

УДК 543.4:546.776

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА(VI) В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ ПОСЛЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ СОРБЕНТОМ, СОДЕРЖАЩИМ ФРАГМЕНТЫ ПАРА-АМИНОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ****Р.А.АЛИЕВА\*, К.С.АБДУЛЛАЕВА\*\*, Ф.Н.БАХМАНОВА\*, С.З.ГАМИДОВ\*, Дж.И.МИРЗАИ\*\*, Ф.М.ЧЫРАГОВ\*****\*Бакинский Государственный Университет, Азербайджан****\*\*Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия  
fidan\_chem@rambler.ru**

*Модификацией сополимера малеинового ангидрида со стиролом аминами, был синтезирован хелатообразующий сорбент, содержащий фрагмент пара-аминосалициловой кислоты. Были определены константы устойчивости комплексных соединений, образующихся этим сорбентом с рядом металлов. Были исследованы сорбционные условия молибдена с этим сорбентом. Результаты исследования показали, что максимальная сорбция наблюдается при pH 6. Было исследовано влияние различных кислот на десорбцию молибдена из сорбента. Разработанная методика для определения молибдена была применена для определения этого иона в морской воде путем концентрирования.*

**Ключевые слова:** сорбент, определение молибдена, морская вода, константа устойчивости.

Для определения молибдена чаще всего используют экстракционно-фотометрический [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 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 [4-5].

Представляют интерес комбинированные методы, сочетающие в одном приеме тестирование на присутствие молибдена по образованию окрашенных соединений, их концентрирования на различных сорбентах. С этой целью в последнее время широко применяют сорбционно-фотометрические методы, особенно с использованием полимерных хелатных сорбентов (ПХС) [6-8].

В развитие этих работ предложена новая избирательная, экспрессная и простая методика сорбционно-спектро- фотометрического определения микроколичеств молибдена(VI) в морской воде. В связи с этим предлагаемая методика основана на предварительном концентрировании молибдена(VI) из объекта с применением полимерного хелатного сорбента, содержащего фрагменты п-аминосалициловой кислоты.

### Экспериментальная часть

**Растворы и реагенты.** Использованы реактивы квалификации х.ч. Раствор молибдена(VI) ( $10^{-2}$  М) готовили растворением в дистиллированной воде точной навески  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.) [9]. Рабочие растворы получали разбавлением исходного. Необходимые значения рН поддерживали растворами HCl, NaOH и аммиачно-ацетатными буферными растворами. Для поддержания постоянной ионной силы использовали раствор KCl.

2,3,4-триокси-4'-фторазобензол (R) получен азосочетанием диазотированного амина с пирогаллолом в слабокислой среде по методике [10].

В качестве твердой фазы использовали сорбент, содержащий фрагменты п-аминосалициловой кислоты. Он синтезирован по методике [11]. Для применения в анализе гранулы сорбента растирали в агатовой ступке и просеивали через сито (0,14 мм).

**Аппаратура.** Кислотность раствора контролировали стеклянным электродом на иономере И-130. Оптическую плотность измеряли на фотокolorиметре КФК 2 ( $l=1\text{см}$ ).

**Методика эксперимента.** Сорбцию изучали в статическом и динамическом условиях. При изучении сорбции молибдена в статических условиях в градуированную пробирку с притертой пробкой вводили раствор металла(VI), добавляли аммиачно-ацетатный буферный раствор для создания необходимой кислотности до объема 20 мл. Вносили 0,05 г сорбента, пробирку закрывали пробкой и оставляли на 2,5 ч., затем раствор декантировали.

При изучении сорбции в динамическом режиме через хроматографическую миниколонку (внутренний диаметр 5 мм, высота 10 см), содержащую 0,1 г сорбента, пропускали раствор молибдена(VI) со скоростью 20 мл/мин. Сорбированные ионы металлов элюировали 1 мл 2 М  $\text{HClO}_4$  при оптимальной скорости (1,0 мл/мин). В элюате концентрацию молибдена определяли фотометрическим методом с использованием 2,3,4-триокси-4'-фторазобензол.

Разработанная схема предусматривает использование различных методов конечного определения молибдена(VI). Авторы применили спектрофотометрический метод. Концентрация молибдена(VI) рассчитана с

использованием градуировочного графика, полученные результаты обработаны статистически [12].

### Результаты и их обсуждения

**Влияние pH на сорбцию.** Изучено влияние pH на концентрирование молибдена(VI) с хелатообразующим сорбентом в диапазоне pH 1-10. Результаты исследования показали, что количественное извлечение достигается при pH 6.

