

УДК 615.327.074:543.422:[546.881+546.22

**СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ВАНАДИЯ(V)
ИЗ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД НА КРЕМНЕЗЕМАХ С ПРИВЫТЫМИ
СЕРСОДЕРЖАЩИМИ ГРУППАМИ И ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМНО-
АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЕЙ**

Латаева А.В.¹, Чуенко А.В.¹, Цыганович Е.А.², Трофимчук А.К.²

¹Украинский НИИ медицинской реабилитации и курортологии, Одесса, Украина

²Институт биокolloидной химии имени Ф. Д. Овчаренка НАН Украины, Киев, Украина
E-mail: lataeva@ukr.net

Установлены оптимальные условия сорбции ванадия(V) на силикагелях, химически модифицированных меркаптопропильными группами и производными тиомочевины. На основании полученных изотерм сорбции V^{+5} установлено, что на 3-меркаптопропильных силикагелях сорбируются оксокатионы и декаванадат-ионы. В работе исследовано воздействие хлорид-ионов на прямое электротермическое атомно-абсорбционное (ЭТААС) определение ванадия в минеральных водах. Указанный прием дает возможность выполнять ЭТААС анализ минеральных вод с концентрацией хлоридов до 188 г/дм^3 с нижним пределом обнаружения $0,4 \text{ мкг/дм}^3$.

Ключевые слова: ванадий, кремнезем, минеральные воды, сорбционное концентрирование.

ВВЕДЕНИЕ

Высокоминерализованные хлоридные натриевые воды (минерализация от 50 до 400 г/дм^3) очень распространены и применяются в основном в виде общих ванн, проявляя легкий тонизирующий эффект на центральную нервную систему, противовоспалительный и обезболивающий эффекты, улучшают капиллярный кровоток [1]. Во всех минеральных водах необходим контроль содержания тяжелых металлов. Это связано с тем, что токсичность тяжелых металлов и их подвижность в водной среде в значительной мере зависят от форм их существования. Наиболее токсичными являются соединения пятивалентного ванадия, они тормозят синтез жирных кислот, ингибируют ряд ферментных систем [2]. Предел допустимых концентраций ванадия в минеральных водах $0,4 \text{ мг/дм}^3$ [3].

Благодаря низкому пределу обнаружения, высокой точности и простоте аппаратного оформления ЭТААС нашла широкое применение для определения ванадия в природных объектах. Однако прямое атомно-абсорбционное определение низких содержаний тяжелых металлов в таких сложных объектах, как высокоминерализованные воды, затруднено. Это обусловлено негативным влиянием матричных компонентов [4-6].

В данной работе исследовано воздействие хлорид-ионов на прямое ЭТААС определение ванадия в минеральных водах, а также возможность устранения этого

воздействия путем предварительного концентрирования ванадия на химически модифицированных кремнеземах (ХМК). С этой целью изучена сорбция ванадия (V) из модельных растворов на силикагелях с привитыми N-аллил-N'-пропилтиомочевинными (АПТМС) и меркаптопропильными (МПС) группами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исходный раствор ванадия(V) с концентрацией 1 мг/см³ готовили из NH₄VO₃ растворением точной навески с добавлением азотной кислоты для предотвращения гидролиза. Точную концентрацию ванадия(V) устанавливали титриметрическим методом – солью Мора. Растворы с меньшими концентрациями готовили разведением исходного раствора.

Необходимое значение pH создавали добавлением HNO₃, NaOH, ацетатным буферным раствором (pH 4,6) и контролировали pH-метром-милливольтметром pH-150M.

В качестве сорбентов использовали АПТМС и МПС с концентрацией привитых групп соответственно 0,3 и 0,76 ммоль/г. Сорбенты были синтезированы на основе силикагеля Silika Gel 60 фирмы “Merck” (фракция 0,06-0,16 мм, средний диаметр пор 12 нм, удельная поверхность 260 м²/г).

