

УДК 542.61

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗНОЗАРЯДНЫХ АЦИДОКОМПЛЕКСОВ СКАНДИЯ(III) И ЦЕРИЯ(IV) В ДВУХФАЗНЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМАХ

© 2007 Симонова Т.Н., Федотов А.Н.*

Экстракционная система полиэтиленгликоль – нитрат натрия (аммония) – вода предложена для избирательного извлечения и спектрофотометрического, комплексонометрического определения скандия(III) и церия(IV). Относительное стандартное отклонение составляет 0.008 – 0.042, время определения 30 мин.

Введение

Для экстракционного извлечения и отделения скандия(III) и церия(IV) от редкоземельных и других элементов в технологической практике и в аналитических целях традиционно используют метилизобутилкетон, диэтиловый эфир, трибутилфосфат и др.

Актуальным является поиск новых экстракционных систем с целью разработки ускоренных и доступных методик концентрирования и определения скандия(III), церия(IV) в отходах, рудах, растворах сложного солевого состава. Сравнивая экстрагенты, наряду с полнотой извлечения, избирательностью и экономичностью необходимо учитывать экологические факторы, связанные с безопасностью условий труда. Этим требованиям удовлетворяют двухфазные водные системы на основе водорастворимых спиртов и полимеров. Указанные системы успешно используют для разделения, концентрирования и определения редких, цветных, драгоценных металлов и др. [1-5]. В работе [3] показана возможность извлечения роданидных комплексов скандия(III) в системе полиэтиленгликоль – роданид калия – вода. Нами осуществлена и изучена экстракция церия(IV) из нитратных сред [6,7].

В данной работе изучены закономерности, связанные с выбором высаливателей, реэкстрагентов на основе разнозарядных ацидокомплексов. Также поставлена задача разработки методики экстракционно – комплексонометрического и спектрофотометрического определения скандия(III) и церия(IV).

Выбор скандия(III) и церия(IV) обусловлен отличием их комплексообразующих свойств от редкоземельных и других элементов.

Экспериментальная часть

В работе использовались полиэтиленгликоль ПЭГ-115 по ТУ 6-14-826-78, полиэтиленгликоль фирмы "Loba Chemie" с молярной массой 2000, изопропиловый спирт квалификации х.ч. Стандартный раствор скандия готовили по ГОСТ растворением точной навески Sc_2O_3 с содержанием основного вещества 99,9%. Стандартный раствор церия(IV) готовили растворением точной навески $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ квалификации х.ч. в азотной кислоте. В качестве высаливателей применяли сульфат аммония, нитрат натрия, нитрат аммония, карбонат калия. Соли имели квалификацию х.ч. Содержание скандия и церия в водной и органической фазах контролировали комплексонометрическим титрованием в присутствии ксиленолового оранжевого [8] и спектрофотометрическим методом с арсеназо III [9]. Спектрофотометрические измерения проводили на фотоколориметре КФК – 3 и спектрофотометре СФ – 46. ИК- спектры записывали на спектрофотометре Spectrum BX фирмы Perkin - Elmer. Для исследования экстракции в делительную воронку помещали раствор, содержащий скандий(III) или церий(IV), добавляли необходимый для расслаивания фаз объем раствора высаливателя, переменные количества азотной кислоты, дистиллированную воду для достижения объема водной фазы 20 см^3 , 10 см^3 водного раствора экстрагента. Экстракционное равновесие для скандия(III) достигается в течение 2 мин, для церия(IV) – в течение 30 с.

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

Результаты и обсуждение

При выборе экстрагента и высаливателя для церия(IV) учитывали возможность протекания окислительно – восстановительных процессов в двухфазной водной системе. Водорастворимые спирты не пригодны в качестве экстрагентов в связи с восстановлением соединений церия(IV) до церия(III). Использование в качестве высаливателей хлоридов и роданидов также приводит к восстановлению церия(IV).

Наиболее рациональными экстрагентами являются водорастворимые полимеры типа полиэтиленгликолей. По своим экстракционным свойствам полиэтиленгликоль (линейный полиэфир с концевыми гидроксильными группами) близок к низкомолекулярным простым эфирам и спиртам. Водные растворы солей металлов и аммония образуют гетерогенные системы с водными растворами полиэтиленгликоля [1].

