

УДК: 543.4:535.6

СОРБЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА(III) В РУДАХ И КОНЦЕНТРАТАХ

А. Н. Чеботарев, В. П. Дубовый, Д. В. Снигур*

(кафедра аналитической химии, Одесский национальный университет
им. И.И. Мечникова; *e-mail: denis270892@yandex.ru)

С применением математического планирования эксперимента по методу латинских квадратов оптимизированы условия сорбции Bi(III) из разбавленных водных растворов и его десорбции с поверхности силикагеля L100/250. Установлено, что максимальная степень сорбции (95–98%) достигается при pH 4,5 вблизи точки нулевого заряда силикагеля и доминирования в растворе мономерных гидроксоформ Bi(OH)_3 . Время сорбции не превышает 30 мин при навеске сорбента 0,4 г, а максимальная десорбция наблюдается при элюировании Bi(III) 0,5 М раствором азотной кислоты в течение 20 мин. Разработана сорбционно-спектроскопическая методика определения Bi(III) с ксиленоловым оранжевым. Градуировочный график линеен в интервале концентраций 0,25–6,0 мкг/мл, а пределы обнаружения и определения соответственно равны 0,09 и 0,28 мкг/мл. Предложенная методика апробирована на стандартных образцах вольфрамовых руд и молибденового концентрата, а величина s , не превышает 0,04.

Ключевые слова: сорбция, силикагель, спектрофотометрия, висмут(III), ксиленоловый оранжевый.

Одна из важных задач аналитической химии состоит в разработке экологически безопасных методик определения микроколичеств аналитов разной природы. Актуальным остается также поиск новых и совершенствование существующих методов концентрирования и разделения микрокомпонентов разных химических систем. Для достижения рационального сочетания экобезопасности и эффективности концентрирования можно использовать сорбцию. Из большого числа сорбентов следует выделить группу синтетических пористых кремнийсодержащих материалов, таких как силикагели. Последние, кроме доступности, характеризуются рядом ценных свойств: отсутствием собственной окраски, механической прочностью, химической и термической устойчивостью [1].

Висмут и его соединения нашли широкое применение в промышленности (металлургическая, фармацевтическая, стекольная и др.). Мировая практика показывает, что хотя висмут и образует собственные минералы, в основном он извлекается попутно при переработке полиметаллических руд и концентратов, содержащих десятые и сотые доли процента этого металла [2]. Возникает необходимость контроля над содержанием висмута в рудах и концентратах, готовой продукции, сточных водах и объектах окружающей среды. Для определения содержания висмута разработаны

достаточно чувствительные атомно-спектральные (атомно-абсорбционные, атомно-эмиссионные и атомно-флуоресцентные) [3–5], а также инверсионно-вольт-амперометрические методики [6, 7]. Для перечисленных способов характерны трудоемкость и дороговизна, а ионометрическим методикам, например [8], присуща потеря воспроизводимости из-за недолговечности работы пленочных мембран. В связи с вышесказанным рекомендуется использовать спектрофотометрию для определения висмута в виде комплекса с ксиленоловым оранжевым (КО) [9, 10]. К недостаткам данного способа определения висмута можно отнести необходимость использования токсичных экстрагентов и маскирующих реагентов, а также разрозненность данных о химико-аналитических характеристиках комплекса Bi(III) с КО. В работе [11] нами изучены особенности комплексообразования Bi(III) с КО. Показано, что в исследуемой химической системе образуются три комплекса разной стехиометрии. При pH 1,0 в избытке реагента образуется комплекс состава $\text{Bi(III):КО} = 1:1$ ($\lambda = 540$ нм, $\varepsilon = 17000$), а в избытке Bi(III) наблюдается его димеризация с образованием комплекса состава $\text{Bi(III):КО} = 2:2$ ($\lambda = 560$ нм, $\varepsilon = 24000$). При pH 6,8 образуется комплекс состава $\text{Bi(III):КО} = 1:2$ со слабыми светопоглощающими свойствами ($\lambda = 500$ нм, $\varepsilon = 9000$). В качестве