Сорбцию ванадия на указанных сорбентах изучали в статическом и динамическом условиях. Равновесные концентрации ванадия после сорбции определяли, используя спектрофотометрические реакции ванадия (V) с ксиленоловым оранжевым и с пероксидом водорода [7]. Содержание металла в фазе сорбента рассчитывали по разности между исходной и равновесной концентрацией в водной фазе.

В качестве объектов исследования выбраны высокоминерализованные воды различного макросостава в широком диапазоне минерализации от 25 до 318 г/дм³. Ванадий(V) в пробах определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре С-115 с дейтериевым корректором фона и электротермическим атомизатором Графит-5. Атомное поглощение измеряли по резонансной линии ванадия – 318,5 нм. Исходный раствор ванадия для ЭТААС готовили из стандартного образца МСО 0030:1998 с концентрацией металла 1,00 мг/см³. В качестве нулевого раствора – 0,1 М раствор азотной кислоты. Растворы для градуировочного графика в объеме 20 мкл с помощью автоматического дозирования вводили в графитовую печь и проводили термическую обработку по заданной программе: высушивание 25 с при 90 °С, озоление 10 с при 1000 °С, атомизация 5 с при 2300-2500 °С.

Сорбционно-атомно-абсорбционное определение ванадия в модельных растворах проводили следующим образом: растворы в объеме 50 см³ пропускали через колонки с меркаптопропилсиликагелем навеской 0,1 г, со скоростью 2 см³/мин. Десорбцию ванадия проводили раствором 0,1 М азотной кислоты до объема 25 см³ [8]. Полученные растворы в объеме 20 мкл с помощью автоматического дозирования вводили в графитовую печь и проводили термическую обработку по приведенной выше программе.

Изучение влияния макрокомпонентного состава на прямое ЭТААС определение ванадия в высокоминерализованных водах проводили путем внесения

добавки солей (хлорид натрия, сульфат натрия, йодид калия, калий азотнокислый, гидрокарбонат натрия, нитрат магния, нитрат кальция) марки «ос.ч.» в диапазоне концентраций от 0,2 до 5,0 г/дм³ к стандартному раствору ванадия с концентрацией 200 мкг/дм³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При прямом ЭТААС определении ванадия в модельных системах с концентрацией солей в растворе 0,5 до 5,0 г/дм³ в основном наблюдается постепенное снижение абсорбционности, по сравнению с введенным его количеством (рис. 1).

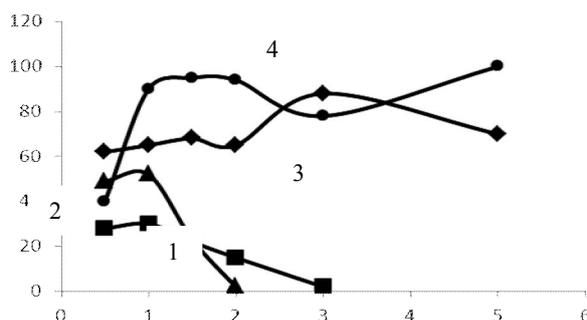


Рис. 1. Зависимость абсорбционности при определении ванадия от содержания в растворе анионов: 1-SO₄²⁻, 2-I⁻, 3- Cl⁻, 4- HCO₃⁻.

В случае более высоких концентраций солей (свыше 2,1 г/дм³) результаты определения ванадия становятся недостоверными, так как для одного и того же образца установленный аналитический сигнал может при параллельных измерениях изменяться более чем на порядок.

Для повышения чувствительности, воспроизводимости результатов атомно-абсорбционного определения концентраций ванадия целесообразно его предварительное сорбционное концентрирование.

Влияние pH модельных растворов, из которых проводили сорбцию, на полноту извлечения ванадия (V) на АПТСС и МПС изучали в области малых концентраций ванадия в растворе (10⁻⁴ моль/дм³) и низких степеней заполнения поверхности сорбентов ионами металла (рис. 2).

