

NGHIÊN CỨU TÁCH TRỰC TIẾP MOLIPDEN KHỎI VONFRAM TRÊN NHỰA TRAO ĐỔI ANIONIT TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC - AXETON

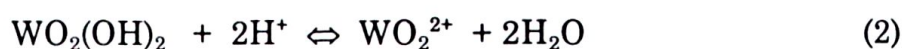
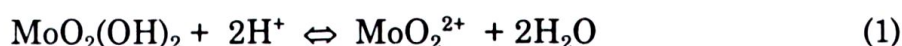
Lâm Ngọc Thụ, Đông Kim Loan, Trần Hồng Côn, Nguyễn Thị Hằng

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

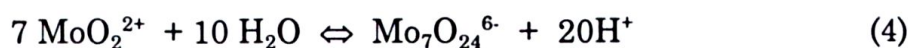
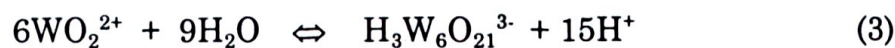
1. Mở đầu

Molypden và vonfram có tính chất hóa học hết sức giống nhau, đặc biệt là khi cả hai ở hóa trị sáu. Chính vì thế mà từ trước đến nay, việc tách cũng như phân tích hai nguyên tố này luôn luôn là những thách thức đối với các nhà phân tích. Trong những công trình đã công bố về tách molypden và vonfram, các tác giả đều phải sử dụng các tác nhân tạo phức khác nhau nhằm tạo ra được sự khác biệt lớn hơn về tính chất của chúng để rồi có thể tách chúng ra khỏi nhau [1, 3, 4, 7-8, 10, 12, 13].

Từ những kết quả nghiên cứu của mình về dạng tồn tại của molypden và vonfram trong môi trường nước - dung môi hữu cơ, chúng tôi đã phát hiện ra rằng trong môi trường nước - axeton (tỷ lệ 70% và 30% về thể tích) có tính axit (pH 3) thì Mo(VI) tồn tại chủ yếu ở dạng MoO_2^{2+} còn W(VI) thì ở dạng $\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21}^{3-}$. Đây là một trường hợp rất đặc biệt của cặp nguyên tố này. Trong dung dịch axit loãng, các cân bằng 1 và 2 chuyển dịch về phía phải mạnh hơn nếu có mặt các tác nhân tạo phức với các cation này; còn trong dung dịch axit đặc hơn, các quá trình polyme hóa của cả hai nguyên tố diễn ra rất phức tạp [2, 4-6, 11,].



Trong môi trường nước – axeton có tính axit, cân bằng 3 chuyển dịch về bên phải; còn cân bằng 4 hầu như không xảy ra.

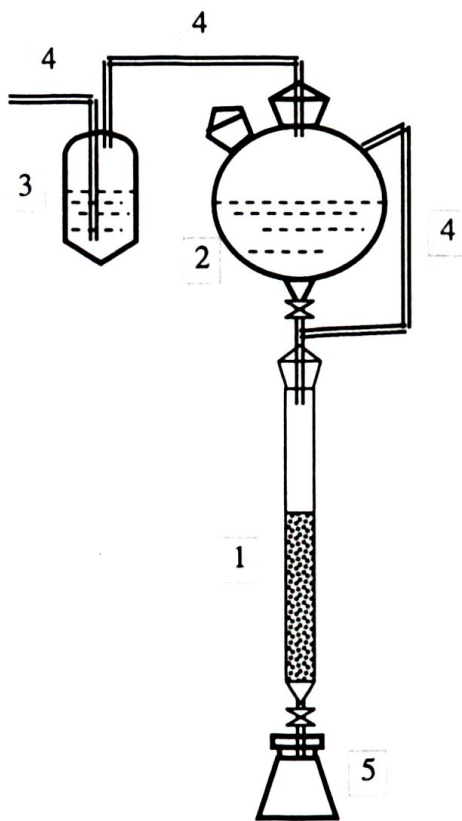


Dựa vào sự khác biệt trong chuyển dịch cân bằng của Mo(VI) và W(VI) trong môi trường nước – axeton, chúng tôi đã tiến hành tách trực tiếp W(VI) ra khỏi Mo(VI) với hàm lượng vonfram lớn gấp nhiều lần molypden mà không qua bất kỳ một phức chất trung gian nào trước hay trong quá trình trao đổi ion.

