

УДК 542.61

DOI: 10.15372/KhUR20150405

Гель-экстракция тиоцианатных комплексов металлов в расслаивающихся системах “вода – катамин АБ – хлорид калия” и “вода – оксифос Б – сульфат аммония”

А. Е. ЛЕСНОВ¹, С. А. ДЕНИСОВА², Е. Ю. ЧУХЛАНЦЕВА¹, С. А. ЗАБОЛОННЫХ¹, Н. Н. ОСТАНИНА¹¹Институт технической химии Уральского отделения РАН,
ул. Королева, 3, Пермь 614013 (Россия)

E-mail: lesnov_ae@mail.ru

²Пермский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Букирева, 15, Пермь 614990 (Россия)

(Поступила 27.01.15; после доработки 19.05.15)

Аннотация

Изучено распределение тиоцианатных ацидокомплексов ряда металлов в расслаивающихся системах “вода – катамин АБ – хлорид калия” и “вода – оксифос Б – сульфат аммония” в зависимости от концентрации NH_4SCN и H_2SO_4 . Найдены условия количественного извлечения меди (II), цинка, железа (III), кобальта. Изучены спектрофотометрические характеристики экстрагируемых тиоцианатных комплексов Cu(II) , Co и Fe(III) . Разработана методика экстракционно-фотометрического определения кобальта.

Ключевые слова: гель-экстракция поверхностно-активными веществами, катамин АБ, оксифос Б, тиоцианатные комплексы, фотометрия

ВВЕДЕНИЕ

В аналитической химии и технологии наиболее широко распространены экстракционные системы с водной и органической фазами, расслаивание в которых осуществляется за счет ограниченной взаимной растворимости воды и органического растворителя. Этим системам наряду с достоинствами присущ ряд недостатков, основной из которых – необходимость применения органических растворителей – пожароопасных и токсичных веществ. Современные требования к условиям труда определяют актуальность разработки экстракционных процессов, отвечающих принципам “зеленой химии” (Green chemistry). В этом плане привлекательны экстракционные системы без органического растворителя, в ко-

торых расслаивание раствора на две жидкие фазы обеспечивается за счет химического взаимодействия между компонентами водного раствора, образования нового соединения [1, 2] или гелеобразования.

Наиболее известные примеры использования гелей в методах разделения и концентрирования – мицеллярная экстракция с использованием преимущественно неионогенных ПАВ [3], а также применение в жидкостной экстракции водорастворимых полимеров, образующих систему, которая расслаивается на две жидкие фазы при добавлении высаливателей [4].

Способность расслаивать водные растворы на две жидкие фазы под действием неорганических высаливателей наблюдается у широкого круга промышленно выпускаемых ПАВ, например неионогенных (НПАВ) – син-

танолов [5], синтамидов [6]; анионогенных (АПАВ) – додецилсульфата [7], оксифоса Б [8]; катионогенных (КПАВ) – катамина АБ [9], цетилпиридиний хлорида [10]. К достоинствам этих систем относится возможность извлекать вещества различной природы с высокой степенью, отсутствие токсичных, дорогих и легко воспламеняющихся органических растворителей [11].

Благодаря высокой комплексообразующей способности, тиоцианат-ион нашел применение при экстракции ионов металлов в расслаивающихся системах без органического растворителя на основе диантипирилметана и нафталин-2-сульфокислоты [12], полиэтиленгликоля [13] и некоторых промышленных ПАВ [14, 15].

В работе представлены результаты исследования распределения тиоцианатных комплексов меди (II), цинка, кадмия, железа (III) и кобальта в расслаивающихся системах “вода – катамин АБ – хлорид калия” и “вода – оксифос Б – сульфат аммония”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали: КПАВ алкил(C₁₀₋₁₈)-диметилбензиламмоний хлорид (катамин АБ), [C_nH_{2n+1}N⁺(CH₃)₂CH₂C₆H₅]Cl, где n = 10–18 (ТУ 9392-003-48482528-99), 50 % раствор; АПАВ калий бис-(алкилполиоксиэтилен)фосфат (оксифос Б), [C_nH_{2n+1}O(C₂H₄O)_m]₂POOK, где n = 8–10, m = 6 (ТУ 2484-344-05763441-2001), содержание основного вещества >93 %; остальные реактивы – квалификации “х. ч.” или “ч. д. а.”.