Известно, что в ванадий (V) в области pH=5-8 в зависимости от его концентрации существует в основном в анионных формах – от мономерной HVO₄²⁻ до полиядерных, в частности V₁₀O₂₈⁶⁻. Доля полиядерных форм существенна даже при концентрации 10⁻⁶ моль/л ванадия (V) и достигает максимальных значений при pH, характерных для природных вод. Катионные (2 %) и нейтральные формы (3 %) обнаруживаются только в растворах с pH 3, и их содержание не зависит от концентрации ванадия, при остальных значениях pH в растворах обнаруживаются

только анионные формы [9]. Как видно из Рис. 1, ванадий количественно сорбируется на сорбентах с серосодержащими лигандами ($R = 95-99\%$) в динамических условиях из растворов с pH 3-5, при pH 6 наблюдается снижение степени сорбции ванадия до 55%.

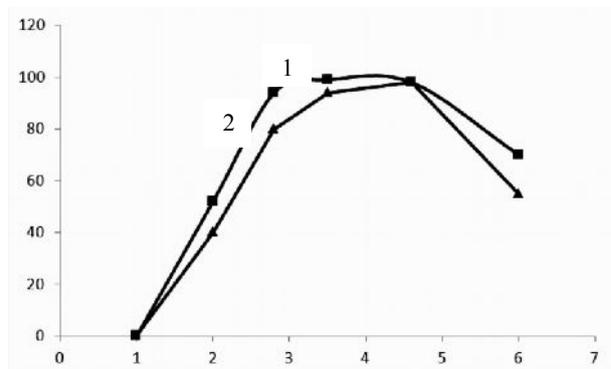


Рис. 2. Зависимость степени сорбции ванадия на АПТСС (1) и МПС (2) от pH растворов ($m_{\text{сорб.}} = 0,1 \text{ г}$, $V_{\text{р-ров}} = 25 \text{ см}^3$, $C_V = 5 \text{ мкг/см}^3$).

Для ванадия(V) не характерно комплексообразование с серосодержащими реагентами, поэтому работ, посвященных сорбции данного металла с S- донорными атомами мало. В работе [10] показано, что при взаимодействии ванадия (V) с серосодержащим волокнистым лигандом происходят окислительно-восстановительные процессы, в результате которых V^{+5} восстанавливается до VO^{2+} , а тиольные группы окисляются до дисульфидов. Сорбирующимися формами на МПС являются как оксокатионы, образующиеся в результате окислительно-восстановительных процессов, так и декаванадат-ионы, что подтверждает и характер изотермы сорбции ванадия(V) на данном сорбенте (рис.3, кр.2).

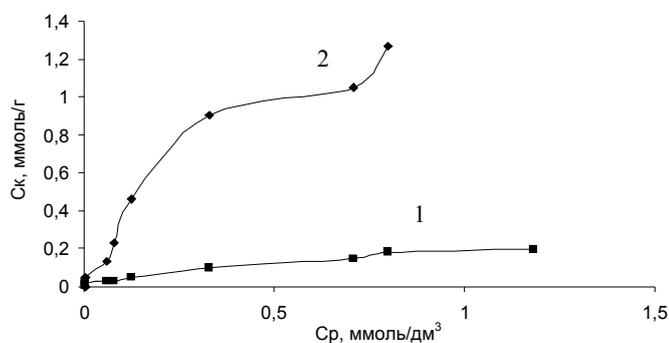


Рис. 3. Изотермы сорбции ванадия (V) на АПТСС (1) и МПС (2) ($m_{\text{сорб.}} = 0,1 \text{ г}$, $V_{\text{р-ров}} = 25 \text{ см}^3$, pH 4,6, динамические условия сорбции).

