

УДК 542.61; 546.763

Т.Н. Симонова, В.А. Дубровина, М.В. Мусаева

ЭКСТРАКЦИЯ ТИОЦИАНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ХРОМА(III) И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕГО В РАССЛАИВАЮЩИХСЯ ВОДНЫХ СИСТЕМАХ

Донецкий национальный университет

Предложена экстракционная система изопропиловый спирт (этиловый спирт, полиэтиленгликоль)–вода–сульфат аммония для избирательного извлечения тиоцианатного комплекса хрома(III) и спектрофотометрического его определения с хромазуолом S в присутствии хрома(VI). Относительное стандартное отклонение не превышает 0,03, продолжительность определения 20 мин. Методика определения подвижных форм хрома(III) в присутствии хрома(VI) апробирована при анализе шахтного отвала.

Поиск новых эффективных селективных малотоксичных экстрагентов хрома(III) представляет интерес для отделения его от хрома(VI) и других элементов при проведении вещественного анализа вследствие различной токсичности форм аналита. Хром(III) обычно определяют по разности общего содержания хрома и хрома(VI) [1–2]. В настоящее время для разделения ионов цветных, редких, драгоценных и др. металлов успешно применяют двухфазные водные системы (ДВС), отвечающие принципам «зеленой» экстракции [3–6]. Нами предложен новый метод извлечения и фотометрического определения хрома(III) с 4-(2-пиридилазо)резорцином в присутствии хрома(VI) в шахтных, сточных и других водах [7]. В продолжение проведенных исследований изучена экстракция тиоцианатного комплекса хрома(III) водорастворимыми экстрагентами в присутствии высаливателей [8]. Выбор тиоцианата в качестве экстракционного реагента обусловлен его универсальностью, доступностью и низкой себестоимостью.

Экстракция тиоцианатов хрома(III) в ДВС до наших исследований в литературе не была описана.

Целью данной работы являлось изучение механизма экстракции тиоцианатного комплекса хрома(III) водорастворимыми экстрагентами и разработка на этой основе ускоренной методики спектрофотометрического определения его в растворах и шахтных отвалах. Выбор метода спектрофотометрии обусловлен простотой аппаратного оформления, экономичностью, широким интервалом определяемых концентраций.

В работе использовали этиловый спирт ректифицированный, изопропиловый спирт; полиэтиленгликоль фирмы «AppliChem GmbH» с молярной массой 1500. В качестве высаливателей применяли сульфат аммония «х.ч.», нитрат «о.с.ч.», хлорид натрия «х.ч.». Хромазуол S (XAS) фирмы «Loba Chemie» «х.ч.» очищали тройным пересаживанием соляной кислотой из водного раствора с последующим высушиванием над P₂O₅ до

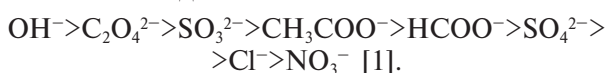
постоянной массы [9]. Раствор хромазурола S, цетилтриметиламмония бромид (ЦТА-Br) «х.ч.» готовили растворением навески реагента в бидистиллированной воде. Стандартный раствор хрома(III), 1 мг/см³, готовили растворением точной навески нитрата хрома «х.ч.» в дистиллированной воде.

Для получения тиоцианатного комплекса хрома(III) в термостойкий стакан помещали стандартный раствор хрома(III), аскорбиновую кислоту (для восстановления железа(III)), насыщенный раствор тиоцианата калия, создавали рН~2 азотной кислотой и добавляли дистиллированную воду до общего объема 25 см³. Раствор нагревали на кипящей водяной бане в течение 30 мин и после охлаждения до комнатной температуры доводили объем до 25 см³ дистиллированной водой. В качестве аналита также исследовали раствор комплексной соли гекса(тиоцианато)хромата(III) калия, полученной по методике [10].

Для получения комплекса хрома(III) с XAS в термостойкий стакан помещали стандартный раствор хрома(III), ацетатный буферный раствор с рН=3,6, раствор XAS, ЦТА-Br [11]. Раствор нагревали на кипящей водяной бане в течение определенного времени и после охлаждения до комнатной температуры доводили объем до 100 см³ дистиллированной водой. Для ускорения реакции взаимодействия хрома(III) с XAS ее проводили в присутствии гидрокарбонат-ионов. Предварительными исследованиями было показано, что максимальное развитие окраски комплекса хрома(III) с XAS наблюдается при концентрации гидрокарбонат-ионов 0,12–0,61 моль/дм³, с нагреванием в течение 5 мин при рН=3,6. В этих условиях устраняется мешающее влияние хрома(VI). Каталитическое действие гидрокарбонат-иона заключается в ослаблении связей иона хрома с атомами кислорода воды, что способствует увеличению скорости вхождения XAS во внутреннюю координационную сферу иона хрома(III) [12].

