

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ТЕХНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ЧУХЛАНЦЕВА ЕЛЕНА ЮРЬЕВНА

ФАЗОВЫЕ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ВОДА –  
КАТАМИН АБ – ВЫСАЛИВАТЕЛЬ

02.00.04 Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ  
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
А.Е. Леснов

ПЕРМЬ 2016

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ БЕЗ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ, РАССЛАИВАЮЩИЕСЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСАЛИВАТЕЛЯ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ).....	12
1.1. ЭКСТРАКЦИЯ В СИСТЕМАХ С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ .....	12
1.2. ЭКСТРАКЦИЯ В СИСТЕМАХ С ПАВ.....	20
1.2.1. ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ .....	21
1.2.2. ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ АНИОНОГЕННЫХ ПАВ.....	27
1.2.3. ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КАТИОНОГЕННЫХ ПАВ.....	31
ГЛАВА 2. ПРИБОРЫ, РЕАКТИВЫ, МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ.....	34
2.1. РЕАКТИВЫ, РАСТВОРЫ И ИХ ПРИГОТОВЛЕНИЕ.....	34
2.2. ПРИБОРЫ.....	39
2.3. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА .....	39
2.3.1. МЕТОД СЕЧЕНИЙ.....	39
2.3.2. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ И ЩЕЛОЧЕЙ НА ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ СИСТЕМЫ.....	41
2.3.3. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ.....	41
ГЛАВА 3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ВОДА – КАТАМИН АБ – ВЫСАЛИВАТЕЛЬ.....	44
3.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАНИЦ ОБЛАСТИ РАССЛАИВАНИЯ.....	44
3.2. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ВОДА – КАТАМИН АБ – ХЛОРИДЫ МЕТАЛЛОВ ИЛИ АММОНИЯ .....	46
3.2.1. СИСТЕМА ВОДА – КАТАМИН АБ – ХЛОРИД ЛИТИЯ.....	47
3.2.2. СИСТЕМА ВОДА – КАТАМИН АБ – ХЛОРИД НАТРИЯ.....	51
3.2.3. СИСТЕМА ВОДА – КАТАМИН АБ – ХЛОРИД КАЛИЯ.....	55

3.2.4. СИСТЕМА ВОДА – КАТАМИН АБ – ХЛОРИД КАЛЬЦИЯ....	57
3.2.5. СИСТЕМА ВОДА – КАТАМИН АБ – ХЛОРИД АММОНИЯ .....	61
3.2.6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	64
3.3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ВОДА – КАТАМИН АБ – НИТРАТЫ МЕТАЛЛОВ ИЛИ АММОНИЯ .....	65
3.3.1. СИСТЕМА ВОДА – КАТАМИН АБ – НИТРАТ ЛИТИЯ .....	66
3.3.2. СИСТЕМА ВОДА – КАТАМИН АБ – НИТРАТ НАТРИЯ.....	69
3.3.3. СИСТЕМА ВОДА – КАТАМИН АБ – НИТРАТ АММОНИЯ .....	72
3.3.4. СИСТЕМА ВОДА – КАТАМИН АБ – НИТРАТ АЛЮМИНИЯ .....	75
3.3.5. СИСТЕМА ВОДА – КАТАМИН АБ – АЗОТНАЯ КИСЛОТА.....	78
3.3.6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	79
3.4. СИСТЕМЫ ВОДА – АМИДОБЕТАИН – ВЫСАЛИВАТЕЛЬ.....	81
3.5. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КИСЛОТНОСТИ НА УСТОЙЧИВОСТЬ РАССЛАИВАНИЯ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ ВОДА – КАТАМИН АБ – ВЫСАЛИВАТЕЛЬ.....	85
3.5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	92
ГЛАВА 4. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМАХ ВОДА – КАТАМИН АБ – ВЫСАЛИВАТЕЛЬ .....	95
4.1. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ .....	95
ВОДА – КАТАМИН АБ – ХЛОРИД НАТРИЯ.....	95
4.2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ВОДА – КАТАМИН АБ – ХЛОРИД КАЛИЯ .....	98
4.3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ВОДА – КАТАМИН АБ – НИТРАТ АММОНИЯ .....	99

4.4. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМАХ ВОДА – КАТАМИН АБ – ХЛОРИД НАТРИЯ ИЛИ КАЛИЯ В ПРИСУТСТВИИ ТИОЦИАНАТ-ИОНОВ .....	102
4.4.1. ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ЭКСТРАКЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ВОДА – КАТАМИН АБ – ХЛОРИД НАТРИЯ – $\text{NH}_4\text{SCN}$ .....	102
4.4.2. ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ВОДА – КАТАМИН АБ – $\text{NaCl} - \text{NH}_4\text{SCN}$ .....	106
4.4.3. ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ЭКСТРАКЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ВОДА – КАТАМИН АБ – ХЛОРИД КАЛИЯ – $\text{NH}_4\text{SCN}$ .....	112
4.5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	113
ГЛАВА 5. ЭКСТРАКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ РЕАГЕНТОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ.....	116
5.1. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ВОДА – КАТАМИН АБ – ХЛОРИД НАТРИЯ В ПРИСУТСТВИИ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ – ФОТОМЕТРИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ .....	116
5.2. ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КРАСИТЕЛЕЙ В СИСТЕМЕ ВОДА – КАТАМИН АБ – ХЛОРИД НАТРИЯ.....	116
5.1.2. КАЧЕСТВЕННОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭКСТРАКЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ С КРАСИТЕЛЯМИ В СИСТЕМЕ ВОДА – КАТАМИН АБ – ХЛОРИД НАТРИЯ.....	118
5.1.3. ЭКСТРАКЦИЯ ЛАНТАНА С АРСЕНАЗО I В СИСТЕМЕ ВОДА – КАТАМИН АБ – ХЛОРИД НАТРИЯ .....	122
5.1.4. ЭКСТРАКЦИЯ ГАЛЛИЯ С ПКФ В СИСТЕМЕ ВОДА – КАТМИН АБ – ХЛОРИД НАТРИЯ.....	123

5.2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ВОДА – КАТАМИН АБ – НИТРАТ АММОНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ – ФОТОМЕТРИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ .....	132
5.2.1. ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ(II) С ПАН В СИСТЕМЕ ВОДА – КАТАМИН АБ – НИТРАТ АММОНИЯ.....	135
5.2.2. ЭКСТРАКЦИЯ КАДМИЯ И ЦИНКА СУЛЬФАРСАЗЕНОМ В СИСТЕМЕ ВОДА – КАТАМИН АБ – НИТРАТ АММОНИЯ .....	140
5.2.3. ЭКСТРАКЦИЯ СВИНЦА ПИРАГАЛЛОЛОВЫМ КРАСНЫМ В СИСТЕМЕ ВОДА – КАТАМИН АБ – НИТРАТ АММОНИЯ .....	142
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	145
ВЫВОДЫ.....	147
ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	149
ЛИТЕРАТУРА .....	151

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность

Жидкостная экстракция – массообменный процесс, основанный на переводе одного или нескольких компонентов раствора из одной жидкой фазы в контактирующую и не смешивающуюся с ней другую жидкую фазу, содержащую избирательный растворитель (экстрагент) [1]. Используется для извлечения, разделения и концентрирования растворенных веществ. Широкое распространение получили экстракционные методы в фармацевтической, нефтеперерабатывающей промышленности, так как пригодны для выделения как органических, так и неорганических веществ. Экстракционный процесс отличается достаточной быстротой, простотой техникой оформления, легко поддается автоматизации. Наибольшее распространение получили экстракционные системы, в которых исчерпываемая фаза представляет собой водный раствор, а извлекающая фаза – органическую жидкость. Расслаивание в данных системах происходит за счет ограниченной взаимной растворимости воды и органического растворителя. Однако этим системам наряду с достоинствами присущи недостатки, такие как необходимость применения органических растворителей – пожароопасных и токсичных веществ. Для решения проблемы снижения летучести и токсичности, а также повышения безопасности экстракционных процессов предложено несколько вариантов. Во-первых, поиск малотоксичных экстракционных реагентов и разбавителей. Во-вторых, нетрадиционные способы, например экстракция легкоплавкими реагентами [2], с использованием ионных жидкостей [3, 4], экстракция при повышенной температуре и давлении с введением в экстракционные процессы твердых и газообразных веществ [5, 6].

Наиболее перспективным, с точки зрения решения задачи по повышению безопасности экстракционных процессов, является использование процесса гелеобразования в водных растворах полимеров или ПАВ [7]. Можно выделить две разновидности процесса гелеобразования в водных растворах – мицеллярная экстракция, основанная на выделении мицелл ПАВ в самостоятель-

ную фазу при нагревании выше температуры точки помутнения [8, 9] и гель-экстракция с применением ПАВ [10, 11] или водорастворимых полимеров, таких как полиэтиленгликоль [12, 13], в которых не смешивающийся с водой гель образуется в процессе высаливания при введении в систему неорганических солей или кислот.

Стремление расширить возможности использования процесса гелеобразования в целях экстракции за счет расширения ассортимента ПАВ, а именно исследования фазовых и экстракционных равновесий в системах вода – катамин АБ – неорганический высаливатель послужило основанием для постановки цели данного исследования.

### **Степень разработанности темы**

В процессах гель-экстракции поверхностно-активными веществами используются промышленно-выпускаемые ПАВ различной природы. Ранее были изучены неионогенный ПАВ синтаמיד-5 [14] и анионогенный ПАВ оксифос Б [15]. Нами предлагается использование промышленно-выпускаемого катионогенного ПАВ катамина АБ, ранее не используемого в процессах экстракции.

Представленная работа является обобщением результатов исследований, выполненных автором в лаборатории органических комплексообразующих реагентов Института технической химии УрО РАН по теме «Исследование равновесий в процессах концентрирования и разделения ионов и минералов органическими лигандами» № государственной регистрации 01201351975. Работа частично финансировалась РФФИ: грант № 07-03-96013-р\_Урал\_а, грант № 12-03-00222-а и грант № 14-03-96006-р\_Урал\_а.

### **Цель работы**

Исследование возможности применения промышленно выпускаемого катионогенного ПАВ – катамина АБ для экстракционного разделения и концентрирования ионов металлов, в том числе в присутствии дополнительных органических реагентов – комплексообразователей.

### **Задачи исследования**

1. изучить фазовые равновесия в системах вода – катамин АБ – неорганический высаливатель. Определить концентрационные интервалы существования области расслаивания и ее устойчивость к действию кислотности среды. Выявить влияние природы высаливателя на процессы расслаивания систем;
2. исследовать процессы извлечения ионов металлов, органических комплексообразующих реагентов и их комплексов с металлами в системах на основе катамина АБ;
3. выяснить возможность фотометрического определения ионов металлов в полученных экстрактах.

#### **Научная новизна работы**

1. Впервые предложено использование расслаивающихся систем вода – катамин АБ – высаливатель в целях экстракции.
2. Впервые исследованы фазовые равновесия в системах вода – катамин АБ – неорганический высаливатель при 25°C. Определены концентрационные интервалы существования области расслаивания и изучено влияние кислотности среды на сохранение расслаивания.
3. Изучена экстракция ряда ионов металлов в системах вода – катамин АБ – NaCl или KCl и вода – катамин АБ – NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> в зависимости от концентрации неорганических кислот.
4. Изучена экстракция некоторых фотометрических реагентов и их комплексов с металлами в системах вода – катамин АБ – NaCl и вода – катамин АБ – NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы**

1. Разработан способ извлечения и концентрирования ионов таллия (III) из водных растворов с использованием катамина АБ. Новизна проведенных исследований подтверждена патентом РФ № 24133563.
2. Показана целесообразность введения дополнительных анионов комплексообразователей, таких как тиоцианат ионы, для расширения перечня экстрагируемых ионов и увеличения степени их извлечения. Введение в систему во-



да – катамин АБ – NaCl тиоционат ионов позволяет количественно экстрагировать цинк, медь (II), кобальт (II), железо (III).

3. Установлено, что в системе вода – катамин АБ – NaCl или  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с коэффициентом распределения более 100 в фазу ПАВ извлекаются нитрозо-R-соль, пирокатехиновый фиолетовый (ПКФ), родамин 6G, алюминон, арсеназо I, хромазуrol S, ализаринкомплексон, пиридилазонафтол (ПАН).
4. Показана возможность применения водорастворимых красителей для экстракционно-фотометрического определения ионов металлов в системах вода – катамин АБ – NaCl и вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Изучены закономерности экстракции микроколичеств ионов галлия в присутствии пирокатехинового фиолетового, меди (II) в присутствии ПАН, кадмия в присутствии сульфарсазена, свинца (II) в присутствии пирогаллового красного.
5. Результаты по растворимости в системах вода – катамин АБ – неорганический высаливатель могут служить в качестве справочных данных.

#### **Методология и методы диссертационного исследования**

Изучение экстракционных равновесий в расслаивающихся системах вода – катамин АБ – высаливатель базируется на результатах физико-химического анализа изотерм растворимости. В работе также использованы традиционные методы изучения межфазного распределения ионов металлов в процессах экстракции, установления состава комплексов и их оптических характеристик.

#### **Степень достоверности результатов**

Достоверность полученных результатов обеспечивалась использованием современных, аттестованных приборов физико-химического анализа и статистической обработкой. Полученные результаты не противоречат современным концепциям физической химии.

#### **Апробация работы**

Материалы диссертации были представлены на 2-ом международном форуме молодых ученых «Актуальные проблемы современной науки». Самара, 2006; XVII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург, 2007; XI краевой науч-

но-практической конференции студентов и молодых ученых. Пермь, 2009; «Актуальные проблемы химической науки, практики и образования». Курск, 2009; II и III международных конференциях «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, ИТХ, 2010, 2012); XX Российской молодежной научной конференции. Екатеринбург, 2010.

### **Публикации**

Основное содержание диссертации отражено в 16 работах. Список публикаций включает 7 статей, из них 3 в рекомендованных ВАК изданиях, 1 патент на изобретение и тезисы 9 докладов.

### **Личный вклад соискателя**

Автор участвовал в постановке задач исследования, планировании, подготовке и проведении экспериментальной работы, обсуждении, анализе и интерпретации полученных результатов, формулировке основных выводов, подготовке и оформлении публикаций.

### **Структура работы**

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, включающей четыре главы, выводов, списка литературы (160 наименований). Работа изложена на 170 страницах машинописного текста, содержит 43 таблицы и 86 рисунков.

Первая глава (обзор литературы) состоит из трех частей. В первой части рассмотрены фазовые и экстракционные равновесия в расслаивающихся системах вода – ПЭГ – неорганический высаливатель. Вторая часть посвящена описанию процессов гель-экстракции с использованием ПАВ. В третьей части рассматриваются проблемы влияния катионогенных ПАВ на спектрофотометрические свойства комплексов металлов с фотометрическими реагентами

Во второй главе даны сведения о реактивах, приборах и методиках исследования. В работе применялся промышленно выпускаемый ПАВ катамин АБ в виде 50% раствора, остальные реактивы использовали квалификации «хч» и «чда».

В третьей главе изложены результаты определения границ области расслаивания в системах вода – катамин АБ – высаливатель. Для ряда тройных расслаивающихся систем построены изотермы растворимости. Исследовано влияние неорганических кислот, щелочи и аммиака на фазовые равновесия в системах. Установлена область оптимальных по составу смесей для изучения экстракционных процессов.

В четвертой и пятой главах приведены результаты распределения ионов металлов в отсутствие и в присутствии дополнительных органических и неорганических комплексообразующих реагентов, в расслаивающихся системах на основе катамина АБ. Изучены спектрофотометрические характеристики и составы извлекающихся комплексов.

#### **На защиту выносятся**

1. Изотермы растворимости тройных систем вода – катамин АБ – неорганический высаливатель при 25°C. Интервал кислотности существования области расслаивания.
2. Оптимальные соотношения компонентов для экстракции ионов металлов в изученных системах.
3. Закономерности распределения ионов металлов в системах с хлоридами калия, натрия или нитрата аммония в присутствии хлороводородной и серной кислот.
4. Закономерности распределения органических комплексообразующих реагентов и их комплексов с металлами в системе вода – катамин АБ – неорганический высаливатель.

## ГЛАВА 1. ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ БЕЗ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ, РАССЛАИВАЮЩИЕСЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСАЛИВАТЕЛЯ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

### 1.1. ЭКСТРАКЦИЯ В СИСТЕМАХ С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

Использование двухфазных систем с водорастворимыми полимерами позволяет расширить возможность разделения веществ методом жидкостной экстракции. Отсутствие органических растворителей не только повышает безопасность экстракционных процессов, но и позволяет расширить ассортимент экстрагируемых соединений за счет уменьшения влияния гидратации на перенос вещества из одной фазы в другую. Отличительной чертой этих систем является наличие значительных концентраций воды и соли в экстракте, что обуславливает ее способность гидратировать экстрагируемые гидрофильные соединения. Кроме того, благодаря высокой полярности экстракта, извлекаемые соединения могут находиться в диссоциируемой форме [16]. Это позволяет экстрагировать вещества, извлечение которых в традиционных водно-органических системах затруднено или невозможно. Одними из первых в качестве экстракционных были предложены системы вода – полиэтиленгликоль (ПЭГ) – высаливатель [17]. В данной системе успешно экстрагируются сильно гидратированные неорганические комплексные ионы, водорастворимые органические реагенты и их комплексы с металлами [18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26].

Установлено, что вязкость растворов ПЭГ и скорость их расслаивания с растворами солей зависит от молекулярной массы и концентрации полимера в системе. Практически удобно работать с растворами ПЭГ с молекулярной массой последнего от 1500 до 3000, а также при концентрации полимера менее 30 мас.%. При этом разделение на фазы происходит очень быстро.

С уменьшением концентрации полимера и ростом концентрации соли растет скорость расслаивания. Изучены фазовые равновесия в системах вода – ПЭГ – высаливатель. Одна из фаз содержит преимущественно ПЭГ, другая – высаливатель, в роли которого могут выступать сульфаты, фосфаты, фториды,

иодиды, перхлораты, карбонаты или тиоцианаты [27, 28, 29, 30, 31, 32]. Большинство других солей не эффективно [33, 34, 35, 36, 37, 38].

На рис. 1.1 приведены бинадальные кривые, разграничивающие области равновесия двух жидких фаз и гомогенной для систем, содержащих ПЭГ-2000 и калиевые, натриевые и аммонийные соли различных кислот (1 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 1 моль/л NaOH, 2 –  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 3 –  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , 4 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 5 –  $\text{NH}_4\text{F}$ , 6 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 1 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 7 – KSCN, 0,6 моль/л HCl, 8 –  $\text{NaClO}_4$ , 9 – KSCN).

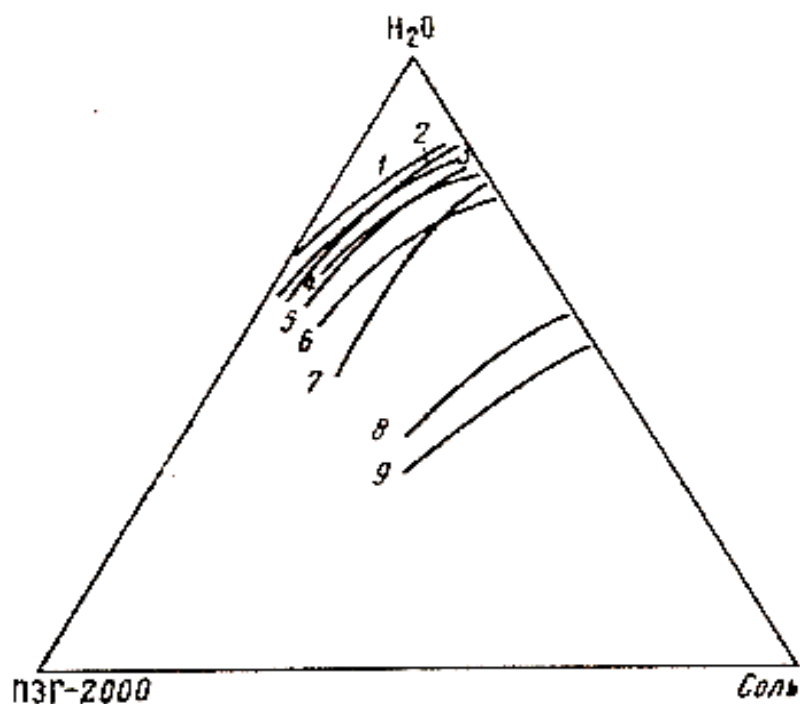


Рис. 1.1. Границы области расслаивания в системах ПЭГ-2000 – соль – вода для различных солей (обозначения в тексте)

По значениям минимальной концентрации раствора соли  $C_{\text{мин}}$ , необходимой для получения гетерогенной системы, содержащей 15% полимера, была оценена высаливающая способность анионов. Полученный ряд:  $\text{CO}_3^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{ClO}_4^- > \text{SCN}^-$  совпадает с известным рядом Гофмейстера. Однако, на основании положения аниона в ряду Гофмейстера, сделать вывод о высаливающем действии соли с этим анионом, нельзя. Добавление хлоридов, бромидов, нитратов не приводит к образованию второй жидкой фазы, хотя эти анионы занимают промежуточное положение между анионами  $\text{F}^-$  и  $\text{SCN}^-$ , для которых гетерогенные системы были получены [25].

Получен ряд высаливающей способности катионов:  $Zn^{2+} > Co^{2+} > Na^{+} > Mg^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > NH_4^{+} > Li^{+}$ . Высаливающая способность катионов выражена значительно меньше, чем у анионов, и практически не влияет на размер области расслаивания. При изучении влияние катиона соли на возможность получения расслаивающейся системы с данной солью необходимо учитывать растворимость соли. Например, из-за невысокой растворимости  $K_2SO_4$  и  $Na_2SO_4$  не образуют расслаивающиеся системы с ПЭГ.

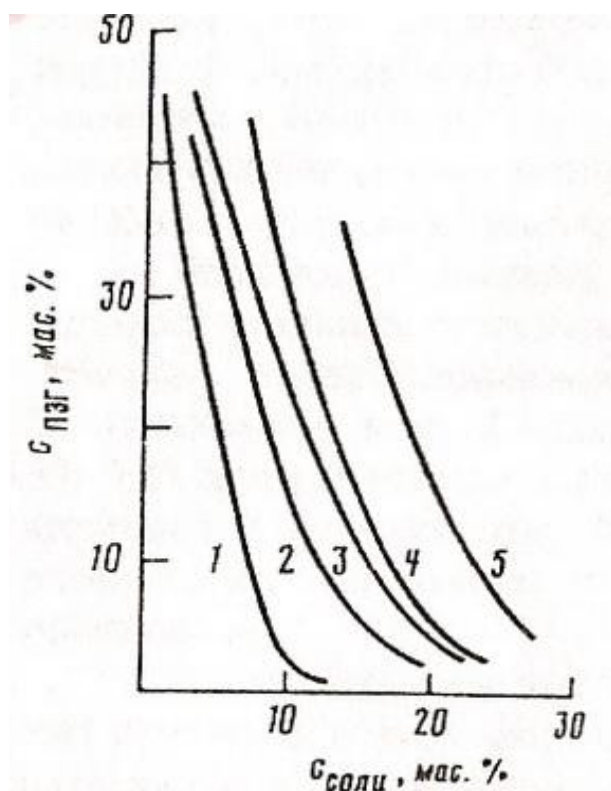


Рис. 1.2. Границы области расслаивания для различных систем:  
 1 – ПЭГ–3000 –  $K_2CO_3$  –  $H_2O$ ,  
 2 – ПЭГ–2000 –  $(NH_4)_2SO_4$  –  $H_2O$ ,  
 3 – ПЭГ–3000 –  $NaH_2PO_4$  –  $H_2O$ ,  
 4 – ПЭГ–2000 –  $(NH_4)_2SO_4$  –  $H_2O$  (концентрация в исходном растворе соли 1 моль/л),  
 5 – ПЭГ–2000 –  $(NH_4)_2SO_4$  –  $H_2SO_4$  –  $H_2O$  (концентрация в исходном растворе соли 2 моль/л)

На рис. 1.2 представлены границы области расслаивания для различных систем в координатах концентрация ПЭГ в исходном растворе – концентрация соли в том же растворе [11]. Диаграмма позволяет выбрать исходный раствор, расслаивающийся на две фазы и сравнить силу высаливания различных солей. Установлено, что с ростом концентрации соли требуемая для получения двухфазной системы концентрация полимера уменьшается и высаливающая способность ослабляется в ряду  $K_2CO_3 > (NH_4)_2SO_4 > NaH_2PO_4$ .

На рис. 1.3 и 1.4 показана растворимость ПЭГ в растворе соли и соли в растворе ПЭГ. Концентрация высаливателя и молекулярная масса

ПЭГ значительно влияют на растворимость ПЭГ. А концентрация ПЭГ, в свою очередь, мало влияет на растворимость соли в фазе ПЭГ [25].

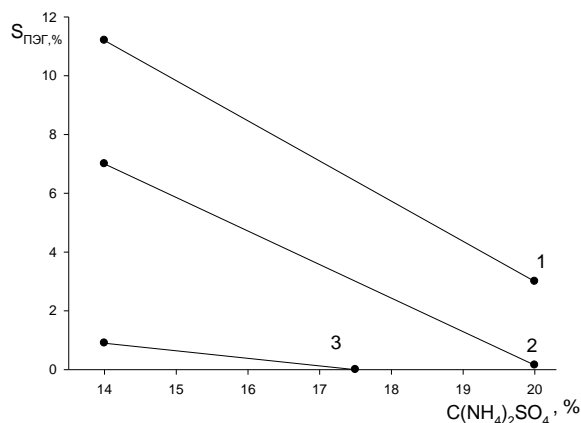


Рис. 1.3. Растворимость ПАЭ в растворах сульфата аммония

1 – ПАЭ-1500, 2 – ПАЭ-3000, 3 – ПАЭ-6000

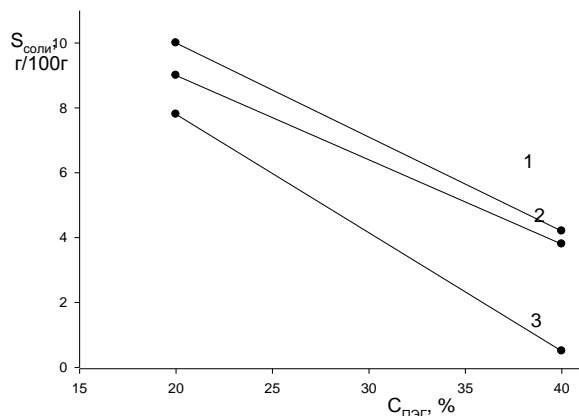


Рис. 1.4. Растворимость сульфата аммония в растворах ПАЭ

Экстракция ионов металлов в фазу ПАЭ может протекать следующим образом:

разом:

- извлечение иона металла в присутствии неорганических анионов. В этом случае реагентом служит сам ПАЭ, который можно рассматривать в качестве нейтрального кислородсодержащего экстрагента. Анионы образуют с ионами металла ацидокомплексы, вследствие чего происходит образование ионных ассоциатов с протонированными молекулами ПАЭ, которые концентрируются в фазе ПАЭ. При использовании в качестве анионокомплексообразователей тиоционат-ионов наблюдается количественное извлечение  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Sc}$ ,  $\text{Mo(V)}$  и др. [39, 40, 41, 42, 43]. Из раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , содержащего 0,96 моль/л  $\text{NH}_4\text{SCN}$  и 0,5-1 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , все перечисленные металлы, за исключением  $\text{Ga}$ , количественно извлекаются в фазу ПАЭ. Не экстрагируются в этих условиях  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{Sc}$  и  $\text{PЗЭ}$ .

Изучена экстракция ряда металлов в системе  $\text{H}_2\text{O} - \text{ПАЭ-2000} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , содержащей  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Из 0,01-1,0 моль/л раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с коэффициентом распределения  $>100$  извлекается золото(III). Наиболее эффективно экстрагируются иодидные комплексы, например, при концентрации  $\text{NH}_4\text{I}$ , равной 0,1-2,5 моль/л и  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 1,0-2,7$  моль/л наблюдается количественное извлечение  $\text{Tl(III)}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{In}$  и  $\text{Sb(III)}$ . Высокая экстракционная эффективность системы с ПАЭ обусловлена, по-видимому, близкими условиями гидратации ком-

плексов в равновесных фазах системы. Известна экстракция пертехнат-ионов [44], перренат-ионов [45] и цианидных комплексов золота(I) [46].

- при введении в систему водорастворимых органических реагентов, которые образуют комплексы с ионами металлов. Значительное содержание воды в фазе полимера обуславливает ее отличие от обычных органических растворителей – способность гидратировать гидрофильные группы экстрагируемых соединений. В то же время, вследствие высокой степени упорядочения воды вокруг полимерных цепей, энтропийно выгодными оказываются гидрофобные взаимодействия между  $-CH_2CH_2-$  группами ПЭГ и неполярными группами молекул органических реагентов и их комплексов. С коэффициентом распределения больше 100 экстрагируются в фазу ПЭГ растворимые в воде хелатообразующие реагенты (метилтимоловый синий, ксиленоловый оранжевый (КО), арсеназо III) и основные красители (кристаллический фиолетовый, бриллиантовый зеленый) и некоторые другие реагенты [47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58]. Важно отметить, что приведенные реагенты плохо экстрагируются большинством органических растворителей (табл. 1.1).

Интересным оказался факт значительного отличия друг от друга степеней распределения различных анионов (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Коэффициенты распределения (D) неорганических анионов и органических реагентов в системе ПЭГ- 2000 (15 мас.%) –  $(NH_4)_2SO_4$  (14,4 мас.%) –  $H_2O$

Анион или реагент	Исходная конц., моль/л	pH	D
$Br^-$	$5 \cdot 10^{-5}$	4,0	3,16
I <sup>-</sup>	$5 \cdot 10^{-5}$	4,0	10
$PO_4^{3-}$	$5 \cdot 10^{-5}$	4,0	0,25
$SCN^-$	$8,4 \cdot 10^{-1}$	4,0	5
$SO_4^{2-}$	1,1	4,0	0,16
арсеназо III	$1 \cdot 10^{-3}$	3,5	199,5
метилтимоловый синий	$7,8 \cdot 10^{-3}$	3,0	>100
КО	$4,8 \cdot 10^{-2}$	8,0	>100
нитрозо-R-соль	$6,5 \cdot 10^{-4}$	5,5	>100
кристаллический фиолетовый	$1 \cdot 10^{-3}$	3,5	>100
бриллиантовый зеленый	$1 \cdot 10^{-3}$	3,5	>100



Получены данные о распределении ионов металлов в виде комплексов с 4-(2-пиридилазо)резорцином (ПАР). Наличие в молекуле ПАР оксигруппы делает сам реагент и его комплексы гидрофильными соединениями. Трехзарядные металлы образуют катионные комплексы с соотношением металл : реагент = 1:1, содержащие координационно связанную воду. Равновесной формой реагента в щелочной области является двухзарядный анион, таким образом, возможно образование и анионных комплексов. В системах на основе ПЭГ комплексы металлов с ПАР экстрагируются без введения дополнительных компонентов. Выведена зависимость коэффициента распределения Co, Fe(III), Cu(II), Cd, Zn в виде комплексов с ПАР от pH равновесной фазы соли [59].

В некоторых случаях введение органического реагента приводит к образованию трехфазных экстракционных систем. Например, добавление ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты в систему ПЭГ-2000 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  позволяет проводить трехфазное разделение Cr(III) и Cr(VI). Найдено, что распределение хрома в двух степенях окисления сильно зависит от pH. Выбором приемлемых условий экстракции достигается почти полное экстрагирование Cr(III) легкой фазой органического реагента и более 90% Cr(VI) переносится в среднюю богатую ПЭГ фазу [60].

Предложено использовать расслаивающиеся системы на основе ПЭГ в радиохимических исследованиях [61, 62, 63, 64]. Изучена экстракция тория, урана, плутония, америция из карбонатных и сульфатных растворов арсеназо III, ализаринкомплексом (АК) и КО [65]. Имеются сведения о распределении америция из карбонатных растворов  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{NH}_4^+$  без и в присутствии различных комплексонов. Америций извлекается из карбонатных растворов только в присутствии АК [66]. Найдены условия количественной экстракции америция(III) и америция(V) из растворов сульфата аммония в присутствии арсеназо III. Установлено, что америций(III) взаимодействует с арсеназо III с образованием комплексов состава MR и  $\text{MR}_2$  [67]. Предложен способ выделения технеция [68, 69].

Из растворов двухзамещенного фосфата аммония (рН 8) америций и другие трехвалентные актиноиды и лантаноиды извлекаются в фазу ПЭГ в присутствии комплексообразующих реагентов [70]. Наиболее полно америций экстрагируется в данной системе в присутствии комплексонов класса фталексонов (КО ( $D_{Am} = 17,1$ ) и АК ( $D_{Am} = 3,23$ ), а также неорганического комплексообразующего реагента (фосфорвольфрамата калия ( $D_{Am} = 6,66$ )). По эффективности экстракции трехвалентных актиноидов и лантаноидов используемые комплексоны можно расположить в ряд: АК > КО > метилтимоловый синий > тимолфталексон > резорцин – комплексон [71]. Имея сходное строение и близкие константы протонирования, вышеуказанные фталексоны значительно различаются по своему влиянию на переход актиноидов в фазу ПЭГ, что вероятно объясняется различием в устойчивости комплексов ионов металлов с реагентом. Из растворов двухзамещенного фосфата аммония при рН 8 америций и другие трехвалентные актиноиды и лантаноиды извлекаются в фазу ПЭГ в присутствии КО и АК. С ростом концентрации комплексообразующего реагента экстракция америция увеличивается (рис.1.5). Применение реагентов с концентрацией более  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л не приводит к повышению степени извлечения. Изучение состава извлекаемого комплекса методом сдвига равновесия показало, что наклоны билогарифмической зависимости коэффициентов распределения америция от концентрации АК и КО близки к 2.

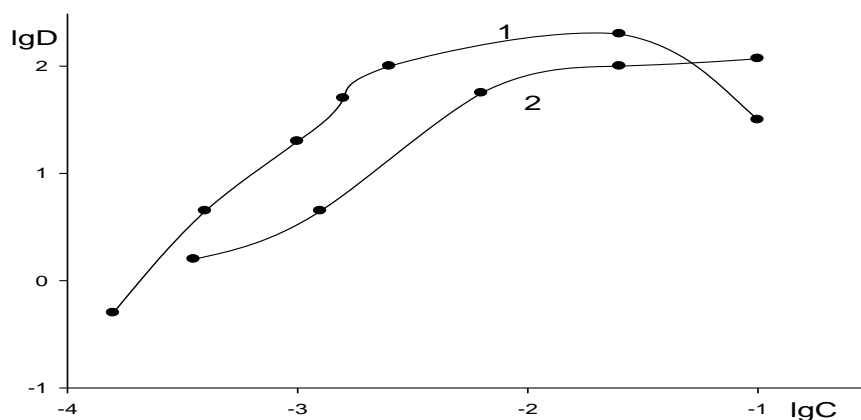


Рис. 1.5. Зависимость экстракции америция (III) от концентрации АК (1) и КО (2) в системах вода – ПЭГ – карбонат натрия (1) или калия (2)

В интервале рН 1,5-1,7 возможно выделение урана [72], разделение Th и РЗЭ, что и было использовано в экстракционно-фотометрическом способе определения Th в присутствии РЗЭ.

Введение нитрозо-R-соли в систему на основе ПЭГ и сульфата аммония обеспечивает извлечение Co в интервале рН 1,5-8,0 с коэффициентом распределения от 100 до 400. Количественная экстракция Co в области низких рН использована для его экстракционно-фотометрического определения. Разработаны методика экстракционно-фотометрического определения палладия с 5-Cl-PADAB в никелевых сплавах [73], галлия с фенилфлуороном с использованием системы вода – ПЭГ – карбонат натрия [74], меди и кобальта с КО в системе вода – ПЭГ –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  [75].

Разработан экстракционно-фотометрический метод определения кобальта с нитрозо-R-солью, извлекающегося с коэффициентом распределения от 100 до 400 в области низких значений рН. Известно, что комплекс Co с нитрозо-R-солью в отличие от комплексов других металлов с этим реагентом не разрушается при кипячении в присутствии  $\text{HNO}_3$ . Экстракция Co с нитрозо-R-солью позволяет увеличить избирательность его определения. Определению не мешают большие количества Ni, Cu, и Cr(III). Системы с ПЭГ нашли применение в экстракционно-полярографических методах определения, например, европия(III) [76]. Экстракционно-термолинзовое определение кобальта с нитрозо-R-солью позволяет повысить чувствительность метода [77].

Помимо экстракции ионов металлов изучено межфазное распределение некоторых органических веществ, например лигнина [78], гуминовых кислот [79], аминокислот [80], фенола [81], антоциановых красителей [82] в системе вода – ПЭГ –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  [83]. Разработана методика экстракционно - фотометрического определения фенола с 4-аминоантипирином в системе вода – ПЭГ –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  [84] и аналогичная методика на пара-аминофенол [85].

Некоторые другие водорастворимые полимеры также способны образовывать жидкие двухфазные системы под действием высаливателей [86, 87, 88,

89].

Водные растворы ПЭГ не образуют расслаивающихся систем с нитратными средами, имеющими большое практическое применение. Для получения гетерогенных систем необходимо использовать два полимера ПЭГ и декстран для выделения протеинов и других биологически активных веществ. Преимуществом вышеуказанных систем является меньшая вязкость экстрактов за счет снижения концентрации металлов, не образующих комплексов с реагентами, что важно для экстракционного разделения элементов.

Таким образом, двухфазные водные системы на основе ПЭГ могут успешно применяться для выделения, концентрирования и разделения элементов практически из всех солевых растворов. По своей экстракционной способности полиэтиленгликоль сопоставим с наиболее эффективными органическими экстрагентами.

## 1.2. ЭКСТРАКЦИЯ В СИСТЕМАХ С ПАВ

Способностью расслаиваться под действием различных неорганических высаливателей обладают водные растворы промышленно-выпускаемых ПАВ всех типов [90, 91]. Ряд из них имеет близкое к ПЭГ строение. Например, такие ПАВ, как синтанолы (моноалкиловые эфиры полиэтиленгликоля –  $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mH$ , где  $n=12-14$ ,  $m=8-10$  – синтанол АЛМ-10;  $n=10-18$ ,  $m=8-10$  – синтанол ДС-10), синтамыды (полиэтиленгликолевые эфиры моноэтаноламидов синтетических жирных кислот –  $C_nH_{2n+1}CONHCH_2O(C_2H_4O)_mH$ , где  $n=10-16$ ,  $m=5-6$  – синтамыд-5;  $n=7-17$ ,  $m=5-6$  – синтамыд-5к), оксифос Б (калий бис-(алкилполиоксиэтилен)фосфат –  $(C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_m)_2POOK$ , где  $n=8-10$ ,  $m=6$ ) имеет в своем составе оксиэтиленовые группы [92]. Алкилсульфонаты  $(C_nH_{2n+1}C_mH_{2m+1})CHSO_3Na$ ,  $n+m=11-17$  (АС) и катамин АБ (алкилбензилдиметиламмоний хлорид) таких групп не имеют, но под действием неорганических солей и кислот водные растворы этих соединений также расслаиваются на две жидкие фазы. Таким образом, образование жидкофазной гетерогенной системы присуще большинству ПАВ, не зависимо от их природы. В качестве высалива-

телей могут выступать соли щелочных металлов или аммония, а также ряд неорганических кислот.

### 1.2.1. ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ

В экстракционных системах, где образование не смешивающегося с водой геля происходит под действием высаливателя, нашли применение неионогенные ПАВ синтанолы [93] и синтамиды [94]. Изучение фазовых равновесий в системах вода – неонол АФ-9-6 – неорганический высаливатель показало непригодность этого ПАВ для экстракции из-за его низкой растворимости в воде [95].

В системе вода – синтаמיד-5 – неорганический высаливатель расслоение на две прозрачные жидкие фазы наблюдается под действием  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{NaBr}$ . Эти соли могут выступать в роли высаливателя, тогда как при использовании  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{KSCN}$  наблюдается расслаивание с непрозрачным верхним слоем в виде эмульсии.

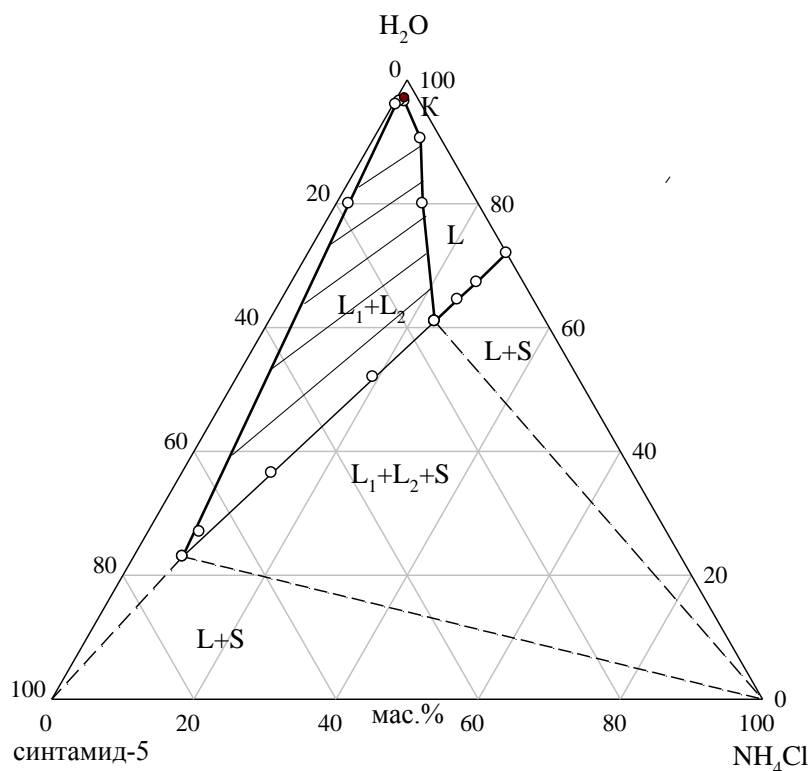


Рис. 1.6. Диаграмма растворимости системы вода - синтаמיד-5 –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при 25 °C

В качестве примера на рис. 1.6 представлена фазовая диаграмма системы вода – синтаמיד-5 – хлорид аммония, в которой изучено распределение  $1 \cdot 10^{-4}$  моль ионов металлов в зависимости от концентрации хлороводородной кислоты (рис. 1.7). Наибольший интерес представляет экстракция таллия (III) и галлия, количественно извлекающихся в интервале концентраций кислоты 0,2-0,8 моль/л. Замена серной кислоты на хлороводородную приводит к снижению экстракции ионов металлов, возможно, за счет образования высокозарядных ацидокомплексов. Для этой системы максимальное извлечение таллия (III) 96% наблюдается при концентрации хлороводородной кислоты 1,2 моль/л. При меньших концентрациях кислоты экстракт мутный [96].

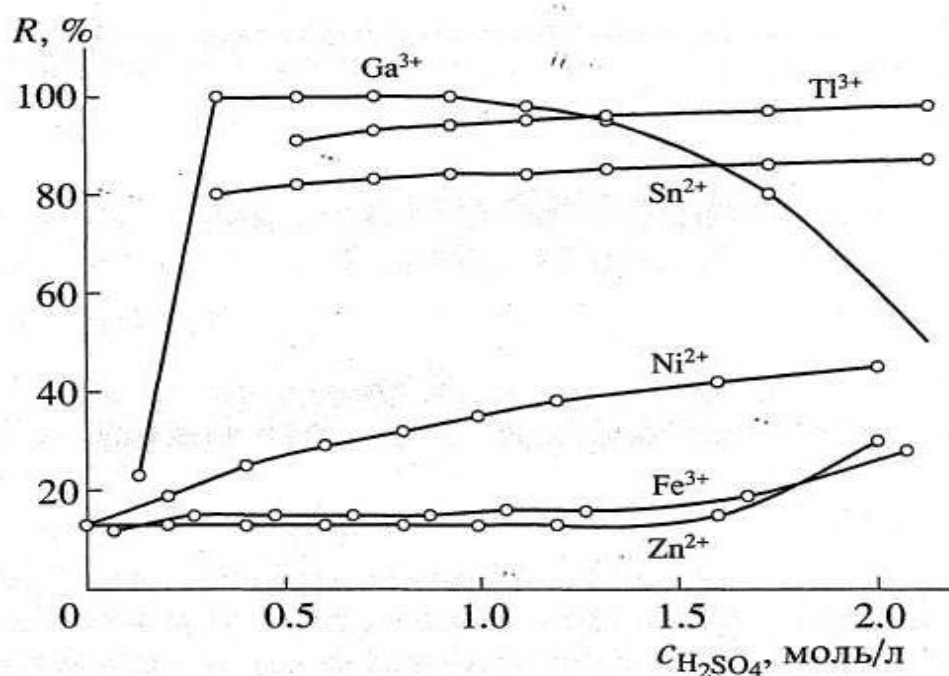


Рис. 1.7. Распределение ионов металлов  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л в системе вода – синтаמיד-5 –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  –  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Расслаивающаяся система вода – синтаמיד-5 – карбонат аммония оказалась пригодной для экстракции ионов металлов фотометрическими реагентами из щелочных и аммиачных растворов, например галлия с фенилфлуороном, цинка и никеля эриохромчерным, кадмия с сульфарсазеном [97].

Подробно изучены фазовые и экстракционные равновесия в системах вода – синтаמיד-5 или синтаמיד-5к –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . В отличие от систем с  $\text{NH}_4\text{Cl}$  здесь были обнаружены области трехфазного жидкого и четырехфазного моно-

тектического равновесий (рис. 1.8). Добавление в систему хлороводородной кислоты позволяет количественно извлекать таллий(III) и медь(I) [98]. Дополнительное введение в систему комплексообразующих реагентов расширяет перечень извлекаемых ионов. Например, в присутствии пиридилазонафтаола (ПАН) количественно экстрагируются кобальт и медь.

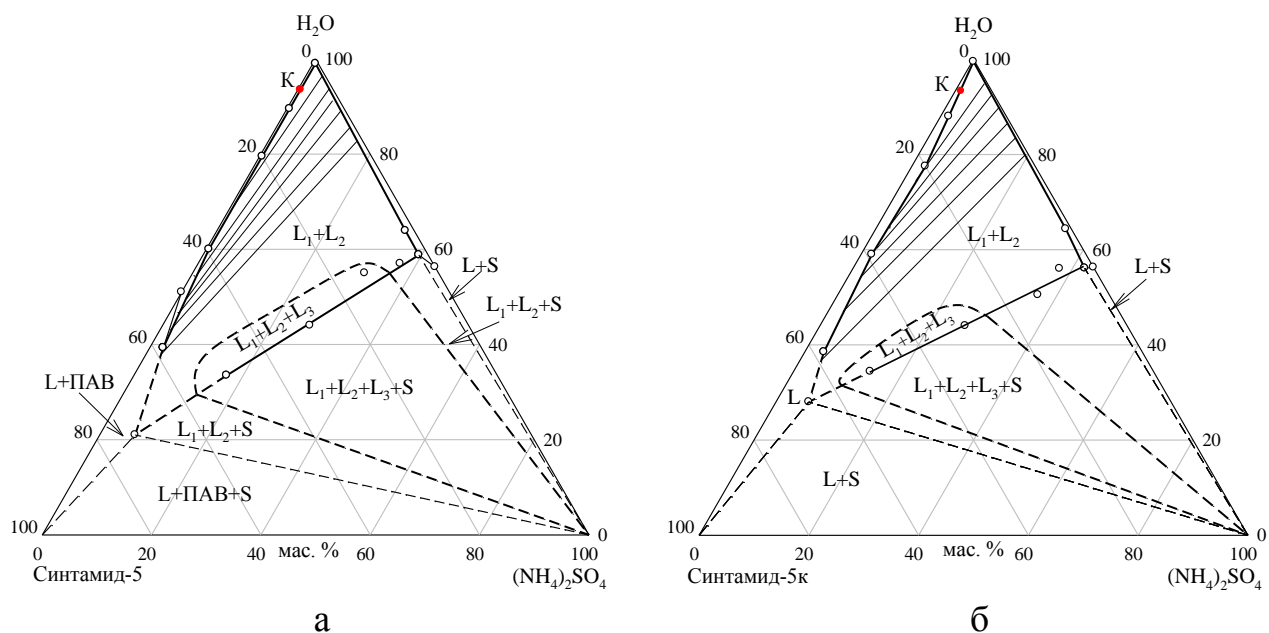


Рис. 1.8. Изотермы растворимости систем вода – синтаמיד-5 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (а) и вода – синтаמיד-5к –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (б) при  $25^\circ\text{C}$

Сравнивая характеристики области расслаивания систем вода – синтаמיד – неорганическая соль по параметрам, представленным в табл. 1.2, можно сделать вывод, что лучшей устойчивостью к разбавлению ( $>250$  мл), воздействию кислот и щелочей, а также максимальной площадью области расслаивания (30,7%) обладает система вода – синтаמיד-5 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Площадь области расслаивания системы вода – синтаמיד-5к –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  чуть меньше – 28,3%, и интервал кислотности уже. Область расслаивания системы с  $\text{K}_2\text{CO}_3$  существует в интервале рН от 10 до 3,5 моль/л КОН, ее площадь составляет 25,7%. На основании полученных результатов по высаливающей способности соли можно расположить в ряд  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{NH}_4\text{Cl}$ . Эти данные совпадают с рядом Гофмейстера [15].

Широкий набор высаливателей, обеспечивающих расслаивание водных растворов синтамидов при комнатной температуре, существование расслаива-

ния в достаточно разбавленных растворах, высокая скорость разделения фаз и стабильность расслаивания в кислых средах свидетельствует о перспективности изученных систем для процессов экстракции.

Таблица 1.2

## Характеристика области расслаивания систем

Система	Состав смеси			Объем фазы ПАВ*, мл	pH <sub>рав.</sub>	V <sub>max</sub> , мл	S <sub>рассл.</sub> , %	Интервал существования области расслаивания
	Масса*, г		(ПАВ+ соль), мас. %					
	ПАВ	соль						
Вода – синтанмид-5 – (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,50	1,50	15,0	1,6	6,80	>280	30,71	от 3,0 моль/л H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl до >6 (>5) моль/л NaOH (NH <sub>3</sub> )
Вода – синтанмид-5к – (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,50	1,50	15,0	1,6	7,17	>220	28,25	от pH 7 до 2 моль/л HCl и H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> от 1 моль/л до 5 (4) моль/л NaOH (NH <sub>3</sub> )
Вода – синтанмид-5 – K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,00	1,00	10,0	1,4	10,05	>270	25,66	от pH 10 до 3,5 моль/л KOH и >5 моль/л NH <sub>3</sub> .
Вода – синтанмид-5 – NH <sub>4</sub> Cl	1,50	1,50	15,0	2,8	6,75	>270	15,65	от 1,5 моль/л H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl до >5 моль/л NaOH, NH <sub>3</sub>
Вода – синтанмид-5к – NH <sub>4</sub> Cl	1,50	1,50	15,0	4,6	7,02	>250	18,76	от 1,5 моль/л H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl до >5 моль/л NaOH, NH <sub>3</sub>
Вода – синтанмид-5 – HCl	0,75	0,75 мл**	7,5	2,2	< 1	>100	–	от 0,05 до 2,0 моль/л HCl

\* – общий объем системы 20 мл

\*\* – использовали 35% раствор HCl

V<sub>max</sub> – максимальный объем системы, при котором сохраняется расслаивание  
S<sub>рассл.</sub> – площадь области расслаивания в % от площади треугольника состава

Наиболее близким к ПЭГ строением обладают синтанолы – синтанол АЛМ-10 и синтанол ДС-10. При добавлении различных солей, например, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>F, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KSCN, KHCO<sub>3</sub> происходит расслоение водных растворов синтанолов на две жидкие фазы [99].



На изотермах растворимости трехкомпонентных систем вода – неорганический высаливатель – синтанол установлены следующие фазовые области: L;  $L_1+L_2$ ;  $L_1+L_2+S$ ; L+S (рис. 1.9 а-г).

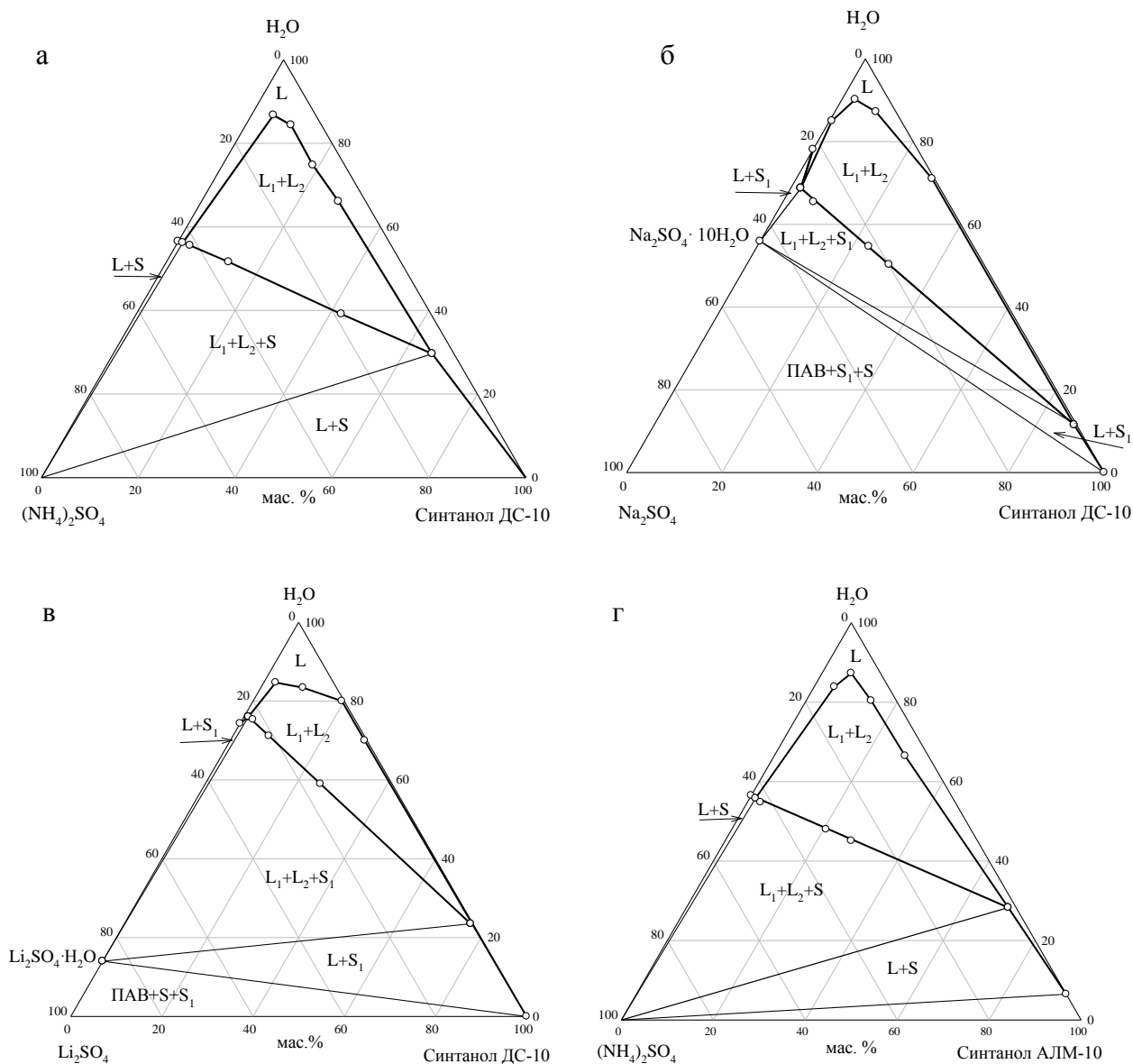


Рис. 1.9. Изотермы растворимости систем вода – ПАВ – сульфаты металлов или аммония при 25°C.

Фаза ПАВ представляет собой прозрачную вязкую жидкость, которая находится над водной фазой. Поля кристаллизации солей незначительны. Полученные диаграммы растворимости имеют одинаковую топологию. Расслаивающиеся смеси с максимальным содержанием воды получены в системе с  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 87-90%; максимальное содержание воды в расслаиваю-

щихся системах с  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  – 80-84%. В системах с синтанолом ДС-10 и высаливателями  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  области расслаивания несколько больше, чем в системах с синтанолом АЛМ-10. В случае  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  площади области расслаивания примерно равны. Максимальные по площади области расслаивания получены в системах с  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Изучены экстракционные возможности систем вода – синтанол АЛМ-10 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  или  $\text{KSCN}$  [100]. Область расслаивания в системах с синтанолами существует в узком интервале кислотности, до 0,7 моль/л по  $\text{HCl}$ . Фаза ПАВ представляет собой прозрачную вязкую жидкость, которая находится над водной фазой. В системе с сульфатом аммония не удалось обнаружить количественного извлечения ионов металлов. Также не наблюдается и количественной экстракции бора в системах с  $\text{MgCl}_2$  при  $75^\circ\text{C}$  [101].

Изучено межфазное распределение ионов цинка, кобальта, лантана, скандия в системе вода – синтанол АЛМ-10 –  $\text{KSCN}$  –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рис. 1.10). Наибольший интерес представляет экстракция цинка, количественно извлекающегося в интервале концентраций 0,015-0,025 моль/л.

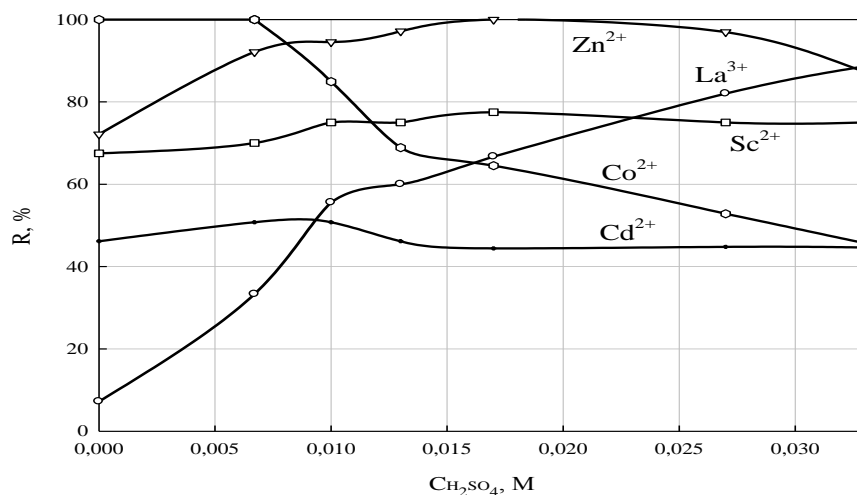


Рис. 1.10. Распределение  $1 \cdot 10^{-4}$  моль ионов металлов в системе вода – синтанол АЛМ-10 –  $\text{KSCN}$  –  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Повысить экстракцию ионов металлов можно дополнительным введением комплексообразующих реагентов. В присутствии нитрозо- $\text{R}$ -соли наблюдается количественная экстракция кобальта. Соотношение кобальт : нитрозо- $\text{R}$ -соль в комплексе близко 1:3. Максимум светопоглощения лежит в интервале  $\text{pH} = 5,5$ -

5,7. Закон Бера выполним в интервале содержания кобальта в экстракте от 2 до 20 мкг ( $\epsilon$  12000,  $\lambda_{\max}$  520 нм).

### 1.2.2. ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ АНИОНОГЕННЫХ ПАВ

Возможность применения систем на основе анионогенных ПАВ, расслаивающихся в результате высаливания, для целей экстракции, впервые была показана на примере додецилсульфата для отделения меди от цинка [102, 103] или никеля [104], никеля и меди от палладия и платины (II) [105], экстракции тио-мочевинных комплексов благородных металлов и свинца додецилбензилсульфонатом [106].

