

А. Н. Чеботарев, К. Л. Шафран, Е. А. Зеленая

Сорбция молибдена (VI) и титана (IV) на 3-аминопропилаэросиле, модифицированном карбоксилдиоксихроменолом

Проведено сравнительное изучение сорбции Mo(VI) и Ti(IV) на 3-аминопропилаэросиле, модифицированном карбоксилдиоксихроменолом, и аэросиле А-380. Выявлено заметное влияние кислотности среды в интервале pH 0–4 на кинетику, сорбционную емкость и механизм взаимодействия указанных металлов с исследуемыми сорбентами. Методом электронной спектроскопии диффузного отражения установлена аналогия между гетерогенной и гомогенной реакциями комплексообразования Mo(VI) и Ti(IV) с карбоксилдиоксихроменолом. Обоснована возможность разработки методики сорбционно-спектрофотометрического определения микроколичеств молибдена и титана.

В химическом анализе в особую группу выделяют сорбционно-спектроскопические методы определения микроэлементов, основанные на образовании на поверхности модифицированного сорбента интенсивно окрашенного комплекса и последующем прямом определении концентрации микроэлемента с помощью твердофазной спектрофотометрии [1, 2]. Эффективность этой группы методов прежде всего зависит от совокупности комплексообразующих, хромофорных и других характеристик поверхностного функционального покрова примесняемых модифицированных сорбентов. С этой точки зрения знание направленности, механизма и оптимальных условий взаимодействия сорбируемых элементов с закрепленными органическими лигандами, а также особенностей влияния природы матрицы сорбента на процесс гетерогенного комплексообразования актуально для разработки сорбционно-фотометрических методов определения микроколичеств поливалентных элементов.

В настоящей работе исследованы кинетика, механизм и условия взаимодействия молибдена (VI) и титана (IV) с ранее изученным комплексообразующим сорбентом 3-АПА—КДХ [3, 4], полученным адсорбционным модифицированием 3-аминопропилаэросила (3-АПА) карбоксилдиоксихроменолом (КДХ).

Исходные растворы Mo(VI) с концентрацией $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л и Ti(IV) $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л готовили разбавлением аттестованных растворов указанных элементов (ФХИ АН Украины, Одесса). Сорбцию Mo(VI) и Ti(IV) осуществляли в статическом режиме в термостате открытого типа "Елрап-357" при 18 ± 0.5 °С с механическим вибратором (частота 150 циклов/мин) при соотношении Т:Ж=1:250.

С целью доказательства монофункциональности сорбции элементов на 3-АПА—КДХ по ФАГ привитого реагента эксперимент проводили в сравнении с аэросилом А-380.

Как известно, в гетерогенном взаимодействии "поливалентный металл—сорбент" первостепенное значение играет кислотность среды, определяющая состояние и реакционную способность легко гидролизующихся элементов и функциональных групп поверхности. Влияние pH раствора на сорбционное взаимодействие изучалось следующим образом. В конические колбы емкостью 100 мл, содержащие навески сорбентов 0,1 г, прибавляли по 25 мл растворов Mo(VI) либо Ti(IV) концентрации $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л с установленными значениями pH в интервале 0–4. Сорбцию проводили в течение фиксированного времени, значение которого было установлено из кинетического эксперимента; равновесный раствор от твердой фазы отделяли центрифугированием; концентрацию металлов в центрифугате определяли спектрофотометрически согласно [5, 6] с использованием спектрофотометра СФ-26 при длине волны 530 нм и толщине поглощающего слоя 1 см для обоих металлов.

Приведенные на рис. 1 зависимости степени извлечения Mo(VI) и Ti(IV) от pH среды ($S, \% = f(\text{pH})$) указывают на отличительные особенности сорбционного поведения указанных элементов, связанные с различием их ионно-молекулярного состава в исследуемом интервале pH [7].

