



УКРАЇНА

(19) UA (11) 57944 (13) U
(51) МПК (2011.01)
G01N 33/20МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИЛУЧЕННЯ ВАНАДІЮ (IV)

1

2

(21) u201008992

(22) 19.07.2010

(24) 25.03.2011

(46) 25.03.2011, Бюл.№ 6, 2011 р.

(72) СИМОНОВА ТАМАРА МИКОЛАЇВНА, ДУБРОВИНА ВАЛЕНТИНА ОЛЕКСАНДРІВНА, КОЛОДІНА ОЛЕНА ЄВГЕНІВНА

(73) ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(57) Спосіб вилучення ванадію (IV), що включає екстракцію його тіоціанатного комплексу з подальшим фотометричним визначенням в органічній фазі, який **відрізняється** тим, що екстракцію здійснюють при pH 5 в присутності сульфату амонію при його концентрації 1,5-2,4 моль/дм³, а як екстрагент використовують 40 % розчин поліетиленгліколю при співвідношенні водної та органічної фаз 3:1.

Корисна модель відноситься до аналітичної хімії та може бути використана для екстракційно-фотометричного визначення ванадію (IV) та відділення його від ванадію (V) і супутніх металів.

Для визначення ванадію (IV) застосовують екстракцію тіоціанатного комплексу діетиловим ефіром з 1,0 М NH₄SCN (C(HCl)=0,5 М) [1], метилізобутилкетонем з розчинів NH₄SCN-HCl [2], трибутилфосфатом в керосині 1:1 з солянокислих розчинів [3], піридином в хлороформі (C(NH₄SCN)=3,75 М, C(HCl)=0,1 М) [4].

Найбільш близьким за технічною сутністю і результатом, який досягається, до запропонованого є метод вилучення ванадію (IV), який включає екстракцію його тіоціанатного комплексу піридином в хлороформі [4]. Метод ґрунтується на утворенні при C(HCl)=0,1 М тіоціанатного комплексу ванадію (IV), екстракції комплексу піридином в хлороформі (1:1) в присутності етилендіамінтетраоцетової кислоти з наступним фотометричним визначенням ванадію в екстракті. Недоліком методу є використання дорогого та токсичного екстрагента, недостатня чутливість та вибірковість. Визначенню заважає ванадій (V).

В основу корисної моделі поставлена задача створення способу вилучення ванадію (IV), в якому за рахунок виключення токсичного екстрагента піридина в хлороформі підвищується вибірковість визначення по відношенню до ванадію (V), чутливість за рахунок використання комбінованої методики визначення ванадію (IV), поліпшуються умови праці, спрощується процес, підвищується економічність методу.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі вилучення ванадію (IV), який включає екстракцію його тіоціанатного комплексу при pH=5,

згідно з корисною моделлю, екстракцію здійснюють у присутності сульфату амонію при його концентрації 1,5-2,4 моль/дм³, при співвідношенні водної і органічної фаз 3:1, а як екстрагент використовують 40 % водний розчин поліетиленгліколю, або ізопропіловий спирт, або ацетон.

Тіоціанатний комплекс ванадію (IV) екстрагується цими водорозчинними екстрагентами на 93-95 % (табл. 1). В якості екстрагента для розробки комбінованої методики визначення ванадію (IV) обраний поліетиленгліколь, за допомогою якого можливе відділення ванадію (IV) від ванадію (V).

Таблиця 1

Екстракція ванадію (IV)
водорозчинними екстрагентами в присутності
висолювача сульфату амонію

Екстрагент	R, %
Ізопропіловий спирт	94
Ацетон	93
Поліетиленгліколь ПЕГ-115	95

Приклади конкретного виконання.

Приклад 1

В ділильну воронку вміщують розчин, який містить 2 мг ванадію (IV), 6,5 см³ насиченого розчину сульфату амонію, 3,3 см³ 9,1 М розчину NH₄SCN, доводять об'єм дистильованою водою до 15 см³ та добре перемішують. Потім додають 5 см³ 40 % водного розчину поліетиленгліколю та екстрагують протягом 1 хв.

Приклад 2

(13) U
(11) 57944
(19) UA

Подібно до прикладу 1, але замість 6,5 см³ насиченого розчину сульфату амонію додають 4, 5,3, 6,6, 9,3, 10,7 см³ насиченого розчину сульфату

амонію. Результати досліджень залежності розділення фаз від концентрації сульфату амонію в водній фазі подані в табл. 2.