Помимо индивидуальных соединений изучены некоторые технические анионогенные сульфаты и сульфонаты, представляющие собой смеси гомологов. В системах с алкилсульфонатами (АС) при введении LiCl, LiBr, KSCN, KНСО<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>F, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl наблюдается расслаивание на две жидкие фазы. Фаза ПАВ представляет собой подвижную белую стабильную эмульсию. В системе вода – АС – NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> равновесие быстро устанавливается, область расслаивания ограничена замкнутой кривой. Исследования показали, что степень извлечения Fe(III) в данной системе не превышает 30%, с увеличением концентрации HCl она начинает возрастать, при кислотности более 0,5 моль/л система гомогенизируется [107].

Экстракционные возможности этих систем можно расширить введением дополнительных комплексообразующих реагентов. Например, добавление диантипирилметана к системе с сульфонолом позволяет количественно извлекать таллий(III), скандий [108].

К анионогенным ПАВ относится оксифос Б, водный раствор которого расслаивается на две жидкие фазы под действием (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, соли алюминия. ПАВ неограниченно растворяется в воде, образуя вязкие гомогенные смеси. Неорганические соли в оксифосе Б практически нерастворимы. В качестве примера на рис 1.11 представлена изотерма растворимости

системы вода – оксифос-Б –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  для которой исследованы экстракционные возможности [109]. Для изучения распределения ионов металлов выбрана смесь состава, мас. %: вода – 75,0; оксифос Б – 12,5;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 12,5. Система имеет устойчивую область двухфазного жидкого равновесия, сохраняющуюся в широком интервале кислотности: от 3 моль/л концентрации аммиака до 5 моль/л серной кислоты и 4 моль/л хлороводородной кислоты. Фазы системы остаются прозрачными при любых значениях pH.

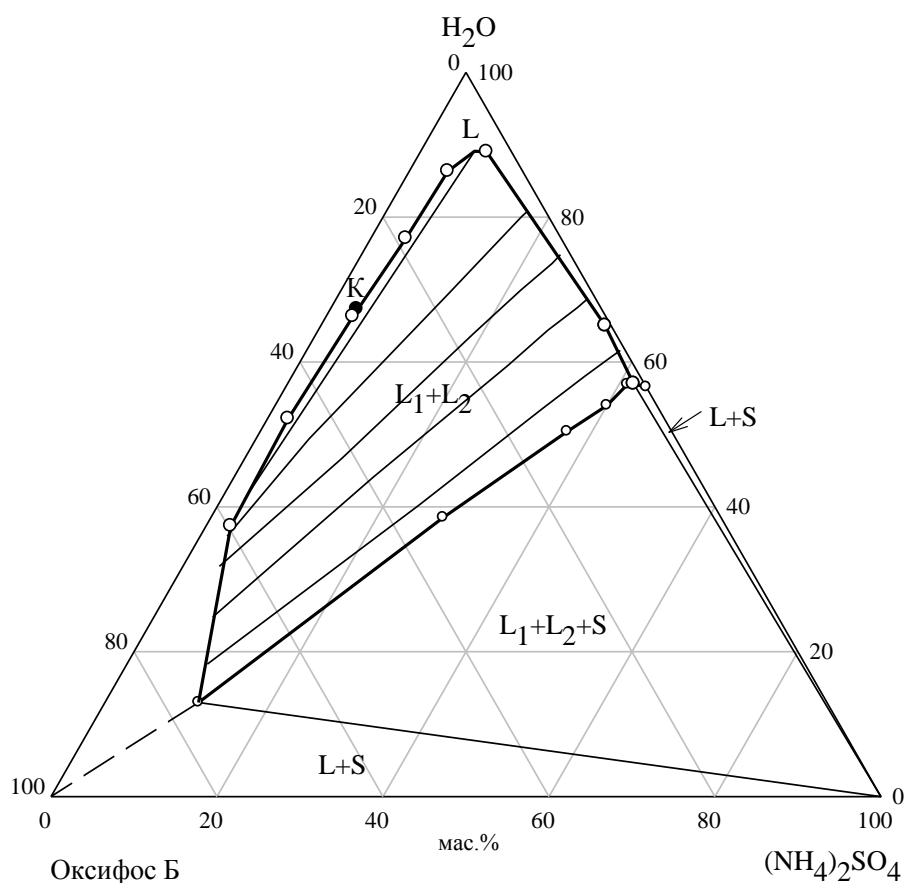


Рис. 1.11. Диаграмма растворимости системы вода – оксифос Б –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при 25°C

При экстракции большинства изученных металлов, кроме Mo(VI), Cd и Ga в отсутствие неорганических кислот наблюдается осадок на границе раздела фаз. Скорее всего, это вызвано высоким значением pH. При введении в систему 0,5 моль/л HCl обе фазы становятся прозрачными. Наибольший интерес при экстракции из хлороводородных растворов представляет распределение Zr(IV) (рис. 1.12). Количественное извлечение циркония (99%) наблюдается в интерва-

ле от 2 до 5 моль/л HCl, при этом его распределение сопровождается выделением белого пенообразного осадка, который флотируется в верхнюю фазу [33].

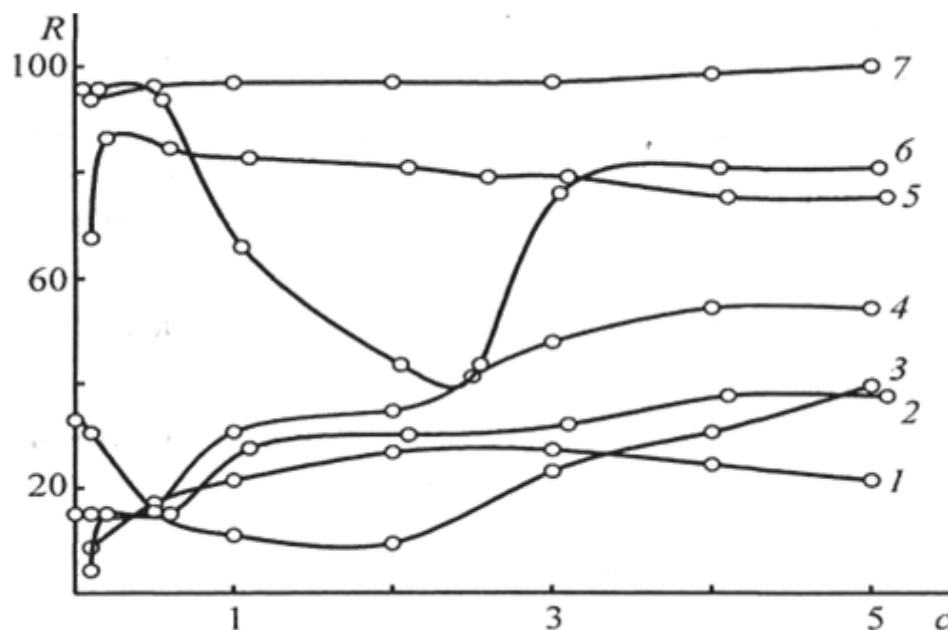


Рис. 1.12. Зависимость степени извлечения ионов металлов в системе вода –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – оксифос Б от концентрации HCl: 1 –  $\text{Zn}^{2+}$ , 2 –  $\text{La}^{3+}$ , 3 –  $\text{Ga}^{3+}$ , 4 –  $\text{Cd}^{3+}$ , 5 –  $\text{Ti}^{3+}$ , 6 –  $\text{Fe}^{3+}$ , 7 –  $\text{Zr}^{4+}$

При изучении экстракции из сернокислых растворов установлено, что скандий количественно (99%) переходит в фазу ПАВ в виде белых пенообразных осадков во всем интервале концентраций  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Область количественного извлечения Ti(IV) намного уже и лежит в интервале концентраций  $\text{H}_2\text{SO}_4$  от 0,5 до 2 моль/л, довольно высокое значение степени извлечения (до 93%) получены для молибдат-иона. Аналогичные результаты получены в системе вода – оксифос Б –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [110].

В табл. 1.3 приведены основные свойства расслаивающихся систем на основе оксифоса [111, 112]. По значениям площади области расслаивания, оценена высаливающая способность соли:  $\text{AlCl}_3 \geq \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \geq \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 > \text{NH}_4\text{F} > (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{Li}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4 > \text{NaCl}$ .

Область расслаивания систем с солями алюминия занимает более 50% площади треугольника Гиббса и существует только в достаточно кислых сре-

дах. В случае ее применения в экстракции катионы алюминия могут затруднить последующее выделение и определение экстрагированных компонентов. Системы с хлоридом натрия, сульфатами натрия и магния имеют небольшие площади области расслаивания, что требует точного соблюдения соотношения компонентов.  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  – достаточно дорогостоящий высаливатель, а  $\text{NH}_4\text{F}$  – токсичное вещество.

Таблица 1.3

## Характеристика области расслаивания систем

Система	$m_{\text{ПАВ}}$ , г	$m_{\text{соли}}$ , г	$\text{H}_2\text{O}$ , %	$V_{\text{о.ф}}^*$ , мл	pH равн.	$C_{\text{мин}}^{**}$ , %	$S_{\text{рас.}}$ , %	Интервал кислотности существования области расслаивания
$\text{H}_2\text{O}$ – оксифос Б – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2,5	2,5	75,0	4,4	7,0	2,5	31,1	от 4 моль/л HCl (6 моль/л $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) до >3 моль/л $\text{NH}_3$
$\text{H}_2\text{O}$ – оксифос Б – $\text{Na}_2\text{SO}_4$	1,4	2,1	82,5	3,6	7,0	2,8	6,9	от 4 моль/л HCl (6 моль/л $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) до >1,5 моль/л $\text{NH}_3$ (4 моль/л NaOH)
$\text{H}_2\text{O}$ – оксифос Б – $\text{Li}_2\text{SO}_4$	-	-	-	-	-	2,6	13,1	-
$\text{H}_2\text{O}$ – оксифос Б – NaCl	-	-	-	-	-	19,0	0,9	-
$\text{H}_2\text{O}$ – оксифос Б – $\text{NH}_4\text{F}$	-	-	-	-	-	4,5	35,9	-
$\text{H}_2\text{O}$ – оксифос Б – $\text{MgSO}_4$	1,0	3,1	79,5	3,0	4,7	7,0	8,7	от 2,4 моль/л HCl до pH 4,7
$\text{H}_2\text{O}$ – оксифос Б – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0,8	1,5	88,5	3,2	3,8	1,0	68,0	от 7 моль/л HCl (5 моль/л $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) до pH 3,8
$\text{H}_2\text{O}$ – оксифос Б – $\text{AlCl}_3$	0,8	1,5	88,5	3,2	3,8	0,3	53,0	от 7 моль/л HCl (5 моль/л $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) до pH 3,8
$\text{H}_2\text{O}$ – оксифос Б – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0,8	1,5	88,5	3,2	3,8	1,0	55,6	от 7 моль/л HCl (5 моль/л $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) до pH 3,8

\* – общий объем системы 20 мл;

\*\* – минимальная концентрация соли, приводящая к образованию второй жидкой фазы.

Исходя из вышесказанного можно сделать вывод, что оптимальными для экстракции характеристиками обладает система вода – оксифос Б –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Расширить ассортимент извлекаемых ионов металлов можно добавлением в систему дополнительных комплексообразователей [113, 114] или фотометриче-

ских реагентов, образующих окрашенные комплексные соединения с металлами. Количественное извлечение наблюдается для ионов никеля с ПАР; меди, никеля, кобальта с дитизоном; кобальта с нитрозо-R-солью, ПАН; галлия с пирокатехиновым фиолетовым и галлионом [115].

### 1.2.3. ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КАТИОНОГЕННЫХ ПАВ

Особое место в экстракции занимают четвертичные аммониевые соли (ЧАС), которые обладают свойствами КПАВ и рядом важных характеристик, обуславливающих их применение [116]. Для этой группы реагентов не характерна координационная связь с металлами, что упрощает химизм взаимодействия. Извлечение металлов ЧАС происходит по анионообменному механизму и представляет интерес при извлечении из растворов различных ацидокомплексов. Образование ионных ассоциатов с различными окрашенными реагентами кислотного характера позволяет определять ЧАС методами экстракционно-фотометрического анализа [117, 118]. Для разделения, концентрирования широкого круга объектов экстракционными методами представляют большой интерес бинарные экстрагенты на основе четвертичных аммониевых оснований и органических кислот [119].

Введение длинноцепочечных ЧАС в растворы, содержащие хелаты металлов с хромофорными кислотными реагентами, позволяет в ряде случаев улучшить важнейшие аналитические характеристики фотометрических реакций [120, 121, 122, 123, 124, 125] за счет образования разнолигандных комплексов. Характерной особенностью длинноцепочечных четвертичных аммониевых катионов является их способность выступать в качестве ПАВ. В зависимости от концентрации раствора, рН и других факторов, они могут образовывать как истинные растворы, так и агрегативно устойчивые коллоидные системы – мицеллы [126, 127, 128]. КПАВ образуют с анионными формами реагентов ионные ассоциаты, которые электронейтральны, часто мало растворимы в воде и легко экстрагируются малополярными органическими растворителями, а число при-

соединенных катионов ПАВ соответствует числу диссоциированных сульфо- и оксигрупп реагентов. Образование ассоциатов по ионизованным ауксохромным группам реагентов сопровождается бато- и гиперхромными эффектами, изменением протолитических свойств донорных гетероатомов и растворимости. Изучение влияния КПАВ с разными гидрофильными группами на спектры поглощения реагентов, их протолитические свойства и растворимость показало, что изменение характера гидрофильной группы не имеет принципиального значения. Изучение влияния длины углеводородного радикала КПАВ на спектры поглощения показало, что этот фактор определяет факт появления новых полос поглощения в спектрах. Изменение цвета при образовании ассоциатов КПАВ с органическими реагентами начинается при содержании в углеводородном радикале КПАВ не менее 11-12 углеродных атомов.

Улучшение важнейших характеристики спектрофотометрических реакций при введении КПАВ отмечено в большом количестве работ для фотометрических реагентов различных классов. Например, для комплексов с сульфарсазеном [129], дитизоном [130], триоксифлуороном [131, 132, 133], бромпирогаллоловым красным [134], дисульфофенилфлуороном [135, 136], ПКФ [137, 138], некоторыми основными красителями [139] и азосоединениями [140, 141]. В этих работах показано, что во многих случаях использование ПАВ приводит к увеличению чувствительности, а иногда и селективности фотометрического определения. Изученные реакции являются высококонтрастными, что допускает их использование для разработки спектрофотометрических методов определения ионов металлов в различных объектах.

Катионогенные ПАВ также используются в гель-экстракции. Например, цетилпиридиний хлорид использован для разделения платины(II) и палладия из хлоридных растворов [142], отделения платины и палладия от родия [143].

Водный раствор смеси додецилсульфата натрия с бромидом цетилтриметиламмония при добавлении бромида натрия расслаивается на две жидкие фазы. Эта расслаивающаяся система оказалась пригодной для экстракции альбумина [144].



Таким образом, изученные системы вода – неорганический высаливатель – ПАВ могут быть использованы для решения задач по разделению и концентрированию, определению элементов. Вышеуказанные системы не содержат токсичных и пожароопасных компонентов, что является несомненным преимуществом по сравнению с органическими растворителями. В связи с этим представляло интерес изучить системы, содержащие КПАВ, условия извлечения ионов металлов и аммония, рассмотреть процесс комплексообразования ионов металлов с водорастворимыми красителями и без в расслаивающихся системах данного типа.

## ГЛАВА 2. ПРИБОРЫ, РЕАКТИВЫ, МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. РЕАКТИВЫ, РАСТВОРЫ И ИХ ПРИГОТОВЛЕНИЕ

КАТАМИН АБ ТУ 9392-003-48482528-99, 50% водный раствор, прозрачная жидкость от бесцветной до желтой;  $t_{с.воспл.ам.}=354^{\circ}\text{C}$ . Катионное ПАВ  $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]\text{Cl}$ , где  $n=10-18$ , средняя молекулярная масса которого  $357 \pm 10$ , представляет собой смесь алкилбензилдиметиламмоний хлоридов следующего состава: основного вещества – 49,0-51,0; третичных аминов – 0,5; солей и третичных аминов – 1,7.

Область применения: дезинфицирующее средство в помещениях, посуды, предметов ухода за больными, санитарно-технического оборудования, дезодорант, гидрофобизатор, антистатик, диспергатор, эмульгатор, деэмульгатор в экстракционных системах при получении живицы из канифоли; гидрофобизация глинистых материалов и улучшение структурно-механических свойств растворов; смягчитель в текстильной промышленности.

Токсичность: негорючий продукт, относится к 3-му классу опасности умеренно опасных веществ. Раздражает верхние дыхательные пути, оказывает выраженное раздражающее действие на кожу и слизистые оболочки глаз. Порог раздражающего действия 0,5%, ПДК=0,1 мг/дм<sup>3</sup>.

Амидобетаин ТУ 6-00-0209080-43-90, вязкая прозрачная коричневая жидкость, хорошо растворяется в воде. Амфотерное ПАВ  $[(\text{ONCH}_2\text{CH}_2)(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{COONa})_3]\text{OH}^-$ , где  $n=10-13$  (тринарий N,N,N'-триацетат-2-[N-ацил-N-(2-гидроксиэтил)амино] этиламмоний гидроксид), следующего состава: основного вещества – 40,0; NaCl - 14,5, влага – 45%. ПАВ устойчив в кислых и щелочных растворах.

Применяется в качестве пенообразователя и стабилизатора пены, эмульгатора, добавки в бытовые моющие средства, смачивателя, бактерицида, компонента фармацевтических и косметических препаратов, антистатика в производстве пластмасс. Порог раздражающего действия на кожу 0,3%, относится к 3-му классу опасности умеренно опасных веществ.

Перечень исследуемых в качестве высаливателей солей металлов с указанием их растворимости при 25°C представлены в табл. 2.1 [145, 146].

Таблица 2.1

## Перечень исследованных высаливателей

Соль-фазообразователь	Растворимость, мас. %	
Хлориды	LiCl	46,5
	NaCl	26,4
	AlCl <sub>3</sub>	45,9
	NH <sub>4</sub> Cl	37,2
	CaCl <sub>2</sub>	45,3
	KCl	26,2
Нитраты	LiNO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	80,5
	KNO <sub>3</sub>	27,6
	NaNO <sub>3</sub>	47,8
	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	68,0
	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	75,0
	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	57,98
	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	65,3
Сульфаты	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	75,4
	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	26,7 (20 <sup>0</sup> C)
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	19,4
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12,0
Карбонаты и гидрокарбонаты	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	21,5
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	110,0
	KHCO <sub>3</sub>	27,0
Бромиды	NaBr	48,0
Фосфаты	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	41,85
Фториды	NH <sub>4</sub> F	46,0

В работе использовались следующие реактивы:

Концентрированные хлороводородная ( $\rho=1,178$  г/мл), серная ( $\rho=1,84$  г/мл), фосфорная ( $\rho=1,625$  г/мл), азотная ( $\rho=1,39$  г/мл), уксусная ( $\rho=1,049$  г/мл), хлорная (60,3%) кислоты, ч.д.а. Растворы с меньшей концентрацией готовили разбавлением концентрированной кислоты.

Гидроксид натрия, чда. Растворы с различной концентрацией готовили растворением навески в воде.

Аммиак концентрированный, ч.д.а.

Раствор ЭДТА, 0,025 моль/л готовили из фиксанала.

Нитрат висмута  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  0,02 моль/л раствор. Навеску массой 9,7 г  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.) растворяли в 15 мл концентрированной азотной кислоте, добавляли 4 г  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Доводили до 1 л 1 моль/л раствором азотной кислоты.

Соль Морра ( $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.)), 0,02 моль/л раствор. Готовили растворением 3,92 г соли в 5% серной кислоте и разбавляли до объема 0,5 л вышеуказанной кислотой.

Сульфат цинка  $\text{ZnSO}_4$ , 0,025 моль/л и 0,1 моль/л растворы готовили растворением точной навески в воде. Раствор с концентрацией 70,29 мкг/мл готовили последовательным разбавлением 0,1 моль/л раствора.

Ацетат лантана  $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ , 0,1 моль/л раствор готовили растворением точной навески в воде. Раствор с концентрацией 61,50 мкг/мл готовили последовательным разбавлением 0,1 моль/л раствора.

Нитрат европия  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ , 0,1 моль/л раствор, готовили растворением точной навески в воде. Раствор с концентрацией 152 мкг/мл готовили последовательным разбавлением 0,1 моль/л раствора.

Сульфат железа (III)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , 0,1 моль/л раствор готовили на 1 моль/л серной кислоте. Раствор с концентрацией 106,11 мкг/мл готовили последовательным разбавлением 0,1 моль/л раствора.

Сульфат кобальта  $\text{CoSO}_4$ , 0,1 моль/л раствор, готовили растворением точной навески в воде. Раствор с концентрацией 94,29 мкг/мл готовили последовательным разбавлением 0,1 моль/л раствора.

Сульфат кадмия  $\text{CdSO}_4$ , 0,1 моль/л раствор, готовили растворением точной навески в воде. Раствор с концентрацией 120,84 мкг/мл готовили последовательным разбавлением 0,1 моль/л раствора.

Сульфат циркония  $\text{ZrSO}_4$ , 0,1 моль/л раствор готовили на 2 моль/л серной кислоте. Раствор с концентрацией 100 мкг/мл готовили последовательным разбавлением 0,1 моль/л раствора.

Сульфат скандия  $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ , 0,1 моль/л раствор, готовили растворением точной навески в воде. Раствор с концентрацией 78,67 мкг/мл готовили последовательным разбавлением 0,1 моль/л раствора.

Сульфат алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , 0,1 моль/л раствор, готовили растворением точной навески в воде. Раствор с концентрацией 67 мкг/мл готовили последовательным разбавлением 0,1 моль/л раствора.

Сульфат меди (II)  $\text{CuSO}_4$ , 0,1 моль/л раствор, готовили растворением точной навески в воде. Раствор с концентрацией 127,09 мкг/мл готовили последовательным разбавлением 0,1 моль/л раствора.

Сульфат галлия  $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ , 0,1 моль/л раствор готовили на 0,5 моль/л серной кислоте. Растворы с концентрацией 93,43 мкг/мл и 23,36 мкг/мл готовили последовательным разбавлением 0,1 моль/л раствора.

Сульфат таллия  $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$ , 0,1 моль/л раствор готовили на 1 моль/л серной кислоте из навески оксида таллия  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ . Навеску предварительно выпаривали с концентрированной серной кислотой.

Молибдат натрия двуводный  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 0,1 моль/л раствор . Готовили растворением точной навески в воде.

Буферный раствор  $\text{pH}=2,07$  (519 мл 0,1 моль/л  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ , 481 мл 0,1 моль/л  $\text{HCl}$ ).

Ацетатный буферный раствор  $\text{pH}=3,27$  (144 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (конц.), 5,74 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$  на 1 л раствора).

Ацетатный буферный раствор  $\text{pH}=3,80$  (130 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (конц.), 34 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$  на 1 л раствора).

Ацетатный буферный раствор  $\text{pH}=4,58$  (735 мл 0,2 моль/л  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 265 мл 0,2 моль/л  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ).

Ацетатный буферный раствор  $\text{pH}=5,02$  (159 мл 1 моль/л  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 100 мл 1 моль/л  $\text{NaOH}$  на 1 л раствора).

Ацетатный буферный раствор  $\text{pH}=5,57$  (210 мл 0,2 моль/л  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 790 мл 0,2 моль/л  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ).

Ацетатный буферный раствор  $\text{pH}=6,18$  (100 мл 0,2 моль/л  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 900 мл 0,2 моль/л  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ).

Ацетатный буферный раствор  $\text{pH}=6,86$ . Готовили из стандарт-титра (0,025 моль/л  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и 0,025 моль/л  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ).

Буферный раствор  $\text{pH}=7,18$  (350 мл 0,1 моль/л  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 650 мл 0,1 моль/л  $\text{HCl}$ ).

Буферный раствор  $\text{pH}=8,67$  (124 мл 0,1 моль/л  $\text{NaOH}$ , 876 мл 0,1 моль/л  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ).

Аммиачный буферный раствор  $\text{pH}=9-10$  (80 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 100 мл водного  $\text{NH}_3$  (конц.) на 1 л раствора).

Аскорбиновая кислота, 10% раствор.

Перманганат калия  $\text{KMnO}_4$ , 3% раствор.

Индикаторы для комплексометрического титрования: ксиленоловый оранжевый, эриохром черный Т, сульфосалициловая кислота, мурексид.

Органические комплексообразующие реагенты (готовили по известным пропи-сям)

- нитрозо-R-соль, 0,05% водный раствор
- метиленовый голубой, 0,01% водный раствор
- пирокатехиновый фиолетовый, 0,03% и 0,1% водный раствор
- родамин 6Ж, 0,03% водный раствор
- бриллиантовый зеленый, 0,01% водный раствор
- 4-(2-пиридилазо)-резорцин, 0,1% водный раствор
- арсенazo III, 0,02% и 0,2% водный раствор
- торон, 0,03% водный раствор
- бромпирогаллоловый красный, 0,1% и 0,05% водно-спиртовый раствор
- пирагалловый красный, 0,05% водно-спиртовый раствор
- алюминон, 0,1% водный раствор
- ализарин-комплексон, 0,1% водно-аммиачный раствор
- 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, 0,05% водно-спиртовый раствор
- арсенazo I, 0,1% водный раствор

- хромазурол S, 0,1% водный раствор
- мурексид, 0,05% водный раствор
- сульфарсазен, 0,05% водный раствор
- ксиленоловый оранжевый, 0,1% водный раствор
- эриохромцианин R, 0,1% водный раствор

## 2.2. ПРИБОРЫ

- Атомно-абсорбционный спектрофотометр iCE 3500;
- Спектрофотометр ЮНИКО 1201 и СФ-2000;
- Концентрационный фотоэлектрокалориметр КФК-3;
- рН-метр И-150м и И-160 со стеклянным и хлорсеребряным электродами;
- Ареометры ГОСТ 18481-81;
- Рефрактометр ИРФ-454Б.
- Термостат УТ-15;
- Аналитические весы ВЛР-200, Citizen CY.

## 2.3. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### 2.3.1. МЕТОД СЕЧЕНИЙ

Изучение растворимости в трехкомпонентных системах вода – катамин АБ – высаливатель при 25 °С проводили для оптимизации концентрационных параметров экстракции. Изученные системы являются условно трехкомпонентными, так как используемый ПАВ представляет собой не индивидуальное вещество, а смесь гомологов, и имеет в своем составе технологические примеси.

Для определения растворимости и составов равновесных твердых и жидких фаз в многокомпонентных системах применили метод сечений, основанный на определении нод, с изучением физических свойств жидких фаз - показателя преломления. Метод дает возможность находить наиболее вероятное положение нод на поле расслоения и позволяет построить кривые соответствия, даю-

щие возможность установить в системе наличие обратимого химического равновесия.

Сущность изотермического метода сечений состоит в определении при заданной температуре какого-либо точного и легко измеримого физического свойства жидкой фазы смесей – навесок (сечений), приготовленных из компонентов системы. Эти сечения должны располагаться в строго определенном порядке изменения концентрации компонентов. По данным о величине физического свойства и составе комплексов строится график, связывающий эти две величины. Сечение треугольника проводится так, что проходит через два или более полей фазовых равновесий, поэтому на графике получим некоторую систему взаимно пересекающихся линий, число которых равно числу полей, рассекаемых избранным сечением. Каждому виду равновесия на графике соответствует определенная функциональная линия, а точки пересечения линий однозначно указывают на состав смесей, находящихся в данном сечении и лежащих на границе полей фазовых состояний.

Определив по графику состав, изображаемый каждой из таких точек, их переносят на соответствующее сечение треугольной диаграммы системы, а, располагая некоторой серией исследованных по физическому свойству смесей различных сечений, нетрудно построить изотермическую диаграмму равновесных состояний системы в целом.

В среднем в каждой системе исследовано по 4-6 сечений, исходящих из вершины высаливателя на сторону ПАВ – вода, и по 1-2 сечения, исходящих из вершины ПАВ на сторону вода – высаливатель. Данные сечения выбраны для того, чтоб максимально охватить область треугольной диаграммы системы и определить границы области расслаивания.

Показатель преломления обладает хорошей чувствительностью по отношению к изменениям концентрации солей, обеспечивает требуемую высокую точность определения составов насыщенных растворов по графику «состав – свойство». Кроме того, показатель преломления обладает такими преимущест-



вами, как простота, быстрота выполнения измерений, он также не требует больших количеств анализируемой фазы.

Эксперимент осуществляли следующим образом: герметично закрытые пробирки со смесями-навесками по 5,0000 г термостатировали при температуре  $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$  до установления равновесия не менее 3 часов, что подтверждалось постоянством показателя преломления жидкой фазы во времени. Отсчет значений показателя преломления производили для двух проб одного раствора и дважды для каждой пробы при различных положениях лимба дисперсии. Принятое значение было средним из приведенного количества измерений.

### 2.3.2. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ И ЩЕЛОЧЕЙ НА ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ СИСТЕМЫ

Изучение влияния неорганических кислот и щелочей на фазовое состояние системы проводили в градуированных пробирках с притертыми пробками. Для этого вносили соответствующие количества катамина АБ, высаливателя, кислоты или щелочи (раствора аммиака), доводили объем дистиллированной водой до 15 мл и встряхивали в течение трех минут. После установления равновесия определяли соотношение объемов фаз и измеряли  $\text{pH}_{\text{равн}}$  водной фазы.

### 2.3.3. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

**Распределение макроколичеств ионов металлов** изучали, помещая в делительные воронки или мерные пробирки по 1 мл 0,1 моль/л раствора соли элемента. Степень извлечения макроколичеств элементов определяли по содержанию в водной фазе и экстракте. Для этого фазу ПАВ и водную фазы количественно переносили в колбы для титрования. Перед титрованием устанавливали необходимое значение  $\text{pH}$  среды, добавляли соответствующий буферный раствор и индикатор. Степень извлечения определяли по содержанию ионов металлов в водной фазе и экстракте комплексонометрически [147].

**Распределение микроколичеств ионов металлов** изучали спектрофотометрически. После разделения фаз экстракт количественно переносили в колбу объемом 25 мл, создавали необходимое значение рН, добавляли раствор соответствующего фотометрического реагента, доводили дистиллированной водой до метки и измеряли спектрофотометрические характеристики на спектрофотометре СФ-2000, Unico-2000, фотоколориметре КФК-3.

**Изучение распределения красителей** в системе вода – катамин АБ – хлорид натрия или хлорид калия, или нитрат аммония проводили в градуированных пробирках с притертыми пробками. Для этого в пробирку вносили соответствующее количество высаливателя, 1 мл красителя, создавали соответствующую кислотность среды буферными растворами или раствором 1 моль/л хлороводородной кислоты, добавляли соответствующие количества катамина АБ, доводили объем дистиллированной водой до 15 мл и встряхивали в течение 3 минут. После установления равновесия определяли соотношение объемов фаз и замеряли  $pH_{равн}$  водной фазы на рН-метре-150 м со стеклянным и хлорсеребряным электродами. Для расчета степени извлечения красителя в фазу ПАВ строили градуировочные графики. Для этого 1 мл фазы ПАВ переносили в колбу на 25 мл, вносили соответствующее количество раствора красителя от 0,1 до 1 мл, создавали соответствующую кислотность среды буферными растворами и доводили дистиллированной водой до метки. Полученные растворы фотометрировали относительно раствора холостого опыта в кюветах на 1 см, на спектрофотометре ЮНИКО 1201.

Для изучения распределения комплексов металлов с органическими комплексообразующими реагентами в делительные воронки вносили соответствующие количества красителя, соли металла, хлорида натрия или нитрата аммония, раствора катамина АБ и доводили объем дистиллированной водой до 15 мл. После установления равновесия отбирали 1 мл экстракта в мерную колбу на 25 мл, добавляли 2 мл соответствующего буферного раствора и доводили до метки дистиллированной водой. Раствор фотометрировали на фоне раствора

экстракта холостого опыта, в кюветах на 1 см, на спектрофотометре ЮНИКО 1201, КФК-3. Значение рН раствора экстракта измеряли на рН-метре.

**Спектры поглощения** растворов красителей и их комплексов с металлами снимали на спектрофотометре СФ-2000, КФК-3 на фоне раствора холостого экстракта, а также снимали спектр раствора комплекса на фоне раствора комплексообразующего реагента.

**Определение состава извлекающихся комплексов металлов** проводили методами насыщения и изомолярных серий. При использовании метода насыщения для определения соотношения  $L : M^{n+}$  помещали в делительные воронки соответствующие количества ПАВ, высаливателя, комплексообразующего реагента и различные количества соли металла. Общий объем системы доводили дистиллированной водой до 15 мл. Концентрацию иона металла в органической фазе определяли вышеуказанным способом.

Для определения состава комплекса методом изомолярных серий в делительные воронки вносили соответствующие количества соли металла, комплексообразующего реагента, катамина АБ, высаливателя и доводили объем системы до 15 мл дистиллированной водой. При этом суммарная молярная концентрация ионов металла и реагента должна оставаться постоянной во всех случаях, а их концентрации меняться в антибатных соотношениях. Концентрацию ионов металлов в органической фазе определяли фотометрическим методом.

### ГЛАВА 3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ВОДА – КАТАМИН АБ – ВЫСАЛИВАТЕЛЬ

Как отмечалось выше, современные требования к условиям труда делают актуальным разработку экстракционных процессов без использования токсичных, пожароопасных и летучих веществ. Эти требования можно выполнить, используя системы без органического растворителя на основе промышленно выпускаемых поверхностно-активных веществ. Учитывая их доступность и низкую токсичность, представляет интерес изучить системы, содержащие катионогенное ПАВ – катамин АБ с высаливателями (соли и кислоты различного характера).

В качестве высаливателей рассмотрен ряд неорганических солей (KCl, NaCl, NH<sub>4</sub>Cl, LiCl, CaCl<sub>2</sub>, KNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LiNO<sub>3</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KHCO<sub>3</sub>, NaBr, NH<sub>4</sub>F, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) и кислот (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>).

Результаты исследований показали, что катамин АБ образует расслаивающиеся системы со всеми выше перечисленными солями. Во всех случаях фаза ПАВ находится над водной и имеет характерное окрашивание ПАВ. В системах, содержащих карбонаты, верхний слой представляет собой мутную, гелеобразную фазу. Расслаивание на две жидкие фазы происходит также при введении в систему азотной кислоты. Область двухфазного жидкого равновесия при этом представлена подвижными прозрачными слоями.

В системах, где высаливателями выступали неорганические соли NaCl, KCl, LiCl, NH<sub>4</sub>Cl, CaCl<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> границы области расслаивания определены методом сечений.

#### 3.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАНИЦ ОБЛАСТИ РАССЛАИВАНИЯ

Для предварительного исследования систем использовался метод изотермического титрования. Лучшими высаливателями для водных растворов катамина АБ являются нитраты (рис. 3.1.).

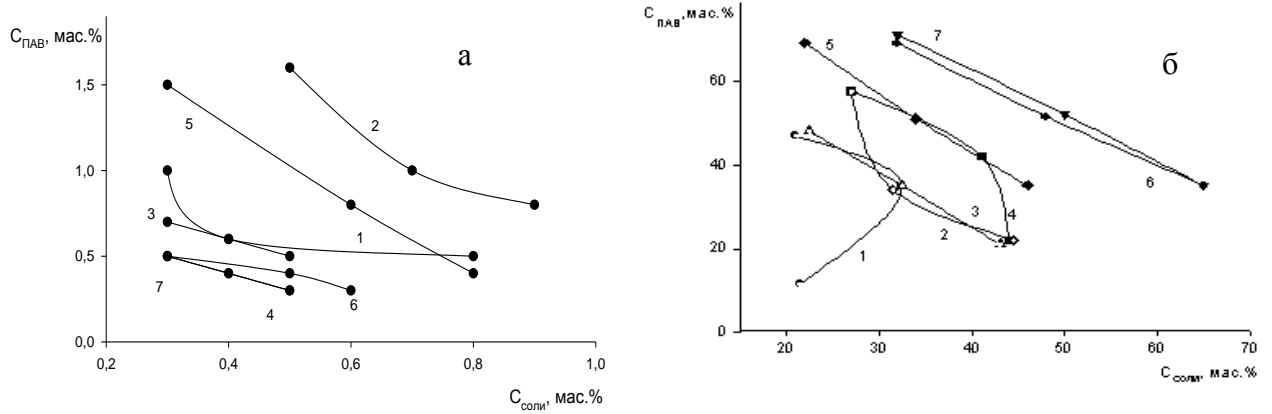


Рис. 3.1. Границы области расслаивания в системах вода – катамин АБ – нитрат металла (а – верхняя граница расслаивания, б – нижняя граница расслаивания): 1 –  $\text{KNO}_3$ , 2 –  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , 3 –  $\text{NaNO}_3$ , 4 –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 5 –  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 6 –  $\text{LiNO}_3$ , 7 –  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

Исходя из величины области расслаивания, соли можно расположить в ряд  $\text{KNO}_3 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaNO}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{LiNO}_3 - \text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Минимальная область расслаивания получена в системе с  $\text{KNO}_3$ , максимальная в системе с  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Несомненным достоинством нитратных систем является то, что область расслаивания очень близко подходит к вершине воды: концентрация воды в расслаивающихся смесях около 99 мас. %.

В системах с хлоридами (рис. 3.2) области расслаивания значительно уже и дальше расположены от водной вершины треугольника состава, концентрация воды в расслаивающихся смесях не превышает 85 мас. %. Исходя из величины области расслаивания, соли можно расположить в ряд  $\text{CaCl}_2 - \text{LiCl} - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{NaCl} - \text{KCl}$ . Минимальные концентрации высаливателя в расслаивающихся смесях получены с  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$ .

Помимо упомянутых солей расслаивание водных растворов ПАВ наблюдалось в присутствии карбонатов (рис. 3.3). Изученные системы могут быть использованы для оптимизации процессов экстракции из щелочных карбонатных растворов.

Границы расслаивания в системах с сульфатами (рис. 3.4), фторидом аммония, гидрофосфатом аммония довольно узкие, а концентрация воды в расслаивающихся смесях ниже, чем в нитратных и хлоридных системах. В системе

с бромидом натрия расслаивание сохраняется в широком интервале концентраций (рис.3.5).

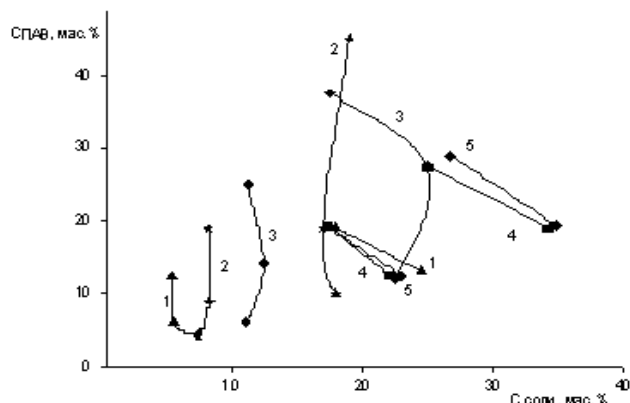


Рис. 3.2. Границы области расслаивания в системах вода – катамин АБ – хлорид металла: 1 - NaCl, 2 - KCl, 3 - NH<sub>4</sub>Cl, 4 - CaCl<sub>2</sub>, 5 - LiCl

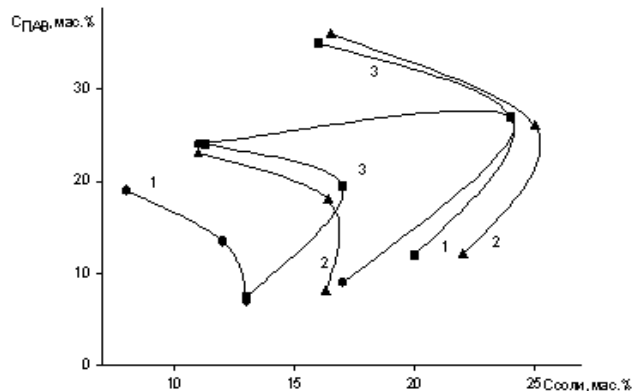


Рис. 3.3. Границы области расслаивания в системах вода – катамин АБ – карбонат металла: 1 - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 2 - KHCO<sub>3</sub>, 3 - K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

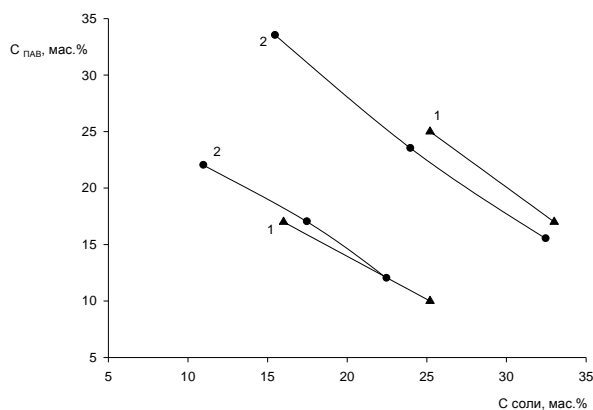


Рис. 3.4. Границы области расслаивания в системах вода – катамин АБ – сульфат металла: 1 - Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 2 - (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

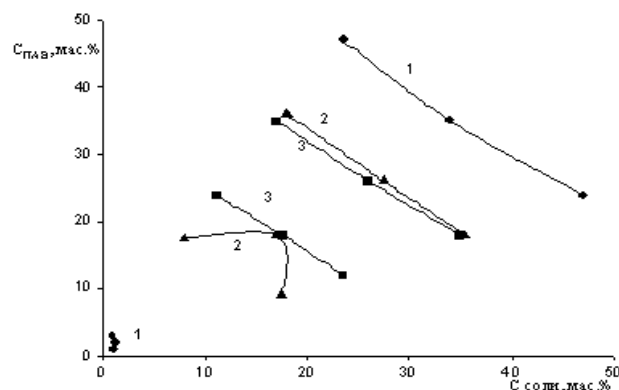


Рис. 3.5. Границы области расслаивания в системах вода – катамин АБ – соли металла: 1 - NaBr, 2 - NH<sub>4</sub>F, 3 - (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>

### 3.2. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ВОДА – КАТАМИН АБ – ХЛОРИДЫ МЕТАЛЛОВ ИЛИ АММОНИЯ

С хлорид-ионами, присутствующими в растворе, многие ионы металлов образуют достаточно устойчивые ацидокомплексы. Для их экстракции чаще всего используют анионообменные экстрагенты к которым относятся ЧАС и, в том числе, катамин АБ. Кроме этого, хлорид-ион входит в состав катамина АБ.

В связи с этим представляло интерес изучить различные хлориды в качестве высаливателей и выяснить влияние природы катиона на высаливающую способность.

Катамин АБ неограниченно растворяется в воде, образуя вязкие гомогенные смеси. На фазовых диаграммах вершине ПАВ соответствует 50% водный раствор катамина АБ, поскольку это его продажная форма. Установлено, что соли обладают ограниченной растворимостью в ПАВ. В работе использованы справочные данные по растворимости солей в воде (раздел 2.1). Важно отметить, что ряд солей при 25 °С представляют собой кристаллогидраты:  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

В среднем исследовано по 4-6 сечений, исходящих из вершины высаливателя на сторону катамин АБ – вода, и по 1-2 сечения, исходящих из вершины ПАВ на сторону вода – высаливатель. Сечения треугольника выбирались с целью максимального охвата площади треугольника состава для определения площади расслаивания.

### 3.2.1. СИСТЕМА ВОДА – КАТАМИН АБ – ХЛОРИД ЛИТИЯ

Для построения диаграммы растворимости системы вода – катамин АБ –  $\text{LiCl}$  были исследованы шесть сечений, исходящих из вершины  $\text{LiCl}$  на сторону вода – катамин АБ в точки с соотношением вода : катамин АБ (мас.%) – 5:95 (1), 10:90 (2), 20:80 (3), 40:60 (4), 60:40 (5), 20:80 (6). Построены функциональные кривые сечений (рис. 3.6).

С увеличением концентрации катамина АБ в сечениях 1-6 значение показателя преломления жидких фаз области монотектического равновесия растет от 1,4330 до 1,4357,  $\Delta n = 0,0027$ . Это можно объяснить тем, что используемый ПАВ - не индивидуальное вещество, а смесь гомологов. С увеличением концентрации катамина АБ возрастает суммарная масса гомологов с коротким алкильным радикалом в составе молекулы, которые в свою очередь обладают более выраженными гидрофильными свойствами, что обуславливает высокие кон-

центрации  $\text{LiCl}$  для их высаливания в органическую фазу и рост показателя преломления жидких фаз в области монотектического равновесия. Формально при высоких значениях концентрации катамина АБ исследуемые системы нельзя рассматривать как трехкомпонентные, так как состав жидких фаз в области монотектического равновесия начинает меняться.

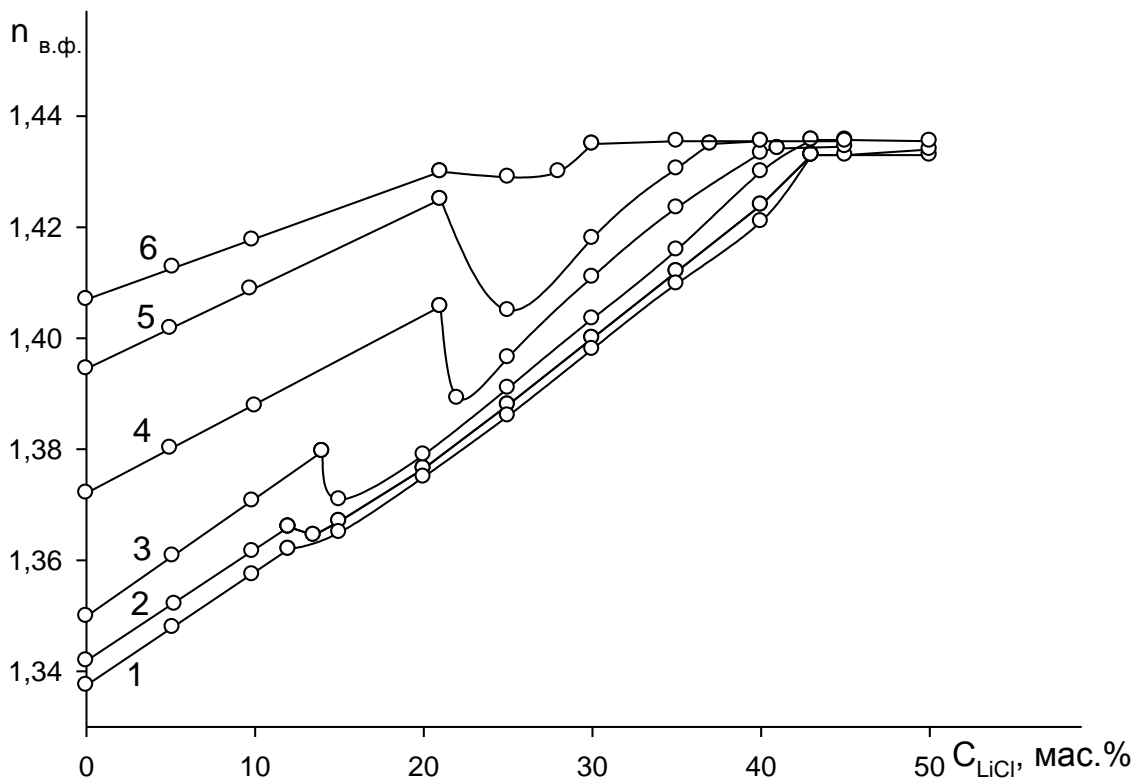


Рис. 3.6. Функциональные кривые сечений системы вода – катамин АБ –  $\text{LiCl}$ , построенные по показателям преломления водных фаз при  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  (обозначения в тексте)

$\text{LiCl}$  при  $25^{\circ}\text{C}$  представляет собой кристаллогидрат состава:  $\text{LiCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Построена изотерма растворимости системы вода – катамин АБ –  $\text{LiCl}$ . На диаграмме растворимости установлены следующие фазовые области:  $L$ ,  $L_1+L_2$ ,  $L_1+L_2+S$ ,  $L+S$  (рис. 3.7). На треугольнике состава в области расслаивания построили ноды и по правилу Алексева определили местоположение критической точки. Ноды расходятся в сторону двойной системы  $\text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$ . Концентрации компонентов в критической точке катамин АБ : вода :  $\text{LiCl}$  составили 6,9:81,3:11,8 (мас.%).



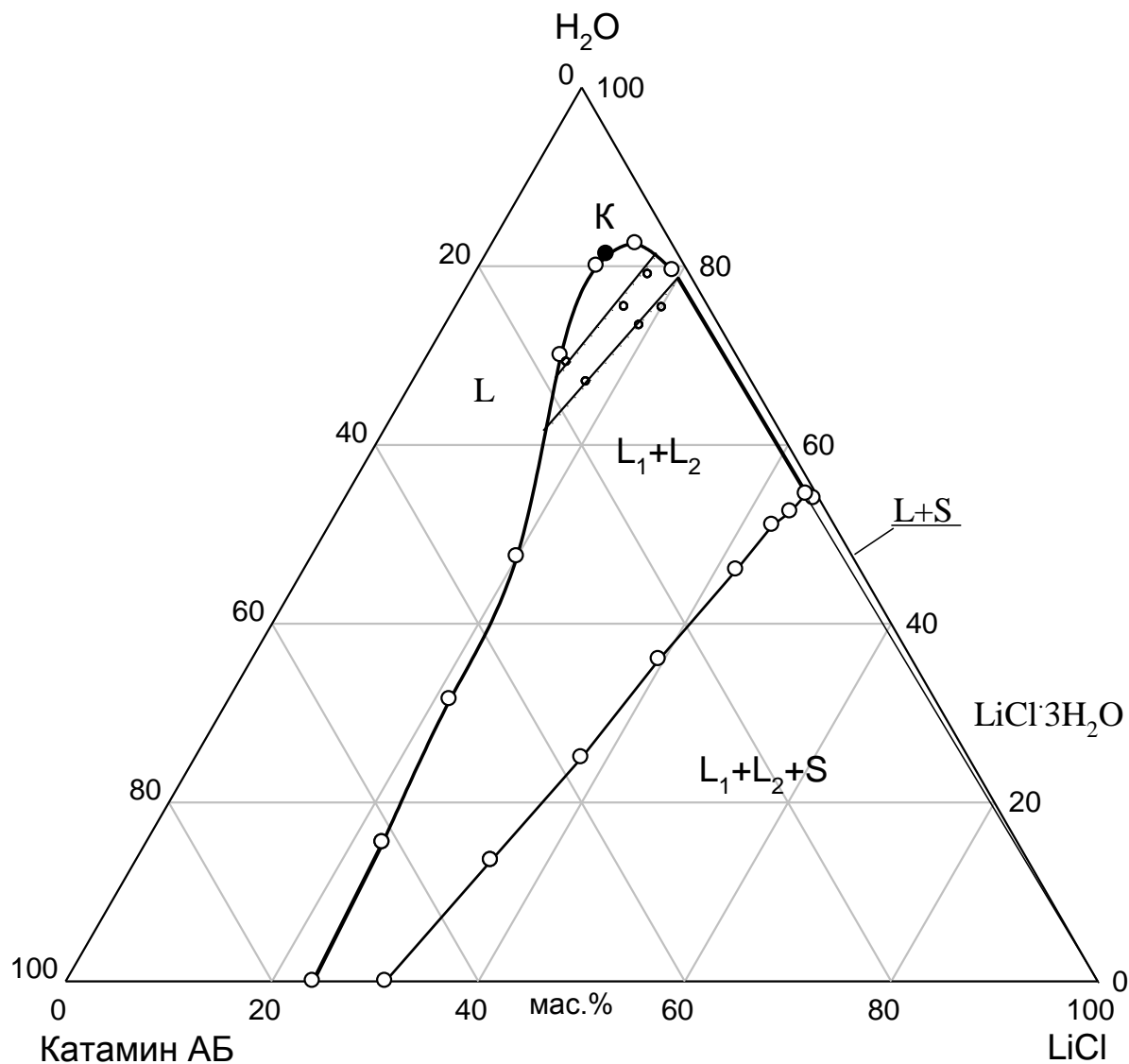


Рис. 3.7. Диаграмма растворимости системы вода – катамин АБ – LiCl при 25°C

Область расслаивания занимает 26,5% площади концентрационного треугольника, расслаивание сохраняется в широком интервале концентраций от 9,0 до 44,0 мас.% LiCl.

Состав точек бинадальной кривой и предельной ноды представлен в табл. 3.1.

Состав точек бинодальной кривой и предельной ноды системы вода – катамин АБ – LiCl

Состав точек бинодальной кривой и предельной ноды, мас.%		
LiCl	Катамин АБ	H <sub>2</sub> O
19,1	1,4	79,5
14,0	3,5	82,5
11,5	8,5	80,0
13,0	17,0	70,0
20,0	32,5	47,5
21,5	47,0	31,5
23,0	61,5	15,5
45,5	1,0	54,5*
44,5	3,5	52,5*
44,0	6,0	51,0*
43,0	12,0	46,0*
42,0	24,5	36,0*
39,5	37,5	25,0*
37,5	52,0	13,5*

\* - предельная нода.

Состав равновесных жидких фаз, соответствующих нодам области расслаивания, представлен в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Состав точек равновесных жидких фаз системы вода – катамин АБ – LiCl

Состав насыщенного раствора, мас.%			Равновесные фазы
LiCl	Катамин АБ	H <sub>2</sub> O	
17,0	16,0	67,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
19,0	7,7	73,3	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
20,2	4,5	75,3	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
14,0	16,8	69,2	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
16,5	8,1	75,4	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
17,0	4,0	79,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>

Из данных табл. 3.2 видно, что в фазе, обогащенной ПАВ, содержатся значительные концентрации соли и воды, что обуславливает способность системы вода – катамин АБ – NaCl гидратировать экстрагируемые гидрофильные соединения в отличие от традиционной экстракции.

Единая кривая соответствия свидетельствует об установлении в системе обратимого равновесия (рис. 3.8).

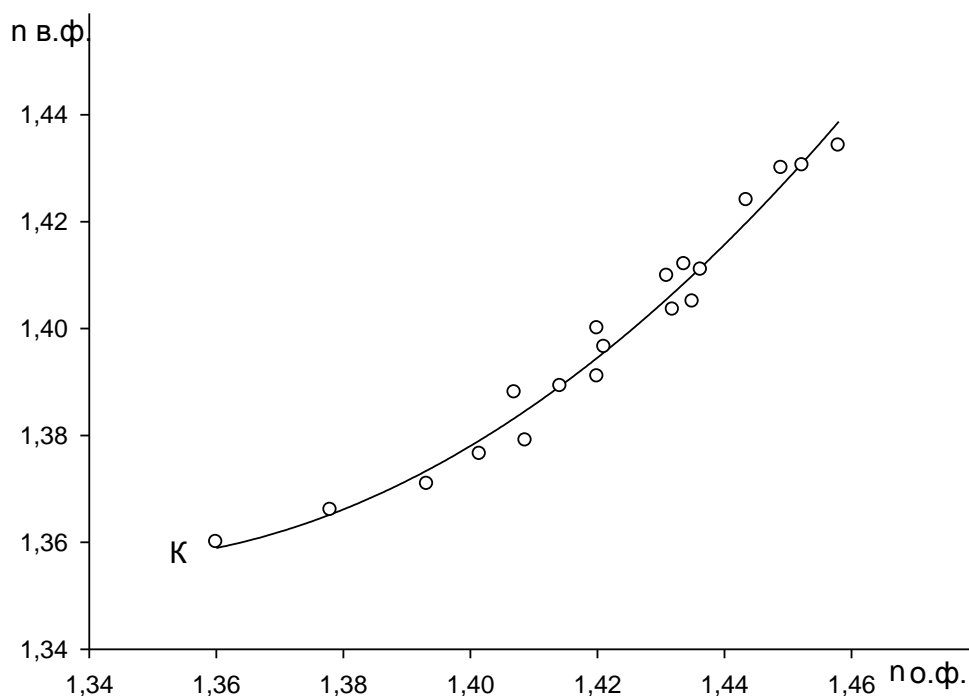


Рис. 3.8. Кривая соответствия системы вода – катамин АБ – LiCl, построенная по значениям показателя преломления водных и органических фаз сечений 1-5 (обозначения в тексте)

### 3.2.2. СИСТЕМА ВОДА – КАТАМИН АБ – ХЛОРИД НАТРИЯ

Исследовано 6 сечений треугольника состава системы. 5 сечений исходят из вершины NaCl на сторону ПАВ: H<sub>2</sub>O в точки с соотношениями катамин АБ : H<sub>2</sub>O (мас.%) 5:95 (1), 20:80 (2), 40:60 (3), 60:40 (4), 80:20 (5) соответственно, одно сечение из вершины ПАВ на сторону NaCl : H<sub>2</sub>O в точку с соотношением NaCl : H<sub>2</sub>O (мас.%): 15:85. Построены функциональные кривые сечений (рис. 3.9).

С увеличением концентрации катамина АБ в сечениях 1-5 значение показателя преломления жидких фаз области монотектического равновесия растет от 1,3760 до 1,3800,  $\Delta n = 0,0040$ . Объяснение этому дано ранее (смотри п.3.2.1).

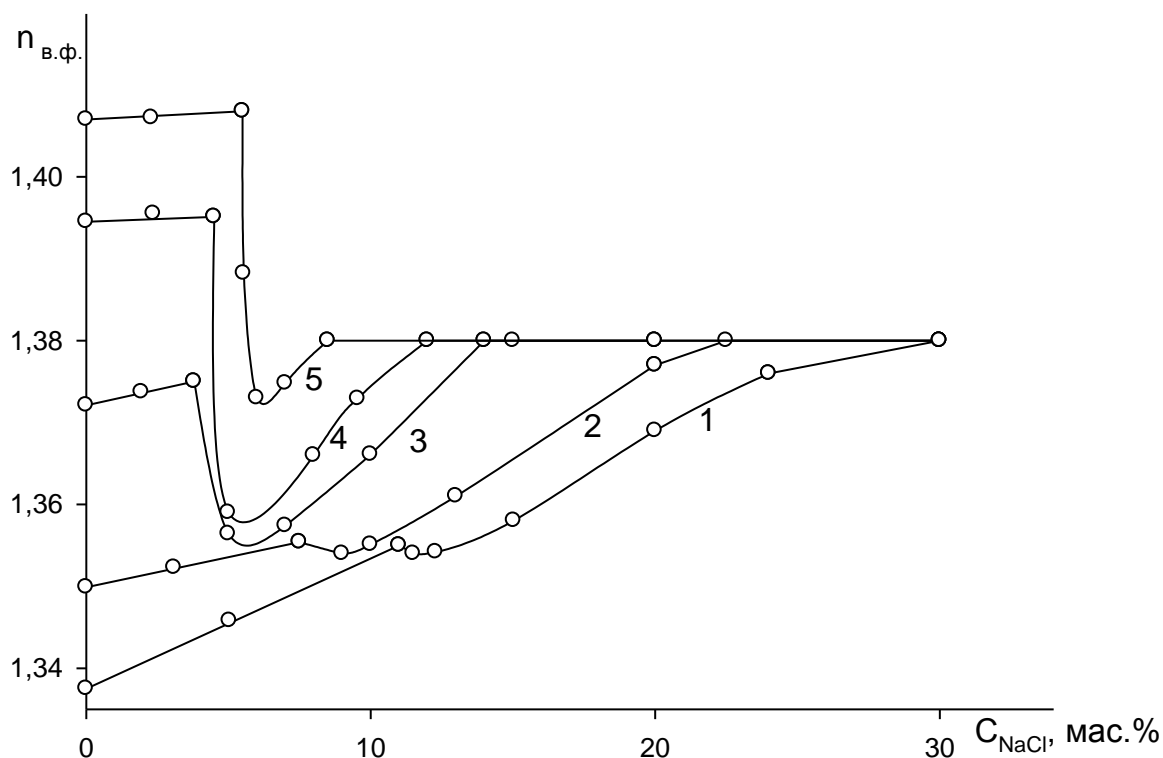


Рис. 3.9. Функциональные кривые сечений системы вода – катамин АБ – NaCl, построенные по показателям преломления водных фаз при 25 °С  
(обозначения в тексте)

На диаграмме растворимости установлены следующие фазовые области: L, L<sub>1</sub>+L<sub>2</sub>, L<sub>1</sub>+L<sub>2</sub>+S, L+S (рис. 3.10). На треугольнике состава в области расслаивания построили ноды и по правилу Алексеева определили местоположение критической точки. Ноды расходятся в сторону двойной системы NaCl – H<sub>2</sub>O. Концентрации компонентов в критической точке катамин АБ : вода : NaCl составили 8,0:84,0:8,0 (мас.%).

