

УДК 542.61

ПОЛУЧЕНИЕ ТРЕХФАЗНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

И. В. Пятницкий, В. Н. Савицкий, В. А. Франковский,
В. И. Пелешенко, В. И. Осадчий

Ранее были изучены трехфазные экстракционные системы (ТЭС), содержащие третичные амины, трибутилfosфат, производные пиразолона [1—5]. Образование и существование таких систем в значительной мере зависит от кислотности среды и, как правило, наблюдается в сильно-кислых растворах. Это обстоятельство заметно ограничивает использование указанных систем для решения конкретных задач технологического и аналитического характера.

В работах [6, 7] описаны ТЭС нового типа, состоящие из водных растворов сильных электролитов, полярного и неполярного органических разбавителей. Показано, что в случаях равенства исходных объемов водной и органических фаз, представляющих собой 0,5 М растворы бензиламина в ацетонитриле и каприновой кислоты в гексане, экстракционные реагенты на условия образования и область существования экстракционных систем заметного влияния не оказывают. При этом в одну из органических фаз таких систем количественно извлекается медь, в другую — железо.

Для реализации одновременного разделения и концентрирования элементов с использованием трехфазных экстракционных систем необходимо располагать сведениями об особенностях их образования в условиях, когда объем водной фазы существенно превышает объемы исходных органических разбавителей и образующихся равновесных органических фаз. В настоящем сообщении приведены экспериментальные данные о трехфазных экстракционных системах: водный раствор хлористого калия (натрия) — ацетонитрил — гексан, содержащих экстракционные реагенты: бензиламин и каприновую кислоту. Изучены условия образования и область существования указанных ТЭС при исходных объемах водной фазы 100, 200 и 500 мл и различных концентрациях экстракционных реагентов в органических разбавителях: 0,25—1,5 моль/л по каприновой кислоте (гексан) и 0,5—4,0 моль/л по бензиламину (ацетонитрил).

Методика эксперимента была следующей. В делительные воронки емкостью 250 (500, 1000) мл вводили 100 (200, 500) мл 0,5—3,0 М водных растворов хлористого калия (натрия), 0,5—5,0 мл 5,0 М раствора едкого кали или разбавленной (2 : 1) соляной кислоты для создания pH 9,0—9,3, 15 мл соответственно 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25 и 1,5 М растворов каприновой кислоты (НА) в гексане и 10—150 мл 0,5—4,0 М растворов бензиламина (Am) в ацетонитриле. Содержимое воронок перемешивали в течение 3—5 мин. После расслоения смеси (10—15 мин) полученные фазы разделяли; водную фазу использовали для контроля величины pH (милливольтметр pH-340), органические фазы переносили в мерные цилиндры с ценой деления 0,1 мл и измеряли их объемы. Аналогичные исследования выполняли в тех случаях, когда исходный объем гексанового раствора каприновой кислоты составлял 10 и 20 мл.

Для определения интервалов существования двух несмешивающихся между собой равновесных органических фаз по величине pH к какой-либо из полученных по приведенной методике ТЭС порциями по

0,1—0,2 мл прибавляли 5,0 М раствор едкого кали или разбавленную (2 : 1) соляную кислоту. Содержимое воронки перемешивали и после расслоения смеси измеряли величину рН водной фазы и объемы равновесных органических фаз.

Исследования показали, что трехфазные экстракционные системы при описанных выше условиях образуются в слабощелочной среде. При $\text{pH} < 8$ независимо от содержания бензиламина и каприновой кислоты

