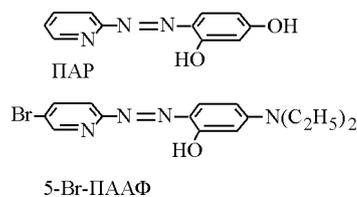
Найдены оптимальные условия концентрирования молибдена(VI) в виде смешанолигандных комплексов с гидроксиламином и 4-(2-пиридилазо)резорцином (ПАР) или 2-(5-бром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенолом (5-Br-ПААФ) с использованием анионообменника АВ-17 или силохрома С-120 соответственно (рН, время достижения равновесия, соотношение масс раствора и сорбента). Коэффициенты концентрирования не ниже 66 при объеме водной фазы 20 мл. Вычислены уравнения градуировочных графиков для определения 1.0–7.7 мкг молибдена в фазе сорбента методом спектроскопии диффузного отражения.

Для определения молибдена чаще всего используют экстракционно-фотометрический и электрохимический методы, однако в первом из них требуются довольно большие объемы органических экстрагентов, а во втором, как правило, - открытой ртути, что не удовлетворяет 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 [1–4]. В то же время большой ассортимент органических реагентов, возможность направленного синтеза новых аналитических реагентов, а также возможность в некоторых случаях введением третьего компонента улучшить спектрофотометрические характеристики получаемого комплекса [5, 6] позволяют разработать относительно простые, экспрессные, чувствительные и дешевые методики определения молибдена в промышленных, природных и биологических объектах.

Представляют интерес комбинированные методы, сочетающие в одном приеме тестирование на присутствие молибдена по образованию окрашенных соединений, их концентрирование на различных носителях и определение в фазе сорбента без десорбции, например метод спектроскопии диффузного отражения (СДО) либо полуколичественно колориметрический метод с использованием предварительно построенной шкалы образцов сравнения. Оба метода полезно дополняют друг друга. Метод СДО позволяет изучить химико-аналитические свойства сорбатов, а метод колориметрии позволяет быстро и дешево проводить серийные полуколичественные определения.

Анализ литературных данных показывает, что для молибдена характерно комплексообразование с *o,o'*-диоксиазосоединениями [5–7]. Ранее [8] нами найдены оптимальные условия концентрирования молибдена(VI) в виде смешанолигандных комплексов с гидроксиламином

и люмогаллионом ИРЕА (ЛГ) или его аналогом – магнезоном ИРЕА (МГ) на анионообменнике АВ-17 с целью концентрирования молибдена и определения его в фазе сорбента методом СДО, а также показана [9] возможность определения молибдена(VI) в виде смешанолигандного комплекса с гидроксиламином (ГА) и 4-(2-пиридилазо)резорцином (ПАР).



В развитие этих работ исследовано комплексообразование Mo(VI) с 5-Br-ПААФ в присутствии ГА, получены спектрофотометрические характеристики данного комплекса, изучена сорбция смешанолигандных комплексов Mo(VI) с ГА и 5-Br-ПААФ или ПАР на двух сорбентах.

Экспериментальная часть

Реагенты. Раствор молибдена(VI) с концентрацией 4.80 мг/мл готовили растворением точной навески $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ «х.ч.» в воде. Растворы с меньшей концентрацией готовили соответствующим разбавлением исходных растворов и хранили не более недели. ГА «ч.д.а.» применяли в виде 10%-го раствора (1.43 М), приготовленного из $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$. Использовали $1\cdot 10^{-3}$ М водный раствор ПАР и $1\cdot 10^{-3}$ М раствор 5-Br-ПААФ в ДМФА. Растворы с меньшей концентрацией готовили ежедневно соответствующим разбавлением исходных растворов бидистиллятом. В качестве сорбентов применяли

Т а б л и ц а 1

Спектрофотометрические характеристики комплексов молибдена с *o,o'*-диоксиазосоединениями и гетероциклическими азосоединениями

Реагент (R)	λ_{\max} , нм		$\text{pH}_{\text{опт}}$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$c_{\text{min, p}}$, М	Время нагревания, мин	Состав комплекса Мо:R:ГА	Литература
	H_pR	MoR						
ЛГ	430	510	1.0–5.0	1.1	$9 \cdot 10^{-7}$	–	1:1	[7]
ЛГ+ГА	430	530	1.0–4.7	2.1	$7 \cdot 10^{-7}$	20	1:1:1	[7]
МГ	490	570	1.0–4.7	0.9	$1 \cdot 10^{-6}$	–	1:1	[7]
МГ+ГА	490	580	1.0–5.0	2.9	$5 \cdot 10^{-7}$	20	1:1:1	[7]
ПАР	420	–	не образуется					[9]
ПАР+ГА	420	530	4.6–5.3	2.9	$4 \cdot 10^{-7}$	40	1:1:1	[9]
5-Br-ПААФ	440	–	не образуется					данная работа
5-Br-ПААФ+ГА	440	570	4.6–5.3	3.9	$3 \cdot 10^{-7}$	60	1:1:1	данная работа