Область расслаивания располагается на треугольнике состава системы в виде узкой полосы вдоль стороны катамин АБ – вода и занимает 12,3% площади концентрационного треугольника. Расслаивание исчезает при концентрации хлорида натрия выше 20%.

Состав точек бинадальной кривой и предельной ноды представлен в таблице 3.3.

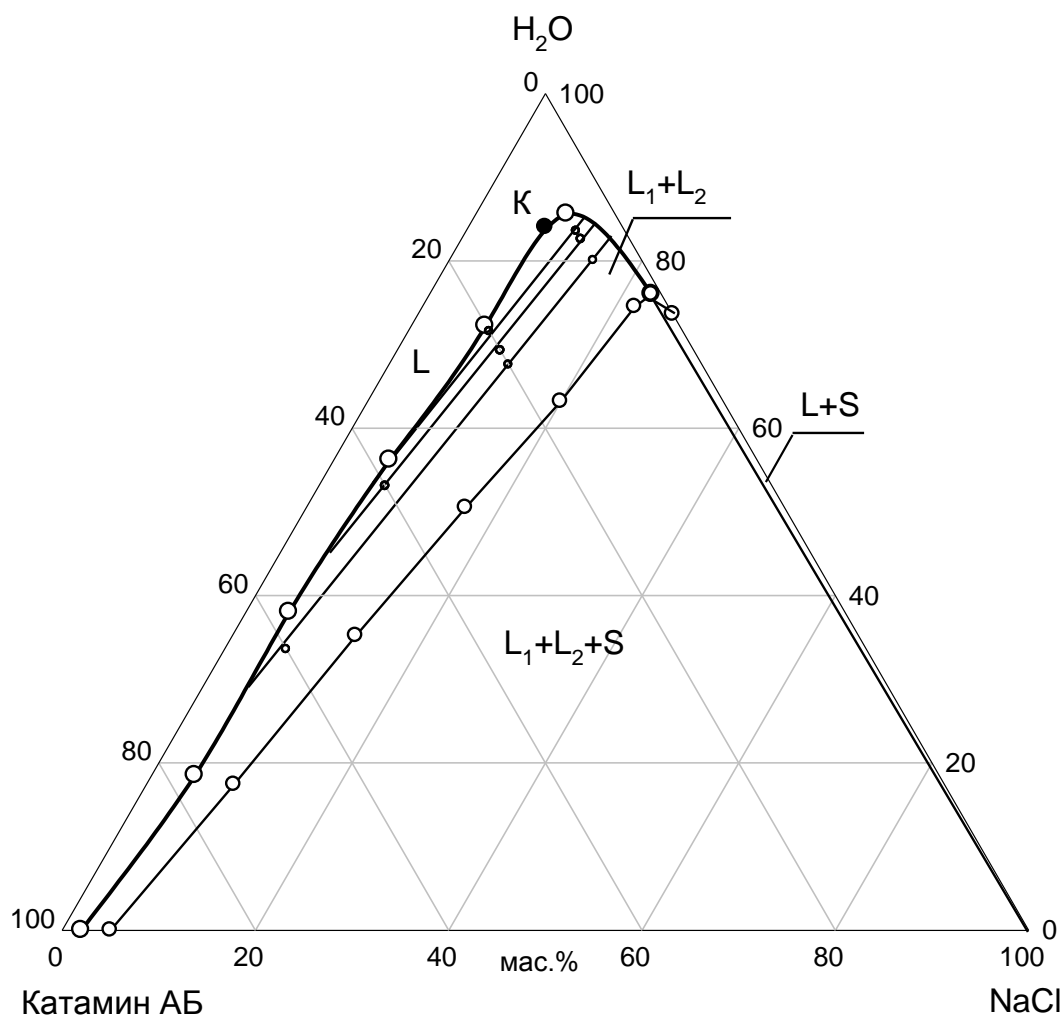


Рис. 3.10. Диаграмма растворимости системы вода – катамин АБ – NaCl при 25°C

Таблица 3.3

Состав точек бинодальной кривой и предельной ноды системы вода – катамин АБ – NaCl

Состав точек бинодальной кривой и предельной ноды, мас.%		
NaCl	Катамин АБ	H <sub>2</sub> O
9,4	5,0	85,6
7,5	23,5	69,0
5,8	38,0	56,2
4,5	57,5	38,0
4,5	77,0	18,5
22,0	3,5	74,5*
20,0	16,8	63,2*
16,5	33,0	50,5*
12,8	52,0	35,2*
7,5	73,0	19,5*

\* - предельная нода

Состав равновесных жидких фаз, соответствующих нодам области рас-  
слаивания, представлен в табл. 3.4.

Таблица 3.4

Состав точек равновесных жидких фаз системы вода – катамин АБ – NaCl

Состав насыщенного раствора, мас.%			Равновесные фазы
NaCl	Катамин АБ	H <sub>2</sub> O	
12,5	20,0	67,5	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
6,5	60,0	33,5	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
15,0	5,0	80,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
11,5	5,0	83,5	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
8,5	20,0	71,5	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
5,0	40,0	55,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
12,5	5,0	82,5	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
7,0	40,0	53,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
10,8	20,0	69,2	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>

Из данных табл. 3.4 видно, что в фазе, обогащенной ПАВ, содержатся значительные концентрации соли и воды, что обуславливает способность системы вода – катамин АБ – NaCl гидратировать экстрагируемые гидрофильные соединения в отличие от традиционной экстракции.

Единая кривая соответствия свидетельствует об установлении в системе обратимого равновесия (рис. 3.11).

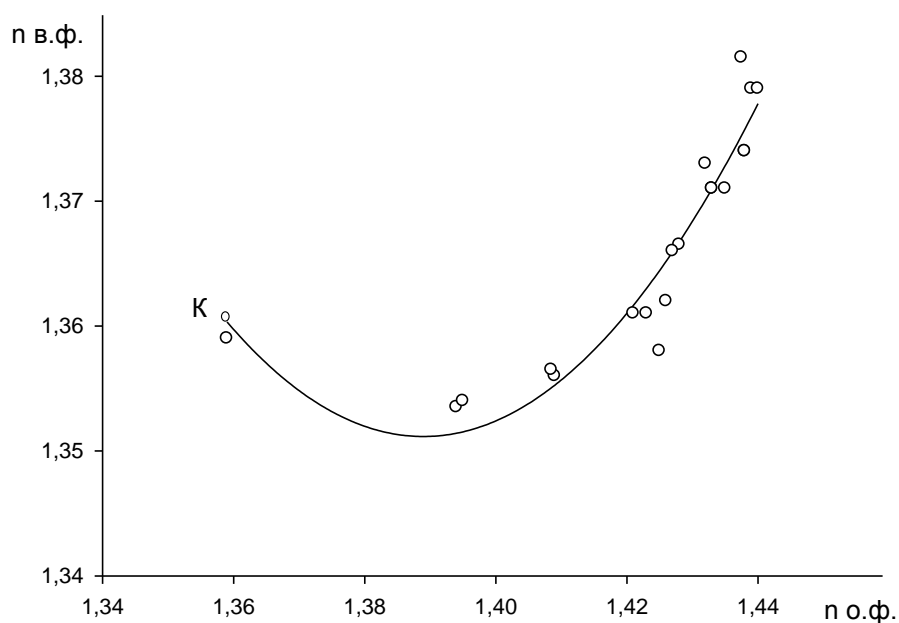


Рис. 3.11. Кривая соответствия системы вода – катамин АБ – NaCl, построенная по значениям показателя преломления водных и органических фаз сечений 1-5 (обозначения в тексте)

## 3.2.3. СИСТЕМА ВОДА – КАТАМИН АБ – ХЛОРИД КАЛИЯ

Для построения диаграммы растворимости системы вода – катамин АБ – КСl исследованы пять сечений, исходящих из вершины КСl на сторону вода – катамин АБ в точки с соотношением вода – катамин АБ (мас.%) – 90:10 (1), 80:20 (2), 60:40 (3), 40:60 (4), 0:100 (5) соответственно и одно сечение с содержанием соли 20%. Построены функциональные кривые сечений (рис. 3.12) и изотерма растворимости системы вода – катамин АБ – КСl (рис. 3.13). На диаграмме растворимости установлены следующие фазовые области: L, L<sub>1</sub>+L<sub>2</sub>, L<sub>1</sub>+L<sub>2</sub>+S, L+S.

В области расслаивания построили ноды и по правилу Алексеева определили местоположение критической точки. Ноды расходятся в сторону двойной системы КСl – Н<sub>2</sub>О. Концентрации компонентов в критической точке катамин АБ : вода : КСl составили 12,28:81,46:6,26 (мас.%). Область расслаивания занимает 21,6% площади концентрационного треугольника и сохраняется в интервале концентраций от 8,6 до 26,0 мас.% КСl.

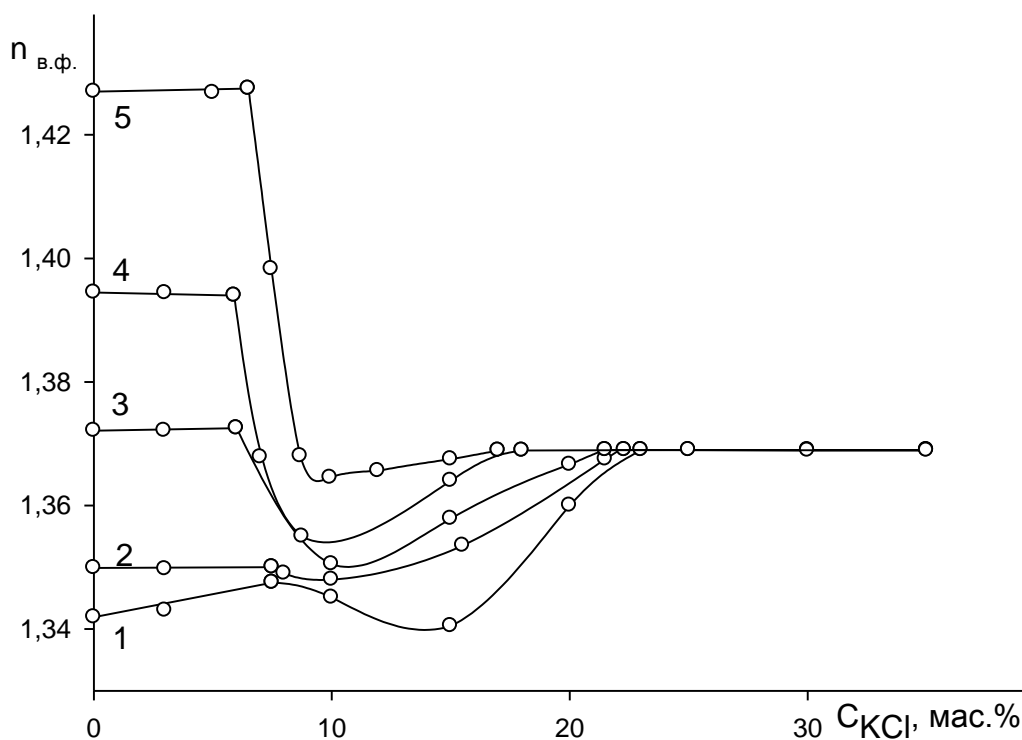


Рис. 3.12. Функциональные кривые сечений системы вода – катамин АБ – КСl, построенные по показателям преломления водных фаз при 25 °С (обозначения в тексте)

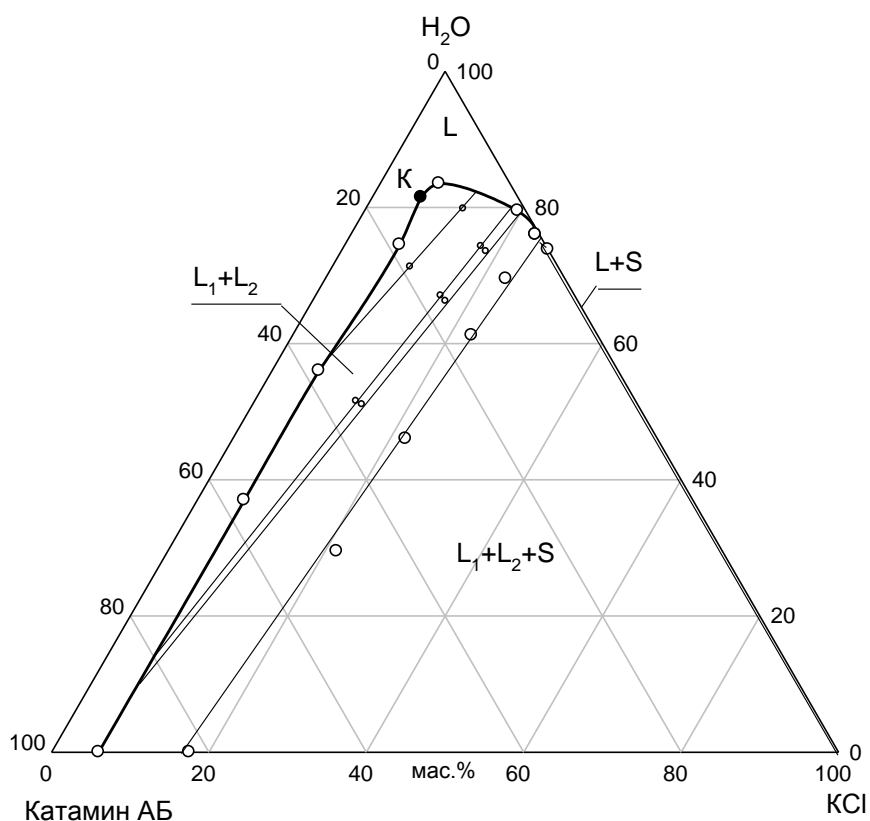


Рис. 3.13 Диаграмма растворимости системы  
вода – катамин АБ – КСl при 25°C

Состав точек бинадальной кривой и предельной ноды представлен в табл. 3.5.

Таблица 3.5

Состав точек бинадальной кривой и предельной ноды системы  
вода – катамин АБ – КСl при 25°C

Состав точек бинадальной кривой и предельной ноды, мас.%		
КСl	Катамин АБ	H <sub>2</sub> O
20,5	0,5	79,0
8,5	2,5	89,0
6,0	10,5	83,5
5,8	20,7	73,5
5,5	34,0	60,5
5,3	38,2	56,5
24,5	0,5	75,0*
23,5	7,5	69,0*
22,0	16,0	62,0*
19,5	32,5	48,0*
17,0	49,5	33,5*
14,0	70,5	15,5*

\* – предельная нода.



Состав равновесных жидких фаз, соответствующих нодам области рас-  
слаивания, представлен в табл. 3.6.

Таблица 3.6

Состав точек равновесных жидких фаз системы  
вода – катамин АБ – КСl при 25°C

Состав точек насыщенного раствора, мас.%			Равновесные фазы
КСl	Катамин АБ	H <sub>2</sub> O	
13,0	1,8	85,2	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
8,0	86,5	5,5	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
9,5	2,0	88,5	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
5,5	72,0	22,5	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>

Единая кривая соответствия свидетельствует об установлении в системе  
обратимого равновесия (рис. 3.14.).

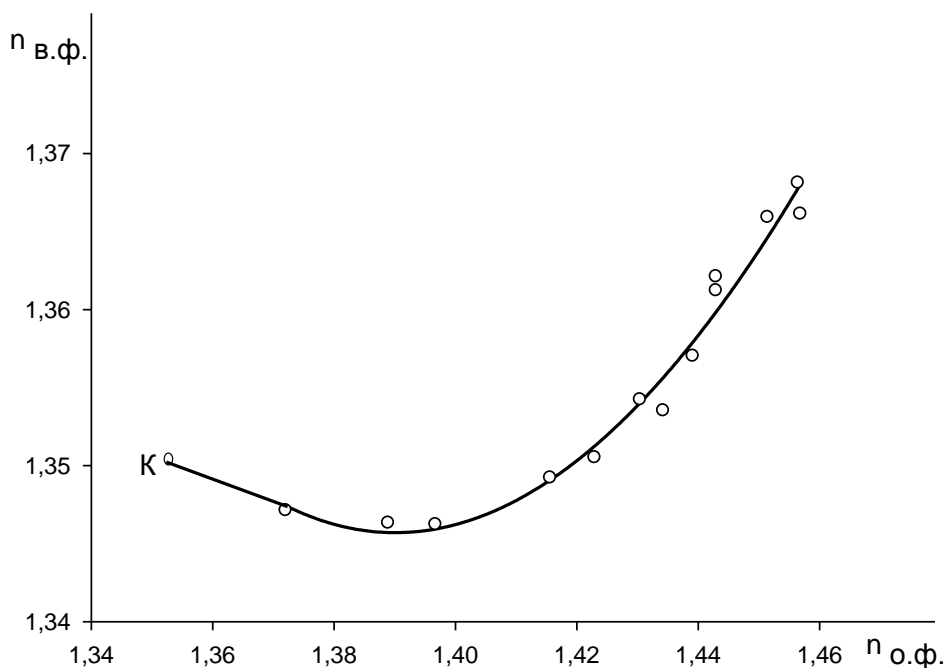


Рис. 3.14. Кривая соответствия системы вода – катамин АБ – КСl, построенная по значениям показателя преломления водных и органических фаз сечений 1-5 (обозначения в тексте)

### 3.2.4. СИСТЕМА ВОДА – КАТАМИН АБ – ХЛОРИД КАЛЬЦИЯ

При построении изотермы растворимости использовался безводный CaCl<sub>2</sub>. Исследовано 5 сечений треугольника состава системы, исходящих из вершины CaCl<sub>2</sub> на сторону ПАВ : H<sub>2</sub>O в точки с соотношениями катамин АБ :

$\text{H}_2\text{O}$  (мас.%) 5:95 (1), 10:90 (2), 20:80 (3), 40:60 (4), 60:40 (5), 80:20 (6) соответственно. Построены функциональные кривые сечений (рис. 3.15).

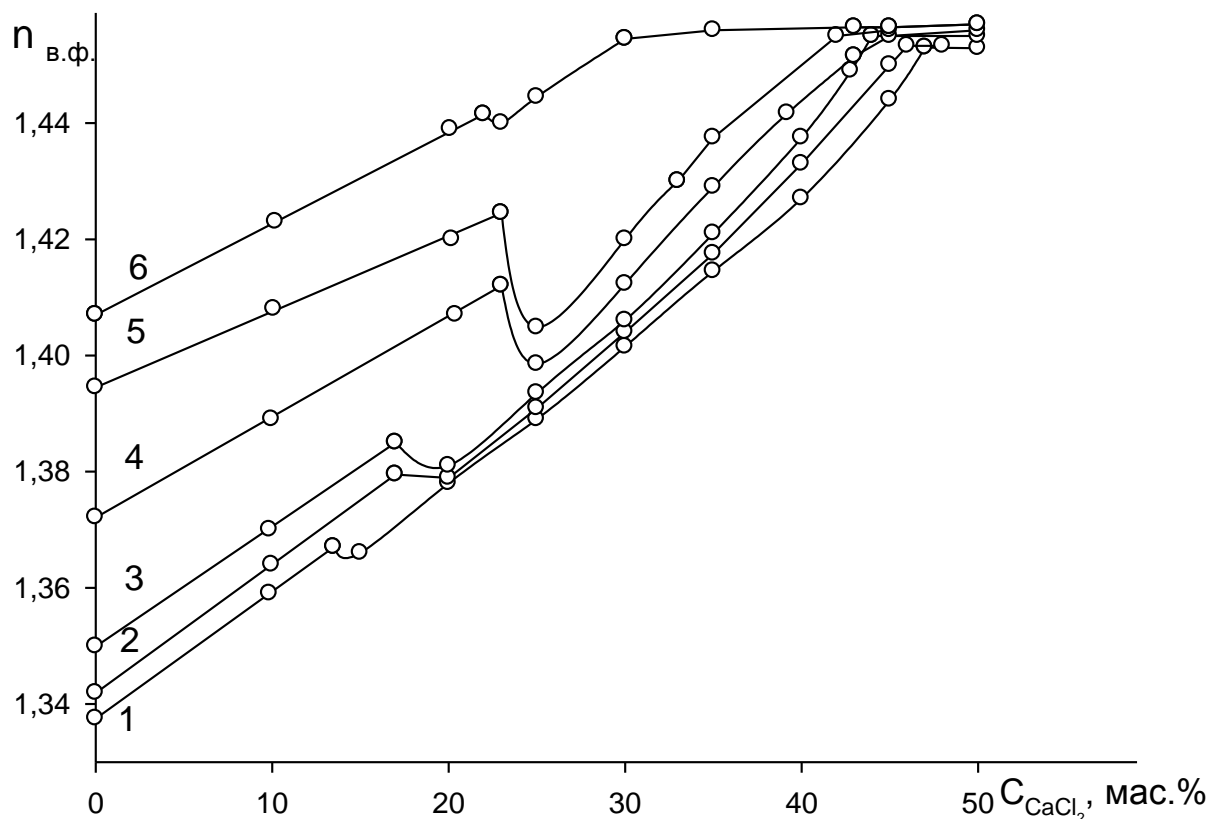


Рис. 3.15. Функциональные кривые сечений системы вода – катамин АБ –  $\text{CaCl}_2$ , построенные по показателям преломления водных и органической фаз при  $25^\circ\text{C}$  (обозначения в тексте)

На диаграмме растворимости установлены следующие фазовые области:  $L$ ,  $L_1+L_2$ ,  $L_1+L_2+S$ ,  $L+S$ . Область расслаивания располагается на треугольнике состава системы в виде полосы вдоль стороны катамин АБ – вода и занимает 27,4 % площади концентрационного треугольника (рис. 3.16). Расслаивание исчезает при концентрации  $\text{CaCl}_2$  ниже 18 мас.%. В области расслаивания построили ноды и по правилу Алексева определили местоположение критической точки. Ноды расходятся в сторону двойной системы  $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . Концентрации компонентов в критической точке катамин АБ : вода :  $\text{CaCl}_2$  составили 9,8:74,7:15,5 (мас.%).

Состав точек бинодальной кривой и предельной ноды представлен в табл. 3.7.

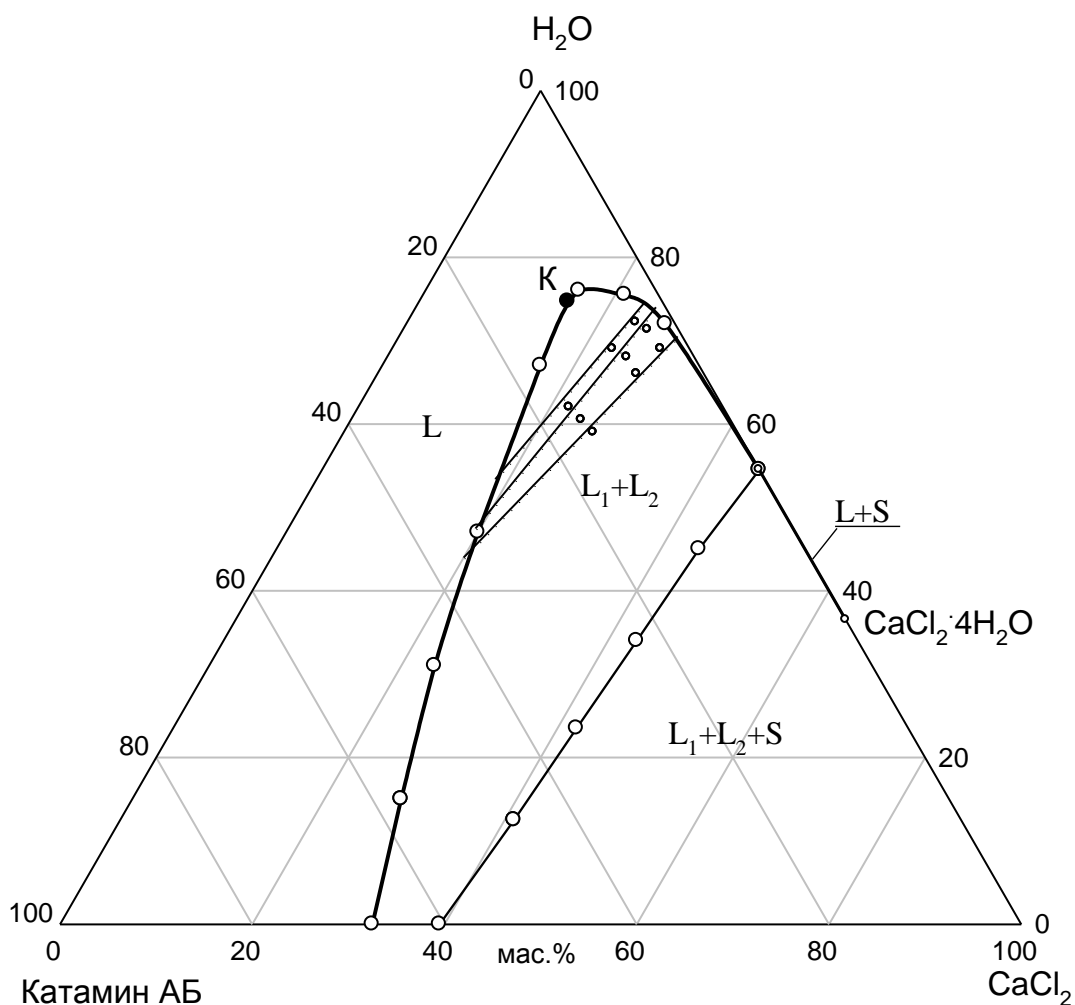


Рис. 3.15. Диаграмма растворимости системы  
вода – катамин АБ –  $\text{CaCl}_2$  при  $25^\circ\text{C}$

Таблица 3.7

Состав точек бинадальной кривой и предельной ноды системы  
вода – катамин АБ –  $\text{CaCl}_2$  при  $25^\circ\text{C}$

Состав точек бинадальной кривой и предельной ноды, мас.%		
$\text{CaCl}_2$	Катамин АБ	$\text{H}_2\text{O}$
27,0	1,0	72,0
21,0	3,5	75,5
16,0	8,0	76,0
16,5	16,5	67,0
20,0	33,0	47,0
23,5	45,5	31,0
28,0	57,0	15,0
44,0	11,0	45,0*
43,0	23,0	34,0*
42,0	34,5	23,5*
41,0	46,5	12,5*

\* - предельная нода

Состав равновесных жидких фаз, соответствующих нодам области рас-  
слаивания, представлен в табл. 3.8.

Таблица 3.8

Состав точек равновесных жидких фаз системы  
вода – катамин АБ –  $\text{CaCl}_2$  при  $25^\circ\text{C}$

Состав точек насыщенного раствора, мас.%			Равновесные фазы
$\text{CaCl}_2$	Катамин АБ	$\text{H}_2\text{O}$	
23,8	4,0	72,2	$L_1+L_2$
23,0	8,0	69,0	$L_1+L_2$
22,0	16,0	62,0	$L_1+L_2$
25,5	3,2	71,3	$L_1+L_2$
25,0	7,0	68,0	$L_1+L_2$
24,0	15,0	60,5	$L_1+L_2$
28,0	3,0	69,0	$L_1+L_2$
27,0	7,0	66,0	$L_1+L_2$
26,0	15,0	59,0	$L_1+L_2$

Единая кривая соответствия свидетельствует об установлении в системе  
обратимого равновесия (рис. 3.16).

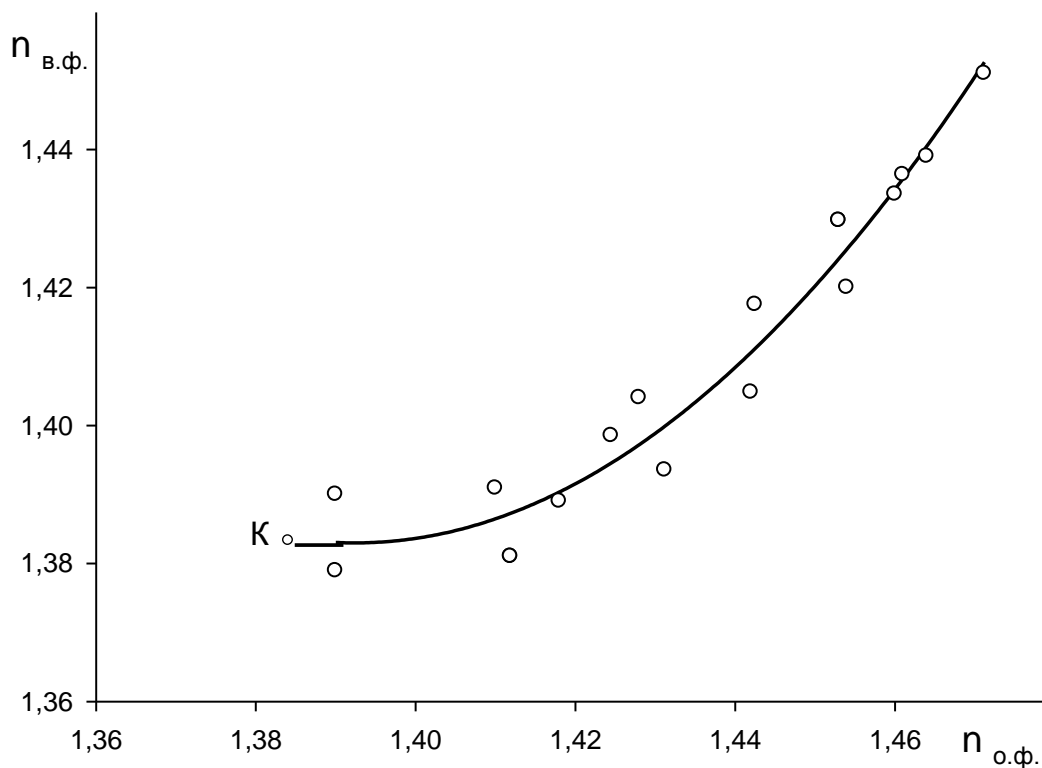


Рис. 3.16. Кривая соответствия системы вода – катамин АБ –  $\text{CaCl}_2$ , построенная по значениям показателя преломления водных и органических фаз сечений 1-6 (обозначения в тексте)

### 3.2.5. СИСТЕМА ВОДА – КАТАМИН АБ – ХЛОРИД АММОНИЯ

Исследовано 6 сечений треугольника состава системы. 5 сечений исходят из вершины  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на сторону ПАВ :  $\text{H}_2\text{O}$  в точки с соотношениями катамин АБ :  $\text{H}_2\text{O}$  (мас.%) 10:90 (1), 20:80 (2), 40:60 (3), 60:40 (4), 0:100 (5) соответственно (рис. 3.18), одно сечение из вершины ПАВ на сторону  $\text{NH}_4\text{Cl}$  :  $\text{H}_2\text{O}$  в точки с соотношением  $\text{NH}_4\text{Cl}$  :  $\text{H}_2\text{O}$  (мас.%): 20:80. Построены функциональные кривые сечений (рис.3.17).

На диаграмме растворимости системы (рис. 3.18) установлены следующие фазовые области: L ,  $L_1+L_2$ ,  $L_1+L_2+S$ , L+S. Область расслаивания занимает 20,6% площади концентрационного треугольника, расслаивание сохраняется в интервале концентраций от 12,0 до 32,0 мас.%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

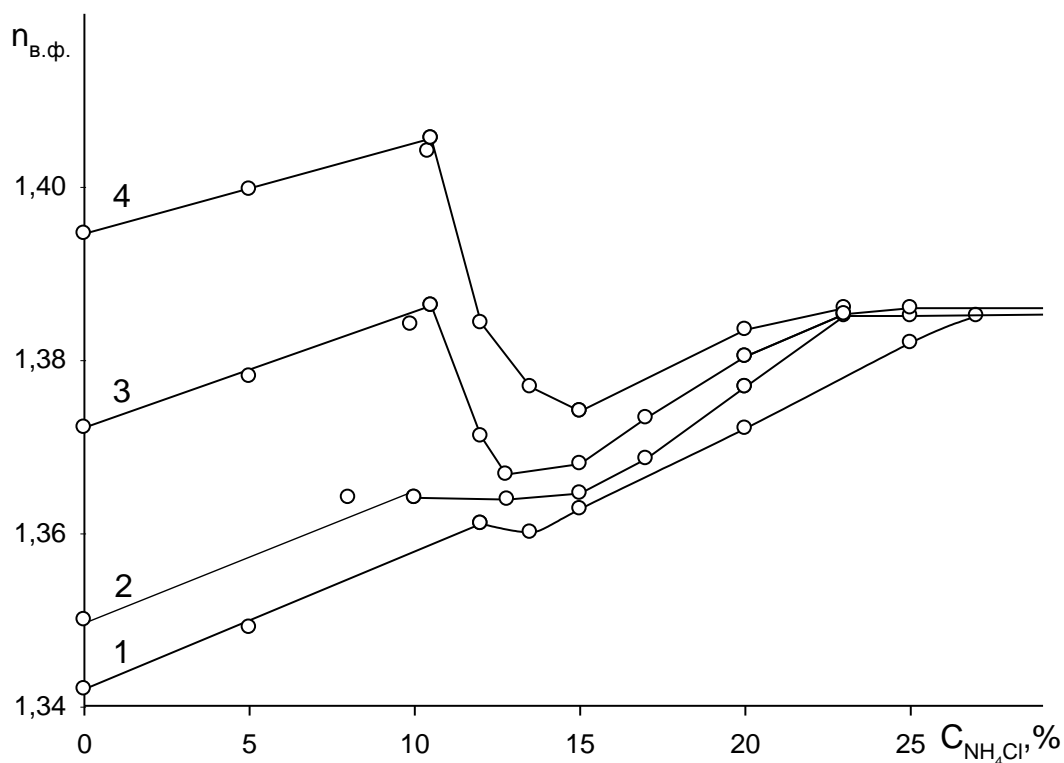


Рис. 3.17. Функциональные кривые сечений системы вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , построенные по показателям преломления водных фаз при  $25^\circ\text{C}$  (обозначения в тексте)

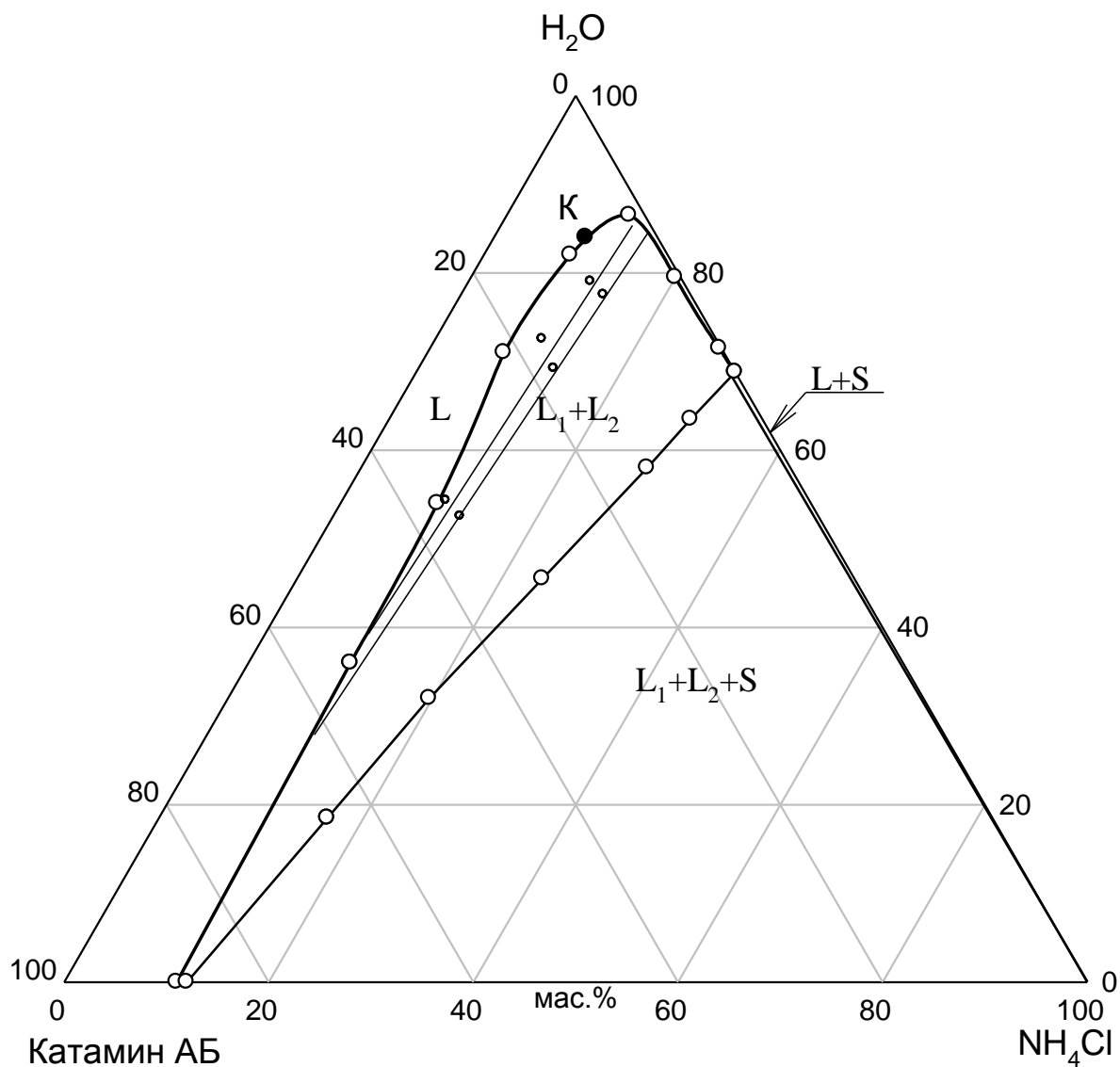


Рис. 3.18 Диаграмма растворимости системы вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при  $25^\circ\text{C}$

На треугольнике состава в области расслаивания построили ноды и по правилу Алексева определили местоположение критической точки. Область расслаивания имеет одну критическую точку с составом, мас. %: катамин АБ – 7,0, вода – 84,0,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 9,0. Ноды расходятся в сторону двойной системы  $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ .

Состав точек бинодальной кривой и предельной ноды представлен в табл. 3.9. Состав равновесных жидких фаз, соответствующих нодам области расслаивания, представлен в табл. 3.10.

Таблица 3.9

Состав точек бинодальной кривой и предельной ноды системы  
вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при  $25^\circ\text{C}$

Состав точек бинодальной кривой и предельной ноды, мас.%		
$\text{NH}_4\text{Cl}$	Катамин АБ	$\text{H}_2\text{O}$
28,3	71,5	0,2
20,0	79,5	0,5
12,0	86,5	1,5
8,5	82,0	9,5
7,5	71,0	21,5
9,5	54,0	36,5*
10,0	36,0	54,0*
29,5	7,0	63,5*
28,0	14,0	58,0*
24,0	30,5	45,5*
19,7	48,3	32,0*
16,5	65,0	18,5*

\*-предельная нода.

Таблица 3.10

Состав точек равновесных жидких фаз  
системы вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при  $25^\circ\text{C}$

Состав насыщенного раствора, мас.%			Равновесные фазы
$\text{NH}_4\text{Cl}$	Катамин АБ	$\text{H}_2\text{O}$	
12,0	9,0	79,0	$L_1+L_2$
10,5	17,0	72,5	$L_1+L_2$
10,2	35,5	54,3	$L_1+L_2$
12,5	35	52,5	$L_1+L_2$
13,3	17,5	69,2	$L_1+L_2$
14	8,5	77,5	$L_1+L_2$

Из данных табл. 3.10 видно, что в фазе, обогащенной ПАВ, содержатся значительные концентрации соли и воды, что обуславливает способность системы вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  гидратировать экстрагируемые гидрофильные соединения в отличие от традиционной экстракции.

Единая кривая соответствия свидетельствует об установлении в системе обратимого равновесия (рис. 3.19).

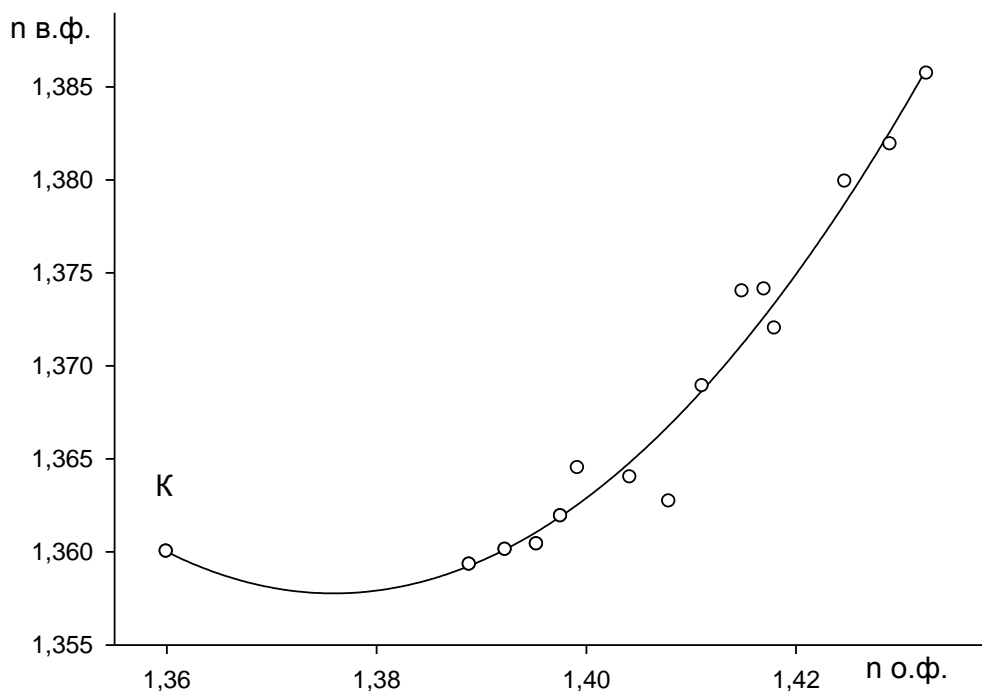


Рис. 3.19. Кривая соответствия системы вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , построенная по значениям показателя преломления водных и органических фаз сечений 1-5 (обозначения в тексте)

### 3.2.6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные диаграммы растворимости имеют одинаковую топологию. Установлены концентрационные границы областей ненасыщенных растворов, расслаивания, монотектического равновесия и кристаллизации солей. Область расслаивания достаточно близко подходит к вершине воды, т.е. расслаивание сохраняется в разбавленных растворах.

Установлено, что область расслаивания располагается на треугольниках состава систем в виде полосы вдоль стороны катамин АБ – вода. Содержание воды в расслаивающихся смесях доходит до 90 мас.%. Обе фазы в области расслаивания представляют собой прозрачные подвижные жидкости. Фаза ПАВ имеет характерное слабое желтоватое окрашивание, обусловленное окраской катамина АБ.

Из полученных диаграмм растворимости видно, что самая узкая область расслаивания существует в системе с  $\text{NaCl}$ . В системах с  $\text{KCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  области расслаивания несколько шире, кроме того, в данных системах можно получить



разбавленные расслаивающиеся смеси с содержанием воды порядка 90 мас.%. В системах, содержащих LiCl и CaCl<sub>2</sub> концентрация воды в расслаивающихся системах ниже 88 и 85% соответственно. По высаливающей способности использованные хлориды можно расположить в ряд по убыванию величины области расслаивания:



Для систем, представленных на рис. 3.7, 3.9, 3.12, 3.15, 3.19 можно варьировать соотношение реагентов в широких интервалах. Однако LiCl или CaCl<sub>2</sub> при 25 °С являются кристаллогидратами и гигроскопичны. Кроме этого, катионы кальция могут мешать комплексометрическому определению ионов металлов.

Таким образом, наибольший интерес для экстракции представляют системы с NaCl и KCl, так как эти соли стабильны, доступны и расслаивание наступает при достаточно низких концентрациях высаливателя.

### 3.3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ВОДА – КАТАМИН АБ – НИТРАТЫ МЕТАЛЛОВ ИЛИ АММОНИЯ

На экстракцию ацидокомплексов металлов по анионообменному механизму большое влияние оказывает природа анионов находящихся в системе. Существует линейная корреляция между величинами констант экстракции и энергией гидратации анионов ( $\Delta G$ ). В первую очередь извлекаются анионы с минимальным значением  $\Delta G$  [148]. На примере экстракции ацидокомплексов производными диантипирилметана было показано, что в присутствие анионов с низкими значениями  $\Delta G$ , таких, как нитраты или перхлораты блокируется извлечение двухзарядных хлоридных ацидокомплексов металлов. Это позволило разработать селективные методики выделения золота(III) и таллия(III) [149]. Исходя из этого, представляло интерес изучить в качестве высаливателей различные нитраты.

## 3.3.1. СИСТЕМА ВОДА – КАТАМИН АБ – НИТРАТ ЛИТИЯ

Для исследования использовали кристаллогидрат нитрата лития –  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Исследовано 4 сечения треугольника состава системы, исходящие из вершины диаграммы, отвечающей  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , на сторону вода – ПАВ в точки с соотношениями вода : ПАВ (мас.%) - 95:5 (1), 85:15 (2), 70:30 (3), 0:100 (4) соответственно. Построены функциональные кривые сечений (рис. 3.20).

С увеличением концентрации катамина АБ в сечениях 1-4 значение показателя преломления жидких фаз в области монотектического равновесия также растет от 1,3933 до 1,3975,  $\Delta n = 0,0042$ . Объяснение этому явлению дано выше (смотри п. 3.2.1).

На диаграмме растворимости установлены следующие фазовые области: L,  $L_1+L_2$ ,  $L_1+L_2+S$ , L+S (рис.3.26).

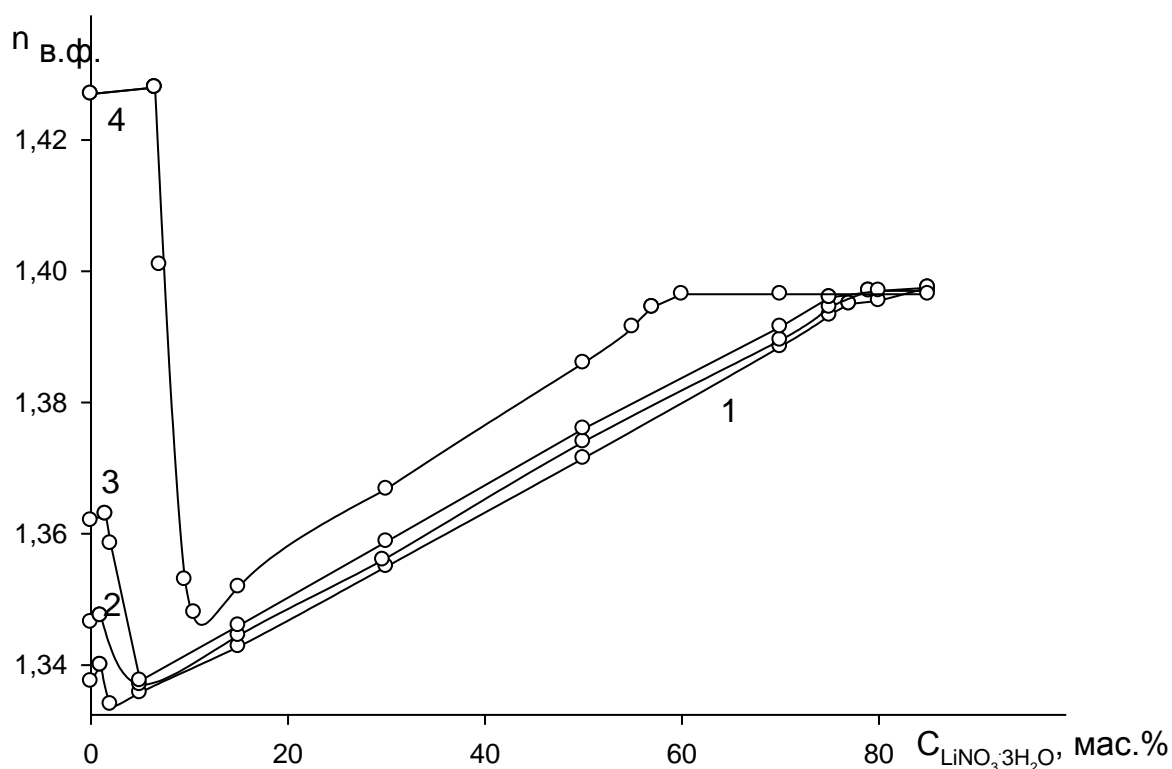


Рис. 3.20. Функциональные кривые сечений системы вода – катамин АБ –  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , построенные по показателям преломления водных фаз при  $25^\circ\text{C}$  (обозначения в тексте)

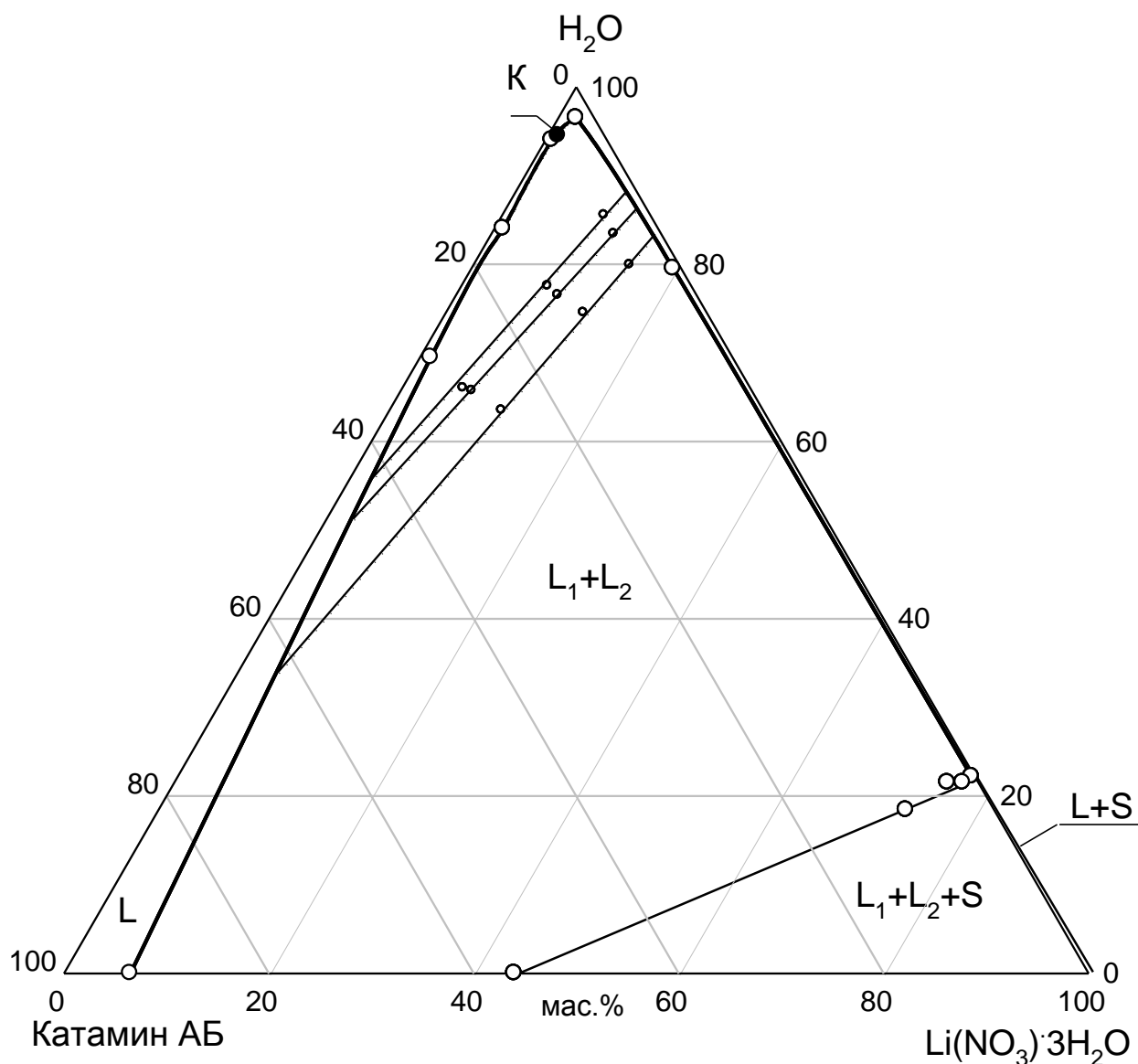


Рис. 3.21. Диаграмма растворимости системы вода – катамин АБ –  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$

На треугольнике состава в области расслаивания построили ноды и по правилу Алексева определили местоположение критической точки. Область расслаивания имеет одну критическую точку с составом, мас.% : катамин АБ – 3,5, вода – 95,5,  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  – 1,0. Ноды расходятся в сторону двойной системы  $\text{LiNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ . Область расслаивания занимает 81,2 % площади концентрационного треугольника. Расслаивание сохраняется в широком интервале концентраций от 2,2 до 80,5 мас.%  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Состав точек бинадальной кривой и предельной ноды представлен в табл. 3.11.

Таблица 3.11

Координаты точек бинадальной кривой и предельной ноды системы  
катамин АБ –  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  – вода при 25°C

Состав точек бинадальной кривой и предельной ноды, мас.%		
$\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Катамин АБ	$\text{H}_2\text{O}$
77,5	0,3	22,2*
77,0	1,5	21,5*
75,5	3,0	21,5*
73,0	8,6	18,4*
44,0	56,0	0,08*
6,5	93,5	0,0
1,07	29,43	69,5
0,88	15,12	84,0
0,63	5,37	94,0
1,75	1,75	96,5
19,73	0,77	79,5

\* - предельная нода.

Состав равновесных жидких фаз, соответствующих нодам области рас-  
слаивания, представлен в табл. 3.12.

Таблица 3.12

Состав точек равновесных жидких фаз системы  
вода – катамин АБ –  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  при 25°C

Состав точек, мас.%			Равновесные фазы
$\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Катамин АБ	$\text{H}_2\text{O}$	
10,0	4,5	85,5	$L_1+L_2$
8,5	14,0	77,5	$L_1+L_2$
6,0	28,0	66,0	$L_1+L_2$
7,0	27,3	65,7	$L_1+L_2$
10,0	13,5	76,5	$L_1+L_2$
12,0	4,6	83,4	$L_1+L_2$
11,0	25,5	63,5	$L_1+L_2$
13,5	12,0	74,5	$L_1+L_2$
15,3	4,8	79,9	$L_1+L_2$

Из данных табл. 3.12 следует, что в фазе, обогащенной ПАВ, содержатся  
значительные концентрации соли и воды, что обуславливает способность сис-  
темы вода – катамин АБ –  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  гидратировать экстрагируемые гидро-  
фильные соединения в отличие от традиционной экстракции.

Единая кривая соответствия свидетельствует об установлении в системе обратимого равновесия (рис. 3.22).

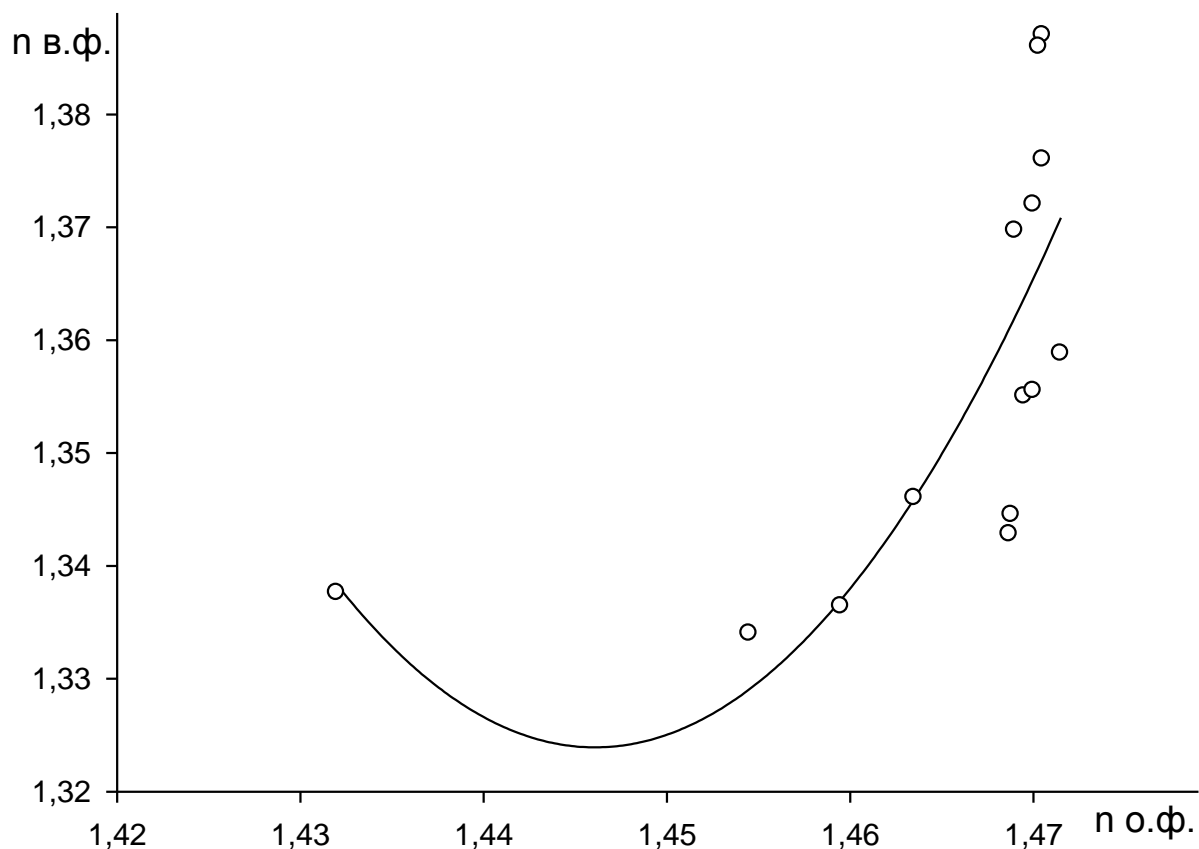


Рис. 3.22. Часть кривой соответствия системы вода – катамин АБ –  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , построенная по значениям показателя преломления водных и органических фаз сечений 1-4 (обозначения в тексте)

### 3.3.2. СИСТЕМА ВОДА – КАТАМИН АБ – НИТРАТ НАТРИЯ

Исследовано 4 сечения треугольника состава системы, исходящие из вершины соли на сторону вода : ПАВ в точки с соотношениями вода : ПАВ (мас.%) 90:10 (1), 70:30 (2), 40:60 (3), 0:100 (4) соответственно. Одно сечение, исходящее из вершины катамина АБ на сторону вода –  $\text{NaNO}_3$  с соотношением (мас.%) 48:52. Построены функциональные кривые сечений (рис.3. 23).

