

УДК 543.4: 546.87: 54.412.2

СОРБЦИЯ ВИСМУТА(III) НА СИЛИКАГЕЛЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ВИСМУТОЛОМ I

В.М. Иванов, Р.А. Полянский*

(кафедра аналитической химии; e-mail: sandro@analyt.chem.msu.ru)

Иммобилизацией висмута I на “Силохроме С-120” получен сорбент для извлечения ионов тяжелых металлов из растворов. В статическом режиме найдены оптимальные условия сорбции: pH 0–4; время контакта фаз 15 мин; концентрация висмута более 800 мкг/л; масса сорбента 200 мг; объем жидкой фазы 10 мл; емкость носителя по модификатору 80 мкмоль/г; разбавление раствора менее 250 м³/моль. Сорбционная емкость по висмуту составляет 230 мкг/г. Изучена кинетика старения сорбента. Висмут(III) десорбируют раствором HNO₃, потери не превышают 3%.

Одной из важных проблем химии до сих пор является разработка методов концентрирования и разделения микрокомпонентов разных систем. Для этого используют сорбцию, ионный обмен, хроматографию, экстракцию, соосаждение и другие методы, а также их комбинации. В большинстве методов необходим коллектор – твердая фаза, обычно с модифицированной поверхностью, на которой происходит концентрирование извлекаемого компонента. В качестве коллекторов используют различные соли и гидроксиды в методах соосаждения, полимерные иониты в ионном обмене, активные угли, некоторые органические и неорганические вещества для сорбции и хроматографии [1].

Весьма перспективны для целей концентрирования неуглеродные пористые носители, среди которых важнейшую роль играют аморфные кремнеземы (аэросил, силикагели и силохромы) [2] и некоторые алюмосиликаты (природные и синтетические цеолиты) [3], модифицированные различными веществами для извлечения из растворов определенных сорбатов. Для ионов тяжелых металлов в качестве модификаторов предпочтительны реагенты с хелатообразующими группировками, обеспечивающими наиболее полную хемосорбцию за счет координационных взаимодействий на границе раздела фаз [4].

Существуют два основных варианта введения подобных групп на носитель – ковалентное связывание с его поверхностными группами фрагментов, содержащих требуемые функциональные группы, и иммобилизация молекул органических реагентов за счет сил межмолекулярного взаимодействия. Сорбенты, полученные первым путем, обладают некоторыми преимуществами [2, 5], однако их получение включает довольно сложную подготовку, синтез и очистку веществ. Технологическое оформление вто-

рого варианта обычно гораздо проще, хотя имеется ряд требований к иммобилизуемым реагентам.

Висмут(III) образует наиболее устойчивые хелаты с реагентами, имеющими в молекуле электронодонорные атомы серы. Большое число работ посвящено изучению взаимодействия висмута и свойств образующихся комплексов с дитиокарбаминатами [6], производными дитизона [7] и другими веществами с серосодержащими функциональными группами. Висмутолы (производные 5-меркапто-1,3,4-тиадиазолтиона-2) занимают особое место в этом ряду как весьма чувствительные и избирательные реагенты именно на висмут [8]. Ряд исследований посвящен изучению как таутомерии и состояния в различных средах самих веществ этого класса [9], так и особенностей их взаимодействия с висмутом, теллуром и другими элементами [10], а также структуре, свойствам и применению в анализе образующихся хелатов [11, 12]. Тем не менее вопросу о возможности использования висмутолов в качестве модификаторов для сорбционного концентрирования элементов на кремнеземсодержащих носителях внимания практически не уделялось, хотя подобное применение этих реагентов представляется весьма перспективным.

Настоящая работа посвящена получению сорбентов на основе силохрома С-120, модифицированного висмутолом I, для извлечения из растворов элементов с большим сродством к серосодержащим реагентам и изучению их сорбционных характеристик по отношению к модельному иону висмут(III) при сорбции в статическом режиме.