аналитической формы рекомендован комплекс состава $\text{Vi(III):KO} = 1:1$, при использовании которой закон Бера выполняется в диапазоне концентраций Vi(III) 0,4–10,0 мкг/мл. По нашему мнению, устранить первый недостаток можно, заменив экстракцию сорбцией. Например, в работах [12, 13] отмечен ряд преимуществ сорбции и показана возможность концентрирования Vi(III) на силикагеле С-120 с иммобилизованным висмутом I, а также на волокнистых ионообменниках с 4-(2-пиридилазо)резорцином.

Цель настоящей работы заключается в оптимизации условий сорбционного концентрирования Vi(III) и его последующее спектрофотометрическое определение в рудах и концентратах с ксиленоловым оранжевым.

Материалы и методики исследований

Рабочий раствор KO ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) готовили растворением точной навески сухого реагента квалификации «ч.д.а.» в дистиллированной воде. Стандартный 0,1 моль/л раствор Vi(III) готовили растворением 2,090 г металлического висмута («ос.ч.») в горячей концентрированной азотной кислоте и после охлаждения разбавляли 0,1 моль/л раствором HNO_3 до 100 мл. Растворы с меньшими концентрациями готовили разбавлением исходных растворов непосредственно перед использованием. В работе применяли реактивы квалификации не ниже «ч.д.а.», необходимую кислотность создавали растворами азотной кислоты и гидроксида натрия; использование буферных растворов ограничено в связи с возможностью взаимодействия Vi(III) с их составляющими.

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометрах «СФ-56» (ОКБ «ЛОМО-Спектр», РФ) и «Specord UV VIS» («Carl Zeiss», Германия) в кюветах с толщиной поглощающего слоя l , равной 1, 2 и 3 см в интервале длин волн 380–780 нм. Кислотность среды контролировали с помощью стеклянного электрода «ЭСЛ-63-07» в паре с хлорсеребряным электродом сравнения «ЭВЛ-1М3» на иономере «И-160».

Сорбцию Vi(III) силикагелем L100/250 и десорбцию проводили в статическом режиме. Условия сорбции оптимизировали, варьируя кислотность среды, время контакта фаз и массу навески сорбента с применением планирования эксперимента по методу латинских квадратов [14]. В качестве элюентов для десорбции Vi(III) использовали растворы азотной кислоты (0,01–

1,0 моль/л). Растворы других минеральных кислот не использовали в связи с негативным влиянием их анионов на образование комплексов Vi(III) с KO [11].

Результаты и их обсуждение

Важнейшим параметром, определяющим эффективность сорбционного концентрирования ионов гидролизующихся металлов, считается кислотность среды. С одной стороны, величина pH определяет равновесный состав гидроксоформ Vi(III) , а с другой – влияет на состояние поверхностных групп сорбента. Кривая зависимости степени сорбции (S , %) от pH приведена на рис. 1.

Как видно из рис. 1, степень сорбции Vi(III) возрастает с повышением pH, а количественное извлечение наблюдается при $\text{pH} > 3$. Таким образом, максимальная степень сорбции наблюдается вблизи точки нулевого заряда силикагеля ($\text{pH}_{\text{т.н.з.}} = 2,5–3,5$) и доминирования в растворе мономерных гидроксоформ Vi(OH)_3 [15]. Дальнейшую оптимизацию условий сорбционного извлечения Vi(III) из водных растворов и его десорбцию с поверхности силикагеля выполняли с применением планирования эксперимента по методу латинских квадратов [14], полученные результаты обобщены в табл. 1.