На сорбцию полиядерных частиц на поверхности МПС указывает сложный вид изотермы сорбции ванадия, при этом количество металла в твердой фазе превышает концентрацию привитых меркаптогрупп ($C_{SH} = 0,76$ ммоль/г). Первая выпуклый участок отвечает сорбции мономерных ионов, участок второго подъема - сорбции полимерных частиц. Кроме того, определенный вклад в сорбционные процессы могут вносить и остаточные силанольные группы на поверхности ХМК. Сорбция ванадия(V) на немодифицированном кремнеземе, на основе которого был синтезирован МПС, происходит при pH 4,5-5,5 и составляет 10-15% [11].

Наблюдаемая тенденция увеличения полноты сорбции ванадия с ростом его концентрации в растворе свидетельствует о большем отрицательном заряде полиядерных анионных форм по сравнению с мономерными. На аллилпропилтиомочевинном сорбенте изотерма сорбции ванадия имеет вид кривой с насыщением, емкость АПТМС по отношению к ванадию составляет 0,25 ммоль/г. Поскольку $C_L = 0,3$ ммоль/г, можно говорить о соотношении $C_L:C_M = 1:1$. Различие в сорбционном поведении ванадия(V) на исследуемых сорбентах можно объяснить тем, что на АПТМС из-за стерических затруднений вероятно сорбируются мономерные формы ванадия, поскольку объемный декаванадат-ион блокирует значительный участок (~ 2 нм²) поверхности, делая недоступными соседние комплексообразующие группы. Увеличение объема анализируемого раствора до 100 см³ приводит к ухудшению сорбции ванадия на сорбентах с привитыми серосодержащими группами (процент сорбции составляет 57 %).

Влияние хлорид-ионов на сорбцию ванадия на МПС изучали в присутствии NaCl. Установлено, что 100-кратный избыток хлорид-ионов не влияет на количественную сорбцию ванадия (степень сорбции составляет 98 %). При соотношении $C_{Cl^-}/C_{VO_3^-} = 10^3$ сорбция ванадия ухудшается, при этом R=60 %.

В опытах с модельными растворами показано, что в сорбционном атомно-абсорбционном анализе возможно определение ванадия даже при концентрации солей в растворе до 60 г/дм³ с нижним пределом обнаружения 0,4 мкг/дм³.

При внесенной концентрации ванадия 100 мкг/дм³ в высокоминерализованные воды, которую принято за 100 %, обнаружилось 40-90 % от взятого количества металла. На основании сравнения макрокомпонентного состава вод можно предположить, что существенное мешающее влияние, помимо хлорид-ионов, может оказывать содержание в них кальция. Поскольку не во всех случаях количество введенной добавки ванадия в водах зафиксировано в полном объеме, нами для устранения остаточного влияния макрокомпонентного состава высокоминерализованных вод, а также для контроля погрешности определения использован способ количественного определения ванадия по методу добавок [12]. Для этого готовили две параллельные пробы. Одну пробу в объеме 50 см³ со скоростью 0,2-0,4 см³/мин пропускали через колонку, заполненную МПС массой 0,1 г (проба без добавки). В другую пробу перед сорбцией вносили 100 мкг/дм³ ванадия (проба с добавкой). Сорбционное концентрирование проводили при pH 7-9. Затем проводили десорбцию ванадия 0,1 М HNO₃ и последующее его определение в пробе и в пробе с добавкой при одинаковых условиях. Обработку результатов

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ВАНАДИЯ(V)...

определения концентрации ванадия X (мкг/дм³) в высокоминерализованных растворах проводили по формуле:

$$X = X_{пр.} \cdot C_{доб.} / X_{д.} - X_{пр.},$$

где:

$X_{пр.}$ – измеренная концентрация ванадия в пробе, мкг/дм³;

$X_{д.}$ – измеренная концентрация ванадия в пробе с добавкой, мкг/дм³;

$C_{доб.}$ – концентрация добавки ванадия к пробе, мкг/дм³.

Результаты определения ванадия в высокоминерализованных водах представлены в Таблице 1.