Спектрофотометрические измерения проводили на УВИ-спектрофотометре СФ-2000, фотоколориметре КФК-3, атомно-абсорбционные – на спектрофотометре Solaar MQZ с электротермической атомизацией фирмы Thermo. ИК-спектры регистрировали в области 4000–400 см⁻¹ в таблетках с KBr на спектрофотометре Avatar 370 фирмы Thermo Nicolet. Содержание хрома и других элементов в равновесных фазах определяли спектрофотометрическим и атомно-абсорбционным методами. Исследования проводили при комнатной температуре.

Выбор высаливателя для извлечения хрома(III) осуществляли в соответствии с рядом устойчивости его комплексов с неорганическими и органическими лигандами:



Учитывая возможность образования дополнительного комплекса хрома, в качестве высаливателей были выбраны сульфат аммония, хлорид и нитрат натрия.

Нами установлено, что тиоцианатный комплекс хрома(III) практически полностью извлекается (R=91–98%) этиловым, изопропиловым спиртами, ПЭГ-1500 в присутствии сульфата аммония, нитрата, хлорида натрия (табл. 1). Расслаивание фаз происходит при концентрации сульфата аммония 1,8–2,4, нитрата натрия – 6,0–6,4, хлорида натрия – 3,3–5,2 моль/дм³. Соотношение водной и органической фаз 3:1 является оптимальным для извлечения хрома(III). Этиловый спирт, обладая высокой гидрофильностью, не образует в данных условиях расслаивающихся систем с NaNO₃ и NaCl. В присутствии сульфата аммония объем выделившейся органической фазы этилового спирта меньше объема вводимого экстрагента (R=91%). При двукратном контакте фаз степень извлечения достигает 98 %.

Экстракционная способность исследованных экстрагентов сопоставима с трибутилфосфатом, метилизобутилкетон, циклогексаном. Водорастворимые спирты наиболее полно извлекают хром(III) по сравнению с бутиловым, изоамиловым спиртами (R~63–69%) [13]. Для дальнейших исследований в качестве высаливателя выбран сульфат аммония, обеспечивающий практически полное извлечение хрома(III) этиловым, изопропиловым спиртами и ПЭГ, четкое и быстрое расслаивание фаз.

Таблица 1
Экстракция тиоцианатных комплексов хрома(III) водорастворимыми экстрагентами в присутствии высаливателей (рН=1, с(SCN⁻)=2, с(Cr³⁺)=0,04 моль/дм³)

Высаливатель	Экстрагент R, %		
	Этиловый спирт	Изопропиловый спирт	ПЭГ-1500
(NH ₄) ₂ SO ₄	91	98	98
NaNO ₃	–	98	92
NaCl	–	96	–

Примечание: – система не расслаивается

Для оптимизации условий извлечения хрома(III) изучали влияние рН среды, концентрации тиоцианат-иона, времени контакта фаз. В делительную воронку помещали раствор, содержащий тиоцианатный комплекс хрома(III), прибавляли необходимое количество высаливателя, серную кислоту или гидроксид натрия для создания рН среды и 5 см³ экстрагента (этиловый, изопропиловый спирты, ПЭГ-1500). Экстракционное равновесие достигается в течение 1 мин. Содержание хрома в равновесных фазах системы определяли спектрофотометрическим методом с XAS.

Максимальная степень извлечения тиоциа-

натного комплекса хрома наблюдается в интервале рН 1–3 (рис. 1). При значениях рН < 1 за счет экстракции HSCN степень извлечения Cr(III) снижается. При рН > 6 уменьшение экстракции обусловлено гидролизом соединений хрома(III). Оптимальная степень извлечения хрома наблюдается в широком интервале концентраций тиоцианат-иона $c(\text{SCN}^-) = 0,13\text{--}10$ моль/дм³ (рис. 2). В отсутствие тиоцианат-иона хром(III) в данных условиях не экстрагируется.

