

пробу измеряли трижды, изменяя положение сорбента в кювете, результаты усредняли. Кроме того, силикагель данной марки содержит в структуре примесь оксида циркония, который был использован в качестве внутреннего стандарта для уточнения измерений селена.

Градуировочный график сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения селена линеен в исследованном диапазоне содержаний селена от 2 до 20 мкг Se на 0.2 г АПТМС. Предел обнаружения селена 1 мкг/0.2 г АПТМС. Относительное стандартное отклонение составляет 0.4.

При использовании спектрометра с литий-кремниевым детектором чувствительность метода возрастает, нижний предел определения селена составляет 0.5 мкг на 1 г АПТМС.

Сорбционно-рентгенофлуоресцентному определению селена с использованием АПТМС не мешают 10-кратные избытки Cu (II), Zn (II), Pb (II), Cd (II). Как указывалось ранее, оптимальная сорбция селена АПТМС наблюдается в 1—2 М HCl. Известно, что в этих условиях сорбция указанных выше металлов на АПТМС не происходит [9]. Таким образом, сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение селена перспективно для использования его определения в растворах, содержащих значительные избытки тяжелых металлов.

РЕЗЮМЕ. Визначено оптимальні умови сорбції селену (IV) на поверхні N-аліл-N'-пропілтіосечовинного (АПТСС) та діетилдітіокарбаматного (ДТКС) сорбентів. На АПТСС сорбція найбільш повно відбувається з 1—2 М HCl, на ДТКС — від pH 4 до 1 М HCl. Час встановлення сорбційної рівноваги на обох сорбентах не перевищує 10 хв. Показано, що при додаванні тіосечовини до розчину селенітної кислоти можна запобігти окисненню тіосечовинних груп на поверхні АПТСС. Це сприяє збільшенню сорбційної ємності сорбен-

та по відношенню до селену і збільшенню ступеня його вилучення. Встановлено, що обидва сорбента можна використати для кількісного вилучення мікрокількостей селену з розчинів і його подальшого визначення в фазі сорбенту.

SUMMARY. Optimum conditions of selenium (IV) sorption on the surface of silica gels chemically modified by N-allyl-N'-propylthiourea (APTUS) and diethyldithiocarbamate (DTCS) groups were determined. On APTUS the most full sorption was reached from 1—2 M HCl solution, on DTCS — from the solution at pH 4 to 1 M HCl. The time it took to attain sorption equilibrium was not more than 10 minutes for both sorbents. It was shown, that in case of thiourea addition in the solution of selenium (IV) acid, the oxidation of thiourea groups on the surface of APTUS could be prevented. It increases the sorbent's sorption capacity in relation to selenium (IV) and degree of its extraction. It was established, that both sorbents could be used for quantitative extraction of selenium (IV) and its followed determination in the sorbent phase.

1. Назаренко И.И. Аналитическая химия селена и теллура. -М.: Наука, 1971.
2. Гарифзянов А.Р., Торопова В.Ф. // Журн. аналит. химии. -2001. -**56**, № 5. -С. 548—550.
3. Скопенко В.В., Трофимчук А.К., Яновская Э.С. // Координац. химия. -1996. -**22**, № 5. -С. 346—348.
4. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. -М.: Мир, 1971.
5. Tanaka M., Kawashima T. S. // Talanta. -1965. -С. 211—214.
6. Овсепян Е.Н., Шапошникова Г.Н., Галфаян Н.Г. // Журн. неорган. химии. -1967. -**12**, № 9. -С. 2411—2414.
7. Сніжко С.І. Оцінка та прогнозування якості природних вод. -Київ: Сліка-Центр, 2001.
8. Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений. -М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003.
9. Жукова Л.Н., Рунов В.К., Талуть И.Е., Трофимчук А.К. // Журн. аналит. химии. -1993. -**48**, № 9. -С. 1514—1519.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 12.12.2007

УДК 542.61

Т.Н. Симонова, А.Н. Федотов, А.С. Белодед

ЭКСТРАКЦИЯ РОДАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ СКАНДИЯ В ДВУХФАЗНЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМАХ

Предложена экстракционная система изопропиловый спирт—вода—нитрат натрия— роданид калия для избирательного извлечения, спектрофотометрического и комплексонометрического определения скандия в экстракте. Предел обнаружения для комбинированной методики спектрофотометрического определения

© Т.Н. Симонова, А.Н. Федотов, А.С. Белодед, 2008

скандия с арсеназо III составляет 0.02 мкг/см^3 . Для экстракционно-комплексометрического определения относительное стандартное отклонение не превышает 0.012, для спектрофотометрического — 0.06. Продолжительность определения — 30 мин.