Таблиця 2

Вплив концентрації сульфату амонію в водній фазі на розділення фаз

Концентрація (NH ₄ SO ₄ , моль/дм ³)	0,9	1,2	1,5	2,1	2,4
Розділення фаз	Розділення немає	Розділення немає	Розділення добре	Розділення добре	Розділення добре

Швидке та чітке розділення фаз спостерігається при концентрації сульфату амонію 1,5-2,4 моль/дм³. Верхня концентраційна межа обумовлена розчинністю сульфату амонію у воді. При концентрації сульфату амонію менше 1,5 моль/дм³ розділення фаз не спостерігається.

Результати досліджень по вибору оптимальних умов розшарування водної та органічної фаз у

залежності від їх об'ємного співвідношення подані в табл. 3. Видно, що оптимальним є співвідношення 3:1, при якому об'єм органічної фази відповідає об'єму екстрагенту, що вводиться. При співвідношенні фаз менше 3:1 об'єм органічної фази більше об'єму екстрагенту, що вводиться. При співвідношенні фаз більше 3:1 об'єм органічної фази менше об'єму екстрагенту, що вводиться.

Таблиця 3

Вплив об'ємного співвідношення водної та органічної фаз на їх розділення

V _{водн.} /V _{орг.}	4,4:1	3,3:1	3,0:1	2,6:1	2,2:1	1,8:1
Розділення фаз	Розділення фаз швидке. V _{орг.} < V _{екстр.}	Розділення фаз швидке. V _{орг.} < V _{екстр.}	Розділення фаз швидке. V _{орг.} = V _{екстр.}	Розділення фаз швидке. V _{орг.} > V _{екстр.}	Розділення фаз швидке. V _{орг.} > V _{екстр.}	Розділення фаз повільне. V _{орг.} > V _{екстр.}

Результати досліджень впливу концентрації поліетиленгліколю на ступінь вилучення ванадію (IV) в оптимальних умовах вилучення представлені в табл. 4. Верхня концентраційна межа обумовлена розчинністю поліетиленгліколю у воді.

Таблиця 4

Вплив концентрації екстрагенту на ступінь вилучення ванадію (IV)

W (ПЕГ), %	10	20	30	40	50
R, %	84	90	90	95	95

Встановлено, що для досягнення екстракційної рівноваги потрібно 1 хв. (табл. 5).

Таблиця 5

Залежність ступеня вилучення ванадію (IV) від часу екстракції

Час контакту фаз, хв.	0,25	0,5	1	2	5
R, %	60	88	94	94	94

Приклад 3

В ділительну воронку вміщують розчин, який містить 0,5 мг ванадію(IV), 8,8 см³ насиченого розчину сульфату амонію, встановлюють рН додаванням розчину сірчаної кислоти або гідроксиду натрію, потім додають 3,3 см 9,1 М розчину

NH₄SCN, доводять об'єм дистильованою водою до 15 см³ та добре перемішують. Потім додають 5 см³ 40 % водного розчину поліетиленгліколю та екстрагують протягом 1 хв. Після розділення фаз нижній водний шар відділяють. Органічну фазу вміщують у колбу місткістю 25,0 см³, водну фазу промивають 2 см³ поліетиленгліколю, який приєднують до органічної фази, потім доводять об'єм дистильованою водою до позначки. Аліквотну частину розчину, що містить 10-50 мкг ванадію (IV), вміщують в мірну колбу місткістю 25,0 см³, додають 5 см³ ацетатного буферного розчину з рН 4,0 та 1 см³ 0,1 % розчину хромазуролу S. Вміст ванадію визначають за градувальним графіком при λ=580 нм та l=5 см. Додатково вміст ванадію визначали атомно-абсорбційним методом з електроtermічним атомізатором. Залежність ступеня вилучення ванадію(IV) від рН середовища у водній фазі подана в табл. 6. Оптимальний інтервал значень рН вилучення ванадію становить 1-5. За рН=5 ванадій (V) не екстрагується та не заважає визначенню ванадію (IV).

Таблиця 6

Залежність ступеня вилучення ванадію (IV) від рН середовища

pH	1	3	4	5	6	7
R, %	94	95	95	95	75	26

Приклад 4

В ділительну воронку вміщують аналізований розчин, який містить 2 мг ванадію (IV), 8,8 см³ на-

сиченого розчину сульфату амонію, 3,3 см³ 9,1 М розчину NH₄SCN, доводять об'єм дистильованою водою до 15 см³ та добре перемішують. Потім додають 5 см³ 40 % водного розчину поліетиленгліколю та екстрагують протягом 1 хв. Після розділення фаз нижній водний шар відділяють. Органічну фазу вміщують у колбу місткістю 10,0 см³, водну фазу промивають 2 см³ поліетиленгліколю, який приєднують до органічної фази, потім доводять об'єм дистильованою водою до позначки

та вимірюють оптичну густину в кюветі l=2 см при λ=760 нм.

