

Т.Н.Симонова, М.В.Яны, С.А.Лобенко

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТИОЦИАНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВИСМУТА (III) И ЕГО СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДВУХФАЗНЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМ

Предложена двухфазная водная система полиэтиленгликоль (ПЭГ)—сульфат аммония—вода для избирательного извлечения и спектрофотометрического определения висмута (III) на основе тиоцианатного комплекса. Оптимизированы условия извлечения и отделения висмута от других элементов с использованием ПЭГ. Предел обнаружения висмута по экстракционно-фотометрической методике составляет 1,3, для фотометрического определения с тиомочевинной в экстракте — 0,3 мг/дм³. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,04.

ВВЕДЕНИЕ. Экстракция тиоцианатных комплексов металлов — широко распространенный метод их разделения, концентрирования с последующим спектрофотометрическим определением [1—5]. В качестве экстрагентов традиционно используют трибутилфосфат, метилизобутилкетон, изоамиловый спирт, диэтиловый эфир, органические основания в хлороформе, четыреххлористом углероде и др.

Перспективным направлением экстракции тиоцианатов металлов является применение в качестве органической фазы доступных, малоопасных водорастворимых экстрагентов, удовлетворяющих требованиям “зеленой экстракции”. В литературе описана их экстракция в двухфазных водных системах (ДВС) водорастворимыми полимерами [6—9] и спиртами [9]. Показана возможность эффективного извлечения тиоцианатов Cu (II), Co(II), Zn(II), Fe(III), Ga, Mo(V), In в системе полиэтиленгликоль (ПЭГ)-2000—(NH₄)₂SO₄—H₂O и Zr, Hf, Sc, Co, In, Fe, Zn, Bi и РЗЭ в системе ПЭГ-2000—KSCN—H₂O [6]. Изучено влияние концентрации лиганда, кислотности среды на распределение этих комплексов в ДВС. Предложена методика электротермического атомно-абсорбционного определения кобальта и индия после предварительного их отделения в виде тиоцианатов [6]. В фазу ПЭГ извлекаются медь (II), цинк (II), кобальт (II) в виде двухзарядных комплексных анионов: Cu(SCN)₄²⁻, Zn(SCN)₄²⁻, Co(SCN)₄²⁻, а железо (III) — однозарядного Fe(SCN)⁻ [8].

Закономерности и механизм экстракции тиоцианатных комплексов Pd(II), Ru(III), Cr(III), V(IV), Mo(V), Zn(II), Sc(III), Zr(IV), Hf(IV) и других во-

дорастворимыми спиртами и полимерами представлены в работе [9]. Состав экстрагируемых соединений установлен методами ИК-, ЯМР ¹H-спектроскопии, спектрофотометрии, сдвига равновесий, химического анализа. С применением ДВС предложены ускоренные методики экстракционного разделения скандия и РЗЭ, рутения и родия, ванадия (IV) и ванадия (V), гибридные методики экстракционно-фотометрического, экстракционно-атомно-абсорбционного определения молибдена, рутения, ванадия и комбинированные методики определения хрома, ванадия, скандия, циркония с хромазуолом S и арсеназо III в водах, почвах, сплавах [9].

В продолжение этих исследований нами изучено экстракционное поведение тиоцианатов висмута в двухфазных водных системах в связи с необходимостью разработки новых чувствительных селективных методов его определения, обусловленной увеличением использования аналита в промышленности, медицине и распространением в окружающей среде [10, 11].

Цель данной работы — изучение механизма экстракции тиоцианатного комплекса висмута (III) водорастворимыми экстрагентами и разработка альтернативной методики его спектрофотометрического определения в экстракте.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Использовали этиловый, изопропиловый спирты (х.ч.), полиэтиленгликоли ПЭГ-1500 (AppliChem GmbH), ПЭГ-115 (Реахим), сульфат аммония, тиоцианат аммония, калия (х.ч.), кислоты серную, азотную (х.ч.), гидроксид натрия (х.ч.), кислоту аскорбиновую (фармацевтическая), тиомочевину (х.ч.). Стандар-

тный раствор висмута (III), 1 мг/см^3 , готовили по ГОСТ растворением точной навески нитрата висмута (х.ч.) в азотной кислоте, с использованием стандартных образцов растворов висмута производства ФХИ с ОП НАН Украины, Одесса.