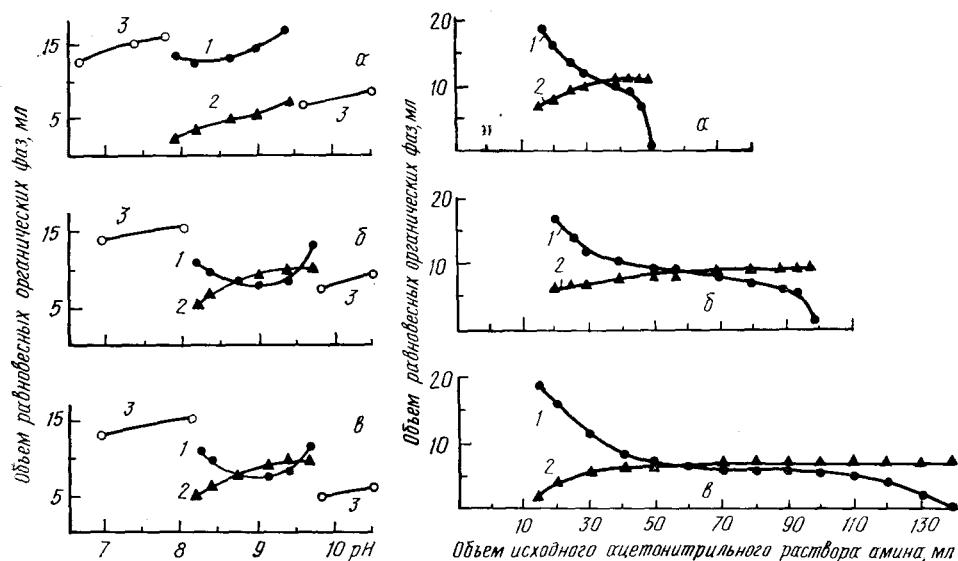


Рис. 1. Зависимость объемов равновесных средней (1), верхней (2) и общей (3) органических фаз от pH водной фазы. $C_{\text{Am}} = 2,7$ (а), 1,5 (б), 1,4 моль/л (в); $C_{\text{HA}} = 1,5$ (а), 0,75 (б), 0,5 моль/л (в); объем водной фазы 500 (а) и 200 мл (б, в); $C_{\text{KCl}} = 0,5$ —3,0 моль/л.

Рис. 2. Зависимость объемов равновесных средней (1) и верхней (2) органических фаз от исходного объема ацетонитрильного раствора бензиламина. $C_{\text{Am}} = 1,0$ (а), 1,4 (б), 2,1 моль/л (в); $C_{\text{HA}} = 0,75$ моль/л; объем исходного гексанового раствора каприновой кислоты 15 мл; объем водной фазы 100 (а), 200 (б), 500 мл (в). Здесь и на рис. 3 $C_{\text{KCl}} = 0,5$ —3,0 моль/л; $\text{pH} 9,1$ —9,3.

в рассматриваемых системах наблюдается образование только одной органической фазы (рис. 1). С увеличением pH до 8,0—8,2 эта фаза, представляющая собой смесь органических разбавителей, экстракционных реагентов, некоторого количества хлористого калия и воды, расслаивается на две фазы. При этом суммарный объем образующихся равновесных органических фаз примерно равен объему первоначальной органической фазы. Последующее увеличение pH водного раствора приводит к плавному увеличению объема верхней (гексановой) фазы. Объем средней фазы (фазы амина) вначале несколько уменьшается, затем вблизи верхнего по значению pH предела существования ТЭС вновь возрастает. При увеличении pH водной среды до 9,7—9,8 снова образуется двухфазная система. Следовательно, можно предположить, что в рассматриваемых системах образование и интервалы существования двух несмешивающихся между собой органических фаз заметно зависят от форм нахождения экстракционных реагентов в растворе, определяемых величиной его pH (HA и A^- , Am и AmH^+).

Образование ТЭС в указанных интервалах pH происходит при добавлении к смеси, состоящей из водного раствора KCl и гексанового раствора HA , строго определенного количества исходного ацетонитрильного раствора с заданной концентрацией бензиламина (C_{Am}), то есть при введении в систему некоторого минимального количества этого реагента (рис. 2). Последующее увеличение количества бензиламина, вводимого в систему, приводит к характерному изменению объемов равновесных органических фаз и в конечном счете к их гомогенизации.

Из табл. 1 видно, что необходимое для образования и существования ТЭС содержание бензиламина в каждой из изученных систем зависит прежде всего от концентрации каприновой кислоты ($C_{\text{НА}}$) в исходном гексановом растворе и объема водной фазы. Так, при увеличении $C_{\text{НА}}$ от 0,25 до 1,5 моль/л указанное количество амина возрастает в 2—4 раза. Увеличение объема водной фазы приводит к заметному расширению интервалов существования ТЭС по содержанию бензиламина. При этом с ростом величины $C_{\text{НА}}$, то есть содержания в системах каприновой кислоты, как нижние, так и верхние границы этих интервалов смещаются в сторону увеличения.