Изучено влияние посторонних ионов на величину оптической плотности комплекса Vi(III) с KO при pH 1,0 после десорбции и установлено, что

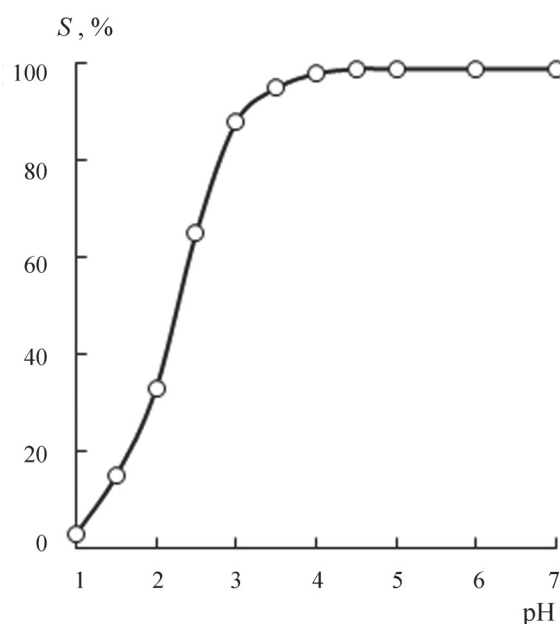


Рис. 1. Зависимость степени сорбции Vi(III) от кислотности среды: $m = 0,4$ г, $t = 30$ мин

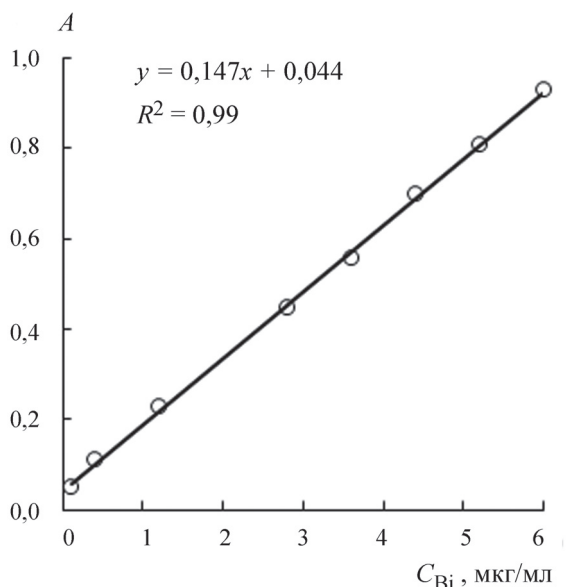


Рис. 2. Градуировочный график для сорбционно-спектрофотометрического определения Вi(III) с ксиленоловым оранжевым, $\lambda = 540$ нм ($l = 2$ см)

определению не мешают ионы щелочных, щелочноземельных металлов и Mg^{2+} , а также ряд других ионов в следующих соотношениях 1:2000 (Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cl^-); 1:1000 (Pb^{2+} , Ni^{2+}); 1:50 (Cu^{2+} , Hg^{2+}); 1:10 Co^{2+} ; 1:20 F^- ; 1:10 Br^- ; 1:5 I^- . Определению мешают ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , которые маскируются аминоуксусной, винной, яблочной или малоновой кислотами.

Градуировочный график (рис. 2) для спектрофотометрического определения Вi(III) с КО после концентрирования, сорбционного отделения от сопутствующих компонентов и десорбции с поверхности силикагеля линеен в интервале концентраций 0,25–6,0 мкг/мл, а пределы обнаружения (3σ) и определения (10σ) соответственно равны 0,09 и 0,28 мкг/мл.

Методика сорбционно-спектрофотометрического определения Вi(III) с КО апробирована при анализе стандартных образцов вольфрамовой руды и молибденового концентрата (табл. 2).

Анализ данных, представленных в табл. 2, позволяет заключить, что предложенная методика свободна от систематических погрешностей и характеризуется приемлемой воспроизводимостью.