Для Mo(VI) характерны куполообразные кривые 1, 2 с максимумами сорбции при $\text{pH}_{\text{опт}} 1$ ($S = 98\%$) в системе 3-АПА—КДХ—Mo(VI) и при $\text{pH}_{\text{опт}} 3$ ($S = 95\%$) в системе А-380—Mo(VI). При этом плавно восходящие и ниспадающие ветви зависимостей $S = f(\text{pH})$ в стороны от $\text{pH}_{\text{опт}}$ прерываются в предельных точках выбранного интервала pH (pH 0, 4) на различных уровнях сорбционного извлечения. Следует отметить, что интервал граничных значений pH, соответствующий количественному извлечению Mo(VI) на 3-АПА—КДХ ($S \geq 90\%$) примерно в два раза превышает подобную величину для аэросила А-380. По нашему мнению, наблюдаемый ход кривых 1, 2 однозначно свидетельствует об отличиях в природе центров сорбции и сорбируемых форм молибдена, характерных для исследуемых систем.

В работах [4, 5] показано, что сорбционно-активной формой при $\text{pH}_{\text{опт}} 3$ в системе А-380—Mo(VI) является нейтральная H_2MoO_4 , а в системе 3-АПА—КДХ—Mo(VI) при $\text{pH}_{\text{опт}} 1$ — катион MoO_2^{2+} . Переход к другой сорбируемой форме данного металла, в свою очередь, объясняется заменой силанольных групп А-380, как центров сорбции на КДХ, привитый к поверхности 3-АПА. Подтверждением этому служит совпадение $\text{pH}_{\text{опт}}$ сорбционного извлечения Mo(VI) на 3-АПА—КДХ и оптимума pH его комплексобразования с КДХ в растворе.

Многообразие ионно-молекулярных форм титана (IV), наиболее полно проявляющихся в выбранном интервале pH, также обуславливает сложный характер зависимости сорбционного извлечения этого металла исследуемыми сорбентами (рис. 1, кривые 3, 4). Резкое повышение сорбции Ti(IV) на А-380 в интервале pH 2—3 (кривая 3), на наш взгляд, определяется возрастанием концентрации мономерного $\text{Ti}(\text{OH})_4$, способного к водородному связыванию с нейтральными силанольными группами. Минимум сорбции в интервале pH 0—1.5 связан с заметным электростатическим отталкиванием протонированных $\equiv \text{SiOH}_2^+$ -групп поверхности и катионных форм титана.

Зависимость величины сорбции титана (IV) на сорбенте 3-АПА—КДХ от pH характеризуется наличием трех различных участков (кривая 4): первый, в интервале pH 0—1.5, и второй (pH 1.5—2.5), вероятно, объясняются комплексобразованием этого металла с КДХ, достигающим максимума на втором участке, что характерно и для аналогичной реакции в растворе [6]. В пользу этого свидетельствует и существенная разница в величинах сорбции Ti(IV) на А-380 ($S = 50\%$) и 3-АПА—КДХ ($S = 90\%$) при pH 2. Наблюдаемая на третьем участке кривой (pH ≥ 2.5) тенденция к дальнейшему росту сорбции, по всей вероятности, связана с физической адсорбцией накапливающихся в растворе гидролитических форм титана, получившей в литературе название “гидролитической” сорбции [8].

Различия степени сродства Mo(VI) и Ti(IV) к поверхности А-380 и 3-АПА—КДХ в исследуемом интервале pH оказывают существенное влияние на кинетические параметры сорбционных процессов. На рис. 2 представлены результаты изучения зависимости степени извлечения от времени контакта

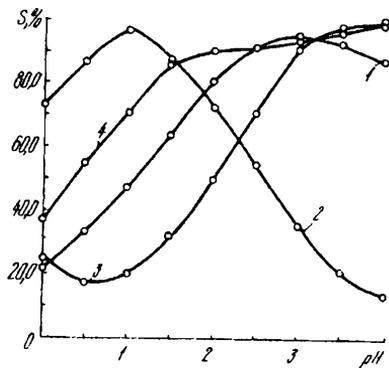


Рис. 1. Зависимость сорбции Mo(VI) и Ti(IV) на аэросиле А-380 (1, 3) и сорбенте 3-АПА—КДХ (2, 4) от pH среды.