Таблица 1
Условия существования ТЭС по содержанию экстракционных реагентов ($C_{\text{KCl}} = 0,5$ — $3,0$ моль/л, pH водной фазы 9,1—9,3)

$C_{\text{НА}}, \text{моль/л}$	Содержание бензиламина (моль) при различных объемах водной фазы, мл		
	100	200	500
0,25	0,011—0,023	0,016—0,050	0,030—0,200
0,5	0,012—0,024	0,020—0,071	0,040—0,270
0,75	0,014—0,030	0,021—0,080	0,050—0,310
1,0	0,016—0,036	0,022—0,083	0,070—0,360
1,25	0,017—0,039	0,025—0,092	0,095—0,385
1,5	0,023—0,042	0,040—0,150	0,120—0,540

Из рис. 3 видно, что при постоянном объеме водной фазы соотношение объемов конечных органических фаз определяется в основном величиной $C_{\text{НА}}$ (в области существования конкретных ТЭС). Например, если $C_{\text{НА}}$ равняется 0,25 моль/л, то объем гексановой фазы превышает объем соответствующей фазы амина по всей области существования ТЭС. С увеличением $C_{\text{НА}}$ появляется и затем увеличивается область, в которой фаза амина по объему больше соответствующей гексановой фазы. Точка пересечения кривых на рассматриваемых графиках (см. рис. 3) соответствует условиям, при которых равновесные органические фазы имеют равные объемы. Поскольку эта точка при увеличении $C_{\text{НА}}$ смещается к верхнему пределу существования ТЭС по содержанию бензиламина, то при $C_{\text{НА}}$, равном 1,0 моль/л и более, одинаковые по объему конечные органические фазы образуются в непосредственной близости от этого предела. В связи с этим наибольший аналитический интерес представляют ТЭС, образующиеся при использовании исходных гексановых растворов с концентрациями каприновой кислоты от 0,4 до 0,9 моль/л.

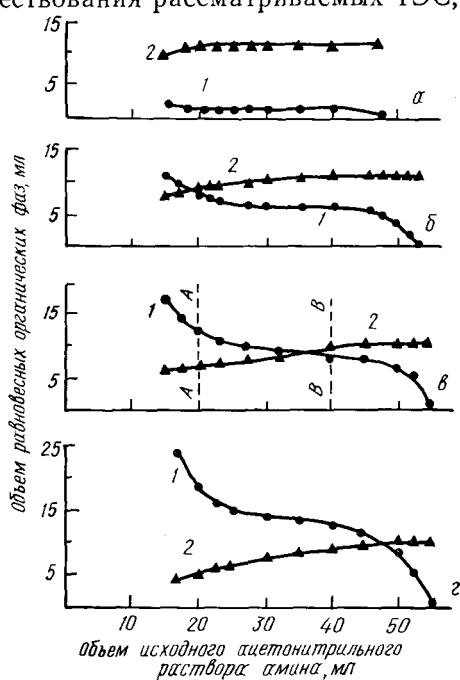
Изменение объемов исходных гексановых растворов с заданной концентрацией каприновой кислоты при постоянном объеме водной фазы также приводит к характерному изменению объемов равновесных органических фаз (в табл. 2 представлены данные, соответствующие одинаковым объемам этих фаз). При этом объем исходного ацетонитрильного раствора с необходимой для получения ТЭС концентрацией бензиламина изменяется незначительно. С увеличением объема исходного гексанового раствора НА, прибавляемого к одинаковому количеству водной фазы, объемы конечных органических фаз увеличиваются, однако область существования ТЭС по содержанию бензиламина практически не изменяется.

Из приведенных данных следует, что при использовании рассматриваемых ТЭС в аналитических целях появляется возможность получать конечные органические фазы с заранее заданными объемами и таким образом регулировать в нужном направлении степень концентрирования элементов, не изменяя объем исходного водного раствора. Так, в ТЭС, полученной при смещении 200 мл 2,0 М водного раствора KCl,

15 мл 0,75 М раствора НА и 20 мл 1,4 М раствора Ам (при pH 9,1—9,3), объем конечной фазы амина равен 12 мл, а соответствующей гексановой фазы — 6 мл (рис. 3, в, разрез A—A). При увеличении объема исходного ацетонитрильного раствора с этой же концентрацией амина до 40 мл получим среднюю фазу объемом 9 мл и верхнюю — объемом 8 мл (разрез B—B).