Методика определения Вi(III) в рудах и концентратах

В тигель помещают навеску руды массой 0,5–1,0 г и прокалывают 15 мин в предварительно разогретой до температуры 600 °С муфельной печи. После этого в тигель добавляют сухой гидроксид натрия массой 10 г и сплавляют в муфельной печи еще в течение 15 мин. Охлаждают до комнатной температуры и растворяют в 50 мл азотной кислоты (1:1). Полученный раствор переносят в мерный стакан вместимостью 200 мл, добавляют 5 мл 5%-го раствора нитрата марганца(II) и в два приема добавляют 10 мл 0,6%-го раствора перманганата калия. Раствор фильтруют через фильтр Шота

Таблица 1

Оптимальные параметры сорбционного извлечения Вi(III) из разбавленных водных растворов и его десорбции с поверхности силикагеля

Время сорбции, мин	30	Время десорбции, мин	20
$m_{\text{сорбента}}$, г	0,4	C (HNO_3), моль/л	0,5
pH	4,5	V (HNO_3), мл	15
Степень сорбции, %	95–98	Степень десорбции, %	95–97

Таблица 2

Результаты сорбционно-спектрофотометрического определения Вi(III) в стандартных образцах

Стандартный образец	Содержание Вi, %	Найдено Вi, %	s_r
1713-79 Руда вольфрамовая	0,015	0,0135±0,0011	0,04
2039-81 Руда вольфрамовая	0,023	0,0243±0,0012	0,03
2157-81 Концентрат молибденовый	0,056	0,0521±0,0022	0,02

и растворяют осадок в смеси концентрированной азотной кислоты и пероксида водорода H_2O_2 (50%), упаривают до объема 30–40 мл, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки дистиллированной водой.

Для сорбционно-спектрофотометрического определения $Bi(III)$ из раствора, полученного в результате пробоподготовки, отбирают аликвоту 5–10 мл, помещают в мерный стакан емкостью 50 мл, добавляют 6 мл раствора малоновой кислоты (1,0 моль/л), 5 мл раствора аминокусусной кислоты (0,1 моль/л) и устанавливают рН 4,5. Содержание стакана переносят в коническую колбу емкостью 100 мл, в которую помещают 0,4 г силикагеля L 100/250. Колбу помещают на аппарат для встряхивания на 30 мин. Содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента», фильтр переносят в коническую колбу и добавляют 15 мл раствора азотной кислоты (0,5 моль/л) и десорбируют $Bi(III)$ в течение 20 мин. Содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента» в мерную колбу емкостью 25 мл, добавляют 2,5 мл раствора ксиленолового оранжевого с концентрацией $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, устанавливают рН 1,0. Измеряют оптическую плотность при $\lambda = 540$ нм ($l = 2$ см) относительно раствора холостого опыта. Концентрацию висмута находят по градуировочному графику или методом стандартных добавок.

Для построения градуировочного графика, в мерные колбы вместимостью 50 мл вносят (0,3;

0,5; 1,5; 2,5; 3,5; 4,5; 5,5; 6,5; 7,5 мл) раствора $Bi(III)$ с концентрацией 20 мкг/мл, устанавливают рН 4,5 и количественно переносят в конические колбы емкостью 100 мл с 0,4 г силикагеля L 100/250. Колбы помещают на аппарат для встряхивания на 20–30 мин. Содержимое колб фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента», фильтр переносят в коническую колбу, добавляют 15 мл раствора азотной кислоты (0,5 моль/л) и встряхивают в течение 15–20 мин. Затем растворы фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента» в мерную колбу емкостью 25 мл, добавляют 2,5 мл раствора ксиленолового оранжевого с концентрацией $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л и устанавливают рН 1. Измеряют оптическую плотность при $\lambda = 540$ нм ($l = 2$ см) относительно раствора холостого опыта.