Экстракция скандия из роданидных растворов применяется в технологической и аналитической практике для отделения от других элементов, повышения селективности комплексометрического и спектрофотометрического его определения в растворах сложного солевого состава, минералах и т.д. Описано извлечение роданидов скандия с применением изоамилового спирта, трибутилфосфата, диантипирилметана в хлороформе, метилизобутилкетона, диэтилового эфира и др. [1—4].

В качестве органической фазы можно использовать доступные и малоопасные водорастворимые экстрагенты в присутствии высаливателей. Изучена экстракция скандия в системе полиэтиленгликоль Loba Chemie 2000—роданид калия—вода, в которой роданид калия является поставщиком аниона, входящего в состав извлекаемого комплекса, и фазообразователем [5]. В данной системе скандий эффективно извлекается ($D > 100$) только из концентрированных роданидных растворов. Ранее нами была исследована экстракция скандия в системе полиэтиленгликоль ПЭГ 115—нитрат натрия—вода [6] и показана возможность извлечения его роданидных комплексов изопропиловым спиртом и полиэтиленгликолем ПЭГ 115 [7]. В продолжение проведенных исследований мы изучали влияние природы высаливателя на расслаивание фаз и избирательность извлечения скандия в двухфазных водных системах.

Цель работы — изучение экстракции роданидных комплексов скандия различными водорастворимыми экстрагентами и разработка на этой основе методик комплексометрического и спектрофотометрического его определения.

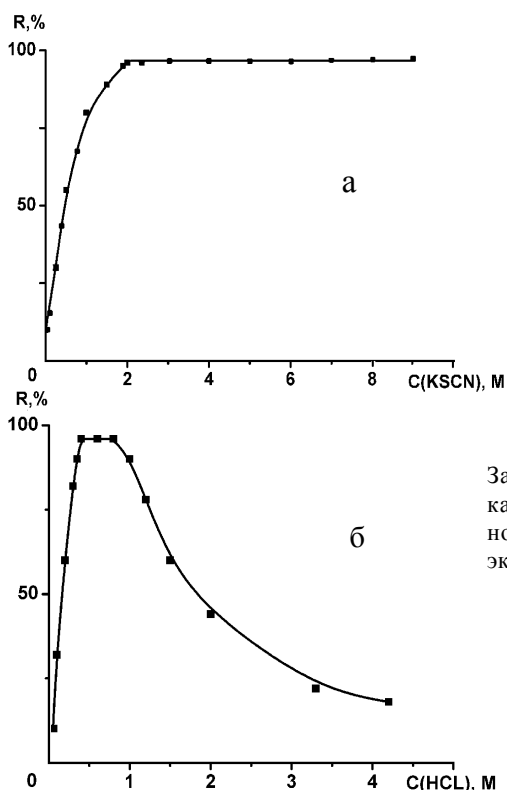
Высаливатель для извлечения скандия выбрали в соответствии с рядом устойчивости его комплексов с неорганическими лигандами ($\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NCS}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$) [1] и с учетом образования высокозарядных ацидокомплексов типа $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$, которые не извлекаются водорастворимыми экстрагентами. Установлено, что наряду с роданидом калия в качестве высаливателей при извлечении скандия можно использовать нитраты натрия и аммония. Это позволяет извлекать скандий из разбавленных роданидных растворов и изучить состав экстрагируемого соединения.

В работе использовали изопропиловый спирт, ацетон, этиловый спирт, нитрат натрия, нитрат аммония, соляную кислоту квалификации х.ч.,

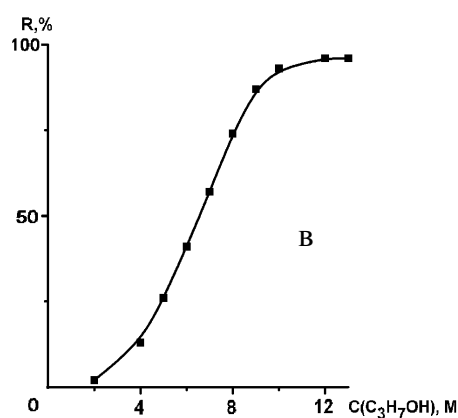
роданид калия, толуол, комплексон III, арсеназо III квалификации ч.д.а., ксиленоловый оранжевый фирмы Reanal, полиэтиленгликоли ПЭГ-115 по ТУ 6-14-826-78 и Loba Chemie с молекулярной массой 2000. Стандартный раствор скандия готовили по ГОСТ растворением точной навески Sc_2O_3 с содержанием основного вещества 99.9 %. Спектрофотометрические измерения проводили на фотоколориметре КФК-3. ИК-спектры записывали на спектрофотометре Spectrum VX фирмы Perkin Elmer. Атомно-абсорбционные измерения выполняли на приборе Сатурн-3. Содержание микроколичеств скандия в равновесных фазах системы определяли спектрофотометрическим методом с арсеназо III [8], макроколичеств — комплексометрическим титрованием по ГОСТ 10398-76. Содержание других металлов в водной и органической фазах устанавливали спектрофотометрическим, комплексометрическим и атомно-абсорбционными методами анализа.

