



ФОСФАТ БА СИЛИКАТЫГ ВАНАДИМОЛИБДЕНЫ ГЕТЕРОПОЛИХУЧИЛ ХЭЛБЭРЭЭР ХАМТАД НЬ ТОДОРХОЙЛОХ

Данилина Елена Ивановна- кандидат химических наук, кафедра "Аналитическая химия" ЮУрГУ

Түлхүүр үг: кинетик анализ, фотометрийн анализ, усны анализ, фосфат, силикат, ванадималибдены гетерополихучил

Сэтгүүлийн нэр: Серия «Химия», выпуск 6, 2012 хуудас 61-67

Фосфат ба силикат нь техник, хөдөө аж ахуй, ахуй амьдралд өргөн хэрэглэгддэг. Цахиур ба фосфор агуулсан материалууд нь дэлхийн химийн үйлдвэрийн нэг чухал салбар болж байна. Хөрсний угаагдал, бохирдлын үед фосфат ба силикатууд нь гүний, гадаргуугийн, урсгал болон бусад усны найрлагад их хэмжээгээр орж ирдэг. Гадаргуугийн усанд эдгээр бодис нь ихэвчлэн хөрснөөс, органик материалын задарлын бүтээгдэхүүн органик массаас, урсгал уснаас орж ирдэг байна. Нийлэг угаагч нунтаг нь силикат ба фосфатыг нэгэн зэрэг агуулсан байгаль орчныг бохирдуулагч ихээхэн тархсан эх үүсвэрүүдийн нэг юм. Эндээс байгаль орчны бүх объектуудад силикат ба фосфатын агуулгыг зайлшгүй хянах асуудал гарч ирдэг байна. Ундны усанд зөвшөөрөгдөх дээд хэмжээ фосфорт-3,5 мг/л, цахиурт- 10мг/л байна. Олон тооны элементүүдийн бага агуулгыг (фосфор, цахиур, мышьяк, германи) гетерополиметаллуудыг үүсгэн тодорхойлох нь олон үйлдвэрүүд, геохимийн, биохимийн агрохимийн болон бусад судалгаануудад чухал ач холбогдолтой байна. Үүнтэй холбоотойгоор олон тооны аргууд боловсруулагдсан бөгөөд энэ аргын үндэс нь гетерополихүчлүүд үүсэх дээр үндэслэгддэг байна. Энэ нэгдэлд төвийн атом нь металл бөгөөд координацлагдсан бүлэг нь молибдатын полианион байна. Эдгээр арга нь хоёр бүлэгт хуваагдана.

А. Хүчиллэг орчинд дээрх металлууд нь молибдаттай харилцан үйлчилж шар өнгийн гетерополи хүчлүүд үүсгэх дээр үндэслэгдсэн арга

Б. Шар өнгийн гетерополихүчил ангижруулагч (KJ, Sn(II) ба аскорбины хүчил)-тэй харилцан үйлчлэх үед хөх өнгөтэй (церулеокомплекс) нэгдэл үүсэх дээр үндэслэгдсэн арга

Ерөнхийдөө энгийн нөхцөлд анализ хийх 1-р арга нь мэдрэх чадвар бага, үр дүн нь илүү найдвартай.

Цахиур, фосфор, мышьяк, германи нь оптик шинжээрээ төсөөтэй гетерополихүчлүүдийг

(шар ба хөх хэлбэртэй) үүсгэдэг учир тэдгээрийг хамт байхад нь тодорхойлоход ихээхэн хүндрэлтэй байдаг. Харилцан саад бологч нөлөөллөөс зайлсхийхийн тулд янз бүрийн аналитик аргуудыг хэрэглэдэг. Нэг чухал арга бол салгах арга юм. Энэ аргыг хэрэглэхдээ ион солилцлын хроматографын аргыг хэрэглэж эхлээд шар өнгийн гетерополихүчлийг үүсгэх урвал явуулаад дараа нь УФ- детектирование хийдэг. Энэ арга нь багаж төхөөрөмжөөс гадна ялгахад хугацаа их орох шинжтэй байдаг. Гетерополихүчил үүсэхэд нөлөөлөх урвалуудыг илрүүлсэн: лимоны хүчил нь молибденфосфорын ба молибден-мышьяакийн хүчлүүдийг задладаг бол молибден-цахиурын хүчлийг задлахгүй. Хлорын хүчлийг аммонимолибдат үүстэл нэмэхэд молибден-цахиурын хүчил үүсэхгүй харин энэ нөхцөлд молибден-фосфорын ба молибден-мышьяакийн хүчил үүсдэг.