Таким образом, в отличие от систем, описанных ранее [6, 7], возможности образования и области существования рассматриваемых ТЭС, характер изменения и величины объемов равновесных органических фаз определяются в основном величинами исходных объемов водного раствора и органических растворителей, концентрациями экстракционных реагентов и значением pH водной фазы и мало зависят от концентрации электролита в системе. Изменяя исходные условия получения экстракционных систем, можно обеспечить оптимальные условия экстракции для ряда элементов в достаточно широком (8,0—

Рис. 3. Зависимость объемов равновесных средней (1) и верхней (2) органических фаз от исходного объема ацетонитрильного раствора бензиламина. $C_{\text{Am}} = 1,0$ (а), 1,3 (б), 1,4 (в) и 1,5 моль/л (г); $C_{\text{NA}} = 0,25$ (а), 0,5 (б), 0,75 (в) и 1,0 моль/л (г); объем исходного раствора каприновой кислоты в гексане 15 мл; объем водной фазы 200 мл.



9,8) интервале pH и достигнуть весьма высокой (100-кратной) степени их концентрирования.

На основе выполненных исследований нами разработана методика атомно-абсорбционного определения микроколичеств меди и железа в водных растворах с использованием изученных ТЭС для предварительного одновременного разделения и концентрирования этих элементов. Медь и железо определяются в экстрактах-концентратах без разрушения или какой-либо иной обработки последних. Указанная методика, один из вариантов которой подробно описан ниже, отличается рядом достоинств. Так, за один аналитический прием можно не только сконцентрировать, но и разделить определяемые металлы и тем самым исключить их взаимное влияние в завершающей стадии анализа. При этом понижается абсолютный предел их обнаружения, поскольку в пламя вводится горючий экстракт элементов, что благоприятно влияет на условия их распыления и атомизации. Расслоение фаз происходит быстро и четко, что в сочетании с атомно-абсорбционным завершением аналитических процедур существенно сокращает время анализа. Объемы получаемых экстрактов (5—15 мл) достаточны для применения в завершающей стадии анализа не только атомно-абсорбционного, но и ряда других инструментальных методов.

Определение меди и железа проводили следующим образом. В длительную воронку емкостью 1000 мл помещали 500 мл водного раствора, содержащего 5—30 мкг меди и 15—75 мкг железа, прибавляли к нему 30 г хлористого калия, 11,5 мл разбавленной (1 : 1) соляной кислоты, 15 мл 0,75 М раствора каприновой кислоты в гексане и перемешивали полученную смесь до растворения хлорида калия. Затем в воронку при перемешивании вводили 40 мл 2,25 М раствора бензиламина в ацетонитриле и в течение 5 мин энергично перемешивали ее содер-

жимое. После расслоения смеси (10—15 мин) водную фазу сливали, а органические фазы помещали в воронку емкостью 50 мл, с помощью которой их можно легко и точно разделить. После разделения объемы полученных экстрактов доводили до 10 мл, используя для этого этанол (средняя фаза) и гексан (верхняя). В концентрате, полученном из средней фазы, определяли медь, из верхней — железо.

Таблица 2

Условия получения ТЭС с равными по объему конечными органическими фазами*

V_{H_2O} , мл	V_{HA} , мл	C_{HA} , моль/л	V_{Am} , мл	C_{Am} , моль/л	V_1 , мл	V_2 , мл
100	10,0	0,5	16,5	0,8	7,0	7,0
	15,0		17,0		10,0	10,0
	20,0		18,0		13,5	13,5
200	10,0	0,5	18,5	1,3	6,5	6,5
	15,0		19,0		9,0	9,0
	20,0		19,5		12,0	12,0
500	10,0	0,5	32,5	2,0	5,0	5,0
	15,0		33,0		8,0	8,0
	20,0		34,0		10,0	10,0
100	10,0	0,75	20,0	1,0	7,5	7,5
	15,0		23,0		10,5	10,5
	20,0		25,0		14,5	14,5
200	10,0	0,75	33,5	1,4	5,0	5,0
	15,0		34,0		8,5	8,5
	20,0		36,0		13,0	13,0
500	10,0	0,75	67,0	2,1	4,5	4,5
	15,0		70,5		6,0	6,0
	20,0		72,0		10,0	10,0

* V_{H_2O} , V_{HA} , V_{Am} — объемы водной фазы, исходного гексанового раствора каприновой кислоты и исходного ацетонитрильного раствора бензиламина соответственно; V_1 и V_2 — объемы равновесных средней и верхней органических фаз; $C_{KCl}=0,5\text{--}3,0$ моль/л; pH водной фазы 9,1—9,3.