Т а б л и ц а 2

Сорбционно-спектрофотометрические характеристики комплексов молибдена с *o,o'*-диоксиазосоединениями и гетероциклическими азосоединениями (продолжительность сорбции 10 мин, коэффициент концентрирования 66)

Реагент	Сорбент	λ_{\max} , нм		$\text{pH}_{\text{опт}}$	Диапазон линейности ГГ мкг/в 20мл	Литература
		H_pR	MoR			
ЛГ	AB-17	430	540	1.0–4.0	0.5–4.5	[7]
ЛГ+ГА	AB-17	430	540	1.5–3.5	0.5–4.5	[7]
МГ	AB-17	490	580	1.0–4.0	0.5–4.5	[7]
МГ+ГА	AB-17	490	580	1.2–3.5	0.5–4.5	[7]
ПАР+ГА	AB-17	420	580	4.6–5.0	1.9–7.7	данная работа
5-Br-ПААФ+ГА	силохром С-120	450	540	4.8–5.2	1.0–4.5	данная работа

анионообменник АВ-17 (фракция 0.1–0.3 мм) в СI-форме после очистки от примесей металлов и силихром С-120 (фракция 0.3–0.5 мм).

Аппаратура. Кислотность растворов контролировали стеклянным электродом (иономер рН-262), спектры и коэффициенты диффузного отражения регистрировали на колориметре «Спектротон», оптическую плотность измеряли на СФ-46.

Методика. В градуированные пробирки емкостью 20 мл вводили растворы Мо(VI), реагента, ГА; 0.1М растворами HCl и CH₃COONa создавали рН 4.6–5.2, разбавляли бидистиллированной водой до метки, перемешивали, закрывали пробками и нагревали в кипящей водяной бане. После охлаждения растворы при необходимости разбавляли до 20 мл бидистиллятом и перемешивали, вводили по 0.3 г АВ-17 для ПАР или силихрома С-120 для 5-Вг-ПААФ и взбалтывали вручную до достижения равновесия. Сорбент переносили в воронку Бюхнера, собирая фильтрат в приемную пробирку. Измеряли рН фильтрата и коэффициент диффузного отражения влажного сорбата.

Расчеты. Коэффициенты диффузного отражения образца (R_1) и черного стандарта (R_0) при данной длине волны пересчитывали в функцию Гуревича–Кубелки–Мунка $F(R_\infty)$ по уравнению

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

где $R_\infty = R_1 - R_0$.

Результаты и их обсуждение

Спектрофотометрическое исследование. Спектрофотометрические характеристики и условия получения комплексов Мо с ПАР в присутствии ГА исследованы ранее в [9] и представлены в табл. 1. В ходе данной работы ис-

следовали условия получения и спектрофотометрические характеристики комплекса Мо с 5-Вг-ПААФ. Комплекс с данным реагентом образуется только в присутствии третьего компонента (ГА). Для полного развития окраски требуется несколько дней, поэтому для ускорения реакции проводили нагревание в водяной бане в течение часа.

Спектры реагента и комплекса в присутствии и в отсутствие ГА представлены на рис. 1, где показано, что 5-Вг-ПААФ имеет максимум светопоглощения при 440 нм, а комплекс – при 570 нм, реакция очень контрастна.

Оптимальный рН комплексообразования составляет 4.6–5.2 (рис. 2).

Кривые насыщения по реагенту и ГА в бимолекулярных координатах представлены на рис. 3, соотношение Мо:5-Вг-ПААФ:ГА в комплексе равно 1:1:1. Из кривых насыщения вычислили оптимальные молярные соотношения компонентов в реакционной смеси Мо:5-Вг-ПААФ = 1:2.5–1:10, Мо:ГА = 1:3500–1:10000.