Экспериментальная часть

Реагенты, растворы и аппаратура. Исходный раствор соли висмута(III) (0,865 мг/мл) готовили

*Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, кафедра аналитической химии (polyanskov_aleks@mail.ru).

согласно руководству [13] и стандартизовали титриметрически с помощью ЭДТА и пирокатехинового фиолетового, растворы меньшей концентрации готовили соответствующим разбавлением исходных. В качестве исходного носителя использован силикагель “Силохром С-120”. Ацетон для растворения висмута I имел квалификацию “х.ч.”. Буферные растворы готовили из H_2SO_4 , $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (“ч.д.а.”), NH_4Cl (“ч.д.а.”) и NH_3 . Кислотность растворов контролировали с помощью стеклянного электрода на иономере “рН-340”. Встряхивание проводили на аппарате АБУ-6с. Равновесные концентрации висмута в растворе и на сорбенте определяли экстракционно-фотометрически с дитизоном в CCl_4 при рН 10,5 [12]. Оптическую плотность растворов определяли на фотоэлектроколориметре КФК-2.

Методика приготовления сорбента. В широкогорлую коническую колбу емкостью 50 мл помещали 5 г высушенного при 120–130°C силикагеля “Силохром С-120”. Туда же прибавляли раствор висмута I (0,06 г реагента в ~10 мл ацетона) и вводили пипеткой еще 2–3 мл ацетона так, чтобы жидкость покрывала силикагель слоем не более 0,5–1,0 мм. После равномерного распределения силикагеля по дну колбы смесь оставляли на 3 сут в темноте при комнатной температуре для практически полного испарения растворителя. Полученный сорбент имеет рассчитанную емкость по модификатору 80 мкмоль/г. В случае изучения влияния количества модификатора аналогично получали сорбент с 40 мкмоль реагента на 1 г силикагеля, уменьшая исходную массу висмута. Для приготовления сорбентов с еще меньшей емкостью прибавляли к навескам по 0,5 г силикагеля 1,00; 0,50; 0,25 и 0,10 мл $1 \cdot 10^{-2}$ М ацетонового раствора висмута I, доводя жидкость до необходимого уровня, удаляя растворитель, как описано выше, и получая сорбенты соответственно с 20, 10, 5 и 2 мкмоль модификатора на 1 г силикагеля. Полученные сорбенты не обнаруживали видимых изменений основных физико-механических характеристик исходного силохрома и имели желтоватые оттенки, интенсивность которых зависела от количества нанесенного модификатора.

Сорбция в статическом режиме. К определенному объему раствора соли висмута с известной концентрацией и фиксированной кислотностью прибавляли навеску сорбента, встряхивали в течение заданного времени, разделяли фазы декантацией, промывая твердый остаток небольшим количеством дистиллированной воды. В объединенной водной фазе определяли остаточную концентрацию висмута(III).

Десорбция. Для определения количества висмута в фазе сорбента последний обрабатывали 5 мл HNO_3

(1:1) на водяной бане при 80°C в течение 1 ч. Раствор декантировали, остаток промывали 2 раза дистиллированной водой, в объединенной водной фазе определяли сорбированное количество висмута (III).

Определение висмута. К анализируемому раствору прибавляли 1 мл 0,05 М раствора MgSO_4 , 1 мл 0,42 М раствора ЭДТА, создавали рН 10,5 с помощью 10%-го NH_3 . Далее смесь переносили в делительную воронку и экстрагировали 0,011%-ным раствором дитизона в CCl_4 порциями по 2 мл до тех пор, пока органический слой не переставал окрашиваться дитизонатом висмута в красный цвет. Экстракты собирали в мерную колбу емкостью 25 мл, доводили до метки CCl_4 , отфильтровывали через бумажный фильтр в кювету ($l = 5$ мм) и фотометрировали при 470 нм ($\lambda = 8 \cdot 10^4$ [12]) относительно нулевого раствора.

