

## Предконцентрирование и определение микроколичеств анионов Mo(VI), W(VI) и As(V) на силикагеле с иммобилизованным полииононом

Л. Н. Полищук<sup>1</sup>, Э. С. Яновская<sup>2</sup>, В. В. Янишпольский<sup>1</sup>,  
В. А. Тертых<sup>1</sup>, К. М. Сухой<sup>3</sup>, М. В. Бурмистр<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины,  
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев; e-mail: tertykh@public.ua.net

<sup>2</sup>Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,  
ул. Владимирская 64, 01033 Киев; e-mail: yanovska@univ.kiev.ua

<sup>3</sup>Украинский государственный химико-технологический университет,  
просп. Гагарина 8, 49005 Днепропетровск

Поступила: 18 сентября 2007 / Принята к опубликованию: 04 декабря 2007

Иммобилизация полиионена осуществлена проведением ониевой полимеризации непосредственно в поверхностном слое кремнезема (*in situ* иммобилизация). Полученный адсорбент использован для предконцентрирования и определения микроколичеств анионных форм Mo(VI), W(VI) и As(V) в водных растворах сорбционно-рентгенфлуоресцентным и сорбционно-фотометрическим (с бромпиригаллоловым красным) методами.

**Polishchuk L.M., Yanovska E. S., Yanishpolskii V.V., Tertykh V.A., Sukhyi K.M., Burmistr M.V. Preconcentration of microquantities of Mo(VI), W(VI) and As(V) anions on the silica gel with immobilized polyionene** – Immobilization of polyionene has been executed by onium polymerization over the silica surface layer (*in situ* immobilization). Obtained adsorbent was used for preconcentration and determination of microquantities of anionic form of Mo(VI), W(VI) and As(V) in water solution by X-ray fluorescence and sorption – photometric (bromopyrogallol red) analyses.

**Ключевые слова:** модифицированный кремнезем · иммобилизация · полиионен · анионные формы молибдена, вольфрама и мышьяка · сорбционно-рентгенофлуоресцентный анализ

**Keywords:** modified silica · immobilization · polyionene · anionic forms of molybdenum, tungsten and arsenic · sorption-X-ray fluorescence analysis

Для твердофазной экстракции и концентрирования анионов, содержащих Mo(VI), Cr(VI), W(VI), As(V) и V(V), обычно используют полимерные анионообменники [1–5]. Полимерные адсорбенты, хотя и обладают значительной сорбционной емкостью, набухают в растворителях и, вследствие этого, характеризуются низкой скоростью сорбции. В то же время, модифицированные кремнеземы и другие неорганические адсорбенты имеют хорошие кинетические свойства, не набухают, но им присуща более низкая сорбционная емкость относительно анионов многовалентных металлов [6–9].

Введение в поверхностный слой кремнеземов полимеров, содержащих четвертичный атом азота, дает возможность получить неорганические адсорбенты с четко выраженными анионообменными свойствами. Такие адсорбенты должны объединять положительные свойства неорганического носителя с

высокой сорбционной емкостью полимеров. Представляет интерес использовать для этой цели водорастворимые полиионены, которые содержат четвертичный атом азота в главной цепи полимера. Проведенные нами исследования свойств кремнезема с адсорбированным 1,4-MePh полииононом [10–12] выявили его высокую сорбционную активность относительно арсенат-, хромат-, молибдат-, вольфрамат-, ванадат- и фосфат-анионов, а также ионов  $\text{AuCl}_4^-$  в кислой среде при pH = 1–4.

Данная работа посвящена получению силикагеля с *in situ* иммобилизованным полииононом (полимеризация непосредственно в поверхностном слое кремнезема) и использованию данного адсорбента для предконцентрирования и определения анионных форм Mo(VI), W(VI) и As(V) в водных растворах сорбционно-рентгенфлуоресцентным и сорбционно-фотометрическим (с бромпиригаллоловым красным) методами.

## Материалы и методы исследования

В качестве носителя использован силикагель фирмы Merck с удельной поверхностью 256 м<sup>2</sup>/г и размером пор 12 нм, фракция с диаметром частиц 0,10–0,20 мм.

Исходные растворы с исследуемыми анионами готовили растворением навесок солей (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> марки “ос.ч.” в дистиллированной воде. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных.

