Методы и объекты химического анализа, 2007, т. 2, № 1, С. 51–55.

Экстракция и спектрофотометрическое определение скандия в двухфазной водной системе полиэтиленгликоль – нитрат натрия – вода

Т. Н. Симонова, А. Н. Федотов

Донецкий национальный университет,
ул. Университетская 24, 83055 г. Донецк, Украина; e-mail: maverick@skif.net

Поступила: 27 января 2007 / Принята к опубликованию: 20 июня 2007

Предложена экстракционная система "полиэтиленгликоль – нитрат натрия – вода" для избирательного извлечения и спектрофотометрического определения скандия. Предел обнаружения составляет 0,004 мкг/см^3, относительное стандартное отклонение не превышает 0,05, продолжительность определения 40 мин.

T.N. Simonova, A.N. Fedotov. The extraction and spectrophotometric determination of scandium in two-phase aqueos system polyethylene glycol - sodium nitrate - water *– The extraction system "polyethylene glycol – sodium nitrate – water" was suggested for selective extraction and spectrophotometric determination of scandium. The limit of detection is 0.004 μg/cm^3. The relative standard deviation is 0.05, the duration of determination is 40 min.*

Ключевые слова: *скандий · двухфазные водные системы · жидкостная экстракция · полиэтиленгликоль*
Keywords: *scandium · aqueous two-phase systems · solvent extraction · polyethylene glycol*

Для определения скандия в природных и промышленных объектах (рудах, продуктах переработки минерального сырья, технологических растворах и т.д.) используются атомно-абсорбционный, спектрофотометрический и нейтронно-активационный методы анализа [1–5].

Спектрофотометрический метод определения скандия является экспрессным, доступным и, как правило, сочетается с методами предварительного отделения скандия от других элементов [1–4]. Для концентрирования скандия и отделения от редкоземельных и других элементов применяют соосаждение, ионный обмен, экстракционную хроматографию, экстракцию [1–5].

Экстракция скандия из нитратных растворов используется в аналитической и технологической практике. В качестве экстрагентов используют диэтиловый эфир, трибутилфосфат, триизоамилфосфат и др. [1–9]. Для определения микроколичеств скандия в рудах применяют соосаждение на оксиде иттрия с последующей экстракцией раствором теноилтрифторацетона в ксилоле [2].

При выборе экстрагента для скандия, наряду с полнотой извлечения, избирательностью необходимо учитывать опасность (токсичность и летучесть), экономичность. Этим требованиям наиболее полно отвечают двухфазные водные системы на основе водорастворимых полимеров типа полиэтиленгликолей (ПЭГ), которые используются для разделения, концентрирования и определения редких, цветных, радиоактивных элементов и др. [10–11]. Экстракция нитратных комплексов скандия ПЭГ в литературе не описана.

Целью данной работы было изучение возможности извлечения скандия полиэтиленгликолем из нитратных растворов, отделение и спектрофотометрическое определение его в присутствии редкоземельных и других элементов.

Материалы и методика исследований

В работе использовались полиэтиленгликоль ПЭГ-115 (ТУ 6-14-826-78) и полиэтиленгликоли фирмы "Loba Chemie" с молекулярной массой 2000 и 35000.

В качестве высаливателей применяли нитраты натрия (о.с.ч.), аммония (х.ч.), лития (х.ч.), кальция (ч.д.а.), калия (о.с.ч.). Соли квалификации ч.д.а. были дополнительно очищены перекристаллизацией.

© Т. Н. Симонова, А. Н. Федотов

Стандартный раствор скандия готовили по ГОСТ 4212-76 растворением точной навески Sc_2O_3 с содержанием основного вещества 99,9%. Цетилпиридиний хлористый (ч.), комплексон III (ч.д.а.) и ксиленоловый оранжевый фирмы "Reanal" применяли без дополнительной очистки. Хромазурол S фирмы "Loba Chemie" был очищен тройным переосаждением соляной кислотой из водного раствора и высушен под вакуумом над P_2O_5 до постоянной массы [12].