Выбор высаливателя для извлечения скандия(III) и церия(IV) осуществляли в соответствии с рядом устойчивости их комплексов с неорганическими лигандами: $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NCS}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ [10-12] и с учетом образования разнозарядных ацидокомплексов.

Результаты экспериментальных исследований влияния природы высаливателя на извлечение скандия(III) и церия(IV) водорастворимыми экстрагентами представлены в табл.1.

Таблица 1. Влияние природы высаливателя на экстракцию скандия(III) и церия(IV) водорастворимыми экстрагентами. $C(\text{Sc}) = 1.1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, $C(\text{Ce}^{4+}) = 1.3 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³

Высаливатель	R, %				
	Sc ³⁺			Ce ⁴⁺	
	ПЭГ-115	“Loba Chemie” 2000	Изопропиловый спирт	ПЭГ-115	“Loba Chemie” 2000
(NH ₄) ₂ SO ₄	1.7	1.5	1.2	0.8	0.9
NH ₄ NO ₃	81	68	29	92	95
NaNO ₃	92	79	41	92	95
K ₂ CO ₃	0.7	0.5	1.0	0.5	0.5
KSCN	98	99 [3]	98	-	-

Для извлечения скандия(III) и церия(IV) двухфазные водные системы на основе карбонатов и сульфатов не пригодны в связи с образованием прочных высокозарядных ацидокомплексов типа $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Ce}(\text{CO}_3)_5]^{6-}$ [10-12], которые не извлекаются водорастворимыми экстрагентами. Эффективная экстракция из таких растворов возможна при высоких концентрациях органических реагентов [5]. Вместе с комплексами металлов в органическую фазу в значительных количествах переходят реагенты, что затрудняет фотометрическое определение металлов.

Для церия(IV) в качестве высаливателя удобно использовать нитраты щелочных металлов и аммония. В концентрированных растворах нитратов церий(IV) присутствует в виде комплексов $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5]^-$, $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ [12]. Известно, что растворы полиэтиленгликоля образуют гетерогенные системы с нитратными средами, только в присутствии второго полимера (декстран, сульфат декстрана) или соли, оказывающей сильное влияние на структуру воды (чаще всего сульфат аммония) [13,14].

Нами установлены условия расслаивания фаз для извлечения церия(IV) [7] и скандия(III) без введения дополнительных компонентов: $C(\text{NaNO}_3) = 6.1 - 7.2$, $C(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 10 - 10.5$, $C(\text{HNO}_3) = 0.2 - 4.0$ моль/дм³. Образование второй фазы в этих условиях обусловлено дополнительным высаливающим действием катионов H⁺.

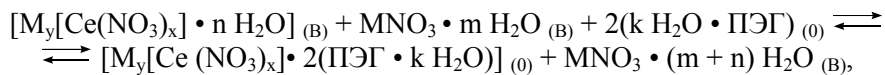
Предварительными исследованиями установлено, что церий(IV) из 0.4-0.8 моль/дм³ азотной кислоты наиболее полно извлекается 40-50% раствором ПЭГ-115, или 50-60% ПЭГ “Loba Chemie” 2000. Церий(IV) практически полностью извлекается при его концентрации, равной $1.3 \cdot 10^{-3} - 0.15$ моль/дм³. При уменьшении концентрации церия(IV) степень извлечения уменьшается ($R = 44\%$ для $C(\text{Ce}^{4+}) = 1.3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³), что согласуется с данными, полученными для ТБФ [15].

Экстракционная способность полиэтиленгликоля для скандия(III) и церия(IV) сопоставима с трибутилфосфатом, метилизобутилкетонам, диэтиловым эфиром, что обусловлено условиями

гидратации комплексов в равновесных фазах системы [1,3]. Повышенная экстракционная способность полиэтиленгликоля для скандия(III), по сравнению с изопропиловым спиртом, возможно, обусловлена комплексообразующими свойствами полиэтиленгликоля [16].

Скандий(III) из роданидных растворов практически полностью извлекается полиэтиленгликолем и изопропиловым спиртом ($R = 98 - 99\%$). Исследование механизма экстракции роданидных комплексов скандия водорастворимыми экстрагентами явится предметом отдельного сообщения.

Экстракцию нитратных комплексов церия(IV) ПЭГ в общем виде можно представить уравнением:



где $M = H^+, NH_4^+, Na^+$.