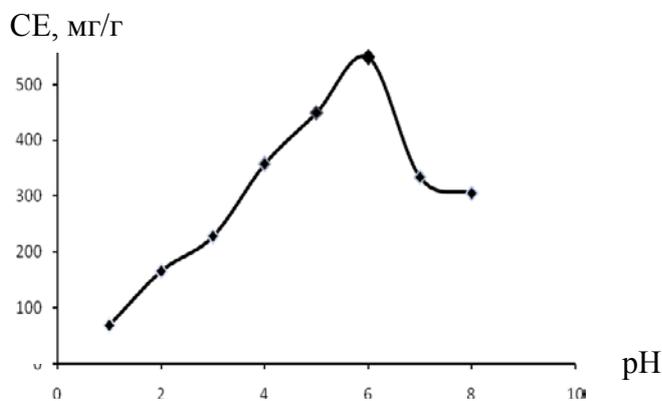
Сорбционную способность сорбента исследуют в статических условиях. К 50 мг сорбенту добавляют 2 мл  $10^{-2}$ М раствора  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и оставляют в буферной среде при pH=1-8. Смесь отфильтровывают и измеряют оптическую плотность при  $\lambda=490$  нм. Количество оставшегося молибдена в растворе находят на основе кривой зависимости оптической плотности от концентрации и рассчитывают, соответственно, количество сорбированных ионов молибдена. Полученные результаты при различных значениях pH приведены в таблице 1.

Таблица 1

**Влияние pH-а водной среды на сорбцию молибдена(VI)**

pH	1	2	3	4	5	6	7	8
СЕ, мг/г	69.25	167.87	226,54	357.75	449.50	549.00	334.00	305.00

Все дальнейшие исследования проводили при pH 6.

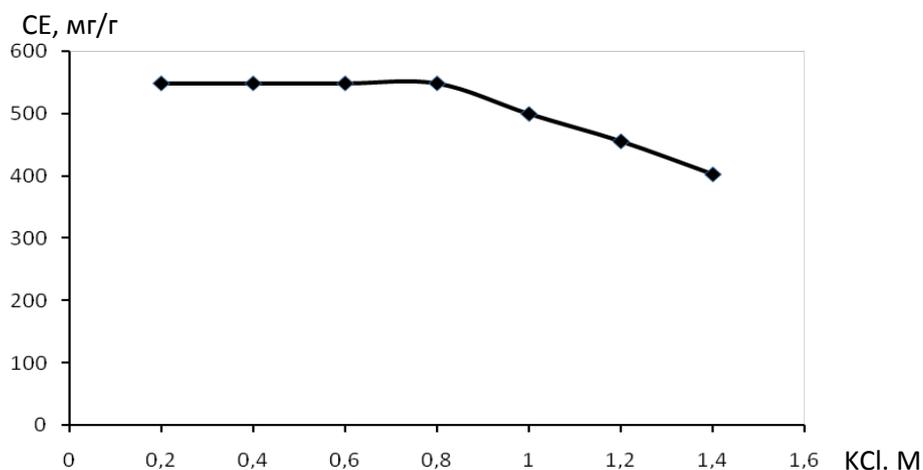


**Рис.1.** Влияние кислотности среды на сорбцию молибдена (VI):

$$m_{\text{сорб}}=50 \text{ мг}, V_{\text{об}}=20 \text{ мл}, C_{\text{Mo}^{6+}}=6 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

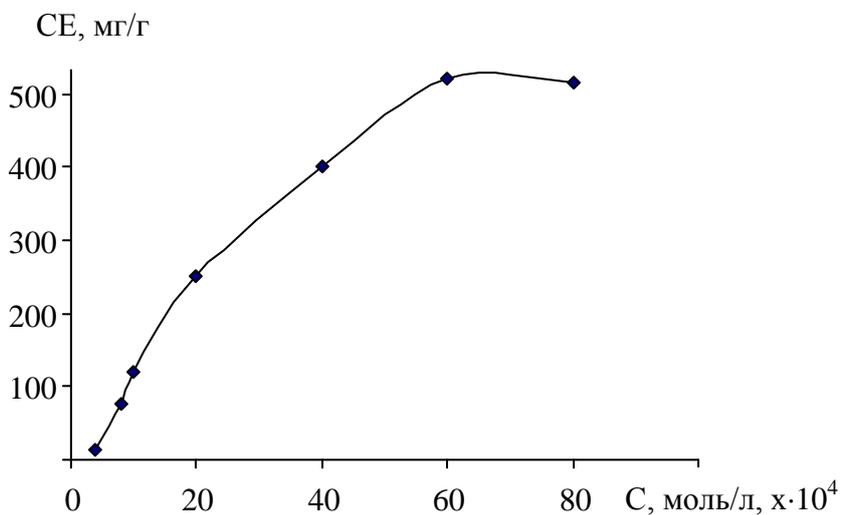
**Влияние ионной силы** раствора изучено фотометрическим методом. Молибден(VI) сорбировали из растворов, содержащих 0,1-1,4 М КСl. Полученные данные представлены на рис. 2. Видно значительное

уменьшение сорбции металла (VI) из растворов KCl с концентрацией более 0,8 М.