На диаграмме растворимости (рис. 3.24) установлены следующие фазовые области: L,  $L_1+L_2$ , L+S,  $L_1+L_2+S$ . На треугольнике состава в области расслаивания построили ноды и по правилу Алексева определили местоположение критической точки. Область расслаивания имеет одну критическую точку с

составом, мас.% : катамин АБ – 2,0, вода – 97,1,  $\text{NaNO}_3$  – 0,9. Ноды расходятся в сторону двойной системы  $\text{NaNO}_3$  –  $\text{H}_2\text{O}$ . Область расслаивания занимает 57,7% площади концентрационного треугольника, расслаивание сохраняется в интервале концентраций от 1,8 до 47,0 мас.%  $\text{NaNO}_3$ .

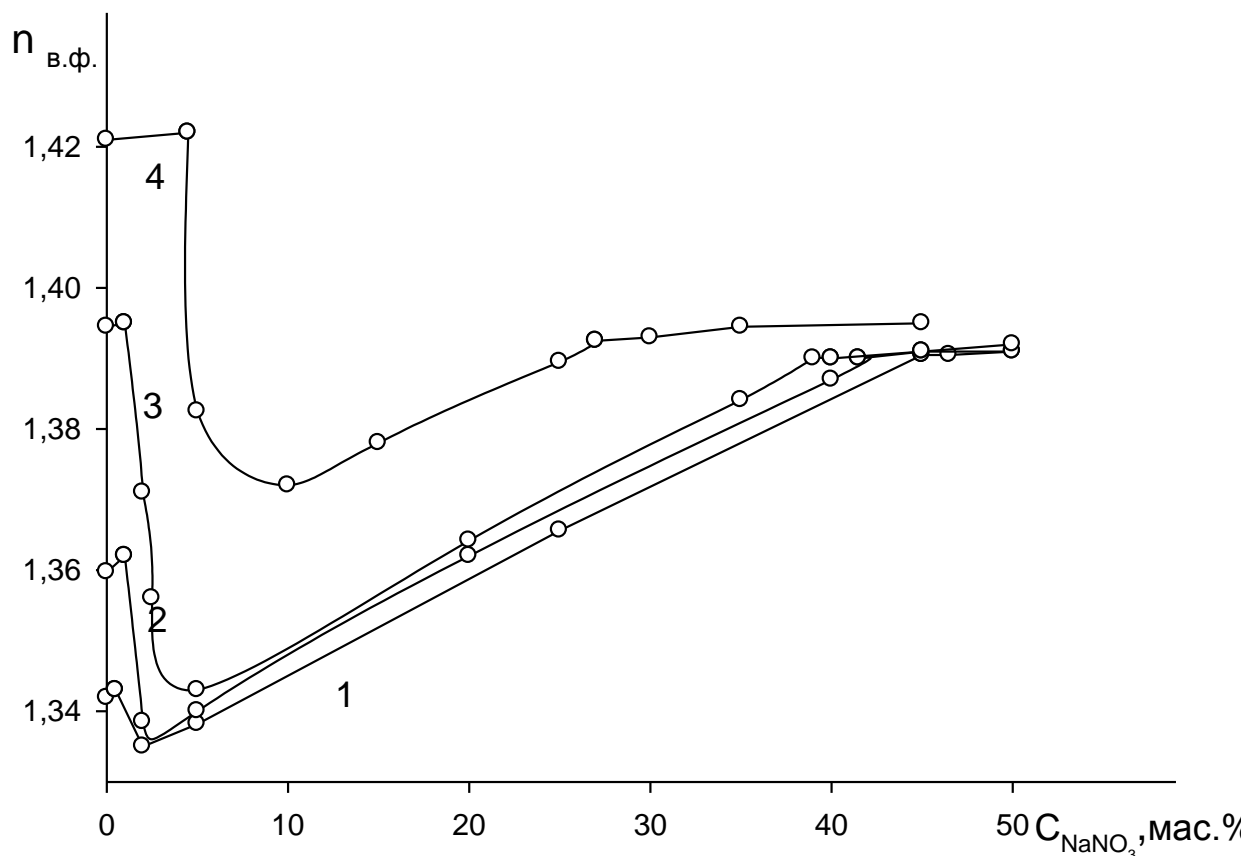


Рис. 3.23. Функциональные кривые сечений системы вода – катамин АБ –  $\text{NaNO}_3$ , построенные по показателям преломления водных фаз при  $25^\circ\text{C}$  (обозначения в тексте)

С увеличением концентрации катамина АБ в сечениях 1-4 значение показателя преломления жидких фаз в области монотектического равновесия также растет от 1,3905 до 1,3950,  $\Delta n = 0,0045$ . Объяснение этому явлению дано выше (смотри п. 3.2.1).

Состав точек бинадальной кривой и предельной ноды представлен в табл. 3.13.

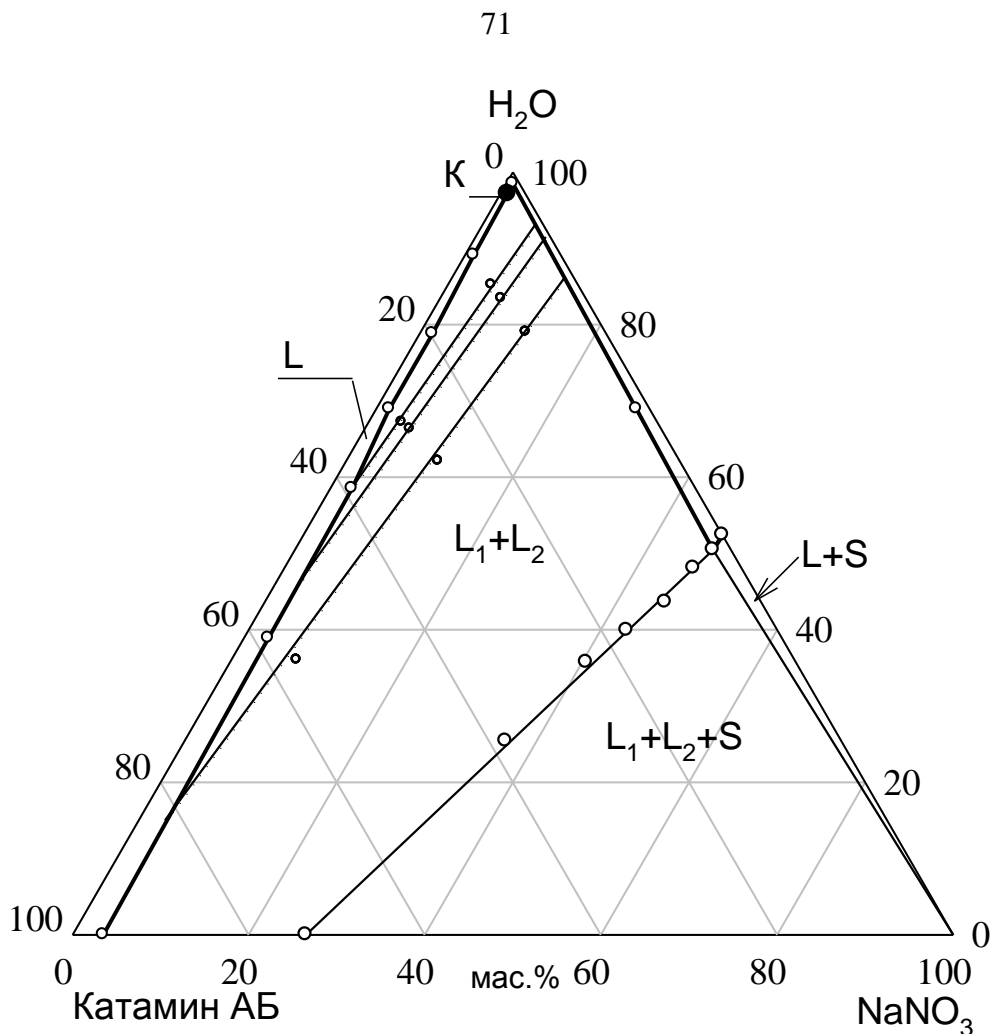


Рис. 3.24. Диаграмма растворимости системы  
вода – катамин АБ –  $\text{NaNO}_3$  при  $25^\circ\text{C}$

Таблица 3.13

Состав точек бинадальной кривой и предельной ноды системы  
вода – катамин АБ –  $\text{NaNO}_3$  при  $25^\circ\text{C}$ , мас. %

$\text{NaNO}_3$	Катамин АБ	$\text{H}_2\text{O}$
29,5	1,0	69,5
0,5	0,5	99,0
1,5	10,0	88,5
2,0	20,0	88,0
1,5	30,0	68,5
2,5	39,0	58,5
2,8	58,0	39,2
35,0	37,5	27,5*
59,5	24,0	16,5*
57,0	16,0	17,0*
11,8	55,2	33,0*
55,0	5,0	40,0*
53,5	1,5	45,0*

\* - предельная нода

Состав равновесных жидких фаз, соответствующих нодам области рас-  
слаивания, представлен в табл. 3.14.

Таблица 3.14

Состав точек равновесных жидких фаз системы  
вода – катамин АБ –  $\text{NaNO}_3$  при  $25^\circ\text{C}$

Состав точек, мас. %			Равновесные фазы
$\text{NaNO}_3$	Катамин АБ	$\text{H}_2\text{O}$	
3,8	29,0	67,2	$L_1+L_2$
5,0	9,8	85,2	$L_1+L_2$
5,2	28,5	66,3	$L_1+L_2$
7,0	9,6	83,4	$L_1+L_2$
7,5	56,5	36,0	$L_1+L_2$
10,5	27,4	62,1	$L_1+L_2$
12,0	9,0	79,0	$L_1+L_2$

В фазе, обогащенной ПАВ, содержатся значительные концентрации соли и воды, что обуславливает способность системы вода – катамин АБ –  $\text{NaNO}_3$  гидратировать экстрагируемые гидрофильные соединения в отличие от традиционной экстракции.

### 3.3.3. СИСТЕМА ВОДА – КАТАМИН АБ – НИТРАТ АММОНИЯ

Исследовано 5 сечений треугольника состава системы, исходящие из вершины соли на сторону вода : ПАВ в точки с соотношениями вода : ПАВ (мас.%) 90:10 (1), 60:40 (2), 40:60 (3), 0:100 (4) соответственно и одно сечение, исходящее из вершины катамина АБ на сторону вода –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с соотношением (мас.%) 40:60 . Построены функциональные кривые сечений (рис. 3.25).

С увеличением концентрации катамина АБ в сечениях 1-4 значение показателя преломления жидких фаз в области монотектического равновесия также растет от 1,4260 до 1,4290,  $\Delta n = 0,0030$ . Объяснение этому явлению дано выше (смотри п. 3.2.1).



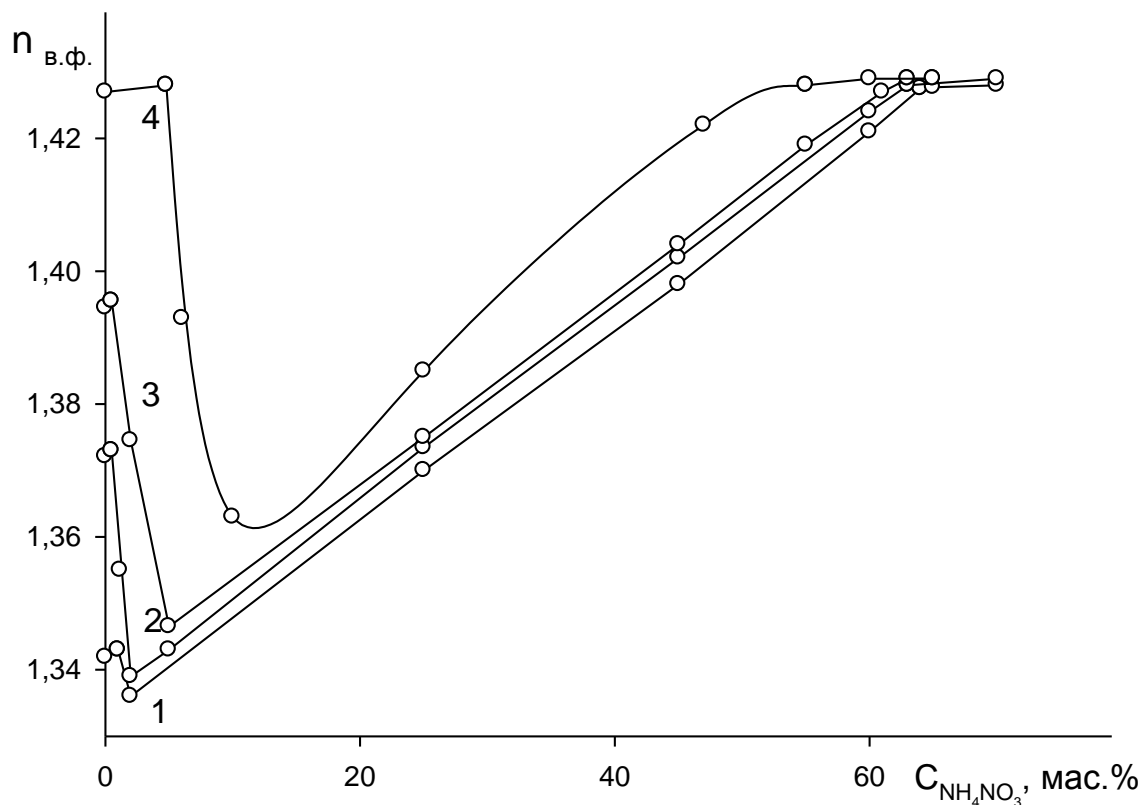


Рис. 3.25. Функциональные кривые сечений системы вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , построенные по показателям преломления водных фаз при  $25^\circ\text{C}$  (обозначения в тексте)

На диаграмме растворимости установлены следующие фазовые области:  $L$ ,  $L_1+L_2$ ,  $L_1+L_2+S$ ,  $L+S$  (рис. 3.26). На треугольнике состава в области расслаивания построили ноды и по правилу Алексеева определили местоположение критической точки. Область расслаивания имеет одну критическую точку с составом, мас.% : катамин АБ – 40,3, вода – 56,9,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – 2,8. Ноды расходятся в сторону двойной системы  $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ . Область расслаивания занимает 76,3% площади концентрационного треугольника, расслаивание сохраняется в интервале концентраций от 1,0 до 66,5 мас.%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Состав точек бинадальной кривой и предельной ноды представлен в табл. 3.15.

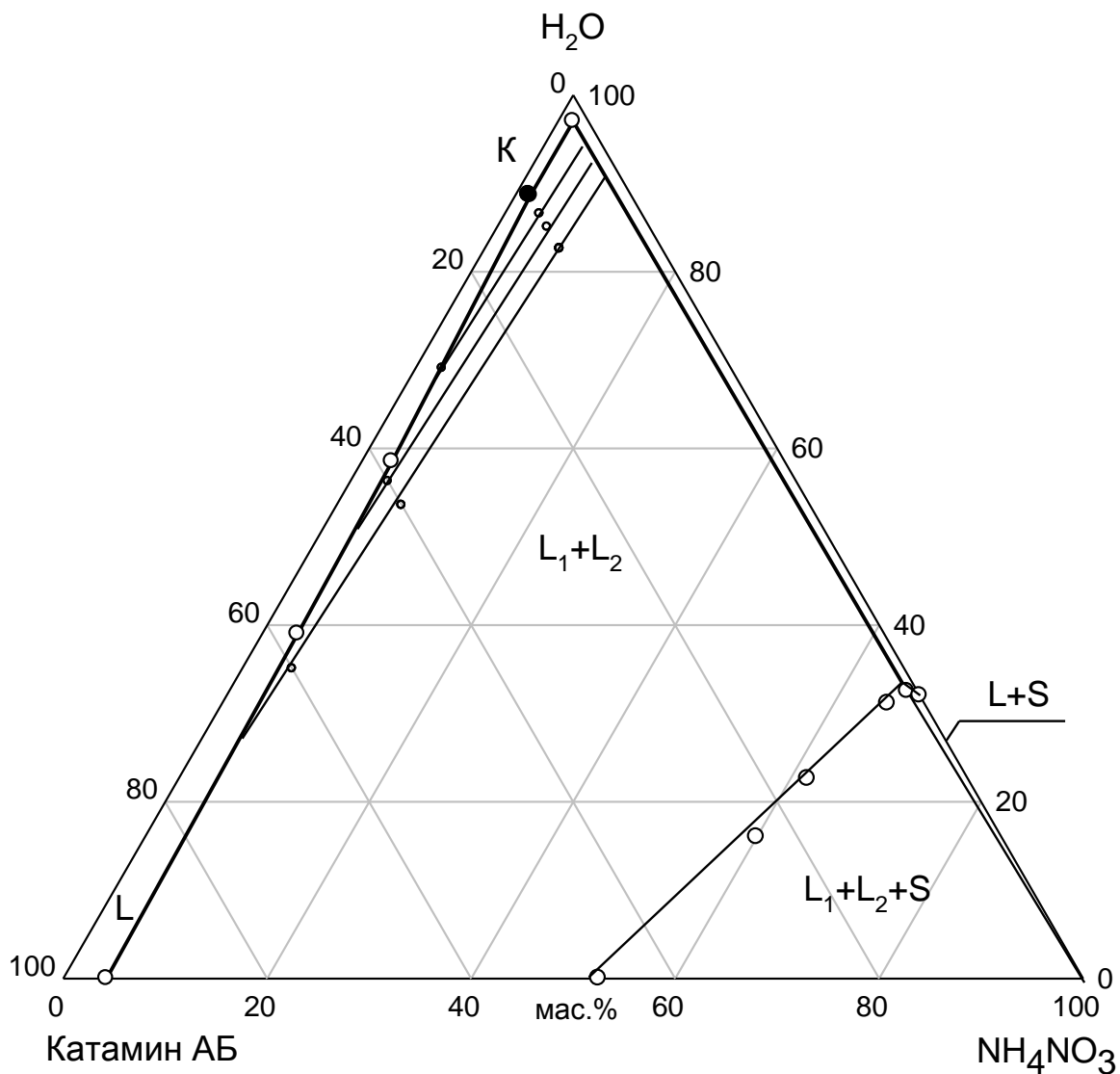


Рис. 3.26. Диаграмма растворимости системы  
вода – катамин АБ – NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> при 25°C

Таблица 3.15

Состав точек бинодальной кривой и предельной ноды системы  
вода – катамин АБ – NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> при 25°C

Состав точек бинодальной кривой и предельной ноды, мас.%		
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Катамин АБ	H <sub>2</sub> O
1,5	9,9	88,6
3,0	38,5	58,5
3,5	57,5	39,0
4,85	95,15	0,0
52,5	47,5	0,0*
60,0	24,0	16,0*
61,7	15,7	22,6*
65,3	3,6	31,1*

\* - предельная нода.

Состав равновесных жидких фаз, соответствующих нодам области расслаивания, представлен в табл. 3.16.

Таблица 3.16

Состав точек равновесных жидких фаз системы  
вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  при  $25^\circ\text{C}$

Состав точек, мас. %			Равновесные фазы
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	Катамин АБ	$\text{H}_2\text{O}$	
3,8	40,0	56,2	$\text{L}_1+\text{L}_2$
5,0	10,0	85,0	$\text{L}_1+\text{L}_2$
7,45	10,0	82,55	$\text{L}_1+\text{L}_2$
6,5	40,0	53,5	$\text{L}_1+\text{L}_2$
5,0	60,0	35,0	$\text{L}_1+\text{L}_2$
2,0	40,0	58,0	$\text{L}_1+\text{L}_2$
3,5	10,0	86,5	$\text{L}_1+\text{L}_2$

В фазе, обогащенной ПАВ, содержатся значительные концентрации соли и воды, что обуславливает способность системы вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  гидратировать экстрагируемые гидрофильные соединения в отличие от традиционной экстракции.

### 3.3.4. СИСТЕМА ВОДА – КАТАМИН АБ – НИТРАТ АЛЮМИНИЯ

Для исследования использовали ноногидрат нитрат алюминия:  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Исследовано 3 сечения треугольника состава системы, исходящие из вершины, отвечающей  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , на сторону вода : ПАВ в точки с соотношениями вода : ПАВ (мас.%) - 95:5 (1), 85:15 (2), 70:30 (3), 0:100 (4) соответственно. Одно сечение, исходящее из вершины катамина АБ на сторону вода –  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в точку с соотношением вода :  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (мас.%) – 38:62. Построены функциональные кривые сечений (рис.3.27).

На диаграмме растворимости установлены следующие фазовые области: L,  $\text{L}_1+\text{L}_2$ ,  $\text{L}_1+\text{L}_2+\text{S}$  (рис. 3.28). Область расслаивания занимает 73,3% площади концентрационного треугольника, расслаивание сохраняется в интервале концентраций от 2,0 до 65,3 мас.%  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

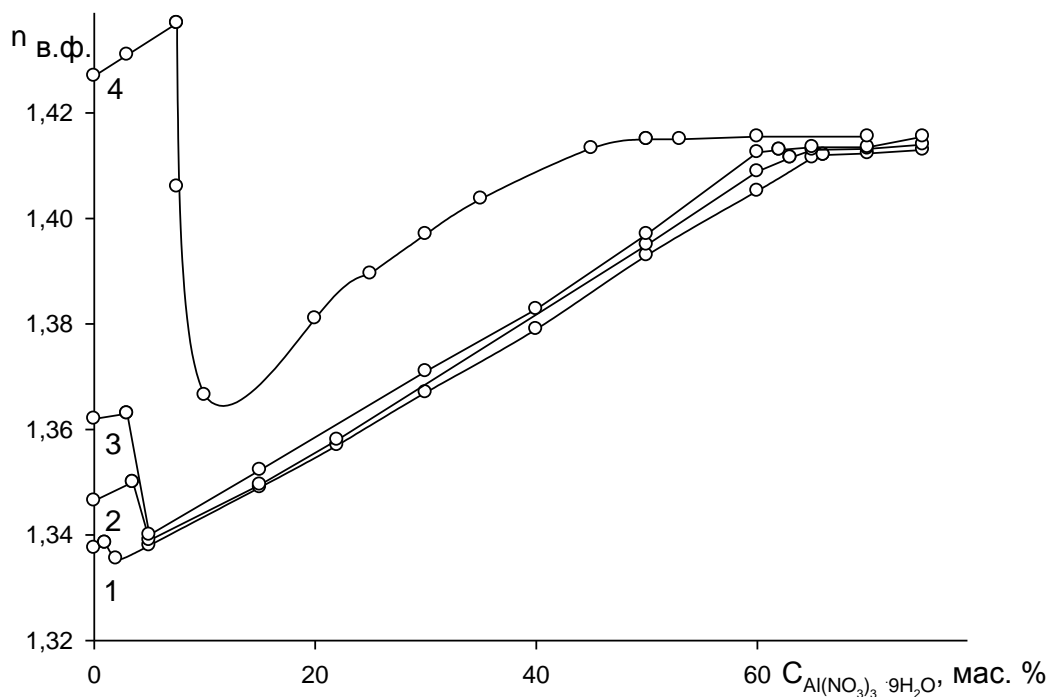


Рис. 3.27. Функциональные кривые сечений системы вода – катамин АБ –  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , построенные по показателям преломления водных фаз при  $25^\circ\text{C}$  (обозначения в тексте)

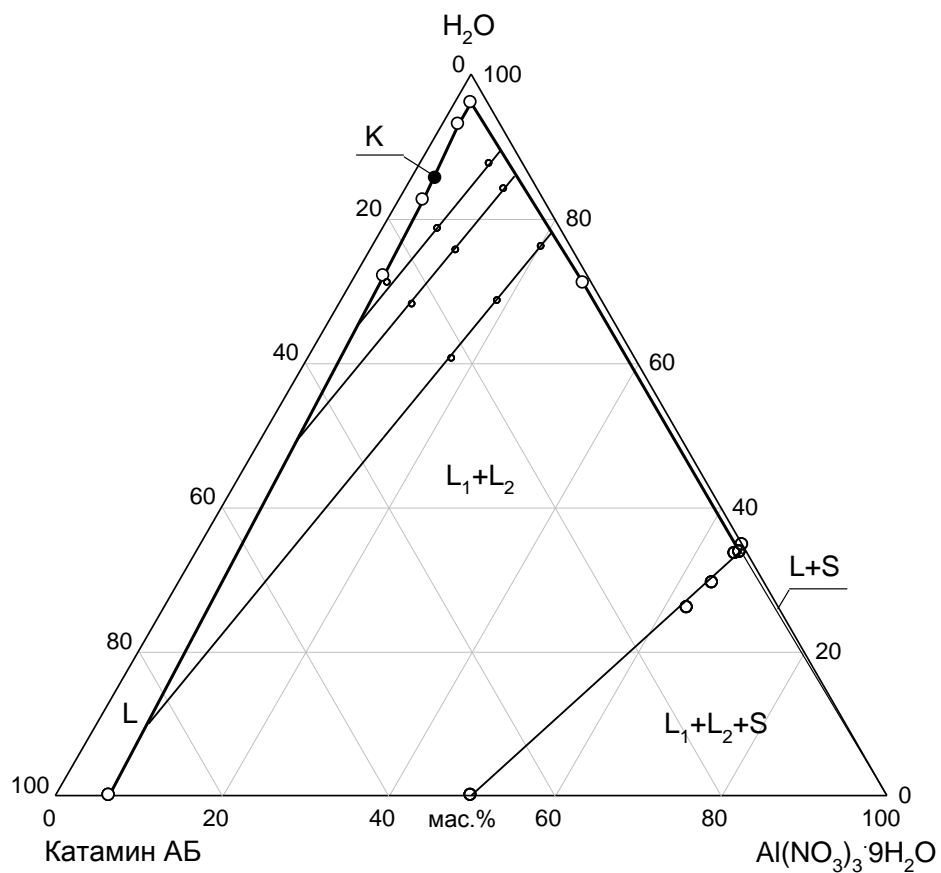


Рис. 3.28. Диаграмма растворимости системы вода – катамин АБ –  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$

Состав точек бинадальной кривой и предельной ноды представлен в табл.

3.17.

Таблица 3.17

Состав точек бинадальной кривой и предельной ноды системы  
вода - катамин АБ –  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$

Состав точек бинадальной кривой и предельной ноды, мас.%		
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	Катамин АБ	$\text{H}_2\text{O}$
6,50	93,5	0,0
3,5	24,5	72,0
3,0	14,5	82,5
2,0	5,0	93,0
2,0	2,0	96,0
28,0	1,0	71,0
65,5	0,8	33,7*
50,0	50,0	0,0*
63,0	11,0	26,0*
64,3	6,25	29,45*
65,00	1,50	33,5*

\* - предельная нода.

Единая кривая соответствия свидетельствует об установлении в системе обратимого равновесия (рис. 3.29).

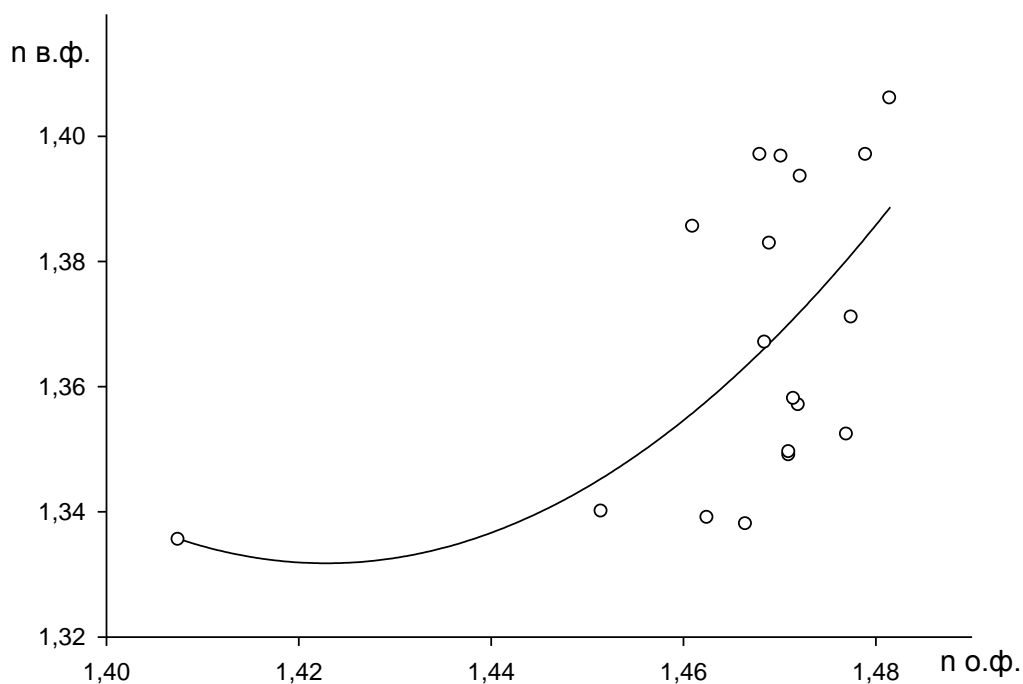


Рис. 3.29. Часть кривой соответствия системы вода – катамин АБ –  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , построенная по значениям показателя преломления водных и органических фаз сечений 1-4 (обозначения в тексте)

### 3.3.5. СИСТЕМА ВОДА – КАТАМИН АБ – АЗОТНАЯ КИСЛОТА

Исследовано 3 сечения треугольника состава системы, исходящие из вершины ПАВ на сторону вода –  $\text{HNO}_3$  в точки с соотношениями вода :  $\text{HNO}_3$  (мас.%) - 95:5 (1), 90:10 (2), 70:30 (3) соответственно. Изучение треугольника состава системы в области с высокой концентрацией кислоты затруднено из-за свойств последней. Построены функциональные кривые сечений (рис. 3.30).

На диаграмме растворимости установлены следующие фазовые области: L,  $L_1+L_2$  (рис. 3.31). Область расслаивания занимает значительную площадь концентрационного треугольника (около 32,5% изученной площади), расслаивание сохраняется в интервале концентраций от 4,4 до 37,0 мас.%  $\text{HNO}_3$  при соотношениях по вода: катамин АБ от 99:1 до 5:95. Область с концентрацией кислоты более 36,0 мас.% не изучалась.

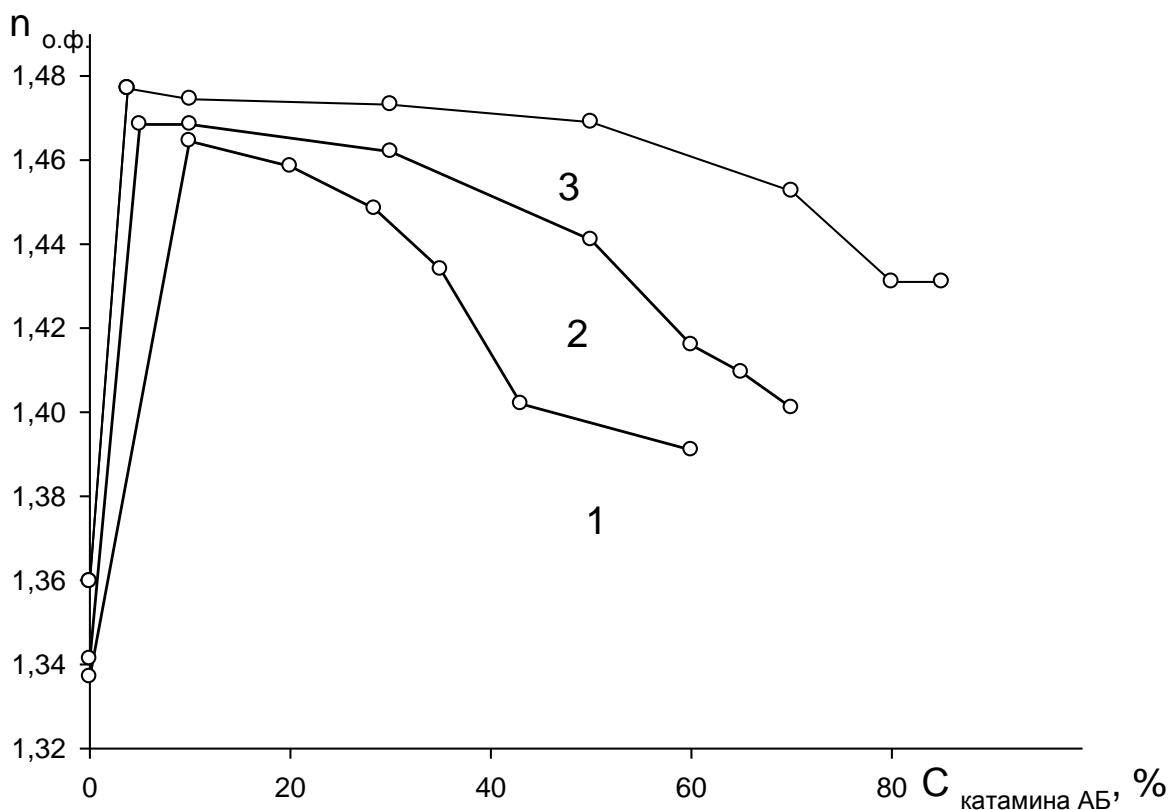


Рис. 3.30. Функциональные кривые сечений системы вода – катамин АБ –  $\text{HNO}_3$ , построенные по показателям преломления органических фаз при  $25^\circ\text{C}$  (обозначения в тексте)

Состав точек бинодальной кривой представлен в табл. 3.18.

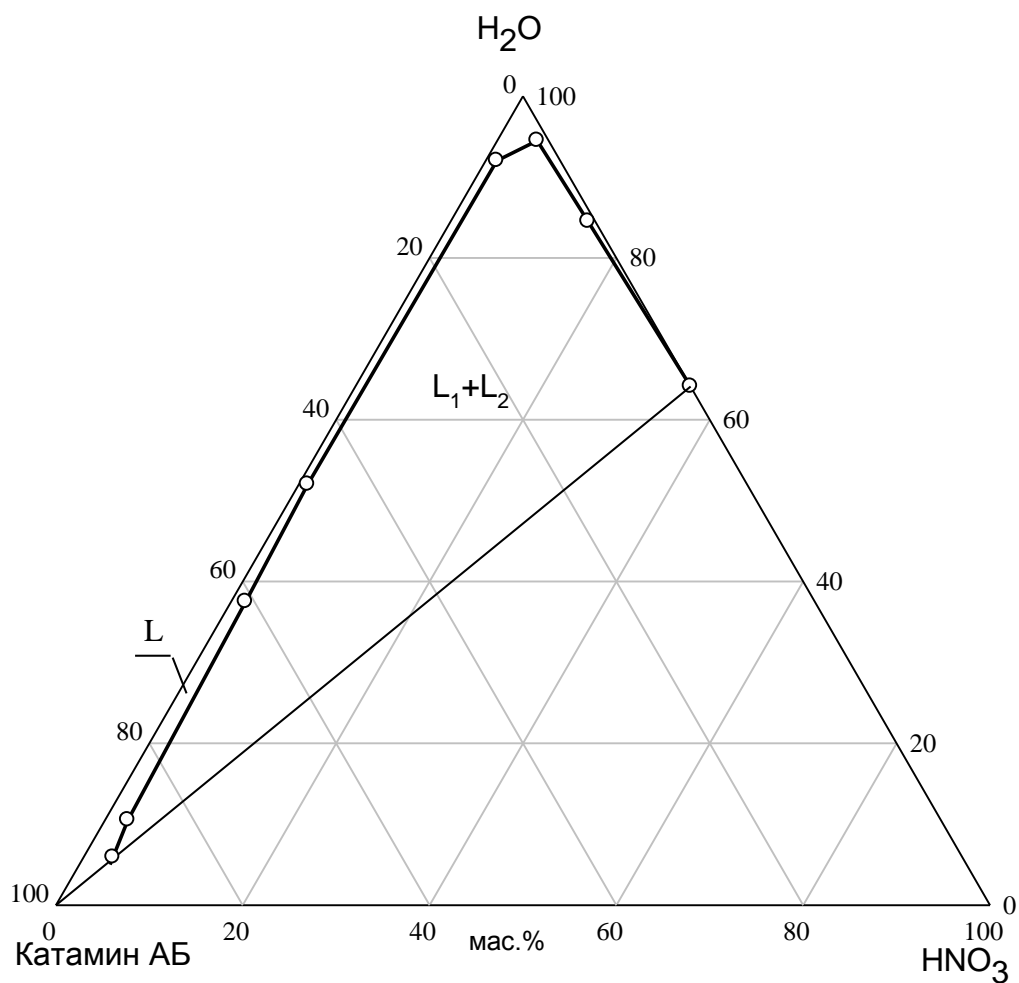


Рис. 3.31. Изученная часть диаграммы растворимости системы вода – катамин АБ –  $\text{HNO}_3$  при  $25^\circ\text{C}$

Таблица 3.18

Состав точек бинодальной кривой системы вода – катамин АБ –  $\text{HNO}_3$  при  $25^\circ\text{C}$

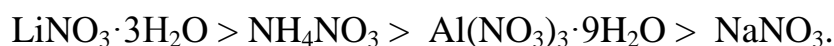
Состав точек бинодальной кривой, мас.%		
$\text{HNO}_3$	Катамин АБ	$\text{H}_2\text{O}$
35,9	0,0	64,1
14,73	0,7	84,5
4,29	1,21	94,5
1,2	6,8	92,0
0,96	47,04	52,0
1,56	60,94	37,5
2,46	87,04	10,5
3,3	91,7	5,0

### 3.3.6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные диаграммы растворимости имеют одинаковую топологию. Область расслаивания располагается на треугольниках состава систем в виде

полосы вдоль стороны катамин АБ – вода и достаточно близко подходит к вершине воды, т.е. расслаивание сохраняется в достаточно разбавленных растворах. Содержание воды в расслаивающихся смесях доходит до 98 мас.%. Обе фазы в области расслаивания представляют собой прозрачные подвижные жидкости. Фаза ПАВ имеет слабое желтоватое окрашивание, характерное для катамина АБ.

Из представленных диаграмм растворимости видно, что область расслаивания в системах с нитратами занимают значительную часть концентрационного треугольника. В системе с азотной кислотой область расслаивания изучалась только до содержания кислоты в системе 36% и составила 32,5% площади концентрационного треугольника. По высаливающей способности использованные нитраты можно расположить в ряд по убыванию величины области расслаивания:



Работа с нитратами лития и алюминия осложнена тем, что данные соли при 25°C являются кристаллогидратами и гигроскопичны.

Таким образом, наиболее интересными для рассмотрения в качестве экстракционных являются системы с  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{NaNO}_3$ , как стабильных и доступных солей. В работе подробно изучены экстракционные возможности системы вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Сравнение полученных диаграмм растворимости с хлоридами и нитратами неорганических солей позволяет выбрать систему с оптимальными параметрами для проведения экстракции. Система для изучения экстракции должна отвечать следующим требованиям:

1. Минимальное содержание ПАВ и соли. Возможность значительного изменения концентрации воды при сохранении расслаивания;
2. Достаточное количество фазы ПАВ (соотношение фазы ПАВ и водной фазы приблизительно 1:5);
3. Прозрачность слоев (необязательное требование);
4. Возможность изменения соотношения реагентов в широком интервале.



В изученных системах можно варьировать соотношение реагентов в широких интервалах. Однако работа с системами, содержащими в качестве высаливателя нитраты и хлориды лития, алюминия или кальция осложнена тем, что данные соли при 25°C являются кристаллогидратами и гигроскопичны.

Таким образом, наиболее интересными в качестве экстракционных являются системы с  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  в качестве неорганического высаливателя.

### 3.4. СИСТЕМЫ ВОДА – АМИДОБЕТАИН – ВЫСАЛИВАТЕЛЬ

Амидобетаин  $[(\text{OHCH}_2\text{CH}_2)(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{COONa})_3]\text{OH}^-$ , где  $n=10-13$  так же, как и катамин АБ содержит четвертичный атом азота. Относится к амфотерным ПАВ и в зависимости от величины рН проявляет свойства катионактивных или анионактивных ПАВ. Хорошо растворим в воде при 25°C.

Водные растворы амидобетаина расслаиваются в присутствии следующих солей –  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KSCN}$ . Подробно изучены фазовые равновесия в системах с  $\text{NH}_4\text{F}$  и  $\text{NaCl}$ . Изученные системы являются условно трехкомпонентными, так как используемый ПАВ представляет собой не индивидуальное вещество, а смесь гомологов, и имеет в своем составе технологические примеси. На диаграммах растворимости установлены области:  $L$ ,  $L_1+L_2$ ,  $L_1+L_2+S$ ,  $L+S$ .

В системе вода – амидобетаин –  $\text{NaCl}$  исследовано 6 сечений треугольника состава системы. 5 сечений из солевой вершины на сторону вода – ПАВ (мас.%) - 95:5 (1), 90:10 (2), 70:30 (3), 50:50 (4), 40:60 соответственно. Сечение, исходящее из вершины ПАВ на сторону  $\text{NaCl}$  – вода в точку с содержанием вода –  $\text{NaCl}$  (масс.%) – 76 : 24.

Функциональные кривые отражают изменение показателя преломления органических фаз с ростом концентрации хлорида натрия в сечении (рис. 3.32). С увеличением концентрации амидобетаина в сечениях 1-4 значение показателя преломления жидких фаз области монотектического равновесия растет от

1,4000 до 1,4120,  $\Delta n = 0,0120$ . Объяснение этому явлению дано ранее (смотри п.3.2.1)

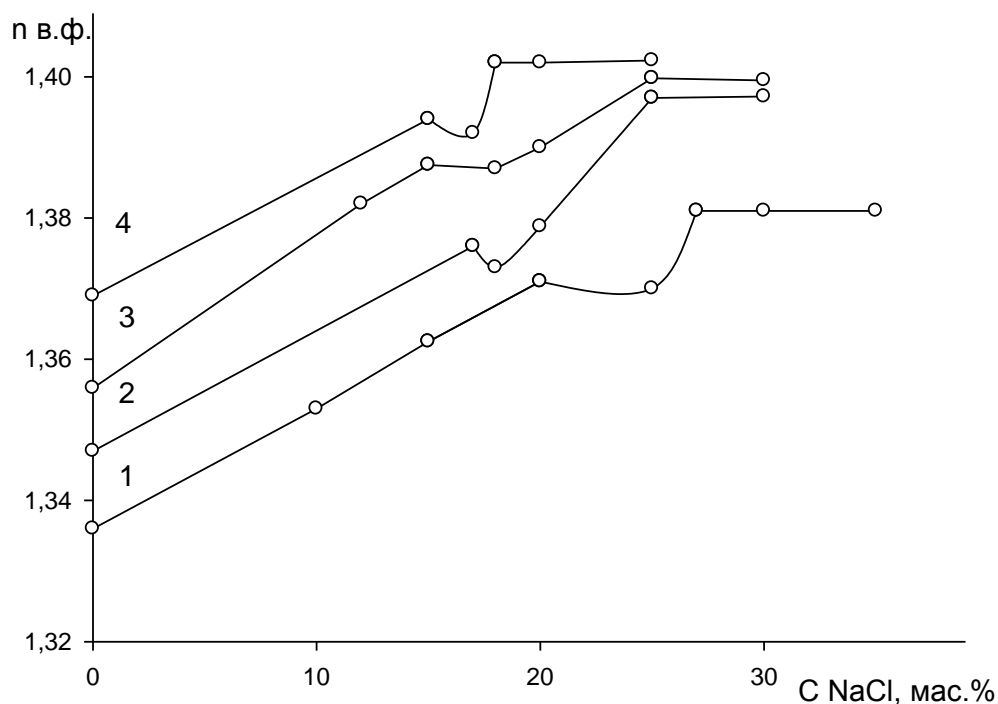


Рис. 3.32. Функциональные кривые сечений системы вода – амидобетаин – NaCl, построенные по показателям преломления органических фаз при 25°C (обозначения в тексте)

Область расслаивания занимает относительно небольшую часть площади концентрационного треугольника (рис. 3.33), кроме того для создания гетерогенной системы требуются значительные концентрации ПАВ и соли. В области вершины ПАВ исследования не проводились.

Состав точек бинодальной кривой и предельной ноды указан в табл. 3.19. Расслаивание сохраняется в узком интервале pH. По этим причинам система не представляет интереса для экстракции.

В системе вода – амидобетаин –  $\text{NH}_4\text{F}$  (рис. 3.34) исследовано 6 сечений треугольника состава. 5 сечений из солевой вершины на сторону вода – ПАВ (мас.%): 95:5 (1), 90:10 (2), 70:30 (3), 50:50 (4), 40:60 (5) соответственно. Сечение, исходящее из вершины ПАВ на сторону  $\text{NH}_4\text{F}$  – вода в точку 30% раствора соли.

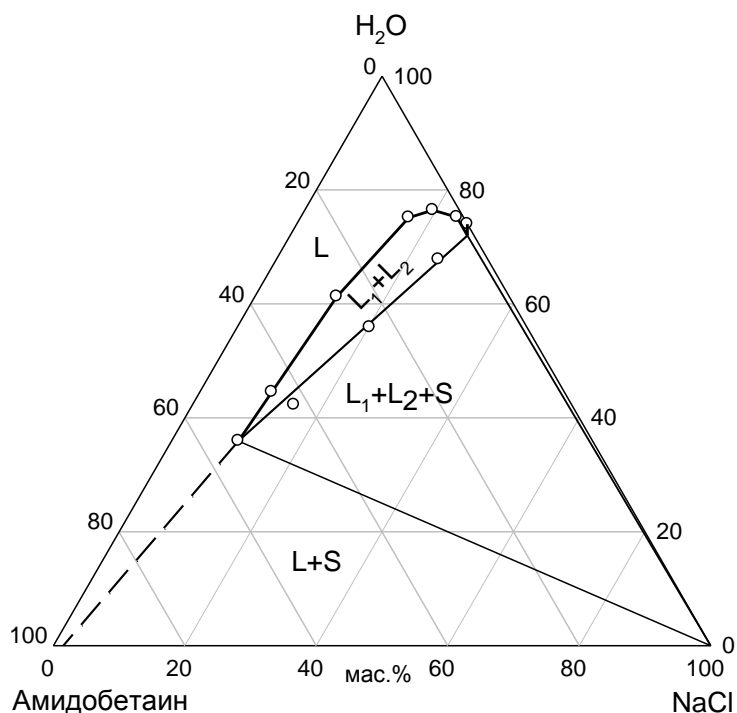


Рис. 3.33. Диаграмма растворимости системы вода – амидобетаин – NaCl при 25°C

Таблица 3.19

Состав точек бинодальной кривой и предельной ноды системы вода – амидобетаин – NaCl при 25°C

Состав точек бинодальной кривой и предельной ноды, мас.%		
Амидобетаин	NaCl	H <sub>2</sub> O
4,03	19,5	76,47
8,35	16,5	75,15
26,25	12,5	61,25
44,5	11,0	44,5
53,88	10,2	35,92
3,675	26,5	69,83*
7,53	24,7	67,77*
23,94	20,2	55,86*
42,25	15,5	42,25*

\*-предельная нода.

Область расслаивания располагается достаточно близко к вершине треугольника состава, отвечающей воде. Вблизи вершины ПАВ исследования не проводились, так как наблюдается большая вязкость растворов и как следствие медленное установление равновесия, что затрудняет определение показателя преломления. Состав точек бинодальной кривой и пре-

дельной ноды приведен в табл. 3.20.

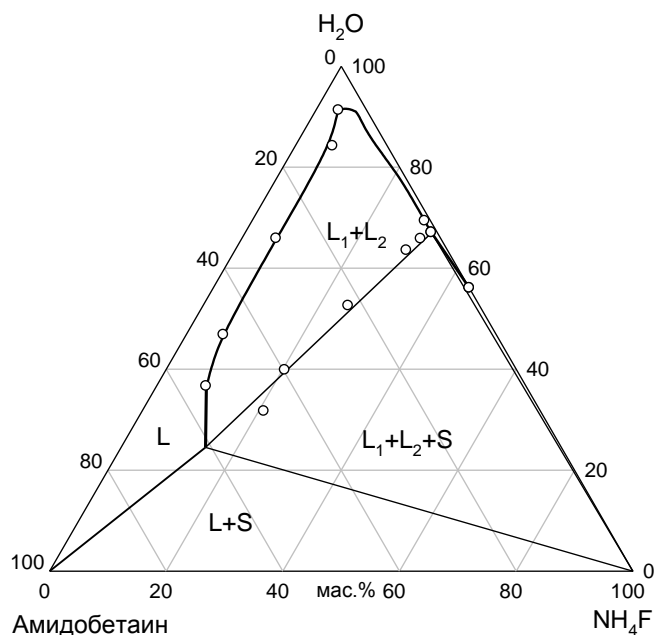


Рис. 3.34. Диаграмма растворимости системы вода – амидобетаин –  $\text{NH}_4\text{F}$  при  $25^\circ\text{C}$

Введение в систему вода – амидобетаин –  $\text{NH}_4\text{F}$  неорганических кислот или оснований приводит к образованию осадков и исчезновению области расслаивания, что также делает ее непригодной для экстракции.

Таблица 3.20

Состав бинодальной кривой и предельной ноды системы вода – амидобетаин –  $\text{NH}_4\text{F}$  при  $25^\circ\text{C}$

Состав точек бинодальной кривой и предельной ноды, мас.%		
Амидобетаин	$\text{NH}_4\text{F}$	$\text{H}_2\text{O}$
4,8	4,0	91,2
9,35	6,5	84,15
28,2	6,0	65,8
46,75	6,5	46,75
54,84	8,6	36,56
3,46	30,8	65,74*
7,05	29,5	63,45*
22,5	25,0	52,5*
39,75	20,5	39,75*
47,4	21,0	31,6*

\* - предельная нода

### 3.5. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КИСЛОТНОСТИ НА УСТОЙЧИВОСТЬ РАССЛАИВАНИЯ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ ВОДА – КАТАМИН АБ – ВЫСАЛИВАТЕЛЬ

Для использования системы в экстракции большое значение имеет интервал рН, в котором сохраняется область расслаивания. Поэтому представляло интерес рассмотреть влияние неорганических кислот и щелочей на фазовые равновесия в системах.

Изучение соотношения объёмов фаз при разном количестве неорганических кислот и щелочей проводили для систем: вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

Исследования осуществляли в градуированных пробирках с притертыми пробками. Общий объём системы поддерживали равным 15 мл при постоянных количествах ПАВ и соли, установленных для конкретной системы. В этих условиях объём фазы ПАВ составляет 1 мл для системы с  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 1,2 мл для системы с  $\text{NaCl}$ , 2,8 мл с  $\text{KCl}$  и 2,5 мл для системы с  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , что является достаточным для практических целей. Растворы катамина АБ при отсутствии высаливателей и неорганических кислот и щелочей имеют рН 6.

Результаты изучения зависимости фазового состояния системы вода – катамин АБ –  $\text{NaCl}$  от концентрации неорганических кислот, раствора аммиака и щелочи представлены в табл. 3.21. Область расслаивания системы существует в достаточно широком интервале кислотности до 2,4 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HCl}$ . Фаза ПАВ представляет собой прозрачную, подвижную жидкость бледно-желтого цвета, которая находится над водной фазой. Фазы системы остаются прозрачными при всех изученных концентрациях неорганических кислот. Следует отметить, что объём фазы ПАВ при увеличении концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  практически не меняется. В присутствии  $\text{HCl}$  небольшое уменьшение фазы ПАВ (до 0,8 мл) наблюдается при концентрациях кислоты больше, чем 1,6 моль/л.

Таблица 3.21

Влияние концентрации кислот на объём фазы ПАВ в системе  
вода – катамин АБ – NaCl ( $V_{\text{общ.}} = 15$  мл;  $m_{\text{ПАВ}} = 1,5$  г;  $m_{\text{NaCl}} = 2,25$  г)

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ , моль/л	$V_{\text{ф.ПАВ}}$ , мл	Фазовое состояние	$C_{\text{HCl}}$ , моль/л	$V_{\text{ф.ПАВ}}$ , мл	Фазовое состояние
0,00	1,2	$L_1+L_2$	0,10	1,4	$L_1+L_2$
0,03	1,2	$L_1+L_2$	0,20	1,4	$L_1+L_2$
0,05	1,2	$L_1+L_2$	0,30	1,4	$L_1+L_2$
0,07	1,2	$L_1+L_2$	0,40	1,2	$L_1+L_2$
0,10	1,0	$L_1+L_2$	0,50	1,2	$L_1+L_2$
0,20	1,0	$L_1+L_2$	0,60	1,2	$L_1+L_2$
0,40	1,0	$L_1+L_2$	0,80	1,2	$L_1+L_2$
0,60	1,0	$L_1+L_2$	1,00	1,2	$L_1+L_2$
0,70	1,0	$L_1+L_2$	1,20	1,2	$L_1+L_2$
0,80	1,0	$L_1+L_2$	1,60	1,2	$L_1+L_2$
1,00	1,0	$L_1+L_2$	2,00	0,9	$L_1+L_2$
1,20	1,0	$L_1+L_2$	2,10	0,8	$L_1+L_2$
1,40	1,0	$L_1+L_2$	2,15	0,8	$L_1+L_2$
1,60	1,0	$L_1+L_2$	2,20	0,8	$L_1+L_2$
1,80	1,0	$L_1+L_2$	2,40	-	L
2,00	1,0	$L_1+L_2$			
2,20	1,0	$L_1+L_2$			
2,30	1,0	$L_1+L_2$			
2,35	1,0	$L_1+L_2$			
2,40	-	L			

Расслаивание сохраняется в щелочной среде (табл.3.22). При введении  $\text{NH}_3$  объём фазы ПАВ практически не изменяется, обе фазы остаются прозрачными. Система становится гомогенной при достижении 2,85 моль/л концентрации  $\text{NH}_3$ . При добавлении щелочи область расслаивания сохраняется ещё в более широком интервале pH. При этом наблюдается небольшое уменьшение объёма фазы ПАВ от 1,2 до 0,8 мл. Установлено, что введение NaOH до концентрации 4,67 моль/л не нарушает двухфазное жидкое равновесие. Более щелочные среды не изучались из-за невозможности создания более высокой концентрации щелочи без увеличения общего объёма системы.

Таблица 3.22

Влияние концентрации NaOH, NH<sub>3</sub> на объём фазы ПАВ в системе вода – катамин АБ – NaCl ( $V_{\text{общ.}} = 15$  мл;  $m_{\text{ПАВ}} = 1,5$  г;  $m_{\text{NaCl}} = 2,25$  г)

$C_{\text{NH}_3}$ , моль/л	$V_{\text{ф.ПАВ}}$ , мл	Фазовое со- стояние	$C_{\text{NaOH}}$ , моль/л	$V_{\text{ф.ПАВ}}$ , мл	Фазовое со- стояние
0,13	1,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>	0,01	1,2	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
0,27	1,1	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>	0,02	1,2	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
0,40	1,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>	0,03	1,2	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
0,53	1,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>	0,04	1,2	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
0,67	1,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>	0,08	1,2	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
0,80	1,1	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>	0,17	1,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
0,95	1,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>	0,33	1,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
1,43	1,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>	0,67	1,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
1,90	1,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>	1,00	1,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
2,38	1,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>	1,33	1,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
2,62	1,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>	2,00	1,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
2,85	-	L	2,33	1,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
			2,66	0,9	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
			3,33	0,9	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
			4,00	0,8	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
			4,67	0,8	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>

Объём фазы ПАВ в системе вода – катамин АБ – NH<sub>4</sub>Cl уменьшается с увеличением концентрации, как H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, так и HCl (табл. 3.23). В случае H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> такая тенденция более выражена, поскольку по достижении ею концентрации в 1,4 моль/л, объём фазы ПАВ сокращается в 2 раза по отношению к исходному объёму. Объём фазы ПАВ равен 1,8 мл; изучение влияния большей концентрации кислоты на расслаивание в системе оказалось затруднительным без увеличения общего объёма системы. Фаза ПАВ представляет собой прозрачную, подвижную жидкость бледно-желтого цвета, которая находится над водной фазой. Фазы системы остаются прозрачными при всех изученных концентрациях неорганических кислот.

Расслаивание существует в щелочной среде. Влияние NH<sub>3</sub> и щелочи на фазовое состояние системы представлено в табл. 3.24. С ростом концентрации щелочи и NH<sub>3</sub> можно наблюдать уменьшение объёма фазы ПАВ.

Таблица 3.23

Влияние концентрации неорганических кислот на объём фазы ПАВ в системе вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $V_{\text{общ.}} = 15$  мл;  $V_{\text{ПАВ}} = 2,5$  мл;  $V_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 5,4$  мл)

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ , моль/л	$V_{\text{ф.ПАВ}}$ , мл	Фазовое состояние	$C_{\text{HCl}}$ , моль/л	$V_{\text{ф.ПАВ}}$ , мл	Фазовое состояние
0,0	2,4	$L_1+L_2$	0,0	2,4	$L_1+L_2$
0,2	1,8	$L_1+L_2$	0,4	2,6	$L_1+L_2$
0,4	1,8	$L_1+L_2$	0,8	2,2	$L_1+L_2$
0,6	1,6	$L_1+L_2$	1,2	2,4	$L_1+L_2$
0,8	1,4	$L_1+L_2$	1,6	1,2	$L_1+L_2$
1,0	1,4	$L_1+L_2$	2,0	1,8	$L_1+L_2$
1,2	1,4	$L_1+L_2$	2,4	1,8	$L_1+L_2$
1,4	1,2	$L_1+L_2$	2,8	1,8	$L_1+L_2$

Таблица 3.24

Влияние концентрации  $\text{NaOH}$  и  $\text{NH}_3$  на объём фазы ПАВ в системе вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $V_{\text{общ.}} = 15$  мл;  $V_{\text{ПАВ}} = 2,5$  мл;  $V_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 5,4$  мл)

$C_{\text{NH}_3}$ , моль/л	$V_{\text{ф.ПАВ}}$ , мл	Фазовое состояние	$C_{\text{NaOH}}$ , моль/л	$V_{\text{ф.ПАВ}}$ , мл	Фазовое состояние
0,00	2,4	$L_1+L_2$	0,00	2,4	$L_1+L_2$
0,07	3,0	$L_1+L_2$	0,07	2,4	$L_1+L_2$
0,13	2,8	$L_1+L_2$	0,13	2,2	$L_1+L_2$
0,20	2,6	$L_1+L_2$	0,20	2,2	$L_1+L_2$
0,27	2,2	$L_1+L_2$	0,27	1,8	$L_1+L_2$
0,33	1,8	$L_1+L_2$	0,33	1,6	$L_1+L_2$
0,40	1,8	$L_1+L_2$	0,40	1,6	$L_1+L_2$
0,47	1,8	$L_1+L_2$	0,47	1,6	$L_1+L_2$

Исследовано влияние кислот и щелочей на расслаивание в системе вода – катамин АБ –  $\text{KCl}$ . Обе фазы системы представляют собой подвижные жидкости, фаза ПАВ имеет характерное окрашивание катамина АБ. Влияние кислот на интервал расслаивания представлено в табл. 3.25.

Введение в систему  $\text{HCl}$  до концентрации 2,8 моль/л увеличивает объём фазы ПАВ, при более высокой концентрации кислоты её объём начинает уменьшаться и при достижении 3,5 моль/л система становится трёхфазной.