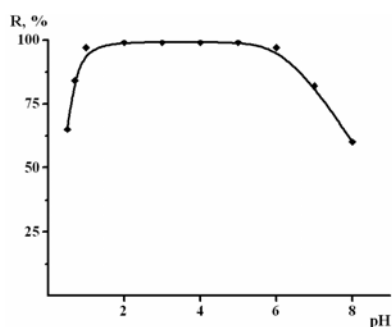


Рис. 1. Зависимость степени извлечения тиоцианатного комплекса хрома(III) от рН системы, ИПС. ($c(\text{SCN}^-) = 2$, $c(\text{Cr}^{3+}) = 0,04$ моль/дм³)

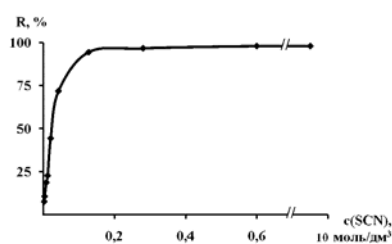
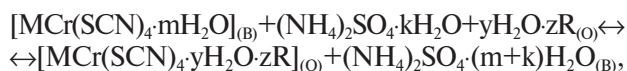


Рис. 2. Зависимость степени извлечения тиоцианатного комплекса хрома(III) от концентрации лиганда, ИПС. (рН=1, $c(\text{Cr}^{3+}) = 0,04$ моль/дм³)

В исследуемой системе реагент тиоцианат калия является поставщиком аниона, входящего в состав извлекаемого комплекса, и фазообразователем. При этом (в отличие от ТБФ) не наблюдается конкурентного влияния тиоцианат-иона при его высоких концентрациях (до 10 моль/дм³). Характер представленных зависимостей аналогичен для ПЭГ.

Экстракцию тиоцианатных комплексов хрома(III) можно представить следующим образом:



где М – Н⁺, К⁺; R – этиловый, изопропиловый спирт, полиэтиленгликоль.

С учетом этого уравнения, состав комплекса изучали на примере изопропилового спирта методами сдвига равновесий, спектрофотометрии в

видимой области, ИК-спектроскопии.

Результаты исследований степени извлечения хрома(III) от концентрации тиоцианат-ионов использованы для определения состава экстрагируемого соединения методом сдвига равновесий. Тангенс угла наклона билогарифмической зависимости коэффициента распределения хрома(III) от концентрации тиоцианат-иона равен 4. Отношение $[\text{Cr}(\text{III})]:[\text{SCN}^-] = 1:4$.

Состав экстрагируемого комплекса подтвержден спектрофотометрическими исследованиями (рис. 3). В спектрах поглощения экстрагируемого соединения в изопропиловом спирте и в водной фазе наблюдаются максимумы при 415 и 560 нм, характерные для комплекса $[\text{Cr}(\text{SCN})_4]^-$ [13, 14]. Увеличение оптической плотности по сравнению с водной фазой происходит за счет абсолютного концентрирования, стабилизации и сольватации комплекса в экстракте. Следует отметить, что с увеличением концентрации лиганда в водной фазе в интервале 0,28–0,75 моль/дм³, наблюдается незначительное увеличение светопоглощения экстрактов при одинаковой степени извлечения аналита (R=98%), положение максимумов при этом не меняется. Это обусловлено тем, что наряду с преобладающей экстракцией комплекса $[\text{Cr}(\text{SCN})_4]^-$, извлекаются более координационно-насыщенные комплексы $[\text{Cr}(\text{SCN})_5]^{2-}$ и $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$, которые поглощают при тех же длинах волн, что и однозарядный комплекс, но имеют более интенсивную окраску [13]. Это подтверждается результатами экспериментальных исследований извлечения хрома(III) из водной фазы, содержащей раствор соли $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$, в оптимальных условиях экстракции.

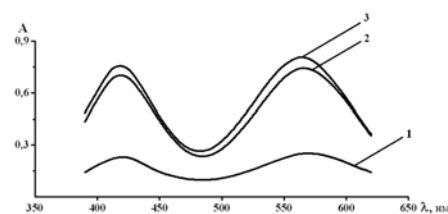


Рис. 3. Спектры поглощения тиоцианатных комплексов хрома(III) в водной фазе (1) при $c(\text{SCN}^-) = 0,75$ моль/дм³, и в экстракте ИПС (2 – $c(\text{SCN}^-) = 0,28$; 3 – $c(\text{SCN}^-) = 0,75$ моль/дм³); $c(\text{Cr}(\text{III})) = 0,0077$ моль/дм³; рН=1

В ИК-спектрах насыщенного экстракта тиоцианатного комплекса хрома(III), полученного в оптимальных условиях при концентрации лиганда 0,28 моль/дм³, присутствуют полосы поглощения, характерные для координированной через атом азота тиоцианатной группы 2049; 748; 484,5; 471 см⁻¹ ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$; $\nu_{\text{C}\equiv\text{S}}$; $\delta_{\text{N}\equiv\text{C}\equiv\text{S}}$) [15].