**Рис. 2.** Влияние концентрации KCl в растворе на сорбцию молибдена (VI) при pH 6.

**Влияние концентрации молибдена(VI).** С увеличением концентрации молибдена в растворе увеличивается его сорбция и при концентрации  $6 \cdot 10^{-3}$  М становится максимальной (pH 6,  $C_{Mo^{6+}} = 6 \cdot 10^{-3}$  М,  $V_{об.} = 20$  мл,  $m_{сорб.} = 0,05$  г, статическая емкость = 549 мг/г) (рис. 3).



**Рис 3.** Изотерма сорбции молибдена(VI) с полученным сорбентом.  $m_{сорб.} = 50$  мг,  $V = 20$  мл, pH = 7.

Исследована возможность и определены условия десорбции молибдена разными минеральными кислотами после концентрирования на предлагаемом сорбенте ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ) сорбента (табл. 2).

Таблица 2

**Влияние концентрации кислот на десорбцию молибдена(VI)**

Кислота	Концентрация, моль/л	Степень десорбции, %
$\text{HCl}$	0,5	65
	1,5	70
	2,0	76
$\text{HClO}_4$	0,5	84
	1,0	90
	2,0	96
$\text{HNO}_3$	0,5	75
	1,0	82
	2,0	85
$\text{H}_2\text{SO}_4$	0,5	75
	1,5	80
	2,0	84

Из таблицы видно, что молибден(VI) количественно десорбируется 2 М  $\text{HClO}_4$ . Возможно многократное использование регенерированного сорбента для концентрирования.

**Влияние скорости потока растворов пробы и элюента.** Раствор молибдена пропускали через миниколонку, содержащую 100 мг сорбента, со скоростью 1,0-5,0 мл/мин. Установлено, что оптимальная скорость потока равна 2,0 мл/мин. При скорости потока выше 2,5 мл/мин степень извлечения снижается. Сорбированные ионы количественно десорбируются при скорости потока элюента 1 мл/мин. В дальнейшем в качестве элюента использовали 1 мл 2 М  $\text{HClO}_4$  при скорости потока 1 мл/мин.

**Влияние матрицы.** При концентрировании молибдена из морской воды и воды, полученной при выкачивании нефти, на миниколонке с ПХС мешают макро- и микрокомпоненты –  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Для изучения влияния этих ионов добавляли по отдельности различные их количества к 50 мл раствора, содержащего молибден(VI). Затем молибден концентрировали и определяли, как указано выше (табл. 3). Из таблицы видно, что основные макро- и микрокомпоненты не влияют заметно на извлечение урана.

Разработанный метод применен для определения микроколичеств молибдена(VI) в морской воде, взятой из Масазыра (западное побережье Каспия, Азербайджан) с предварительным концентрированием.

Таблица 3

**Влияние компонентов матрицы на сорбцию молибдена (VI) при скорости потока 1,0 мл/мин ( $m_{\text{сорб}}=100$  мг)**

Ион	Концентрация, мкг/мл	R, %
Na <sup>+</sup>	29000	97
K <sup>+</sup>	33000	100
Mg <sup>2+</sup>	6000	95
Ca <sup>2+</sup>	5000	93
Cl <sup>-</sup>	30000	95
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10000	97
Fe(III)	10	95
Al(III)	95	98
Mn <sup>2+</sup>	55	96
Cu <sup>2+</sup>	15	94

**Методика.** 100 мл отфильтрованной анализируемой пробы доводят до нужного значения pH добавлением HNO<sub>3</sub> и пропускают через мини-колонку с сорбентом при скорости потока 2,0 мл/мин. Сорбированные ионы металлов элюируют 1 мл 2 М HClO<sub>4</sub> при скорости 1,0 мл/мин. В элюате концентрацию молибдена определяют фотометрическим методом. Результаты рассчитаны в предположении 100%-ного извлечения молибдена (табл. 4). Правильность методики проверяли методом «введено - найдено».