Расчеты. Относительную погрешность (Δ , %) определяли по формуле

$$\Delta = \frac{-m_{\text{исх}} + m_{\text{ост}} + m_{\text{сорб}}}{m_{\text{исх}}} \cdot 100\%$$

где $m_{\text{исх}}$ – масса висмута(III) в растворе до сорбции, $m_{\text{ост}}$ – найденное остаточное количество висмута после сорбции, $m_{\text{сорб}}$ – поглощенное сорбентом количество висмута, определенное после десорбции.

Результаты и их обсуждение

Выбор реагента, носителя и контрольного метода.

В качестве иммобилизуемого реагента выбран висмут I, так как он обладает свойствами, необходимыми для концентрирования тяжелых металлов на кремнеземсодержащих носителях, а именно: быстро образуются устойчивые комплексные соединения; мала растворимость в воде как реагента, так и образующихся хелатов большинства металлов в широком интервале рН; устойчив в кислых средах; в молекуле присутствуют электроотрицательные атомы, способствующие образованию межмолекулярных связей с поверхностью носителя; хорошо растворяется в ацетоне, позволяя сорбировать реагент на пористой основе при постепенном испарении легколетучего растворителя. Кроме того, в литературе не обнаружено сведений о применении висмутов в подобных процессах.

Выбор в качестве модельного кремнеземсодержащего носителя силикагеля “Силохром С-120” обусловлен его стандартными физико-механическими характеристиками, поверхностным слоем, благоприятным для удерживания исследуемого модификатора и образующихся комплексных соединений. Еще одно преимущество выбранного носителя – его белизна, позволяющая предварительно визуально оценивать

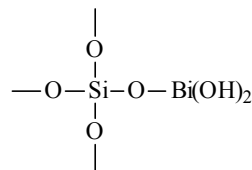
количество извлеченного металла в зависимости от интенсивности окраски. Так, исходный сорбент, имеющий вследствие присутствия модификатора желтоватый оттенок, после контакта с раствором, содержащим висмут(III), приобретает оранжевую окраску хелата, интенсивность которой пропорциональна количеству сорбированного висмута. Таким образом, впоследствии перспективно применение полученной системы “силохром–висмутол I” в тест-определениях висмута [14].

Методика экстракционно-фотометрического определения висмута(III) с дитизоном, несмотря на относительно высокую длительность каждого определения, удобна легкостью приведения среды к оптимуму экстракции добавлением NH_3 , малым влиянием исходной величины pH, ионной силы раствора, отсутствием в условиях определения мешающих примесных ионов. Согласно методике [12], к раствору перед нейтрализацией аммиаком необходимо прибавление 2 мл 0,5%-ого раствора MgЭДТА^{2-} во избежание гидролиза висмута(III) и маскировки прочих ионов. Нами выяснено, что комплексопат магния, полученный смешением равных объемов 0,05 М растворов MgSO_4 и ЭДТА в нейтральной среде (получается ~0,5%-й раствор MgЭДТА^{2-}), выпадает в кристаллическом состоянии в течение 20–30 мин. Применение остаточного раствора приводит к высокой погрешности определения, поэтому во избежание связанных с определением погрешностей мы предлагаем готовить этот раствор непосредственно перед применением, либо при перемешивании прибавлять последовательно к определяемому раствору по 1 мл 0,05 М растворов MgSO_4 и ЭДТА.

Влияние кислотности среды. Выбранные для исследования модификатор и носитель обладают весьма заметными протолитическими свойствами. Кроме того, определяемый ион в водных растворах имеет высокую склонность к гидратации с образованием частиц различного состава, размеров и заряда в зависимости от pH. Поэтому важным фактором, влияющим на извлечение висмута(III) полученным сорбентом, является кислотность контактирующего с ним раствора. Характер этого влияния на сорбцию висмута модифицированным силикагелем в сравнении с исходным носителем при кислотности от 2 М H_2SO_4 до pH 7 показан на рис. 1.