Таблица 3

Результаты атомно-абсорбционного определения меди и железа в экстрактах-концентратах

Число опытов	Медь, мкг		Железо, мкг	
	Введено	Найдено	Введено	Найдено
6	5,0	4,6±0,6	15,0	15,7±2,0
5	15,0	15,6±0,5	30,0	30,1±2,5
5	30,0	29,8±0,5	75,0	72,8±4,0

Определение металлов проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре (С-112, С-302) в пламени пропан-бутан — воздух. Оптимальный режим работы спектрофотометра при определении меди: длина волн резонансной линии 324,7 нм, ток спектральной лампы (типа ЛК) 25 мА, напряжение на ФЭУ 0,7 кВ, ширина щели 8 делений, давление воздуха и газа 90—100 и 8—10 делений по ротаметру; при определении железа: соответственно 246,7 нм, 35 мА, 0,9 кВ, 20 делений, 2,8 и 1,8 кГс/см², 90—100 и 6—8 делений по ротаметру прибора.

Концентрацию металлов определяли по методу калибровочного графика. В качестве стандартов использовали органические экстрак-

ты меди и железа, полученные с использованием описанных ранее [6, 7] трехфазных экстракционных систем, в которых происходит 100 %-ное извлечение меди в среднюю равновесную органическую фазу и железа в верхнюю.

Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 3, из которой следует, что предлагаемая методика может быть с успехом использована для определения микрограммовых количеств меди и железа в водных растворах.

1. Живописцев В. П., Поносов И. Н., Селезнева Е. А. О возможности концентрирования и разделения элементов с использованием трехфазных экстракционных систем.— Журн. аналит. химии, 1963, **18**, № 12, с. 1432—1435.
2. Использование трехфазных экстракционных систем в аналитической химии / В. П. Живописцев, Б. И. Петров, Ю. А. Махнев, И. Н. Поносов.— Уч. зап. Перм. ун-та, 1974, № 324, с. 230—244.
3. Расслоение в системе $\text{HClO}_4\text{--H}_2\text{O}$ — три-*n*-бутилфосфат-разбавитель / Э. М. Индико, В. И. Ионов, А. С. Соловкин и др.— Журн. неорган. химии, 1965, **10**, с. 2569—2571.
4. Kertes A. S. Solvent extraction chemistry of metals.— London : Macmillan, 1965.— 377 p.
5. Good M. L., Bryan S. E. Extraction of group VIII metals by long chain alkyl amines. A tracer study of iron(III) — chloride systems.— J. Amer. Chem. Soc., 1960, **82**, N 21, p. 5636—5639.
6. Пятницкий И. В., Франковский В. А., Юрченко В. В. Экстракция металлов монокарбоновыми кислотами и органическими основаниями в трехфазных системах: вода — полярный и неполярный растворители.— Журн. аналит. химии, 1983, **38**, № 10, с. 1778—1781.
7. Пятницкий И. В., Франковский В. А. Экстракция металлов монокарбоновыми кислотами и органическими основаниями в трехфазных системах: вода — полярный и неполярный растворители.— В кн.: V Всесоюз. конф. «Органические реагенты в аналитической химии»: Тез. докл. Киев : Наук. думка, 1983, с. 138.

Киев. ун-т

Поступила 16.07.84

УДК 547.6

КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ АЛИЗАРИНОВОГО КРАСНОГО S В ВОДЕ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

В. Г. Сафонова

Ализариновый красный S широко применяется в аналитической химии для определения многих элементов [1]. Он является слабой двухосновной кислотой, константы ионизации которой определены в воде и имеют следующие значения: pK_1 5,59 [2]; 5,5; 5,49; 6,10 [3]; 6,07; 5,6; 5,49 [4]; pK_2 9,5 [2]; 11,00; 10,85; 10,80 [3]; 11,10; 11,03; 10,85 [4] (первая константа ионизации относится к диссоциации сульфогруппы). Поскольку применение водно-органической среды при комплексообразовании с ализариновым красным S повышает контрастность реакции и увеличивает молярный коэффициент светопоглощения, что позволяет понизить предел обнаружения катионов металлов [5], необходимо определить константы ионизации реагента в водно-органической среде. Такие данные в литературе отсутствуют, а данные, касающиеся констант ионизации в воде, противоречивы.

Ализариновый красный S (АК) перекристаллизовывали из этилового спирта, сушили в пистолете Фишера, чистоту препарата контролировали хроматографически. Для работы использовали растворы АК в воде, приготовленные по навескам. Растворителями служили этиловый спирт (Э), ацетон (А), диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО) марок «х. ч.» и «ч. д. а.», очищенные по известным методикам. Кислотность раствора контролировали на ионометре универсальном ЭВ-74. Для измерений в неводных средах иономер настраивали