

ОРИГИНАЛЬНЫЕ
СТАТЬИ

УДК 543.701

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ СУЩЕСТВОВАНИЯ ВАНАДИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 1995 г. М. Ф. Григорьева, Р. Ж. Жоссе, А. В. Калямин, Л. Н. Москвич

Санкт-Петербургский государственный университет
198904 С.-Петербург, Ст. Петергоф, Университетский пр., 2

Поступила в редакцию 19.01.94 г.

В настоящее время большое внимание привлекает проблема состояния тяжелых металлов в природных и сточных водах. Это связано с тем, что токсичность тяжелых металлов и их подвижность в водной экосистеме в существенной мере зависят от форм их существования. В этом направлении практически неизученным остается поведение ванадия. Хотя ПДК для ванадия в природных и сточных водах достаточно высока (0.1 мг/л), многие соединения этого элемента являются токсичными с самым разнообразным и часто весьма сильным действием на организм.

В незагрязненных пресных водах концентрация ванадия обычно невысока и колеблется в пределах от 0.1 до 20 мкг/л. Этот уровень определяется поступлением ванадия за счет природных процессов — выщелачивания экзогенных минералов и пород, извлечения из почв при разложении биомассы и др. Однако в последнее время источником интенсивного поступления ванадия в природные воды становятся сточные воды металлургических комбинатов, нефтеперерабатывающих и химических производств, систем золоудаления тепловых энергоблоков. Дальнейшая судьба антропогенного ванадия в водной экосистеме зависит прежде всего от форм его существования в сточных водах. Описанные в литературе методики определения ванадия [1] предусматривают лишь валовое его определение с предварительным переводением в одну химическую форму.

Схемы исследования форм существования металлов в природных водах основаны на комплексном применении методов электродиализа, электромиграции, ионного обмена и гель-фильтрации [2 - 5]. Выбор того или иного сочетания методов определяется спецификой химического поведения исследуемого металла. Возможности метода гель-фильтрации ограничены относительно высокими концентрациями индивидуальных химических форм металлов в растворах.

Сведения о формах существования ванадия в природных и сточных водах ограничены. Известно [6], что при соотношении в растворе растворенных фульвокислот и VO_3^- около 10 от 35 до

50% VO_3^- восстанавливается до ванадия(IV). Соответственно в зависимости от состава растворенных примесей в природных и сточных водах могут присутствовать как соединения ванадия(IV), так и ванадия(V). Ванадий(V) в области pH, близкой к нейтральной (5 - 8), в зависимости от его концентрации существует в основном в анионных формах — от мономерной HVO_4^{2-} до полиядерных, в частности $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^6$ [7, 8]. Ванадий(IV) в этом интервале pH также образует несколько различных ионных форм — ванадил-ион VO^{2+} , гидрооксокомплексы VOOH^+ , $(\text{VO})_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{VO}(\text{OH})_2$ и анионные формы HV_2O_5^- и $\text{V}_4\text{O}_9^{2-}$ [9]. Учитывая многообразие форм существования ванадия в природных водах, при разработке схем анализа для определения содержания его индивидуальных форм необходимо использование всего комплекса методов их выделения и идентификации. Целью настоящей работы являлась разработка схемы анализа для определения содержания индивидуальных форм ванадия в природных и сточных водах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные растворы ванадия(V) с концентрацией 1×10^{-3} моль/л готовили растворением в воде навески ванадата натрия. Стандартизацию раствора осуществляли титрованием солью Мора по индикатору — фенилантралиновой кислоте [10]. Рабочие растворы с концентрацией 10^{-6} - 10^{-4} моль/л готовили разбавлением исходного раствора дистиллированной водой. Для приготовления исходного раствора ванадия(IV) (10^{-3} моль/л) навеску сульфата ванадила растворяли в 0.05 моль/л растворе серной кислоты. Раствор стандартизировали путем титрования перманганатом калия [10]. Для подкисления или подщелачивания использовали растворы азотной или уксусной кислоты или гидроксида натрия. При изучении форм существования ванадия(V) при разных значениях pH растворы выдерживались не менее суток, а растворы ванадия(IV) исследовались свежеприготовленными во-