Уравнения градуировочных графиков представлены ниже ($c_{5-Вг-ПААФ} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $c_{ГА} = 7 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $n = 5$, $R = 0.95$):

c – концентрация Мо, моль/л:

$$y = (0.25 \pm 0.03) + (0.39 \pm 0.02)10^5 c;$$

c – концентрация Мо, мкг/20 мл:

$$y = (0.25 \pm 0.03) + (0.20 \pm 0.01)10^{-1} c.$$

В табл. 1 сравнены спектрофотометрические характеристики комплекса Мо с 5-Вг-ПААФ в присутствии ГА с характеристиками комплексов, полученных ранее. В случае с 5-Вг-ПААФ требуется большее время нагревания,

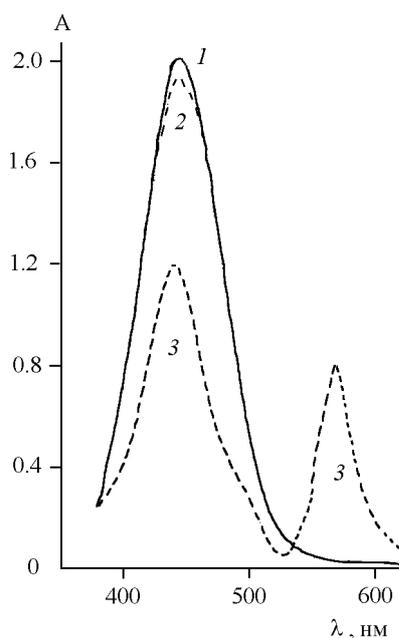


Рис. 1. Спектры системы Мо–5-Вг-ПААФ–ГА: 1 – $5 \cdot 10^{-5}$ М 5-Вг-ПААФ+0.5% ГА; 2 – $5 \cdot 10^{-5}$ М 5-Вг-ПААФ+ $2 \cdot 10^{-5}$ М Мо; 3 – $5 \cdot 10^{-5}$ М 5-Вг-ПААФ+0.5% ГА+ $2 \cdot 10^{-5}$ М Мо

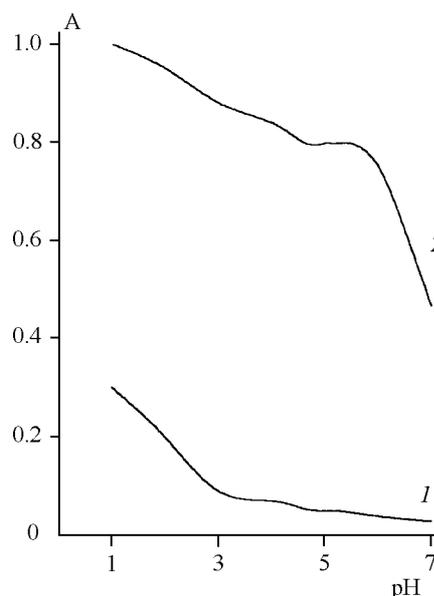


Рис. 2. Влияние рН на оптическую плотность 5-Вг-ПААФ (1) и смешанолигандного комплекса (2), 570 нм, остальные условия указаны в подписи к рис. 1

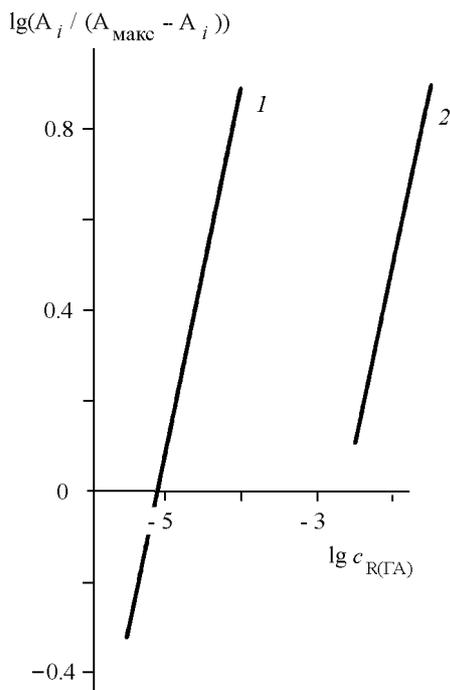


Рис. 3. Определение соотношения компонентов по 5-Br-ПААФ (1) и ГА (2) билогарифмическим методом

наблюдается максимальный батохромный сдвиг и повышение чувствительности в полтора–четыре раза относительно комплексообразования с другими реагентами (и как следствие снижение предела обнаружения Mo), в то же время интервал $\text{pH}_{\text{опт}}$ практически такой же как и в случае с ПАР, и значительно уже, чем в случае с ЛГ и МГ.