Спектрофотометрические измерения проводили на фотоколориметре КФК-3 и спектрофотометре СФ-46. ИК-спектры записывали на спектрофотометре Spectrum BX фирмы Perkin Elmer.

Для полного извлечения скандия из нитратных растворов изучали влияние концентрации азотной кислоты, экстрагента, времени контакта фаз. В делительную воронку помещали раствор, содержащий скандий, добавляли необходимый для расслаивания фаз объем раствора нитрата натрия, переменные количества азотной кислоты, дистиллированную воду для достижения объема водной фазы 20 $см^3$, 10 $см^3$ водного раствора полиэтиленгликоля с концентрацией 20–60%. Установлено, что экстракционное равновесие достигается в течение 2 мин.

Содержание макроколичеств скандия в равновесных фазах системы определяли комплексонометрическим титрованием по ГОСТ 10398-76, микроколичеств – спектрофотометрическим методом с хромазуролом S в присутствии цетилпиридиния [13]. Концентрацию нитрат-ионов в экстракте определяли спектрофотометрическим методом по собственному поглощению при длине волны 310 нм.

Результаты исследований и их обсуждение

Известно, что растворы полиэтиленгликоля образуют гетерогенные системы с нитратными средами в присутствии второго полимера (декстран, сульфат декстрана) или соли, оказывающей сильное влияние на структуру воды (чаще всего сульфат аммония) [10–11]. Предварительными исследованиями было показано, что скандий в присутствии сульфата аммония не экстрагируется в связи с образованием прочных высокозарядных ацидокомплексов типа $[Sc(SO_4)_3]^{3-}$, которые не извлекаются водорастворимыми экстрагентами.

Нами установлены условия расслаивания фаз для извлечения скандия(III) без введения дополнительных компонентов: $C(NaNO_3)$ – 6,1–7.2, $C(NH_4NO_3)$ – 10–10,5, $C(HNO_3)$ – 0,2–4,0 моль/$дм^3$. Образование второй фазы в этих условиях обусловлено дополнительным высаливающим действием катионов H^+. Соотношение водной и органической фаз 2:1 является оптимальным для извлечения скандия (III).

Коэффициенты распределения скандия в присутствии натрия азотнокислого для полиэтиленгликолей ПЭГ-115, "Loba Chemie" с молекулярной массой 2000 и 35000 составляют 24, 3,8 и 1,1 соответственно. В дальнейших исследованиях в качестве экстрагента использовали полиэтиленгликоль ПЭГ-115.

Были изучены оптимальные условия экстракции нитратных комплексов скандия ПЭГ-115 и показана возможность спектрофотометрического его определения в экстракте.

Скандий наиболее полно извлекается при концентрации азотной кислоты, равной 0,4–0,9 моль/$дм^3$ (рис. 1). При увеличении концентрации от 0,9 до 3 моль/$дм^3$ наблюдается снижение извлечения скандия, обусловленное конкурентной экстракцией азотной кислоты. Концентрация азотной кислоты влияет на расслаивание фаз в системе. При концентрации кислоты менее 0,4 и более 3 моль/$дм^3$ объем выделившейся органической фазы больше объема вводимого ПЭГ. Содержание нитрат-ионов в экстракте составило 3,6 моль/$дм^3$, обусловленное наличием большого количества воды в равновесной фазе системы.

Максимальное извлечение скандия наблюдается при концентрации ПЭГ-115, равной 60% (табл.1). Для разработки методики спектрофотометрического определения скандия применяли 50% раствор ПЭГ-115, обеспечивающий полноту извлечения и обладающий меньшей вязкостью.