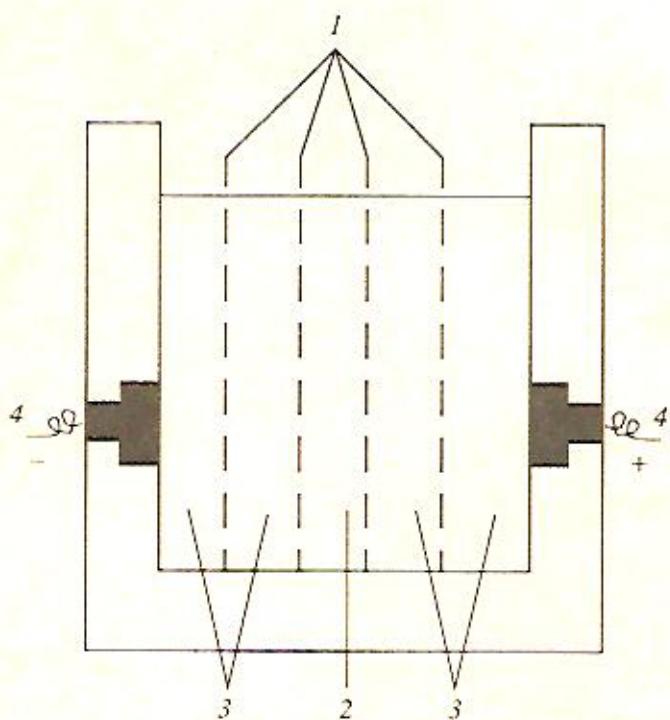


Рис. 1. Схема пятикамерной ячейки электродиализатора.

1 – целлофановые мембранны; 2 – анализируемый раствор; 3 – раствор 0,05 моль/л азотнокислого натрия; 4 – платиновые электроды.

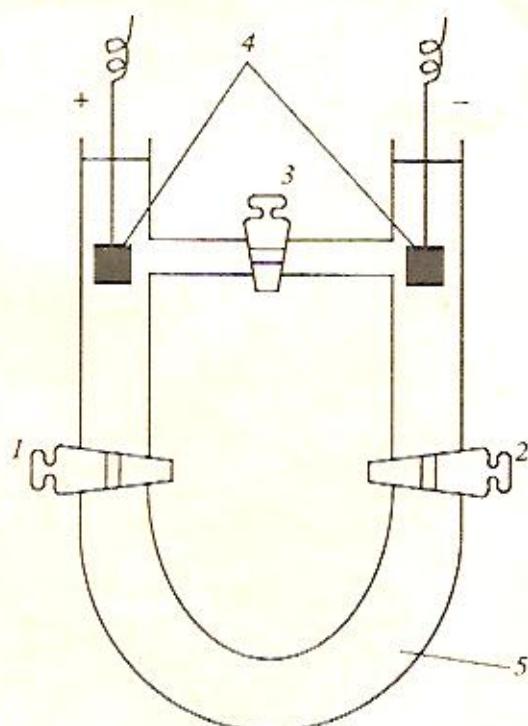


Рис. 2. Вид ячейки для изучения процессов электромиграции.

1–3 – краны; 4 – платиновые электроды; 5 – анализируемый раствор; 6 – раствор 0,05 моль/л азотнокислого натрия.

избежание окисления ванадия. Подготовку ионитов АВ-17 в Cl^- -форме и КУ-2 в H^+ -форме к работе проводили по методике, приведенной в [11]. Изучение поглощения ванадия ионообменными смолами из водных растворов с различными значениями pH и концентрации ванадия проводили в статических условиях. В сосуды для встряхивания помещали навеску воздушно-сухого ионита (150 мг) и 20 мл исследуемого раствора. Равновесное распределение ванадия между ионитами и раствором достигалось в течение 30 мин встряхивания.

