

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ
МОЛИБДЕНОВЫХ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ
КРЕМНИЯ И ФОСФОРА ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО
ВЭЖХ-ОПРЕДЕЛЕНИЯ.

Д.Б.Дубовик, Т.И. Тихомирова, А.В.Иванов ,
О.В.Крохин, О.А. Шпигун, П.Н.Нестеренко.

Экспрессное и точное определение кремния, фосфора, представляет собой актуальную задачу в биохимии, медицине, металлургии, электронике, мониторинге окружающей среды. В последнее время стали применять различные методы **ВЭЖХ для одновременного разделения** и определения этих элементов в виде **молибденовых гетерополикислот (ГПК)**, однако в большинстве случаев чувствительность предлагаемых методик низкая, поэтому необходима стадия **предварительного концентрирования**.

Сорбционное концентрирование – наиболее перспективный метод концентрирования **молибденовых гетерополисоединений** кремния и фосфора (**МКК** и **МФК**) и их восстановленных форм (**СМКК** и **СМФК**), для последующего хроматографического определения. Жидкостная экстракция, описанная в литературе для решения этой задачи, уступает в эффективности, экспрессности и требует работы с большими объёмами токсичных органических растворителей .

Мы исследовали сорбцию в кислой среде самих гетерополисоединений на полярных сорбентах – типа **XAD-8**, и сорбцию ***ионных ассоциатов гетерополисоединений с триоктиламином*** и бромидом **тетрабутиламмония** на ***химически модифицированных кремнезёмах группами C₈*** и **C₁₆**.

Первоначально проводили **концентрирование в статическом режиме**. Исследовали зависимости сорбции от кислотности среды и концентрации ионпарного реагента. Наилучший результат был получен для систем:

- 1). Кремнезём, модифицированный алкильными группами C_{16} - ионпарный реагент

триоктиламин

$$D=4,2 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$$

- 2). Кремнезём, модифицированный алкильными группами C_{16} -

бромид теттрабутиламмония

$$D=3,8 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{г}.$$

При сорбции в **динамическом режиме** на сорбенте **XAD-8** оптическая плотность раствора после концентрирования практически совпадала с оптической плотностью раствора до концентрирования, а на химически модифицированных кремнезёмах, концентрирование оказалось невозможным из-за осаждения **ионного ассоциата** и возрастания противодавления. Поэтому для **динамического концентрирования** решили использовать стекловату, для которой характерен сорбционно-фильтрационный механизм динамического сорбционного концентрирования при данных условиях.

Коэффициент концентрирования K составил 20. Для одновременного **концентрирования** P и Si в виде ГПК можно рекомендовать следующие условия:

- 1). $C_{H_2SO_4}=1 \text{ М}$,
- 2). $C_{\text{тбаб}}=2,5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$,
- 3). $C_{Mo}=4,6 \cdot 10^{-2} \text{ М}$.

Выбор условий подтверждён хроматографически.

Список используемых обозначений

ГПК – гетерополикислоты;

ГПС - гетерополисоединение;

МКК – молибдокремниевая кислота;

МФК - молибдофосфорная кислота ;

МГК – молибдогерманиевая кислота ;

СМКК – восстановленная форма МКК;

СМФК – восстановленная форма МФК;

A – оптическая плотность;

D – коэффициент сорбции.

Таблица Коэффициенты распределения МКК и МФК на различных сорбентах,
 $C_{МКК}=2,5$ мкг/мл; $C_{МФК}=5$ мкг/мл.

	ХАД-8					C_{16}	C_8	
форма	β -СМКК	β -МКК	α -СМКК (синт.)	α -СМКК	МФК	β -СМКК	МФК	β -СМКК α -СМКК
$D, \text{см}^3/\text{г}$	$5 \cdot 10^3$	$6,4 \cdot 10^3$	$8 \cdot 10^3$	$4,5 \cdot 10^3$	$2,8 \cdot 10^3$	$4,2 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^4$	$6,5 \cdot 10^3$ $4,3 \cdot 10^3$
Условия Сорбции	1 М H_2SO_4	1 М H_2SO_4 $2 \cdot 10^{-4}$ М ТОА	1 М H_2SO_4 $2 \cdot 10^{-4}$ М ТОА	1 М H_2SO_4 $2 \cdot 10^{-4}$ М ТОА Ацетатный буфер pH=4, ТБА $6 \cdot 10^{-4}$				

Сорбция в статическом режиме.