Элементүүдийг хамт байхад нь тодорхойлох хэд хэдэн аргууд байдгаас судлаачид хугацаа өнгөрөх тусам гетерополихүчлийн өнгөний эрчим ихсэх хурдаар тодорхойлох кинетик аргыг хэрэглэсэн байна. Фосфат арсенат ионуудыг аскорбины хүчлээр ангижирсан гетерополихүчлүүдын хэлбэрээр хамтад нь тодорхойлохын тулд 2 долгионы уртад тодорхойлолтыг хийсэн байна. Фосфат ба силикатыг хамтад нь тодорхойлох нь аскорбины хүчлийн оролцоотой тэдгээрийн гетерополихүчлүүд үүсэх хурдны ялгаан дээр үндэслэгддэг байна. Тодорхойлохдоо нэмэх аргыг хэрэглэн 810нм долгионы уртад 120-420с хийсэн байна.

Цаашид цахиур ба фосфатын ванадималибдены гетерополихүчил үүсэх өнгөний эрчим, оптималь нөхцөл улмаар хамтад нь тодорхойлох аргын боломж ба сонгомол чанарыг тодорхойлох зорилтын тавьсан байна.

Туршилтын хэсэг:

1мг/л фосфорын агуулгатай калийн фосфатын стандарт уусмал- 4,3900 г $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ нэрсэн усанд уусгаж 1л хүртэл дүүргэнэ.

0,2 мг/л цахиур агуулсан натрийн силикатын стандарт уусмал- 2,0238 г Na_2SiO_3 нэрсэн усанд уусгаж 1л хүртэл дүүргэнэ.

Хүхрийн хүчлийн уусмал: 1:10 (1,74М)

0,25%-ийн калийн ванадатын уусмал- 2,5 г KVO_3 -

ийг 500мл халуун усанд уусгаад хөрсний дараа 20мл их концентрацитай азотын хүчлийн уусмал нэмж 1000мл хүртэл нэрсэн усаар дүүргэнэ.

9,4%-ийн аммонийнмолибдатын уусмал- 100г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ авч 500С-д 500мл усанд уусгана. Уусмалаа хөргөж түүн уруу 100мл их концентрацитай хүхрийн хүчлийн уусмал нэмж дахин хөргөөд 1000мл хүртэл нэрсэн ус нэмнэ.

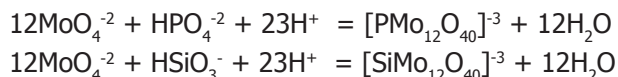
Бага концентрацитай ажлын уусмалыг хэрэглэх өдрөө өгөгдсөн шингэрүүллийн дагуу нэрсэн усаар шингэлж бэлтгэнэ.

Туршилт явуулах арга зүй:

25мл эзлэхүүнтэй хэмжээст колбонд цахиур ба фосфорын ажлын уусмалыг хийнэ. Дараа нь сонгосон эзлэхүүнтэй хүхрийн хүчлийн (1:10) нэмж калийн ванадат ба аммонимолибдатын уусмалаас тус бү 2,5мл хийнэ. Уусмалаа хэмжээ хүртэл нэрсэн усаар дүүргээд колботой шингэнэ холино. Гэрлийн нягтыг 20 сек тутамд хэмжинэ. Хэмжилтийг 3см зузаантай кюветэд хийж 400нм долгионы уртад явуулна. Харьцуулах уусмалаар нэрсэн усыг авна. Хоосон уусмалыг тодорхойлох ионуудыг нэмэхгүйгээр бэлтгэнэ. Кинетик муруй ба кинетик муруйн шулуун хэсэгт налсан өнцгийн тангенсийг тооцоолон хамгийг бага квадратын аргыг ашиглан график байгуулна.