Оптимальные для целей экстракции соотношения компонентов в расслаивающихся системах “вода – катамин АБ – хлорид калия” и “вода – оксифос Б – сульфат аммония” выбраны на основании анализа ранее опубликованных фазовых диаграмм [9, 16]. Составы экстракционных систем представлены в табл. 1.

Фазовое состояние систем “вода – катамин АБ – хлорид калия” и “вода – оксифос

Б – сульфат аммония” в зависимости от количества тиоцианата аммония и серной кислоты исследовали следующим образом. В градуированные пробирки с притертыми пробками вносили рассчитанные из данных табл. 1 количества ПАВ и высаливателя: система I (V_{общ} = 15 мл) – 3 мл 50 % катамина АБ, 5.4 мл 25 % KCl; система II (V_{общ} = 20 мл) – 3.6 мл 50 % оксифоса Б и 3.8 мл 40 % (NH₄)₂SO₄. Затем добавляли соответствующее количество серной кислоты и тиоцианата аммония, рассчитанный объем дистиллированной воды и встряхивали в течение 1 мин. После установления равновесия определяли соотношение объемов фаз и измеряли рН равновесной водной фазы.

Степень извлечения макроколичеств ионов металлов определяли комплексонометрически по содержанию в водной фазе и экстракте. Отсутствие влияния ПАВ на результаты титрования предварительно доказывали методом добавок, определяя в среде рафината холостого опыта известное количество введенных ионов металлов.

Содержание микроколичеств тиоцианатных комплексов в экстракте определяли фотометрически. После расслоения фаз экстракт переносили в пикнометр вместимостью 5 мл и доводили до необходимого уровня, приливая дистиллированную воду. Фотометрировали на фоне раствора экстракта холостого опыта в кюветах на 1 см с использованием спектрофотометра UNICO 1201 (США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В присутствии NH₄SCN в системах “вода – оксифос Б – сульфат аммония” и “вода – катамин АБ – хлорид калия” область двухфазного жидкого равновесия сохраняется. Введение 0.025 моль/л тиоцианат-ионов приводит к уменьшению объема фазы ПАВ, од-

ТАБЛИЦА 1

Состав экстракционных систем, мас. %

Номер системы	Системы	ПАВ	Высаливатель	Вода
I	Вода – катамин АБ – KCl	10	9	81
II	Вода – оксифос Б – (NH ₄) ₂ SO ₄	9	13	78

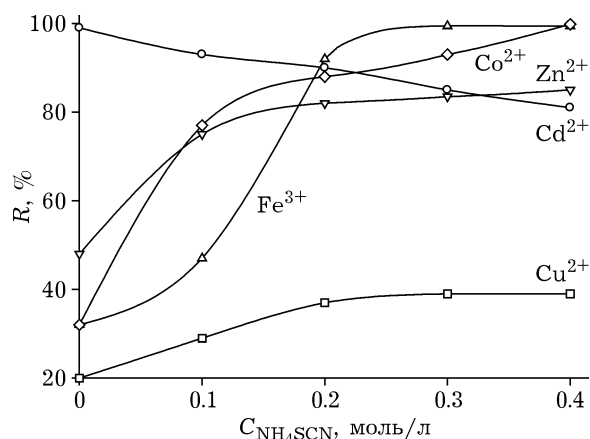


Рис. 1. Влияние концентрации NH₄SCN на степень извлечения R ионов металлов (M) в системе “вода – катамин АБ – KCl – H₂SO₄”. C_{H₂SO₄} = 0.5 моль/л, C_M = 0.01 моль/л, V_{общ} = 15 мл.