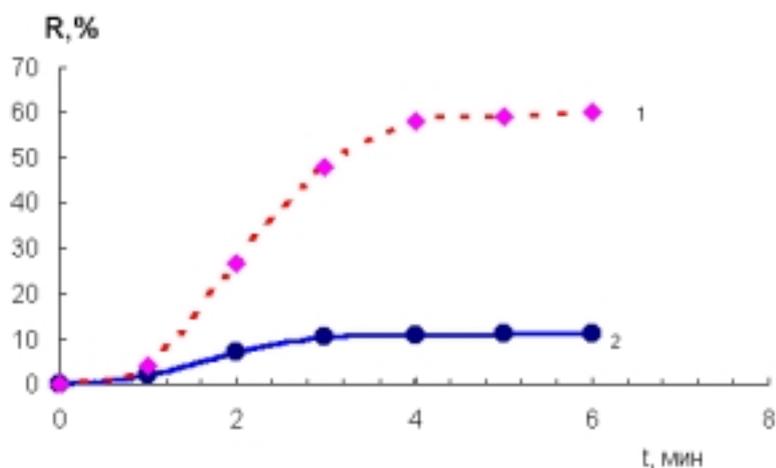


Рисунок 1. Зависимость степени извлечения $R(\%)$ β -МКК на сорбенте XAD-8 от времени контакта фаз. 1- $\text{pH}=1,8$; 2 - $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. ($V_{\text{в.ф.}}=25 \text{ мл}$, $C_{\text{МКК}}=5 \text{ мкг/мл}$, $m_c=0,02 \text{ г}$),

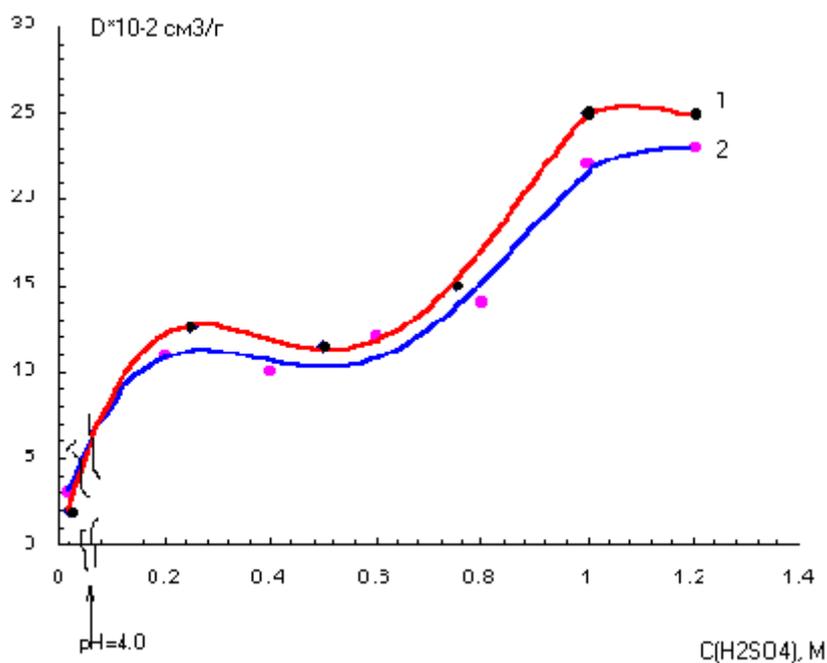


Рисунок 2. Сорбция α -СМКК в зависимости от концентрации серной кислоты, на сорбенте XAD-8 ($V_{\text{в.ф.}}=25 \text{ мл}$, $C_{\text{МКК}}=5 \text{ мкг/мл}$, $m_c=0,02 \text{ г}$), синтезированная форма (1), форма, приготовленная в растворе (2).

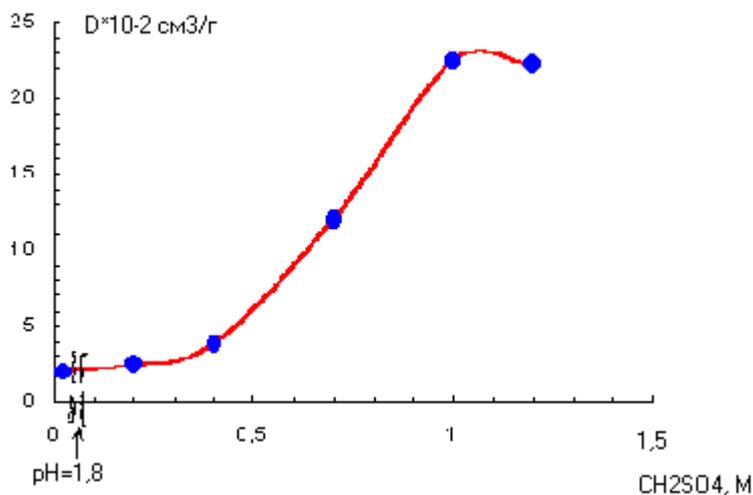


Рисунок 3. Сорбция β -СМКК в зависимости от концентрации серной кислоты, на сорбенте XAD-8 ($V_{в.ф.}=25$ мл, $C_{МКК}=5$ мкг/мл, $m_c=0,02$ г ,).