2. Thực nghiệm

Điều kiện quan trọng để Mo(VI) tồn tại ở dạng MoO_2^{2+} và W(VI) ở dạng $\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21}^{3-}$ là môi trường nước có chứa axeton trong khoảng xung quanh 30%. Chính vì thế mà tất cả quá trình tách được tiến hành trong hệ thống trao đổi ion đặc biệt, luôn giữ cho thành phần axeton ổn định (như trong hình 1). Hàm lượng axeton trong nước được kiểm soát thông qua việc đo chiết suất và dựa vào đường chuẩn trên hình 2.

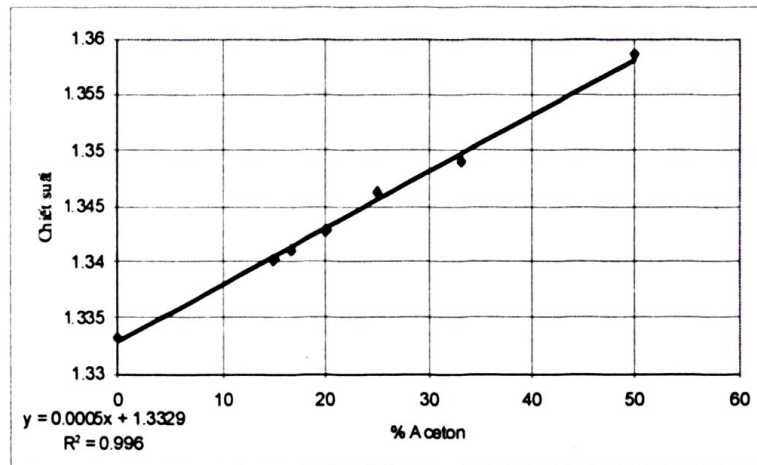
Cột trao đổi ion được nạp 5 ml nhựa anionit bazơ mạnh Amberjet 4200 (Merk) dạng OH^- có dung lượng trao đổi là 1,3 mM/ml. Tốc độ pha động là 0,5 ml.cm²/phút.



Hình 1. Sơ đồ thiết bị trao đổi ion "kín" để nghiên cứu trong môi trường axeton - nước

- 1) Cột trao đổi ion chứa anionit bazơ mạnh
- 2) Bình chứa hỗn hợp axeton - nước hoặc dung dịch mẫu trong môi trường axeton - nước
- 3) Bình đựng tạo khí quyển có áp suất hơi bão hòa của hỗn hợp axeton - nước cùng tỷ lệ như trong mẫu nghiên cứu
- 4) Ống dẫn điều hòa áp suất giữa bình chứa mẫu với cột trao đổi ion
- 5) Bình hứng dung dịch sau trao đổi

Quá trình trao đổi được thực hiện như sau: Cột nhựa trước hết được đưa về các điều kiện theo yêu cầu nghiên cứu; sau đó cho dung dịch nghiên cứu đi qua, khi dung dịch chảy hết đến mặt nhựa; cột được tráng bằng dung dịch nước-axeton có cùng điều kiện. Tất cả dung dịch đi ra khỏi cột và nước tráng cột được thu lại để phân tích nồng độ hai kim loại. W giữ trên cột được giải hấp toàn bộ bằng dung dịch NaOH 2M và được phân tích bằng chiết trắc quang hoặc ICP-MS.

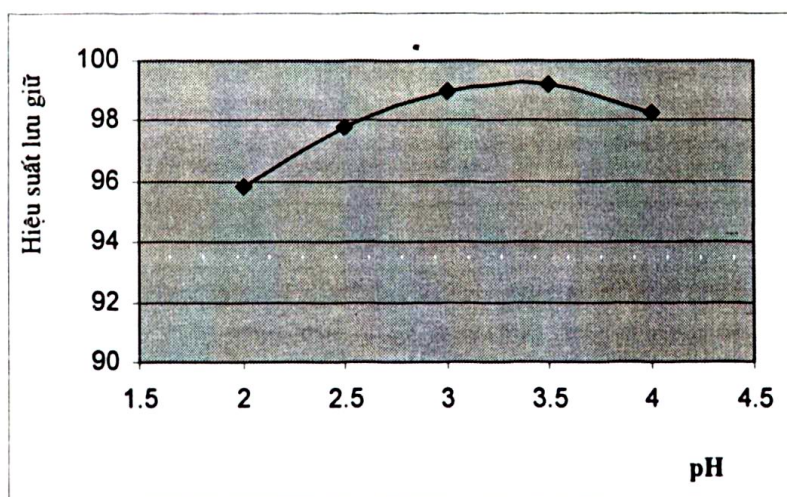


Hình 2. Đường chuẩn xác định hàm lượng axeton theo chiết suất

2.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH dung dịch đến khả năng lưu giữ của W(VI) trên cột anionit