Этиловый спирт и ацетон, обладая высокой гидрофильностью, не образуют в изученных условиях расслаивающихся систем с нитратами натрия и аммония. Предварительными исследованиями было показано, что скандий на 96—98 % извлекается из разбавленных растворов роданида калия изопропиловым спиртом, полиэтиленгликолями ПЭГ-115 и Loba Chemie 2000 в присутствии высаливателя нитрата натрия или нитрата аммония. Для подавления гидролиза скандия использовали соляную кислоту. Расслаивание с изопропиловым спиртом происходит при концентрации нитрата натрия, равной 3.5—4.5, нитрата аммония — 4.0—5.5 моль/дм³. Соотношение водной и органической фаз 2:1 является оптимальным для извлечения скандия. Для полного извлечения скандия из роданидных растворов изучали влияние концентрации соляной кислоты, экстрагента, роданида калия, времени контакта фаз. В делительную воронку помещали раствор, содержащий скандий, добавляли необходимый для расслаивания фаз объем раствора нитрата натрия, переменные количества соляной кислоты и роданида калия, дистиллированную воду для достижения объема водной фазы 10 и 5 см³ экстрагента. Экстракционное равновесие достигается в течение 2 мин.

Максимальная степень извлечения скандия ($R=96—98\%$) наблюдается в диапазоне концентраций роданида калия 2.0—9.0 моль/дм³ (рису-



Зависимость степени извлечения скандия от концентрации роданида калия: $C(\text{Sc})=2.2 \cdot 10^{-3}$, $C(\text{HCl})=0.5$ моль/дм³ (а); от кислотности водной фазы: $C(\text{Sc})=2.2 \cdot 10^{-3}$, $C(\text{SCN}^-)=2.0$ моль/дм³ (б); от концентрации экстрагента: $C(\text{Sc})=2.2 \cdot 10^{-3}$, $C(\text{HCl})=0.5$, $C(\text{SCN}^-)=2.0$ моль/дм³ (в).



нок, а), что сопоставимо с данными, полученными для метилизобутилкетона [3]. В отсутствие роданида калия скандий извлекается на 10 %, вероятно, в виде нитратного комплекса.

Кислотность водной фазы влияет на степень извлечения скандия. Наиболее полно он извлекается при концентрации соляной кислоты, равной 0.4—0.8 моль/дм³ (рисунок, б). С увеличением кислотности водной фазы содержание роданид-ионов в экстракте возрастает. Снижение извлечения скандия при концентрации соляной кислоты выше 0.8 моль/дм³ обусловлено конкурентной экстракцией HSCN. Понижение степени извлечения скандия при кислотности менее 0.4 моль/дм³ связано с разрушением извлекаемого соединения из-за процессов гидролиза.

Состав экстрагируемого соединения определяли методами сдвига равновесий и ИК-спектроскопии. Результаты исследований зависимости степени извлечения скандия от концентрации роданид-ионов использовали для определения состава ассоциата методом сдвига равновесий. Тангенс угла наклона билогарифмической зависимости коэффициента распределения скандия от концентрации роданид-ионов равен единице. В ИК-спектре экстракта, по сравнению с холостым опытом, присутствуют полосы поглощения, характерные для