Было изучено распределение соли – фазообразователя между водной и органической фазами в оптимальных условиях извлечения церия(IV). Концентрацию нитрат – иона в экстракте определяли спектрофотометрическим методом по собственному поглощению при длине волны 310 нм, $C(NO_3^-) = 3.6$ моль/дм³. Образование нитратных комплексов церия(IV) в органической фазе подтверждено методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектре экстракта по сравнению с холостым опытом наблюдается расщепленная полоса в области 690-735 см⁻¹ (плоскостное деформационное колебание), характерная для координированной NO₃ группы [17], и появляется полоса поглощения в области 1036 см⁻¹, характерная для валентного колебания N-O в нитратном комплексе церия(IV) [18].

Экстракция нитратных комплексов церия(IV) отличается избирательностью, основанной на различной устойчивости нитратных комплексов металлов и условиями гидратации и сольватации комплексов в равновесных фазах системы. В оптимальных условиях извлечения можно отделить церий(IV) от редкоземельных и других элементов (табл.2).

Таблица 2. Отделение церия(IV) от некоторых металлов в нитратных растворах при помощи полиэтиленгликоля. $C(HNO_3) = 0.6$, $C(Ce^{4+}) = 1.3 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³

Ион металла	Концентрация, моль/дм ³	Коэффициент разделения $\beta_{Ce(IV)/Me}$
Y(III)	$5.6 \cdot 10^{-4}$	52
Ce(III)	$3.6 \cdot 10^{-4}$	26
Tb(III)	$3.2 \cdot 10^{-4}$	21
La(III)	$3.6 \cdot 10^{-4}$	55
Pr(III)	$3.6 \cdot 10^{-4}$	27
Er(III)	$3.0 \cdot 10^{-4}$	35
Dy(III)	$3.1 \cdot 10^{-4}$	36
Sm(III)	$3.3 \cdot 10^{-4}$	38
Lu(III)	$2.9 \cdot 10^{-4}$	17
Eu(III)	$3.3 \cdot 10^{-4}$	44
Tm(III)	$3.0 \cdot 10^{-4}$	16
Al(III)	$1.9 \cdot 10^{-3}$	27
Ga(III)	$7.2 \cdot 10^{-4}$	17
Zr(IV)	$5.5 \cdot 10^{-4}$	34
Ti(IV)	$1.0 \cdot 10^{-3}$	22
Fe(III)	$3.3 \cdot 10^{-3}$	16
Ni(II)	$3.1 \cdot 10^{-3}$	23
Co(II)	$3.1 \cdot 10^{-3}$	17

Содержание металлов в водной и органической фазах контролировали спектрофотометрическим, комплексонометрическим и атомно – абсорбционным методами.

Концентрация церия(IV) в насыщенной органической фазе полиэтиленгликоля составляет 0.36 моль/дм³, скандия(III) – 0.06 моль/дм³, что сопоставимо с диэтиловым эфиром. Скандий практически полностью извлекается в интервале концентрации $10^{-6} - 10^{-3}$ моль/дм³. Результаты проведенных исследований использовали для разработки методик экстракционно – комплексо-

нометрического и фотометрического определения скандия. Комплексометрическое определение скандия(III) в экстракте проводили при pH = 2 в присутствии ксиленолового оранжевого. Продолжительность определения составляет 30 мин, относительное стандартное отклонение - 0.008. Преимуществом методики является титрование в однофазной системе, применение малотоксичного и доступного экстрагента.

В качестве фотометрического реагента нами выбран арсеназо III, позволяющий определять скандий(III) непосредственно в экстракте. Спектрофотометрическому определению скандия(III) не мешают РЗЭ (1:1), Со (1:5), Са (1:300), У (1:500), Аl (1:200). Мешающее влияние железа устраняли введением аскорбиновой кислоты на стадии экстракции, медь маскировали тиомочевинной, титан и цирконий – винной кислотой. Продолжительность определения составляет 30 мин. Правильность разработанной методики оценена методом «введено – найдено» на модельных растворах, содержащих иттрий, алюминий, железо, медь, кальций и др. (табл. 3).