Таблица 1

Сорбционно-атомно-абсорбционное определение ванадия в высокоминерализованных водах

<i>Водопункт</i>	М, г/дм ³	Концентрация ванадия, мкг/дм ³		Концентрация ванадия, мкг/дм ³	X	S _x	S _r
		Проба без добавки	Проба с добавкой				
Хлоридная натриевая вода, г. Трускавец, скв. № 2-РГД	21,6	3,9	75,31	5,18	6,17	1,42	0,23
		3,9	50,03	7,80			
		3,9	45,69	8,54			
Хлоридная натриевая вода, г. Виноградов, скв. № 18-Г и №757	3,5	17,0±8,0	67,3±6,7	33,7±9,6	–	–	0,96
Хлоридная натриевая вода Куяльницкого лимана, Одесская обл., ДП «Клинический санаторий им. Пирогова»	198,9	17,64	85,93	18,08	14,75	3,09	0,21
		13,04	77,00	14,28			
		11,49	78,78	11,95			

Таким образом, предлагаемый метод устранения мешающего влияния макрокомпонентного состава минеральных вод, основанный на предварительном выделении и концентрировании микроколичеств ванадия на модифицированных з-меркаптопропильными группами кремнеземах при их последующем ЭТ ААС определении позволяет значительно уменьшить возникающие систематические погрешности и повысить точность получаемых результатов.

ВЫВОДЫ

1. Установлены оптимальные условия сорбции ванадия (V) на силикагелях, химически модифицированных меркаптопропильными группами и производными тиомочевины, которая происходит за счет комплексобразования с привитыми серосодержащими лигандами.
2. Исследована способность ионов V^{+5} взаимодействовать с функциональными группами сорбентов в зависимости как от их ионного состояния в водном растворе, так и от природы привитых лигандов.
3. Показано, что в результате взаимодействия V^{+5} с серосодержащими лигандами на поверхности сорбентов происходят окислительно-восстановительные процессы, в результате которых VO_3 восстанавливается до VO^{2+} , а тиольные (тионные) группы при этом окисляются до дисульфидов.
4. На основании полученных изотерм сорбции V^{+5} установлено, что на МПС сорбируются как оксокатионы, образующиеся в результате окислительно-восстановительных процессов, так и декаванадат-ионы. На сорбентах с привитыми производными тиомочевины происходит извлечение преимущественно мономерных форм ванадия. Отличие в сорбционном поведении ванадия на указанных сорбентах можно объяснить стерической доступностью привитых меркаптогрупп.
5. Установлено, что 100-кратный избыток хлорид-ионов не влияет на количественную сорбцию ванадия (степень сорбции составляет 98 %).
6. Указанный прием дает возможность выполнять ЭТ ААС анализ минеральных вод с концентрацией хлоридов до 188 г/дм³ с нижним пределом обнаружения 0,4 мкг/дм³.