Использованный нами электродиализатор (рис. 1) имеет 5 камер, отделенных друг от друга целлофановыми мембранными с толщиной 30 мкм. Мембранны предварительно вымачивали в дистиллированной воде. Электродиализ проводили при комнатной температуре без перемешивания растворов. В среднюю камеру помещали 50 мл исследуемого раствора, а во все остальные по 50 мл 0,05 моль/л раствора азотнокислого калия. Уровни жидкости во всех камерах оставались постоянными в течение всего эксперимента. Диализ проводили в течение 1 ч при силе тока 150 мА и напряжении 50 В. После окончания диализа растворы во всех камерах анализировали на содержание ванадия. Параллельно проводили диализ

без наложения напряжения для введения поправки на самодиффузию ионов.

Для изучения электромиграции ионов ванадия использовали U-образную трубку с внутренним диаметром 10 мм с тремя кранами (рис. 2). Длина каждой ветви трубы до кранов, через которые осуществляется контакт с электродными камерами, составляет 2,5 см. Кран 3 служит для уравновешивания высоты столба жидкости в обоих коленах трубы. Краны 1 и 2 имеют внутренний диаметр 3 мм. Исследуемый раствор помещали в нижнюю часть трубы и закрывали боковые краны. В электродные пространства при открытом кране 3 наливали 0,05 моль/л раствор азотнокислого калия с соответствующим значением pH. Электромиграцию проводили при открытых кранах 1 и 2 и закрытом кране 3 при силе тока 70 мА и напряжении 200 В в продолжении часа. Для учета самодиффузии проводили контрольный эксперимент без пропускания электрического тока. Распределение ионизированной части ванадия между катионными и анионными формами рассчитывали по формулам

$$K(\%) = \frac{(K-n) \times 100}{K+A-2n}; \quad A(\%) = \frac{(A-n) \times 100}{K+A-2n},$$

где K – количество ванадия, найденное после электролиза в католите, A – количество ванадия в

анолите, n — величина, полученная в контролльном опыте, т.е. количество ванадия, найденное в католите или анолите без пропускания тока. Поведение ванадия в процессах электромиграции, электродиализа и ионного обмена изучали в диапазоне pH от 3 до 10 при концентрации ванадия(V) в рас-

творе от 10^{-6} до 10^{-3} М и ванадия(IV) — от 10^{-5} до 10^{-3} М.

Определение ванадия осуществляли путем измерения оптической плотности окрашенного соединения, образующегося при взаимодействии с

Распределение ионов ванадия(V), полученное по методам электродиализа, электромиграции и ионного обмена

рН	Исходная концентр. V(V), М	Содержание ванадия, %					
		электродиализ			электромиграция		ионный обмен
		анолит	центр. камера	католит	анолит	католит	анионит
3	10^{-6}	90	10	0	95	2	0
	10^{-5}	—	—	—	—	—	50
	10^{-4}	60	40	0	95	2	—
	10^{-3}	50	50	0	95	2	76
4	10^{-6}	84	13	0	99	0	12
	10^{-5}	—	—	—	—	—	71
	10^{-4}	57	42	0	99	0	—
	10^{-3}	39	60	0	99	0	89
5	10^{-6}	79	19	0	100	0	25
	10^{-5}	—	—	—	—	—	80
	10^{-4}	51	46	0	100	0	—
	10^{-3}	20	79	0	100	0	91
6	10^{-6}	78	20	0	100	0	80
	10^{-5}	—	—	—	—	—	84
	10^{-4}	43	53	0	100	0	—
	10^{-3}	9	90	0	100	0	100
7	10^{-6}	78	20	0	100	0	82
	10^{-5}	—	—	—	—	—	86
	10^{-4}	39	60	0	100	0	—
	10^{-3}	1	100	0	100	0	100
8	10^{-6}	78	20	0	100	0	82
	10^{-5}	—	—	—	—	—	86
	10^{-4}	39	60	0	100	0	—
	10^{-3}	1	100	0	100	0	100
9	10^{-6}	78	20	0	100	0	82
	10^{-5}	—	—	—	—	—	86
	10^{-4}	38	60	0	100	0	—
	10^{-3}	1	100	0	100	0	100
10	10^{-6}	78	20	0	100	0	82
	10^{-5}	—	—	—	—	—	86
	10^{-4}	38	60	0	100	0	—
	10^{-3}	1	100	0	100	0	100