Các mẫu W(VI) có nồng độ như nhau là $2,5 \cdot 10^{-4}M$ và có pH là 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 và 4,0 lần lượt được dội qua cột. Dung dịch đi ra và nước tráng cột gộp lại và phân tích vonfram để đánh giá khả năng lưu giữ của nó trên cột. Kết quả thể hiện trên hình 3.

Nhìn vào hình 3 chúng ta thấy ở giá trị pH 3 đến 3,5, hiệu suất lưu giữ W là cao nhất, đạt khoảng xấp xỉ 99%.



Hình 3. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất lưu giữ W

2.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của các hệ đệm đến khả năng lưu giữ W(VI)

Để điều chỉnh pH các dung dịch trao đổi về giá trị 3, các hệ đệm như trên bảng 1 đã được thử nghiệm và kết quả cho thấy khả năng lưu giữ của W(VI) luôn đạt trên 97% (dựa trên kết quả phân tích lượng W(VI) trong dung dịch đi ra khỏi cột anionit). W(VI) giữ trên cột sau đó được giải hấp bằng dung dịch NaOH 2M và phân tích xác định tổng lượng thu được. Kết quả cho thấy khả năng rửa giải đều đạt trên 96% đối với tất cả các hệ đệm.

Bảng 1. Ảnh hưởng của các hệ đệm đến khả năng lưu giữ và giải hấp của W(VI)

Hệ đệm	HCl/ NaCl	CH ₃ COOH/ CH ₃ COONa	ClCH ₂ COOH/ ClCH ₂ COONa	CCl ₃ COOH/ CCl ₃ COONa
Hiệu suất lưu giữ W (%)	99,0	97,8	98,2	98,0
Hiệu suất rửa giải W (%)	97,8	96,3	96,9	97,5

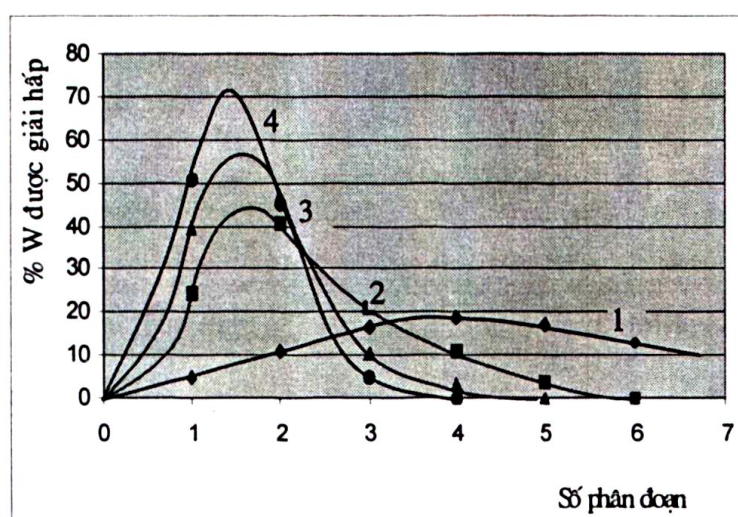
2.3. Khảo sát khả năng giải hấp W(VI) của các tác nhân khác nhau

Ngoài NaOH đã được xác định là tác nhân giải hấp tốt đối với vonfram(VI), chúng tôi tiến hành khảo sát các tác nhân khác như HCl và NaCl. Với cùng nồng độ và thể tích dung dịch rửa giải như NaOH, kết quả giải hấp W(VI) của HCl và NaCl được thể hiện trên bảng 2. Tuy không đạt hiệu quả rửa giải cao như NaOH, nhưng HCl, với hiệu suất rửa giải xấp xỉ 98%, hoàn toàn có thể thay thế NaOH để giải hấp W(VI) trong những trường hợp cần thiết. NaCl cho khả năng rửa giải kém; tuy nhiên có thể cải thiện hơn khi tăng nồng độ NaCl, nhưng lại gặp phải khó khăn khác khi xử lý mẫu sau rửa giải.