Извлечение и концентрирование анионных форм Mo(VI), W(VI) и As(V) полииононом, иммобилизованным на поверхности силикагеля, проводили в статическом режиме при контакте 0,1–0,2 г модифицированного кремнезема с растворами объемом 25–50 мл.

Степень адсорбции (*R*) рассчитывали по формуле:  $R = (m_{\text{ads}}/m_0) \cdot 100\% = (m_0 - m)/m_0 \cdot 100\%$ , где *m*<sub>0</sub> – масса металла в исходном растворе, *m* – масса металла в равновесном растворе после адсорбции, которую рассчитывали как  $m = C \cdot V$ , где *C* равновесная концентрация металла и *V* объем равновесного раствора,  $m_{\text{ads}} = m_0 - m$  – масса адсорбированного металла.

Равновесные концентрации анионов молибдена(VI), вольфрама(VI) и мышьяка(V) определяли фотометрически при λ = 470 нм (молибден(VI), мышьяк(V)) и λ = 610 нм (вольфрам(VI)) в соответствии с методиками [13, 14]. Для этой цели использовали спектрофотометр СФ-46 (ЛОМО, Россия) и кюветы с толщиной поглощающего шара 1 см. Концентрацию исследуемых элементов находили при помощи предварительно построенных градуировочных графиков.

Образцы для фотометрического определения анионов Mo(VI), W(VI), Cr(VI), V(V) и As(V) с бромпиригаллоловым красным (БПК) готовили в соответствии с нижеприведенной методикой. Образцы модифицированного силикагеля одинаковой массы (0,10–0,25 г) с различной концентрацией адсорбированных анионов высушивали при комнатной температуре, помещали в стаканчики емкостью 50 мл и заливали 10 мл водно-спиртового (1:1) раствора БПК с концентрацией 10<sup>-4</sup> моль/л. Полученные смеси выдерживали на протяжении 1 часа с периодическим перемешиванием стеклянной палочкой. После этого окрашенные комплексы переносили на бумажные фильтры (желтая или красная лента) и отмывали от избытка красителя несколько раз 10 мл водно-спиртовой смеси. Затем образцы окрашенных комплексов высушивали при комнатной температуре на протяжении суток.

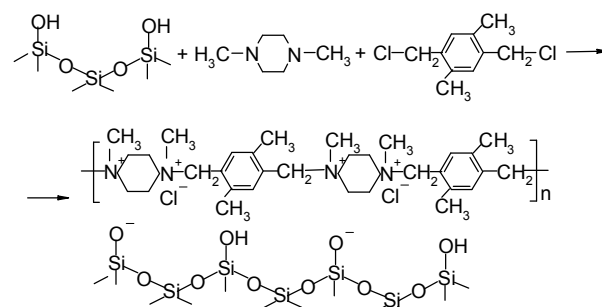
Электронные спектры диффузного отражения регистрировали на спектрофотометре Specord M-40 (Германия).

Рентгенофлуоресцентные измерения проводили с помощью многоканального рентгенофлуоресцентного спектрометра Elva (Elvatex, Украина). При этом образцы модифицированного силикагеля массой 0,2 г с различной концентрацией адсорбированных анионов на поверхности высушивали при комнатной температуре и засыпали по всей ширине кюветы тонким слоем.

## Результаты и их обсуждение

Известно, что в гомогенной среде наиболее эффективным методом получения полииононов из третичных замещенных диаминов и дигалогенидов является последовательная реакция Меншуткина [15]. При этом синтез полиионона происходит без выделения низкомолекулярных продуктов и образуется полимер с четвертичными аммониевыми группировками в главной цепи (ониевая полимеризация). Представляет интерес проведение такой реакции на поверхности неорганических адсорбентов, в частности кремнезема (*in situ* иммобилизация полииононов). Особенности получения такого рода кремнеземных адсорбентов и их адсорбционные свойства ранее не исследовались.

Общую схему проведенного синтеза с участием частиц кремнезема, 1,4-диметилпиперазина и 1,4-диметил-2,5-(бисхлорметил)бензена и строение полученного модифицированного кремнезема можно представить следующим образом:



В работах [10–12] было установлено, что силикагель с адсорбированным полииононом извлекает анионы W(VI) и Cr(VI) (до 95 и 65% соответственно) в кислой среде, при pH=2–4, т.е. в виде поливольфрамат- и дихромат-ионов. Адсорбция ванадат-ионов колеблется на уровне 70–80% и практически не изменяется при изменении pH, т.е. не зависит от формы существования V(V) в растворе. Молибдат-ионы максимально (на 95%) извлекаются в кислой области, т.е. в виде анионов изополикислоты.