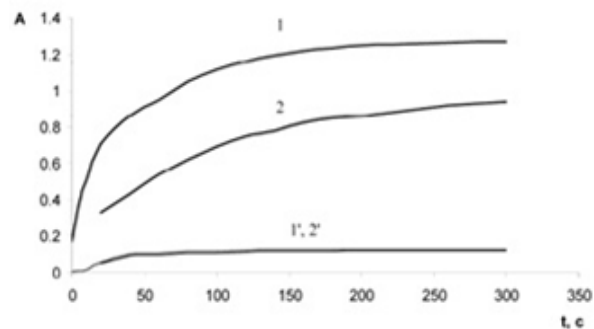
Үр дүн ба хэлэлцүүлэг:

Сул хүчиллэг орчинд молибдатын ионыг нэмэх үед фосфор молибдены болон цахиурмолибдены хүчлүүд үүсдэг.



Ийм замаар өнгөгүй вольфрамын хүчил улбар-шар өнгөтэй ванадимомлибдены хүчил үүснэ. $(\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{HVO}_3 \cdot \text{nMoO}_3 \cdot \text{mH}_2\text{O}$ ба $\text{H}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{HVO}_3 \cdot \text{mH}_2\text{O}$).

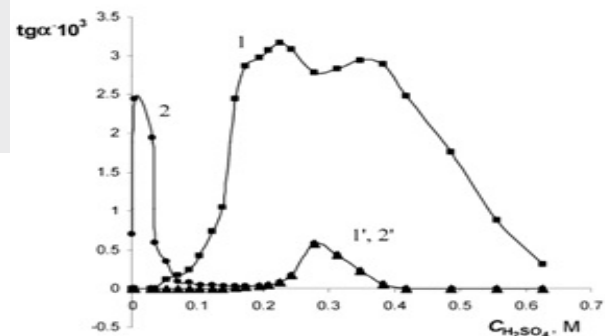
Өнгөний эрчмийг тодорхойлохын тулд хугацааг тодорхойлох шаардлагатай. Цахиур, фосфорын ванадимомлибдены комплекс үүсэх өнгөний эрчим ба хоосон туршилтуудын кинетик үр дүнг графикаар илэрхийлбэл: Зураг 1



Зураг-1: Ванадимомлибдены гетерополи хүчлийн исэлдсэн хэлбэрийн оптик нягт өнгө тодрох хугацаанаас хамаарах. ($C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 35 \text{ M}$; $C_V = 0.002$

M ; $C_{\text{Mo}} = 0.008 \text{ M}$; $\lambda = 400 \text{ нм}$; $l = 3\text{см}$) 1- $C_p = 14\text{мкг/мл}$; 2- $C_{\text{Si}} = 14\text{мкг/мл}$; 1', 2' - $C_p = 0$; $C_{\text{Si}} = 0$

Кинетик муруйгаас харахад, өнцгийн коэффициентийг тооцоолж болох шулуун шугаман хамаарал байна. “Хоосон” (фосфор ба цахиур байхгүй ванади молибдентэй уусмал)– туршилтад өнгө тогтворжиход тодорхой хугацаа шаардлагатай бөгөөд энэхүү эффект нь хүчлээс хамаарна. Хэвлэлийн өгөгдлөөс энэхүү эффект нь 0,2-0,4M H_2SO_4 -ийн мужид тод илрэх бөгөөд үүнээс их буюу бага концентрацитай үед хоосон туршилтын кинетик муруй нь абцесс тэнхлэгтэй паралель болдог байна. Фосфор ба цахиурын ванадимомлибдены комплекс үүсэхэд орчны хүчиллэг чанар нөлөөлөх судалгааг хийхдээ өнцгийн коэффициентийн утгын зөрөөг ашиглан кинетик муруйн шугаман хэсэгт налсан өнцгийн тангенсийг тооцоолсон болно. Кинетик муруйн өнцгийн коэффициент хүхрийн хүчлийн концентрацаас хамаарахыг 2-р зургаар илэрхийлнэ.