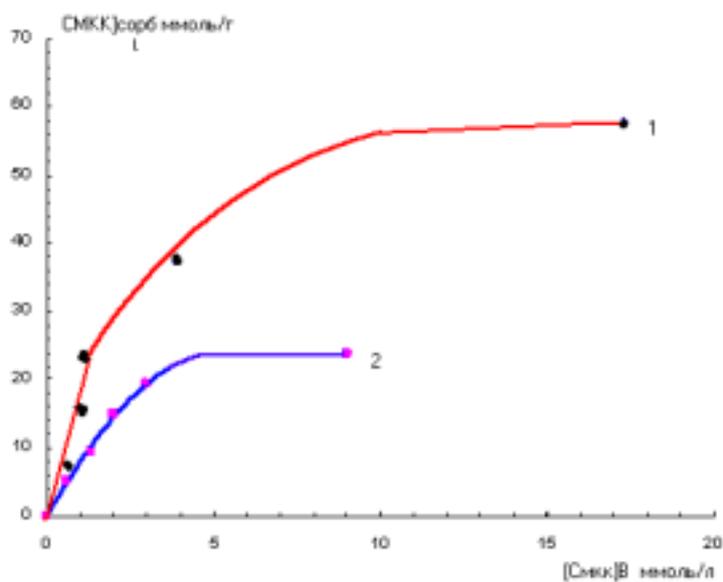


Рисунок 4. Изотерма сорбции α -формы СМКК: синтезированной (1), приготовленной в растворе (2); на сорбенте XAD-8. ($C_{H_2SO_4}=1$ М, $m_c=0,02\pm 0,002$ г, $V=25$ мл).

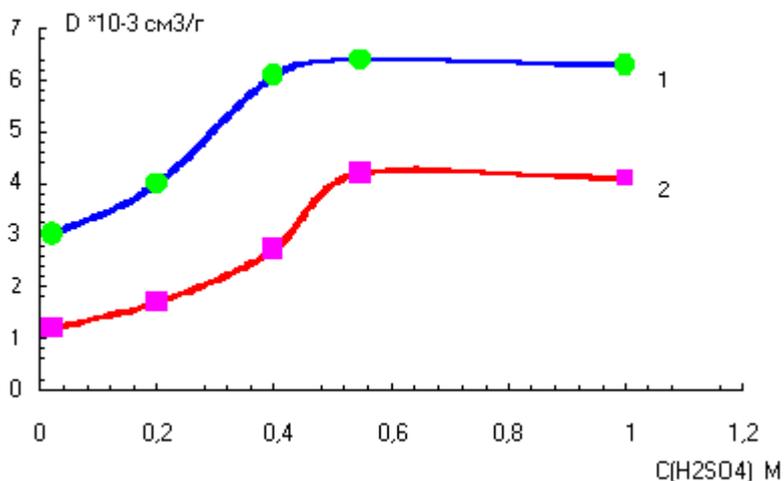


Рисунок 5. Зависимость коэффициента распределения ионного ассоциата восстановленной β -формы МКК*ТОА на C_{16} - SiO_2 (1) и на C_8 - SiO_2 (2) от концентрации серной кислоты. ($V_{в.ф.}=25$ мл, $C_{МКК}=5$ мкг/мл, $m_c=0,02$ г ,)