Спектрофотометрические измерения проводили на УВИ-спектрофотометре СФ-2000, фотокориметре КФК-3, ИК-спектры регистрировали в области $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ в таблетках с KBr на спектрофотометре Avatar 370 фирмы Thermo Nicolet.

Для выбора условий экстракции в делительную воронку помещали раствор висмута с концентрацией 100 мкг/см^3 , различные объемы 5 М раствора серной кислоты или гидроксида натрия для создания нужного значения pH, 12 М раствора тиоцианата аммония и разбавляли водой до объема 15 см^3 , затем добавляли 5 см^3 экстрагента (этиловый, изопропиловый спирт, 40 %-й раствор ПЭГ). Установлено, что экстракционное равновесие достигается в течение 2 мин. Расслаивание фаз происходит при концентрации сульфата аммония 2.7–3.2 М. Верхняя концентрационная граница обусловлена растворимостью соли в воде, нижняя — отсутствием разделения фаз. Соотношение водной и органической фаз составляло 3:1. Содержание висмута в водной и органической фазе определяли спектрофотометрическим методом с тиомочевинной [12], а тиоцианат-ионов в водной и органической фазах — аргентометрическим методом в присутствии железозамонийных квасцов. Исследования проводили при комнатной температуре.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Известно, что в водных растворах висмут (III) с тиоцианат-ионами образует разнозарядные ацидокомплексы $[\text{Bi}(\text{SCN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, $[\text{Bi}(\text{SCN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, $[\text{Bi}(\text{SCN})_6]^{3-}$. Наибольшей устойчивостью и интенсивной окраской обладает трехзарядный ацидокомплекс $[\text{Bi}(\text{SCN})_6]^{3-}$, однозарядный комплекс бесцветен или слабо окрашен [5, 13].

В оптимальных условиях образования разнозарядных комплексов висмута в водной фазе исследована экстракция водорастворимыми экстрагентами.

Далее приведена степень извлечения тиоцианатных комплексов висмута водорастворимыми экстрагентами ($c(\text{Bi}^{3+}) = 1 \cdot 10^{-3}$, $c(\text{SCN}^-) = 2$, $c(\text{H}^+) = 0.5 \text{ моль/дм}^3$):

Экстрагент	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	ПЭГ-1500	ПЭГ-115
R, %	—*	75	99	98

* Система не расслаивается.

Выбор высаливателя $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ осуществляли в соответствии с рядом устойчивости комплексов висмута с неорганическими лигандами [5]:



Тиоцианатные комплексы висмута ПЭГ извлекает на 98–99, а изопропиловый спирт — на 75 %. Этиловый спирт, обладая высокой гидрофильностью, не образует в данных условиях расслаивающихся систем. Более полное извлечение висмута ПЭГ по сравнению с изопропиловым спиртом обусловлено различным содержанием воды: органическая фаза ПЭГ (до 70 % воды) экстрагирует более гидратированные комплексы, чем изопропанол, содержащий до 30 % воды [14].

Для дальнейших исследований в качестве экстрагента использовали ПЭГ-1500, обеспечивающий наиболее полное извлечение аналита, быстрое и четкое разделение фаз.

С целью оптимизации условий извлечения висмута (III) изучали влияние кислотности среды, концентрации тиоцианат-ионов (рис. 1). Экс-