координированной через атом азота роданидной группы: 2060 см⁻¹ — $\nu(\text{CN})$, 838 см⁻¹ — $\nu(\text{CS})$, 484 см⁻¹ — $\delta(\text{NCS})$. Широкая полоса поглощения в области 3600—2800 см⁻¹, наличие полос поглощения 1143 см⁻¹ — $\delta(\text{ScOH})$ и 1629 см⁻¹ — $\delta(\text{HOH})$ указывает на образование гидросокомплекса и связанную воду [9]. Исходя из полученных данных, можно предположить, что скандий в органическую фазу извлекается в виде $\text{Sc}(\text{OH})_2\text{SCN}$, что аналогично данным, полученным при экстракции скандия из роданидных растворов изоамиловым спиртом [2]. В состав ассоциата входят молекулы изопропилового спирта. Это подтверждается на примере экстракции роданидных комплексов скандия толуол-изопропанольными растворами. При этом исходные смеси имели постоянную концентрацию экстрагируемого комплекса, а концентрация экстрагента изменялась разбавлением инертным растворителем — толуолом. С увеличением концентрации изопропилового спирта в органической фазе степень извлечения скандия возрастает (рисунок, в). Обработка полученных данных методом сдвига равновесия показала, что в состав экстрагируемого соединения входят 4 молекулы изопропилового спирта. В органическую фазу, возможно, извлекается ассоциат состава $\text{Sc}(\text{OH})_2\text{SCN} \cdot 4\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

В интервале концентрации 10^{-6} — 10^{-2} моль/дм³ скандий экстрагируется практически полностью ($R=93$ — 98 %), что указывает на отсутствие извлечения многоядерных комплексов скандия [2]. Концентрация скандия в насыщенной органической фазе составляет 0.12 моль/дм³.

Экстракция скандия из роданидных растворов отличается избирательностью. В оптимальных условиях скандий можно отделить от элементов, образующих менее устойчивые роданидные комплексы (PЗЭ, Ni (II), Ca (II), Mg (II) и др.), а также от элементов, образующих высокозарядные комплексы типа $[\text{Bi}(\text{SCN})_6]^{3-}$ (табл. 1). Вместе со скандием в органическую фазу извлекаются Ti (IV), Fe (III), Zr (IV), Hf (IV).

На основании проведенных исследований предложена методика экстракционно-комплексометрического определения скандия в присутствии

Т а б л и ц а 1

Отделение скандия от некоторых металлов в роданидных растворах ($C(\text{Sc}) = 2.2 \cdot 10^{-3}$, $C(\text{HCl}) = 0.5$, $C(\text{SCN}^-) = 2.0$ моль/дм³)

Ион металла	Концентрация, $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм ³	Коэффициент разделения, $\beta_{\text{Sc/Me}}$
La (III)	0.72	176
Ce (III)	0.72	102
Pr (III)	0.72	160
Sm (III)	0.66	80
Eu (III)	0.66	76
Tb (III)	0.64	56
Dy (III)	0.62	56
Er (III)	0.60	41
Tm (III)	0.60	21
Al (III)	3.7	15
Ga (III)	0.14	34
Mg (II)	4.1	59
Ca (II)	2.5	110
Bi (III)	0.48	375
Ni (II)	1.7	136

Т а б л и ц а 2

Результаты определения скандия ($n=8$, $P=0.95$)

Объект анализа	Метод анализа	Sc, мг/см ³		S_r
		Введено	Найдено	
Модельный раствор	Комплексометрический	0.0500	0.0497 ± 0.0005	0.012
		2.00	1.99 ± 0.01	0.006
	Спектрофотометрический	0.0010	0.0010 ± 0.00005	0.059
СО почва чистая РСПч*		—	0.0012 ± 0.00005 %	0.051

* Аттестованное содержание скандия 0.0012 %.

вии ксиленолового оранжевого. Комплексонометрическому определению скандия с ксиленоловым оранжевым при pH 2 мешают Cu (II), Fe (III), Bi (III), In (III), Th (IV), Ce (IV), Ga (III), Zr (IV), Ni (II) >(1:5), La (III) >(1:50), $\Sigma\text{PЗЭ}$ >(1:10) [10, 11]. Нами установлено повышение избирательности комплексонометрического определения скандия в экстракционном варианте в присутствии Bi (III), Ni (II), PЗЭ. Допустимое соотношение составляет для Bi (III) 1:4, Ni (II) 1:35, La (III) 1:250. Мешающее влияние Cu (II), Fe (III), Ce (IV) устраняют добавлением тиомочевины и аскорбиновой кислоты.

Правильность разработанной методики оценена методом “введено—найдено” на модельном растворе, содержащем Cu (II), Fe (III), Bi (III), La (III), Ni (II) (табл. 2).