Таблица 3.25

Влияние концентрации неорганических кислот на объём фазы ПАВ в системе вода – катамин АБ – КСl ( $V_{\text{общ.}} = 15$  мл;  $V_{\text{ПАВ}} = 2,5$  мл;  $V_{\text{КСl}} = 5,4$  мл)

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ , моль/л	$V_{\text{ф.ПАВ}}$ , мл	Фазовое состояние	$C_{\text{НСl}}$ , моль/л	$V_{\text{ф.ПАВ}}$ , мл	Фазовое состояние
0,0	2,8	$L_1+L_2$	0,0	2,8	$L_1+L_2$
0,2	3,6	$L_1+L_2$	0,4	4,6	$L_1+L_2$
0,6	2,8	$L_1+L_2$	0,8	5,2	$L_1+L_2$
0,8	2,8	$L_1+L_2$	1,2	3,2	$L_1+L_2$
1,0	2,6	$L_1+L_2$	1,6	3,2	$L_1+L_2$
1,2	2,6	$L_1+L_2$	2,0	3,0	$L_1+L_2$
1,4	2,0	$L_1+L_2$	2,4	3,0	$L_1+L_2$
2,0	2,0	$L_1+L_2$	2,8	3,0	$L_1+L_2$
2,5	2,0	$L_1+L_2$	3,0	2,2	$L_1+L_2$
3,0	2,0	$L_1+L_2$	3,5	2,0	$L_1+L_2$
4,0	1,8	$L_1+L_2+S$	4,0	1,6	$L_1+L_2+S$

Влияние концентрации  $\text{NH}_3$  и  $\text{NaOH}$  на расслаивание в системе показано в табл. 3.26.

Таблица 3.26

Влияние концентрации  $\text{NaOH}$  и  $\text{NH}_3$  на объём фазы ПАВ в системе вода – катамин АБ – КСl ( $V_{\text{общ.}} = 15$  мл;  $V_{\text{ПАВ}} = 2,5$  мл;  $V_{\text{КСl}} = 5,4$  мл)

$C_{\text{NH}_3}$ , моль/л	$V_{\text{ф.ПАВ}}$ , мл	Фазовое состояние	$C_{\text{NaOH}}$ , моль/л	$V_{\text{ф.ПАВ}}$ , мл	Фазовое состояние
0,00	2,8	$L_1+L_2$	0,00	2,8	$L_1+L_2$
0,07	3,2	$L_1+L_2$	0,07	2,6	$L_1+L_2$
0,13	3,6	$L_1+L_2$	0,13	2,6	$L_1+L_2$
0,20	3,4	$L_1+L_2$	0,20	2,2	$L_1+L_2$
0,27	3,4	$L_1+L_2$	0,27	2,0	$L_1+L_2$
0,33	3,2	$L_1+L_2$	0,33	1,6	$L_1+L_2$
0,40	3,2	$L_1+L_2$	0,40	1,6	$L_1+L_2$
0,47	2,8	$L_1+L_2$	0,47	1,6	$L_1+L_2$
1,0	2,4	$L_1+L_2$	1,0	-	$L_1+L_2+S$
2,0	2,4	$L_1+L_2$	2,0	-	$L_1+L_2+S$
3,0	2,4	$L_1+L_2$			
4,0	2,4	$L_1+L_2$			

При введении небольших количеств  $\text{NH}_3$  в систему наблюдается существенные изменения объема фазы ПАВ. При концентрациях более 1 моль/л объем стабилизируется. Изучение влияния на систему более высоких концентраций

аммиака затруднительно без увеличения общего объема системы (15 мл). Создание более высоких концентраций NaOH приводит к выпадению осадка и образованию пастообразной массы.

Влияние минеральных кислот на состояние системы вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  представлено в табл. 3.27.

Таблица 3.27

Влияние концентрации кислот на объём фазы ПАВ в системе вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $V_{\text{общ.}} = 15$  мл;  $V_{\text{ПАВ}} = 1$  мл;  $m_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 1,0$  г)

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ , моль/л	$V_{\text{ф.ПАВ}}$ , мл	Фазовое состояние	$C_{\text{HCl}}$ , моль/л	$V_{\text{ф.ПАВ}}$ , мл	Фазовое состояние
1,0	1,0	$L_1+L_2$	1,0	1,2	$L_1+L_2$
2,0	1,0	$L_1+L_2$	2,0	1,2	$L_1+L_2$
4,0	1,0	$L_1+L_2$	4,0	1,2	$L_1+L_2$
6,0	1,0	$L_1+L_2$	6,0	1,0	$L_1+L_2$
10,0	1,0	$L_1+L_2$	7,0	1,0	$L_1+L_2$
11,5	1,0	$L_1+L_2$	7,5	1,0	$L_1+L_2$
			8,0	1,0	$L_1+L_2+S$

$C_{\text{HNO}_3}$ , моль/л	$V_{\text{ф.ПАВ}}$ , мл	Фазовое состояние
1,0	1,0	$L_1+L_2$
5,0	1,1	$L_1+L_2$
10,0	1,1	$L_1+L_2$
12,0	1,0	$L_1+L_2$

Фаза ПАВ представляет собой прозрачную, подвижную жидкость бледно-желтого цвета, которая находится над водной фазой. При введении серной кислоты более 5 мл фаза ПАВ окрашивается в желтый цвет. Фазы системы остаются прозрачными при всех изученных концентрациях неорганических кислот.

Область расслаивания системы вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  существует в достаточно широком интервале кислотности: до 12 моль/л  $\text{HNO}_3$ , 11,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и до 7,5 моль/л  $\text{HCl}$ . Объем фазы ПАВ при увеличении концентрации кислот не меняется.

Результаты влияния концентрации NaOH,  $\text{NH}_3$  на объём фазы ПАВ в системе вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  описаны в табл. 3.28.

Таблица 3.28

Влияние концентрации NaOH, NH<sub>3</sub> на объём фазы ПАВ в системе вода – катамин АБ – NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> ( $V_{\text{общ.}} = 15$  мл;  $V_{\text{ПАВ}} = 1,0$  мл;  $m_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 1,0$  г)

$C_{\text{NH}_3}$ , моль/л	$V_{\text{ф.ПАВ}}$ , мл	Фазовое состояние	$C_{\text{NaOH}}$ , моль/л	$V_{\text{ф.ПАВ}}$ , мл	Фазовое состояние
0,5	0,8	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>	0,5	0,8	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
1,5	1,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>	1,0	1,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
3,0	1,2	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>	1,5	1,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
4,5	1,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>	2,0	1,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
			3,0	1,0	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
			4,0	0,8	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
			6,0	0,8	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>
			7,9	0,8	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>

Расслаивание существует в щелочной среде. Фаза ПАВ представляет собой прозрачную, подвижную жидкость бледно-желтого цвета, которая находится над водной фазой. При высокой концентрации щелочи фаза ПАВ становится мутной. При создании концентрации более 4,5 моль/л аммиака фаза ПАВ находится под водной. При введении аммиака и щелочи объём фазы ПАВ практически не изменяется, обе фазы остаются прозрачными. Добавление щелочи и NH<sub>3</sub> сохраняет область расслаивания системы в широком интервале pH. При этом наблюдается небольшое уменьшение объема фазы ПАВ от 1,0 до 0,8 мл при введении NaOH. Установлено, что введение NaOH до концентрации 7,9 моль/л и раствора аммиака до концентрации 4,5 моль/л не нарушает двухфазное жидкое равновесие. Более щелочные среды не изучались из-за невозможности создания более высокой концентрации щелочи без увеличения общего объема системы.

Из полученных данных следует, что системы с KCl или NaCl, с NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> представляют интерес для дальнейшей работы, поскольку:

- Объём фазы ПАВ не имеет тенденции к существенному уменьшению при увеличении концентрации кислот или аммиака и является достаточным для проведения экстракции;
- В системе сохраняется расслаивание при создании высоких концентраций неорганических кислот и NH<sub>3</sub>;

Таким образом, можно сделать вывод, что система вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  сохраняет расслаивание до 1,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2,8 моль/л  $\text{HCl}$ ) и 0,5 моль/л концентрации  $\text{NaOH}$  и  $\text{NH}_3$ . Система вода – катамин АБ –  $\text{KCl}$  имеет устойчивую область двухфазного равновесия, существующую в широком интервале кислотности: от 3,5 моль/л  $\text{HCl}$  (3 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) до 4 моль/л  $\text{NH}_3$  (0,5 моль/л  $\text{NaOH}$ ). Система вода – катамин АБ –  $\text{NaCl}$  устойчива от 2,4 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HCl}$  до 2,85 моль/л  $\text{NH}_3$  (4,67 моль/л  $\text{NaOH}$ ) соответственно. Система вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  устойчива от 11,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (7,5 моль/л  $\text{HCl}$ ) до 4,5 моль/л  $\text{NH}_3$  (7,9 моль/л  $\text{NaOH}$ ) соответственно.

### 3.5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрен широкий круг электролитов-высаливателей. Достаточно большая область двухфазного равновесия существует в системах, содержащих хлориды, нитраты металлов и аммония, бромид натрия.

Изотермическим методом сечений определены границы области расслаивания в системах вода – катамин АБ –  $\text{NaCl}$  ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{LiCl}$ ) и вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ). Все рассмотренные высаливатели с водным раствором катамина АБ образуют область расслаивания близко расположенную к водной вершине концентрационного треугольника, пригодную для целей экстракции ионов металлов. По значениям минимальной концентрации соли, необходимой для образования расслаивающейся системы, оценена высаливающая способность изученных солей металлов и аммония:

## Характеристика области расслаивания систем вода – катамин АБ – высаливатель

Система	$m_{\text{ПАВ}}$ , Г	$m_{\text{соли}}$ , Г	$V_{\text{ф.ПАВ}}$ , мл	$\text{pH}_{\text{равн.}}$	$C_{\text{min}}$ , %	$S_{\text{рас.}}$ , %	Интервал кислотности существования области расслаивания
Вода – ПАВ – NaCl	1,25	2,5	1,0	3,3	10,9	12,3	от 2,4 моль/л $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{HCl})$ до 2,85 моль/л $\text{NH}_4\text{OH}$ , до $> 4,67$ моль/л NaOH
Вода – ПАВ – KCl	1,5	1,3	3,0	6,0	9,4	21,6	от 3,5 моль/л HCl (3,0 моль/л $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) до 4,0 моль/л $\text{NH}_4\text{OH}$ , 0,47 моль/л NaOH
Вода – ПАВ – LiCl	-	-	-	-	13,6	26,5	-
Вода – ПАВ – $\text{CaCl}_2$	-	-	-	-	17,5	27,4	-
Вода – ПАВ – $\text{NH}_4\text{Cl}$			2,0	5,0	12,8	20,6	от 2,8 моль/л HCl (1,4 моль/л $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) до 0,47 моль/л NaOH
Вода – ПАВ – $\text{NH}_4\text{NO}_3$	0,9	1,0	1,0	5,6	1,5	76,3	от 8 моль/л HCl, 11,5 моль/л $\text{H}_2\text{SO}_4$ до 7,9 моль/л NaOH, 4,5 моль/л $\text{NH}_4\text{OH}$
Вода – ПАВ – $\text{HNO}_3$	-	-	-	-	2,0	32,5	-
Вода – ПАВ – $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	1,5	81,2	-
Вода – ПАВ – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	1,3	73,3	-
Вода – ПАВ – $\text{NaNO}_3$	-	-	-	-	1,7	57,7	-

\* – общий объем системы 15 мл

 $S_{\text{рас.}}$  – площадь области расслаивания в % от площади треугольника состава

Установлено, что степень высаливающего действия катиона обратно пропорциональна его радиусу при его одинаковом заряде и одноименном анионе. Поэтому высаливающий эффект в рядах  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 > \text{LiNO}_3 > \text{NaNO}_3 > \text{NH}_4\text{NO}_3$  закономерно уменьшается с увеличением радиуса катиона: 0,5( $\text{Al}^{3+}$ ), 0,68( $\text{Li}^+$ ), 1,43 ( $\text{NH}_4^+$ ), 0,98 ( $\text{Na}^+$ ). Определены концентрационные границы существования области расслаивания в зависимости от кислотности среды. Установлено, что изученные системы устойчивы к действию кислот и щелочей. Область расслаивания в системах с нитратами занимает значительную область и сохраняется в широком интервале кислотности. Характеристики изученных систем представлены в табл. 3.29.

## ГЛАВА 4. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМАХ ВОДА – КАТАМИН АБ – ВЫСАЛИВАТЕЛЬ

Поскольку катамин АБ имеет катионоактивный характер, следовало предположить возможность экстракции в системах вода – катамин АБ – хлорид или нитрат металла или аммония по анионообменному механизму металлов, способных к образованию ацидокомплексов. С целью оценки экстракционных возможностей систем вода – катамин АБ – NaCl (KCl) или  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  было изучено распределение  $1 \cdot 10^{-4}$  моль ионов металлов в зависимости от концентраций неорганических кислот.

### 4.1. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ВОДА – КАТАМИН АБ – ХЛОРИД НАТРИЯ

Для осуществления экстракции должна быть использована система с как можно меньшим содержанием ПАВ, чтобы создавалась возможность получения менее вязких растворов и быстрого установления равновесия. В то же время должна образовываться расслаивающаяся система с двумя прозрачными слоями и с достаточным количеством второй жидкой фазы. Поэтому соотношение ПАВ : соль поддерживалось равным 1:1,5 при суммарном количестве 3,75 г в общем объеме системы, равном 15 мл.

Распределение  $1 \cdot 10^{-4}$  моль ионов металлов изучали, помещая в делительные воронки по 2 мл 0,1 моль/л раствора соли элемента. Степень извлечения макроколичеств элементов определяли по содержанию в водной фазе и экстракте. Преимуществом систем подобного типа является способность экстракта растворяться в воде. Поэтому для определения содержания иона металла в экстракте, последний количественно переносили в колбу для титрования, добавляли 50-70 мл дистиллированной воды, устанавливали необходимое значение pH, добавляли соответствующий буферный раствор и находили количество извлеченного металла комплексонометрически.

Исследования показали, что в отсутствие неорганической кислоты в данной системе экстракция ионов металлов незначительная. Степень извлечения составляет, мас.% : Ga – 8, Zn – 77, Fe(III) – 37, Cu(I) – 79, Cd – 80, Mo – 37,

Tl(III) – 86, La – 12,7, Sc – 10, Cu(II) – 10. Результаты экстракции ионов металлов в зависимости от концентрации  $H_2SO_4$  представлены на рис. 4.1.

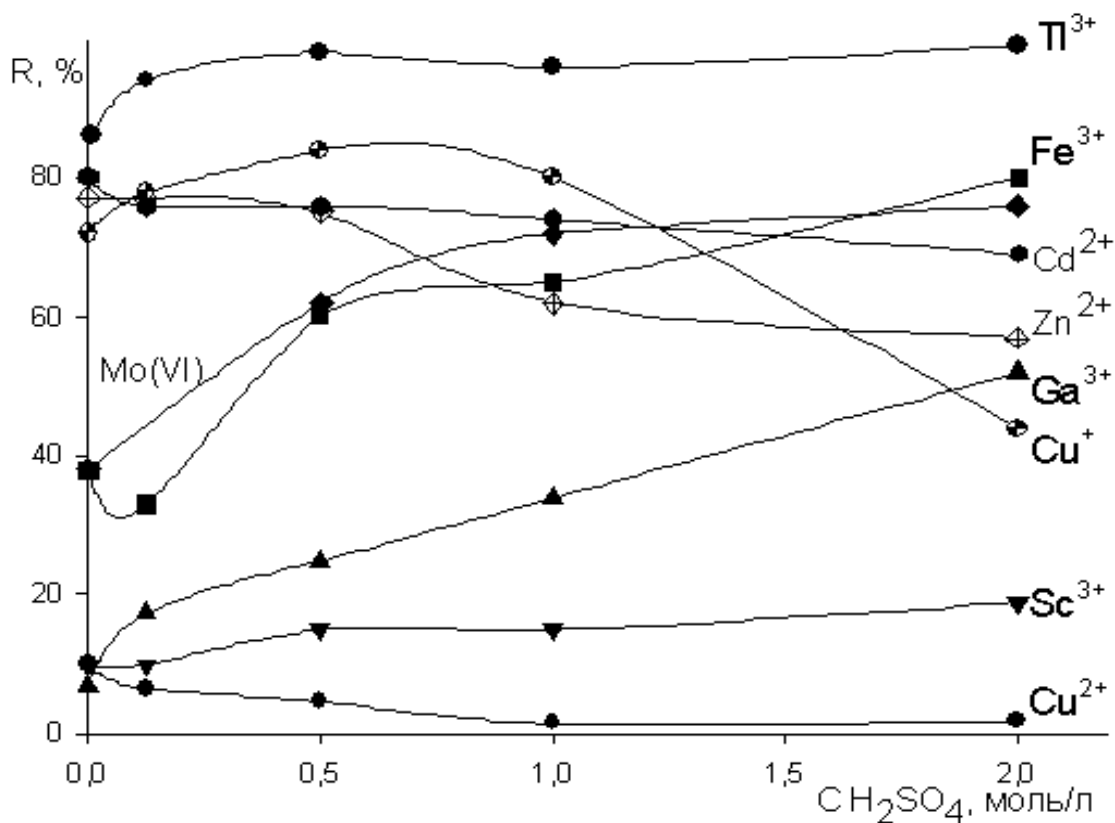


Рис. 4.1. Распределение  $1 \cdot 10^{-4}$  моль ионов металлов в системе вода – катамин АБ – NaCl –  $H_2SO_4$

Введение  $H_2SO_4$  приводит к увеличению экстракции большинства элементов, за исключением Cu, Zn, Cd. Наибольший интерес в этой системе представляет извлечение Tl(III). Для количественного извлечения весьма устойчивого тетрахлороталлата достаточно 0,5 моль/л концентрации  $H_2SO_4$ . Максимальная степень извлечения ионов металлов наблюдается при 2 моль/л концентрации серной кислоты, мас.% : Fe (III) – 80, Ga – 51, Mo(VI) – 76, Sc – 18. Дальнейшее увеличение концентрации кислоты невозможно, так как происходит гомогенизация системы.

На рис. 4.2 представлены результаты экстракции ионов металлов в присутствии HCl.



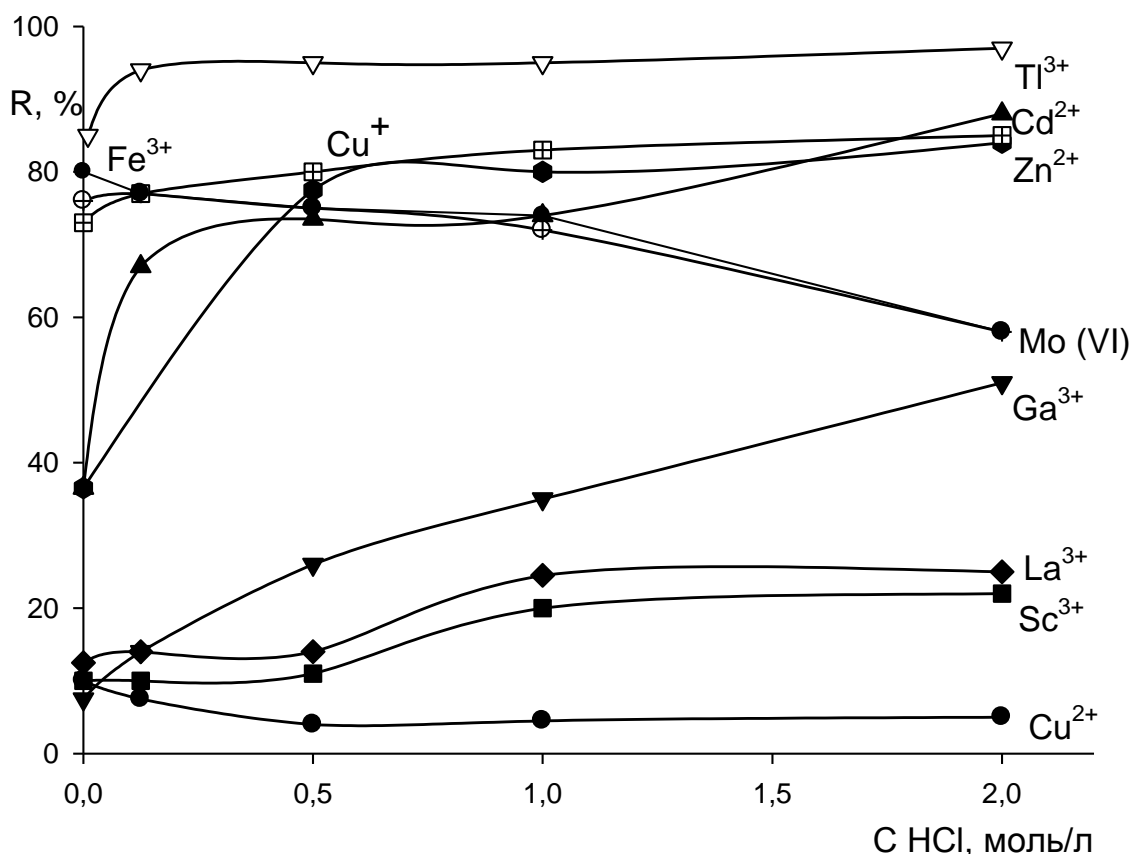
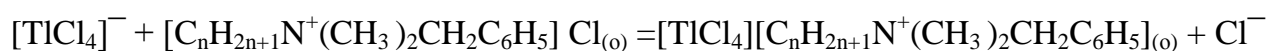


Рис. 4.2. Распределение  $1 \cdot 10^{-4}$  моль ионов металлов в системе вода – катамин АБ – NaCl – HCl

При увеличении концентрации кислоты также наблюдается повышение степени извлечения большинства ионов металлов, за исключением Cd, Zn и Cu(II). Подобный характер кривых извлечения объясняется одинаковым механизмом экстракции металлов, т.к. предлагаемая нами система в качестве соли-фазообразователя содержит хлорид-ионы. При отсутствии неорганической кислоты в системе  $pH_{равн}$  лежит в слабокислой области. Экстракция ионов металлов при этом незначительна. Ионы металлов извлекаются по анионообменному механизму в виде хлоридных ацидокомплексов. Предполагаемый механизм экстракции  $Tl^{3+}$  можно изобразить следующим уравнением:



Таким образом, можно сделать вывод, что система не может быть использована для группового концентрирования ионов металлов, однако, может применяться для количественного извлечения таллия (III) из сернокислых и солянокислых сред.

#### 4.2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ВОДА – КАТАМИН АБ – ХЛОРИД КАЛИЯ

Распределение  $1 \cdot 10^{-4}$  моль ионов металлов изучали, помещая в делительные воронки 2,5 мл 50%-го раствора ПАВ, 5,4 мл 24%-го раствора КСl, 1 мл 0,1 моль/л раствора соли элемента, рассчитанное количество кислоты, доводили общий объем системы до 15 мл дистиллированной водой и встряхивали в течение 3 минут.

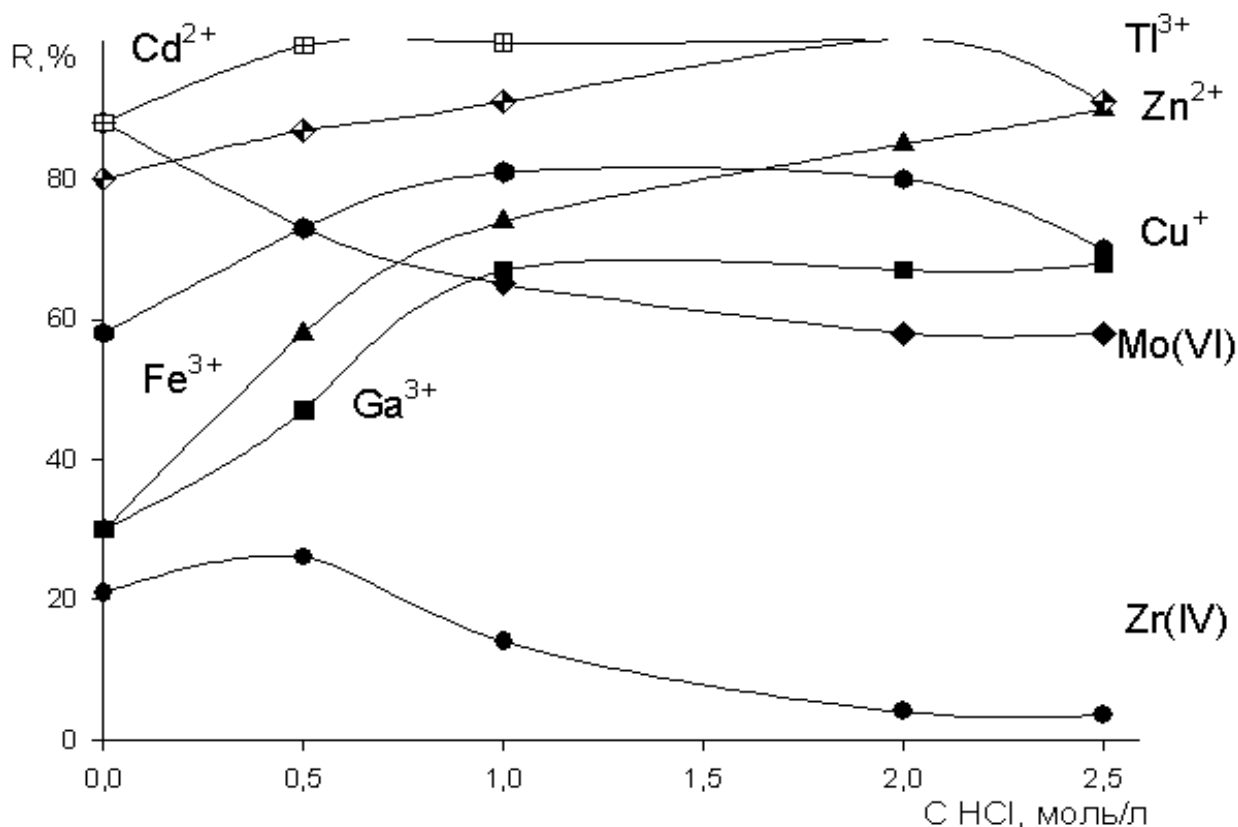


Рис. 4.3. Распределение  $1 \cdot 10^{-4}$  моль ионов металлов в системе вода – катамин АБ – КСl – HCl

Для большинства ионов металлов экстракция в отсутствие неорганической кислоты незначительная, степень извлечения составила, мас. %: Ga – 30, Zn – 79, Fe(III) – 31, Cu(I) – 56, Cd – 92, Mo(VI) – 87, Tl(III) – 88. Результаты экстракции ионов металлов в зависимости от концентрации HCl представлены на рис. 4.3. Введение HCl приводит к увеличению экстракции большинства элементов. Наибольший интерес представляет количественная экстракция в системе хлоридных ацидокомплексов, мас. %: - Tl(III) – 100, Zn – 100, Cd – 97 и Fe(III) – 96. Cu (I) имеет максимум извлечения в интервале концентраций кислоты 1-2 моль/л (82%), а Zn количественно извлекается при концентрации ки-

слоты 2 моль/л. Мо (VI) с увеличением кислотности среды извлекаются хуже. Экстракция Zr незначительна и также падает с увеличением кислотности среды. Дальнейшее увеличение концентрации кислоты затруднительно, так как сложно выдержать общий объем анализируемых смесей (15 мл) или происходит исчезновение гетерофазности системы.

#### 4.3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ВОДА – КАТАМИН АБ – НИТРАТ АММОНИЯ

Распределение  $1 \cdot 10^{-4}$  моль ионов металлов изучали, помещая в делительные воронки 1 мл ПАВ, 1 г  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 1 мл 0,1 моль/л раствора соли элемента, рассчитанное количество кислоты, доводили общий объем системы до 15 мл дистиллированной водой и встряхивали в течение 3 минут.

Для многих ионов металлов экстракция в отсутствие неорганической кислоты незначительная, степень извлечения составила, мас.% : Ga – 0,5, Zn – 0, Fe(III) – 5,5, Cu(I) – 86, Cd – 19, Mo(VI) – 86, Tl(III) – 88, In – 0.

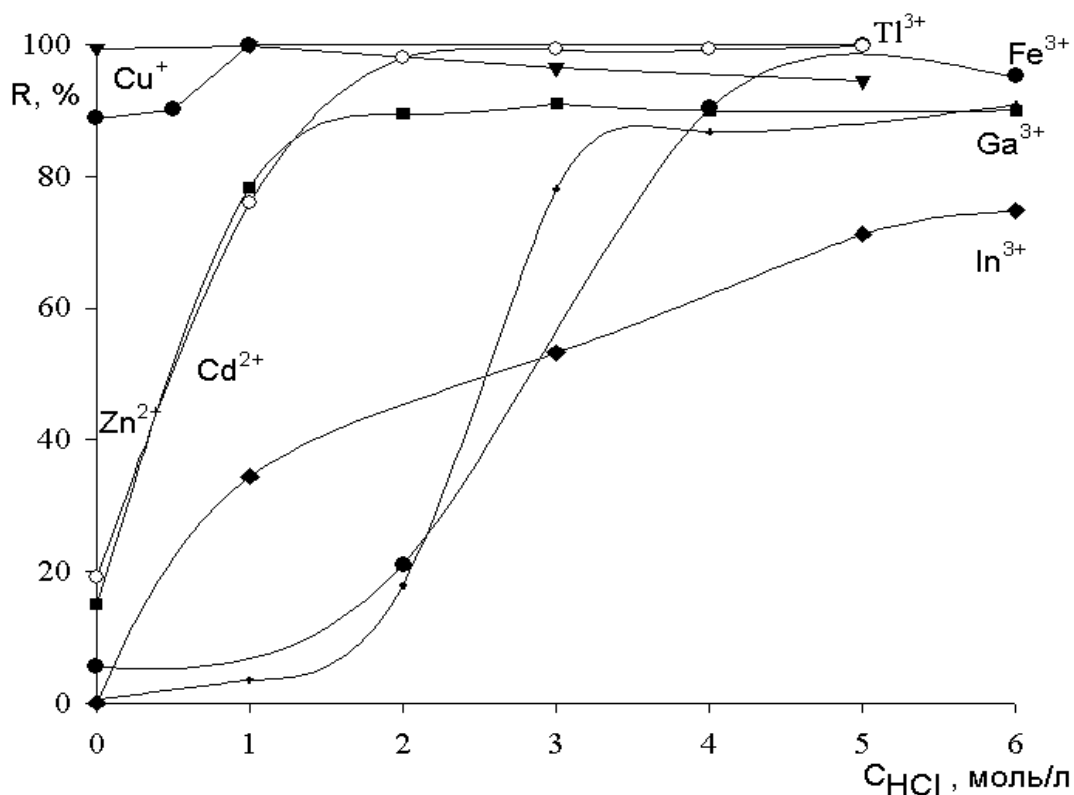


Рис. 4.4. Распределение  $1 \cdot 10^{-4}$  моль ионов металлов в системе вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – HCl

Результаты экстракции ионов металлов в зависимости от концентрации  $\text{HCl}$  представлены на рис. 4.4. Введение  $\text{HCl}$  приводит к увеличению экстракции большинства элементов. Наибольший интерес представляет количественная экстракция хлоридных ацидокомплексов, мас. %:  $\text{Tl(III)}$  – 100,  $\text{Zn}$  – 91,  $\text{Cd}$  – 99,  $\text{Fe(III)}$  – 95,  $\text{Cu(I)}$  – 96,5.  $\text{Zn}$  имеет максимум извлечения в интервале концентраций кислоты 2-3 моль/л (91%), а  $\text{Cd}$  количественно извлекается при концентрации кислоты более 2 моль/л. С увеличением концентрации кислоты степень извлечения ионов металлов увеличивается. Увеличение концентрации кислоты более 6 моль/л затруднительно, так как сложно выдержать общий объем анализируемых смесей (15 мл) или происходит исчезновение гетерофазности системы.

Результаты экстракции ионов металлов в зависимости от концентрации серной кислоты представлены на рис. 4.5.

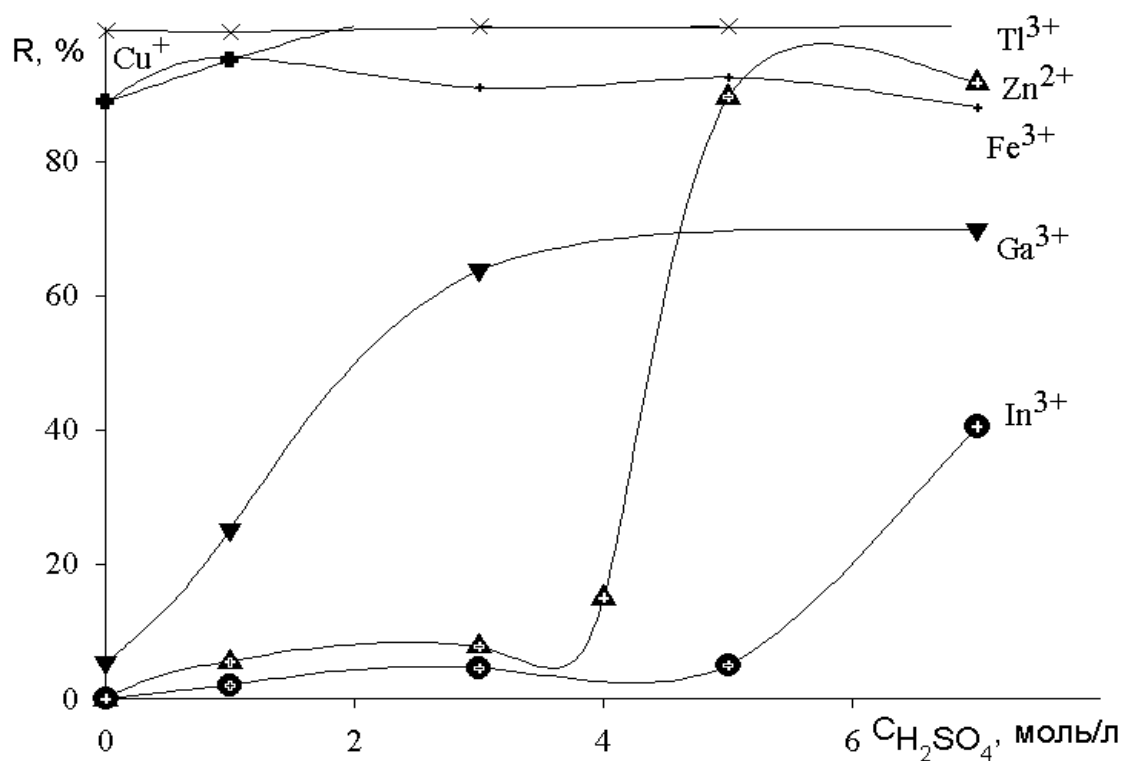


Рис. 4.5. Распределение  $1 \cdot 10^{-4}$  моль ионов металлов в системе вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  –  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Введение  $\text{H}_2\text{SO}_4$  приводит к увеличению экстракции большинства элементов. Наибольший интерес в этой системе представляет извлечение  $\text{Tl(III)}$ . Для количественного извлечения весьма устойчивого тетрахлороталлата доста-

точно 0,5 моль/л концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Максимальная степень извлечения ионов металлов (в %) наблюдается при 4-5 моль/л концентрации серной кислоты, мас. %: Fe(III) – 90, Ga – 93, Zn – 92, Cu(I) – 99. Дальнейшее увеличение концентрации кислоты невозможно с сохранением общего объема системы 15 мл.

Результаты экстракции ионов металлов в зависимости от концентрации  $\text{HNO}_3$  представлены на рис. 4.6.

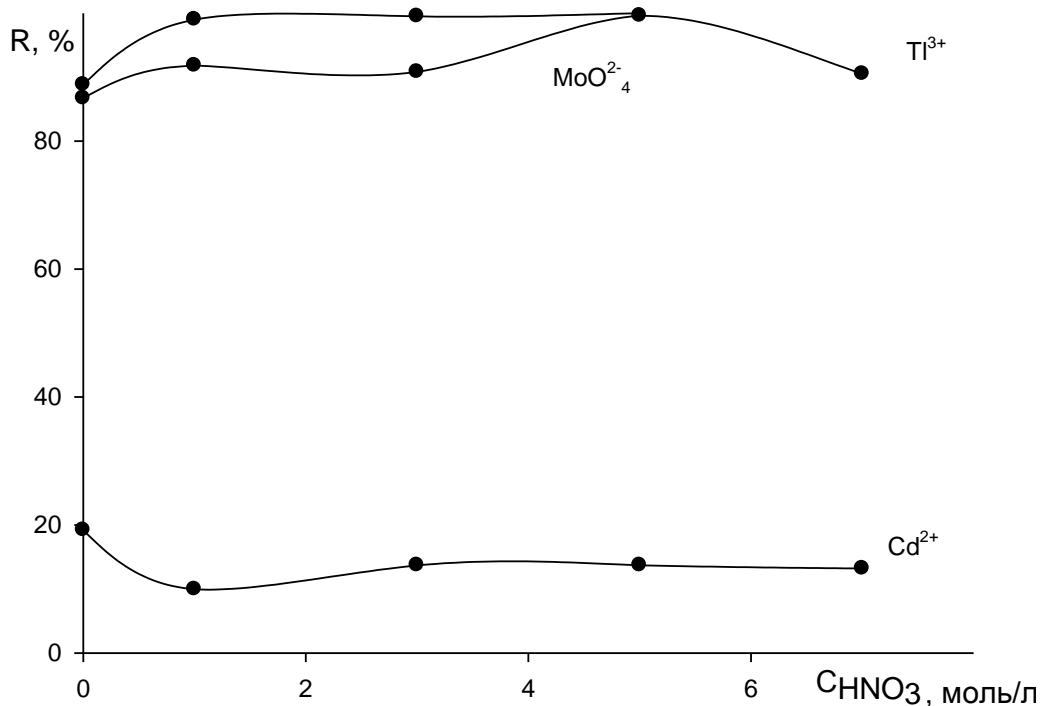


Рис. 4.6. Распределение  $1 \cdot 10^{-4}$  моль ионов металлов в системе вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  –  $\text{HNO}_3$

Введение  $\text{HNO}_3$  приводит к увеличению экстракции таллия(III). Для количественного извлечения весьма устойчивого тетрахлороталлата достаточно 0,5 моль/л концентрации  $\text{HNO}_3$ . Степень извлечения (мас. %) составила: Cd – 20, Mo(VI) – 91.

Экстракцию ионов металлов из кислых сульфатных и нитратных растворов, по-видимому, можно объяснить наличием хлорид-ионов в молекуле катамина АБ и тем, что в качестве примесей в продажном реактиве ПАВ возможно наличие  $\text{NaCl}$ . Небольших концентраций хлоридов оказывается достаточно для образования наиболее устойчивых ацидокомплексов металлов, таких, как  $\text{TlCl}_4^-$ ,  $\text{CuCl}_2^-$ .

#### 4.4. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМАХ ВОДА – КАТАМИН АБ – ХЛОРИД НАТРИЯ ИЛИ КАЛИЯ В ПРИСУТСТВИИ ТИОЦИАНАТ-ИОНОВ

Экстракция ионов металлов в системах вода – катамин АБ – высаливатель происходит преимущественно по анионообменному механизму. Извлекаются ионные ассоциаты ацидокомплексов металлов с катионной частью ПАВ. Расширить ассортимент экстрагируемых металлов можно дополнительным введением в систему анионов-комплексобразователей, например, тиоцианат-ионов, образующие многочисленные и достаточно прочные комплексы с ионами металлов. Кроме этого, многие тиоцианатные комплексы металлов имеют характерную окраску, что создает благоприятные условия для их экстракционно-фотометрического определения.

##### 4.4.1. ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ЭКСТРАКЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ВОДА – КАТАМИН АБ – ХЛОРИД НАТРИЯ – $\text{NH}_4\text{SCN}$

По диаграмме растворимости системы вода – катамин АБ –  $\text{NaCl}$  была выбрана фазовая область с оптимальным соотношением компонентов для использования в экстракции. Смесь имеет следующий состав, мас. %: вода – 75,0; катамин АБ – 10,0;  $\text{NaCl}$  – 15,0. При этих соотношениях система имеет устойчивую область двухфазного жидкого равновесия. Обе фазы представляют собой прозрачные подвижные жидкости. Фаза ПАВ находится над водной фазой и имеет характерное слабо-желтое окрашивание, связанное с окраской самого катамина АБ. При общем объеме системы 15 мл ее объем составляет 1,2 мл, значение  $\text{pH}_{\text{равн}}$  водной фазы составляет 5,9.

Область двухфазного жидкого равновесия выдерживает почти без изменения соотношения фаз достаточно высокие концентрации неорганических кислот (до 2,4 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HCl}$ ), аммиака (до 2,8 моль/л) и высокие концентрации щелочи (более 4,7 моль/л). При этом обе фазы остаются прозрачными.

Прежде чем приступить к изучению экстракции ионов металлов из тиоцианатных растворов, предстояло выяснить зависимость фазового состояния системы от концентрации тиоцианата и серной кислоты. Исследование проводили в градуированных пробирках с притертыми пробками. Общий объем системы поддерживался равным 15 мл при постоянных количествах ПАВ (2,2 мл ПАВ) и соли (8 мл 25% NaCl). В этих условиях объем фазы составляет 2,8 мл,  $\text{pH}_{\text{равн.в.ф.}} = 5,9$ .

Исследования показали, что введение в систему как тиоцианата, так и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  сохраняет двухфазное жидкое равновесие, однако при этом объем второй жидкой фазы уменьшается. Скорее всего, это объясняется вытеснением воды из фазы ПАВ. Дальнейшее увеличение концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  не влияет на соотношение фаз (табл. 4.1), а  $\text{NH}_4\text{SCN}$  – ведет к уменьшению объема второй жидкой фазы (табл. 4.2).

Таблица 4.1

Зависимость объема фаз в системе вода – катамин АБ – NaCl –  $\text{NH}_4\text{SCN}$  от концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $V_{\text{общ}}=15$  мл;  $C_{\text{NH}_4\text{SCN}}=0,1$  моль/л;  $V_{\text{ПАВ}} = 2,2$  мл;  $m_{\text{NaCl}} = 2$  г)

№	С $\text{H}_2\text{SO}_4$ , моль/л	$V_{\text{ф. ПАВ}}$ , мл	Фазовое состояние
1	0	1,4	$L_1+L_2$
2	0,25	1,6	$L_1+L_2$
3	0,50	1,6	$L_1+L_2$
4	1,00	1,4	$L_1+L_2$
5	1,25	1,4	$L_1+L_2$

Таблица 4.2

Зависимость объема фаз в системе вода – катамин АБ – NaCl –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  от концентрации  $\text{NH}_4\text{SCN}$  ( $V_{\text{общ}}=15$  мл;  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=0,5$  моль/л;  $V_{\text{ф.ПАВ}}=2,2$  мл;  $m_{\text{NaCl}} = 2$  г)

№	С $\text{NH}_4\text{SCN}$ , моль/л	$V_{\text{ф. ПАВ}}$ , мл	Фазовое состояние
1	0	2,0	$L_1+L_2$
2	0,025	2,0	$L_1+L_2$
3	0,075	1,7	$L_1+L_2$
4	0,100	1,7	$L_1+L_2$
5	0,200	1,4	$L_1+L_2$
6	0,300	1,4	$L_1+L_2$

Для изучения процессов экстракции в делительные воронки вводили 2,2 мл ПАВ, 8 мл 25% раствора хлорида натрия, 1 мл 0,1 моль/л раствора соли изучаемого металла, соответствующие количества  $\text{NH}_4\text{SCN}$  и серной кислоты. Объем системы доводили водой до 15 мл и встряхивали в течение 3 мин. После установления равновесия определяли степень извлечения макроколичеств металлов по остаточному содержанию в водной фазе и экстракте методом комплексонометрического титрования. При этом использовалась возможность экстракта растворяться в воде.

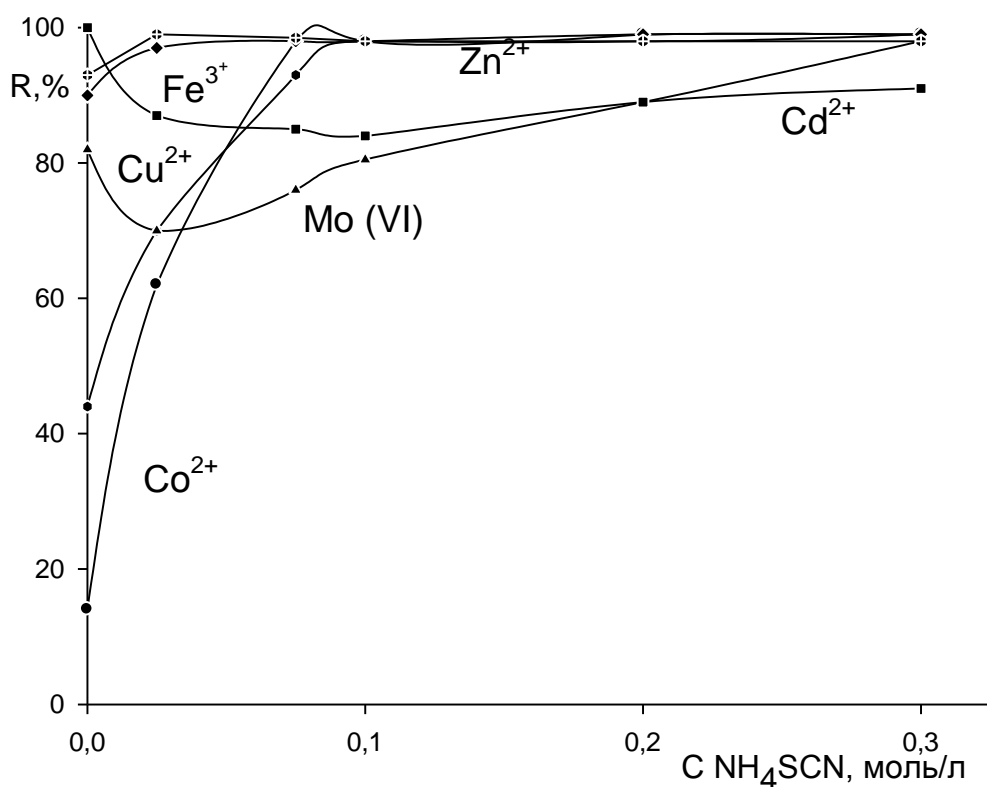


Рис. 4.7. Распределение ионов металлов в системе вода – катамин АБ –  $\text{NaCl}$  –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в зависимости от концентрации  $\text{NH}_4\text{SCN}$  ( $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=0,5$  моль/л)

Распределение металлов рассмотрено в зависимости от концентрации  $\text{NH}_4\text{SCN}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в системе. Как видно из рис. 4.7, с увеличением концентрации тиоцианат-иона растет и степень извлечения большинства ионов металлов. В широком интервале концентраций тиоцианат-ионов наблюдается количественное извлечение  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn}$  и  $\text{Fe(III)}$ . Количественное извлечение  $\text{Zn}$  (99%) и  $\text{Fe(III)}$  (98%) начинается уже при концентрации тиоцианат-иона равной  $0,025$  моль/л, тогда как для  $\text{Co}$  (99%) и  $\text{Cu(II)}$  (100%) концентрация  $\text{SCN}^-$  должна со-



ставлять не менее 0,75 моль/л и 1,5 моль/л соответственно. Мо (VI) достигает максимальной степени извлечения (99%) лишь при концентрации  $\text{SCN}^-$  равной 0,3 моль/л.

Следует отметить, что в качестве высаливателя в системе с катамином АБ используется NaCl, а сам катамин АБ представляет собой хлоридную соль четвертичного аммонийного основания. В связи с этим при отсутствии тиоцианат-ионов в системе возможна экстракция ионов металлов, способных к образованию хлоридных ацидокомплексов, поэтому до введения тиоцианата высокие значения степени извлечения показывают Zn (94%), Fe(III) (92%) и Cd (100%).

Характер кривой извлечения Cd подтверждает, что для этого металла экстракция хлоридных ацидокомплексов более эффективна, чем тиоцианатных.

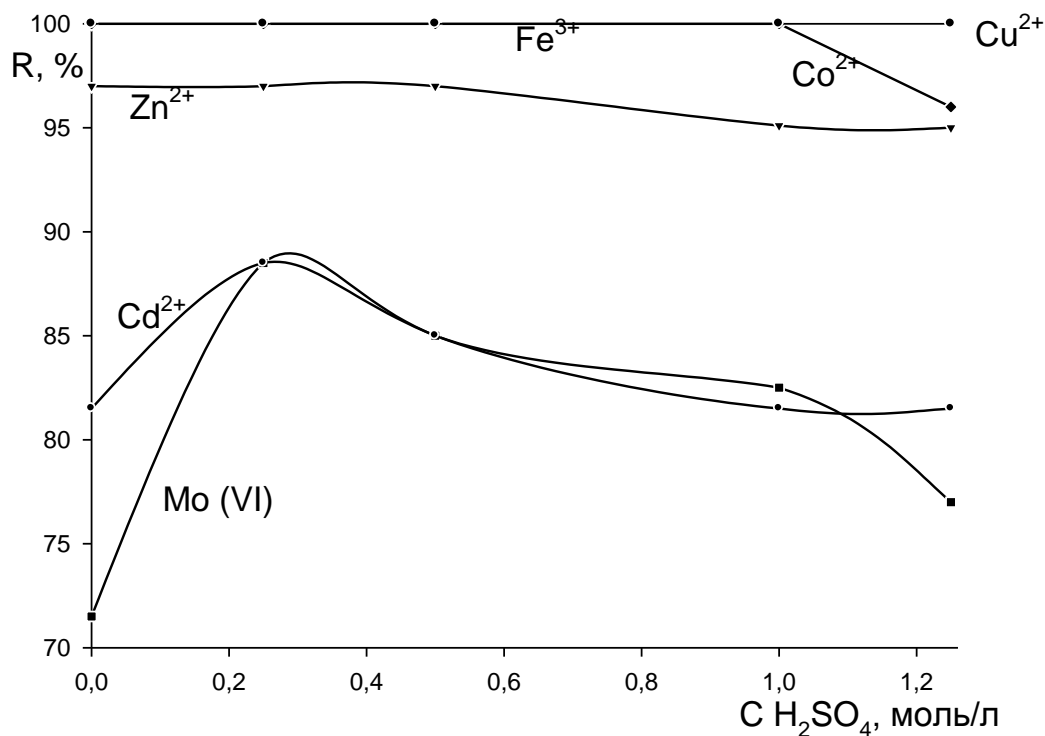


Рис. 4.8. Распределение ионов металлов в системе вода – катамин АБ – NaCl –  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в зависимости от концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $C_{\text{NH}_4\text{SCN}} = 0,1$  моль/л)

Из данных, представленных на рис. 4.8, видно, что концентрация кислоты в данной системе не оказывает влияния на степень извлечения Fe(III) и Cu(II). На всем изученном интервале концентраций  $\text{H}_2\text{SO}_4$  степень извлечения обоих металлов максимальна (100%). Кривые извлечения Mo(VI) и Cd проходят через максимум, при этом количественного извлечения при заданной концентрации

тиоцианата (0,1 моль/л) не наблюдается. Исследования показали, что кобальт извлекается количественно в интервале концентраций  $\text{H}_2\text{SO}_4$  от 0 до 1 моль/л, при дальнейшем увеличении концентрации кислоты наблюдается небольшое уменьшение его степени извлечения. Следует отметить, что максимальное извлечение цинка при концентрации  $\text{NH}_4\text{SCN}$  0,1 моль/л составляет 97%, при увеличении концентрации серной кислоты выше 0,5 моль/л происходит незначительное падение кривой извлечения.

#### 4.4.2. ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЭКСТРАКЦИОННО- ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ВОДА – КАТАМИН АБ – $\text{NaCl}$ – $\text{NH}_4\text{SCN}$

Исследование распределения макроколичеств ионов металлов из тиоцианатных растворов в системе на основе катамина АБ показало, что в фазу ПАВ в виде окрашенных комплексов извлекаются  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Mo(VI)}$  и  $\text{Co}$ . В связи с этим представляло интерес изучить закономерности экстракции микроколичеств ионов этих металлов спектрофотометрическим методом.

Возможность экстракционно-фотометрического определения микроколичеств ионов металлов из тиоцианатных растворов в системе вода – катамин АБ –  $\text{NaCl}$  –  $\text{NH}_4\text{SCN}$  –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  изучена на примере экстракции кобальта. Для этого в делительные воронки помещали 2,2 мл ПАВ, 8 мл 25% раствора хлорида натрия, 1 мл раствора соли  $\text{Co}$  (114 мкг/мл), создавали оптимальные концентрации тиоцианата (0,1 моль/л) и серной кислоты (0,5 моль/л), при которых наблюдалась количественное извлечение макроколичеств кобальта. Фаза ПАВ, содержащая окрашенные тиоцианатные комплексы ионов металлов, имеет объем 1,7 мл и, является прозрачной и достаточно подвижной.

В оптимальных условиях извлечения кобальта снят спектр светопоглощения экстракта (рис. 4.9). Максимум светопоглощения комплекса кобальта, снятого на фоне холостой пробы, находится при  $\lambda = 626$  нм.

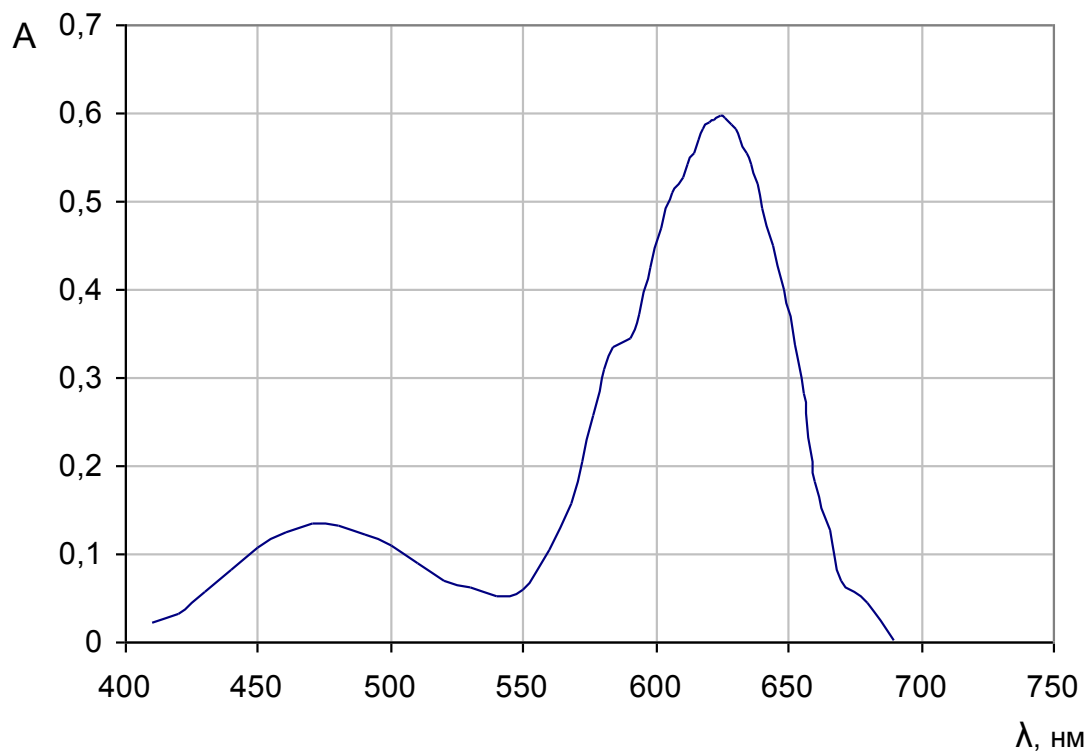


Рис. 4.9. Спектр светопоглощения экстракта тиоцианатного комплекса кобальта в системе вода – катамин АБ – NaCl –  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (Unico 1201,  $l = 0,3$  см,  $C_{\text{Co}} = 114$  мкг/мл)

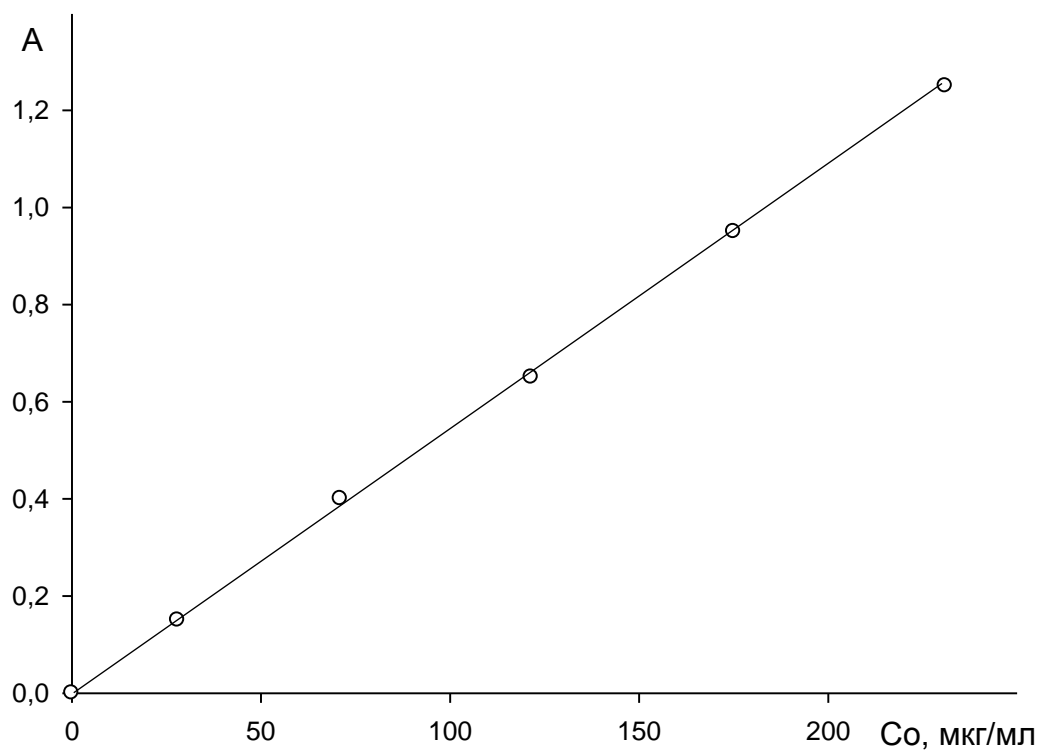


Рис. 4.10. Градуировочный график для экстракционно-фотометрического определения кобальта в системе вода – катамин АБ – NaCl –  $\text{NH}_4\text{SCN}$  ( $l = 0,3$  см,  $\lambda = 626$  нм)

Градуировочному графику соответствует уравнение прямой, полученное методом наименьших квадратов:

$$A = 0,0054m_{Co} (R^2 = 0,9852).$$

Рассчитанное по градуировочному графику значение коэффициента молярного светопоглощения равно  $1,8 \cdot 10^3$  ( $\lambda_{max} = 626$  нм), что близко к значению  $\epsilon$  хлороформного экстракта тиоцианатного комплекса кобальта в системе с диантипирилметаном.

Для упрощения проведения анализа фазу ПАВ решено было растворять в воде, сделав ее менее густой и, тем самым, предотвратив попадание пузырьков воздуха при переносе раствора в фотометрическую кювету.

Из предыдущих исследований известно, что фаза ПАВ в системе вода – катамин АБ – NaCl растворяется с образованием гомогенного раствора при добавлении небольшого количества воды. Однако эти исследования проводились в отсутствие  $NH_4SCN$  и  $H_2SO_4$ , которые тоже обладают высаливающим действием. В нашем случае выяснилось, что при добавлении 5 мл воды к экстракту, полученному в присутствии оптимальных количеств  $NH_4SCN$  (0,1 моль/л) и  $H_2SO_4$  (0,5 моль/л), экстракт растворялся не полностью. В связи с этим предстояло выяснить условия, при которых максимальное извлечение окрашенного комплекса будет сочетаться с возможностью получения минимально разбавленного прозрачного раствора экстракта.

Для этого в делительные воронки помещали 2,2 мл ПАВ, 8 мл 25% раствора NaCl, 1 мл раствора соли Co (114 мкг/мл), соответствующие количества тиоцианата аммонич и серной кислоты и доводили водой до заданного объема. Водную фазу отбрасывали, а фазу ПАВ сливали в градуированные пробирки и доводили водой до 5 мл. Полученные данные представлены в табл. 4.3.