Состав экстрагируемого соединения можно представить в виде $(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{NCS})_4] \cdot z\text{R} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, где R – изопропиловый спирт. Для данного соединения рассчитана константа экстракции $K_{\text{ex}} =$

$= (2,1 \pm 0,2) \cdot 10^3$.

В оптимальных условиях Cr(III) можно отделить от элементов, образующих высокозарядные сульфатные комплексы (Sc, Ce, Zr, Hf, PЗЭ, Ca, Mg, Al) типа $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$ и др. Вместе с Cr(III) в органическую фазу практически полностью извлекаются V(IV,V) – R=95%, Co(II) – 99%, Bi(III) – 96%, Ti(IV) – 96%, но они не мешают фотометрическому определению Cr(III) с тиоцианат-ионами. Мешающее влияние V(IV) (95%) устраняли добавлением фосфат-ионов.

Результаты проведенных исследований были использованы для разработки методики экстракционно-спектрофотометрического определения хрома(III) в виде тиоцианатных комплексов. Прямолинейная зависимость наблюдается в интервале 50–500 мкг хрома(III), предел обнаружения, рассчитанный по 3S-критерию, составляет 54,5 мкг/см³.

С целью повышения чувствительности метода была разработана комбинированная методика фотометрического определения хрома(III) с XAS, модифицированным КПАВ [16]. Выбор данного реагента обусловлен его высокой чувствительностью и контрастностью. Прямолинейная зависимость наблюдается в интервале 1–20 мкг хрома(III), предел обнаружения, рассчитанный по 3S-критерию, составляет 1,24 мкг/см³. Нами установлено повышение избирательности определения хрома(III) с модифицированным XAS за счет применения в качестве высаливателя сульфата аммония, в присутствии которого Al(III), Zr(IV), PЗЭ образуют более устойчивые сульфатные комплексы, которые не извлекаются в органическую фазу. Показана возможность экстракционно-атомно-абсорбционного определения Cr(III). Разработанная комбинированная методика была апробирована при определении подвижных форм хрома(III) в образце шахтного отвала шахты «Холодная балка» г. Макеевки, Донецкая обл., отбор и подготовку проб проводили в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02-84.

Комбинированная методика спектрофотометрического определения подвижных форм хрома(III) с хромазуолом S

Навеску 5 г шахтного отвала помещают в коническую колбу, прибавляют 50 см³ ацетатно-аммонийного буферного раствора с pH 4,8, суспензию встряхивают в течение 1 ч, после чего фильтруют в мерную колбу вместимостью 100,0 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. В делительную воронку помещают 10 см³ полученного раствора, прибавляют необходимое для расслаивания фаз количество высаливателя. Кислотность создают 2 М раствором серной кислоты, вносят 2,5 см³ 2 М раствора KSCN. Мешающее влияние Fe(III) и V(IV) устраняют добавлением аскорбиновой кислоты и раствора фосфат-ионов. К водной фазе прибавляют необходимое

количество ПЭГ ($V_{\text{в.ф.}}:V_{\text{о.ф.}}=3:1$) и экстрагируют в течение 1 мин. Экстракт переносят в термостойкий стакан, pH устанавливается азотной кислотой до значения 3,6, контроль по универсальной индикаторной бумаге, после чего вносят 1 см³ 0,1% раствора XAS, 2,5 см³ ЦТА–Br и 2,5 см³ KHCO₃. Далее нагревают на кипящей водяной бане 5–7 минут, охлаждают при комнатной температуре, переносят в мерные колбы вместимостью 100 см³. Оптическую плотность измеряют относительно раствора холостого опыта при длине волны 640 нм. Содержание хрома(III) определяют по градуировочному графику, проведенному через все стадии анализа. Содержание хрома(VI) определяли спектрофотометрически с дифенилкарбазидом (ДФК). [17]

Правильность метода доказана методом «введено-найденно» на модельных растворах, содержащих Cr(VI), Fe(III), Ca(II), Mg(II), Al(III) и др. и сравнением с атомно-абсорбционным методом (табл. 2). Методика отличается экспрессностью (продолжительность определения составляет 20 мин), чувствительностью, избирательностью и хорошей воспроизводимостью ($S_r < 0,03$).