Учитывая эти данные, исследования адсорбционных свойств силикагеля с *in situ* иммобилизованным

полииононом относительно анионов Cr(VI), Mo(VI), W(VI), P(V), As(V) и V(V) осуществляли в области оптимальных значений pH среды. Найдено, что силикагель с *in situ* иммобилизованным полииононом количественно извлекает анионы W(VI) в виде додекавольфраматов ( $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ ) при pH=4 [16], Mo(VI) в виде равновесной смеси молибдат- ( $MoO_4^{2-}$ ), гексамолибдат- ( $[Mo_6O_{21}]^{6-}$ ) и гептамолибдат-ионов ( $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ ) при pH=1,7 [17], а также дигидроарсенат-ионы при pH=1 (таблица). При этом адсорбционная активность кремнезема с *in situ* иммобилизованным полииононом по отношению к исследуемым анионам оказалась выше, чем у силикагеля с адсорбированным полииононом.

Установлено, что все исследуемые анионы максимально извлекаются из растворов на протяжении нескольких минут. Таким образом, силикагель с *in situ* иммобилизованным полииононом сохраняет кинетические свойства кремнеземной матрицы и характеризуется достаточно высокой скоростью установления адсорбционного равновесия относительно исследованных анионов. Это создает предпосылки для использования полученного адсорбента для извлечения анионов из растворов в динамическом режиме адсорбции.

После твердофазного концентрирования возможно дальнейшее количественное определение анионов

Таблица. Сравнительная характеристика адсорбционных свойств силикагелей с нанесенным различными методами полииононом относительно анионов элементов V и VI групп Периодической системы Д.И. Менделеева

Анион	pH	Степень адсорбции, %	
		СГ1	СГ2
$Cr_2O_7^{2-}$	1,7	65,0	69,0
$MoO_4^{2-}$	1,7	95,0	99,9
$[Mo_6O_{21}]^{6-}$	1,7	95,0	99,9
$[Mo_7O_{24}]^{6-}$	1,7	95,0	99,9
$[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$	4,0	95,0	99,9
$H_2PO_4^-$	1,0	90,0	97,1
$H_2AsO_4^-$	1,0	98,0	99,9
$VO_3^-$	4,0	70,0	80,0

Примечания: СГ1 – силикагель с адсорбированным полииононом; СГ2 – силикагель с *in situ* иммобилизованным полииононом.

As(V), W(VI), Mo(VI) в фазе сорбента различными физическими методами (фотометрическим, нейтронно-активационным, рентгенофлуоресцентным).

*Сорбционно-фотометрическое предконцентрирование микроколичеств Mo(VI), W(VI) и As(V) с БПК.* Согласно данным работ [18–21], анионные формы элементов V и VI группы Периодической системы Д.И. Менделеева практически не сорбируются на поверхности немодифицированного силикагеля. Однако они образуют окрашенные комплексы с БПК на поверхности кремнезема с предварительно адсорбированными поверхностно-активными соединениями. Так, комплексы Mo(VI)-БПК на поверхности силикагеля с адсорбированным полигуанидинхлоридом имеют синюю окраску и характеризуются максимумом поглощения при 625 нм [19]. Аналогичные комплексы W(VI) имеют фиолетовую окраску (максимум поглощения соответствует 588 нм) [21].

Согласно методике, описанной выше, на поверхности силикагеля с *in situ* иммобилизованным полииононом были получены окрашенные комплексы БПК с Mo(VI), W(VI) и As(V)-содержащими анионами. Полученные образцы с различной концентрацией сорбированных анионов были изучены методом электронной спектроскопии диффузного отражения.

БПК, адсорбированный на поверхности силикагеля с иммобилизованным полииононом, характеризуется полосой невысокой интенсивности с максимумом поглощения при  $\lambda_{max}=590$  нм (рис. 1). Комплексам As(V) с БПК на поверхности силикагеля с иммобилизованным полииононом соответствует полоса с максимумом поглощения при  $\lambda_{max}=580$  нм (фиолетовая окраска), интенсивность которой возрастает прямо пропорционально с ростом содержания на поверхности адсорбированного мышьяка в пределах 50–200 мкг ( $y = 0,002x + 0,715$ ;  $R^2 = 0,9945$ ), что свидетельствует об однородном строении образованных комплексов.