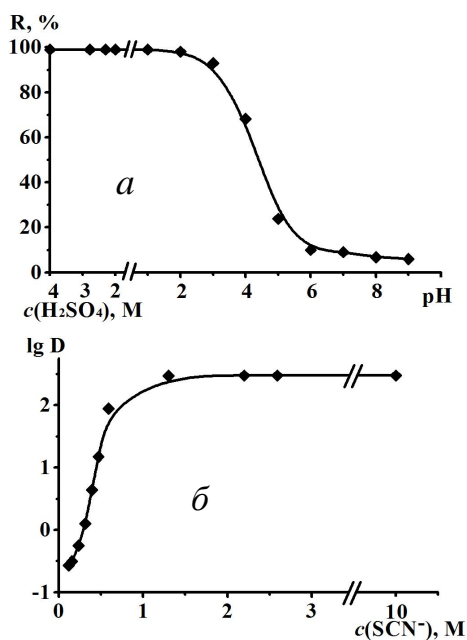


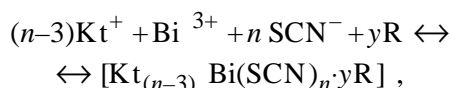
Рис. 1. Зависимость степени извлечения тиоцианатного комплекса висмута (III) от кислотности раствора (а) и от концентрации лиганда (б). $c(\text{SCN}^-) = 2$ (а), $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ (б). $c(\text{Bi}^{3+}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$, экстрагент — ПЭГ.

тракцию комплекса висмута в зависимости от кислотности среды исследовали при постоянной концентрации тиоцианат-ионов.

Висмут (III) практически полностью извлекается в широком интервале кислотности: $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.1\text{--}4 \text{ M}$, pH 1—3 (рис. 1, а). Уменьшение степени извлечения висмута (III) при дальнейшем увеличении pH среды обусловлено гидролизом его соединений [5].

Количественное извлечение висмута (III) наблюдается при концентрации тиоцианат-ионов 0.5 M (520-кратный избыток). Дальнейшее увеличение концентрации лиганда до 10 M не влияет на полноту извлечения аналита (рис. 1, б). Высокая степень извлечения висмута (III) сохраняется и при его экстракции из 10 M KSCN, когда неорганическая соль одновременно является поставщиком анионов, входящих в состав экстрагируемого соединения, и фазообразующим компонентом системы. Изопропанол в этих условиях не извлекает тиоцианатный комплекс висмута, что, возможно, связано с образованием неэкстрагируемого спиртами высокозарядного комплекса $\text{Bi}(\text{SCN})_6^{3-}$. Дополнительно установлено, что в отсутствие тиоцианат-иона висмут (III) в данных условиях не экстрагируется.

Процесс комплексообразования и экстракции тиоцианатных ацидокомплексов висмута (III) можно представить в общем виде:



где $\text{Kt}^+ — \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{H}^+$; R — ПЭГ.

С учетом этого уравнения состав комплекса изучали методами спектрофотометрии в видимой области, химического анализа, ИК-спектроскопии, сдвига равновесий.

Мольное соотношение компонентов в насыщенном экстракте составляет $[\text{Bi}^{3+}] : [\text{SCN}^-] = 1:6$ (табл. 1). Это соотношение подтверждено билогарифмической зависимостью коэффициента распределения висмута от концентрации реагента. Тангенс угла наклона зависимости $\lg D(\text{Bi})$ от $\lg c(\text{NH}_4\text{SCN}) > 5$.

В спектрах поглощения экстрактов и водной фазы в оптимальных условиях образования и извлечения комплекса наблюдаются максимумы при 335 и 470 нм (рис. 2), характерные для комплексов $[\text{Bi}(\text{SCN})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ и $[\text{Bi}(\text{SCN})_6]^{3-}$ в вод-

Т а б л и ц а 1

Анализ насыщенной органической фазы (в моль/дм³)

Компоненты	Контрольный опыт	Органическая фаза при насыщении
Висмут (III)	—	0.13
Тиоцианат-ионы	0.91	1.71

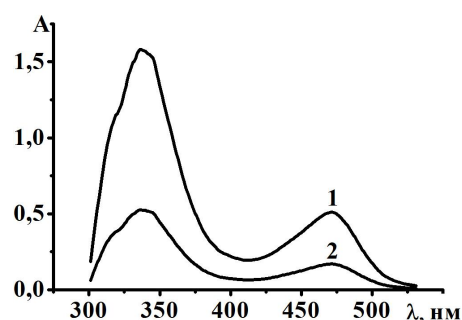


Рис. 2. Спектр поглощения тиоцианатного комплекса висмута (III): 1 — экстракт ПЭГ; 2 — водная фаза. $c(\text{SCN}^-) = 2$, $c(\text{Bi}^{3+}) = 1 \cdot 10^{-3}$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ моль/дм³.