При концентрации тиоцианата выше 0,05 моль/л и серной кислоты более 0,25 моль/л во всех пробирках, независимо от общего объема системы (15-30 мл), наблюдалось повторное расслаивание. Попытки доводить фазу ПАВ водой до объема больше 5 мл тоже не увенчались успехом, т.к. вместе с расслаиванием исчезает и окраска растворов, что связано с разрушением тиоцианатных

комплексов кобальта из-за низкой кислотности среды. Добавление кислоты ведет к возвращению интенсивности окраски, но ее небольшой избыток вызывает образование мути.

Таблица 4.3

Выбор оптимальных соотношений компонентов для получения растворов экстрактов ( $V_{\text{ПАВ}}=2,2$  мл;  $m_{\text{NaCl}} = 2$  г)

№	$C(\text{SCN}^-)$ , моль/л	$C(\text{H}_2\text{SO}_4)$ , моль/л	$V_{\text{общ}}$ , Мл	Фазовое состояние	Окраска
1	0,025	0,1	15	L	Нет
2	0,025	0,5	15	раствор	Нет
3	0,05	0,1	15	раствор	Нет
4	0,05	0,25	25	мутный раствор	Голубая
5	0,05	0,25	15	$L_1+L_2$	Голубая
6	0,05	0,5	15	расслаивание	Голубая
7	0,075	0,5	15	расслаивание	Голубая
8	0,1	0,2	15	расслаивание	Зелено-голубая
9	0,1	0,5	15	расслаивание	Голубая
10	0,1	0,5	25	расслаивание	Голубая
11	0,2	0,5	30	расслаивание	Зелено-голубая
12	0,2	0,5	15	расслаивание	Зелено-голубая
13	0,3	0,5	15	расслаивание	Голубая

Для дальнейшего подбора условий была выбрана система, имеющая следующие концентрационные параметры:  $C_{\text{SCN}^-} = 0,05$  моль/л,  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,025$  моль/л и  $V_{\text{общ}} = 25$  мл. Приготовленный в этих условиях экстракт разбавляли водой до 5 мл, но раствор при этом получался мутным. При нагревании пробирки на водяной бане мутность исчезала, сохранялась голубая окраска раствора, но при остывании возвращалось первоначальное состояние.

Получить прозрачный раствор экстракта удалось при добавлении к нему 1 мл этилового спирта и доведении объема раствора водой до 5 мл. Следует отметить, что присутствие небольшой добавки спирта не только позволяет получить гомогенный раствор, но и увеличивает интенсивность окраски. Поэтому данные условия были выбраны для дальнейших исследований.

Для системы с параметрами:  $C_{SCN^-} = 0,05$  моль/л,  $C_{H_2SO_4} = 0,025$  моль/л и  $V_{общ} = 25$  мл был снят спектр светопоглощения раствора экстракта (рис. 4.11). Установлено, что максимум светопоглощения комплекса кобальта, снятого на фоне холостой пробы, находится при  $\lambda = 622$  нм.

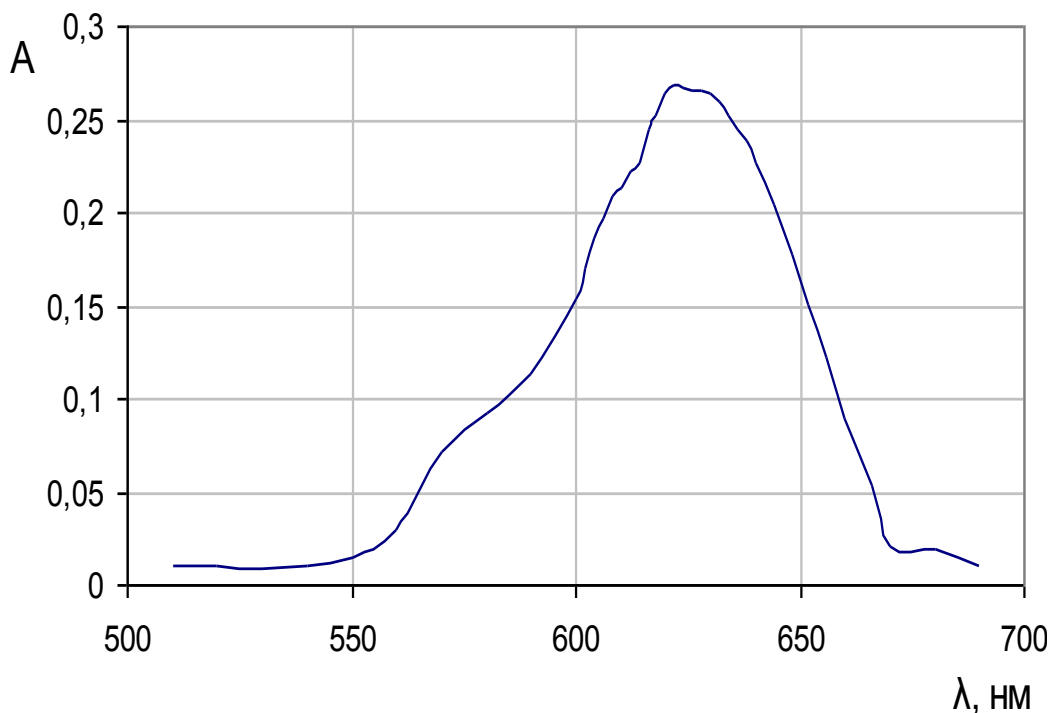


Рис. 4.11. Спектр светопоглощения раствора экстракта тиоцианатного комплекса кобальта в системе вода – катамин АБ – NaCl –  $NH_4SCN$  (Unico 1201,  $l = 0,1$  см,  $m_{Co} = 114$  мкг)

Изучены закономерности экстракции микроколичеств кобальта в системе  $H_2O$  – катамин АБ – NaCl –  $H_2SO_4$  в зависимости от концентрации тиоцианат-ионов. Как видно из рис. 4.12, оптическая плотность в изученном интервале концентраций  $SCN^-$  не выходит на плато, а дальнейшее увеличение концентрации тиоцианата приводит к повторному расслаиванию.

В условиях, оптимальных для получения гомогенного раствора экстракта ( $H_2SO_4 = 0,25$  моль/л,  $C_{NH_4SCN} = 0,05$  моль/л), построен градуировочный график для экстракционно-фотометрического определения кобальта с тиоцианатом аммония (рис.4.13). Градуировочному графику соответствует уравнение прямой, полученное методом наименьших квадратов:

$$A = 0,0023m_{Co} (R^2 = 0,9994).$$

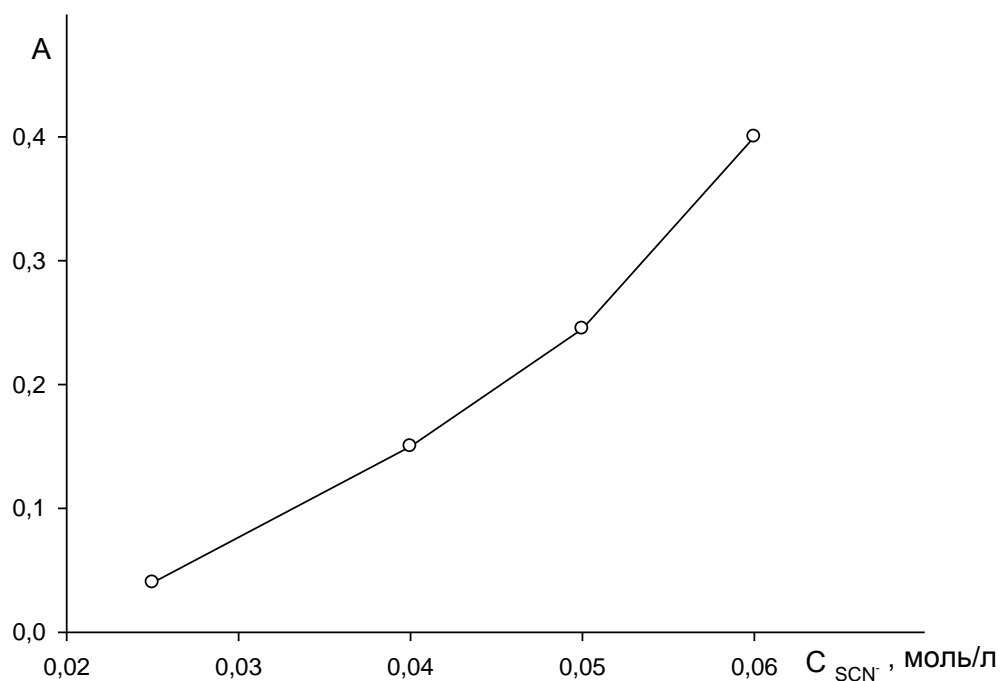


Рис. 4.12. Зависимость оптической плотности тиоцианатного комплекса кобальта от концентрации тиоцианата в системе вода – катамин АБ – NaCl –  $H_2SO_4$ , полученная фотометрированием растворов экстрактов (Unico 1201,  $l = 1$  см,  $\lambda = 622$  нм,  $C_{H_2SO_4} = 0,025$  моль/л,  $m_{Co} = 114$  мкг)

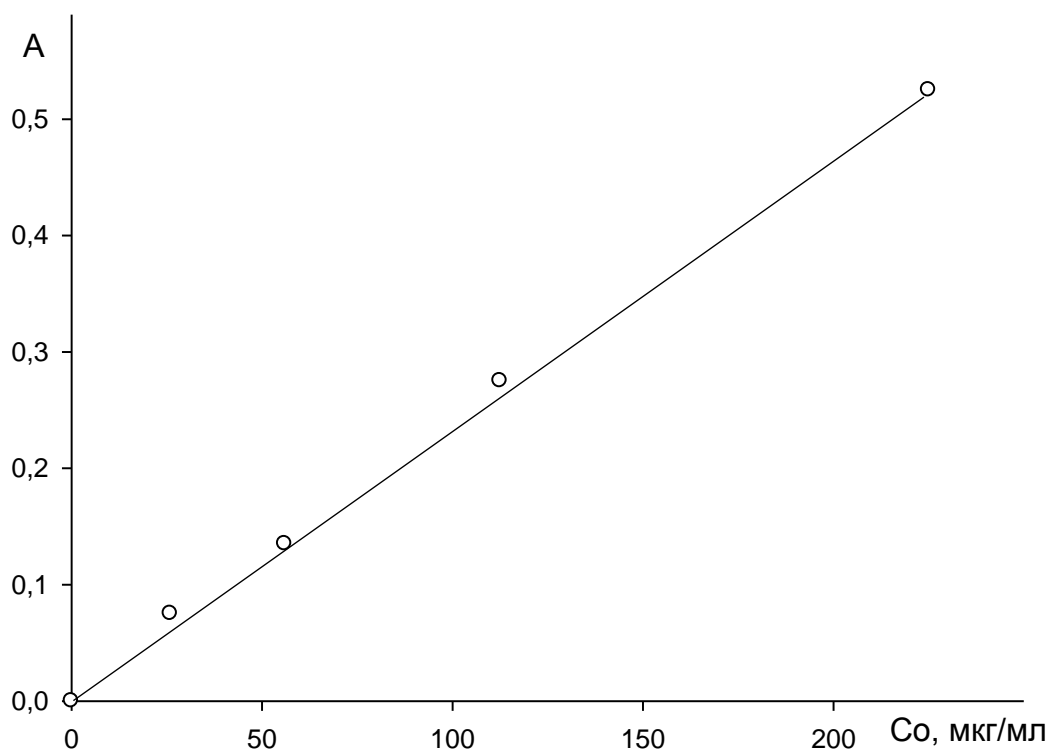


Рис. 4.13. Градуировочный график для экстракционно-фотометрического определения кобальта в системе вода – катамин АБ – NaCl –  $NH_4SCN$ , полученный фотометрированием растворов экстрактов (Unico 1201,  $l = 1$  см,  $\lambda = 622$  нм,  $C_{H_2SO_4} = 0,25$  моль/л,  $C_{NH_4SCN} = 0,05$  моль/л)

#### 4.4.3. ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ЭКСТРАКЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ВОДА – КАТАМИН АБ – ХЛОРИД КАЛИЯ – $\text{NH}_4\text{SCN}$

Изучено извлечение ряда ионов металлов в зависимости от концентрации тиоцианат-ионов. Результаты исследования представлены на рис. 4.14. С увеличением концентрации тиоцианат-ионов растет степень извлечения металлов, исключение представляет лишь Cd. Можно обратить внимание, что ионы  $\text{Cu(II)}$  в данных условиях извлекаются незначительно, как и при экстракции хлоридных ацидокомплексов. Для количественного извлечения  $\text{Fe(III)}$  достаточно 0,2 моль/л концентрации  $\text{SCN}^-$ , извлечение Zn, Co достигает максимума при 0,4 моль/л концентрации тиоцианат-ионов. Поэтому дальнейшие исследования распределения ионов металлов проводились при концентрации  $\text{SCN}^-$  равной 0,4 моль/л.

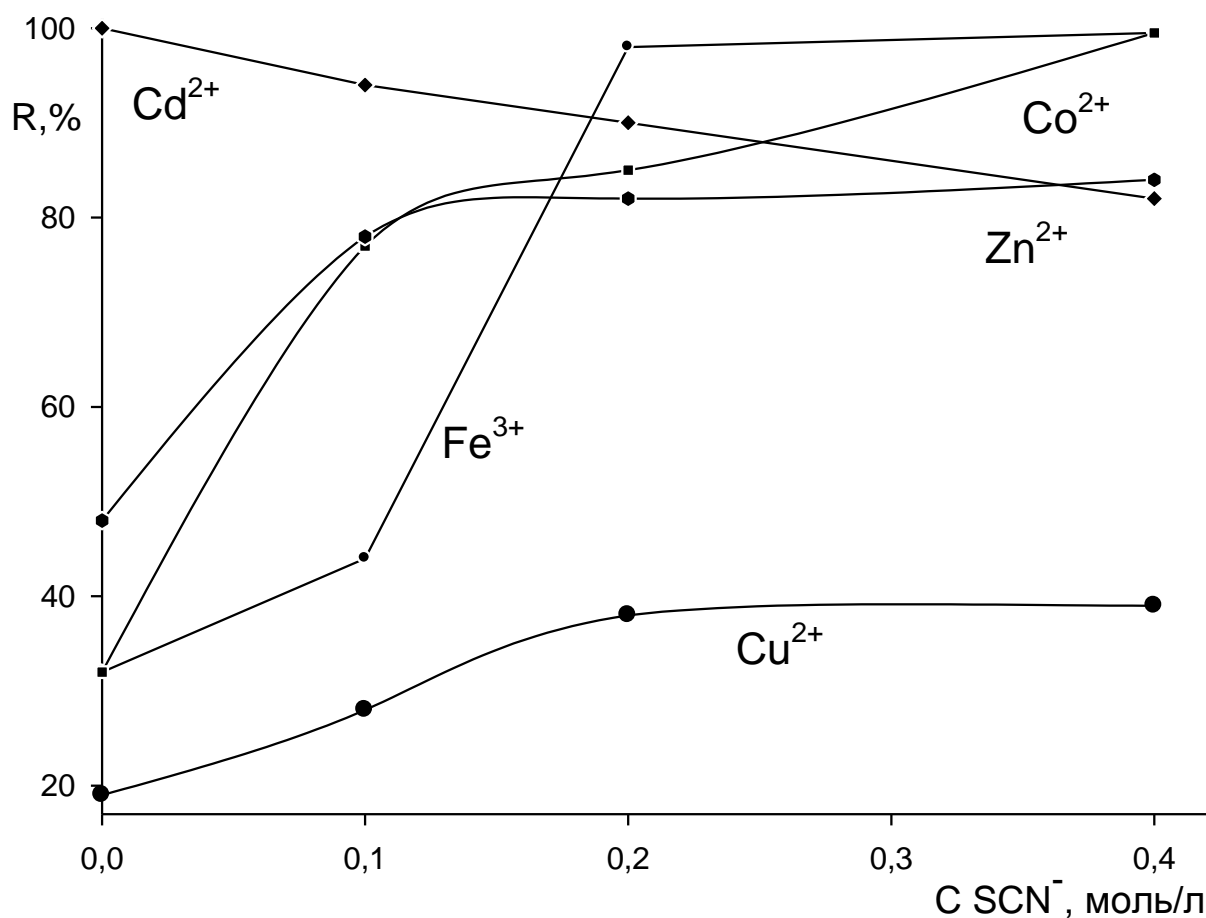


Рис. 4.14. Распределение  $1 \cdot 10^{-4}$  моль ионов металлов в системе вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{SCN}$  ( $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,5$  моль/л)



На рис. 4.15 представлены результаты экстракции макроколичеств металлов в зависимости от концентрации ионов водорода. При  $C_{\text{SCN}^-}$  равной 0,4 моль/л количественное извлечение Fe(III), Cd и Zn наблюдается в интервале концентрации ионов водорода от 0,75 до 2 моль/л, Co – от 0,5 до 1,5 моль/л.

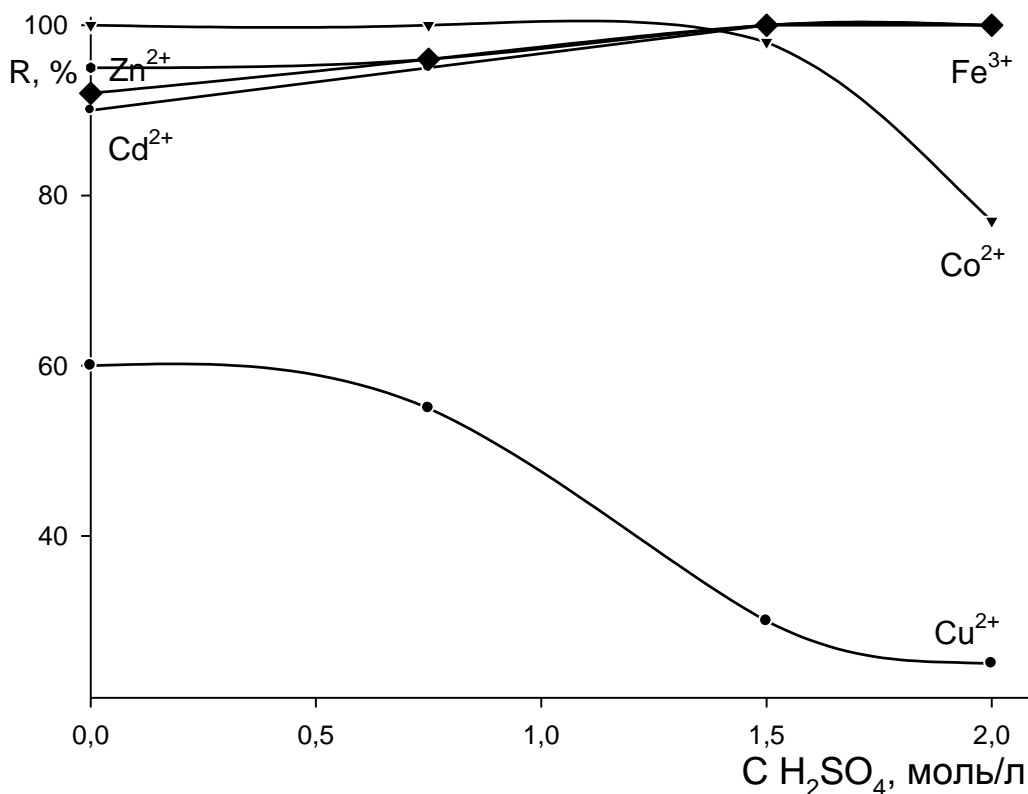


Рис. 4.15. Распределение  $1 \cdot 10^{-4}$  моль ионов металлов в системе вода – катамин АБ – KCl – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – NH<sub>4</sub>SCN ( $C_{\text{NH}_4\text{SCN}} = 0,4$  моль/л)

Следует отметить, что в системе со смешанным анионным фоном ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ) наблюдается извлечение окрашенных в голубой цвет тиоцианатных комплексов Co и комплексов Fe(III), имеющих красную окраску.

Для ионов меди можно заметить негативную тенденцию к снижению извлечения в фазу ПАВ с увеличением концентрации кислоты, данная зависимость наблюдается так же для системы с HCl.

#### 4.5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрено распределение  $1 \cdot 10^{-4}$  моль некоторых ионов металлов в системах вода – катамин АБ – хлориды натрия или калия или нитрат аммония в за-

висимости от концентрации неорганических кислот. Наибольший интерес представляет количественная экстракция в системе хлоридных ацидокомплексов в системах:

- вода – катамин АБ – NaCl : Tl(III) – 100%, Zn – 100%, Cd – 97% и Fe(III) – 96%;
- вода – катамин АБ – NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>: Tl(III) – 100%, Zn – 91%, Cd – 99% и Fe(III) – 95%, Cu(I) – 96,5;
- вода – катамин АБ – KCl: Tl(III) – 100%, Zn – 100%, Cd – 97% и Fe(III) – 96%.

Отсутствие селективности в нитратных системах можно объяснить высоким содержанием воды в экстракте и нивелированием влияния энергии гидратации, поскольку дегидратации при переходе ионов между фазами не происходит.

С целью расширения экстракционных возможностей системы вода – катамин АБ – NaCl или KCl изучено распределение микро- и макроколичеств ионов металлов из тиоцианатных растворов. При введении дополнительного иона-комплексообразователя в систему вода – катамин АБ – NaCl наблюдается количественное извлечение Co, Cu(II), Zn и Fe(III). Количественное извлечение Zn (99%) и Fe(III) (98%) начинается уже при концентрации тиоцианат-иона равной 0,025 моль/л, тогда как для Co (99%) и Cu(II) (100%) концентрация SCN<sup>-</sup> должна составлять не менее 0,75 моль/л и 1,5 моль/л соответственно. Молибден (VI) достигает максимальной степени извлечения (99%) лишь при CSCN<sup>-</sup> = 0,3 моль/л. Так же выявлено, что степень извлечения Fe(III) и Cu(II) слабо зависит от концентрации кислоты. В системе вода – катамин АБ – KCl для количественного извлечения Fe(III) достаточно 0,2 моль/л концентрации SCN<sup>-</sup>, извлечение Zn, Co достигает максимума при 0,4 моль/л концентрации тиоцианат-ионов.

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что введение тиоцианат-ионов в систему существенно сказывается на экстракции ионов Co, если из хлороводородных растворов его извлечение не превышает 20%, то из

тиоцианатных – Со количественно экстрагируется в широком интервале концентраций ионов водорода. Следует отметить и более эффективную экстракцию тиоцианатных комплексов Fe(III) по сравнению с хлоридными ацидокомплексами.

Полученные результаты позволяют предложить экстракционно-фотометрическое определение кобальта в системе вода – катамин АБ – NaCl – NH<sub>4</sub>SCN – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## ГЛАВА 5. ЭКСТРАКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ РЕАГЕНТОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

Литературные данные свидетельствуют, что экстракция ионов металлов в водных расслаивающихся системах на основе ПЭГ и соли – фазообразователя более эффективна при введении в систему различных водорастворимых красителей [57]. Поэтому представляло интерес рассмотреть возможность использования подобных красителей в системах, содержащих катамин АБ.

### 5.1. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ВОДА – КАТАМИН АБ – ХЛОРИД НАТРИЯ В ПРИСУТСТВИИ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ – ФОТОМЕТРИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

На основе анализа диаграммы растворимости системы вода – катамин АБ – хлорид натрия была выбрана смесь с оптимальным соотношением компонентов, обеспечивающим достаточно быстрое расслаивание и объем фазы ПАВ, удобный для использования в экстракции, мас. %: катамин АБ – 14,7, NaCl – 13,3 ( $V_{\text{общ}} = 15$  мл). Дальнейшие исследования велись с вышеуказанными количествами компонентов, вводя в градуированную пробирку 2,2 г ПАВ, 2,0 г NaCl, соответствующие количества раствора красителя и буферного раствора и доводили общий объем системы до 15 мл дистиллированной водой. Объем фазы ПАВ составил 2,8 мл.

### 5.2. ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КРАСИТЕЛЕЙ В СИСТЕМЕ ВОДА – КАТАМИН АБ – ХЛОРИД НАТРИЯ

Межфазное распределение красителей изучали фотометрически, измеряя оптическую плотность рафината и находя остаточное содержание по градуировочному графику. Полученные результаты представлены в табл. 5.1 и 5.2.

Таблица 5.1

Коэффициенты распределения органических реагентов трифенилметанового ряда в системе вода – катамин АБ – NaCl  
( $V_{\text{общ}} = 15$  мл;  $m_{\text{ПАВ}} = 2,2$  г;  $m_{\text{NaCl}} = 2,0$  г)

Реагент	Исходная конц., моль/л	pH макс. извлечения	$\lambda$ , нм	D
ПКФ	$6,00 \cdot 10^{-4}$	0,63	430	432
Родамин 6G	$6,80 \cdot 10^{-4}$	0,63	530	424
Бриллиантовый зеленый	$2,04 \cdot 10^{-4}$	5,75	630	4,2
БПК	$7,15 \cdot 10^{-4}$	5,75	580	475
Алюминон	$2,12 \cdot 10^{-3}$	3,28	538	409
Хромазурол S	$1,86 \cdot 10^{-3}$	3,26	520	578
КО	$1,32 \cdot 10^{-3}$	0,58	430	19,7
Эриохромцианин R	$2,13 \cdot 10^{-3}$	2,61	510	619

Таблица 5.2

Коэффициенты распределения прочих органических реагентов в системе вода – катамин АБ – NaCl ( $V_{\text{общ}} = 15$  мл;  $m_{\text{ПАВ}} = 2,2$  г;  $m_{\text{NaCl}} = 2,0$  г)

Реагент	Введенная конц., моль/л	pH макс. извлечения	$\lambda$ , нм	D
Нитрозо-R-соль	$1,21 \cdot 10^{-3}$	5,70	370	426
Метиленовый голубой	$1,81 \cdot 10^{-4}$	0,63	660	9,1
ПАР	$2,70 \cdot 10^{-3}$	5,75	390	34,9
ПАН	$2,00 \cdot 10^{-3}$	3,93	468	476
Арсеназо III	$1,98 \cdot 10^{-4}$	0,65	550	29,5
Арсеназо I	$1,69 \cdot 10^{-3}$	3,26	504	470
Торон	$5,80 \cdot 10^{-4}$	5,75	490	24,4
АК	$4,16 \cdot 10^{-3}$	10,8	500	431
Мурексид	$1,76 \cdot 10^{-3}$	6,16	520	0,5
Сульфарсазен	$8,84 \cdot 10^{-4}$	9,05	550	68,0

В результате эксперимента установлено, что с наиболее высокими коэффициентами распределения в фазу ПАВ извлекается ряд красителей трифенилметанового ряда: ПКФ, родамин 6G, БПК, алюминон, хромазуrol S и эриохромцианин R, а также ряд красителей другой природы: ПАН, арсеназо I, АК, нитрозо-R-соль.

### 5.1.2. КАЧЕСТВЕННОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭКСТРАКЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ С КРАСИТЕЛЯМИ В СИСТЕМЕ ВОДА – КАТАМИН АБ – ХЛОРИД НАТРИЯ

Для изучения экстракционных возможностей системы рассмотрено распределение некоторых ионов металлов в присутствии водорастворимых красителей, способных образовывать окрашенные комплексы с металлами (табл. 5.3). Исследования проводили визуально, отмечая наблюдающиеся изменения окрашивания водной фазы и экстракта. Кроме этого измеряли  $pH_{\text{равн. в.ф.}}$ . Значение исходного pH устанавливали исходя из справочных данных по комплексообразованию красителя с соответствующим ионом металла. Результаты исследования представлены в табл. 5.3.

Таблица 5.3

Экстракция ионов металлов в присутствии красителей в системе вода – катамин АБ – NaCl ( $V_{\text{общ.}} = 15$  мл;  $m_{\text{ПАВ}} = 2,2$  г;  $m_{\text{NaCl}} = 2,0$  г)

Реагент	Металл	$pH_{\text{равн. в.ф.}}$	$V_{\text{ф.ПАВ, мл}}$	Описание
Арсеназо I	-	2,30	2,8	ф.ПАВ красная, в.ф. бесцветная
	La	2,25	2,6	
	Zr	2,07	2,8	
Арсеназо III	-	3,65	2,2	ф.ПАВ сиреневая, в.ф. бесцветная
	La	3,63	2,2	ф.ПАВ темно-фиолетовая, в.ф. бесцветная
	Zr	3,9	2,2	ф.ПАВ фиолетовая; в.ф. бледно-фиолетовая
	Eu	3,63	2,2	ф.ПАВ синяя, в.ф. бесцветная
КО	-	5,87	2,6	ф.ПАВ красная, в.ф. розовая
	Zr	4,03	2,6	ф.ПАВ малиновая; в.ф. бледно-желтая

КО	La	5,85	2,6	ф.ПАВ фиолетовая, в.ф. голубая
	Sc	3,02	2,6	ф.ПАВ малиново-красная; в.ф. бледно-фиолетовая
ПАН	-	3,25	2,4	ф.ПАВ оранжевая, в.ф. бесцветная
	Co	3,12	2,4	ф.ПАВ грязно-зеленая, в.ф. бесцветная
БПК	-	6,60	2,4	ф.ПАВ малиновая, в.ф. бесцветная
	Ga	6,22	2,4	ф.ПАВ синяя, в.ф. бесцветная
ХАЗ	-	4,85	2,8	ф.ПАВ сиреневая, в.ф. бесцветная
	Sc	4,84	2,8	ф.ПАВ фиолетовая, в.ф. бесцветная
	-	6,77	2,8	ф.ПАВ красная, в.ф. бесцветная
	Cu	6,57	2,8	ф.ПАВ темно-синяя, в.ф. бесцветная
	Al	6,27	2,8	ф.ПАВ фиолетовая, в.ф. голубая
	-	4,85	2,6	ф.ПАВ сиреневая, в.ф. бесцветная
	Fe	4,73	2,6	ф.ПАВ сине-фиолетовая, в.ф. бесцветная
ПАР	-	8,21	2,8	ф.ПАВ оранжевая, в.ф. бесцветная
	Co	8,12	2,8	ф.ПАВ красная, в.ф. бесцветная
	-	10,30	2,6	ф.ПАВ кирпично-оранжевая, в.ф. бесцветная
	Cd	10,32	2,6	
	Zn	10,28	2,6	
	La	5,94	2,4	ф.ПАВ оранжевая; в.ф. бледно-оранжевая;
	Cu	5,62	2,4	ф.ПАВ малинового цвета; в.ф. бледно-розового;
	Sc	3,12	2,4	ф.ПАВ оранжевого цвета; в.ф. бледно-оранжевого цвета
ПКФ	-	8,95	2,8	ф.ПАВ красно-коричневая, в.ф. бесцветная
	Cd	8,26	2,8	
	Zn	8,26	2,8	
	-	5,40	2,4	ф.ПАВ бурая, в.ф. бесцветная
	Cu	5,38	2,4	ф.ПАВ темно-бурая, в.ф. бесцветная
	-	5,40	2,6	ф.ПАВ бурая, в.ф. бесцветная
	Al	5,35	2,6	ф.ПАВ бирюзовая, в.ф. бесцветная

ПКФ	-	7,73	2,8	ф.ПАВ красно-коричневая, в.ф. бесцветная
	Al	6,96	2,8	ф.ПАВ темно-синяя, в.ф. бесцветная
	Zr	7,15	2,6	ф.ПАВ грязно-зеленая, в.ф. бесцветная
	-	3,65	2,6	ф.ПАВ бурая, в.ф. бесцветная
	Ga	3,61	2,6	ф.ПАВ грязно-зеленая, в.ф. бесцветная
	-	4,82	2,6	ф.ПАВ бурая, в.ф. бесцветная
	Ga	4,75	2,6	ф.ПАВ темно-синяя, в.ф. бесцветная
Пирогаллоловый красный	-	6,47	2,2	ф.ПАВ темно-красная; в.ф. бледно-розовая
	Fe <sup>3</sup>	4,22	2,2	ф.ПАВ фиолетовая; в.ф. бесцветная
	Zr	1,9	2,2	ф.ПАВ малиновая; в.ф. бесцветная
Торон	-	6,06	2,4	ф.ПАВ оранжевая; в.ф. бледно-оранжевая
	Fe	4,3	2,4	ф.ПАВ оранжево-красная; в.ф. бесцветная
Кислотный хром сине-черный	-	6,1	2,3	ф. ПАВ тёмно-бордовая, в.ф. бесцветная
	Fe <sup>3</sup>	4,23	2,3	ф. ПАВ тёмно-коричневая; в.ф. бесцветная

Как видно из табл. 5.3 введение в систему красителей не меняет соотношения фаз. Красители практически полностью переходят в фазу ПАВ, которая имеет интенсивную окраску. Водная фаза или бесцветна, или имеет очень слабо выраженное окрашивание. При введении ионов металлов значение  $pH_{равн.в.ф.}$  несколько уменьшается, экстракт имеет интенсивную окраску, отличающуюся в большинстве случаев от окраски экстракта холостой пробы.

Таким образом, в системе катамин АБ – NaCl – вода – водорастворимый краситель происходит комплексообразование ионов металлов с органическими реагентами, о чем свидетельствует изменение окраски раствора по сравнению с исходной. Приведенные исследования показали перспективность использования системы для разработки экстракционно-фотометрических методов анализа.



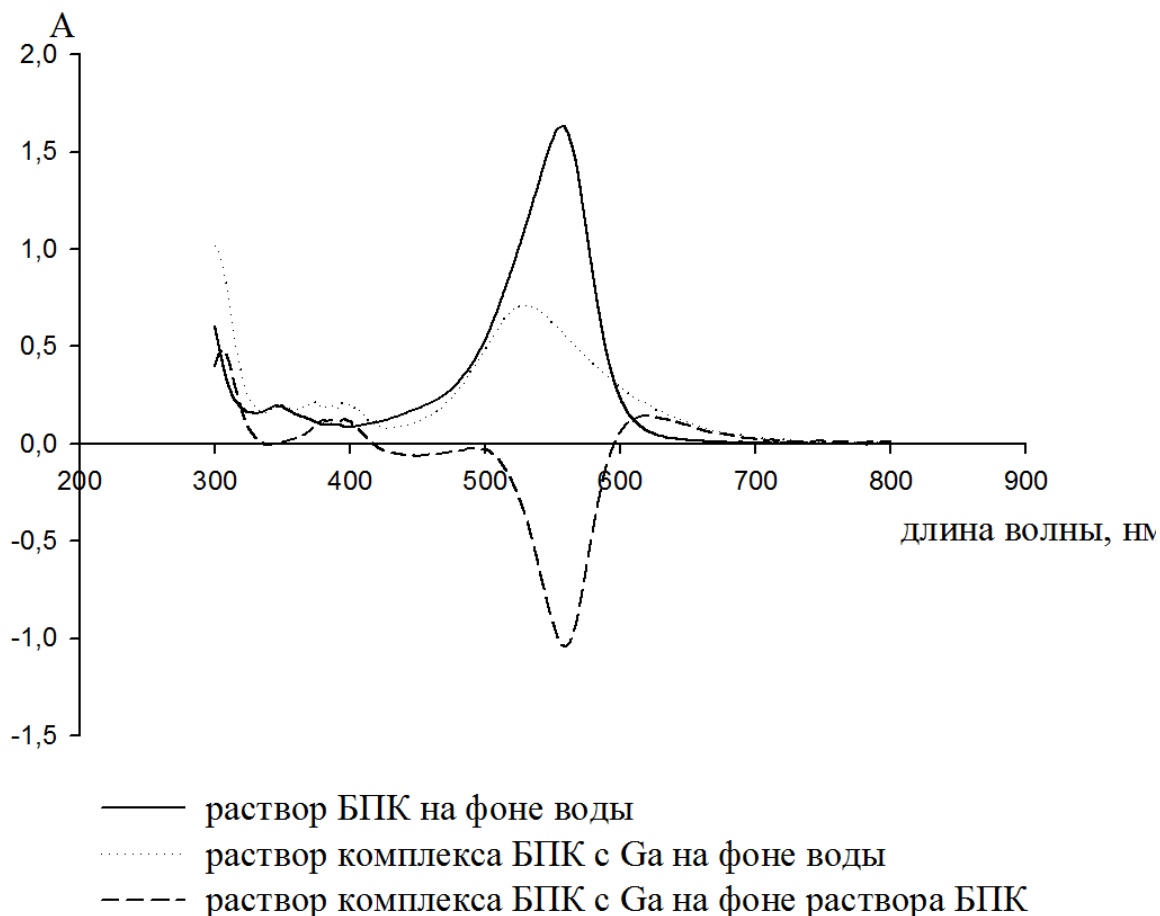


Рис. 5.1 Спектры светопоглощения водных растворов БПК и его комплекса с галлием (СФ 2000,  $l = 1$  см;  $\text{pH} = 7,08$ ; 1 мл  $8,96 \cdot 10^{-4}$  моль/л БПК, 1 мл  $1,34 \cdot 10^{-3}$  моль/л Ga)

В некоторых случаях, несмотря на визуальную разницу в окраске экстрактов реагента и его комплекса с ионом металла, разработка экстракционно-фотометрического метода анализа оказалась бесперспективной из-за низкой контрастности реакции. Например, в случае экстракции галлия с БПК. По результатам предварительных исследований визуально наблюдалась разница в окраске экстрактов БПК и его комплекса с галлием. Однако анализ спектров светопоглощения, снятых при  $\text{pH} = 7,08$ , показал не перспективность дальнейшего изучения этих комплексов (рис. 5.1).

### 5.1.3. ЭКСТРАКЦИЯ ЛАНТАНА С АРСЕНАЗО I В СИСТЕМЕ ВОДА – КАТАМИН АБ – ХЛОРИД НАТРИЯ

Поскольку экстракция лантана в присутствии арсеназо I в системе вода – катамином АБ – NaCl сопровождается изменением окраски экстракта и сам краситель извлекается с коэффициентом распределения  $>100$  (табл.5.3), представляло интерес изучить возможность экстракционно-фотометрического определения La с арсеназо I в системе вода – катамин АБ – NaCl.

Известно, что условиями фотометрического определения РЗЭ с арсеназо I являются:  $pH = 8$ ,  $\lambda_{max} = 570$  нм [150]. Экстракцию 100 мкг La проводили в делительных воронках. Для определения оптической плотности экстракта его количественно переносили в мерную колбу на 25 мл, доводили до метки дистиллированной водой. В качестве раствора сравнения использовали приготовленную в аналогичных условиях холостую пробу. Измерение оптической плотности проводили на КФК-3 (рис. 5.2).

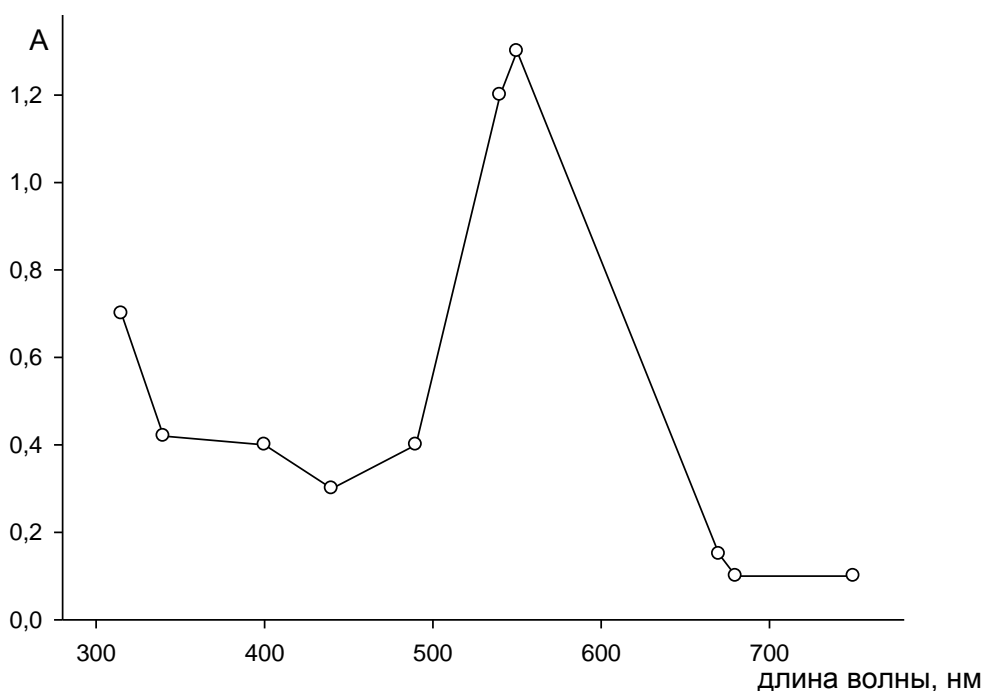


Рис. 5.2. Спектр светопоглощения экстракта, содержащего 100 мкг La

Установлено, что  $A_{max}=1,28$  наблюдается при 540 нм.

Изучена зависимость оптической плотности экстракта от  $pH_{равн.в.ф}$ , результаты представлены в табл. 5.4.

Зависимость оптической плотности экстракта от  $pH_{\text{равн.в.ф.}}$ 

№	$C(\text{NH}_3, \text{HCl}), \text{ моль/л}$	$pH_{\text{равн.в.ф.}}$	$pH_{\text{р-ра экстракта}}$	A
1	0,0008 ( $\text{NH}_3$ )	8,42 (7,75)*	7,79 (7,51)*	1,281
2	0,0032 ( $\text{NH}_3$ )	9,27 (9,33)*	8,09 (8,43)*	0,593
3	0,0017 ( $\text{HCl}$ )	2,94 (2,73)*	4,36 (4,42)*	-0,044

\* В скобках указаны значения  $pH$  холостой пробы.

Как видно из табл. 5.4, максимальная оптическая плотность находится при значении  $pH$  раствора экстракта около 8, что совпадает с литературными данными. Способность экстракта растворяться в воде позволяет поддерживать постоянное значение измеряемых  $pH$  с помощью буферных растворов.

#### 5.1.4. ЭКСТРАКЦИЯ ГАЛЛИЯ С ПКФ В СИСТЕМЕ ВОДА – КАТМИН АБ – ХЛОРИД НАТРИЯ

Из литературных данных известно, что ПКФ является широко используемым реагентом для фотометрического определения ряда ионов металлов ( $\text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Sc}$ ,  $\text{Ti(IV)}$ ,  $\text{Zr}$  и др.) [151]. По результатам предварительных исследований (табл. 5.1) для дальнейшего рассмотрения были выбраны системы:  $\text{Ga}$  – ПКФ – катамин АБ.

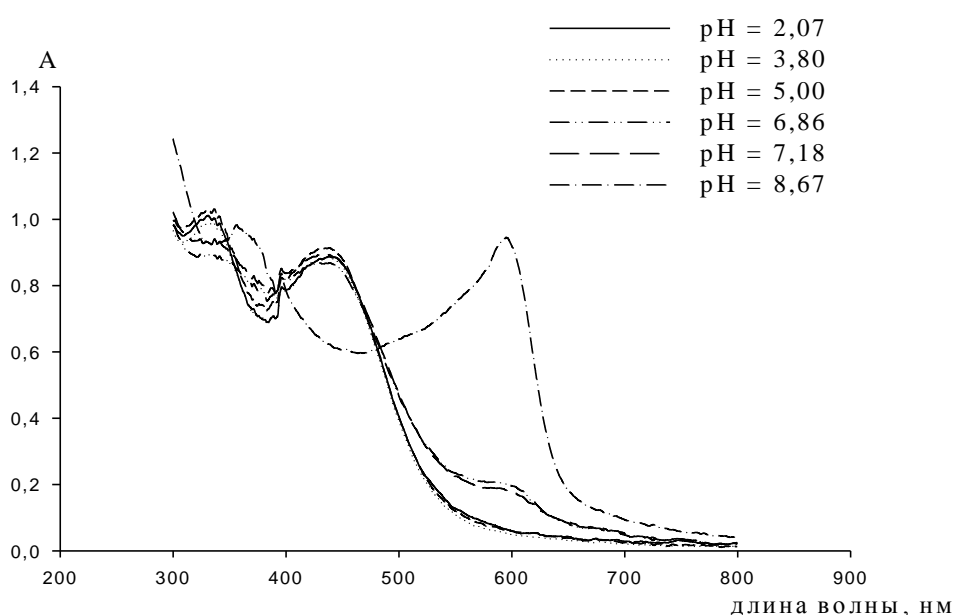


Рис. 5.3. Спектры светопоглощения растворов ПКФ при различном значении  $pH$  ( $C_{\text{Ф}} 2000$ ,  $l = 1 \text{ см}$ ,  $C_{\text{ПКФ}} = 8,64 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ ,  $m_{\text{Ga}} = 93,4 \text{ мкг/л}$ )

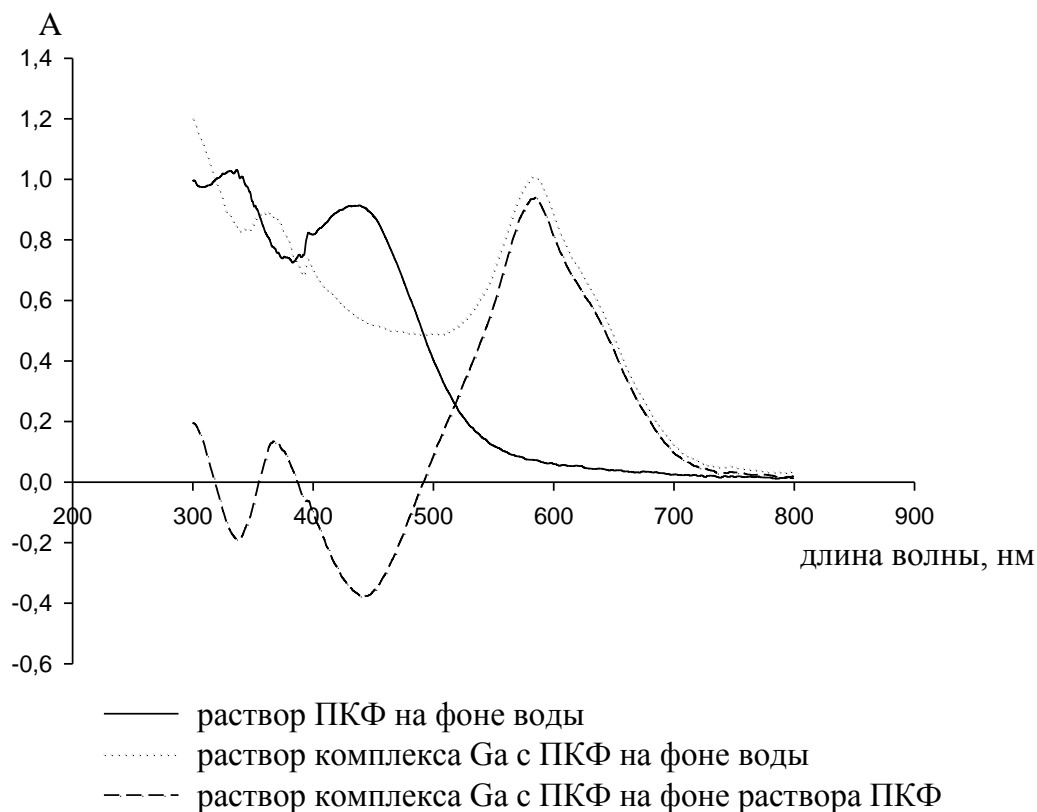


Рис. 5.4. Спектры светопоглощения водных растворов ПКФ и его комплекса с галлием (СФ 2000,  $l = 1$  см;  $\text{pH} = 5,00$ ; 1 мл  $2,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л ПКФ, 1 мл  $1,34 \cdot 10^{-3}$  моль/л Ga)

При различном значении  $\text{pH}$  сняты спектры светопоглощения водных растворов ПКФ (рис. 5.3). На кривых светопоглощения реагента в видимой области имеется два максимума, при  $\text{pH}$  от 2 до 5,5 спектры идентичны, максимумы поглощения находятся при 331 и 438 нм. С увеличением  $\text{pH}$  происходит смещение максимумов в более длинноволновую область и при  $\text{pH}$  больше 8 четкий максимум светопоглощения наблюдается в области 600 нм. На основании полученных данных дальнейшие исследования проводились в интервале  $\text{pH}$  5,00 – 7,00. Сняты спектры светопоглощения водных растворов и растворов экстрактов ПКФ и его комплекса с галлием при  $\text{pH}$  5,0 (рис. 5.4) и 6,86 (рис. 5.6).

Спектр комплекса ПКФ с галлием на фоне реагента при  $\text{pH}$  5,0 имеет максимум при 586 нм, что соответствует появлению в молекуле комплексного соединения еще одной цепи сопряжения. Контрастность реакции составляет 148 нм (рис. 5.4).

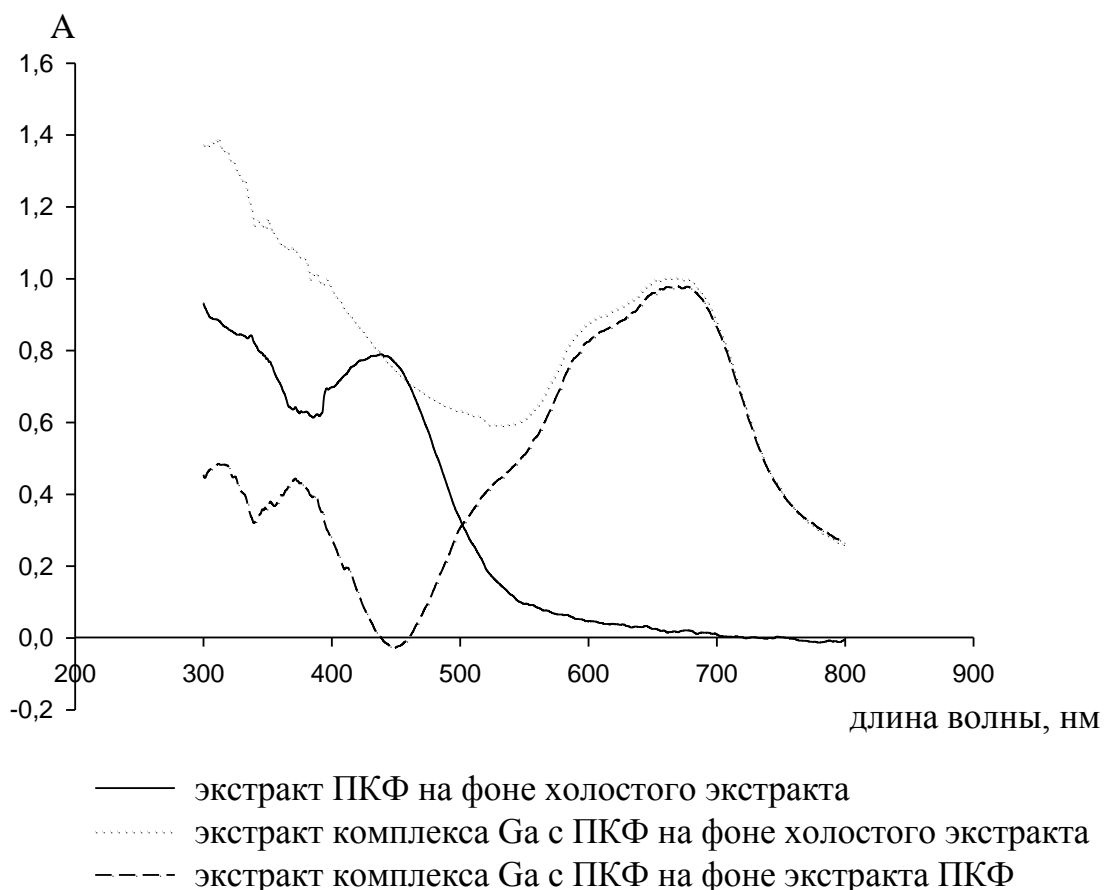


Рис. 5.5. Спектры светопоглощения растворов экстрактов ПКФ и его комплекса с галлием (СФ 2000,  $l = 1$  см; рН = 5,00; 1 мл  $2,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л ПКФ, 1 мл  $1,34 \cdot 10^{-3}$  моль/л Ga)

Исследование спектральных характеристик растворов экстрактов (рис. 5.5) показало, что в присутствии катамина АБ происходит сдвиг максимума светопоглощения комплекса до 679 нм. Контрастность реакции увеличивается до 230 нм, при этом оптическая плотность не претерпевает существенных изменений (0,98 – экстракт, 0,94 – водный раствор).

Из рис. 5.6 видно, что спектр комплекса ПКФ с галлием на фоне реагента при рН 6,86 имеет максимум при 582 нм, а в растворе экстракта (рис. 5.7) – 607 нм. Контрастность реакции в растворах экстракта составляет 168 нм, а в водных растворах – 143 нм.

Для изучения влияния ПАВ на спектрофотометрические характеристики красителя и его комплекса с галлием сняты спектры светопоглощения водных

растворов ПКФ и его комплекса с галлием в присутствии фазы ПАВ при pH 6,86 (рис. 5.8).

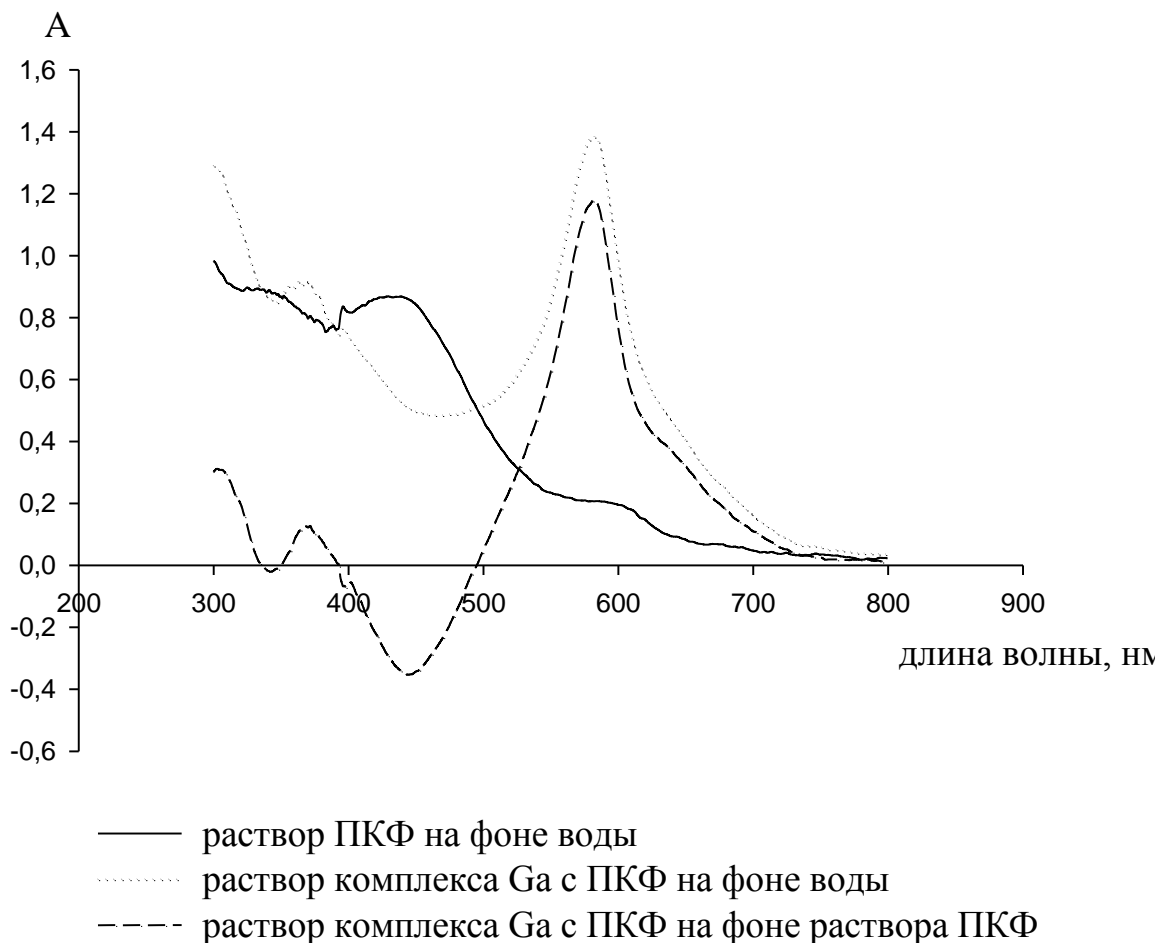


Рис. 5.6. Спектры светопоглощения водных растворов ПКФ и его комплекса с галлием (СФ 2000,  $l = 1$  см; pH = 6,86; 1 мл  $2,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л ПКФ, 1 мл  $1,34 \cdot 10^{-3}$  моль/л Ga)

Исследования показали, что введение ПАВ не приводит к сдвигу максимумов светопоглощения комплексов. Однако, в присутствии фазы ПАВ значительно увеличивается светопоглощение комплексов в длинноволновой области от 620 до 750 нм. В спектре поглощения красителя в области 600 нм появляется заметный максимум, что может быть вызвано образованием ионного ассоциата КПАВ – катамина АБ с ПКФ. Значение оптической плотности растворов комплексов ПКФ с галлием несколько уменьшается.

Следует отметить разницу в спектрах светопоглощения красителя, полученных после экстракции и в водных растворах в присутствии фазы ПАВ. В об-

ласти поглощения комплекса в растворе экстракта поглощение красителя незначительно и оптическая плотность комплекса выше.

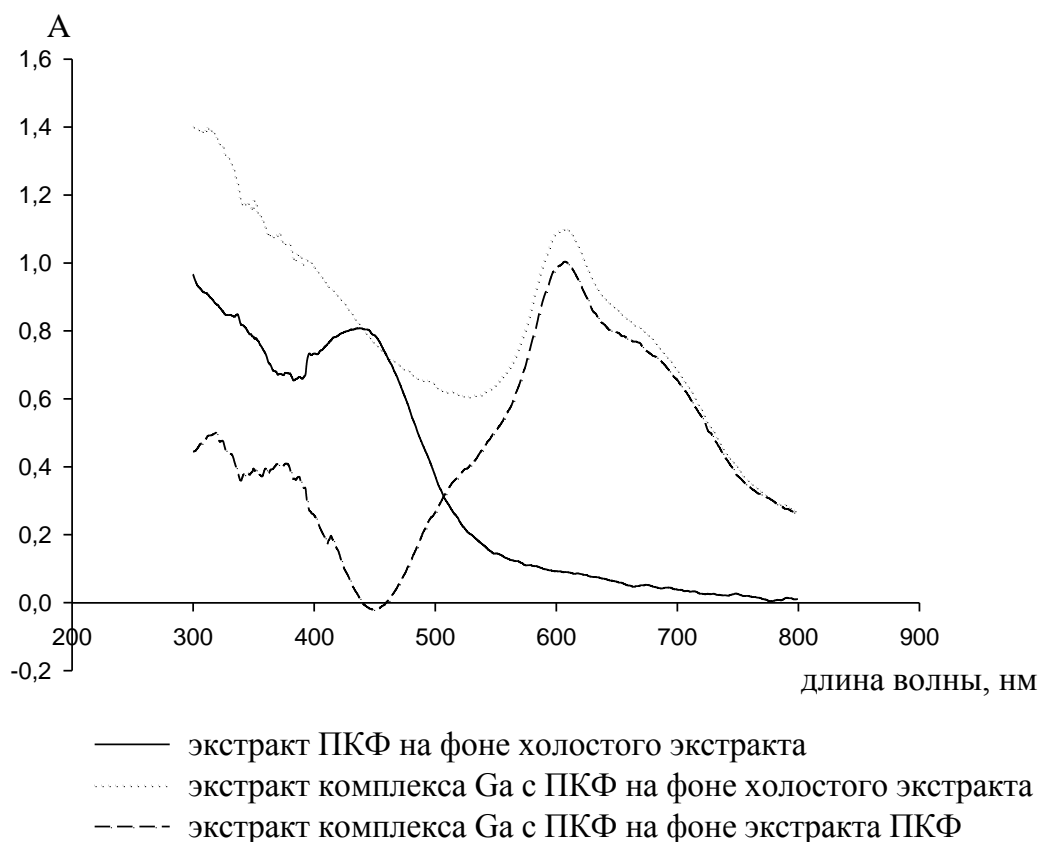


Рис. 5.7. Спектры светопоглощения растворов экстрактов ПКФ и его комплекса с галлием (СФ 2000,  $l = 1$  см; рН = 6,86; 1 мл  $2,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л ПКФ, 1 мл  $1,34 \cdot 10^{-3}$  моль/л Ga)

Изучено влияние рН на оптическую плотность растворов комплексов галлия с ПКФ (рис. 5.9). Для этого в мерные колбы на 25 мл вводили 93,43 мкг Ga, 1 мл  $2,61 \cdot 10^{-3}$  моль/л раствора ПКФ, создавали необходимое значение кислотности и доводили объем дистиллированной водой до метки. Замеряли оптическую плотность при  $\lambda = 580$  нм в кюветах на 1 см. Максимум светопоглощения комплексов ПКФ с галлием находится в интервале рН = 6,00-7,50, что согласуется с литературными данными [152].