Bảng 2. Ảnh hưởng của tác nhân rửa giải đến hiệu suất thu hồi W(VI)

Tác nhân giải hấp	NaOH	HCl	NaCl
ABS _{W(VI)-CV}	0,836	0,825	0,157
Hiệu suất giải hấp W (%)	99,1	97,8	18,6

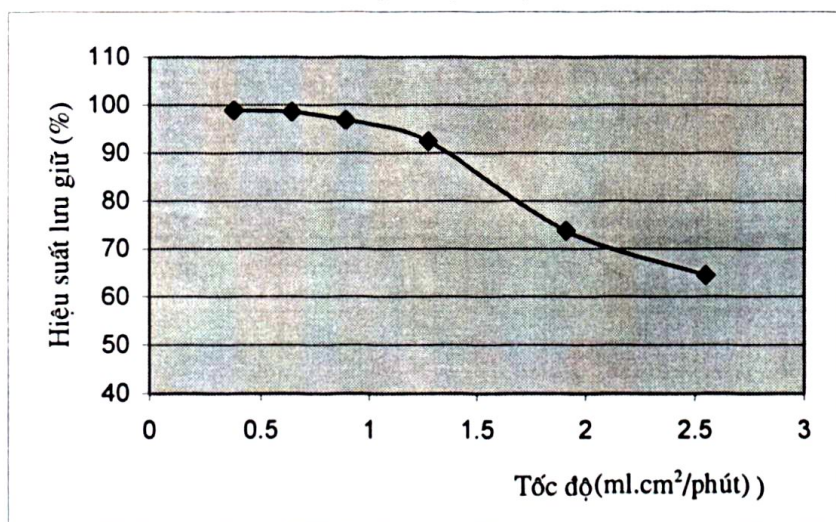
2.4. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ NaOH đến khả năng rửa giải W(VI)



Hình 4. Phổ giải hấp W bằng NaOH 0,5 - 3,0 M
 Đường 1: 0,5M; đường 2: 1,0M; đường 3: 2,0M; đường 4: 3,0M

Khảo sát khả năng rửa giải của dung dịch NaOH nồng độ từ 0,5M đến 3,0M, phổ giải hấp W(VI) tương ứng được thể hiện trên hình 4. Với nồng độ 3,0M, chỉ sau 3 phân đoạn (tương đương 15mL) trên 99% vonfram đã được rửa giải khỏi cột. Với nồng độ 2,0M, sau bốn phân đoạn có thể giải hấp hoàn toàn vonfram. Ở những nồng độ loãng hơn, quá trình giải hấp giảm dần và với nồng độ 0,5M thì hiệu quả rất kém.

2.5. Khảo sát ảnh hưởng của tốc độ chạy cột đến khả năng lưu giữ W(VI)



Hình 5. Ảnh hưởng của tốc độ pha động đến khả năng lưu giữ của W(VI) trên anionit

Tốc độ pha động được khảo sát từ 0,3 đến 2,0 ml/phút, tương đương từ 0,38 đến 2,55 ml.cm²/phút. Như kết quả trên hình 5 cho thấy với tốc độ lớn hơn 1 ml.cm²/phút, hiệu suất lưu giữ vonfram trên cột anionit giảm rất rõ rệt. Điều này chứng tỏ tốc độ trao đổi của anion $H_3W_6O_{21}^{3-}$ khá chậm. Có thể có hai lý do để lý giải cho hiện tượng này. Thứ nhất, anion trihydro-hexavonframmat là một ion cồng kềnh do đó tốc độ khuếch tán chậm và tốc độ thực hiện phản ứng trao đổi do ảnh hưởng của hiệu ứng không gian nên cũng bị hạn chế. Thứ hai, trong quá trình trao đổi ion, anion $H_3W_6O_{21}^{3-}$ bị giữ lại trên nhựa làm nồng độ của nó trong pha lỏng giảm đi, dẫn đến sự chuyển dịch cân bằng của phương trình 3 (phần mở đầu) dần dần chuyển hoàn toàn sang bên phải. Kết quả là gần như toàn bộ anion hexavonframmat bị giữ lại trên cột.