Комплексы W(VI) с БПК на поверхности силикагеля с иммобилизованным полииононом (рис. 2) характеризуются интенсивной полосой поглощения при  $\lambda_{max}=540$  нм (фиолетовая окраска), интенсивность которой также прямо пропорционально увеличивается с ростом содержания адсорбированного вольфрама (200–500 мкг).

Комплексы Mo(VI) с БПК на поверхности силикагеля с иммобилизованным полииононом характеризуются интенсивной полосой поглощения при  $\lambda_{max}=590$ –600 нм (синяя окраска). Интенсивность этой полосы прямо пропорционально возрастает с увеличением концентрации адсорбированного на поверхности молибдена в пределах 100–2000 мкг ( $y = 0,002x + 0,7353$ ;  $R^2 = 0,9989$ ).

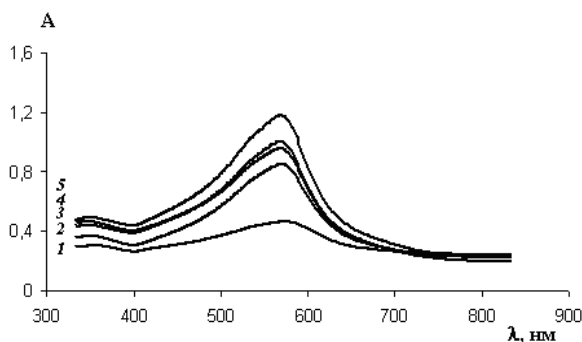


Рис. 1. Электронные спектры диффузного отражения БПК (кривая 1) и комплексов красителя с анионами As(V) на поверхности силикагеля с иммобилизованным полииононом для образцов с содержанием адсорбированного мышьяка 50, 100, 150 и 200 мкг (кривые 2–5 соответственно).

Поскольку обнаруживается четкая линейная зависимость значения оптической плотности комплексов Mo(VI), W(VI) и As(V) с БПК на поверхности модифицированного силикагеля от массы адсорбированных анионов, разработанную методику вполне можно использовать для фотометрического анализа микроколичеств указанных анионов в растворах после твердофазного концентрирования на кремнеземе с *in situ* иммобилизованным полииононом.

Из данных, приведенных в таблице, следует, что силикагель с *in situ* иммобилизованным полииононом лишь частично сорбирует анионы Cr(VI), V(V) и P(V) в исследованном интервале pH.

Комплексы V(V) с БПК на поверхности силикагеля с иммобилизованным полииононом имеют красновато-фиолетовую окраску и характеризуются широкой полосой поглощения при  $\lambda_{\max}=580-600$  нм, интенсивность которой увеличивается с ростом содержания (50–400 мкг) адсорбированного ванадия. Комплексам Cr(VI) с красителем на поверхности модифицированного кремнезема соответствует поглощение при  $\lambda_{\max}=560$  нм (фиолетовая окраска), интенсивность которого также возрастает с увеличением содержания адсорбированного хрома (400–2000 мкг). Комплексы P(V) с БПК на поверхности силикагеля с иммобилизованным полииононом (содержание фосфора в образце 100 мкг) характеризуются полосой 570 нм (фиолетовая окраска), интенсивность которой находится на уровне поглощения комплексов красителя с другими исследованными анионами. Это обстоятельство безусловно следует учитывать при разработке методов анализа микроколичеств As(V), W(VI) и Mo(VI) в разных природных и техногенных объектах с помощью БПК.

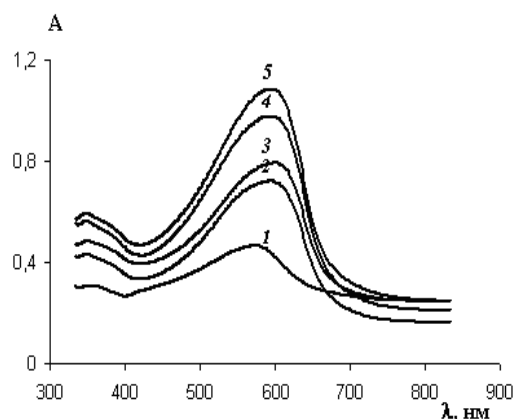


Рис. 2. Электронные спектры диффузного отражения БПК (кривая 1) и комплексов красителя с W(VI) на поверхности силикагеля с иммобилизованным полииононом для образцов с содержанием вольфрама 200, 250, 400 и 500 мкг (кривые 2–5 соответственно).