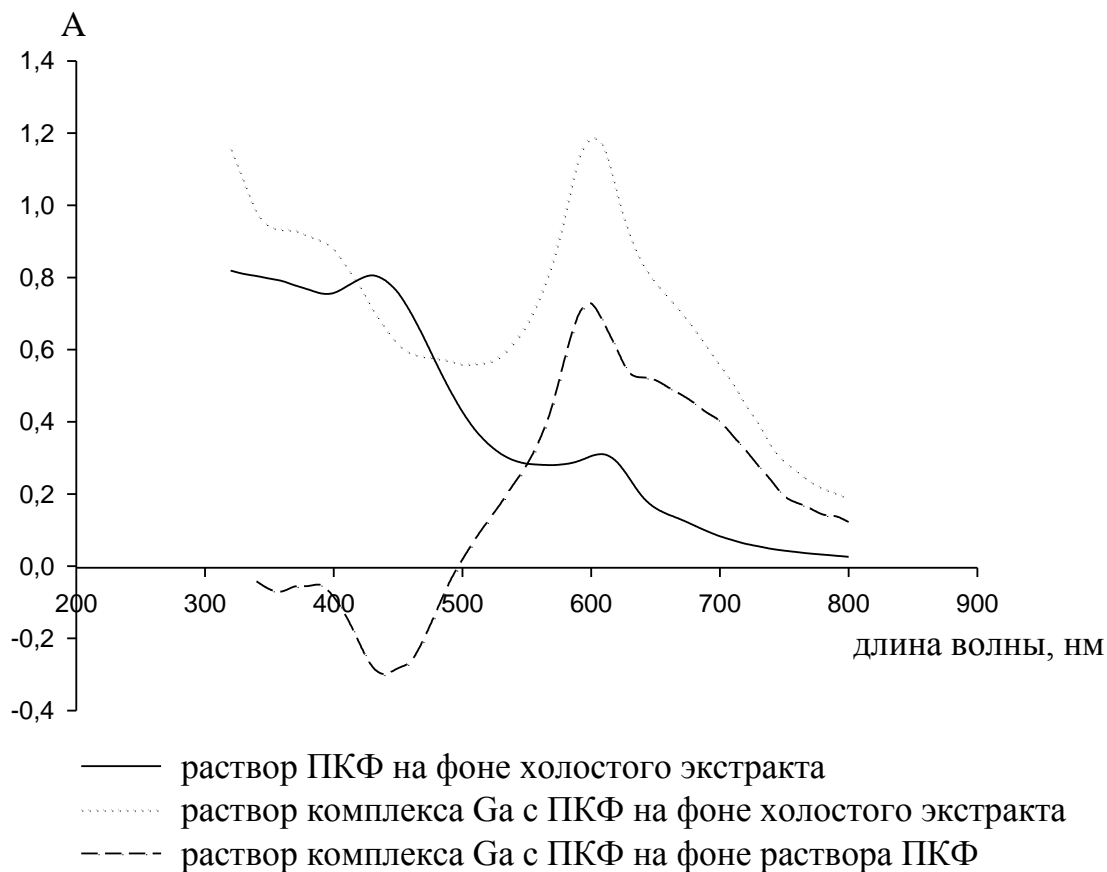


Рис. 5.8. Спектры светопоглощения растворов ПКФ и его комплекса с галлием с добавлением фазы ПАВ (СФ 2000,  $l = 1$  см; рН = 6,86; 1 мл  $2,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л ПКФ, 1 мл  $1,34 \cdot 10^{-3}$  моль/л Ga)

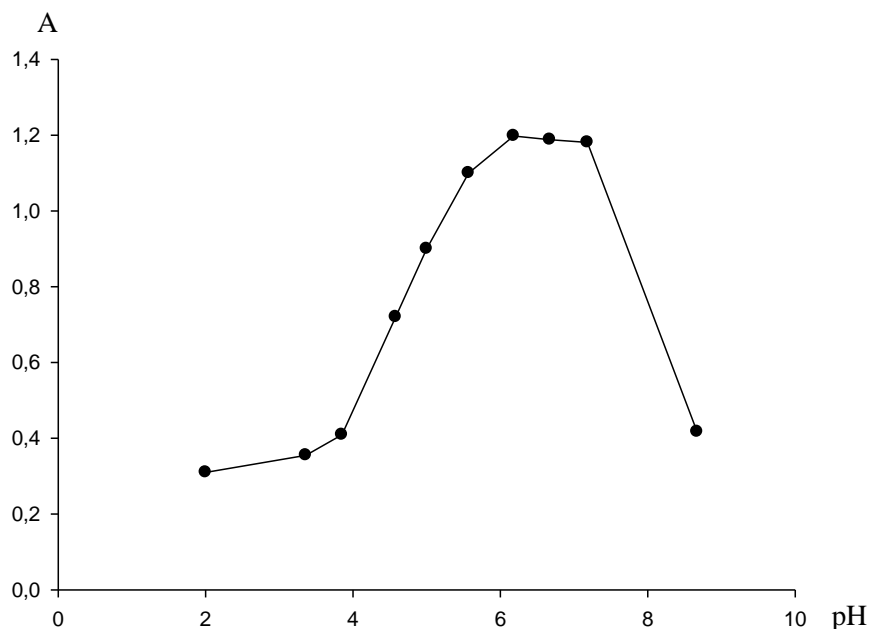


Рис. 5.9. График зависимости оптической плотности комплекса галлия с ПКФ от рН (Юнико 1201,  $\lambda = 580$  нм,  $l = 1$  см)



Рассмотрена зависимость оптической плотности экстрактов комплексов галлия с ПКФ от времени (рис. 5.10). Окраска комплексов ПКФ с галлием развивается быстро и оптическая плотность образующихся комплексов стабильна во времени. В присутствии катамина АБ оптическая плотность комплексов несколько выше, чем в водных растворах и практически не изменяется в интервале от 15 до 40 минут.

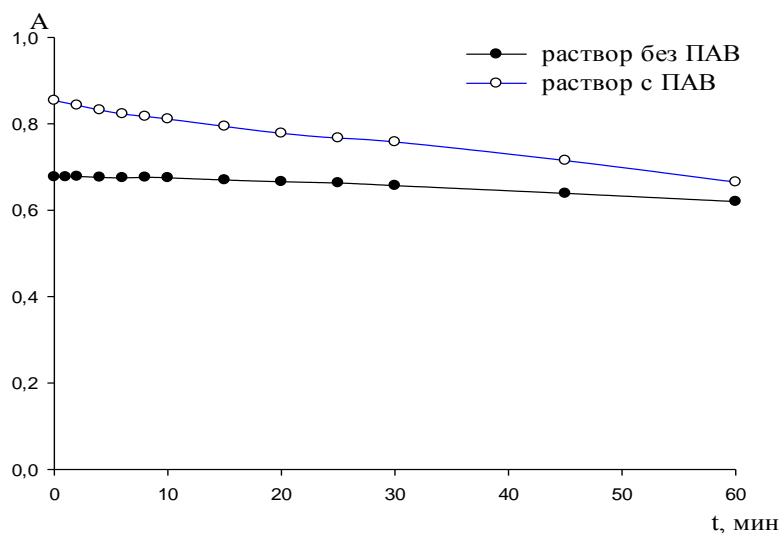


Рис. 5.10. График зависимости оптической плотности комплекса галлия с ПКФ от времени (Юнико 1201,  $\lambda = 602 \text{ нм}$ ,  $l = 1 \text{ см}$ ,  $\text{pH} = 6,86$ )

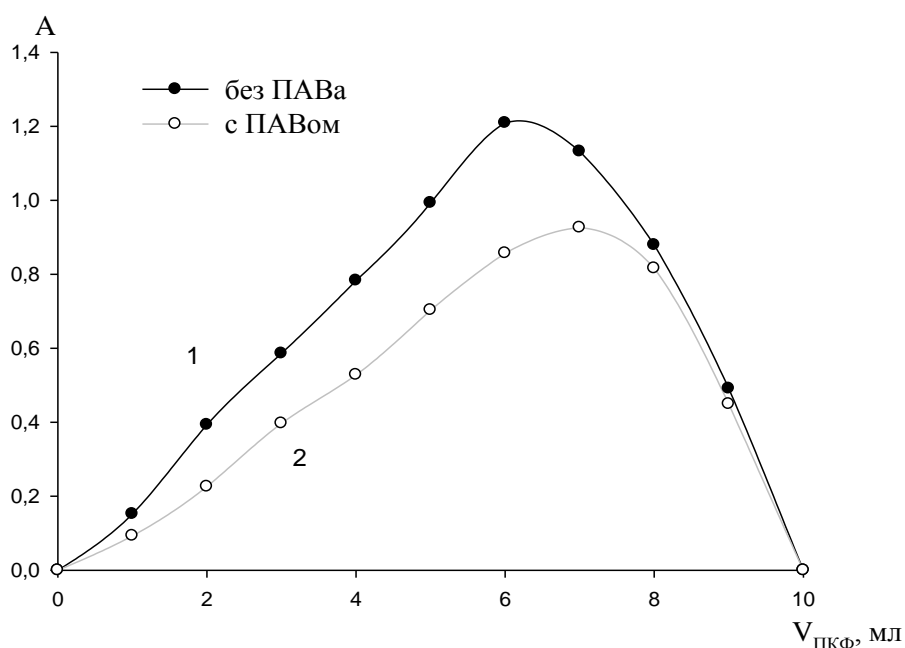


Рис. 5.11. Определение состава комплекса Ga – ПКФ методом изомолярных серий (Юнико 1201,  $l = 0,5 \text{ см}$ ,  $\text{pH} = 6,86$ ) 1 – без катамина АБ,  $\lambda = 580 \text{ нм}$ ; 2 – с добавлением катамина АБ,  $\lambda = 602 \text{ нм}$

Методами изомолярных серий (рис. 5.11) и насыщения (рис. 5.12) определен состав извлекаемого комплекса галлия с ПКФ.

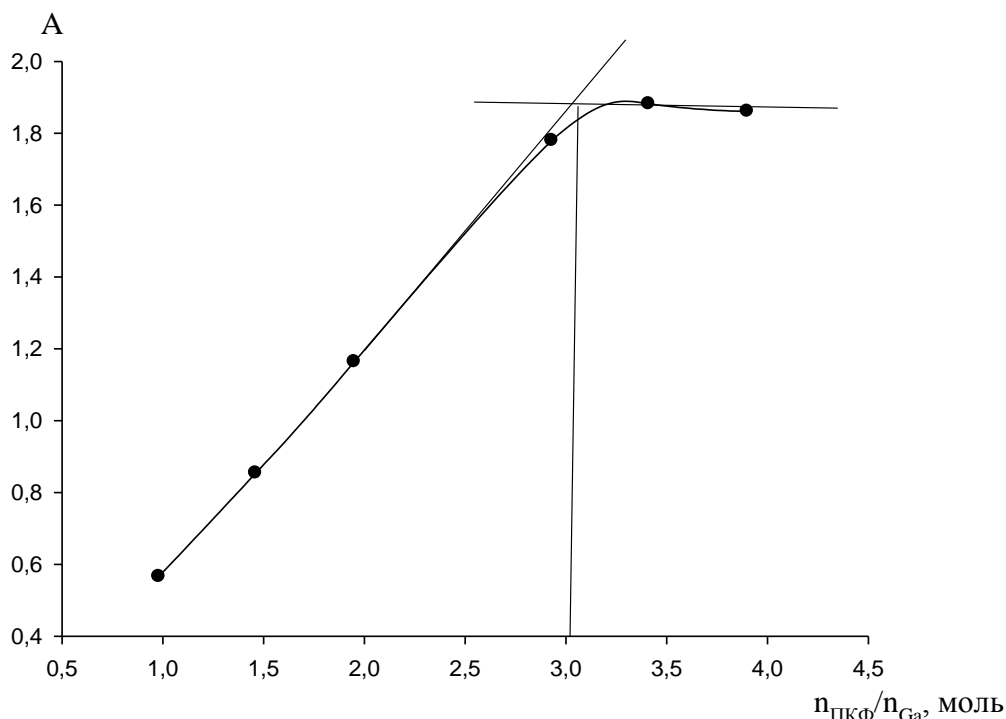


Рис. 5.12. Определение состава комплекса Ga – ПКФ методом насыщения при экстракции 93,4 мкг Ga в системе вода – катамин АБ – NaCl (Юнико 1201,  $\lambda = 602$  нм,  $l = 1$  см, pH = 6,86)

Полученные данные свидетельствуют о том, что соотношение Ga : ПКФ в комплексе, полученном в водных растворах, близко 1:2, что согласуется с литературными данными по комплексообразованию ионов металлов с ПКФ. Добавление в раствор катамина АБ приводит к образованию комплекса с соотношением Ga : ПКФ = 1:3. Это связано с многоцентровым взаимодействием полидентатных лигандов как по хелатообразующим, так и по ауксохромным группам в присутствии КПАВ. Для ПКФ в присутствии ионов разных металлов наблюдается увеличение числа катионов, присоединяющихся к реагенту при замещении протона одной из ауксохромных групп ПКФ катионами ПАВ с образованием ионного ассоциата.

Методом разбавления Бабко определена константа устойчивости извлекаемого комплекса. Для этого в делительную воронку помещали 1,7 мл  $4,47 \cdot 10^{-4}$  моль/л раствора галлия и 1,1 мл  $1,34 \cdot 10^{-3}$  моль/л раствора ПКФ (Ga :

ПКФ = 1:2), 2,2 мл ПАВ, 8 мл 25% раствора хлорида натрия, доводили дистиллированной водой до 15 мл и перемешивали. Экстракт количественно переносили в колбу на 25 мл, добавляли 2 мл буферного раствора с  $\text{pH} = 6,86$ , доводили водой до метки. Полученный раствор разбавляли в 5 и 10 раз и измеряли оптическую плотность у всех трех полученных растворов. Полученный результат  $\beta = 1,44 \cdot 10^{15}$  согласуется с литературными данными  $\beta = 1,3 \cdot 10^{17}$  [150].

Для изучения возможности экстракционно-фотометрического определения галлия построен градуировочный график (рис. 5.13). Для построения градуировочного графика в делительные воронки вводили соответствующее количество раствора сульфата галлия содержанием 23,36 мкг/мл, 0,5 мл  $2,59 \cdot 10^{-3}$  моль/л раствора ПКФ, 2,2 мл раствора ПАВ, 8 мл 25% раствора хлорида натрия, доводили дистиллированной водой до общего объема 15 мл. После расслоения фазу ПАВ, содержащую комплекс галлия с ПКФ, переносили в мерные колбы на 25 мл, добавляли 2 мл буферного раствора с  $\text{pH} = 6,86$ , доводили до метки дистиллированной водой и измеряли оптическую плотность при 602 нм относительно раствора экстракта холостого опыта в кюветах на 1 см.

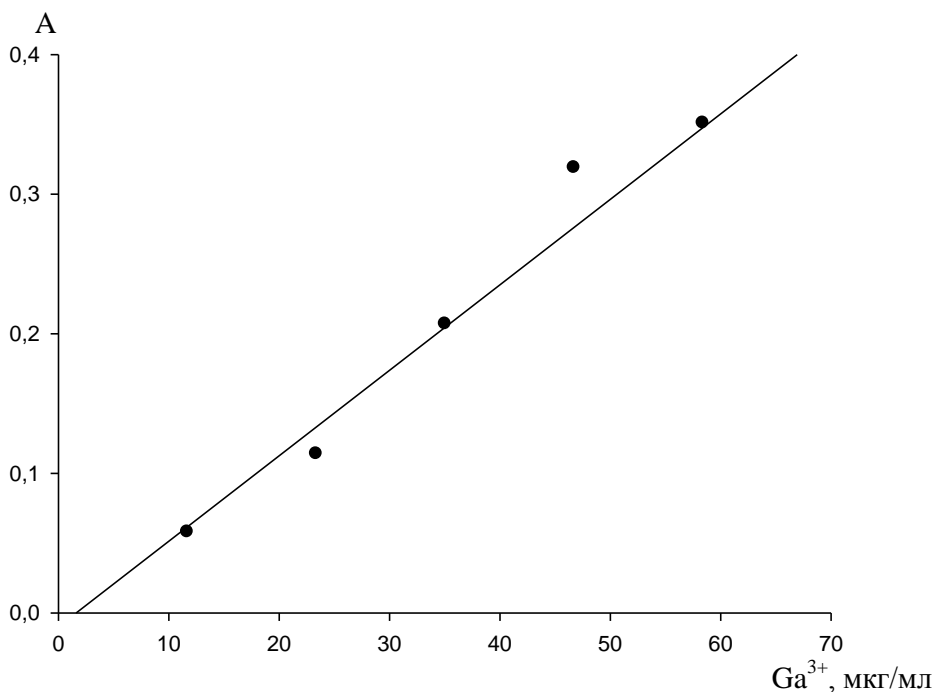


Рис. 5.13. Градуировочный график для экстракционно-фотометрического определения галлия с ПКФ в системе вода – катамин АБ – NaCl (Юнико 1201,  $\lambda = 602$  нм,  $l = 1$  см,  $\text{pH} = 6,86$ )

Градуировочному графику соответствует уравнение прямой, полученное методом наименьших квадратов:

$$A = 0,0061m_{Ga} - 0,009 \quad (R^2 = 0,969)$$

График линеен в интервале содержания галлия в экстракте от 11 до 60 мкг/мл. Рассчитанное значение коэффициента молярного поглощения  $1,1 \cdot 10^4$  ( $\lambda_{max} = 602$  нм) сопоставимо со спектрофотометрическими характеристиками комплексного соединения галлия с ПКФ в водных растворах  $2,6 \cdot 10^4$  [150].

## 5.2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ВОДА – КАТАМИН АБ – НИТРАТ АММОНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ – ФОТОМЕТРИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

Для изучения экстракционных возможностей системы вода – катамин АБ –  $NH_4NO_3$  рассмотрено распределение некоторых ионов металлов в присутствии водорастворимых красителей – АК, сульфарсазена, БПК, пирогаллового красного, способных образовывать окрашенные комплексы с металлами (табл. 5.5).

Таблица 5.5

Экстракция ионов металлов в системе вода – катамин АБ –  $NH_4NO_3$  в присутствии красителей ( $V_{общ} = 15$  мл;  $V_{ПАВ} = 2,2$  мл;  $m_{NH_4NO_3} = 0,33$  г)

Реагент	Металл	pH <sub>равн</sub> в.ф.	V <sub>ф.ПАВ</sub> , мл	Описание
АК	-	4,96	1,8	ф.ПАВ вишневая, в.ф. бесцветная
	In	1,69	2,0	ф.ПАВ красно-оранжевая, в.ф. бесцветная
	Pb	4,71	1,8	ф.ПАВ фиолетовая, в.ф. бесцветная
	Cu	4,95	1,8	ф.ПАВ вишневая, в.ф. бесцветная
	Zn	4,83	1,6	ф.ПАВ малиновая, в.ф. бесцветная
	-	9,45	1,8	ф.ПАВ фиолетово, в.ф. бесцветная
	Cd	9,34	2,0	ф.ПАВ темно-фиолетовая, в.ф. бесцветная
	Sr	9,49	1,2	ф.ПАВ фиолетовая, в.ф. бесцветная

Сульфарсазен	-	9,5	1,8	ф.ПАВ светло-вишневая, в.ф. бесцветная
	Zn	9,41	1,8	ф.ПАВ оранжевая, в.ф. бесцветная
	Cd	9,58	1,8	ф.ПАВ вишневая; в.ф. бледно-фиолетовая
	Hg	9,61	1,8	ф.ПАВ красно-вишневая, в.ф. бесцветная, выпадает осадок
	Pb	9,55	0,8	ф.ПАВ желтая, в.ф.бесцветная, выпадает осадок
ПАН	-	5,6	2,0	ф.ПАВ светло-оранжевая, в.ф.бесцветная
	Cu	5,63	2,0	ф.ПАВ кирпично-красная, в.ф.бесцветная
БПК	$V_{\text{ПАВ}}=4$ мл, $m(\text{NH}_4\text{NO}_3)=0,67$ г			
	-	4,85	2,0	ф.ПАВ фиолетовая, в.ф. бесцветная
	Pb	4,83	1,9	ф.ПАВ синяя; в.ф. бесцветная
	-	9,41	2,0	ф.ПАВ грязно-фиолетовая, в.ф.бес-цветная
	Co	9,25	2,0	ф.ПАВ грязно-синяя, в.ф.коричневая
	Cd	9,42	1,9	ф.ПАВ темно-синяя, в.ф.бесцветная
Пирогалловый красный	-	4,87	2,0	ф.ПАВ вишневая, в.ф.бесцветная
	Pb	4,83	2,0	ф.ПАВ фиолетовая, в.ф.бесцветная
	-	9,3	1,9	ф.ПАВ грязно-красная, в.ф.бесцветная
	Co	9,21	1,8	ф.ПАВ светло-желтая, в.ф.светло-фиолетовая

Как видно из табл. 5.6 введение в систему вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  красителей не меняет соотношения фаз. Значение рН создавалось исходя из данных справочника по комплексообразованию.

Изучение межфазного распределения красителей показало, что они почти полностью переходят в фазу ПАВ, которая имеет интенсивную окраску, цвет её определяется значением рН. Водная фаза или бесцветна, или имеет очень слабо выраженное окрашивание.

При введении ионов металлов значение  $pH_{\text{равн.в.ф.}}$  несколько уменьшается, экстракт имеет интенсивную окраску, отличающуюся в большинстве случаев от окраски экстракта холостой пробы.

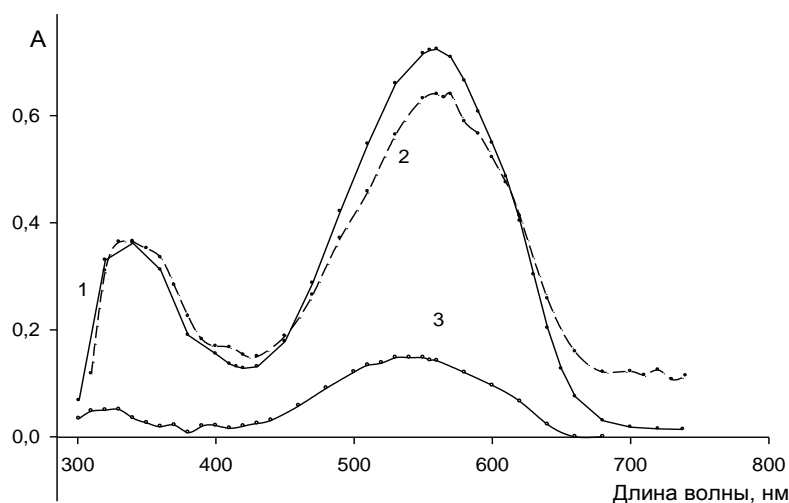


Рис. 5.14. Спектры светопоглощения растворов экстрактов АК и его комплекса с кадмием при  $pH\ 9,34$ : 1 – раствора АК на фоне воды; 2 – раствора АК и Cd на фоне воды; 3 – комплекс на фоне реагента ( $l=1\ \text{мм}$ )

По результатам предварительных исследований визуально наблюдалась разница в окраске экстрактов АК и его комплекса с металлами. Однако анализ спектров светопоглощения, снятых при  $pH = 9,34$  и  $pH = 4,83$ , показал не перспективность дальнейшего изучения этих комплексов из-за отсутствия контрастности реакции, так же кривая комплекса на фоне реагента носит размытый характер (рис. 5.14-5.17).

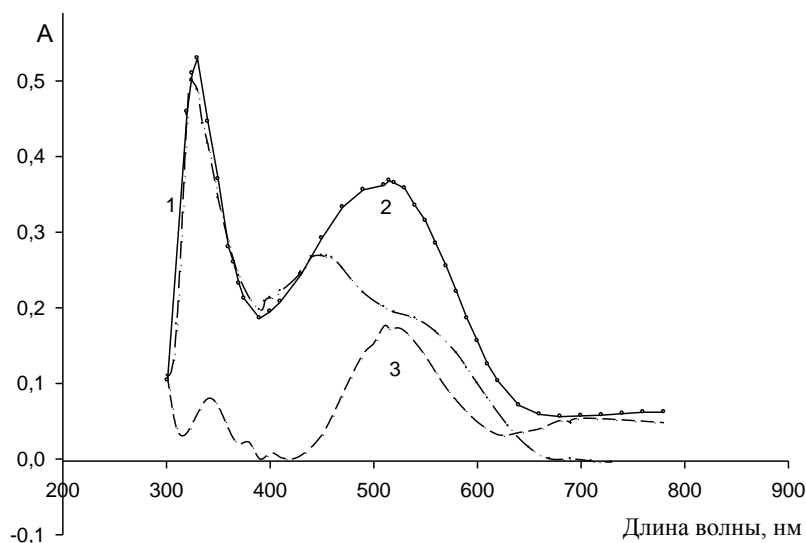


Рис. 5.15. Спектры светопоглощения растворов экстрактов АК и его комплекса со свинцом при  $pH\ 4,83$ : 1 – раствора АК на фоне воды; 2 – раствора АК и Cd на фоне воды; 3 – комплекс на фоне реагента ( $l=1\ \text{мм}$ )

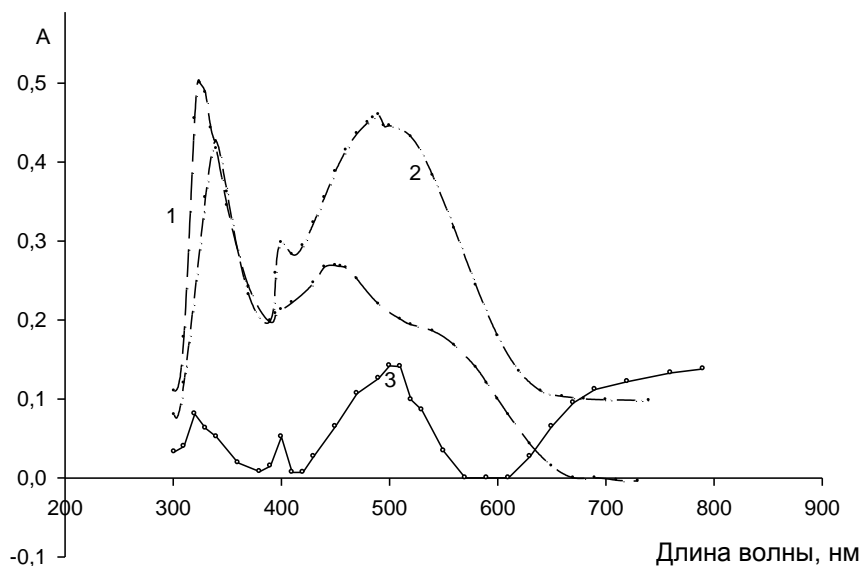


Рис. 5.16. Спектры светопоглощения растворов экстрактов АК и его комплекса с цинком при рН 4,83: 1 – раствора АК на фоне воды; 2 – раствора АК и Zn на фоне воды; 3 – комплекс на фоне реагента ( $l=1$  мм)

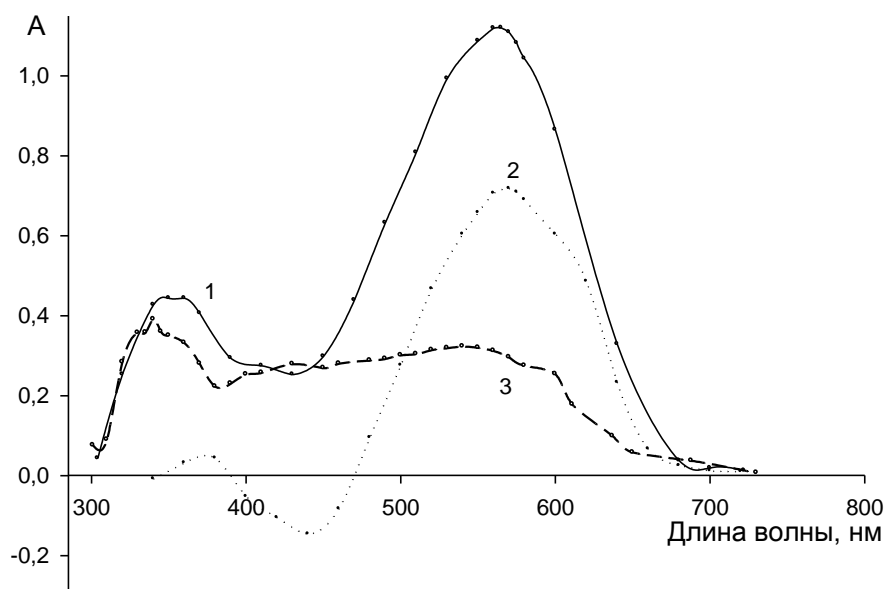


Рис. 5.17. Спектры светопоглощения растворов экстрактов АК и его комплекса со стронцием при рН 9,34: 1 – раствора АК на фоне воды; 2 – раствора АК и стронция на фоне воды; 3 – комплекс на фоне реагента ( $l=1$  мм)

### 5.2.1. ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ(II) С ПАН В СИСТЕМЕ ВОДА – КАТАМИН АБ – НИТРАТ АММОНИЯ

Поскольку коэффициент распределения ПАН в системе вода – катамин АБ – NaCl высок и составляет 476 (см. табл. 5.3) представляло интерес изучить

распределение ПАН в системе вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и рассмотреть экстракцию микроколичеств меди в данной системе. Экстракцию проводили в градуированных пробирках. Для определения оптической плотности экстракт переносили пипеткой в кювету, измерения проводили на КФК-3-01.

На рис. 5.18 представлены спектры светопоглощения раствора ПАН и его комплекса с медью.

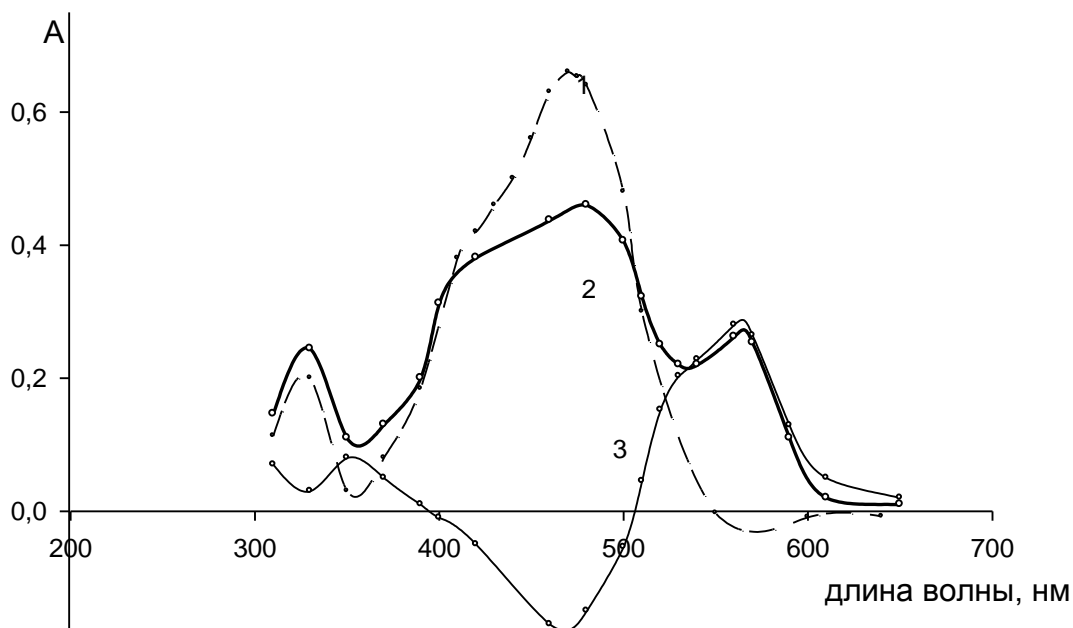


Рис. 5.18. Спектры светопоглощения растворов экстрактов ПАН и его комплекса с медью: 1 – 124,5 мкг/л раствора ПАН на фоне воды; 2 – 124,5 мкг/л раствора ПАН и 32 мкг/мл  $\text{Cu}(\text{II})$  на фоне воды; 3 – комплекс на фоне реагента ( $l=1$  мм)

Максимум светопоглощения реагента находится при 480 нм, что соответствует светопоглощению его молекулярной формы. Спектр светопоглощения комплекса на фоне воды имеет два максимума, при 485 нм, отвечающий электронным колебаниям реагента и при 560 нм, что соответствует комплексному соединению меди с ПАН, что согласуется с литературными данными по комплексообразованию ионов меди с ПАН [153]. Контрастность реакции (разность между максимумами поглощения реагента и комплекса) составляет 80 нм.

Изучено влияние pH на извлечение меди. В качестве определяемого параметра использовали значение оптической плотности растворов экстрактов. Исследования проводили в градуированных пробирках с вводом 1 мл 0,0005 моль/л раствора ПАН, 2 мл 0,0001 моль/л раствора  $\text{CuSO}_4$  и разного количества



растворов 1 моль/л раствора ацетата натрия и 1 моль/л раствора уксусной кислоты при сохранении общего объема системы 15 мл. Исследования показали, что оптимальным является интервал pH 3-4 (рис. 5.19).

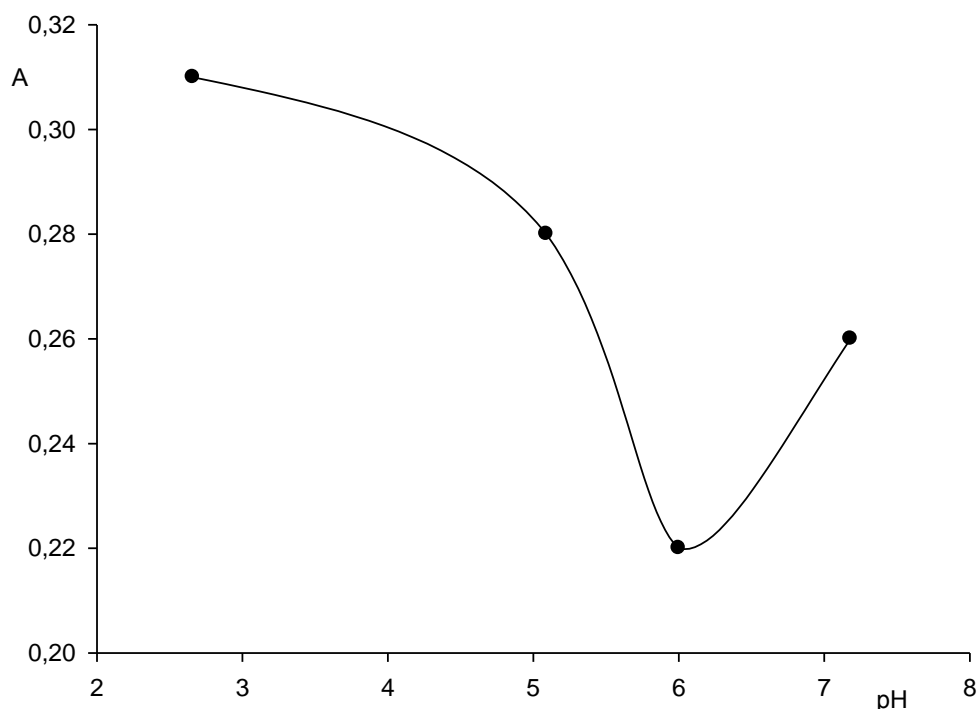


Рис. 5.19. Зависимость оптической плотности растворов экстракта комплекса Cu с ПАН от pH в системе вода – катамин АБ – нитрат аммония ( $C_{Cu} = 32$  мкг/л,  $C_{ПАН} = 124,5$  мкг/л,  $\lambda = 560$  нм,  $l = 1$  мм)

Методом изомолярных серий и методом насыщения определен состав извлекаемого комплекса меди с ПАН (рис. 5.20, 5.21). Оба метода показали соотношение  $[Cu] : [ПАН]$  в экстрагируемом комплексе, равное 1:1. При экстракции меди (II) с ПАН в хлороформ из бромидных, тиоцианатных, хлоридных и ацетатных растворов образуются комплексы аналогичного состава [83].

При введении в систему вода – катамин АБ –  $NH_4NO_3$  большого количества спиртового раствора ПАН (7-9 мл) наблюдается гомогенизация системы.

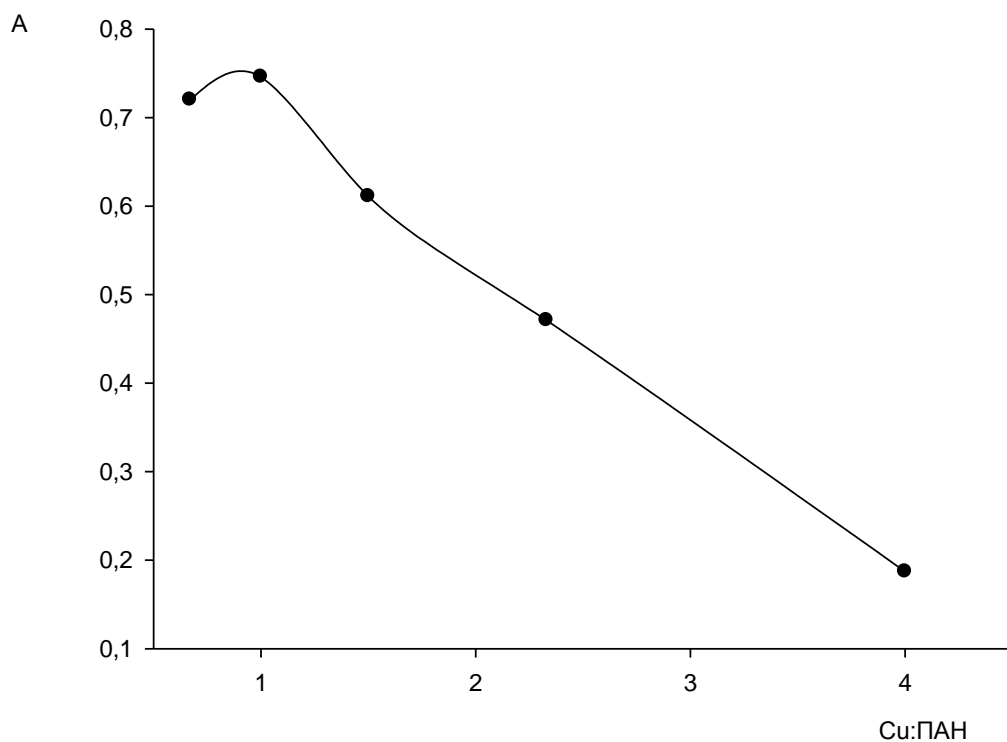


Рис. 5.20. Определение состава комплекса Cu – ПАН ( $\text{CuL}_n$ ) методом изомолярных серий в системе вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $\lambda=560$  нм,  $l=1$  мм)

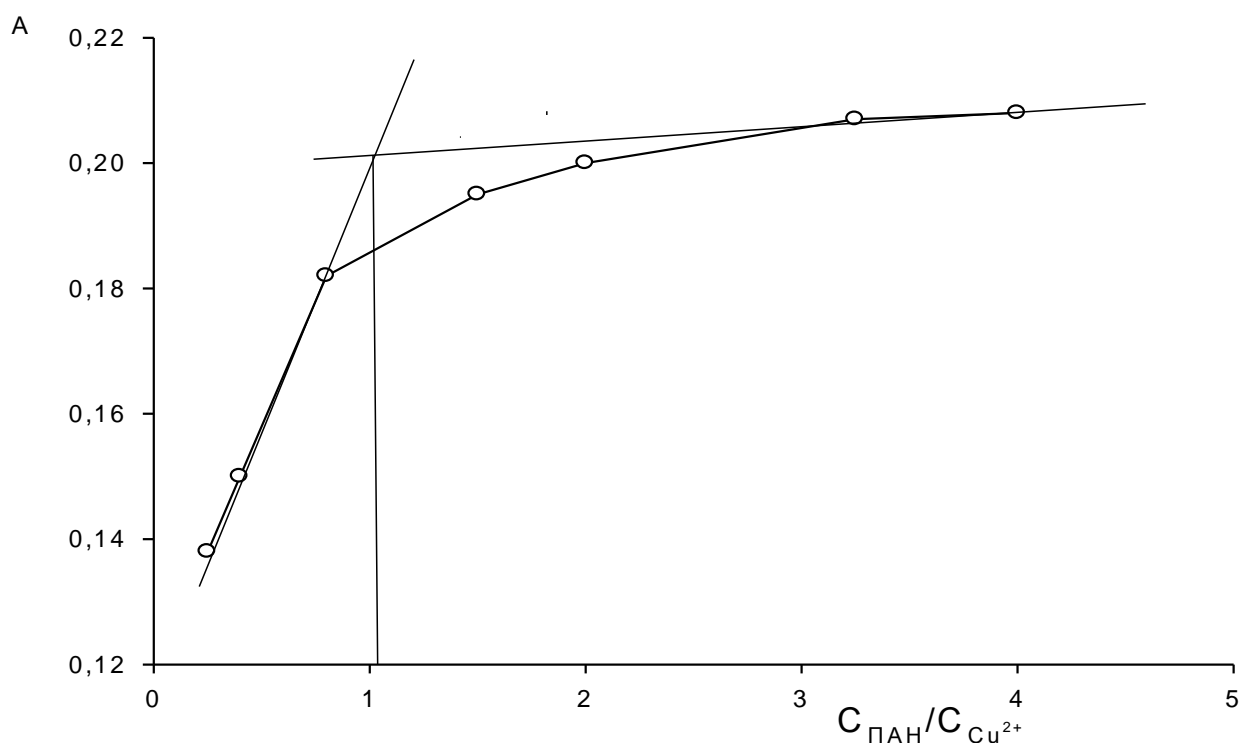


Рис. 5.21. Определение состава комплекса Cu – ПАН ( $\text{CuL}_n$ ) методом насыщения в системе вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $\lambda=560$  нм,  $l=1$  мм)

Для разработки экстракционно-фотометрического метода определения меди был построен градуировочный график (рис. 5.22). Для этого в градуированные пробирки вводили 2 мл ПАВ, 0,33 г  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , соответствующее количество раствора меди с  $T_{\text{Cu}}=32$  мкг/мл, 1 мл 0,001 моль/л спиртового раствора ПАН, доводили дистиллированной водой до общего объема 15 мл и встряхивали в течение 2 минут. После разделения фаз экстракт переносили с помощью пипетки в кювету и определяли оптическую плотность при 560 нм относительно раствора экстракта холостого опыта в кюветах на 1 мм.

Градуировочному графику соответствует уравнение прямой, полученное методом наименьших квадратов:

$$A=0,0544m_{\text{Cu}}+0,055 (R^2=0,997).$$

График линеен в интервале концентраций  $\text{Cu(II)}$  в экстракте от 0 до 30 мкг. Рассчитанное значение коэффициента молярного поглощения 14460.

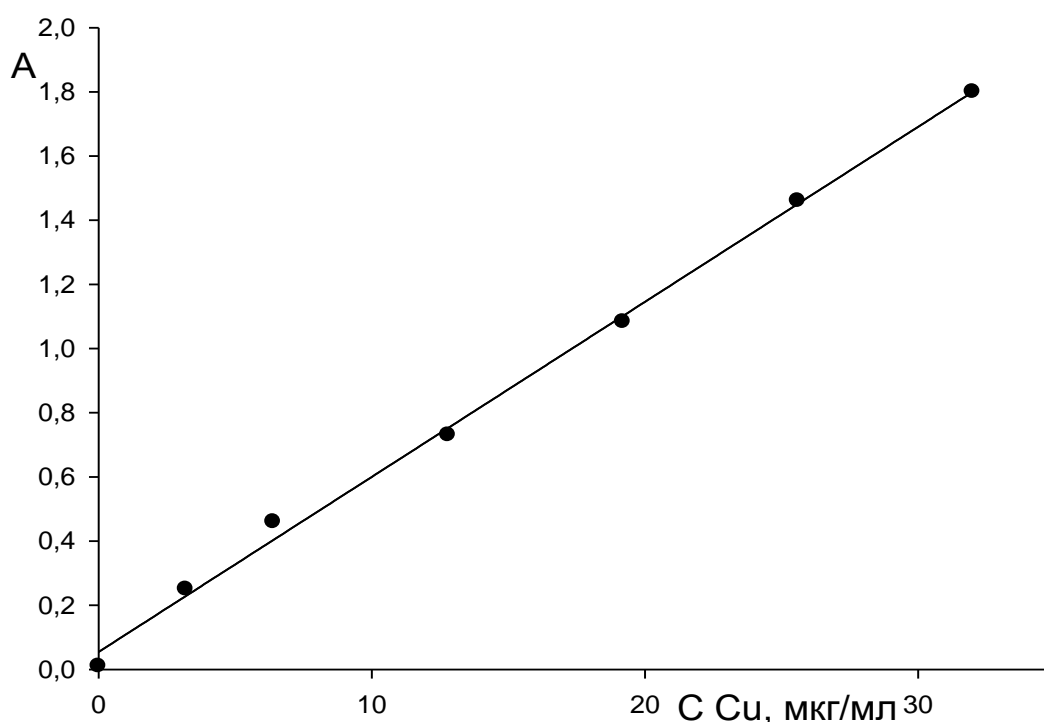


Рис. 5.22. Градуировочный график для экстракционно-фотометрического определения меди с ПАН в системе вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $\lambda=560$  нм,  $l = 1$  мм)

Изучение влияния посторонних элементов показало, что определению 32 мкг  $\text{Cu}$  мешают однократные избытки никеля, железа (III), кобальта.

Методика апробирована на медьсодержащей воде ФКП «Пермский пороховой завод». Содержание меди в водной фазе контролировали с помощью атомно-абсорбционного анализа на атомно-абсорбционном спектрофотометре iCE 3500. Перед анализом раствор разбавляли до содержания меди 23 мкг/мл (табл. 5.6).

Таблица 5.6

## Анализ сточной воды

Введено Cu, мкг	$X_i$	$\bar{X}$	$\Delta X$	Sr
12,5	11,5	11,7	0,2	0,017
	11,8			
	12,0			
25	23,2	22,9	0,27	0,012
	23			
	22,5			

Разработанная методика показала удовлетворительные результаты при анализе медьсодержащей сточной воды.

### 5.2.2. ЭКСТРАКЦИЯ КАДМИЯ И ЦИНКА СУЛЬФАРСАЗЕНОМ В СИСТЕМЕ ВОДА – КАТАМИН АБ – НИТРАТ АММОНИЯ

По результатам предварительных исследований (табл. 5.4) визуально наблюдалась разница в окраске экстрактов сульфарсазена (ССЗ) и его комплекса с кадмием и цинком. Анализ спектров светопоглощения, снятых при pH = 9,58, показал перспективность дальнейшего изучения этих комплексов (рис. 5.23 и 5.24).

Максимум поглощения реагента на фоне воды находится при длине волны 420 нм, а его комплекса с кадмием – при 515 нм (рис. 5.19), что согласуется с литературными данными:  $\lambda_{\max}$  для ССЗ 420 нм, его комплекса с кадмием 500-505 нм [85]. Максимум поглощения комплекса с цинком находится при 505 нм (рис. 5.20), что согласуется с литературными данными:  $\lambda_{\max}$  комплекса ССЗ 500-505 нм при pH=9,2 [154].

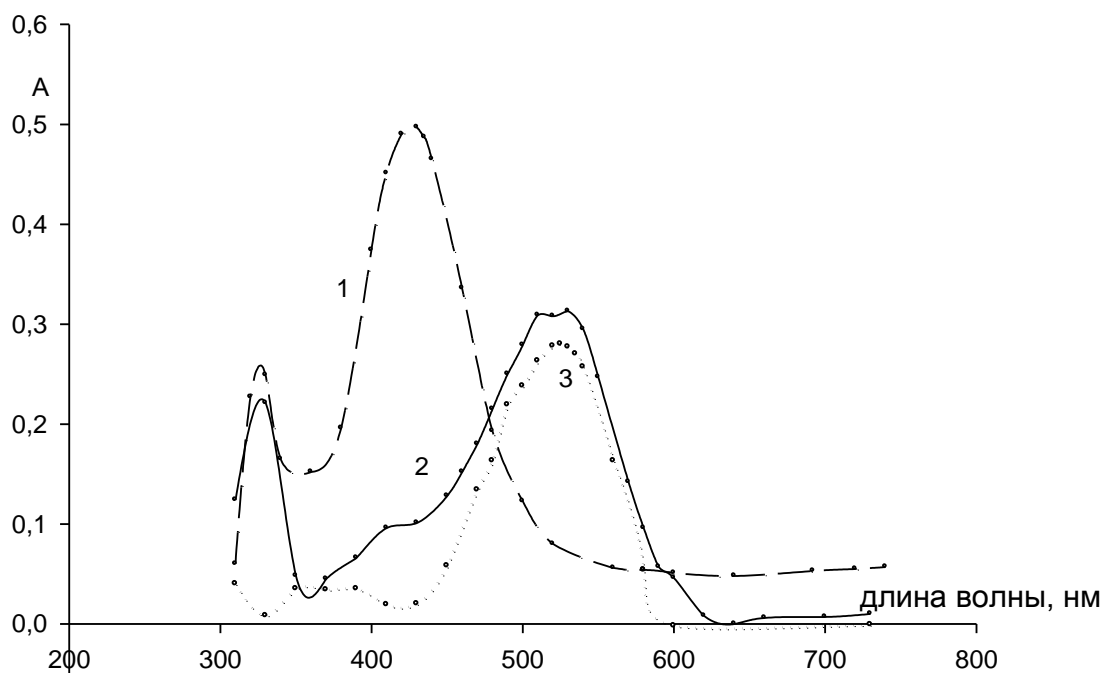


Рис. 5.23. Спектры светопоглощения растворов экстрактов ССЗ и его комплекса с кадмием: 1 – раствора ССЗ на фоне воды; 2 – раствора ССЗ и Cd на фоне воды; 3 – комплекс на фоне реагента ( $l=1$  мм)

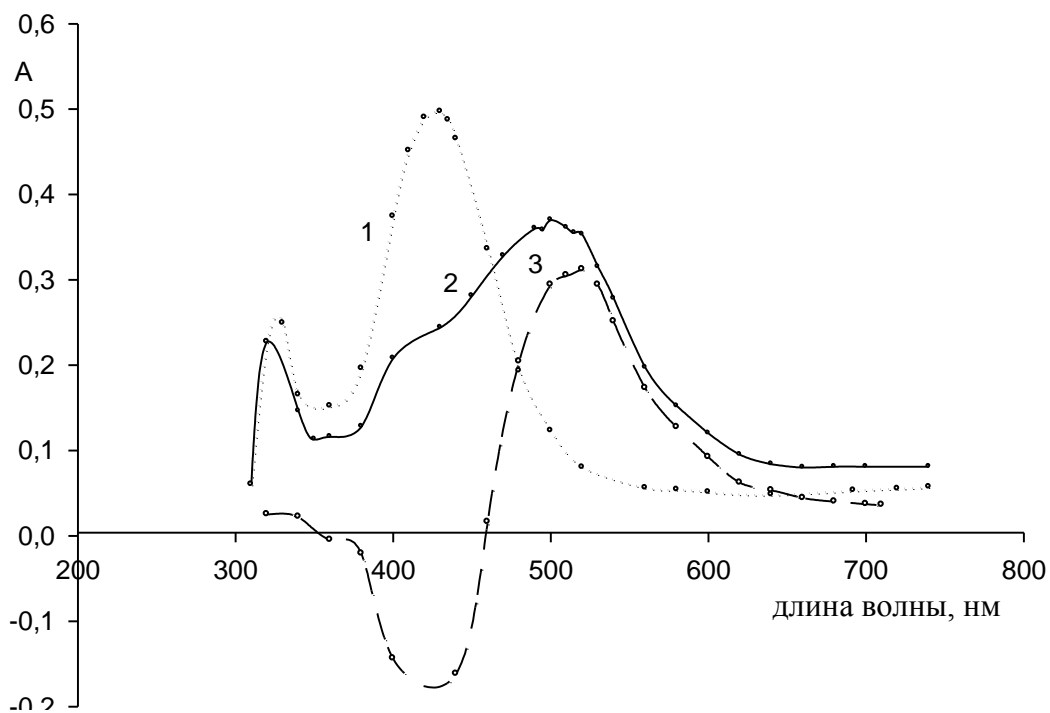


Рис. 5.24. Спектры светопоглощения растворов экстрактов ССЗ и его комплекса с цинком при pH 9,58: 1 – раствора ССЗ на фоне воды; 2 – раствора ССЗ и Zn на фоне воды; 3 – комплекс на фоне реагента ( $l=1$  мм)

Функционально-аналитической группировкой в молекуле ССЗ при взаимодействии с двухзарядными катионами является о-арсенотриазеновая. Вышеуказанное предположение сделано на основании изучения комплексообразования  $M^{2+}$  с изомером ССЗ, содержащим м-арсенотриазеновую группировку, и с производным ССЗ, в котором атом Н триазеновой группы заменен на группу  $CH_3$ . Полярографическим методом установлено непосредственное участие азогруппы в комплексообразовании [155, 156, 157].

### 5.2.3. ЭКСТРАКЦИЯ СВИНЦА ПИРАГАЛЛОЛОВЫМ КРАСНЫМ В СИСТЕМЕ ВОДА – КАТАМИН АБ – НИТРАТ АММОНИЯ

Из табл. 3.20 следует, что для комплекса бромпирогаллового красного (БПК) и пирогаллового красного (ПК) со свинцом наблюдается разница в окраске экстрактов. Анализ спектров светопоглощения комплексов свинца с БПК показал не перспективность дальнейшего изучения этих комплексов из-за отсутствия контрастности реакции.

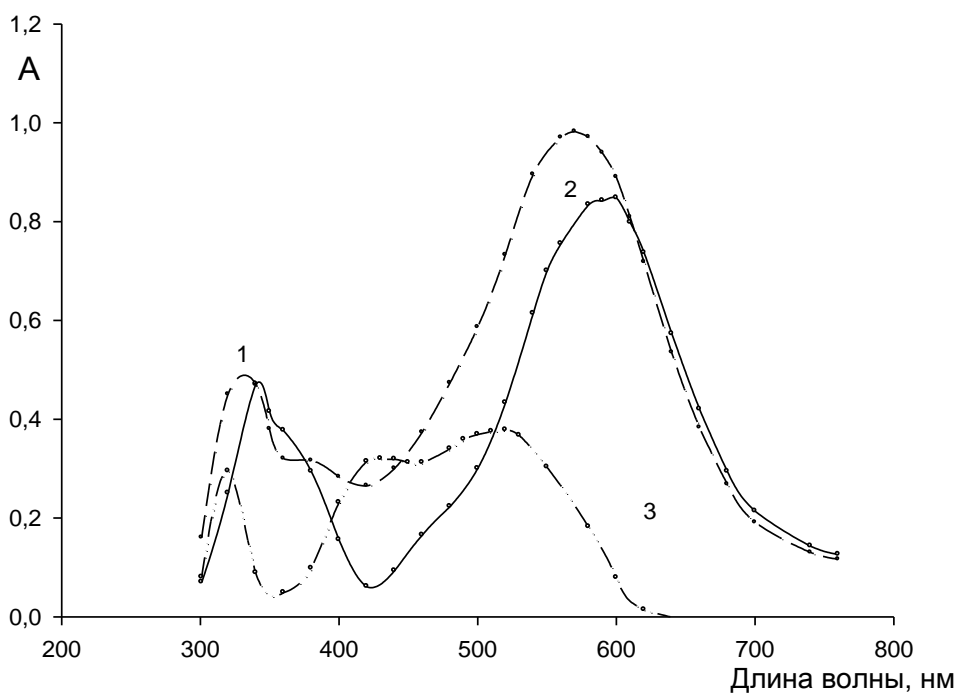


Рис. 5.25. Спектры светопоглощения растворов экстрактов ПК и его комплекса со свинцом при рН 4,83: 1 – раствора ПК и свинца на фоне воды; 2 – комплекс на фоне реагента; 3 – раствора ПК на фоне воды ( $l=1$  мм)

Анализ спектров светопоглощения, снятых при  $\text{pH} = 4,83$ , показал перспективность дальнейшего изучения комплекса ПК со свинцом (рис. 5.25). Спектр светопоглощения ПК имеет 2 максимума при 330 и 510 нм, отвечающие электронным колебаниям реагента. Максимум светопоглощения комплекса ПК со свинцом на фоне реагента находится при 600 нм. Контрастность реакции составляет 90 нм. Оптимальной длиной волны для определения свинца является 600 нм, что согласуется с литературными данными [158].

Было изучено влияние  $\text{pH}$  на оптические характеристики комплекса свинца с ПК в системе вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Для этого в градуированные пробирки на 20 мл вводили 16,56 мг  $\text{Pb(II)}$ , 1 мл 0,001 моль/л раствор ПК, 4 мл ПАВ, 0,67 г  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и с помощью буферных растворов создавали различные  $\text{pH}$ . Замеряли оптическую плотность при 600 нм в кювете на 1 мм (табл. 5.7).

Таблица 5.7

$\text{pH}$	5,17	4,99	7,17		4,69	
$\lambda_{\text{max}}$	600	600	600	610	480	600
A	0,388	0,061	0,380	0,563	0,37	0,131

Из табл. 5.7 видно, что оптические характеристики комплекса остаются стабильными в интервале  $\text{pH}$  5-7. При  $\text{pH}$  более 7 максимум светопоглощения сдвигается в более длинноволновую область. При  $\text{pH}$  менее 5 максимум светопоглощения сдвигается в более коротковолновую область.

Методом изомолярных серий определен состав извлекаемого комплекса  $\text{Pb}$  : ПК. Соотношением близко 1:2, что согласуется с литературными данными (рис.5.26) [159, 160, 161].

Для разработки экстракционно-фотометрического метода определения свинца был построен градуировочный график (рис. 5.27). Для этого в градуированные пробирки вводили 4 мл ПАВ, 0,67 г  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 1 мл ацетатного буфера, соответствующее количество 0,01 моль/л раствора  $\text{Pb(NO}_3)_2$ , 1 мл 0,001 моль/л раствора ПК. Доводили дистиллированной водой до общего объема 15 мл и встряхивали в течение 2 минут. После разделения фаз экстракт переносили с

помощью пипетки в кювету для дальнейшего определения оптической плотности при 600 нм.