ных растворах [15, 16]. Увеличение оптической плотности органической фазы в 3 раза по сравнению с водной происходит за счет абсолютного концентрирования, стабилизации комплекса в присутствии ПЭГ. Следует отметить, что при концентрации тиоцианата в водной фазе $c(\text{SCN}^-) = 0.05\text{--}0.25 \text{ M}$ указанных максимумов поглощения в экстракте ПЭГ не наблюдается, экстракт при этом не окрашен, однако степень извлечения висмута в этих условиях составляет 20—40%, что, возможно, связано с извлечением $\text{Bi}(\text{SCN})_4^-$.

Полученные результаты согласуются с данными работы [4], где показано, что при экстракции тиоцианатов висмута раствором первичных алкиламинов в хлороформе наблюдается сдвиг равновесия в сторону образования в органической фазе координационно-насыщенного комплекса $\text{Bi}(\text{SCN})_6^{3-}$. Трибутилфосфат в тех же условиях экстрагирует однозарядный комплекс $\text{Bi}(\text{SCN})_4^-$ [4].

В ИК-спектре экстракта по сравнению с холостым опытом присутствуют полосы поглощения, характерные для тиоцианатной группы, координированной через атом азота: $2068 \text{ см}^{-1} — \nu(\text{CN})$, $838 \text{ см}^{-1} — \nu(\text{CS})$, $497 \text{ см}^{-1} — \delta(\text{NCS})$ [17].

В органическую фазу при $c(\text{SCN}^-) = 0.5\text{--}2 \text{ M}$ извлекается соединение состава $\text{Kt}_3[\text{Bi}(\text{NCS})_6]$

Т а б л и ц а 2

Основные метрологические характеристики предлагаемых методик определения висмута

Характеристики	Методика	
	Экстракционно-фотометрическая с тиоцианат-ионами	Комбинированная с тиомочевинной
Уравнение градуировочной зависимости, мг/дм ³	$A = 0.061c + 0.045$	$A = 0.109c + 0.011$
Диапазон линейности, мг/дм ³	2–20	0.4–8
Предел обнаружения (3S-критерий, $n = 12$, $P = 0.95$), мг/дм ³	1.3	0.3
Относительное стандартное отклонение, S_r	0.02	0.04

·yR, где Kt — K⁺, NH₄⁺, H⁺, R — ПЭГ. По данным билогарифмической зависимости коэффициента распределения висмута от концентрации тиоцианат-ионов для этого соединения рассчитана константа экстракции: $K_{ex} = (1.1 \pm 0.2) \cdot 10^3$.

На основании проведенных исследований разработаны методики экстракционно-фотометрического определения висмута с тиоцианат-ионами и спектрофотометрического определения с тиомочевинной в экстракте. Основные метрологические характеристики предложенных методик представлены в табл. 2.

Экстракционно-фотометрическое определение висмута с тиоцианат-ионами отличается селективностью. В оптимальных условиях висмут можно отделить от элементов, образующих менее устойчивые тиоцианатные комплексы (Ca(II), Mg(II), Al(III), Sb(III) и др.), а также от элементов, формирующих неэкстрагируемые высокозарядные сульфатные комплексы (Sc, Ce, Zr, Hf, PЗЭ) типа [Sc(SO₄)₃]³⁻, [Ce(SO₄)₃]³⁻ и др.

Вместе с Bi(III) в органическую фазу извлекаются Co(II) (99 %), Cr(III) (98 %), V(IV) (95 %), Ni(II) (38 %), но они не мешают его спектрофотометрическому определению. В этих условиях железо (III) экстрагируется на 24 %. Влияние макроколичеств Fe(III) устраняли добавлением аскорбиновой кислоты. Определению мешают титан, медь, олово. Хлорид-ионы при соотношении [Bi³⁺]: [Cl⁻] = 1:80 не препятствуют определению. Предел обнаружения висмута составляет 1.3 мг/дм³.

С целью повышения селективности и чувствительности разработана комбинированная методика спектрофотометрического определения висмута с тиомочевинной (приведена ниже). Определению висмута не мешают титан, медь, олово. Предел обнаружения составляет 0,3 мг/дм³.