*Сорбционно-рентгенофлуоресцентное предконцентрирование микроколичеств Mo(VI), W(VI) и As(V).* При исследовании возможности применения рентгенофлуоресцентного метода анализа для определения микроколичеств Mo(VI), W(VI) и As(V), адсорбированных на поверхности силикагеля с *in situ* иммобилизованным полииононом, был установлен оптимальный режим детектирования микроколичеств указанных элементов на многоканальном рентгенофлуоресцентном спектрофотометре, а именно: сила тока  $I=60$  мкА, напряжение на рентгеновской трубке  $V=45$  кВ, экспозиция  $t=150$  с. В результате измерений при указанных параметрах были построены зависимости интенсивностей характеристического рентгеновского излучения  $L_{\alpha}$ -линии вольфрама,  $K_{\alpha}$ -линии мышьяка и  $K_{\alpha}$ -линии молибдена от массы этих элементов в фазе сорбента. Как следует из полученных

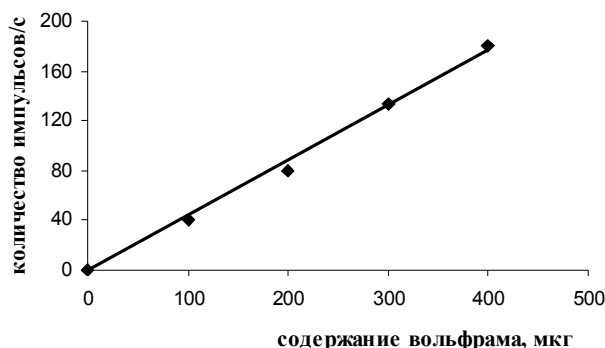


Рис. 3. Градуировочный график для сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения вольфрамат-ионов, адсорбированных на силикагеле с *in situ* иммобилизованным полииононом ( $y = 0,454x-4$ ;  $R^2 = 0,9965$ ).

данных, интенсивности характеристического рентгеновского излучения  $L_{\alpha}$ -линии вольфрама (рис. 3), и  $K_{\alpha}$ -линии молибдена ( $y = 0,0147x + 0,5012$ ;  $R^2 = 0,999$ ) прямо пропорционально возрастают с увеличением массы металлов в довольно широком концентрационном интервале. Это свидетельствует о возможности количественного детектирования микроколичеств молибдена, вольфрама и мышьяка рентгеноспектральным флуоресцентным методом анализа после концентрирования на поверхности силикагеля с иммобилизованным полииононом.

### Заключение

Впервые осуществлена иммобилизация полиионона на поверхности силикагеля непосредственно в момент образования полимера (*in situ* иммобилизация). Установлено, что полученный химически модифицированный кремнезем проявляет высокую адсорбционную активность относительно анионов элементов V и VI групп Периодической системы элементов в кислой среде (pH=1–4) и практически количественно извлекает анионы As(V), W(VI), Mo(VI). При этом силикагель с иммобилизованным полииононом сохраняет кинетические свойства исходной кремнеземной матрицы, характеризуется достаточно высокой скоростью установления адсорбционного равновесия. Таким образом кремнезем с *in situ* иммобилизованным полииононом можно использовать для предконцентрирования и определения анионных форм Mo(VI), W(VI) и As(V) в водных растворах сорбционно-рентгенфлуоресцентным и сорбционно-фотометрическим (с бромпирогаллоловым красным) методами.