Зураг-2 Кинетик муруйн өнцгийн коэфцент хүхрийн хүчлийн концентрациас хамаарах. ($C_V = 0.002 \text{ M}$; $C_{\text{Mo}} = 0.008 \text{ M}$; $\lambda = 400 \text{ нм}$; $l = 3\text{см}$) 1- $C_p = 8 \text{ мкг/мл}$; 2- $C_{\text{Si}} = 7.2 \text{ мкг/мл}$; 1', 2' - $C_p = 0$; $C_{\text{Si}} = 0$

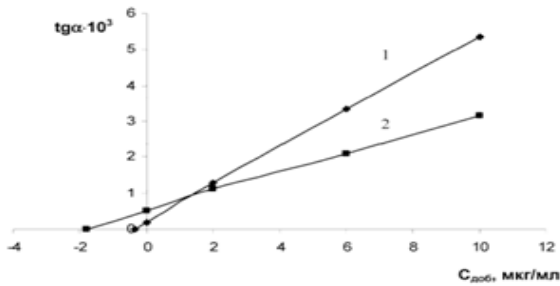
Ийм байдлаар сул хүчиллэг орчинд цахиурын ванадимомлибдены комплекс үүсэх хурд их, хүчлийн концентраци их үед цахиурын шар өнгийн гетерополихүчил үүсэхгүй. Хүчтэй хүчиллэг орчинд фосфорванадимомлибдены гетерополихүчил үүсэх нь удаан ямарч тохиолдолд цахиур тодорхойлолтод саад болохгүй.

Тодорхойлолт хийх оптималь нөхцөлийг тогтоохын тулд элемент бүр дээр кинетик муруйн өнцгийн коэффициентээр жиших муруйг байгуулна. Жиших муруй фосформолибдены гетерополихүчлийн хувьд фосфорын хүчлийн концентраци 1,1-14,0 мкг /мл мужид харин цахиурванадимомлибдены хүчлийн хувьд цахиурын концентраци 1,4-14,0 мкг /мл байхад шугаман хамааралтай байна.

Тодорхойлолтын үнэн зөвийг хянах зорилгоор нэмэх аргыг ашиглан цахиур ба фосфорын исэлдсэн хэлбэрийг агуулсан дамжуулах хоолойн усыг ашиглан дээрх арга зүйгээр явуулж кинетик муруйн өнцгийн



коэффициентийг тооцоолон үр дүнг 3-р зургаар илэрхийлэв.



Зураг-3 Ус дамжуулах хоолойн усанд цахиур ба фосфорын агуулгыг нэмэх аргаар тодорхойлсон график. ($C_v = 0.002 \text{ M}$; $C_{M_0} = 0.008 \text{ M}$; $\lambda = 400 \text{ нм}$; $l = 3 \text{ см}$) 1- $C_p = 8 \text{ мкг/мл}$; 2- $C_{Si} = 7.2 \text{ мкг/мл}$; $1', 2' - C_p = 0$; $C_{Si} = 0$

Таван зэрэгцээ дээжид хийсэн анализын дүнд судлах дээжид фосфор 8,8мкг, цахиур 45мкг байхад дамжуулах хоолойн усанд фосфорын агуулга 2,2мг/л,цахиур 11мг/л өөрөөр хэлбэл зөвшөөрөгдөх хэмжээнд байна.

ДҮГНЭЛТ

$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{HVO}_3 \cdot \text{HMoO}_3 \cdot \text{mH}_2\text{O}$ ба $\text{H}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{HVO}_3 \cdot \text{mH}_2\text{O}$ –ийн оптик шинж ив ижил боловч гетерополихүчлийн өнгө тодрох хурдыг хэмжиж фосфор ба цахиурыг хамт байхад нь тодорхойлох боломжтой. Хөх өнгийн гетерополихүчил коллоид төлөвт орших ба тодорхойлохдоо бүх нөхцөлийг маш нямбай мөрдөх хэрэгтэй. Гетерополихүчлийн исэлдсэн хэлбэрийг (шар) ашиглах дээр үндэслэсэн аргыг санал болгож байна.

Орчны хүчиллэг чанар бага байхад (хүхрийн хүчлийн сонгосон концентраци 0,0035M) ванадималибдены гетерополихүчил харьцангуй удаан үүсэж байна. Хүхрийн хүчлийн концентраци 0,2M –оос их үед ванадималибдены гетерополихүчлийн өнгөний өөрчлөлт бүртгэгдэж байгаа бөгөөд энэ нь силикат ба фосфатыг урьдчилан салгах шаардлагагүй болохыг харуулж байна.

Ус дамжуулах системийн фосфат ба силикатын кинетик тодорхойлолтыг хийхэд энэ аргыг ашиглах боломжтой.

Товчлон орчуулсан: МУБИС-ийн МБУС-ийн химийн тэнхимийн багш,
профессор А. Пэрлээ-Ойдов