Видно, что немодифицированный носитель (рис. 1, кривая 1) в кислых средах (pH < 4,5) извлекает висмут(III) в небольшой степени, что говорит о малом сродстве поверхности силикагеля и преобладающих при этой кислотности ионных форм висмута. В узком интервале pH (4,5–5,0) сорбция резко увеличивается, а при pH 7 становится практически

постоянной (> 90 %). Скачок обусловлен изменением механизма сорбции за счет увеличения вследствие гидролиза доли висмута в виде BiO^+ и других оксо-частиц в указанном интервале pH. Эти частицы имеют повышенное сродство к силанольным группам поверхности силикагеля за счет образования водородных связей. При дальнейшем повышении pH вполне возможно и ковалентное связывание висмута с поверхностью силикагеля, например



Установлено, что по аналогичному механизму при увеличении pH на силикагелях сорбируются и многие другие металлы, причем сорбция такого типа обратима при подкислении раствора, а pH ее начала тем ниже, чем больше заряд иона металла, меньше его радиус и сила образованного этим ионом основания.

Иначе происходит сорбция на модифицированном силикагеле (рис. 1, кривая 2). На графике зависимости (среда 1 М H_2SO_4) довольно четко определяется плато максимальной ($R = 82\text{--}91\%$) сорбции в области кислотности до pH 4,5. Этот интервал является оптимальным для извлечения висмута(III) висмутолом I на поверхности силикагеля за счет комплексообразования. Некоторое снижение величины R в среде 2 М H_2SO_4 мы связываем с уменьшением доли активных молекул висмутола за счет конкурирующей реакции протонирования, согласно

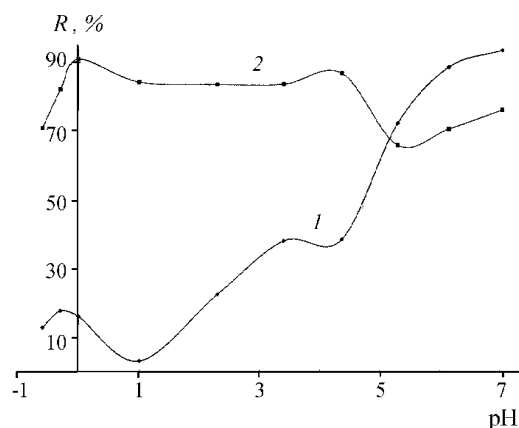


Рис. 1. Влияние кислотности среды на сорбцию висмута(III) исходным силохромом (1) и модифицированным висмутолом I (2) в статических условиях (время контакта 30 мин, исходное содержание висмута 43,3 мкг, содержание висмутола I на поверхности модифицированного носителя 80 мкмоль/г, объем раствора 10 мл, масса сорбента 0,2 г)

[9]. Примечательно, что при pH 4,5–5,0 восходящая ветвь кривой 1 соответствует нисходящей на кривой 2 (рис. 1). Это свидетельствует о переходе в нереакционноспособную форму по отношению к хелатообразованию не реагента на поверхности носителя, а именно висмута(III). Гидролизированные формы висмута более склонны к взаимодействию на свободной поверхности силикагеля при увеличении pH, что подтверждается некоторым повышением сорбции при pH 5–7 (рис. 1, кривая 2). Поверхность модифицированного силикагеля более занята, что объясняет меньшую степень извлечения им висмута в этой области pH по сравнению с исходным (рис. 1, кривая 1). При дальнейшем повышении pH преобладают малорастворимые формы висмута(III), а также замечено, что при pH > 8–9 начинается десорбция висмута I с поверхности носителя за счет ионизации групп –SH. Ввиду вышесказанного изучение сорбции в щелочной среде оказалось нецелесообразным.

С учетом выявленных закономерностей дальнейшие исследования проводили при pH 0 (в среде 0,5 М H₂SO₄), что входит в интервал оптимальной кислотности сорбции висмута за счет хелатообразования. Кроме того, наличие сравнительно большой и фиксированной концентрации кислоты, не вступающей с определяемым ионом в конкурирующие реакции и препятствующей его гидролизу, не требует введения каких-либо дополнительных компонентов.