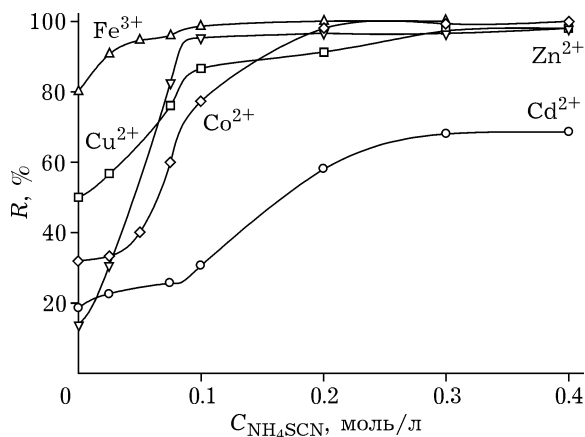


Рис. 3. Влияние концентрации NH₄SCN на степень извлечения R ионов металлов (M) в системе “вода – оксифос Б – (NH₄)₂SO₄ – H₂SO₄”. C_{H₂SO₄} = 0.5 моль/л, C_M = 0.01 моль/л, V_{общ} = 20 мл.

нако при дальнейшем увеличении их концентрации соотношение объемов фаз ПАВ остается неизменным. Обе фазы прозрачные, значение pH практически не изменяется.

Зависимость степени извлечения ионов металлов от концентрации тиоцианат-ионов в системе “вода – катамин АБ – KCl” представлена на рис. 1. Высокая степень извлечения ионов кадмия в отсутствие NH₄SCN обусловлена экстракцией его хлоридных ацидокомплексов. Для количественного извлечения Fe(III) достаточно 0.2 моль/л SCN⁻, извлечение Zn и Co достигает максимума при концентрации тиоцианат-ионов, равной 0.4 моль/л.

На рис. 2 представлены результаты экстракции 1 · 10⁻⁴ моль ионов металлов в системе с катамином в зависимости от концентрации H₂SO₄. При C_{SCN⁻} = 0.4 моль/л Fe(III), Cd и Zn количественно извлекаются в интервале концентрации кислоты 0.75–2 моль/л, Co – от 0.5 до 1.5 моль/л.

Результаты аналогичных исследований в системе с оксифосом Б (рис. 3, 4) показывают, что с увеличением концентрации тиоцианат-ионов степень извлечения большинства ионов металлов возрастает. В широком интервале концентраций SCN⁻-ионов наблюдается количественное извлечение Fe(III), Zn и Co.

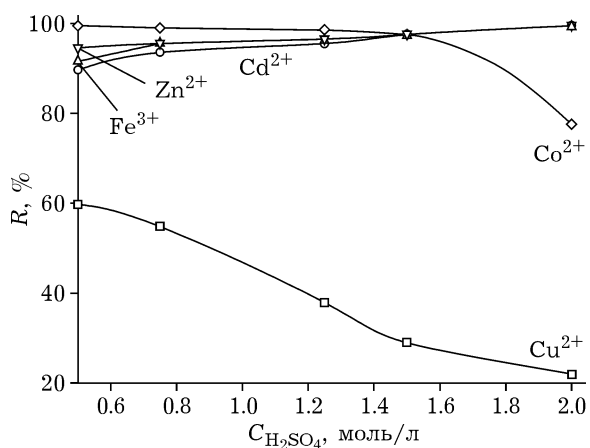


Рис. 2. Влияние кислотности на степень извлечения R ионов металлов (M) в системе “вода – катамин АБ – KCl – NH₄SCN”. C_{NH₄SCN} = 0.4 моль/л, C_M = 0.01 моль/л, V_{общ} = 15 мл.

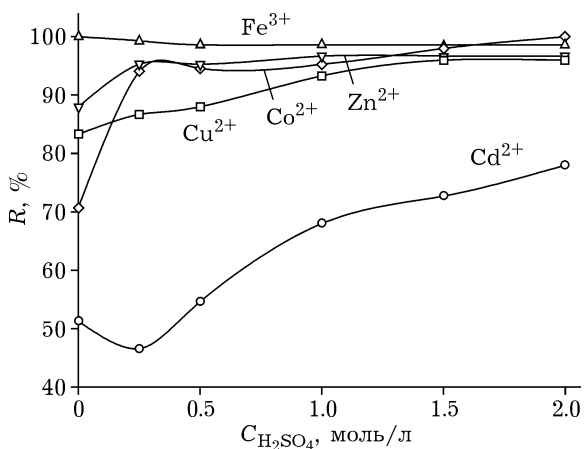


Рис. 4. Влияние кислотности на степень извлечения R ионов металлов (M) в системе “вода – оксифос Б – (NH₄)₂SO₄ – NH₄SCN”. C_{NH₄SCN} = 0.2 моль/л, C_M = 0.01 моль/л, V_{общ} = 20 мл.