Спектры диффузного отражения сорбатов и реагентов на соответствующих сорбентах имеют минимумы отражения (максимумы поглощения) при 420 нм (ПАР) и 450 нм (5-Br-ПААФ). Максимумы поглощения (минимумы отражения) комплексов Mo(VI) с ПАР и 5-Br-ПААФ в присутствии ГА лежат при 580 и 540 нм соответственно. Полное развитие окраски наблюдается при нагревании в кипящей водяной бане в течение 40 мин для комплекса Mo-ПАР-ГА и 60 мин для комплекса Mo-5-Br-ПААФ-ГА, поэтому все опыты проводили при оптимальном времени нагревания.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 98-03-32830a / 250).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Holm R., Borg H. // ICP Inf. Newslett. 1994. **20**. P. 193.
2. Vanhaecke F., Goossens S., Dams R. // Talanta. 1993. **40**. P. 975.
3. Yin X., Liu M. // Gaodeng xuexiao huaxun xuebao. 1994. **15**. P. 1766; РЖХ. 1995. 16Г141.
4. Rosenbusch M., Di Risio C., Marques R. // J. Radioanal. and Nucl. Chem. Lett. 1995. **199**. №4. P. 333. РЖХ. 1996. 6Г102.
5. Елинсон С.В., Саввин С.Б., Нежнова Т.И. //ЖАХ. 1967. **22**. С. 531.
6. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. М., 1962.
7. Иванов В.М., Рыбаков А.В., Фигуровская В.Н., Кочелаева Г.А., Прохорова Г.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1997. **38**. С. 345.
8. Иванов В.М., Фигуровская В.Н., Кочелаева Г.А., Прохорова Г.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1998. **39**. С. 258.
9. Иванов В.М., Прохорова Г.В., Кочелаева Г.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1998. **39**. С. 308.

Время установления равновесия сорбции составляет для смешанолигандных комплексов 10 мин.

Влияние pH на сорбцию изучали при оптимальном времени встряхивания. Оптимальные интервалы кислотности, при которых оптическая плотность максимальна и постоянна, находятся при pH 4.6–5.0 (ПАР) и 4.8–5.2 (5-Br-ПААФ), что несколько уже оптимальных интервалов для спектрофотометрического определения.

Коэффициенты концентрирования при объеме водной фазы 20 мл и массе сорбента 0.3 г не ниже 66. Во всех опытах варьировали объем раствора до сорбции от 20 до 100 мл. Оптимальным оказался объем водной фазы 20 мл (коэффициенты концентрирования 66). Возможно, коэффициенты концентрирования можно увеличить за счет увеличения объема водной фазы и продолжительности концентрирования, но не за счет уменьшения навески сорбента, так как ухудшается воспроизводимость измерения коэффициентов диффузного отражения.

Диапазон линейности градуировочных графиков составляет от 1.9–7.7 мкг (ПАР) и 1.0–4.5 мкг (5-Br-ПААФ) Mo на 20 мл конечного объема, уменьшение диапазона линейности градуировочного графика в случае с Br-ПААФ можно, по всей видимости, объяснить спецификой взаимодействия с сорбентом. В случае с ПАР молекулы комплекса связаны с анионообменником АВ-17 за счет диссоциированной ОН-группы в n -положении к азо-группе, в случае с 5-Br-ПААФ отрицательно заряженные функциональные группы отсутствуют, и поэтому связь с нейтральным сорбентом (силохром С-120) обеспечивается за счет неспецифических взаимодействий. Уравнения градуировочных графиков для ΔF приведены ниже: ($c_{5\text{-Br-ПААФ}} = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $c_{\text{ГА}} = 7 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $c_{\text{ПАР}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $c_{\text{ГА}} = 2.8 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $n = 5$, $R = 0.95$; c – концентрация Mo(VI), мкг/20мл).

$$1. \text{ ПАР } y = (1.69 \pm 0.05) + (0.10 \pm 0.02) c;$$

$$2. \text{ 5-Br-ПААФ } y = (1.80 \pm 0.09) + (0.30 \pm 0.06) c.$$

Свойства комплексов с o, o' -диоксиазосоединениями и гетероциклическими азосоединениями в растворе и на сорбенте сопоставлены в табл. 1, 2 и практически совпадают, однако сочетание сорбционного концентрирования с определением методом СДО имеет ряд преимуществ: позволяет в 6–80 раз снизить предел обнаружения за счет концентрирования и уменьшить расход реагента. Возможна иммобилизация исследованных реагентов на подходящий носитель и использование их в тест-методах.