Оптимальное время контакта фаз выявляли в статическом режиме встряхиванием анализируемого раствора с навеской модифицированного сорбента при прочих равных условиях. После декантации определяли остаточное количество висмута в растворе, контролируя потери и подтверждая достоверность определений десорбцией металла с сорбента, находя таким образом его сорбированное количество. Зависимость степени извлечения R висмута(III) и относительной величины погрешности определения Δ, включающей потери, от времени контакта сорбента с раствором τ_{конт} приведена ниже (pH 0, исходное содержание висмута 43,3 мкг, количество висмута I на поверхности модифицированного силикагеля 80 мкмоль/г, объем раствора 10 мл, масса сорбента 0,2 г):

τ _{конт} , МИН	R, %	Δ, %
0	0	-2,7
1	33,6	2,2
3	50,5	2,2
6	77,3	-0,2
10	88,2	-3,7
15	89,7	-1,6
20	90,3	-1,4
30	90,5	-1,7
50	91,0	-2,6

Видно, что сорбция достигает практически постоянного значения уже при 10–15 мин контакта фаз, а в дальнейшем остается постоянной. В последующих экспериментах этот параметр устанавливали в пределах 30–40 мин.

Влияние концентрации висмута(III) на его извлечение полученным сорбентом изучали с целью определения сорбционной емкости модифицированного силихрома. После встряхивания твердой фазы с раствором определенной концентрации десорбировали и определяли висмут(III). Полученная зависимость представлена на рис. 2. На приведенной кривой хорошо заметны два участка, подчиняющихся различным закономерностям, и точка перегиба при исходной концентрации висмута(III) около 170 мкг/мл. В области малых концентраций наблюдается резкое увеличение массы сорбированного висмута, а по прохождении экстремума при дальнейшем увеличении концентрации висмута(III) данная функция возрастает в небольшой степени и практически линейно. Мы связываем подобный ход рассмотренной зависимости с изменением механизма сорбции за счет полного насыщения модификатора на поверхности носителя в точке перегиба. Дальнейшее увеличение количества сорбированного висмута при избытке последнего идет, по-видимому, по механизму физической адсорбции. Таким образом, по массе висмута, поглощенной сорбентом в точке экстремума, можно судить о фактической сорбционной емкости сорбента по ионам висмута(III) для комплексообразования на поверхности (СЕ = 230 мкг/г или 1,1 мкмоль/г). С учетом исходного количества импрегнированного реагента (80 мкмоль/г) и стехиометрического соотношения для комплекса висмута(III) с висмутолом I (1:3) полученная величина СЕ довольно мала. Вероятно, это связано с особенностями иммобилизации реагента на поверхности силихрома, а также с малым временем контакта фаз, что требует дальнейшего изучения.

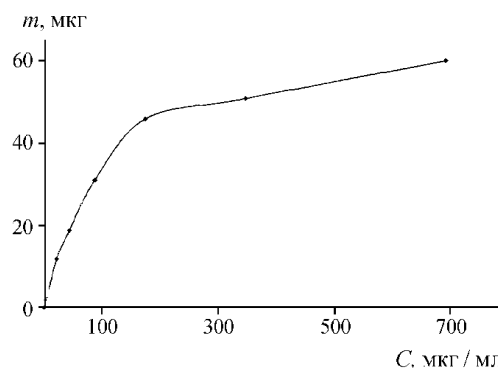


Рис. 2. Влияние исходной концентрации висмута(III) на его сорбированную массу (время контакта 3 мин, pH 0, содержание висмута I на поверхности модифицированного силикагеля 80 мкмоль/г, объем раствора 10 мл, масса сорбента 0,2 г)