### Литература

1. Yamada K., Kujirai O., Hasegawa R. Simultaneous determination of sub-mg/g levels of impurities in high-purity iron by inductively-coupled plasma-atomic emission spectrometry after circulation of eluant through anion-exchange resin minicolumn // Anal. Sci. – 1993. – 9, № 3. – P. 385–390.
2. Shvoeva O.P., Dedkova V.P., Savvin S.B. Method of 2 reagents on a solid phase for the determination of simultaneously present vanadium(V) and molybdenum(VI) // J. Anal. Chem. – 2000. – 55, № 6. – P. 545–548.
3. Ososkov V., Kezbekus B., Chesbro D. Field determination of Cr(VI) in water at low ppb level // Anal. Lett. – 1996. – 29, № 10. – P. 1829–1850.
4. Coedo A.G., Lopez T.D., Alguacil F. Online ion exchange separation and determination of niobium, tantalum, tungsten, zirconium and hafnium in high purity iron by flow injection inductively-coupled plasma-mass spectrometry // Anal. Chim. Acta. – 1995. – 315, № 3. – P. 331–338.
5. Савин С.Б., Трутнева Л.М., Швоева О.П. Определение хрома(VI) дифенилкарбазидом методом спектроскопии диффузного отражения после концентрирования на дисках полиакрилонитрильного волокна, наполненного сильноосновным анионообменником // Журн. аналит. химии. – 1993. – 48, № 3. – С. 502–507.
6. Андреева И.Ю., Дрогобужская С.В. Определение молибдена, вольфрама, хрома и мышьяка в водах спектроскопическими методами после сорбционного концентрирования // Журн. аналит. химии. – 1990. – 45, № 5. – С. 904–908.
7. Запорожец О.А., Кеда Т.Е., Селецкая Л.Е., Сухан В.В. Определение молибдена иммобилизованным на кремнеземе 1,5-дифенилкарбазоном // Журн. аналит. химии. – 2000. – 55, № 7. – С. 708–713.
8. Misaelides P., Nikashina V.A., Godelitsas A. Sorption of As(V) anions from aqueous solutions by organo-modified natural zeolitic materials // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 1998. – 227, № 1–2. – P. 183–186.
9. Otruba V., Pivnicka J., Kanicky V. Separation and preconcentration of Cr(VI) as ion associate using solid phase extraction / Coll. Czechoslovak Chem. Commun. – 2000. – 65, № 12. – P. 1865–1874.
10. Чорна Л.М., Яновська Е.С., Янишпольський В.В., Тьортих В.А. Сорбційне концентрування Мо-, Cr-, та W-вмісних аніонів на силикагелі із іммобілізованим полііононом // Наукові записки НАУКМА, сер. хім. науки і технології. – 2006. – 55. – С. 75–78.
11. Chorna L.M., Yanovska E.S., Yanishpolskii V.V., Tertykh V.A., Sukhyi K.M., Burmistr M.V. Preconcentration of molybdenum-, chromium- and tungsten-containing anions on silica-supported polyionene // Abstracts of International Congress on Analytical Sciences, ICAS-2006. – Moscow. – 2006. – Vol. 2. – P. 674.
12. Поліщук Л.М., Яновська Е.С., Янишпольський В.В., Тьортих В.А., Сухий К.М., Бурмістр М.В. Сорбційні властивості силікагелів з адсорбованим та *in situ* іммобілізованим полііононом // Всеукраїнська з міжнародною участю конференція молодих вчених. – Київ. – 2007. – С. 14.
13. Марченко З.М. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – 502 с.
14. Бусев А. И., Иванов В. И., Соколова Т. А. Аналитическая химия вольфрама. – М.: Наука, 1976. – 240 с.
15. Разводовский Е. Ф., Некрасов А.В., Екинолопан Н.С. Синтез и исследование полимеров, содержащих четвертичный атом азота в основной цепи макромолекулы // Высокомолекулярное соединение. – 1971. – 13, № 9. – С. 1980–1985.
16. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. – М.: Мир, 1972. – 871 с.
17. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. – М.: Наука, 1962. – 302 с.
18. Иванова В. И., Мамедова А. М., Ахмедов С. А. Взаимодействие вольфрама и ванадия с пирогаллоловым красным и бромпирогаллоловым красным в присутствии поверхностно-активных веществ. // Вестн. МГУ. – 2004. – 45, № 2. – С. 117–123.
19. Трохимчук А.К., Магльована Т.В., Легенчук О.В. Адсорбційне концентрування молибдену на різнолігандних хімічно модифікованих силікагелях. // Вісн. Київ ун-ту. Сер. Хімія. – 2004. – 41. – С. 24–26.
20. Магльована Т.В., Трохимчук А.К. Властивості бромпирогаллолового червоного імпрегнованого на поверхні силікагелю з активними амінопропільними групами. // Вісн. Київ ун-ту. Сер. Хімія. – 2005. – 42. – С. 23–25.
21. Магльована Т.В. Адсорбція молибдену(VI), вольфраму(VI), та ванадію(V) на поверхні модифікованих силікагелів. Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01 / КНУ ім. Тараса Шевченка. – К., 2007. – 18 с.