Таблица 4

**Результаты анализа образцов воды  
(объем пробы 1000 мл; объем элюента 5 мл;  $m_{\text{сорб.}}=100$  мг;  $P=0,95$ ;  
 $n=5$ )**

Образец	Элемент	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л
Морская вода*	Mo(VI)	-	9,84±0,02
		5	14,94±0,03
		10	19,01±0,04

Таким образом, проведенное исследование показало возможность использования матрицы сополимера малеинового ангидрида-стирола, модифицированной п-аминосалициловой кислотой, для сорбционно-фотометрического определения молибдена(VI). Сорбент, примененный для определения микроколичеств молибдена, обладает более высокими сорбционными свойствами по сравнению с известными в литературе [13]. Его можно повторно использовать после регенерации.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. 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, v. 23, pp. 108-112
2. 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, v.122, pp. 259-265

3. Слепченко Г.Б., Пикула Н.П., Дубова Н.М., Щукина Т.И., Жаркова О.С. "Электрохимический контроль качества вод" // Известия Томского политехнического университета. 2009, т. 314, №3, с.59-70
4. 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, V. 110, pp. 153-159.
5. 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, v.57, pp. 2181-2185
6. . 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, v. 28, pp. 193-202
7. Алиева Р.А., Велиев В.Н., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М.. Концентрирование молибдена(VI) полимерными сорбентами и фотометрическое определение с бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо) бензидином и в присутствии 1,10-фенантролина // Журн. аналит. химии. 2008, т.63, №9, с. 912-915.
8. Алиева Р.А., Мирзаи Дж.И., Абдуллаева К.С., Бахманова Ф.Н., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М. "Сорбционно-фотометрическое определение молибдена(VI) с 2,3,4-триокси-4'-фторазобензолом 1,10-фенантролином в природных водах" // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014, т. 80, №1, с.15-19
9. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964, 261 с.
10. Нагиев Х.Д. Закономерности образования и аналитическое применение разнолигандных комплексов азосоединений на основе пирогаллола и триарилметановых красителей / Дисс.на соиск. Учен.степен.док.хим.наук. Баку, 2011, 429 с.
11. Алиева Р.А., Чырагов Ф.М., Гамидов С.З. Сорбционное исследование меди (II) полимерным сорбентом // Журн. Химические проблемы. 2006, № 4, с. 161-163
12. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методом анализа. Л.: Химия, 1972, 407 с.
13. H.S.Kalal, H.A.Panahi, N.Framarzi, E.Moniri, A.Naeemy, H.Hoveidi, A.Abhari "New Chelating Resin for Preconcentration and Determination of Molybdenum by Inductive Couple Plasma Atomic Emission Spectroscopy" // Int. J. Environ. Sci. Tech, 2011, v. 8, pp. 501-512

**TƏRKİBİNDƏ PARA-AMİNO SALİSİL TURŞUSUNUN FRAQMENTLƏRİNİ  
SAXLAYAN SORBENTLƏ QATILAŞDIRILDIQDAN SONRA MOLİBĐENİN(VI)  
TƏBİİ SULARDA TƏYİNİ**

**R.Ə.ƏLİYEVƏ, K.S.ABDULLAYEVƏ, F.N.BƏHMƏNOVA, S.Z.HƏMİDOV,  
C.İ.MİRZAI, F.M.ÇİRAQOV**

**XÜLASƏ**

Malein anhidridi-stirol sopolimerinin aminlərlə modifikasiyasından tərkibində para-amino salisil turşusunun fraqmentlərini saxlayan xelatəmələgətirici sorbent sintez edilmişdir. Bu sorbentin bir sıra metallarla əmələ gətirdikləri kompleks birləşmələrin davamlılıq sabitləri təyin edilmişdir. Sorbent vasitəsilə molibdenin sorbsiya şəraiti tədqiq edilmişdir. Tədqiqatın nəticələri göstərdi ki, sorbentin maksimal sorbsiyası pH 6-da müşahidə olunur. Müxtəlif turşuların molibdenin sorbentdən desorbsiyasına təsiri öyrənilmişdir. Molibdenin təyini üçün işlənmiş metodika bu ionun dəniz suyunda qatılaşdırılaraq təyini üçün tətbiq edilmişdir.

**Açar sözlər:** sorbent, molibdenin təyini, dəniz suyu, davamlılıq sabiti

**DETERMINATION OF MOLYBDENUM(VI) IN NATURAL WATERS AFTER  
CONCENTRATION SORBENTS CONTAINING FRAGMENTS OF  
PARA-AMINOSALICYLIC ACID**

**R.A.ALIEVA, K.S.ABDULLAEVA, F.N.BAHMANOVA,  
S.Z.HAMIDOV, J.I.MIRZAI, F.M.CHYRAGOV**

**SUMMARY**

As a result of the modification of a copolymer of maleic anhydride with styrene, chelating sorbents containing p-aminosalicylic acid fragments have been synthesized. The stability constants of the complex compounds obtained by the interaction between sorbent and several metals have been determined. The molybdenum sorption conditions by these sorbents have been investigated. It has been shown that the maximum sorption ability towards Mo is observed at pH 6. The effect of various acids on molybdenum desorption from sorbent has been investigated. The technique developed for molybdenum determination by its concentration was applied for Mo ion determination in sea water.

**Key words:** sorbent, determination of molybdenum, seawater, stability constants.

*Поступила в редакцию: 08.05.2015 г.*

*Подписано к печати: 23.06.2015 г.*