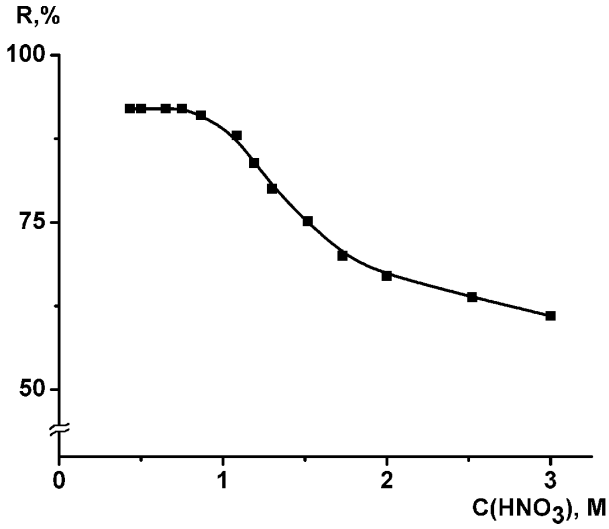

Рис. 1. Зависимость степени извлечения скандия от концентрации азотной кислоты. C_{Sc} = $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ моль/$дм^3$, W(ПЭГ) = 50%.

Таблица 1. Влияние концентрации экстрагента на степень извлечения скандия

C (ПЭГ-115), %	20	30	35	40	50	60
D	0,56	1,0	1,7	2,6	12	24

C (HNO_3) = 0,75 моль/дм^3, C (Sc) = 1,1·10^{-3} моль/дм^3

В соответствии с состоянием скандия в концентрированных нитратных растворах [6], экстракцию нитратных комплексов скандия ПЭГ в общем виде можно представить уравнением:

$$Sc^{3+} + 3NO_3^- + 3ПЭГ_{(0)} \leftrightarrow ([Sc(NO_3)_3]\cdot 3ПЭГ)_{(0)}$$

Состав экстрагируемого соединения определяли методами сдвига равновесий, насыщения и ИК-спектроскопии.

Количество молекул полиэтиленгликоля, входящих в состав извлекаемого соединения, определяли методом сдвига равновесий. Тангенс угла наклона билогарифмической зависимости коэффициента распределения скандия от концентрации полиэтиленгликоля близок к трем. Это также подтверждается данными, полученными методом насыщения (рис. 2). Изотерма выходит на плато, при этом концентрация скандия в органической фазе составляет 4,82·10^{-2} моль/дм^3, что соответствует отношению ПЭГ:Sc, равному 3:1.

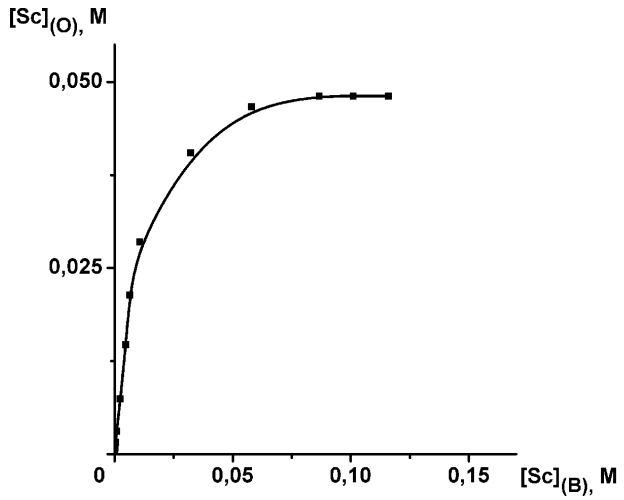

Рис. 2. Изотерма экстракционного извлечения скандия. C (ПЭГ) = 1,33·10^{-1} моль/дм^3

В ИК-спектре экстракта, по сравнению с холостым опытом, появляется расщепленная полоса в области 690–728 см$^{-1}$ (ν_4), и полосы 1039 см$^{-1}$ (ν_1), 826 см$^{-1}$ (ν_2), характерные для координированной NO_3 группы [14–15].

В оптимальных условиях экстракции скандия из нитратных растворов полиэтиленгликолем в присутствии высаливателя можно отделить его от других элементов, образующих менее устойчивые экстрагируемые соединения (табл. 2).