Таким образом, в результате данной работы оптимизированы условия сорбционного отделения $Bi(III)$ из разбавленных водных растворов (рН 4,5, $m = 0,4$ г, $t = 30$ мин) и его десорбции с поверхности силикагеля (15 мл азотной кислоты с концентрацией 0,5 моль/л, время десорбции 20 мин) для последующего спектрофотометрического определения с ксиленоловым оранжевым. Градуировочный график линеен в интервале концентраций 0,25–6,0 мкг/мл, а пределы обнаружения и определения соответственно равны 0,09 и 0,28 мкг/мл. Предложенная методика апробирована на стандартных образцах руд и концентратов, величина s_r не превышает 0,04.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лусичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А., Нестеренко П.Н., Мингалев П.Г., Фурман Д.Б. Химия привитых поверхностных соединений. М., 2003. С. 592.
2. Norman N.C. Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth. Springer, 1998. С. 484.
3. Candir S., Narin I., Soylak M. // Talanta. 2008. Vol. 77. N 1. P. 289.
4. Манишлин В. И., Винокурова Е.К., Дорошенко А.И. // Методы и объекты хим. анализа. 2009. Т. 4. № 2. С. 127.
5. Li Zhongxi, Yang Xiaoming, Guo Yuean, Feng Yuhuan // Talanta. 2008. Vol. 74. N 4. P. 915.
6. Kolpakova N.A., Glyzina T.S. // Journal of Analytical Chemistry. 2009. Vol. 64. N 12. P. 1259.
7. Shokooh S.K., Ensafi A.A., Khayatian T. // Talanta. 2007. Vol. 71. N 1. P. 324.
8. Харитонов С.В., Козырева Ю.М., Зарембо В.И. // Химико-фармацевтический журнал. 2008. Т. 42. № 10. С. 54.
9. Gumus G., Filik H., Demirata B. // Analytica Chimica Acta. 2005. Vol. 547. N 1. P. 138.
10. Марченко З., Бальцезжак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой области в неорганическом анализе. М., 2007. С. 711.
11. Чеботарев А.Н., Снугур Д.В., Дубовый В.П. // Аналитика и контроль. 2016. Т. 20. № 3. С. 218.
12. Иванов В.М., Полянсков Р.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2006. Т. 47. № 6. С. 402.
13. Dedkova V.P., Shvoeva O.P., Savvin S.B. // Journal of Analytical Chemistry. 2010. Vol. 65. N 6. P. 577.
14. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. Ч. 2. Количественный анализ. Учебник для фармац. фак. и мед. ин-тов. М., 1982. С. 288.
15. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М., 1979. С. 192.

Поступила в редакцию 12.05.17

SORPTION-SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF BISMUTH(III) IN ORES AND CONCENTRATES

A.N. Chebotarev, V.P. Duboviy D.V. Snigur*

*(Department of analytical chemistry, Odessa I.I.Mechnikov National University; *e-mail: denis270892@yandex.ru)*

The conditions for the Bi(III) sorption from dilute aqueous solutions and its desorption from the silica L100/250 surface are optimized using the mathematical experiment planning by the Latin squares method. It was found that the sorption maximum degree (95–98%) is reached at pH 4,5 near the zero charge point of the silica and the Bi(OH)₃ monomeric hydroxoforms dominate in the solution. The sorption time does not exceed 30 min with a sorbent quantity of 0.4 g, and the maximum desorption is observed when Bi(III) eluting by 0.5 M nitric acid solution for 20 min. A sorption-spectroscopic technique for determination of Bi(III) with xylenol orange was developed. The calibration curve is linear in the concentration range 0.25–6.0 µg/ml, and the LOD and LOQ are respectively 0.09 and 0.28 µg/ml. The proposed method is tested on standard samples of tungsten ores and molybdenum concentrate, and the s_r value does not exceed 0,04.

Key words: sorption, silica, spectrophotometry, bismuth(III), xylenol orange.

Сведения об авторах: Чеботарёв Александр Николаевич – зав. кафедрой аналитической химии ОНУ им. И.И. Мечникова, доцент, канд. хим. наук (alexch@ukr.net); Дубовый Виталий Петрович – аспирант кафедры аналитической химии ОНУ им. И.И. Мечникова (dubovu.vitaliy@gmail.com); Снигур Денис Васильевич – инженер кафедры аналитической химии ОНУ им. И.И. Мечникова (denis270892@yandex.ru).