В делительную воронку помещали раствор, содержащий 20–400 мкг висмута (III), раствор тиоцианата аммония; определенный объем насыщенного раствора сульфата аммония, необходимого для расслаивания фаз. Кислотность создавали 5 М раствором H₂SO₄. К водной фазе добавляли 5 см³ экстрагента (ПЭГ-1500, ПЭГ-115). Время контакта фаз — 2 мин. Затем экстракт переносили в мерную колбу на 50 см³, добавляли по 10 см³ HNO₃ (2:5) и 10 % раствора тиомочевинной. Объем доводили до метки дистиллированной водой и измеряли оптическую плотность при $\lambda = 470$ нм. Концентрацию висмута (III) в водной и органической фазе определяли по градуировочному графику, проведенному через все стадии анализа.

Правильность разработанной методики фотометрического определения висмута (III) проверяли методом "введено—найдено" на модельном растворе, содержащем Fe(III), Al(III), Ni(II), Co(II), Cr(III) и др. Предложенная методика определения висмута отличается простотой, применением малоопасных, доступных экстрагентов.

РЕЗЮМЕ. Запропоновано двофазну водну систему поліетиленгліколь (ПЕГ)—сульфат амонію—вода для вибіркового вилучення і спектрофотометричного визначення бісмуту (III) на основі тіоціанатного комплексу. Оптимізовано умови вилучення та відділення бісмуту від інших елементів з використанням ПЕГ. Межа виявлення бісмуту за екстракційно-фотометричною методикою становить 1,3, фотометричного визначення з тіосечевинною в екстракті — 0,3 мг/дм³. Відносне стандартне відхилення не перевищує 0,04.

SUMMARY. The aqueous two-phase system polyethylene glycol (PEG)—water—ammonium sulfate has been proposed for the selective extraction and spectro-

photometric determination of bismuth (III) on the basis of the thiocyanate complex. The conditions of extraction and separation of bismuth from other elements have been optimized using PEG. The detection limit for the extractive-photometric method was 1.3, detection limit for the photometric determination with thiourea in PEG-rich phase was $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. The relative standard deviation does not exceed 0.04.

ЛИТЕРАТУРА

1. Золотов Ю.Ю., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. -М.: Наука, 1973.
2. Rozycki C. // *Chemia analityczna*. -1969. -**14**, № 7. -С. 755—770.
3. Rozycki C., Maksjan J. // *Ibid.* -1970. -**15**, № 3. -С. 391—396.
4. Шевчук И.А., Симонова Т.Н., Кравцова З.Н. // *Укр. хим. журн.* -1975. -**41**, № 9. -С. 959—962.
5. Бусев А.И. Аналитическая химия висмута. -М.: Изд-во АН СССР, 1953.
6. Нифантьева Т.И., Шкинев В.М., Сливаков Б.Я., Золотов Ю.А. // *Журн. аналит. химии*. -1989. -**64**, № 8. -С. 1368—1371.
7. Rogers R.D., Bond A.H., Bauer C.B. // *Sep. science and technology*. -1993. -**28**, № 5. -Р. 1091—1126.
8. Shibukawa M., Nakayama N., Hayashi T. et al. // *Anal. Chim. Acta.* -2001.-**427**, № 2. -Р. 293—300.
9. Симонова Т.Н., Федотов А.Н., Дубровина В.А. и др. // *Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология*. -2014. -**57**, № 4. -С. 32—38.
10. Madrakian T., Afkhami A., Esmaeili A. // *Talanta*. -2003. -**60**, № 4. -Р. 831—838.
11. Bashammakh A.S. // *E-J. Chem.* -2011. -**8**, № 3. -Р. 1462—1471.
12. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. -Л.: Химия, 1986.
13. Голуб А.М., Бабко И.А., Левицкая Н.А. // *Укр. хим. журн.* -1959. -**25**, № 5. -С. 570—572.
14. Нифантьева Т.И., Матоушова В., Адамцова З., Шкинев В.М. // *Высокомолекуляр. соединения*. -1989. -**31**, № 10. -С. 2131—2135.
15. Kingery W.D., Hume D.N. // *J. Amer. Chem. Soc.* -1949. -**71**, № 7. -Р. 2393—2397.
16. Cyganski A. // *Rocz. Ch.* -1967. -**41**, № 9. -S. 1429—1436.
17. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.