Для разработки комбинированной методики спектрофотометрического определения скандия в качестве фотометрического реагента выбран арсенazo III, позволяющий проводить определение в присутствии роданид-ионов и маскирующих веществ [8]. Мешающее влияние Fe (III), Cu (II), Zr (IV), Ti (IV) устраняли добавлением аскорбиновой кислоты, тиомочевины и винной кислоты на стадии экстракции и при фотометрировании экстракта. Градуировочный график линейен при содержании скандия от 2 до 40 мкг. Предел обнаружения, рассчитанный по 3S-критерию, составляет 0.02 мкг/см³. Полученные результаты были использованы для разработки комбинированной методики спектрофотометрического определения скандия в модельных растворах и почвах.

Определение скандия в почвах проводилось следующим образом. Навеску почвы массой 1.000 г растворяли в смеси соляной и азотной кислот (3:1). Раствор фильтровали и упаривали до влажных солей. Приливали необходимое для расслаивания фаз количество насыщенного раствора нитрата натрия и соляной кислоты, прибавляли маскирующие вещества (аскорбиновую и винную кислоты, тиомочевину), раствор роданида калия. Доводили объем до 10 см³ дистиллированной водой, переносили в делительную воронку и прибавляли 5 см³ изопропилового спирта (в качестве экстрагента можно применять ПЭГ-115). Экстракцию проводили в течение 2 мин.

После расслаивания фаз экстракт переносили в мерную колбу на 50 см³, нейтрализовали раствором аммиака до

pH 1.5—2, прибавляли маскирующие вещества, 5 см³ хлоридного буферного раствора с pH 1.5 и 1.5 см³ 0.25 %-го раствора арсеназо III, доводили дистиллированной водой до метки. Оптическую плотность раствора измеряли через 5 мин относительно раствора холостого опыта при длине волны 675 нм. Содержание скандия определяли по градуировочному графику, построенному с учетом потерь на всех стадиях анализа.

Правильность разработанной методики оценена анализом стандартного образца почвы, содержащего Sc, La, Yb, Y, Zr, Ti, Bi, Cu, Pb, Co, Ni, Zn, Mo, Cr, V, Sn, Mn, Ba, Be, Nb, Ga, Ag, Ge, Li, а также методом “введено—найдено” на модельном растворе (Ti (IV), Zr (IV), Al (III), Cu (II), Fe (III) и др.). Результаты определения скандия представлены в табл. 2.

Предложенные методики определения скандия отличаются простотой, экспрессностью, применением малоопасных, доступных экстрагентов. Продолжительность определения составляет 30 мин.

РЕЗЮМЕ. Запропоновано екстракційну систему ізопропіловий спирт—вода—нітрат натрію—роданід калію для вибіркового вилучення, спектрофотометричного та комплексонометричного визначення скандію в екстракті. Межа визначення для комбінованої методики спектрофотометричного визначення скандію з арсеназо III складає 0.02 мкг/см³. Для екстракційно-комплексонометричного визначення відносно стандартне відхилення не перевищує 0.012, для спектрофотометричного — 0.06. Тривалість визначення — 30 хв.

SUMMARY. The extraction system isopropyl alcohol—water—sodium nitrate—potassium thiocyanate was suggested for selective extraction, spectrophotometric and complexometric determination of scandium in extract. The detection limit for the combined spectrophotometric procedure of scandium determination with arsenazo III is 0.02 g/cm³. The relative standard deviation is not greater than 0.012 for extraction-complexometric and 0.06 for spectrophotometric determination. The duration of determination is 30 min.

1. Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия. -М.: УРСС, 2001.
2. Сас Т.М., Гагарина В.А., Комиссарова А.Н. // Журн. неорганич. химии. -1970. -15, № 5. -С. 1255—1260.
3. Rozycki C., Suszcwewski W. // Chemia analityczna. -1972. -17. -Р. 1209—1217.
4. Живописцев В.П., Калмыкова И.С. // Уч. зап. Пермского ун-та. -1963. -25, № 2. -С. 120—122.
5. Нифантьева Т.И., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. -1989. -44, № 8. -С. 1368—1373.
6. Симонова Т.Н., Федотов А.Н. // Методы и объекты химического анализа. -2007. -2, № 1. -С. 51—55.
7. Симонова Т.Н., Федотов А.Н. // Вестн. Харьков. ун-та. -2007. -Вып. 15 (38).
8. Саввин С.Б. Арсеназо III. -М.: Атомиздат, 1971.
9. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. -М.: Мир, 1991.
10. Цывина Б.С., Конькова О.В. // Завод. лаборатория. -1959. -25, № 12. -С. 1430—1435.
11. Бусев А.И., Тупцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. -М.: Химия, 1978.