Таблица 3. Правильность спектрофотометрического определения скандия в системе ПЭГ – 115 - NaNO₃ – вода ($P = 0.95, n = 10$)

Введено	Найдено ($c \pm \delta$)	S_r
мкг		
20.0	19.7 \pm 0.5	0.042

Образование высокозарядных ацидокомплексов скандия(III) и церия(IV) в сульфатных и карбонатных растворах использовано нами для реэкстракции в двухфазных водных системах. В традиционных экстракционных системах для реэкстракции скандия(III) и церия(IV) применяют растворы соляной и азотной кислот, гидразин – гидрата, гидроксилamina. При выборе реэкстрагента учитывали полноту извлечения исследуемых элементов в водную фазу, токсичность и агрессивность используемых сред, возможность повторного использования экстрагента, стоимость реэкстрагента. В качестве реэкстрагента нами исследованы растворы карбоната калия и сульфата аммония. В качестве примера рассмотрим реэкстракцию исследуемых элементов при помощи карбоната калия. Расслаивание фаз происходит при концентрации карбоната калия, равной 2.5 – 3.0 моль/дм³, соотношении водной и органической фаз 1:1. Процесс реэкстракции протекает быстро, для достижения экстракционного равновесия достаточно 5 мин. Скандий(III) и церий(IV) реэкстрагируются на 96 – 98%, что позволяет регенерировать экстрагент и использовать его многократно. Церий(IV) в реэкстракте определяли спектрофотометрически в виде карбонатных комплексов [7]. Методика отличается хорошей воспроизводимостью ($S_r=0.032$), применением малоопасного и дешевого экстрагента. Продолжительность определения составляет 30 мин.

Литература

- 1.Зварова Т.И., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Золотов Ю.А. // Докл. АН СССР. - 1983. - Т. 273, №1. - С. 107 - 110.
- 2.Шевчук И.А., А.Я. Махно // Укр. хим. журнал. - 1989. - Т. 55, № 4. - С.398 – 401.
- 3.Нифантьева Т.И., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Золотов Ю.А. //Журн. аналит. химии. - 1989. - Т. 44, №8. - С.1368 – 1373.
- 4.Шевчук И.А., Симонова Т.Н., Гонтарь Е.С. // Укр. хим. журнал. - 2006. - Т. 72, № 9. - С.29 – 33.
- 5.Молочникова Н.П., Шкинев В.М., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. - 1995. - Т. 37, № 5. - С.385 – 397.
- 6.Пат.Укр. № 11122, МПК 7 С22В3/00. Способ извлечения церия (IV) / Симонова Т.Н., Федотов А.Н. – Заявл. 23.05.2005; Опубл. 15.12.2005. Бюл. № 12.
- 7.Симонова Т.Н., Федотов А.Н. // Вопросы химии и химической технологии. - 2006. - №4. - С.13-16.
- 8.ГОСТ 10398-76. Комплексометрический метод определения содержания основного вещества. –М.: Издательство стандартов, 1981.
- 9.Саввин С.Б. Арсеназо III. – М.: Атомиздат, 1966. - 255 с.

10. Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия. – М.: УРСС, 2001. – 512 с.
11. Коршунов Б.Г., Резник А.М., Семенов С.А. Скандий. – М.: Metallurgia, 1987. – 184 с.
12. Яцимирский К.Б., Костромина Н.А., Щека В.А. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. – Киев: Наукова Думка. – 1966. – 494 с.
13. Нифантьева Т.И., Матоушова В., Адамцова З., Шкинев В.М. //Высокомолекулярные соединения. – 1989. – Т. 31, №10. – С.2131 – 2135.
14. Нифантьева Т.И., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Золотов Ю.А. // Докл. АН СССР. 1989. – Т. 308, №4. – С. 879-881.
15. Скорик Н.А., А.Г. Сакович А.Г., Котлярова И.В. // Журн. неорг. химии.-1980. – Т. 25, №10. – С.2775 - 2778.
16. Шенфельд Н. Неионогенные моющие вещества. М.: Химия, 1965. – 487 с.
17. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: пер. с англ.- М.: Мир, 1991. – 536 с.
18. Вдовенко В.М. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений.- М.: Химия, 1964. – 267 с.

Поступила в редакцию 10 апреля 2007 г.

Kharkov University Bulletin. 2007. №770. Chemical Series. Issue 15(38). T.N. Simonova, A.N. Fedotov. The extraction and determination of differently charged complexes of scandium(III) and cerium(IV) in two – phase aqueous systems.

The extraction system polyethyleneglycol – sodium (ammonium) nitrate – water was suggested for selective extraction and spectrophotometric, complexometric determination of scandium(III) and cerium(IV). The relative standard deviation is 0.008 – 0.042, the duration is 30 min.