молибдена, характерных для

фаз ($S=f(\tau)$) при фиксированных значениях pH среды. Выбранные значения pH в случае Mo(VI) совпадают с $pH_{\text{опт}}$ для исследуемых сорбентов. Для системы 3-АПА—КДХ—Ti(IV) выбор pH 1 основан на максимальном отличии степени извлечения титана относительно А-380, а значение pH 2 является

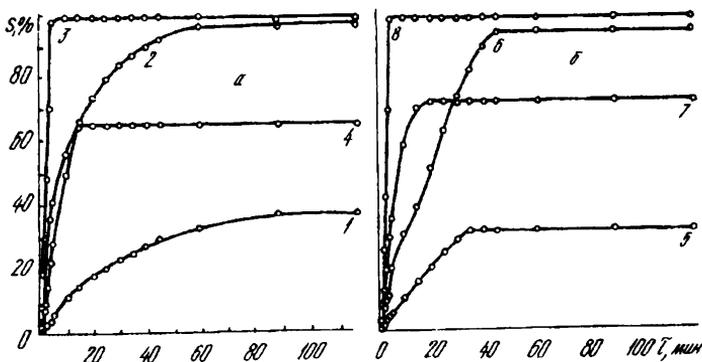


Рис. 2. Кинетика сорбции (а) Mo(VI) и (б) Ti(IV) на аэросиле А-380 и сорбенте 3-АПА—КДХ при различных pH среды: 1, 2 — А-380—Mo(VI) (pH 1, 3); 3, 4 — 3-АПА—КДХ—Mo(VI) (pH 1, 3); 5, 6 — А-380—Ti(IV) (pH 1, 3); 7, 8 — 3-АПА—КДХ—Ti(IV) (pH 1, 2).

оптимальным для его реакции с КДХ в растворе. В случае аэросила А-380 выбраны значения pH 1 и 3, при которых различие в степени извлечения по данным зависимости $S=f(pH)$ близко к максимальному ($\Delta S=65\%$).

По данным рис. 2, в относительно кислой области (pH 1, кривая 1), сорбционное равновесие в системе А-380—Mo(VI) устанавливается за 90 мин. При pH 3 значение τ_p снижается до 60 мин с практически количественным извлечением молибдена (кривая 2), что, несомненно, обусловлено, ростом специфичности сорбции за счет заметного вклада его хемосорбционного взаимодействия с $\equiv SiOH$ -группами. Данный факт подтверждается также резким ростом величины S до 50 % в течение первых 5 мин.

Значения τ_p при сорбции Mo(VI) на 3-АПА—КДХ существенно ниже аналогичных величин для А-380 и лежат в интервале 5—15 мин (кривые 3, 4). Такой резкий скачок специфичности сорбции с минимальным значением τ_p при pH 1 адекватно объясняется, как указывалось выше, заменой силанольных групп как центров взаимодействия с Mo(VI) на молекулы привитого к поверхности 3-АПА карбоксилдиоксихроменоло.

В случае сорбции титана (IV) различия в значениях τ_p на аэросиле А-380 при pH 1 и 3 (кривые 5, 6) относительно невелики (35 и 45 мин соответственно). Наблюдаемое с ростом pH увеличение значения τ_p ($\Delta \tau_p=10$ мин) и степени извлечения ($\Delta S=65\%$), вероятно, связано с возрастанием вклада "гидролитической" сорбции титана и, как следствие, с падением специфичности взаимодействия с А-380.

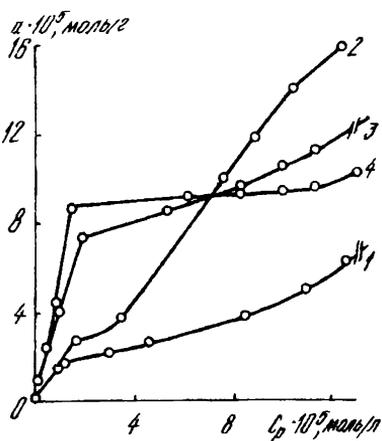
Минимальное значение $\tau_p=5$ мин при сорбции Ti(IV) на 3-АПА—КДХ достигается при pH 2 (кривая 8), что также согласуется с pH комплексообразования в растворе [6]. При pH 1 небольшое снижение скорости сорбции, по-видимому, обусловлено уменьшением концентрации как реакционноспособной по отношению к КДХ формы $Ti(OH)_2^{2+}$, так и реагирующей формы КДХ — аниона ангидрооснования (кривая 7).