Таблица 2
Правильность определения хрома(III) в модельном растворе (n=6, P=0,95)

Состав модельного раствора	Метод анализа	Введено	Найдено, $\bar{C} \pm \delta$	S_r
		мкг/см ³		
Cr(VI) (при соотношении 1:2); Fe, Ca, Mg и др.	Предложенный метод	0,50	0,49±0,14	0,03
		1,0	0,95±0,13	0,01
	Атомно-абсорбционный метод	1,0	1,03±0,08	0,08

Таблица 3
Результаты определения хрома(III) и хрома(VI) в образце шахтного отвала (n=6, P=0,95)

	Метод анализа	Введено	Найдено	S_r
		$\bar{C} \pm \delta$, мг/кг		
Cr(III)	Предложенный метод	6,0	14,2±0,4	0,03
		–	8,2±0,3	0,03
	Атомно-абсорбционный	6,0	14,4±0,6	0,04
Cr(VI)	Спектрофотометрический с ДФК	0,10	0,28±0,02	0,06
		–	0,18±0,01	0,06

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. – М.: Наука, 1979. – 218 с.
2. Kalemkiewicz J., Soco E. Separation and determination of Cr(III) and Cr(VI) in environmental samples // Wiadomosci. – 2002. – Vol.56. – № 9-10. – P.857-875.

3. *Экстракция* роданидных и галогенидных комплексов металлов в двухфазных водных системах / Т.И. Нифантьева, В.М. Шкинев, Б.Я. Спиваков, Ю.А. Золотов // Журн. аналит. химии – 1989. – Т.64. – № 8. – С.1368-1371.
4. *Экстракция* металлов в двухфазных водных системах полимер – полимер – соль – вода / Т.И. Нифантьева, В.М. Шкинев, Б.Я. Спиваков, Ю.А. Золотов // ДАН СССР. – 1989. – Т.308. – № 4. – С.879.
5. *Rogers R.D., Bond A.H., Bauer C.V.* Metals ion separations in polyethylene glycol – based aqueous biphasic systems // Sep. science and technology. – 1993. – Vol.28. – № 5. – P.1091-1126.
6. *Шевчук И.А., Махно Ф.Я.* Закономерности экстракции анионов в системе вода неорганическая соль – полярный органический растворитель // Укр. хим. журн. – 1989. – Т.55. – № 4. – С.398-401.
7. *Симонова Т.Н., Дубровина В.А., Склярова Ю.А.* Экстракционно-фотометрическое определение хрома(III) с 4-(2-пиридилазо)резорцином в расслаивающихся водных системах // Укр. хим. журн. – 2011. – Т.77. – №12. – С.84-87.
8. *Симонова Т.Н., Дубровина В.А., Мусаева М.В.* Экстракционное извлечение тиоцианатных комплексов хрома(III) и спектроскопическое его определение с применением водорастворимых экстрагентов // Хімічні проблеми сьогодення: тези доп. Шостої Всеукр. наукової конф. студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю / Донецький нац. ун-тет. – 2012. – С.27.
9. *Мартынов А.П., Новак В.П., Резник Б.Е.* Хромазуrol S. Свойства. Метод очистки // Журн. аналит. химии. – 1977. – Т.32. – № 3. – С.519.
10. *Новаковский М.С.* Лабораторные работы по химии комплексных соединений. – Харьков: Изд-во харьковского ун-та, 1972. – С.84.
11. *Тихонов В.Н.* Комплексообразование элементов третьей группы периодической системы с хромазуролом S // Журн. аналит. химии – 1984. – Т.39. – № 10. – С.1796-1803.
12. *Панталер Р.П., Пуляева И.В.* Кинетическое определение малых количеств карбонатов // Журн. аналит. химии. – 1977. – Т.32. – С.394-395.
13. *Sh. Kaufman, Lewis S. Keyes.* Separation, Identification, and Spectra of the Anionic Chromium(III) – Thiocyanate Complexes // Anal. Chem. – 1964. – Vol.36. – № 9. – P.1777-1778.
14. *Голуб А.М., Кострова Р.А.* Изучение тиоцианатных комплексов хрома(III) в неводных растворах // Укр. хим. журн. – 1963 – Т.29. – С.784-798.
15. *Накомото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
16. *Тихонов В.Н., Данилова С.Г.* Трехкомпонентные комплексы элементов третьей группы периодической системы с хромазуролом S и цитилтриметиламмонием // Журн. аналит. химии. – 1980. – Т.35. – С.1264.
17. *Симонова Т.Н., Дубровина В.А., Денисова Л.И.* Экстракционно-фотометрическое определение хрома(VI) с дифенилкарбазидом в воде с применением двухфазных водных систем // Изв. ВУЗов. Сер. Химия и хим. технология. – 2010. – Т.53. – № 8. – С.22-25.

Поступила в редакцию 24.01.2013