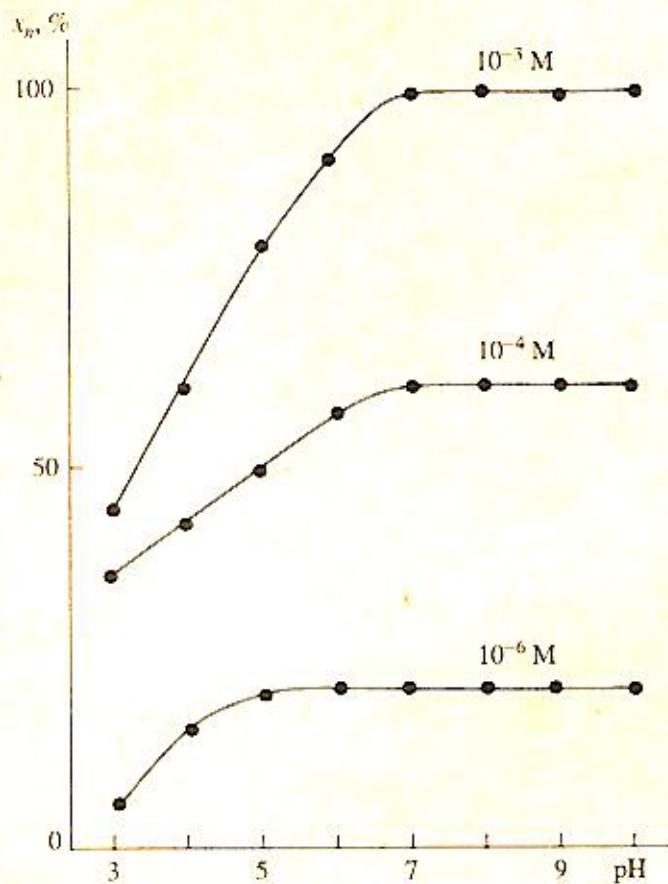


Рис. 3. Изменение доли полиядерных анионных форм ванадия(V) (χ_n) в зависимости от его концентрации и pH раствора.

реагентом Невазол ИС [12], на спектрофотометре модели 139-UV-VIS фирмы "Хитачи" и на фотоколориметре ФЭК-56 в кюветах с толщиной слоя 1 и 5 см.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При определении знака заряда ионов ванадия в водных растворах по методу электромиграции имеет место незначительный переход ванадия(V) в католит только при pH 3 (таблица). В анолите уже начиная с pH 4 за время эксперимента происходит практически весь ванадий(V). Ванадий(IV) в интервале pH 3 - 5 частично переходит в католит и отсутствует в анолите. При pH от 7 до 11, напротив, частично переходит в анолит и отсутствует в католите, а при pH 6 - присутствует как в анолите, так и в католите. Данные по электромиграции ванадия(IV) показывают, что выбранного времени эксперимента достаточно для полного переноса всех заряженных частиц в анодное или катодное пространство. Поэтому ванадий(IV), не перенесенный в анолит или католит, находится в виде электронейтральных форм, и их доля может

быть рассчитана по разности с учетом содержания анионных и катионных форм.

В процессе электродиализа, как видно из данных таблицы, сколько-нибудь заметный переход ванадия(V) в католит отсутствует во всем интервале pH. С возрастанием pH от 3 до 6 - 7 переход в анолит снижается при концентрации ванадия(V) 10^{-6} моль/л от 90% до 78%, а при концентрации 10^{-3} моль/л - от 50% до 1%. В то же время данные по электромиграции свидетельствуют об увеличении доли анионных форм с увеличением pH. Это позволяет сделать предположение, что через целлофановую мембрану ванадий переносится в виде простых отрицательно заряженных частиц, по-видимому, $H_2VO_4^-$. При более высоких концентрациях ванадий(V) существует в виде полиядерных форм [7], которые не проходят сквозь поры мембранны и остаются в центральной камере. Различия в поведении ванадия(V) в процессах электродиализа и электромиграции позволяют оценить долю полиядерных форм при его различных концентрациях в зависимости от pH раствора (рис. 3). Заслуживает внимания тот факт, что доля полиядерных форм существенна даже при низких концентрациях ванадия(V) в растворах и достигает максимальных значений при pH, характерных для природных вод. Катионные формы (2%) и нейтральные формы (3%) ванадия(V) 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.