Для подтверждения высказанных предположений о механизмах сорбции Mo(VI) и Ti(IV) на поверхности сорбентов 3-АПА—КДХ и аэросила А-380 нами были построены изотермы сорбции этих металлов в диапазоне pH 1—4 согласно [4]. Результаты изучения полученных изотерм (табл. 1), свидетельствуют о том, что сорбция Mo(VI) на А-380 в исследованном

интервале кислотности протекает по смешанному механизму, суммарно характеризуемому выраженным L-типом кривых [10]. Только при pH 3 вклад хемосорбционного взаимодействия настолько существенен, что форма изотермы приближается к H-типу (в табл. 1 искаженные или близкие к определенной форме типы изотерм заключены в скобки), а значение сорбционной емкости (СЕ) достигает максимума. Изотермы сорбции Mo(VI) на 3-АПА—КДХ имеют ярко выраженную форму H-типа, соответствующую его хемосорбции за счет комплексообразования с закрепленными молекулами КДХ.

Как видно из табл. 1, сорбции титана на А-380 также свойственно наложение нескольких одновременно протекающих типов взаимодействия, что находит свое отражение в формах кривых изотерм, наиболее важные из которых представлены на рис. 3. Выраженный L-тип изотермы сорбции Ti(IV) на А-380 при pH 1 (кривая 1), соответствующий минимуму сорбции (рис. 1, кривая 3), свидетельствует об определенной специфичности взаимодействия, связанной, по нашему мнению, с "кажущимся" ионным обменом. При переходе к pH 3 (кривая 2), изотерма на начальном участке имеет форму лэнгмюровской, а далее в большей степени соответствует редко встречаемому С-типу изотерм, отвечающему, как было отмечено выше, "гидролитической" адсорбции Ti(OH)₄. Наблюдаемая в данном случае особенность объясняется тем, что сорбция титана на начальной стадии мономолекулярна и более специфична вследствие образования Н-связей Ti(OH)₄ с достаточно кислотными силанольными группами. С увеличением концентрации Ti(IV) сорбция становится менее специфичной и переходит в полимолекулярную за счет его ассоциативно-гидролитических форм.

Рис. 3. Изотермы сорбции Ti(IV) на аэросиле А-380 и сорбенте 3-АПА—КДХ при различных pH среды: 1, 2 — аэросил А-380 (pH 1, 3); 3, 4 — 3-АПА—КДХ (pH 1, 2).



Изотермы сорбции Ti(IV) на 3-АПА—КДХ в интервале pH 1 ÷ 3 (табл. 1) также, как и для Mo(VI), относятся к H-типу (рис. 3, кривые 3, 4), так как отсекают на оси ординат небольшой отрезок и имеют большой угол наклона начального участка изотермы, резко переходящий в протяженное, близкое к горизонтальному, плато мономолекулярной сорбции. Данный факт свидетельствует о преимущественной хемосорбции титана по закрепленному органическому реагенту. При pH 3 (кривая 4) для титана H-тип изотермы искажается и практически переходит в L-тип, что, как было указано,

Т а б л и ц а 1

Тип изотерм и сорбционная емкость аэросила А-380 и 3-АПА—КДХ по молибдену (VI) и титану (IV) в зависимости от pH среды

Металл	pH	Аэросил А-380		3-АПА—КДХ	
		Тип изотермы	СЕ · 10 ⁵ , моль/г	Тип изотермы	СЕ · 10 ⁵ , моль/г
Mo(VI)	1	L2	4.01	H2	9.02
	2	L2	10.95	H2	8.79
	3	(H2)	15.57	H2	6.14
	4	L2	8.77	H2	4.48
Ti(IV)	1	L2	1.98	H2	7.54
	2	L2	4.64	H2	8.98
	3	(С)	—	(H2)	9.17
	4	С	—	(L2)	—

обусловлено осложнением хемосорбции титана его значительно менее специфической "гидролитической" сорбцией.