Масса сорбента для каждого определения является важным параметром, изменяя который можно получить ценные характеристики изучаемого процесса сорбции. Остаточную концентрацию висмута после сорбции определяли экстракционно-фотометрически с дитизином, сходимость результатов проверяли в некоторых случаях определением сорбированного количества висмута его десорбцией и последующим определением. Ниже приведен ряд, отображающий зависимость степени извлечения (R) от навески сорбента (m) при прочих равных условиях (рН 0, время контакта 30 мин, исходное содержание висмута 43,3 мкг, количество висмута I на поверхности модифицированного силикагеля 80 мкмоль/г, объем раствора 10 мл):

m , мг	20	50	100	150	200	300	400
R , %	18,7	32,0	45,4	56,1	75,6	88,1	97,0

Масса сорбированного висмута (m') в соответствии с этой зависимостью в пересчете на 1 г сорбента приведена ниже:

m , мг	20	50	100	150	200	300	400
m' , мкг/г	403,9	277,1	196,2	161,6	163,5	126,9	104,9

Видно, что при малой массе сорбента степень извлечения висмута также невелика, однако в этом случае величина m' закономерно больше и достигает 400 мкг/г при навеске сорбента 20 мг. Зависимость m' от m имеет логарифмический характер. Усредненная кривая этой зависимости выходит на пологий участок при m около 200 мг. При изучении других параметров мы использовали именно эту массу сорбента.

Степень насыщения носителя модификатором является одним из важнейших факторов, влияющих на сорбцию определяемого элемента. Это влияние изучали приготовлением ряда сорбентов, содержащих 0, 2, 5, 10, 20, 40 и 80 мкмоль висмута I на 1 г силохрома. С учетом ограничения по растворимости реагента в ацетоне (около 6 мг/мл при 20°C) сорбент с емкостью по модификатору 80 мкмоль/г с применением приведенной выше методики получения сорбентов близок к максимально возможному пределу. Зависимость извлечения (R) висмута(III) от степени насыщения носителя модификатором (n) приведена на рис. 3. Из графика (рис. 3) видно, что уже при $n = 2$ мкмоль/г, ионы висмута(III) сорбируются лучше более чем в 7 раз по сравнению

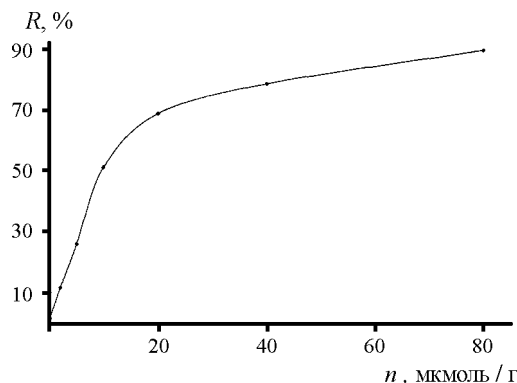


Рис. 3. Зависимость извлечения (R) висмута(III) от степени насыщения носителя модификатором (n) (время контакта 30 мин, рН 0, исходное содержание висмута 43,3 мкг, объем раствора 10 мл, масса сорбента 0,2 г)

с исходным силохромом. Резкое возрастание величины R до 69% продолжается с увеличением степени насыщения сорбента до 20 мкмоль/г. Дальнейшее увеличение параметра n приводит к плавному возрастанию рассматриваемой функции, и при $n = 80$ мкмоль/г сорбция определяемого иона достигает ~90%. Для исследования влияния других параметров использовали именно последний сорбент.