При этом для достижения максимального извлечения Fe(III) и Zn достаточно 0.1 моль/л тиоцианата аммония, для Co – 0.2 моль/л, для Cu(II) степень извлечения достигает 98 % при концентрации NH_4SCN , равной 0.3 моль/л. При изученных концентрациях тиоцианата распределение кадмия остается незначительным, что можно объяснить низкой устойчивостью его тиоцианатного комплекса.

Сравнительный анализ кривых извлечения тиоцианатных комплексов ионов металлов в системах с катамином АБ и оксифосом Б показал, что вторая система более эффективна для экстракции Zn, Co, Cu(II) и Fe(III).

Ионы Fe(III), Cu(II) и Co извлекаются в фазу ПАВ в виде окрашенных комплексов. В связи с этим представляло интерес изучить закономерности экстракции микроколичеств ионов этих металлов спектрофотометрическим методом.

В обеих системах перенос экстракта в кювету на 0.3 мм сопровождался его помутнением, а для повторного установления равновесия требовалось длительное время. Известно, что фаза ПАВ в используемых системах растворяется в воде [9, 16]. Однако эти исследования проводились в отсутствие NH_4SCN и H_2SO_4 , которые тоже обладают высаливающим действием и снижают растворимость фазы ПАВ. В этой связи целесообразно определить условия, при которых возможно максимально извлекать окрашенный комплекс и одновременно получать минимально разбавленный прозрачный раствор экстракта.

Растворение фазы ПАВ в системе с катамином АБ сопровождалось повторным расслаиванием, при этом в системе с оксифосом Б прозрачный раствор получен при разбавлении экстракта водой до 5 мл. В связи с этим для дальнейших исследований использовалась система “вода – оксифос Б – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ”. После установления равновесия экстракт переносили в пикнометр на 5 мл, разбавляли до метки дистиллированной водой и перемешивали. В этом случае сохранялась окраска тиоцианатных комплексов металлов, а раствор был прозрачным.

Изучение спектров поглощения тиоцианатных комплексов Fe(III), Cu(II) и Co показало, что для кобальтсодержащего экстракта $\lambda_{\text{max}} = 622$ нм, для железосодержащего – $\lambda_{\text{max}} = 470$ нм. Полученные значения λ_{max}

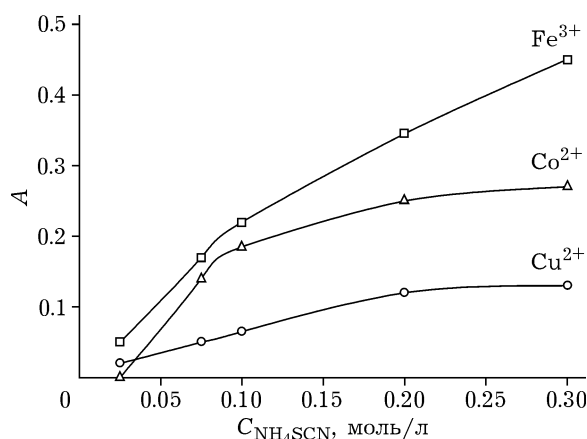


Рис. 5. Зависимость оптической плотности A растворов экстрактов от концентрации NH_4SCN в системе “вода – оксифос Б – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – H_2SO_4 ”. $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.5$ моль/л; содержание металлов, мкг: Co 111, Fe(III) 26, Cu(II) 63.