$D \cdot 10^{-2}$ см³/г

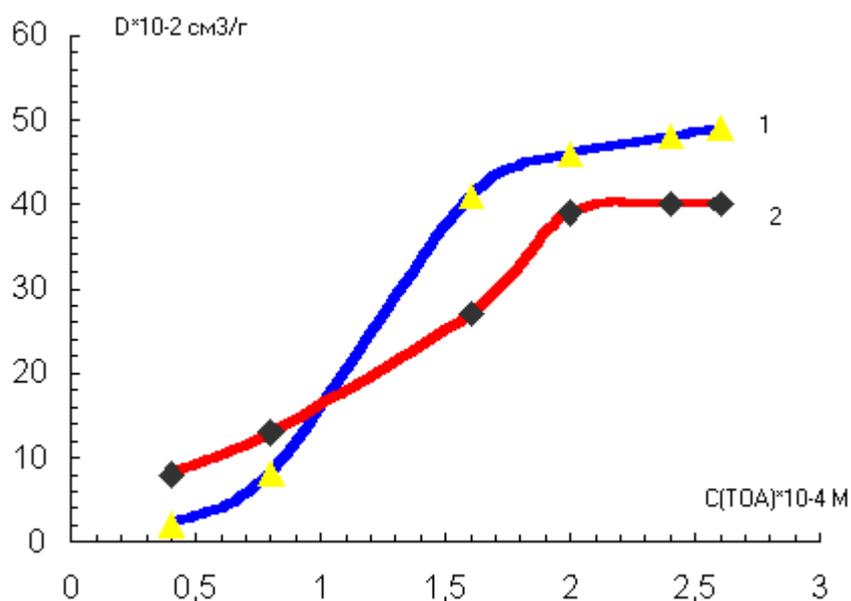


Рисунок 6. Зависимость коэффициента распределения МКК от концентрации триэтиламина на $SiO_2 \cdot C_{16}$ (1) и $SiO_2 \cdot C_8$ (2) . ($V_{в.ф.}=25$ мл, $C_{МКК}=5$ мкг/мл, $m_c=0,02$ г ,).

$D \text{ см}^3/\text{г} \cdot 10^{-2}$

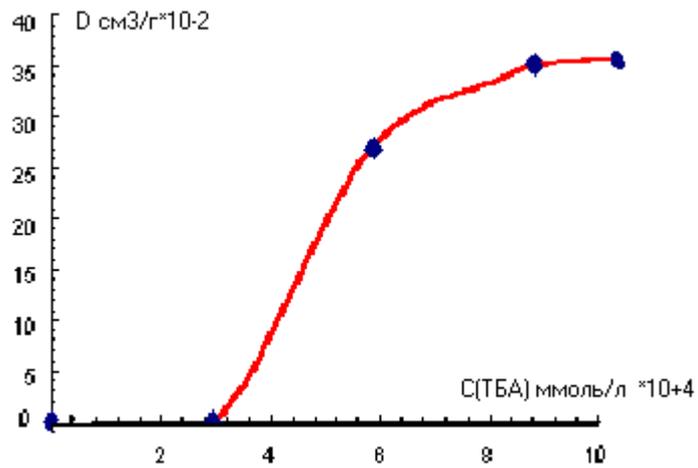


Рисунок 7. Зависимость коэффициента распределения α -формы МКК от концентрации ТБА на сорбенте $\text{C}_8\text{-SiO}_2$ ($V_{\text{в.ф.}}=25$ мл, $C_{\text{МКК}}=5$ мкг/мл, $m_c=0,02$ г).

Сорбция в динамическом режиме

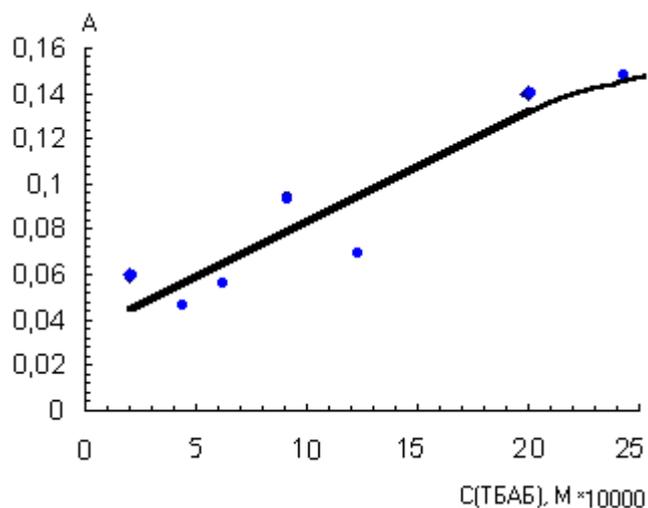


Рисунок 8. Зависимость оптической плотности концентрата , при сорбции МКК от концентрации ТБАБ ($C_{M0} = 4,6 \cdot 10^{-2}$ М, $C_{H_2SO_4} = 1$ М, $\lambda = 400$ нм, $C_{Si} = 0,25$ мкг/мл, $V = 100$ мл).