Полученные для различных сорбентов значения сорбции висмута позволили рассчитать молярное соотношение хелатообразующего модификатора и сорбированного им на силикагеле висмута(III), показывающее, сколько в каждом случае молей висмута I (Bis I) необходимо для извлечения 1 моль ионов металла из раствора. Этот ряд приведен ниже (рН 0, время контакта 30 мин, исходное содержание висмута 43,3 мкг, объем раствора 10 мл, масса сорбента 0,2 г):

n , мкмоль/г	0	2	5	10	20	40	80
$\nu(\text{Bis I}):\nu(\text{Bi})$	–	83,3	92,5	94,6	139,3	245,7	434,8

Указанная в литературных источниках стехиометрия в растворе $i(\text{Bis I}):i(\text{Bi}) = 3:1$ [8] в данном случае не просматривается. Видно, что извлечение висмута полученными сорбентами, особенно с высоким насыщением модификатором, требует 100-кратного и более избытка висмута на носителе по отношению к определяемому металлу, однако, как показано выше, степень извлечения висмута(III) достигает необходимых значений именно при высоком содержании реагента на поверхности силохрома. Столь малая степень участия осажденного реагента в сорбционном процессе объясняется, по-видимому, особенностями иммобилизации его на силикагеле с образованием поверхностей с небольшой реакцион-

ной способностью. Более детальное изучение механизма взаимодействия висмута I с кремнеземсодержащими пористыми веществами позволит ответить на данный вопрос и оптимизировать сорбционную активность подобных систем.

Разбавление раствора, оптимальное для извлечения висмута(III) полученным сорбентом, изучали введением в ряд исходных растворов различного объема равных количеств висмута(III). Ниже приведена зависимость сорбции (R) определяемого иона от общего объема ($V_{\text{общ}}$) жидкой фазы и соответствующего ему исходному разбавлению ($c_{\text{исх}}^{-1}$) по ионам висмута(III) (рН 0, время контакта 30 мин, исходное содержание висмута 43,3 мкг, количество висмута I на поверхности модифицированного силикагеля 80 мкмоль/г, масса сорбента 0,2 г):

$V_{\text{общ}}$, мл	5	10	20	50	100	250	500
$c_{\text{исх}}^{-1}$, м ³ /моль	24,2	48,3	96,6	242	483	1208	2420
R , %	89,7	74,7	50,5	17,4	12,8	10,3	9,3

Видно, что сорбция резко убывает при возрастании разбавления раствора до 242 м³/моль, что соответствует концентрации висмута 865 мкг/л. При больших разбавлениях сорбция убывает незначительно и остается на уровне 10 %. Ввиду этого полученный сорбент целесообразно использовать при разбавлении не более, чем 250 м³/моль (концентрация висмута более 800 мкг/л).

Устойчивость модификатора на сорбенте. Компактный висмут I при обычных условиях хранения довольно устойчив и сохраняет свои свойства длительное время. Однако при иммобилизации этого реагента на носителе с развитой поверхностью возможно гораздо более быстрое его разложение за счет огромного возрастания в этом случае площади контакта фазы модификатора с внешней средой. В связи с вышесказанным целесообразно было изучить скорость процесса старения модифицированного изучаемым реагентом силохрома.

Для этого полученный сорбент поместили в склянку из темного стекла и сохраняли в защищенном от света месте при температуре 20±2°С. Кинетику его старения определяли по способности извлекать висмут(III) из раствора. Для этого через определенные промежутки времени проводили сорбцию согласно приведенной выше методике и в последующем определяли концентрации висмута(III). Зависимость степени извлечения (R) системой “Си-

ликагель–Висмут I” в статическом режиме от времени с момента приготовления сорбента (δ) приведена ниже (рН 0, время контакта фаз 30 мин, исходное содержание висмута 43,3 мкг, количество висмута I на поверхности модифицированного силикагеля 80 мкмоль/г, объем раствора 10 мл, масса сорбента 0,2 г):

τ , недели	1	2	3	4	5	6	7
R , %	91,3	88,2	84,3	79,2	75,1	72,7	67,3

Эта зависимость имеет линейный вид, что характеризует процесс старения сорбента в соответствии с кинетическим уравнением нулевого порядка. Рассчитанное время полупревращения модификатора на носителе (двукратное уменьшение R) составляет около 12 недель. Нежелательный процесс понижения сорбционной активности изучаемой системы с течением времени связывается, вероятно, с окислительной и фотохимической деструкцией молекул иммобилизованного реагента на развитой поверхности носителя.