Данные о распределении ванадия(IV) между катионными и анионными формами при различных pH получены методом электромиграции (рис. 4). Доля нейтральных форм может быть рассчитана как разность общего содержания ванадия и долей катионных (до pH 6) и анионных (при pH 6). Доля полиядерных анионных форм определялась так же, как и в случае ванадия(V), по разности значений доли анионных форм, найденных в процессах электромиграции и электродиализа.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в природных водах (pH 6 - 7) ванадий(IV) так же, как и ванадий(V), присутствует преимущественно в анионных формах, но доля полиядерных форм существенно ниже. Кроме того, для ванадия(IV) характерно, что в области pH, соответствующей природным водам, значительную долю составляют нейтральные формы. Доля ванадия(IV) в нейтральной форме снижается как с увеличением его концентрации, так и при смещении pH в кислую или щелочную область. Такая зависимость хорошо согласуется с данными по состоянию ванадия(IV) в водных растворах и его зависимости от pH, приведенными в [9].

Существенно труднее интерпретировать результаты, полученные с помощью метода ионного обмена. Результаты изучения сорбции ванадия(V) катионитом и анионитом приведены в таблице. Большие значения доли катионных форм, особенно в кислых растворах, закономерно объясняются сдвигом ионных равновесий в системе раствор—сильнокислотный катионит. В свою очередь неполнота сорбции ванадия(V) анионитом в условиях, когда по данным электромиграции он полностью присутствует в анионных формах, объясняется конкурентной сорбцией других анионов, присутствующих в растворе. Наблюдаемая тенденция увеличения полноты сорбции ванадия(V) с ростом его концентрации в растворековинно свидетельствует о большем отрицательном заряде полиядерных анионных форм по сравнению с моноядерными.

В случае ванадия(IV) имеют место аналогичные тенденции. Отличие проявляется в большей степени его поглощения катионитом в кислых растворах — до 70% при pH 3. В целом можно констатировать, что метод ионного обмена является менее информативным для определения форм существования ванадия в растворах.

В результате проделанной работы можно предложить схему определения форм существования ванадия(IV) и ванадия(V) в водных растворах, основанную на одновременном использовании методов электромиграции и электродиализа. Широко применяемый в аналогичных схемах метод ионного обмена, как показывают наши исследования, в данном случае дает трудно интерпретируемые результаты, и его включение в общую схему не представляет интереса. Взвешенные и коллоидные частицы предварительно отделяются фильтрованием через ацетатцеллюлозные мембранны типа "Миллипор" или "Владипор" с диаметром пор 0.45 мкм.

Пробы анализируемого раствора помещают в центральную камеру электродиализатора и соответственно в нижнюю часть U-образной трубы электромиграционной установки. Параметры электродиализного и электромиграционного процессов выбираются аналогичными указанным выше в описании методики эксперимента. Методика определения ванадия в отбираемых фракциях раствора, в принципе, произвольна. В частности, может быть использовано фотометрическое определение по методике [12]. Исходя из распределения ванадия между разнозаряженными формами и различий в долях ванадия, переходящего в анолит при электромиграции и электродиализе, определяется доля анионных, анионных полиядерных, катионных и нейтральных форм ванадия. Совместное использование методов электродиализа и электромиграции дает достаточно надежную информацию о распреде-