Доказательством преимущественно хемосорбционного взаимодействия исследуемых металлов при pH 1 для Mo(VI) и pH 2 для Ti(IV) могут служить и высокие значения СЕ сорбента 3-АПА—КДХ по этим металлам, равные $9.02 \cdot 10^{-5}$ и $8.98 \cdot 10^{-5}$ моль/г соответственно (табл. 1).

Установленные ранее [4] закономерности изменения хромофорных характеристик КДХ, закрепленного на 3-АПА, а также выявленный монофункциональный характер сорбционного взаимодействия 3-АПА—КДХ с Mo(VI) и Ti(IV) позволяют исследовать некоторые спектрофотометрические характеристики полученных поверхностных комплексов. В табл. 2 приведены результаты изучения электронных спектров диффузного отражения (ЭСДО) образцов 3-АПА—КДХ, содержащих Mo(VI) и Ti(IV), в сравнении с исходным сорбентом и с аналогичными величинами в растворе, в присутствии катионного ПАВ (цетилтриметиламмоний хлорид, ЦТМА). ЭСДО получены на спектрофотометре "Perkin Elmer Lambda 9". Сорбция исследуемых металлов на 3-АПА—КДХ осуществлялась в условиях, оптимизированных на основе приведенных выше результатов сорбционных экспериментов.

Т а б л и ц а 2

Сравнительная характеристика хромофорных свойств КДХ и его комплексов с Mo(VI) и Ti(IV) в различных системах

Система	$\lambda_{\text{макс}}$	$\Delta\lambda$ относительно КДХ в растворе	$\Delta\lambda$ относительно КДХ—ЦТМА	$\Delta\lambda$ относительно 3-АПА—КДХ
	нм			
КДХ (pH 1÷2), водный раствор	440	—	—	—
КДХ—ЦТМА (pH 1÷2), водный раствор	445	15	—	—
Mo(VI)—КДХ—ЦТМА (pH 1), водный раствор	530	90	75	—
Ti(IV)—КДХ—ЦТМА (pH 1), водный раствор	530	90	75	—
3-АПА—КДХ*	530	90	75	—
3-АПА—КДХ—Mo(VI)*	610	170	155	80
3-АПА—КДХ—Ti(IV)*	600	160	145	70

* Воздушно-сухие образцы.

Из табл. 2 следует, что батохромный сдвиг максимума длины волны в ЭСДО 3-АПА—КДХ ($\lambda_{\text{макс}} = 530$ нм) относительно гомогенного КДХ ($\lambda_{\text{макс}} = 440$ нм) составляет 90 нм и значительно превышает аналогичную величину для системы КДХ—ЦТМА в растворе ($\Delta\lambda = 15$ нм). Это обусловлено выраженным ионноассоциативным характером связывания КДХ с 3-АПА и степенью гидратированности сорбента 3-АПА—КДХ [4]. Вследствие этого максимум ЭСДО поверхностных комплексов КДХ с Mo(VI) ($\lambda_{\text{макс}} = 610$ нм) и Ti(IV) ($\lambda_{\text{макс}} = 600$ нм) также сильно сдвинут в длинноволновую область по отношению к аналитическим комплексам в растворах в присутствии ЦТМА ($\lambda_{\text{макс}} = 530$ нм). Причем, при сравнении значений батохромных сдвигов, характерных для систем 3-АПА—КДХ—Mo(VI) ($\Delta\lambda$ 80 нм) и 3-АПА—КДХ—Ti(IV) ($\Delta\lambda$ 70 нм) относительно исходного 3-АПА—КДХ с величиной батохромного сдвига для гомогенных аналогов в системе Me—КДХ—ЦТМА ($\Delta\lambda$ 75 нм), наблюдается явная близость этих величин. Данный факт однозначно указывает на сходство состава и строения сравниваемых комплексов обоих металлов, а также на отсутствие каких-либо существенных стерических и иных затруднений в гетерогенном комплексообразовании. Действительно, приведенные в [4]

структура и состав поверхностного комплекса $\equiv \text{SiRNH}_2 \cdot \text{КДХ} : \text{Mo(VI)} = 2 : 2 : 1$, по результатам выполненных сорбционных исследований аналогичны таковому для Ti(IV) . Так, исходя из полученных данных, с учетом поверхностной концентрации КДХ $\sim 17.0 \cdot 10^{-5}$ моль/г и усредненных значений концентрации сорбированных молибдена и титана в монослое $\sim 9.0 \cdot 10^{-5}$ моль/г (табл. 1), соотношение этих концентраций близко к двум.