Приклад 5

Подібно до прикладу 4, але замість 3,3 см³ 9,1 М розчину NH₄SCN додають 0; 0,16; 0,41; 0,82; 1,7; 2,5; 3,3; 4,1; 5,0; 6,6; 8,3 см³ 9,1 М розчину NH₄SCN. Ступінь вилучення ванадію (IV) в залежності від концентрації реагенту у водній фазі подана в табл. 7. Максимальне вилучення ванадію (IV) (R=95 %) спостерігається при концентрації NH₄SCN 2-5 моль/дм³.

Таблиця 7

Залежність ступеня вилучення ванадію (IV) від концентрації тіоціанат-іонів в водній фазі

C(SCN), моль/дм ³	0	0,1	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0
R, %	0	6	31	51	69	76	82	82	81	82	82

Результати проведених досліджень покладено в основу розробки екстракційного відділення ванадію в вигляді його тіоціанатного комплексу з поліетиленгліколем.

Приклад 6

В ділильну воронку вміщують аналізований розчин, який містить 25-2000 мкг ванадію (IV), 8,8 см³ насиченого розчину сульфату амонію, 3,3 см³ 9,1 М розчину NH₄SCN, доводять об'єм дистильованою водою до 15 см³ та добре перемішують. Потім додають 5 см³ 40 % водного розчину поліетиленгліколю та екстрагують протягом 1 хв. Органічну фазу вміщують у колбу місткістю 25,0 см³, водну фазу промивають 2 см³ поліетиленгліколю, який приєднують до органічної фази, потім доводять об'єм дистильованою водою до позначки. Аліквоту розчину, що містить 5-50 мкг ванадію (IV) вміщують в мірну колбу місткістю 25,0 см³, додають 5 см ацетатного буферного розчину з pH 4,0, 1 см³ 0,1 % розчину ХАС, доводять об'єм дистильованою водою до 25,0 см³. Оптичну густину вимірюють в кюветі l=5 см та λ=580 нм. Прямолинійна залежність дотримується в інтервалі концентрацій 0,2-2 мкг/см³. Межа визначення, розрахована за 3S-критерієм, складає 0,2 мкг/см³.

Правильність розробленої методики аналізу оцінена методом «введено-знайдено» на модельних розчинах (табл. 8).

Таблиця 8

Правильність екстракційно-фотометричного визначення ванадію(IV) поліетиленгліколем (n=6, R=0,95)

Введено	Знайдено ($\overline{C} \pm \delta$)	S _r
мкг		
10,0	10,2±0,5	0,04
20,0	19,4±0,8	0,04
40,0	40,0±1,8	0,05

Таким чином, запропонований спосіб дозволяє виключити застосування дорогого та токсичного екстрагента, при цьому підвищується вибірковість вилучення ванадію (IV) в присутності ванадію (V), покращуються умови праці за рахунок використання малотоксичних екстрагентів. Спосіб може бути використаний для екстракційного відділення та спектрофотометричного визначення ванадію (IV) в розчинах.

Джерела інформації, які було використано при складанні заявки

1. Bock R. //Z. Analyt. Chem. - 1951. - V. 133. № 1/2. - P. 111.
2. Namiki M., Kakika Y., Goto H. Studies on extraction and determination of metal salts with methyl isobutyl keton. IV. Extraction of thiocyanate complexes. - Sci. Repts Res. Insts. Tohoku Univ. - 1962. - A. 14, № 4. - С. 239-254. РЖХ, 1963, 12Г8.
3. Гончаров А.І., Аринічева А.Г., Лук'янович Н.М. Экстракция ванадия трибутилфосфатом из солянокислых растворов //Вісник Київського ун-ту. Сер. фіз. та хім. - 1966. - № 6. - С. 90-94. РЖХ, 1966, 20Г20.
4. Aures G.H., Scroggie L.E. Spectrophotometric determination of vanadium as vanadium (IV) pyridine thiocyanate //Anal. Chim. Acta. - 1962. - V. 26. - P. 470-477. Прототип.