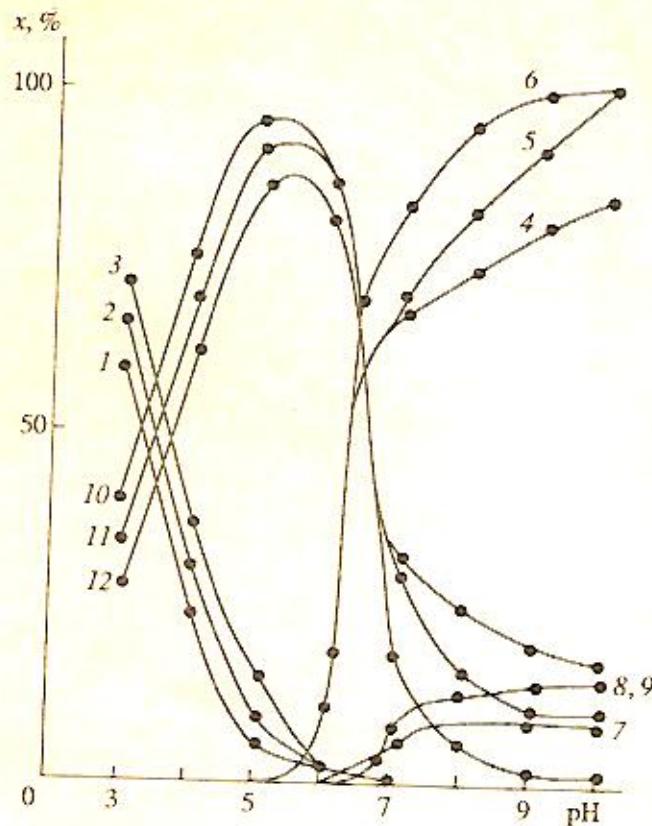


Рис. 4. Изменение доли различных форм ванадия(IV) (x) в зависимости от его концентрации и pH раствора.
1 - 3 — катионные формы; 4 - 6 — анионные формы;
7 - 9 — полиядерные анионные формы; 10 - 12 — нейтральные формы; 1, 4, 7, 10 — $c_y = 10^{-5}$ моль/л, 2, 5, 8,
11 — $c_y = 10^{-4}$ моль/л; 3, 6, 9, 12 — $c_y = 10^{-3}$ моль/л.

лении ванадия(IV) и (V) между отрицательно и положительно заряженными ионами и нейтральными молекулами, а также между частицами низкой и высокой степени ядерности.

Что же касается количественной оценки размеров или ядерности полиядерных, то даже при использовании мембран с известной пористостью и с узким интервалом размеров пор, это чрезвычайно трудная задача, поскольку практически отсутствуют данные о размерах анионов в водных растворах, которые могли бы быть использованы для оценки проницаемости мембран в процессе электродиализа.

ВЫВОДЫ

Изучено поведение ионов ванадия(IV) и ванадия(V) в условиях электромиграционного и электродиализного разделения и предложена схема определения форм существования ванадия в растворе, основанная на совместном использовании методов электромиграции и электродиализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Балдина З.Н. Методы исследования качества воды водоемов. М.: Медицина, 1990. 400 с.
2. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеоиздат, 1986. С. 186.
3. Сироткина И.С., Варшал Г.М., Лурье Ю.Ю. и др. // Журн. аналит. химии. 1974. Т. 29. № 8. С. 1626.
4. Варшал Г.М. // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. № 9. С. 1590.
5. Florense T.M. // Talanta. 1982. V. 29. № 5. P. 345.
6. Wilson S.A., Weber J.H. // Chem. Geol. 1979. V. 26. P. 345.
7. Pope M.T., Dale B.W. // Quart. Revs. 1968. V. 22. № 4. P. 527.
8. Schiller R., Thilo E. // Z. Anorg. Chem. 1961. Bd. 310. Hf. 4 - 6. S. 261.
9. Григорьева М.Ф., Церковницацкая И.А. // Проблемы современной аналитической химии. Л.: ЛГУ. 1976. Вып. 1. С. 74.
10. Сырокомский В.С., Клименко Ю.В. Ванадатометрия. М.: Металлургиздат, 1950. 252 с.
11. Ольшинова К.М. и др. Руководство по ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии. М.: Химия, 1965. 200 с.
12. Басаргин И.И. и др. // Заводск. лаборатория. 1969. Т. 35. № 4, С. 411.

Vanadium Speciation in Aqueous Solutions

M. F. Grigor'eva, R. Zh. Zhosse, A. V. Kalyamin, and L. N. Moskvin

St. Petersburg State University (Petrodvorets Branch), Universitetskii pr. 2, Petrodvorets, 198904 Russia

The behavior of vanadium(IV) and vanadium(V) ions under conditions of electromigration and electrodialysis separation was examined, and a procedure for the speciation analysis of vanadium in solution was proposed based on the combined use of the electromigration and electrodialysis methods.