практически совпадают с литературными данными для тиоцианатных комплексов кобальта и железа, экстрагируемых спиртами (620 нм для кобальта и 480 нм для железа) [17]. Это свидетельствует об отсутствии взаимодействия оксифоса Б непосредственно с ионами металлов. Экстракция из кислых растворов протекает по анионообменному механизму в виде ионных ассоциатов соответствующих тиоцианатных комплексов $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ и $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ с протонированной формой реагента. Благодаря высокому значению $\Delta\lambda$ (152 нм) можно одновременно определять эти элементы. Спектр тиоцианатного комплекса

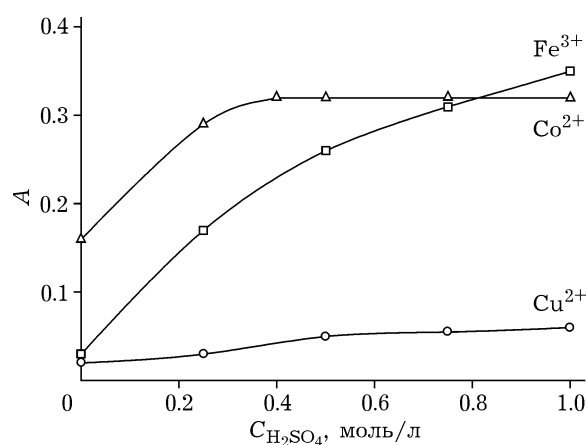


Рис. 6. Зависимость оптической плотности A растворов экстрактов от концентрации H_2SO_4 в системе “вода – оксифос Б – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – NH_4SCN ”. $C_{\text{NH}_4\text{SCN}} = 0.2$ моль/л; содержание металлов, мкг: Co 111, Fe(III) 26, Cu(II) 63.

меди не имеет ярко выраженного максимума, максимальное светопоглощение наблюдается при 460 нм.

Изучено распределение микроколичеств ионов Fe(III), Cu(II) и Co в системе “вода – оксифос Б – сульфат аммония” в зависимости от концентрации NH_4SCN и H_2SO_4 (рис. 5 и 6).

Для Co и Cu(II) наблюдается стабилизация значений оптической плотности при достижении 0.2 моль/л тиоцианата аммония, а для получения максимальной оптической плотности тиоцианатного комплекса железа (III) необходима концентрация NH_4SCN выше 0.3 моль/л.

Как видно из данных рис. 6, увеличение концентрации H_2SO_4 до 0.25 моль/л повышает оптическую плотность растворов экстрактов, содержащих тиоцианатные комплексы Co, затем наступает насыщение. На кривой зависимости оптической плотности тиоцианатного комплекса Fe(III) плато при изученных концентрациях не достигается.

Для разработки экстракционно-фотометрического метода определения кобальта в системе “вода–оксифос Б– $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – NH_4SCN – H_2SO_4 ” построен градуировочный график. С этой целью в делительные воронки на 50 мл вводили 3.6 мл 50 % раствора оксифоса Б, 3.8 мл 40 % раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, серную кислоту до концентрации 0.25 моль/л, соответствующие количества стандартного раствора кобальта ($C_{\text{Co}} = 111$ мкг/мл), 2 мл 10 % раствора аскорбиновой кислоты и выдерживали 10 мин для восстановления примесей Fe(III). Затем добавляли раствор NH_4SCN для создания концентрации SCN^- , равной 0.3 моль/л, общий объем доводили до 20 мл, добавляя дистиллированную воду, и встряхивали. После разделения фаз экстракт переносили в пикнометр, доводили до объема 5 мл, приливая дистиллированную воду, и измеряли оптическую плотность при 622 нм относительно раствора экстракта холостого опыта в кюветах на 1 см. Градуировочному графику соответствует уравнение прямой, полученное методом наименьших квадратов: $A = 0.0057C_{\text{Co}}$ ($r = 0.997$), где A – оптическая плотность, C_{Co} – содержание кобальта, мкг.

Закон Бэра выполняется в интервале содержания кобальта в экстракте 10–180 мкг, $\epsilon = 1.0 \cdot 10^3$ [18].

Как показали исследования, большинство элементов (щелочные, щелочноземельные элементы, алюминий, никель, хром (III), железо (II), РЗЭ, индий) не мешают определению, так как в оптимальных условиях определения кобальта они не экстрагируются. Другие элементы не мешают определению, поскольку извлекаются не количественно и не дают окрашенных комплексов. Например, цирконий, торий, скандий, марганец (II), цинк, олово (II), кадмий не снижают точности определения в количествах, не превышающих содержание кобальта в 100 раз. На определение кобальта в значительной мере влияют более чем 0.5-кратные избытки Fe(III) и Cu(II), образующие с тиоцианат-ионами окрашенные комплексы, однако введение аскорбиновой кислоты устраняет их негативное действие.