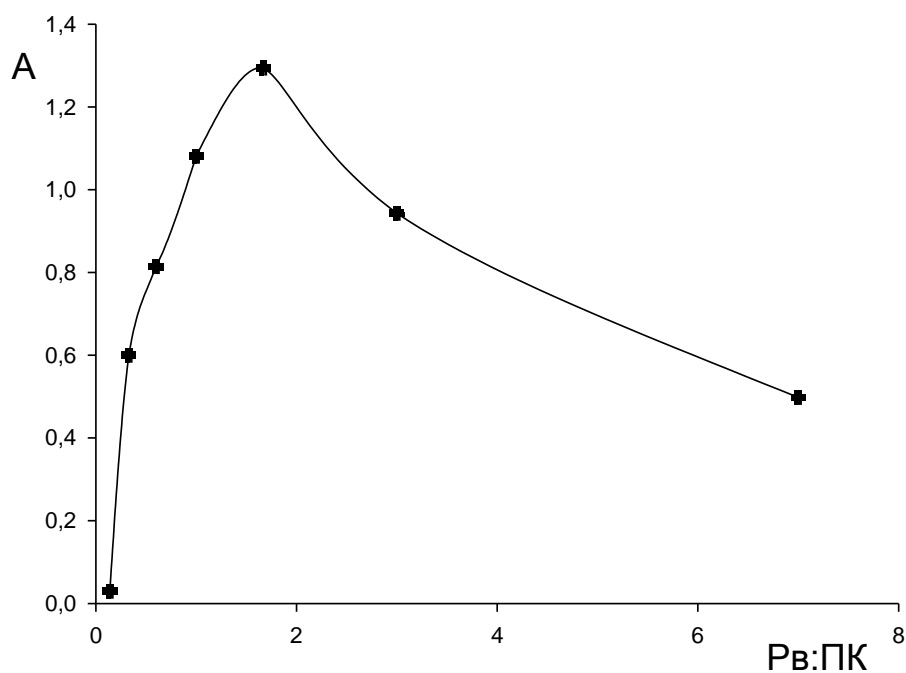


Рис. 5.26. Определение состава комплекса Рb – ПК ( $\text{CuL}_n$ ) методом изомолярных серий в системе вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $\lambda=600$  нм,  $l=1$  мм)

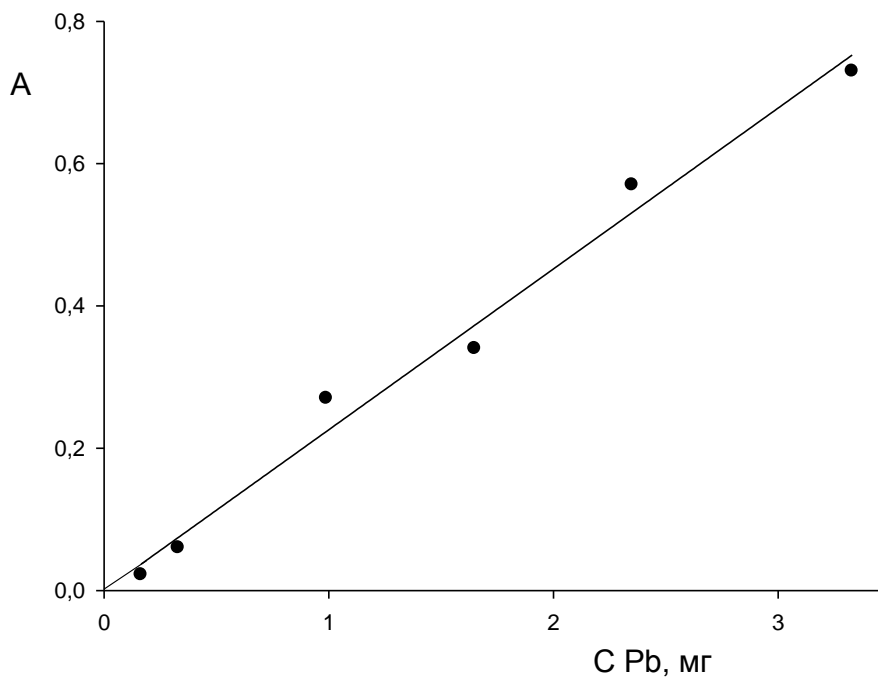


Рис. 5.27. Градуировочный график для экстракционно-фотометрического определения свинца с ПК в системе вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $\lambda = 600$  нм,  $l = 1$  мм)



Градуировочному графику соответствует уравнение прямой, полученное методом наименьших квадратов:

$$A=0,2261m_{Pb}-0,0002 \quad (R^2=0,985).$$

График линеен в интервале содержания свинца от 0,5 до 3 мг. Рассчитанное значение коэффициента молярного поглощения – 8858.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С целью расширения экстракционных возможностей систем вода – катамин АБ – NaCl и вода – катамин АБ – NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> исследовали распределение ряда органических красителей. В результате эксперимента установили, что в системе вода – катамин АБ – NaCl с высокими коэффициентами извлекаются ПКФ, родамин 6G, алюминон, хромазуrol S, ПАН, нитрозо-R-соль, АК, эриохромцианин R.

Для изучения экстракционных возможностей вышеуказанных систем рассмотрено распределение некоторых ионов металлов в присутствии водорастворимых органических красителей, способных образовывать окрашенные комплексы с металлами.

Установлено, что в системе вода – катамин АБ – NaCl количественно извлекаются в фазу ПАВ арсеназо I и его комплексы с цирконием и лантаном, арсеназо III и его комплексы с лантаном, европием, ПАН и его комплекс с кобальтом, БПК и его комплекс с галлием, ХАЗ и его комплексы со скандием, медью, железом, ПАР и его комплексы с кобальтом, кадмием, цинком, ПКФ и его комплексы с кадмием, цинком, медью, алюминием, галлием, цирконием, ПК и его комплексы с железом, цирконием, торон и его комплекс с железом, кислотный хром сине-черный и его комплекс с железом. В системе вода – катамин АБ – NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> количественно извлекаются в фазу ПАВ ализарин-комплексон и его комплексы с индием, свинцом, медью, цинком, кадмием, стронцием; сульфарсазен и его комплексы с цинком и кадмием; ПАН и его комплекс с медью; БПК и его комплексы с кобальтом, кадмием, свинцом; ПК и его комплексы со свин-

цом и кобальтом. Изучено комплексообразование галлия с ПКФ в системе вода – катамин АБ – NaCl и меди с ПАН, свинца с ПК в системе вода – катамин АБ – NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Отмечено, что присутствие в системе ПАВ практически не сказывается на величине оптической плотности комплекса.

Методами изомолярных серий и насыщения установлено, что в водных растворах образуется комплексное соединение с соотношением Ga : R = 1:2, а в фазу ПАВ извлекается комплекс состава Ga : R = 1:3. Так же вышеуказанными методами определен состав извлекаемого комплекса меди с ПАН с соотношением 1:1 и свинца с ПК с соотношением 1:2. Полученные данные согласуются с литературными.

Определены спектрофотометрические характеристики извлекаемого комплекса галлия с ПКФ в системе вода – катамин АБ – NaCl ( $\lambda_{\max} = 603$  нм, pH = 6,0-7,5,  $\varepsilon = 1,1 \cdot 10^4$ ,  $\beta = 1,44 \cdot 10^{15}$ ), а так же извлекаемого комплекса меди (II) с ПАН в системе вода – катамин АБ – NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> ( $\lambda_{\max} = 560$  нм, pH = 3,0-4,0,  $\varepsilon = 14590$ ) и комплекса свинца с ПК ( $\lambda_{\max} = 600$  нм, pH = 3,0-4,0,  $\varepsilon = 8858$ ). В данных условиях металлы извлекается на 100%. Для количественного извлечения ионов металлов характер кривых извлечения свидетельствует о протекании экстракции по анионообменному механизму.

Обобщая полученные результаты, можно сделать вывод о том, что экстракционные системы вода – катамин АБ – NaCl и вода – катамин АБ – NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> имеют ряд преимуществ:

- повышается безопасность труда за счет исключения органических растворителей;
- используемые реагенты выпускаются промышленностью, доступны и недороги;
- на примере изучения комплексообразования галлия с пирокатехиновым фиолетовым в системе вода – катамин АБ – NaCl, меди с ПАН и свинца с ПК в системе вода – катамин АБ – NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> показана перспективность использования системы для экстракционно-фотометрического определения галлия, меди и свинца в виде трехкомпонентного комплекса.

## ВЫВОДЫ

1. Проведены исследования по влиянию неорганических высаливателей:  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , на существование второй жидкой фазы в водных системах, содержащих катионогенное ПАВ – катамин АБ. Построены фазовые диаграммы 11 условно трехкомпонентных систем вода – катамин АБ – неорганический высаливатель при  $25^\circ\text{C}$  (высаливатели –  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ ). Выявлена структура фазовых диаграмм, имеющих схожую топологию. На диаграммах присутствуют область двухфазного жидкого равновесия, близко расположенная к водной вершине треугольника; монотектическая область; области кристаллизации солей и, в ряде случаев, их кристаллогидратов.
2. Установлено, что высаливающая способность солей, определенная по значениям их минимальной концентрации, необходимой для получения расслаивающейся смеси, уменьшается в ряду, для хлоридов:  $\text{KCl} > \text{NaCl} > \text{LiCl} > \text{NH}_4\text{Cl} > \text{CaCl}_2$ ; для нитратов  $\text{LiNO}_3 > \text{NH}_4\text{NO}_3 \geq \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \geq \text{NaNO}_3$ .
3. Определены концентрационные границы области расслаивания с вышеуказанными высаливателями. Лучшей устойчивостью к воздействию кислот и щелочей (от 8 моль/л  $\text{HCl}$  до 4,5 моль/л  $\text{NH}_3$ ) обладает система вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .
4. Впервые предложено использование расслаивающихся систем вода – катамин АБ – неорганический высаливатель для целей экстракции. Предлагаемые системы не содержат токсичных, пожароопасных и дорогостоящих компонентов. Изучена экстракция ряда ионов металлов в системах вода – катамин АБ –  $\text{NaCl}$ , вода – катамин АБ –  $\text{KCl}$  и вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Найдены условия количественного извлечения таллия (III), цинка, кадмия и железа (III) в виде хлоридных ацидокомплексов по анионообменному механизму.

5. Установлено, что в присутствии дополнительных комплексообразователей – тиоцианат ионов в системах вода – катамин АБ – NaCl (KCl) наблюдается количественное извлечение кобальта (II), железа (III) и меди (II).
7. Изучено межфазное распределение ряда красителей в системе вода – катамин АБ – NaCl. Установлено, что с коэффициентом распределения более 100 в фазу ПАВ извлекаются пирокатехиновый фиолетовый, Родамин 6G, бром-пирогалловый красный, алюминон, хромазурол S, пиридилазонафтол, арсеназо I, ализаринкомплексон.
8. Для расширения ассортимента извлекаемых ионов металлов в системах вода – катамин АБ – неорганический высаливатель предложено использование ряда органических комплексообразующих реагентов. Найдены условия количественного извлечения и определены спектрофотометрические характеристики извлекаемых комплексов галлия с пирокатехиновым фиолетовым в системе вода – катамин АБ – NaCl ( $\lambda_{\max} = 603$  нм, pH = 6,0-7,5,  $\varepsilon = 1,1 \cdot 10^4$ ,  $\beta = 1,44 \cdot 10^{15}$ ); свинца с пирогалловым красным ( $\lambda_{\max} = 600$  нм, pH = 3,0-4,0,  $\varepsilon = 8858$ ) и меди с пиридилазонафтолом в системе вода – катамин АБ –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $\lambda_{\max} = 560$  нм, pH = 3,0-4,0,  $\varepsilon = 14590$ ). Показана возможность применения экстракционно-фотометрического метода определения элементов в полученных экстрактах.

Полученные результаты межфазного распределения ионов металлов в изученных системах могут служить основой для разработки методик их выделения и определения в различных природных и технических объектах.

## ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПАВ	поверхностно-активное вещество;
КПАВ	катионогенное ПАВ
НПАВ	неионогенное ПАВ
АПАВ	анионогенное ПАВ
АС	алкилсульфонат
ПЭГ	полиэтиленгликоль;
ЧАО	четвертичные аммониевые основания
ПК	пирокатехин;
АК	ализаринкомплексон
ПКФ	пирокатехиновый фиолетовый;
ПК	пирогалловый красный
БПК	бромпирогалловый красный;
ПАН	1-(2-пиридилазо)-2-нафтол;
ПАР	4-(2-пиридилазо)резорцин;
КО	ксиленоловый оранжевый
РЗМ	редкоземельные металлы;
М	молекулярная масса;
D	коэффициент распределения;
ККМ	критическая концентрация мицеллообразования
$n^{25}$	показатель преломления жидкой фазы при 25°C;
равн.в.ф.	равновесная водная фаза;
равн.о.ф.	равновесная органическая фаза;
L	символ жидкой фазы, гомогенное состояние;
$L_1+L_2$	равновесие двух жидких фаз ( $L_1$ –фаза ПАВ, $L_2$ –водная фаза);
$L_1+L_2+S$	равновесие двух жидких и одной твердой фазы (монотектика);
S	символ твердой фазы, соль;
$L+S$	равновесие жидкой и твердой фаз, кристаллизация соли;

$K$	критическая точка;
$V_{\text{общ}}$	общий объем системы;
$R$	степень извлечения, %;
ф.ПАВ	фаза ПАВ;
$\lambda$	длина волны, нм;
$A$	оптическая плотность;
$\ell$	толщина поглощающего слоя;
$\varepsilon$	молярный коэффициент светопоглощения

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Трейбал, Р. Жидкостная экстракция / Р. Трейбал.– М.: Химия, 1966.– 724 с.
- 2 Лобанов, Ф.И. Экстракция неорганических соединений расплавами органических веществ / Ф.И. Лобанов // Итоги науки и техники. Неорганическая химия.– 1980.– № 7.– С. 83.
- 3 Плетнев, И.В. Применение ионных жидкостей в экстракции / И.В. Плетнев, С.В. Смирнова, К.С. Хачатрян, В.В. Зеров // Журнал Российского химического общества.– 2004.– Т. 58.– № 6.– С. 51-58.
- 4 Плетнев, И.В. Ионные жидкости – новые растворители для экстракции и анализа / И.В. Плетнев, А.А. Формановский, С.В.Смирнова, И.И. Торочешникова, К.С. Хачатрян, Н.В. Шведене, М.Ю. Немилова // Журнал аналитической химии.– 2003.– Т. 58.– № 7.– С. 710-711.
- 5 Пичугин, А.А. Суперкритическая экстракция и перспективы создания новых бессточных процессов / А.А. Пичугин В.В. Тарасов // Успехи химии.– 1991.– Т. 60.– № 11.– С. 2412-2421.
- 6 Herrero, M. Supercritical fluid extraction: Recent advances and applications / M. Herrero, J.A. Mendiola, A. Cifuentes, E. Ibanez // J. Chromatogr.– 2010.– V. 121.– № 16.– P. 2495-2511.
- 7 Леснов, А.Е. Жидкостная экстракция без органического растворителя / А.Е. Леснов, С.А. Денисова // Вестник Пермского научного центра.– 2010.– № 1.– С. 26-34.
- 8 Ojeda, C.V. Separation and preconcentration by a cloud point extraction procedure for determination of metals: an overview / C.V. Ojeda, F.S. Rojas // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2009. – V. 3941. – № 3. – P. 759-782.
- 9 Ojeda, C.V. Separation and preconcentration dy a cloud point extraction procedure for determination of ions: recent trends and applications / C.V. Ojeda, F.S. Rojas // Microchimica Acta. – 2012. – V. 177. – № 1-2. – P. 1-21.

- 
- 10 Tagashira, S. Surfactant gel extraction of gold (III), palladium (II), platinum (II) and lead (II) as thiourea-complexes / Tagashira Shoji, Kimoto Sakurako, Nozaki Koji, et al. // *Analytical Sciences*. – 2009. – V. 25. – № 5. – P. 723-726.
  - 11 Леснов, А.Е. Гель-экстракция поверхностно-активными веществами / А.Е. Леснов, С.А. Денисова // *Вестник Пермского университета. Серия Химия*. – 2014. – Вып. 1 (13). – С. 79-93.
  - 12 Зварова, Т.И. Жидкостная экстракция в системе водный раствор соли – водный раствор полиэтиленгликоля / Т.И. Зварова, В.М. Шкинев, Б.Я. Спиваков, Ю.А. Золотов // *Докл. АН СССР*. – 1983. – Т. 273. – № 1. – С. 107-110.
  - 13 Smit, M.J. A novel partitioning systems for isolating metal complex / M.J. Smit, K. Nakaniishi // *Rec. trav. chim. Pays*. – 1987. – Т. 106. – № 6. – P. 439.
  - 14 Головкина, А.В. Фазовые и экстракционные равновесия в системах синта-мид-5 – высаливатель – вода // *Дисс. ... к.х.н., Пермь*. 2011, 153 с.
  - 15 Останина, Н.Н. Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода - оксифос Б – высаливатель. *Дисс. ... к.х.н. Пермь*, 2013. 137 с.
  - 16 Розен, А.М. Экстракция в системах с двумя несмешивающимися водными фазами на основе полиэтиленгликоля и соли – фазообразователя как пример равновесий с диссоциацией в обеих фазах / А.М. Розен, З.И. Николотова, Н.А. Караташева // *Радиохимия*. – 1993. – Т. 35. – № 6. – С. 49-62.
  - 17 Альбертсон, П.О. Разделение клеточных частиц и макромолекул / П.О. Альбертсон. – Москва, 1974. – 382 с.
  - 18 Zvarova, T.I. Liquid-liquid-extraction in the absence of usual organic-solvents – application of 2-phase aqueous systems based on a water-soluble polymer / T.I. Zvarova, V.M. Shkinev, G.A. Vorobeva, B.Y. Spivakov, Y.A. Zolotov // *Mikrochimica acta*. – 1984. – V. 3. – Is. 5-6. – P. 449-458.
  - 19 Rogers, R.D. Metal-ion separation in polyethylene glycol – based aqueous biphasic systems / R.D. Rogers, A.H. Bond, C.B. Bauer // *Separation science and technology*. – 1993. – V. 28. – Is. 5. – P. 1091-1126.



- 
- 20 Deng, F. Экстракционное отделение  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  и  $Cd^{2+}$  от смеси ионов / F. Deng, Y. Shi, Li Xia, Cheng Yan // *Chin. J. Appl. Chem.* – 1997. – Т. 14. – № 1. – P. 68-70.
- 21 Нифантьева, Т.И. Экстракция металлов в двухфазных водных системах полимер – полимер – соль – вода / Т.И. Нифантьева, В.М. Шкинев, Б.Я. Спиваков, Ю.А. Золотов // *Докл. АН СССР.* – 1990. – Т. 308. – № 4. – С. 879-881.
- 22 Туранов, А.Н. Экстракция галлия в двухфазных водных системах на основе полиэтиленгликолей / А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, В.М. Шкинев // *Химия и технология экстракции.* 2001 – Т. 1. – С. 278-290.
- 23 Rogers, R.D. Metal ion separations in polyethylene glycol-based aqueous biphasic systems: Correlation of partitioning behavior with available thermodynamic hydration data / R.D. Rogers, A.H. Bond, C.B. Bauer, J.H. Zhang, S.T. Griffin // *Journal of chromatography - biomedical applications.* – 1996. – V. 680. – Is. 1-2. – P. 221-229.
- 24 Visser, A.E. Aqueous biphasic systems as a novel environmentally-benign separations technology for metal ion removal / A.E. Visser, S.T. Griffin, C.C. Ingenito // *Metal separation technologies beyond 2000: integration novel chemistry with processing.* – 1999. – P. 119-130.
- 25 Hespanhol da Silva Maria do Carmo. Aqueous biphasic systems: An efficient alternative for extraction of ions / Hespanhol da Silva Maria do Carmo, Mendes da Silva Luis Henrique, Paggioli Fernanda Jurgensen, et al // *Quimica nova.* – 2006. – V. 29. – Is. 6. – P. 1332-1339.
- 26 Huddleston, J.G. Aqueous polymeric solutions as environmentally benign liquid liquid extraction media / J.G. Huddleston, H.D. Willauer, S.J. Griffin // *Industrial & engineering chemistry research.* – 1999. – V. 38. – Is. 7. – P. 2523-2539.
- 27 Нифантьева, Т.И. Двухфазные водные системы на основе полиэтиленгликоля и неорганических солей / Т.И. Нифантьева, В. Матоушова, З. Адамцова // *Высокомолекулярные соединения.* – 1989. – Т. 31. – № 10. – С. 2131-2135.

- 
- 28 Сергиевский, В.В. Описание распределения неорганических солей в расслаивающихся системах раствор электролита – полиэтиленгликоль / В.В. Сергиевский, Ж.Е. Джакупова, В.М. Шкинев, Б.Я. Спиваков // Журн. общей химии. – 1994. – Т. 64. – № 1. – С. 23-26.
- 29 Zaslavsky, B.Y. Phase-separation in aqueous polyethylene glycol – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> systems and some physicochemical properties of the phases / B.Y. Zaslavsky, N.D. Gulaeva, S. Djafarov, et al // Journal of colloid and interface science. – 1990. – V. 137. – Is. 1. – P. 147-156.
- 30 Graber Teófilo A. Liquid-liquid equilibrium of the aqueous two-phase system water + PEG 4000 + lithium sulfate at different temperatures. Experimental determination and correlation / A. Graber Teófilo, E. Gálvez Maria, R. Galleguillos Hector, Álvarez-Benedí Javier // J. Chem. and Eng. Data. – 2004. – № 6. – С. 1661-1664.
- 31 Da Silva Padilha Giovana Basile Efeitos do pH e massa molar do polmero sobre o sistema bifásico aquoso PEG / Da Silva Padilha Giovana, Ferrari Ferreira Juliana, Monte Alegre Ranulfo, Tambourgi Elias // Acta sci. Technol. – 2011. – V. 33. – № 1. – С. 1-4.
- 32 Ma Biehou. Liquid-liquid phase equilibrium in the ternary system poly (ethylene glycol) + Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O / Ma Biehou, Hu Mancheng, Li Shuni, Jiang Yucheng, Liu Zhihong // J. Chem. and Eng. – 2005. – V. 50. – № 3. – P. 792-795.
- 33 Розен, А.М. Вопросы фазообразования при экстракции металлов в системах полиэтиленгликоль – неорганическая соль – вода. Ч. 1. Избранные анионы, способствующие фазообразованию / А.М. Розен, А.М. Сафиулина, В.М. Шкинев // Радиохимия. – 2001. – Т. 43. – № 6. – С. 490-493.
- 34 Розен, А.М. Вопросы фазообразования при экстракции металлов в системах полиэтиленгликоль – неорганическая соль – вода / А.М. Розен, А.М. Сафиулина, В.М. Шкинев, В.П. Николаев // Радиохимия. – 2002. – Т. 44. – № 3. – С. 245-247.

- 
- 35 Курсина, М.М. Взаимная растворимость и фазовые равновесия в системе  $\text{MgSO}_4$  – полиэтиленгликоль-1500 –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  –  $\text{H}_2\text{O}$  при 25°C / М.М. Курсина, Е.М. Шварц // Изв. АН Лат.ССР. Сер. хим. – 1988. – № 5. – С. 547-551.
- 36 Курсина, М.М. Взаимная растворимость и фазовые равновесия в системе  $\text{MgSO}_4$  – полиэтиленгликоль-1000 –  $\text{H}_2\text{O}$  при 25 оС и распределение борной кислоты в области расслоения / М.М. Курсина, Е.М. Шварц // Изв. АН ЛатССР. Сер. хим. – 1988. – № 6. – С. 654-658.
- 37 Курсина, М.М. Фазовые равновесия и распределение компонентов в системах  $\text{MgSO}_4$  – полиэтиленгликоль-1500 –  $\text{H}_2\text{O}$  при 25°C / М.М. Курсина, Е.М. Шварц // Изв. АН ЛатССР. Сер. хим. – 1989. – № 5. – С. 538-542.
- 38 Курсина, М.М. Растворимость и фазовые равновесия в системах  $\text{FeSO}_4$  – полиэтиленгликоль-1500 –  $\text{H}_2\text{O}$  при 25°C / М.М. Курсина, Е.М. Шварц // Изв. АН ЛатССР. Сер. хим. – 1990. – № 2. – С. 181-185.
- 39 Нифантьева, Т.И. Экстракция роданидных и галогенидных комплексов металлов в двухфазных водных системах полиэтиленгликоль – соль – вода / Т.И. Нифантьева, В.М. Шкинев, Б.Я. Спиваков и др. // Журн. аналитической химии. – 1989. – Т. 44. – № 8. – С. 1368-1373.
- 40 Нифантьева, Т.И. Механизм экстракции меди (II) из водных сульфатно-роданидных растворов водным раствором полиэтиленгликоля / Т.И. Нифантьева, В.К. Беляева, Н.Г. Гатинская // Журн. неорганической химии. – 1989. – Т. 34. – № 5. – С. 1256-1259.
- 41 Симонова, Т.Н. Разделение ванадия (IV) и ванадия (V) в присутствии тиоцианат-ионов с применением двухфазных водных систем и его определение / Т.Н. Симонова, В.А. Дубровина // Журнал аналитической химии. – 2014. – Т. 69. – № 9. – С. 927.
- 42 Симонова, Т.Н. Селективная экстракция тиоцианатных комплексов металлов с применением двухфазных водных систем / Т.Н. Симонова, А.Н. Федотов, В.А. Дубровина, М.В. Мусаева, В.Ю. Портнянский // Известия высших

- 
- учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57. – № 4. – С. 32-38.
- 43 Shibukawa, M. Extraction behaviour of metal ions in aqueous polyethylene glycol-sodium sulphate two-phase systems in the presence of iodide and thiocyanate ions / M. Shibukawa, N. Nakayama, T. Hayashi, et al. // *Analytica chimica acta*. – 2001. – V. 427. – Is. 2. – P. 293-300.
- 44 Rogers, R.D., Zhang J.N., Bond A.H., et al. Selective and quantitative partitioning of pertechnetate in polyethylene-glycol based aqueous biphasic systems / R.D. Rogers, J.N. Zhang, A.H. Bond, et al. // *Solvent extraction and ion exchange*. – 1995. – V. 13. – Is. 4. – P. 665-688.
- 45 Spear, S.K. Radiopharmaceutical and hydrometallurgical separations of perrhenate using aqueous biphasic systems and the analogous aqueous biphasic extraction chromatographic resins / S.K. Spear, S.T. Griffin, J.G. Huddleston, et al. // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2000. – V. 39. – Is. 9. – P. 3173-3180.
- 46 Zhang, T.X. Extraction and separation of gold (I) cyanide in polyethylene glycol-based aqueous biphasic systems / T.X. Zhang, W.J. Li, W.J. Zhou, et al. // *Hydrometallurgy*. – 2001. – V. 62. – Is. 1. – P. 41-46.
- 47 Семенко, Л.С. Экстракция сульфосалицилатных комплексов железа (III) в системе ПЭГ–115 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  –  $\text{H}_2\text{O}$  / Л.С. Семенко, И.А. Шевчук, Т.Н. Симонова // *Деп. в Укр. НИИНТИ*. – 1990. – № 26. – С.10.
- 48 Rogers, R.D. Water soluble calixarenes as possible metal ion extractants in polyethylene glycol-based aqueous biphasic systems / R.D. Rogers, C.B. Bauer // *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry – articles*. – V. 208. – Is. 1. – P. 153-161.
- 49 Rogers, R.D. The crown-ether extraction of group-1 and group-2 cations in polyethylene glycol-based aqueous biphasic systems at high alkalinity / R.D. Rogers, A.H. Bond, C.B. Bauer // *Pure and applied chemistry*. – 1993. – V. 65. – Is. 3. – P. 567-572.

- 
- 50 Aguinaga Diaz, P.A. Affinity partitioning of metal ions in aqueous polyethylene glycol/salt two-phase systems with PEG-Modified chelators / P.A. Aguinaga Diaz, R.Z. Guzman // Separation science and technology. – 1996. – V. 31. – Is. 10. – P. 1483-1499.
- 51 Deng, F.Z. Spectrum behavior of extractant and metal ions in the polyethylene glycol-sodium sulphate-extractant two-aqueous phase systems / F.Z. Deng, Y. Shi, Ma C.G. et al // Spectroscopy and spectral analysis. – 2003. – V. 23. – Is. 5. – P. 1015-1017.
- 52 Zhang, Z.X. Spectrophotometric determination of iron using eriochrome cyanine R as extractant with phase-separation / Z.X. Zhang, Y.Y. Xie, Y. Shi // Spectroscopy and spectral analysis. – 1999. – V. 19. – Is. 2. – P. 241-243.
- 53 Deng, F.Z. Determination of extraction separation of Pd(II),U(VI) and Mo(VI) in PEG-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-PAR system using spectrophotometry / F.Z. Deng, Y. Si, Y.M. Liu // Spectroscopy and spectral analysis. – 2000. – V. 20. – Is. 3. – P. 440-442.
- 54 Deng, F.Z. The spectroscopic behaviour and extraction separation of Cu(II), La(III), U(VI) and Ce(IV) in two-phase aqueous systems / F.Z. Deng, Y. Wei, Y. Chen, et al // Spectroscopy and spectral analysis. – 2004. – V. 24. – Is. 12. – P. 1637-1639.
- 55 Shi, Y. Study on the determination and spectral characteristics of nickel for two-phase aqueous systems / Y. Shi, F.Z. Deng, Y. Shi // Spectroscopy and spectral analysis. – 2003. – V. 23. – Is. 3. – P. 591-593.
- 56 Deng, F.Z. Study on the separation and spectroscopic characteristics of titanium and lauthanum in two-phase aqueous systems / F.Z. Deng, Y. Shi, H.S. Wang // Spectroscopy and spectral analysis. – 2002. – V. 22. – Is. 3. – P. 441-443.
- 57 Shibukawa Masami. Simple spectrophotometric determination of trace amounts of zinc in environmental water samples using aqueous biphasic extraction / Shibukawa Masami, Shiota Daisuke, Saito Shingo, et al // Bunseki kagaku. – 2010. – V. 59. – Is. 10. – P. 847-854.

- 
- 58 Deng, F.Z. Study on the extraction and color reaction of Cobalt (II) and Copper (II) by PEG 2000 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - XO system / F.Z. Deng, Y. Shi, L. Jiang, et al // Asian journal of chemistry. – 1998. – V. 10. – Is. 3. – P. 549-556.
- 59 Зварова, Т.И. Экстракция комплексов металлов с водорастворимыми реагентами в двухфазных водных системах полиэтиленгликоль – соль – вода – органический реагент / Т.И. Зварова, В.М. Шкинев, Г.А. Воробьева, Б.Я. Спиваков, Ю.А. Золотов // Журн. аналит. химии. – 1988. – Т. 43. – № 1. – С. 37-45.
- 60 Xie Keng. Three-liquid-phase extraction: a new approach for simultaneous enrichment and separation of Cr(III) and Cr(VI) / Xie Keng, Huang Kun, Yang Liangrong, Yu Pinhua, Liu Huizhou // Ind. and Eng. Chem. Res. – 2011. – № 22. – С. 12767-12773.
- 61 Молочникова, Н.П. Экстракция актиноидов в водные растворы полиэтиленгликоля из карбонатных сред в присутствии ализаринкомплексона / Н.П. Молочникова, В.Я. Френкель, Б.Ф. Мясоедов, В.М. Шкинев, Б.Я. Спиваков // Радиохимия. – 1987. – Т. 29. – № 3. – С. 330-335.
- 62 Spear, S.K. Radiopharmaceutical and hydrometallurgical separations of perrhenate using aqueous biphasic systems and the analogous aqueous biphasic extraction chromatographic resins / S.K. Spear, S.T. Griffin, J.G. Huddleston, et al // Industrial & engineering chemistry research. – 2000. – V. 39. – Is. 9. – P. 3173-3180.
- 63 Molochnikova, N.P. Two-phase aqueous systems based on polyethylene glycol (PEG) for extraction separation of actinides / N.P. Molochnikova, V.M. Shkinev, B.F. Myasoedov // Solv. Extr. and Ion Exch. – 1992. – V. 10. – № 4. – P. 697-712.
- 64 Molochnikova, N.P. 2-phase aqueous systems based on water-soluble polymers for separation of actinides and their recovery from various media / N.P. Molochnikova, V.M. Shkinev, B.F. Myasoedov // Radiochemistry. – 1995. – V. 37. – Is. 5. – P. 353-364

- 
- 65 Rogers, R.D. Aqueous biphasic systems for liquid-liquid-extraction of f-elements utilizing polyethylene glycols / R.D. Rogers, A.H. Bond, C.B. Bauer // Separation science and technology. 1993. V. 28. Is. 1-3. P. 139-153.
- 66 Молочникова, Н.П. Экстракция актиноидов в водные растворы полиэтиленгликоля из карбонатных сред в присутствии ализаринкомплексона / Н.П. Молочникова, В.Я. Френкель, Б.Ф. Мясоедов, В.М. Шкинев, Б.Я. Спиваков // Радиохимия. 1987. Т. 29, № 3. С. 330-335.
- 67 Shkinev, V.M. Extraction of complexes of lanthanides and actinids with arsenazo III in an ammonium sulphate – polyethylene glycol – water two-phase system / V.M. Shkinev, N.P. Molochnikova, T.I. Zvarova, B.Ya. Spivakov, B.F. Myasoedov, Yu.A. Zolotov // J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles. 1985. V. 88. № 1. P. 115-120.
- 68 Rogers, R.D. Selective and quantitative partitioning of pertechnetate in polyethylene-glycol based aqueous biphasic systems / R.D. Rogers, J.N. Zhang, A.H. Bond, et al. // Solvent extraction and ion exchange. 1995. V. 13. Is. 4. P. 665-688.
- 69 Rogers, R.D. Polyethylene glycol based-aqueous biphasic systems as technetium-99m generators / R.D. Rogers, A.H. Bond, J.H. Zhang, et al. // Applied radiation and isotopes. 1996. V. 47. Is. 5-6. P. 497-499.
- 70 Молочникова, Н.П. Экстракция америция в различных состояниях окисления в двухфазной водной системе на основе полиэтиленгликоля / Н.П. Молочникова, В.Я. Френкель, Б.Ф. Мясоедов, В.Н. Шкинев, Б.Я. Спиваков // Радиохимия. – 1983. – Т. 29. - № 1. – С. 39-45.
- 71 Молочникова, Н.П. Двухфазные системы на основе полимеров для выделения и разделения актиноидов в различных средах / Н.П. Молочникова, В.Н. Шкинев, Б.Ф. Мясоедов // Радиохимия. – 1995. – Т. 37. - № 5. – С. 385-396.
- 72 Сафиулина А.М. Экстракция U(VI) в двухфазных водных системах с применением полиэтиленгликоля в различных средах / А.М. Сафиулина, И.Г. Тананаев // Радиохимия. 2004. Т. 46. № 5. С. 423.

- 
- 73 Chen, X.G. Determination of microamounts of palladium (II) by extraction method without usual organic solvents / X.G. Chen, G.B. Li, Z.D. Hu // *Mikrochimica acta.* – 1996. – V. 122. – Is. 1-2. – P. 143-149.
- 74 Джераян Т.Г. Экстракционно-фотометрическое определение галлия с фенолфлуороном в щелочно-карбонатных растворах в присутствии полиэтиленгликоля / Т.Г. Джераян, В.М. Шкинев, А.М. Резник, А.Н. Митронов // *Журн. аналит. химии.* – 2006. – Т. 61. – № 6. – С. 566-570.
- 75 Deng, F.Z. Study on the extraction and color reaction of Cobalt(II) and Copper(II) by PEG 2000 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ХО system / F.Z. Deng, Y. Shi, L. Jiang, et al // *Asian journal of chemistry.* – 1998. – V. 10. – Is. 3. – P. 549-556.
- 76 Shkinev, V.M. Extraction-polarographic determination of europium using a 2-phase aqueous system based on polyethyleneglycol / V.M. Shkinev, T.I. Nifanteva, E.A. Osipova, et al // *Journal of analytical chemistry.* – 1992. – V. 47. – Is. 5. – P. 586-589.
- 77 Царьков, Д.С. Экстракционно-термолинзовое определение кобальта нитрозо-*R*-солью в двухфазных водных системах с водорастворимым полимером полиэтиленгликолем / Д.С. Царьков, Е.С. Рындина, М.А. Проскурнин, В.М. Шкинев // *Журн. аналит. химии.* – 2011. – Т. 66. – № 2. – С. 170-174.
- 78 Willauer, H.D. Investigation of aqueous biphasic systems for the separation of lignins from cellulose in the paper pulping process / H.D. Willauer, J.G. Huddleston, M. Li, et al // *Journal of chromatography B.* – 2000. – V. 743. – Is. 1-2. – P. 127-135.
- 79 Zavarzina, A.G. Extraction of humic acids and their fractions in polyethylene glycol – based aqueous biphasic systems / A.G. Zavarzina, V.V. Demin, T.I. Nifanteva, V.M. Shkinev, B.V. Spivakov // *Anal. chim. acta.* – 2002. – V. 452. – № 1. – P. 95-103.
- 80 Shang, Q.K. Partitioning behavior of amino acids in aqueous two-phase systems containing polyethylene glycol and phosphate buffer / Q.K. Shang, W. Li, Q. Jia, D.Q. Li // *Fluid Phase Equil.* – 2004. – № 2. – С. 195-203.



- 
- 81 Rodrigues, G.D. A green and sensitive method to determine phenols in water and waste water samples using an aqueous two-phase system / G.D. Rodrigues, L.R. de Lemos, L.H.M. da Silva, M.d.C.H. da Silva, L.A. Minim, J.S.d.R. Coimbra // *Talanta*. – 2010. – Т. 80. – № 3. – С. 1139-1144.
- 82 Churilina, E.V. Recovery of anthocyan dye from aqueous-salt solutions with polyethylene glycol PEG-5000 / E.V. Churilina, Ya.I. Korenman, P.T. Sukhanov, et al // *Russian journal of applied chemistry*. – 2007. – V. 80. – Is. 12. – P. 2104-2106.
- 83 Korenman, Y.I. Interphase distribution of phenol in the water-polymer extractant systems / Y.I. Korenman, T.A. Kumchenko // *Journal fizicheskoi chemistry*. – 1996. – V. 70. – Is. 8. – P. 1408-1411.
- 84 Коренман, Я.И. Экстракционно-спектрофотометрическое определение фенола по реакции с 4-аминоантипирином в двухфазной системе полиэтиленгликоль – сульфат аммония – вода / Я.И. Коренман, Т.А. Кучменко, С.А. Караваяев // *Журн. аналит. химии*. – 1998. – Т. 43. – № 4. – С. 598-604.
- 85 Rodrigues Guilherme Dias. Aqueous two-phase systems: A new approach for the determination of p-aminophenol / Rodrigues Guilherme Dias, de Lemos Leandro Rodrigues, Patrício Pamela da Rocha, Mendes da Silva Luis Henrique, Hespagnol da Silva Maria do Carmo // *J. Hazardous Mater.* – 2011. – № 1. – С. 292-298.
- 86 Rodrigues Guilherme Dias. Liquid-liquid extraction of metal ions without use of organic solvent / Rodrigues Guilherme Dias, Hespagnol da Silva Maria do Carmo, Mendes da Silva Luis Henrique, et al // *Separation and purification technology*. – 2008. – V. 62. – Is. 3. – P. 687-693.
- 87 Шкинев, В.М. Экстракция биологически активных веществ в двухфазных водных системах на основе поли-N-винилпирролидона / В.М. Шкинев, Н.Я. Мокшина, В.Ю. Хохлов, Б.Я. Спиваков // *Доклады РАН, Сер. химическая*. – 2013. – Т. 448. – № 4. – С. 427-429.
- 88 Virtuoso, L.S. Equilibrium phase behavior of triblock copolymer + sodium or + potassium hydroxides + water two-phase systems at different temperatures / L.S. Virtuoso, L.M. De S. Silva, B.S. Malaquias, Vello K.A.S.F., C.P.R. Cindra,

- 
- L.H.M. Da Silva, M.C.H. Da Silva, R.M.M. De Carvalho, A.F. Mesquita // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 2010. – Т. 55. – № 9. – С. 3847-3852.
- 89 Чурилина, Е.В. Применение водорастворимых поли-N-виниламидов для извлечения и концентрирования антоцианового красителя из водных сред / Е.В.Чурилина, Г.В. Шаталов, Я.И. Коренман, П.Т. Суханов, В.М. Болотов // *Журн. приклад. химии*. 2008. Т. 81. № 4. С. 690-693.
- 90 Леснов, А.Е. Применение расслаивающихся систем вода – поверхностно-активное вещество – высаливатель для целей экстракции / А.Е. Леснов, С.А. Денисова, О.С. Кудряшова, А.В. Чепкасова, Е.Ю. Катаева, Н.Н. Мохнаткина // *Журн. приклад. химии*. – 2010. – Т. 83. – № 8. – С. 1379-1382.
- 91 Елохов, А.М. Возможность применения поверхностно-активных веществ для экстракции борной кислоты / А.М. Елохов, О.С. Кудряшова, А.Е. Леснов // *Журн. неорганической химии*. – 2015. – Т. 60. – № 5. – С. 698-700.
- 92 Абрамзон, А.А. Поверхностно-активные вещества / А.А. Абрамзон, В.В.Бочаров, Г.М. Гаевой. – Справочник. Л.: Химия, 1979 – 231 с.
- 93 Кудряшова, О.С. Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода – неорганический высаливатель – алкиловые эфиры полиэтиленгликоля / О.С. Кудряшова, С.А. Денисова, А.Е. Леснов, М.А. Попова // *Журн. физич. химии*. – 2008. – Т. 82. – № 4. – С. 786-788.
- 94 Головкина, А.В. Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода – синтаמיד-5 – высаливатель: автореф. дис. ... канд.хим.наук / Анна Владимировна Головкина. – Пермь, 2011. – 20 с.
- 95 Кудряшова, О.С. Фазовые равновесия в системах вода – неонол АФ-9-6 – неорганический высаливатель / О.С.Кудряшова, Н.А. Бабченко, А.Е. Леснов, С.А. Денисова // *Вестник Пермского университета. Серия Химия*. – 2013. – Вып. 2 (10). – С. 16-19.
- 96 Леснов, А.Е. Фазовые и экстракционные равновесия в системе вода – хлорид аммония – синтаמיד-5 / А.Е. Леснов, О.С. Кудряшова, С.А. Денисова, А.В. Чепкасова // *Журн. физич. химии*. – 2008. – Т. 82. – № 6. – С. 1180-1182.

- 
- 97 Головкина, А.В. Фазовые и экстракционные равновесия в системе вода – синтаמיד-5 – карбонат калия / А.В. Головкина, С.А. Денисова, О.С. Кудряшова, А.Е. Леснов, Е.В. Мошева // Вестник Пермского университета. Серия Химия. – 2012. – Вып. 1 (5). – С. 47-53.
- 98 Головкина, А.В. Фазовые и экстракционные равновесия в системе вода – синтаמיד-5 или синтаמיד-5к – сульфат аммония / А.В. Головкина, О.С. Кудряшова, А.Е. Леснов, С.А. Денисова // Журн. физич. химии. – 2013. – Т. 87. – № 9. – С. 1518-1521.
- 99 Кудряшова, О.С. Фазовые равновесия в системах вода – сульфаты щелочных металлов или аммония – синтанол / О.С. Кудряшова, С.А. Денисова, М.А. Попова, А.Е. Леснов // Журн. неорган. химии. – 2013. – Т. 58. – № 2. – С. 286-289.
- 100 Денисова, С.А. Фазовые равновесия в системах вода – тиоцианат калия – синтанол ДС-10 или синтанол АЛМ-10 / С.А. Денисова, О.С. Кудряшова, А.Е. Леснов, М.А. Попова // Вестник Пермского университета. Серия Химия. – 2011. – Вып. 3 (3). – С. 83-87.
- 101 Елохов, А.М. Фазовые равновесия и экстракция бора в системах хлорид магния – синтанолы – вода при 75°C / А.М.Елохов, А.Е. Леснов, О.С. Кудряшова, С.А. Денисова // Вестник Пермского университета. Серия Химия. – 2014. – Вып. 2 (14). – С. 124-130.
- 102 Nakai, T. The ion-pair formation of a copper (II) – ammine complexes with an anionic surfactant and the recovery of copper(II) from ammonia medium by the surfactant-gel extraction method / T. Nakai, Y. Murakami, Y. Sasaki, et al // Analytical sciences. – 2004. – V. 20. – P. 235-237.
- 103 Tagashira, Sh. Metal ammine-complexes using SDS and KCl at room temperature and a small-angle X-ray diffraction study of the surfactant phase / Sh. Tagashira, T. Ichimaru, K. Nozaki, et al // Solvent extraction research and development. – Japan. – 2013. – V. 20. – P. 39-52.

- 
- 104 Murakami, Y. An X-ray study of the surfactant gel extraction method separation mechanism and its application to separate nickel (II) from copper (II) and as ammine-complexes using the anionic surfactant SDS / Y. Murakami, A. Kajii, Y. Sasaki, et al // Solvent extraction research and development. – Japan. – 2010. – V. 17. – P. 237-242.
- 105 Nakai, T. The ion-pair formation between dodecylsulfate and ammine-complexes of copper(II), nickel(II), zinc(II), palladium(II) and platinum(II), and the extraction behavior of the ammine-complexes by using sodium dodecylsulfate / T. Nakai, Y. Murakami, Y. Sasaki, et al // Talanta. – 2005. – V.66. – № 1. – P. 45-50.
- 106 Tagashira, S. Surfactant gel extraction of gold (III), palladium (II), platinum (II) and lead (II) as thiourea-complexes / S. Tagashira, S. Kimoto, K. Nozaki, et al // Analytical sciences. – 2009. – V. 25. – № 5. – P. 723-726.
- 107 Леснов, А.Е. Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода – алкилсульфонаты – неорганический высаливатель / А.Е. Леснов, О.С. Кудряшова, С.А. Денисова // Вестник Пермского университета. Серия Химия. – 2011. – Вып. 1 (1). – С. 71-75.
- 108 Заболотных, С.А. Изучение водных расслаивающихся систем на основе сульфанола / С.А. Заболотных, С.А. Денисова // Вестник Пермского университета. Серия: Химия. – 2014. – Вып. 1 (13). – С. 50-57.
- 109 Кудряшова, О.С. Фазовые равновесия в системах вода – сульфаты щелочных металлов или аммония – оксифос Б / О.С.Кудряшова, Н.Н. Мохнаткина, А.Е. Леснов, С.А.Денисова // Журн. неорганической химии. – 2010. – Т. 55. – № 10. – С. 1712-1714.
- 110 Мохнаткина, Н.Н. Экстракционные возможности расслаивающейся системы вода – оксифос Б – сульфат натрия / Н.Н. Мохнаткина, А.Е.Леснов, О.С. Кудряшова, С.А.Денисова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – № 5. – С. 475-478.

- 
- 111 Кудряшова О.С. Фазовые равновесия в системах вода – оксифос Б – неорганический высаливатель / О.С. Кудряшова, Н.Н. Останина, А.Е. Леснов, С.А. Денисова // Вестник Пермского университета. Серия Химия. – 2013. – Вып. 2 (10). – С. 9-15.
- 112 Кудряшова, О.С. Фазовые равновесия в системах вода – оксифос Б – соли алюминия / О.С.Кудряшова, А.Е. Леснов, С.А. Денисова, В.В. Некрасова, Н.Н. Останина // Вестник Пермского университета. Серия Химия. – 2012. – Вып. 3 (7). – С. 108-111.
- 113 Денисова С.А. Экстракция ионов металлов в системе вода – оксифос Б – сульфат аммония в присутствии ацетилацетона / С.А. Денисова, А.Е. Леснов, Е.А. Бочарова, Н.Н. Останина // Вестник Пермского университета. Серия Химия. – 2014. – Вып. 3 (15). – С. 86-93.
- 114 Денисова С.А. Экстракция тиоцианатных комплексов металлов в расслаивающейся системе вода – калий бис-(алкилполиоксиэтилен)фосфат – сульфат аммония / С.А. Денисова, А.Е. Леснов, О.С. Кудряшова, Н.Н. Останина // Журн. неорганической химии. – 2015. – Т. 70. – № 8. С. 1124-1128.
- 115 Денисова С.А. Применение расслаивающейся системы вода – оксифос Б – сульфат магния для экстракции органических красителей и их комплексов с ионами металлов / С.А. Денисова, А.Е. Леснов, О.С. Кудряшова, В.В. Некрасова, Н.Н. Останина, К.А. Бортник // Вестник Пермского университета. Серия Химия. – 2015. – Вып. 1 (17). – С. 23-29.
- 116 Межов, Э.А. Экстракция аминами и четвертичными аммониевыми основаниями: справочник / Э.А. Межов. – М.: Энергоатомиздат, 1999. – 376 с.
- 117 Пилипенко, А.Т. Новые возможности фотометрических методов определения ПАВ / А.Т. Пилипенко, Л.И. Савранский, С.А. Куличенко // Журн. аналит. химии. 1987. – Т. 42. – № 8. – С. 1493.
- 118 Тананайко, М.М. Влияние сильных электролитов на экстракцию ассоциата бромфенолового синего с хлоридом цетилпиридиния / М.М. Тананайко, Л.И. Горенштейн // Журн. аналит. химии. 1989. – Т. 44. – № 7. – С. 1208.

- 
- 119 Холькин, А.И. Применение бинарных реагентов / А.И. Холькин, В.В. Белова, Г.Л. Пашков // Химическая технология. – 2000. – № 12. – С. 3-11.
- 120 Пилипенко, А.Т. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии / А.Т. Пилипенко, М.М. Тананайко. – М.: Химия, 1983 – 222 с.
- 121 Саввин, С.Б. О механизме комплексообразования органических реагентов с ионами металлов и ПАВ в сильноокислых средах / С.Б. Саввин, Р.К. Чернова, И.В. Лобачева // Журн. аналит. химии. – 1981. –Т.36. – №1. – С.9.
- 122 Саввин, С.Б. О механизме действия катионных ПАВ в системах органический реагент – ион металла – ПАВ / С.Б. Саввин, Р.К. Чернова, В.В. Белусова, Л.К. Сухова, С.Н. Штыков // Журн. аналит. химии. – 1978. –Т.33. – №8. – С.1473.
- 123 Саввин, С.Б. Электростатические и гидрофобные эффекты при образовании ассоциатов органических реагентов с катионными ПАВ / С.Б. Саввин, И.Н. Маров, Р.К. Чернова, С.Н. Штыков, А.Б. Соколов // Журн. аналит. химии. – 1981. – Т.36. – №5. – С.850.
- 124 Чернова, Р.К. Некоторые вопросы механизма действия ПАВ в системах органические реагенты – ионы металлов / Р.К. Чернова, С.Н. Штыков, Г.М. Белолипцева, Л.К. Сухова, В.Г. Амелин, Е.Г. Кулапина // Журн. аналит. химии. – 1984. – Т.39. – №6. – С.1019.
- 125 Штыков, С.Н. ПАВ в анализе. Основные достижения и тенденции развития / С.Н. Штыков // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т.55. – №7. – С. 679.
- 126 Штыков, С.Н. Мицеллы и микроэмульсии в разделении и концентрировании / С.Н. Штыков, И.Ю. Горячева, Л.С. Штыков // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т. 58. – № 7. – С. 732.
- 127 Антонович, В.П. Применение поверхностно-активных веществ в фотометрических методах анализа / В.П. Антонович. – Тбилиси: «Мир», 1983. – 112 с.

- 
- 128 Саввин, С.Б. Поверхностно-активные вещества / С.Б. Саввин, Р.К. Чернова, С.Н. Штыков. – М.: Наука, 1991. – 251 с.
- 129 Тананайко, М.М. Изучение водных растворов и экстрактов ассоциатов сульфарсазена с хлоридом цетилпиридиния / М.М. Тананайко, Г.А. Тодрадзе // Журн. аналит. химии. – 1983. – Т. 38. – № 11. – С. 1950.
- 130 Альбота, Л.А. Фотометрическое определение ртути дитизоном и хлоридом N-цетилпиридиния / Л.А. Альбота, Л.С. Сердюк, М.М. Заверач // Журн. аналит. химии. – 1981. – Т. 36. – № 2. – С. 270.
- 131 Назаренко, В.А. Взаимодействие Mo(VI) с триоксифлуоронами в присутствии ПАВ / А.Ю. Назаренко, М.М. Новоселова, Ю.М. Чернобережский, В.Е. Голикова, В.П. Антонович // Журн. аналит. химии. – 1980. – Т. 35. – № 12. – С. 2331.
- 132 Назаренко, В.А. Взаимодействие W(VI) с 2,3,7-триоксифлуоронами в присутствии ПАВ / В.А. Назаренко, Н.А. Вещикова, М.М. Новоселова, В.П. Антонович, Н.С. Анохина, Е.Н. Суворова // Журн. аналит. химии. – 1984. – Т. 39. – № 12. – С. 1251.
- 133 Сербинович, В.В. Изучение взаимодействия циркония и гафния с 2,3,7-триоксифлуоронами в присутствии ПАВ и маскирующих агентов / В.В. Сербинович, В.П. Антонович // Журн. аналит. химии. – 1987. – Т. 42. – № 8. – С. 1447.
- 134 Андреева, И.Ю. Определение малых содержаний Mo(VI) и W(VI) в виде комплексов с бромпирогаллоловым красным и некоторыми ПАВ / И.Ю. Андреева, Л.И. Лебедева, Г.Л. Кавелина // Журн. аналит. химии. – 1982. – Т. 37. – № 12. – С. 2202.
- 135 Назаренко, А.Ю. Определение Ti(IV) и Ge(IV) дисульфофенилфлуороном и комплексным катионным ПАВ / А.Ю. Назаренко // Журн. аналит. химии. – 1985. – Т. 40. – № 5. – С. 828.

- 
- 136 Белоусова, В.В. ПАВ в спектрофотометрическом анализе. Комплекс титана с дисульфобензилфлуороном и длинноцепочечными аминами / В.В. Белоусова, Р.К. Чернова // Журн. аналит. химии. – 1977. – Т. 32. – № 9. – С. 1669
- 137 Тананайко, М.М. Комплекс алюминия (III) с пирокатехиновым фиолетовым и цетилпиридином / М.М. Тананайко, О.П. Вдовенко // Журн. аналит. химии. – 1975. – Т. 30. – № 6. – С. 1095.
- 138 Тананайко, М.М. Длинноцепочечные аммониевые соли как реагенты при экстракционно-фотометрическом определении алюминия в виде комплекса с пирокатехиновым фиолетовым / М.М. Тананайко, О.П. Вдовенко // Журн. аналит. химии. – 1977. – Т. 32. – № 6. – С. 1121.
- 139 Киш, П.П. Влияние природы и концентрации ПАВ на комплексообразование в системе свинец – йодид – основной краситель / П.П. Киш, Я.Р. Базель // Журн. аналит. химии. – 1989. – Т. 44. – № 3. – С. 413.
- 140 Гаджиева, С.Р. Влияние катионных ПАВ на комплексообразование лютеция (III) с 2,2',3,4-тетрагидрокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензолом / С.Р. Гаджиева, Ф.Э. Гусейнов, Ф.М. Чырагов // Журн. аналит. химии. – 2007. – Т. 62. – № 8. – С. 807.
- 141 Потапова, Е.П. Спектрофотометрическое изучение экстракции меди (II) и никеля (II) ПАВ и октадециламином в хлороформе / Е.П. Потапова, М.И. Булатов, В.В. Бардин // Журн. аналит. химии. – 1992. – Т. 47. – № 10-11. – С. 1822.
- 142 Dobashi Yu. The separation of platinum(II) and palladium(II) by surfactant gel extraction (part II) / Dobashi Yu, Murakami Yoshiko, Fujiwara Isamu, et al // Solvent extraction research and development. – 2009. – V. 16. – P. 133-138.
- 143 Murakami Yoshiko. The separation of platinum (II), palladium (II) and rhodium (III) by surfactant gel extraction and an abnormal dependence of metal concentrations on the extractability of chloro-complexes into the cationic surfactant phase / Murakami Yoshiko, Dobashi Yu, Sasaki Yoshiaki, et al // Solvent extraction research and development. – 2008. – V. 15. – P. 121-126.



- 
- 144 Teng Hongni. Extraction separation of BSA in aqueous two-phase systems of anionic and cationic surfactant mixtures / Teng Hongni, Li Ning, Zhu Xixi, et al // Journal of dispersion science and technology. – 2011. – V. 32. – № 6. – P. 829-833.
- 145 Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю.Лурье. – М.: Химия, 1979.- 480 с.
- 146 Киргинцев, А.Н. Растворимость неорганических веществ в воде: справочник / А.Н. Киргинцев, Л.Н. Трушникова, В.Г.Лаврентьева. – Л.: Химия, 1972. – 248 с.
- 147 Шварценбах, Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
- 148 Шмидт В.С. Экстракция аминами / В.С. Шмидт. – М.: Атомиздат, 1980. – 264 с.
- 149 Петров Б.И. Диантипирилметаны как аналитические реагенты / Б.И. Петров // Журнал аналитической химии. – 1983. – Т. 38, – № 11. – С. 2051-2076.
- 150 Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Г.Шарло. – М.: Химия, 1965. – 976 с.
- 151 Иванов, В.М. ПКФ в спектрофотометрических и новых оптических методах / В.М. Иванов, Г.А. Кочелаева // Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – № 3. – С. 283.
- 152 Тихонов, В.Н. Комплексообразование алюминия, галлия, индия с ПКФ / В.Н. Тихонов, В.В. Бахтина // Журн. аналит. химии. – 1984. – Т. 39. – № 12. – С. 2126.
- 153 Подчайнова, В.Н. Медь / В.Н. Подчайнова, Л.Н. Симонова. – М.: Наука, 1990 – 279 с.
- 154 Петрова, Г.С. Сульфарсазен и его применение в анализе / Г.С. Петрова, М.А. Ягодницын, А.М. Лукин // Заводская лаборатория. – 1970. – Т. 36. – № 7. – С. 776-778.

- 
- 155 Тихонов, В.Н. Комплексообразование свинца с сульфарсазеном / В.Н. Тихонов, Т.П. Петрова // Журн. аналит. химии. – 1988. – Т. 43. – № 2. – С. 274-277.
- 156 Королева, Г.Н. Взаимодействие РЗЭ с сульфарсазеном в присутствии двух конкурирующих лигандов / Г.Н. Королева, Н.С. Полуэктов, А.Т. Кириллов // Журн. аналит. химии. – 1977. – Т. 32. – № 12. – С. 2357-2360.
- 157 Пятницкий, И.В. О комплексообразовании алюминия, галлия и цинка с сульфарсазеном / И.В. Пятницкий, Л.Л. Коломиец, Г.М. Попович // Журн. аналит. химии. – 1983. – Т. 38. – № 5. – С. 815-818.
- 158 Иванов, В.М. Взаимодействие молибдена (VI) с пирогалловым красным и бромпирагалловым красным в присутствии поверхностно-активных веществ / В.М. Иванов, А.М. Мамедова, С.А. Ахмедов // Вестник Моск. ун-та. – 2003. – Т. 44. – № 4. – С. 253-257.
- 159 Саввин, С.Б. Взаимодействие молибдена (VI) с бромпирогаллоловым красным в присутствии хлорида цетилпиридиния / С.Б. Саввин, Р.К. Чернова, Г.М. Белолипецва // Журн. аналит. химии. – 1980. – Т. 35. – № 6. – С. 1128.
- 160 Морген, Э.А. Спектрофотометрическое исследование разнолигандного комплекса молибдена с пирогаллоловым красным и диметилдиоктадециламмонием / Э.А. Морген, Э.С. Россинская, Н.А. Власов // Журн. аналит. химии. – 1975. – Т. 30. – № 7. – С. 1384.