Для разработки комбинированной методики определения скандия в качестве фотометрического реагента нами был выбран хромазурол S, обеспечивающий чувствительность определения в присутствии цетилпиридиния [13]. Определение скандия можно

Таблица 2. Отделение скандия (III) от некоторых металлов в нитратных растворах при помощи ПЭГ

Ион металла	Концентрация, моль/дм^3	Коэффициент разделения
		W(ПЭГ-115),%
		50
Y(III)	5,6·10^{-4}	10
Ce(III)	3,6·10^{-4}	11
Tb(III)	3,2·10^{-4}	12
La(III)	3,6·10^{-4}	21
Pr(III)	3,6·10^{-4}	13
Er(III)	3,0·10^{-4}	14
Dy(III)	3,1·10^{-4}	14
Sm(III)	3,3·10^{-4}	15
Lu(III)	2,9·10^{-4}	5,6
Eu(III)	3,3·10^{-4}	15
Tm(III)	3,0·10^{-4}	5,4
Al(III)	1,9·10^{-3}	11
Zr(IV)	5,5·10^{-4}	11
Ti (IV)	1,0·10^{-3}	6,7
U (VI)	2,1·10^{-4}	4,4
Ga(III)	7,2·10^{-4}	5,0

C(HNO_3) = 0,75 моль/дм^3,C(Sc) = 1,1·10^{-3} моль/дм^3

Таблица 3. Правильность и сходимость определения скандия

Объект анализа	Введено Sc, %	Найдено Sc, %	S_r
Модельный раствор	–	$< 0{,}1 \cdot 10^{-4}$	
	$5{,}5 \cdot 10^{-4}$	$(5{,}7 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-4}$	0,037
Y_2O_3 (ИТО-2 по ТУ 48-4-191-72)	–	$(3{,}3 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-3}$	0,027
	$3{,}3 \cdot 10^{-3}$	$(6{,}6 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-3}$	0,045

n = 8, P = 0,95

проводить непосредственно в экстракте, что позволяет исключить стадию реэкстракции и сократить время определения.

Определению скандия не мешают Y (1:250), La (1:250), Ce(III) (1:100), Tb (1:150), Pr (1:200), Er (1:220), Dy (1:100), Sm (1:85), Lu (1:60), Tm (1:70), Eu (1:300), Hf (1:50), U (1:1), Zr (1:12), Co (1:200), Ni (1:200), Na, Ca, K, Ba, Mg, Zn, Cd (1:1000). Определению мешают эквивалентные количества алюминия и галлия. Мешающее влияние Fe(III), Ce(IV), Cu(II), Ti(IV) устраняется добавлением аскорбиновой кислоты и тиомочевины. После маскирования они не мешают определению скандия(III) при соотношении 1:50, 1:100, 1:200 и 1:10 соответственно.

Результаты проведенных исследований были использованы для спектрофотометрического определения скандия в оксиде иттрия и модельном растворе, содержащем Fe(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Mg(II), Ca(II).

Навеску образца оксида иттрия массой около 0,5 г растворяют в азотной кислоте, разбавленной 1:1. После растворения упаривают раствор до влажных солей, приливают необходимое для расслаивания фаз количество азотной кислоты и насыщенного раствора натрия азотнокислого. Доводят объем до 20 см^3 дистиллированной водой, переносят в делительную воронку и прибавляют 10 см^3 50% раствора ПЭГ-115. Экстракцию проводят 2 минуты. Фазы разделяют, водную фазу промывают 5 см^3 раствора ПЭГ. Объединенную органическую фазу переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят дистиллированной водой до метки. Аликвотную часть, содержащую 1–10 мкг скандия, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3. Доводят значение pH до 5 прибавлением по каплям раствора аммиака, добавляют 2 см^3 ацетатно–аммиачного буферного раствора с pH = 5,4. Затем добавляют по 0,5 см^3 0,1% раствора хромазурола S и 0,4% раствора цетилпиридиния, доводят дистиллированной водой до метки. Измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 615 нм относительно раствора холостого опыта. Содержание скандия определяют по градуировочному графику, проведенному через все стадии анализа.