Список литературы

1. Мінеральні води України / [Колесник Е.О., Бабов К.Д. та ін.]. – К.: Куприянова, 2005. – 576 с.
2. Сорбция ванадия (IV), ванадия (V), молибдена / З.А. Садикова, Т.И. Тихомирова, А.В. Лапук [и др.] // Журнал аналитической химии. – 1997. – Т. 52. – № 3. – С. 234.
3. Води мінеральні лікувальні. Технічні умови: ГСТУ 42.10-02-96 [Введ. 1996-06-24]. – К.: Міністерство охорони здоров'я, 1996. – 30 с. – (Галузевий стандарт України).
4. Модифицирование концентратов в комбинированных и гибридных атомных и молекулярных абсорбционных методах анализа / [Алемасова А.С., Симонова Т.Н. та ін.]. – Донецк: Изд – во «Вебер» (Донецкое отделение).Куприянова, 2009. – 182 с.
5. Ермаченко Л.А. Атомно – абсорбционный анализ с графитовой печью / Л.А. Ермаченко, В.М. Ермаченко– М.:, 1999. – 220 с.
6. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ / Пупышев А.А. – М.: Техносфера, 2009. – 784 с.
7. Аналитическая химия ванадия / [Музгин В.Н., Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л., Бузруков И.Я.] – М., 1981. – 215 с.
8. Патент № 49823 UA, МПК С 02F1/62. . Спосіб визначення важких металів у розчинах Трофимчук А.К., Латаева А.В., Чуенко А.В., Солодова Л.Б.; заяв. та патентовласник Укр НДІ МР та К. - № U 2009 12379; заявлено от 30.11.09. Оpub. 11.05.2010, Бюл. № 9.
9. Определение форм существования ванадия в водных растворах / М.Ф. Григорьева, Р. Ж. Жоссе [и др.] // Журнал аналитической химии. – 1995. – Т. 52. – № 10. – С. 1101.
10. Комплексообразующие переходы металлов на полимерном серосодержащем волокнистом лигандом / Л.С. Молочников, Е.Н. Бахус [и др.] // Журнал неорганической химии. – 1990. – Т. 35. – № 2. – С. 389.
11. Магльована Т.В. Адсорбція молібдену(VI), вольфраму(VI) і ванадію(V) на поверхні

модифікованих силікагелів: дис. ... кандидат хім. наук: 13.12.2007 / Магльована Тетяна В'ячеславівна – К.: КНУ, 2007. – 158 с.

12. МВВ 02012125.001:2009 Поверхневі та підземні води. Методика виконання вимірювань вмісту свинцю в поверхневих і підземних водах атомно-абсорбційним методом. Свідчення про атестацію методики № АМ 002.72 – 2009 від 12.11.2009.

Латаєва А.В. Сорбційне концентрування ванадію(V) з мінеральних вод на кремнеземах з присаданими сірковмісними групами та його визначення атомно-абсорбційною спектрофотометрією / А.В. Латаєва, А.В. Чуєнко, О.А. Циганович, А.К. Трохимчук // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2010. – Т. 23 (62), № 4. – С. 286-293.

Установлено оптимальні умови сорбції ванадію(V) на силікагелях, хімічно модифікованих меркаптопропільними групами та похідні тиосечовини. Виходячи з отриманих ізотерм сорбції V^{+5} установлено, що на меркаптопропільних силікагелях сорбуються оксокатіони та декаванадат-іони. У роботі досліджено вплив хлорид-іонів на пряме електротермічне атомно-абсорбційне (ЕТААС) визначення ванадію у мінеральних водах. Вказаний підхід дає можливість виконувати ЕТААС аналіз мінеральних вод з концентрацією хлоридів до 188 г/дм^3 з нижньою межею визначення $0,4 \text{ мкг/дм}^3$.

Ключові слова: ванадій, кремнезем, мінеральні води, сорбційне концентрування.

Lataeva A.V. Sorbtion concentration of vanadium(V) from mineral waters on silica's with the added groups which are containing sulphur and his determination by an atomic-absorbtion spectrophotometry / A.V. Lataeva, A.V. Chuenko, O.A. Tsigunovich, A.K. Trofimchuk // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2010. – Vol. 23 (62), No. 4. – P. 286-293.

The optimum terms of sorbtion of vanadium(V) on silicagel are set, chemically modified by merkaptopropil groups and derivative tiourea. On the basis of the got isotherms persorption V^{+5} are set, that on merkaptopropil silicagel are sorbing oksocations and dekavanadat-ions. Influence of chloride-ions on direct electro-thermal atomic-absorption (ETAAS) determination of vanadium in mineral waters is explored in work. The indicated approach enables to execute the ETAAS analysis of mineral waters with concentration of chlorides to 188 g/dm^3 with the low bound of the determination $0,4 \text{ mkg/dm}^3$.

Keywords: vanadium, silica, mineral water, sorption preconcentration.

Поступила в редакцію 14.11.2010 г.