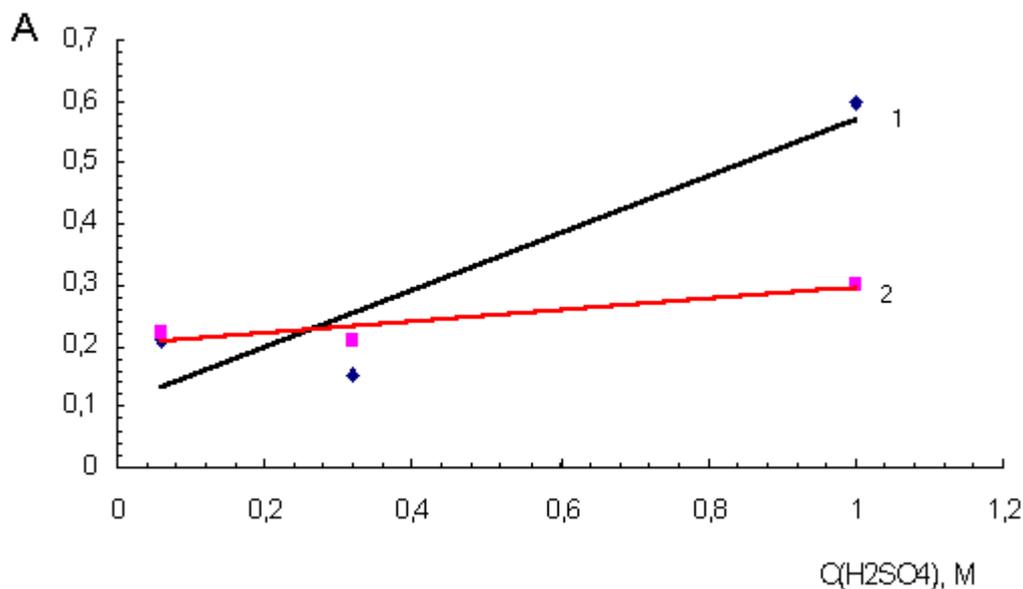


Рисунок 9. Зависимость оптической плотности концентрата от концентрации серной кислоты, МКК (1), МФК (2) ($C_{M0} = 4,6 \cdot 10^{-2}$ М , $C_{H_2SO_4} = 1$ М, $\lambda = 400$ нм, $C_{Si} = 0,25$ мкг/мл, $C_P = 0,5$ мкг/мл, $V = 100$ мл).

Хроматограммы до и после концентрирования

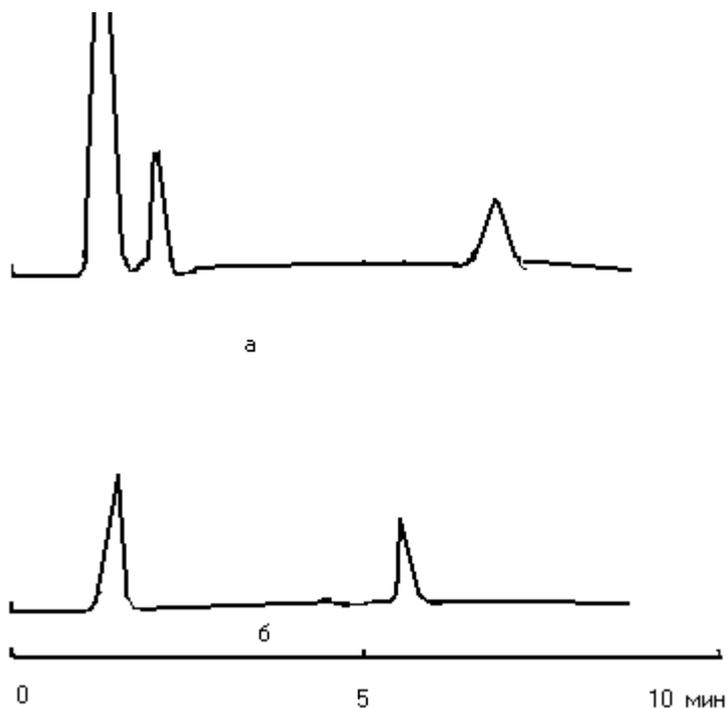


Рисунок. 10 Хроматограммы МКК и МФК (а) приготовленных в растворе, ($V_{в.ф.}=25$ мл, $C_{МКК}=3$ мкг/мл, $C_{МФК}=6$ мкг/мл), (б) при тех же условиях, но после концентрирования. После концентрирования исчезает пик молибдата (первый пик на рисунке (а)) и уменьшаются времена удерживания, что улучшает хроматографические характеристики.