Như vậy điều kiện tối ưu để giữ W(VI) trên cột anionit bazơ mạnh là môi trường nước chứa 30% (V/V) axeton có pH 3 (có thể dùng đệm cloaxetat hoặc dùng thẳng HCl để điều chỉnh pH môi trường); tốc độ pha động 0,5 ml.cm²/phút và tác nhân rửa giải là NaOH hoặc HCl có nồng độ 2 đến 3M.

2.6. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ W(VI) đến khả năng tách Mo(VI) trên cột anionit

Tách Mo ra khỏi W trong công bố này của chúng tôi là dựa trên khả năng giữ anion vonframmat trên nhựa anionit bazơ mạnh. Chúng tôi đã tiến hành khảo sát tách

Mo(VI) ra khỏi W(VI) có nồng độ gấp tới 5000 lần bằng kỹ thuật trao đổi ion như đã trình bày ở phần trên. Lượng Mo(VI) trong các mẫu nghiên cứu là 3,52 μg tính theo dung dịch chuẩn và khối lượng W(VI) được đưa vào tăng dần từ gấp một lần đến 5000 lần so với molybden. Tiến hành giữ vonfram trên cột. Dung dịch đi ra khỏi cột cùng dung dịch tráng cột được gộp lại và đem phân tích tổng lượng Mo cũng như W có trong đó bằng ICP-MS. Kết quả thu được thể hiện trên bảng 3 cho thấy với hàm lượng W lớn gấp dưới 1000 lần Mo, lượng Mo thu được sau khi tách đạt 97,5% và khi W gấp 5000 lần Mo thì sản phẩm Mo vẫn đạt xấp xỉ 96%. Điều này chứng tỏ Mo(VI) hầu như hoàn toàn không bị giữ lại trên cột anionit trong điều kiện tối ưu để giữ W(VI) và hiệu quả tách như vậy, theo chúng tôi là đạt yêu cầu.

Bảng 3. Lượng Mo và W thu được trong dung dịch sau trao đổi

$m_{\text{Mo}}/m_{\text{W}}$	1:1	1:50	1:100	1:200	1:500	1:1000	1:2000	1:3000	1:5000
$m_{\text{Mo}}(\mu\text{g})$	3,602	3,742	3,587	3,630	3,634	3,688	3,724	3,735	3,749
$m_{\text{W}}(\mu\text{g})$	KPH	KPH	KPH	KPH	0,015	0,025	0,132	0,182	0,198
%W	0	0	0	0	0,41	0,67	3,42	4,65	5,02
$S_{\text{TD,Mo}}(\%)$	+0,1	+4,0	-0,3	+0,9	+1,0	+2,5	+3,5	+3,8	+4,2

Sai số tương đối khi xác định Mo bằng ICP-MS trong các mẫu sau trao đổi đều nhỏ hơn 5% và có xu thế tăng dần khi nồng độ W lớn dần. Nếu sử dụng phương pháp trắc quang để phân tích thì W không phát hiện được trong mẫu dung dịch rửa giải và kết quả phân tích Mo có thể có sai số tương đối tới 20%.

3. Kết luận

Từ phát hiện quan trọng về dạng tồn tại khác nhau của Mo(VI) và W(VI) trong môi trường nước-axeton có tính axit (vonfram với dạng các anion trihydrohexavonframmat và molybden dưới dạng cation molybdenyl) [9, 14, 15], chúng tôi đã nghiên cứu xác định điều kiện tối ưu để giữ vonfram trên cột anionit bazơ mạnh. Trong các điều kiện tối ưu, kết quả nghiên cứu đã cho thấy phương pháp này có thể tách lượng lớn vonfram gấp tới 5000 lần ra khỏi một lượng nhỏ molybden đạt hiệu quả và sai số chấp nhận được.