Методика апробирована на стандартном образце никеля № 91-б. Содержание компонентов в образце, мас. %: Ni 97.6, Co 0.6, Cu 0.55, Fe 1.02, C 0.04, Si 0.03, S 0.023.

Для определения кобальта навеску сплава массой 0.2–1.0 г растворяют при нагревании в 15 мл царской водки. Затем к охлажденному раствору добавляют 30 мл дистиллированной воды, перемешивают до растворения сухого остатка на стенках стакана, переносят в мерную колбу на 100 мл и разбавляют до метки дистиллированной водой.

Содержание кобальта, определенное в аликвоте раствора с 54 мкг Co, по предлагаемой методике составило (53.2 ± 1.6) мкг ($S_r = 0.023$; $P = 0.95$, $n = 5$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, дополнительное введение тиоцианат-ионов в систему “вода – ПАВ – высаливатель” позволяет расширить круг извлекаемых ионов. Количественно экстрагируются цинк, медь (II), железо (III), кобальт. Преимущество предлагаемого экстракционно-фотометрического определения кобальта с использованием системы “вода – оксифос Б – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ” состоит в отсутствии токсичных, летучих, пожароопасных и дорогостоящих компонентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-96006-р-Урал-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Петров Б. И., Леснов А. Е., Денисова С. А. // Изв. АлтГУ. 2003. № 3 (29). С. 28–36.
- 2 Петров Б. И., Леснов А. Е., Денисова С. А. // Изв. АлтГУ. 2004. № 3 (33). С. 30–37.
- 3 Ojeda C. B., Rojas F. S. // *Microchim. Acta*. 2012. Vol. 177, No. 1–2. P. 1.
- 4 Зварова Т. И., Шкинев В. М., Спиваков Б. Я., Золотов Ю. А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273, № 1. С. 107–110.
- 5 Кудряшова О. С., Денисова С. А., Попова М. А., Леснов А. Е. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58, № 2. С. 286.
- 6 Головкина А. В., Кудряшова О. С., Леснов А. Е., Денисова С. А. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87, № 9. С. 1518.
- 7 Nakai T., Murakami Y., Sasaki Y., Tagashira S. // *Talanta*. 2005. Vol. 66, No. 1. P. 45.
- 8 Денисова С. А., Останина Н. Н., Леснов А. Е., Кудряшова О. С. // *Химия уст. разв.* 2013. Т. 21, № 5. С. 475.
- 9 Кудряшова О. С., Бортник К. А., Чухланцева Е. Ю., Денисова С. А., Леснов А. Е. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58, № 2. С. 290.
- 10 Dobashi Y., Murakami Y., Fujiwara I., Abe N., Tagashira S. // *Solvent Extraction Research and Development – Japan*. 2009. Vol. 16. P. 133.
- 11 Леснов А. Е., Денисова С. А., Кудряшова О. С., Чепкасова А. В., Катаева Е. Ю., Мохнаткина Н. Н. // Журн. приклад. химии. 2010. Т. 83, № 8. С. 1379.
- 12 Денисова С. А., Леснов А. Е., Петров Б. И. // Изв. АлтГУ. 2013. Т. 1. С. 175.
- 13 Shibukawa M., Nakayama N., Hayashi T. // *Analyt. Chim. Acta*. 2001. Vol. 427, No. 2. P. 293.
- 14 Денисова С. А., Кудряшова О. С., Леснов А. Е., Попова М. А. // Вестн. Пермск. ун-та. Сер. Химия. 2011. Вып. 3 (3). С. 83.
- 15 Денисова С. А., Леснов А. Е., Тризна А. А., Чухланцева Е. Ю. // Вестн. Пермск. ун-та. Сер. Химия. 2013. Вып. 1 (9). С. 69.
- 16 Кудряшова О. С., Мохнаткина Н. Н., Леснов А. Е., Денисова С. А. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55, № 10. С. 1712.
- 17 Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1965. 976 с.
- 18 Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.