Десорбция. Важной составляющей сорбционных процессов является возможность легкого перевода поглощаемого сорбентом вещества снова в раствор. Это способствует решению задачи концентрирования и в ряде случаев отделения изучаемого компонента. В рамках настоящей работы изучены три варианта десорбции висмута с поверхности модифицированного сорбента. Первый вариант включал термический обжиг отработанного сорбента при 600°С с последующей обработкой 0,05 М Н₂SO₄. В этом случае потери висмута достигали 90%, что связано, видимо, с восстановлением его до металла и заметной летучестью последнего в этих условиях (давление насыщенных паров 0,1 мм рт. ст. при 614°С [15]). Снижение температуры обработки до 300°С в рамках второго варианта снизило потери до допустимых значений, однако носитель в этом случае приобретал темный цвет вследствие разложения сорбатов. Потери в этом случае можно объяснить неполным переходом висмута в раствор, обусловленным его блокированием в обуглившимся частицах. Третий вариант предполагал обработку отработанного сорбента нагреванием с раствором HNO₃. Уже при комнатной температуре в этом случае наблюдался переход сорбатов в раствор с образованием коллоидной серы, а при нагревании происходило дальнейшее окисление серы до SO₄²⁻, раствор становился прозрачным, а сорбент полностью обесцвечивался. Определение висмута(III) в этом растворе показало хорошую сходимость результатов, потери во всех

случаях не превышали 3%. Этот вариант десорбции, методика которого приведена выше, мы применяли для контроля результатов. Снижение объема HNO_3

и усовершенствование методик приготовления сорбента и проведения сорбции позволят увеличить фактор концентрирования висмута.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. М., 1988.
2. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. М., 1986. С. 21.
3. Белинская Ф.А., Жданов С.П., Матерова Е.А., Шубаева М.А. Теория ионного обмена и хроматографии. М., 1968. С. 37.
4. Дьяченко Н.А., Трофимчук А.К., Вовк М.В., Сухан В.В. // Укр. хим. журн. 1992. 58. № 11. С. 962.
5. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К. // ЖАХ. 2003. 58. № 7. С. 692.
6. Бырчко В.М. Дитиокарбаматы. М., 1984. С. 134.
7. Иванчев Г. Дитизон и его применение. М., 1961. С. 71.
8. Бусев А.И., Симонова Л.Н., Гапонюк Э.И. // ЖАХ. 1968. 23. № 1. С. 59.
9. Самкаева Л.Т., Симонова Л.Н., Бусев А.И., Гень Л.И., Доронных В.П. // ЖАХ. 1979. 34. № 2. С. 226.
10. Бусев А.И., Симонова Л.Н., Заюкова Н.Д. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1968. 9. № 1. С. 119.
11. Бусев А.И., Симонова Л.Н., Самкаева Л.Т. // Новые методы инструментального анализа. М., 1979. С. 140.
12. Умланд Ф., Янсен А., Тириг В., Вюни Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М., 1975.
13. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М., 1970.
14. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М., 2002.
15. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л., 1978. С. 58.

Поступила в редакцию 10.05.05

SORPTION OF BISMUTH(III) IONS BY BISMUTHOL I IMMOBILIZED ON SILICA GEL

V.M. Ivanov, R.A. Polyanskov

(Division of Analytical Chemistry)

By immobilizing of bismuthol I on Silochrom C-120 is received a sorbent for extraction of heavy metals from solutions. The optimal conditions sorption of bismuth(III) are found. In static conditions pH 0–4, time of phases contact for achievement of balance 15 min, concentration of bismuth more 800 mcg/l, sorbent mass 200 mg, volume of solution 10 ml, capacity of matrix 80 mmol/g (bismuthol) or 230 mg/g (bismuth). The kinetic of sorbent aiging is studied. Bismuth quantitative is desorbed of nitric acid.