Kết quả nghiên cứu có thể áp dụng không những để phân tích lượng nhỏ Mo bên cạnh lượng lớn W mà còn có thể phát triển để tách hai nguyên tố này ra khỏi nhau cho những mục đích khác.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Md. Farid Hussain, Mohan Katyal, Bal Krishan Puri and Masatada Satake. Spectrophotometric Determination of Molybdenum after separation by the Adsorption of its Trifluoroethylxanthate on Naphthalene. *Analyst*, Vol. 111, 1986, p.1171 – 1173.
2. G.H. Flaschka, A.J. Banrd. Chelates in analytical chemistry. Vol. 1, *Marcel Dekker Inc.*, New York, 1967, p. 265-356.
3. D. S. Foster, S. E. Leslie. *Encyclopedia of industrial chemical analysis (Molybdenum)*, Vol. 16, P. 153 - 191; *Tungsten*, Vol. 19, P. 190 - 222) - Interscience Pub., New York (1974).
4. S.S. Grazhulene, S.A. Poluyanova, O.I. Charitonova and Y.I. Popandopulo. Analysis of Mo and its high-purity compounds with preconcentration of impurities. *Microchimica Acta*, Vol. 77, No 3-4, May 1982, pp. 231-242.
5. IMO A* (International Molybdenum Association), *Chemistry of molybdenum*. www.imoa.info/Default.asp. 113pp.
6. Ivanov V. M., Kochelaeva G. A. Pyrocatechol Violet in New Optical Methods for Determining Molybdenum, *Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 58, No1(2003), p.31- 37(7).
7. A. Kronenberg, P.K. Mohapatra, Jens Wolker Kratz, G. Pfrepper, R. Pfrepper. Anion-exchange behavior of Mo and W as homologs of Sg (element 106) in HCl and HNO₃ as well as in mixed HCl-HF and HNO₃-HF solutions, *Radiochimica Acta*, Vol. 92, Issue 7/2004, p. 395-403.
8. Miguel Ternero and Ignacio Gracia. Determination of trace amounts of molybdenum in natural waters by solvent extraction-atomic-absorption spectrometry, after chelating ion-exchange pre-concentration. *Analyst*, March 1983, Vol. 108, p. 310-315.
9. V. A. Nazarenko, Lam Ngoc Thu, R. M. Dranhitskaia, Issledovaniye khimizma reaktsia ionov mnogovalentnykh elementov s organicheskimi reagentami, *J. Anl. Khimii*, T.22, 1967, p.346-352.
10. Olga N. Koronova, Sergey V. Kachin, Anastasiya E. Chaikovskaya, Alexander G. Kholmogorov, Olga P. Kalyakina. Sorption preconcentration and Determination of Molybdenum (VI) by Diffuse Reflection Spectroscopy, *Turk J Chem*, 28 (2004), p.193-202, *TÜBITAK
11. Ostroushko A.A., Vilkoval N.V., Mogil'nikov U.V. Structure and properties of molybdate and tungstate complexes of polyvinyl alcohol. *Russian Journal of General Chemistry*, January Vol. 72, No.1(2002), p. 1-8(8).
12. Sobhana K. Menon and Yadvendra K. Agrawal, Micro-determination and Separation of Molybdenum Using a Liquid Ion Exchanger, *Analyst*, Vol. 111, 1986, p.911-913.
13. Sohrin Y., et al. Simultaneous determination of W and Mo in sea water by catalytical current polarography after preconcentration on a resin column. *Analytical Chimica Acta*, 1989. 218, p. 25-35.
14. Lâm Ngọc Thụ, Vi Anh Tuấn, Đồng Kim Loan. Nghiên cứu sự tạo liên hợp ion của W(VI) với thuốc thử tím tinh thể (CV) trong môi trường nước-axeton bằng phương pháp chiết-trắc quang và khả năng ứng dụng vào phân tích, *Tạp chí Hóa học*, T. 43, 2005, tr. 46 -50.

VNU. JOURNAL OF SCIENCE, Nat., Sci., & Tech., T.XXII, N_o4, 2006

INVESTIGATION OF DIRECT SEPARATION OF HEXAVALENT WOLFRAM AND MOLYBDENUM BY ANIONITE EXCHANGER RESIN IN WATER-ACETONE MEDIUM

Lam Ngoc Thu, Dong Kim Loan, Tran Hong Con, Nguyen Thi Hang

College of Science, VNU

Based on the discovery of different electric charged species of Mo(VI) and W(VI) in acidic solution of water- acetone, the investigation carried out optimum conditions for keeping of W(VI) on the anionite resin. In those optimum conditions, a trace amount of Mo(VI) could be effectively separated from W(VI). The eluting reagents and conditions were investigated.

The results could be applied to analysis of these elements' couple and developed towards to separation of Mo and W for different purposes.