Для определения скандия в модельном растворе отбирали аликвотную часть 5–10 см^3, добавляли необходимое для расслаивания фаз количество азотной кислоты и натрия азотнокислого, проводили анализ по описанной выше методике.

Правильность методики проверена методом “введено – найдено”, относительное стандартное отклонение не превышает 0,05 (табл. 3). Предел обнаружения, рассчитанный по 3S критерию, составляет 0,004 мкг/см^3. Продолжительность определения составляет 40 минут.

Заключение

Изучены основные закономерности экстракции скандия из азотнокислых растворов полиэтиленгликолем ПЭГ-115 в присутствии высаливателей. Методами сдвига равновесий, насыщения и ИК-спектроскопии определен состав экстрагируемого комплекса – ($[Sc(NO_3)_3]\cdot$3ПЭГ). Изучено экстракционное поведение других элементов, определены их коэффициенты разделения со скандием. Предложена методика спектрофотометрического определения скандия, отличающаяся простотой, экспрессностью, применением малоопасного, дешевого экстрагента. Предел обнаружения составляет 0,004 мкг/см^3, относительное стандартное отклонение не превышает 0,05.

Литература

1. *Комиссарова Л.Н.* Неорганическая и аналитическая химия скандия. – М.: УРСС, 2001. – 512 с.
2. *Попов Н.П., Столярова И.А.* Химический анализ горных пород и минералов. – М.: Недра, 1974. – 248 с.
3. *Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М.* Руководство по аналитической химии редких элементов. – М.: Химия, 1978. – 432 с.

4. *Шманенкова Г.И., Романцева Т.И., Щелкова В.П., Виданова С.А.* Селективное выделение скандия из растворов сложного солевого состава и его фотометрическое определение // Заводская лаборатория.– 1993. – 59, № 1.– С. 1–2.
5. *Егорова К.А., Соколова Ю.В.* Атомно-абсорбционное определение скандия в растворах сложного солевого состава // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2001. – 67, № 7. – С. 21–22.
6. *Коршунов Б.Г., Резник А.М., Семенов С.А.* Скандий. – М.: Металлургия, 1987. – 184 с.
7. *Резник А.М. Семенов С.А., Юрченко Л.Д.* Экстракция скандия трибутилфосфатом из растворов минеральных кислот // Журн. неорган. химии. – 1979. – 24, № 2. – С. 461–464.
8. *Костикова Г.В., Данилов Н.А., Крылов Ю.С., Корпусов Г.В., Сальникова Е.В.* Экстракция Sc из азотнокислых растворов // Радиохимия. – 2005. – 47, № 2. – С. 162–166.
9. *Моррисон Дж., Фрейзер Г.* Экстракция в аналитической химии: Пер. с англ.– Л.: ГХИ, 1960. – 311 с.
10. *Молочникова Н.П., Шкинев В.М., Мясоедов Б.Ф.* Двухфазные водные системы на основе водорастворимых полимеров для выделения и разделения актиноидов в различных средах // Радиохимия. – 1995. – 37, № 5. – С. 385–397.
11. *Нифантьева Т.И., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Золотов Ю.А.* Экстракция металлов в двухфазных водных системах полимер – полимер – соль – вода // ДАН СССР. – 1989. – 308, № 4. – С. 879–881.
12. *Мартынов А.П., Новак В.П., Резник Б.Е.* Хромазурол S. Свойства. Метод очистки // Журн. аналит. химии. – 1977. – 32, № 3. – С. 519–525.
13. *Huanzhen Z., Zhi W., Fengzhi M., Jinghu Z., Honggao L.* Изучение спектрофотометрического определения скандия в смеси редкоземельных элементов с применением хромазурола S в присутствии бромида цетилпиридиния // Phys. Test. and Chem. Anal. B: Chem. Anal. – 1995. – 31, № 5. – P. 276–278.
14. *Вдовенко В.М*. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений.- М.: Химия, 1964. – 267 с.
15. *Накамото К*. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 536 с.