По ЭСДО образцов 3-АПА—КДХ, содержащих различные количества металлов в фазе сорбента при неизменной аналитической длине волны максимума отражения для Mo(VI) — 610 нм, Ti(IV) — 600 нм, в интервале концентраций $1.0 \cdot 10^{-5} + 1.2 \cdot 10^{-4}$ моль/г установлена линейная зависимость между концентрацией сорбированного металла и величиной отражения, выраженной функцией Кубелки—Мунка $F(r)$. Коэффициент линейной корреляции при этом составляет 0.98 для Mo(VI) и 0.97 для Ti(IV) . Значительная величина отражения (значение $F(r)$ достигает 1.6 для Mo(VI) и 1.4 для Ti(IV) при исходной концентрации металлов $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) свидетельствует о достаточно высокой интенсивности аналитического сигнала окрашенных комплексов обоих металлов на поверхности 3-АПА—КДХ. Таким образом, полученные данные сорбционных и спектрофотометрических экспериментов могут быть положены в основу разработки методик сорбционно-спектрофотометрического определения микроколичеств молибдена и титана в различных объектах.

РЕЗЮМЕ. Проведено порівняльне дослідження сорбції Mo(VI) та Ti(IV) на 3-амінопропілаеросилі, модифікованому карбоксилдіоксихроменолом і на аеросилі А-380. Виявлено помітний вплив кислотності середовища в інтервалі рН 0—4 на кінетику, сорбційну ємність та механізм взаємодії вказаних металів з досліджуваними сорбентами. Методом електронної спектроскопії дифузного відбиття встановлено аналогію між гетерогенною та гомогенною реакціями комплексоутворення Mo(VI) і Ti(IV) з карбоксилдіоксихроменолом. Обґрунтовано можливість розробки методики сорбційно-спектрофотометричного визначення мікроколікостей молибдену та титану.

SUMMARY. A comparative study of the Mo(VI) and Ti(IV) sorption on 3-aminopropylaerosil modified with carboxyldioxychromenol and on aerosil A-380 was carried out. It has been found notable influence of the media acidity in the pH interval 0—4 on kinetics, sorptive capacity and mechanism of the given metals interaction with the examined sorbents. By means of the electron diffuse reflectance spectroscopy the analogy between the heterogeneous and the homogeneous complex-forming reactions of Mo(VI) and Ti(IV) with carboxyldioxychromenol was shown. A possibility of the working out of sorption-spectrophotometric methods of the molybdenum and the titanium microamounts determination was grounded.

1. Трунцева Л. М., Швоева О. П., Саввин С. Б. // Журн. аналит. химии. -1989. -44, -№ 3. -С. 1804—1808.
2. Юферова И. Б., Тихомирова Т. И., Фадеева В. И. // Там же. -1989. -44, -№ 6. -С. 1068—1073.
3. Чеботарев А. Н., Шафран К. Л., Борисюк Н. А., Тациюра Г. Ф. // Укр. хим. журн. -1995. -61, -№ 12. -С. 102—108.
4. Чеботарев А. Н., Шафран К. Л., Борисюк Н. А. // Там же. -1996. -62, -№ 1. -С. 12—18.
5. Нгуен Данг Дык. Сорбционное концентрирование на аэросилах и фотометрическое определение молибдена. Дисс.... канд. хим. наук. -Одесса, 1989.
6. Екбаль А. К. Диоксихроменолы, модифицированные катионными поверхностно-активными веществами. Дисс.... канд. хим. наук. -Одесса, 1987.
7. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. -М.: Атомиздат, 1979.
8. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии. Химические свойства, применение / Под ред. Б.Н.Ласкорина. -М.: Атомиздат, 1977.
9. Giles C. H., McEwan T. H., Nakhwa S. N. et al. // J. Chem. Soc. -1960. -№ 9. -P. 3973—3993.