

УДК 542.61:547.836.3:544.344.012-14

DOI: 10.17072/2223-1838-2018-4-420-426

С.А. Заболотных¹, С.А. Денисова², К.О. Гилева¹

¹Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия

²Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**СИСТЕМА ВОДА – ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТ НАТРИЯ – СЕРНАЯ КИСЛОТА
ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
НИКЕЛЯ С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ**

Рассмотрена возможность спектрофотометрического определения ионов никеля с 1,10-фенантролином с предварительным экстракционным концентрированием в системе вода – додецилсульфат натрия – серная кислота при комнатной температуре. Установлены концентрационные параметры проведения экстракции и фотометрические характеристики определения: длина волны, интервал линейности градуировочного графика, предел обнаружения. Предложенная методика апробирована на различных образцах.

Ключевые слова: додецилсульфат натрия; водные расслаивающиеся системы; экстракция; 1,10-фенантролин; фотометрия

S.A. Zabolotnykh¹, S.A. Denisova², K.O. Gileva¹

¹Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the RAS, Perm, Russia

²Perm State University, Perm, Russia

**SYSTEM WATER – SODIUM DODECYLSULPHATE – SULFURIC ACID FOR EXTRACTION-
PHOTOMETRIC DETERMINATION OF NICKEL WITH 1,10-PHENANTHROLINE**

The possibility of spectrophotometric determination of nickel ions with 1,10-phenanthroline with preliminary extraction concentration in the water – sodium dodecylsulphate – sulphuric acid system at room temperature was considered. The concentration parameters of the extraction and the photometric characteristics of the determination (wavelength, linearity interval of the calibration curve, detection limit) are established. The proposed method was tested on various samples.

Keywords: sodium dodecylsulphate; aqueous stratifying systems; extraction; 1,10-phenanthroline; photometry

Введение

Поверхностно-активные вещества (анионные, катионные, неионные) нашли широкое применение в различных областях аналитической химии [1]. Особый интерес вызывает применение анионных ПАВ в жидкостной экстракции в качестве замены токсичных органических растворителей. Расслаивание водных растворов АПАВ может происходить вследствие высаливания при введении неорганических солей или кислот [2]. В качестве компонентов водных расслаивающихся систем исследованы различные анионные ПАВ: технические – алкилсульфаты, алкилсульфонаты [3], оксифос Б [4], алкилбензолсульфокислота [5] и индивидуальный додецилсульфат натрия [6, 7]. Данные системы обладают рядом достоинств: позволяют повысить безопасность экстракционных процессов, могут сочетаться с определением анализируемого объекта различными физико-химическими методами. Известно применение анионных ПАВ для экстракционно-фотометрического определения органических и неорганических соединений [8, 9], различных красителей [10] и их комплексов с металлами [11].

Ранее исследовано влияние органического комплексообразующего реагента – 1,10-фенатролина (Phen) [12], на фазовые равновесия и экстракционные возможности расслаивающихся систем на основе АПАВ сульфанола и додецилсульфата натрия (SDS) [13]. Найдены условия количественного извлечения ионов Fe (III), Co, Ni, Cu (II), установлено соотношение Ni : Phen в извлекающемся комплексе, равное 1:3. В связи с тем, что Phen образует с ионами никеля комплекс ярко-розового цвета, количественно извлекающийся в фазу ПАВ,

рассмотрена возможность разработки экстракционно-фотометрической методики определения никеля с Phen.

Экспериментальная часть

В работе использовали: индивидуальный анионный ПАВ додецилсульфат натрия (SDS, $C_{12}H_{25}OSO_3Na$, ч.д.а.); 1,10-фенатролин (Phen, ч.д.а.); серная кислота, концентрированная ($\rho = 1,172$ г/мл), х.ч.; этиловый спирт, 96 %; сульфат никеля, х.ч. Раствор Phen 0,5 моль/л готовили на 0,5 моль/л H_2SO_4 и использовали в течение трех дней.

Экстракцию никеля (II) с реагентом проводили в градуированных пробирках на 10 мл. После установления равновесия экстракт переносили в кювету на 0,3 мм, при этом наблюдалось помутнение раствора. Для повторного установления равновесия требовалось длительное время, поэтому предложено разбавление экстракта этиловым спиртом до объема 2 мл. Фазу ПАВ переносили в пикнометр на 2 мл, доводили до метки этиловым спиртом и снимали спектры поглощения экстракта в кюветах на 1,0 см на спектрофотометре СФ-2000 на фоне воды и экстракта холостой пробы. Полноту извлечения никеля контролировали по остаточному содержанию в рафинате на атомно-абсорбционном спектрометре iCE 3500 с пламенной атомизацией.

Для определения количественного содержания никеля в экстракте построен градуировочный график. Для этого в градуированные пробирки вводили 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мл раствора никеля с содержанием металла 4,73 мг/мл, рассчитанные количества реагентов (табл. 1), доводили до 10 мл дистиллированной водой, и встряхивали в течение 15 мин. После

разделения фаз экстракт количественно переносили в пикнометр на 2 мл, разбавляли до метки спиртом и измеряли оптическую плотность при 795 нм относительно раствора экстракта холостого опыта в кюветах на 1,0 см.

Определение влияния мешающих ионов проводили по той же методике, в градуированные пробирки вносили 0,6 мл раствора никеля с содержанием металла 4,73 мг/мл, различные количества 5 мг/мл растворов железа (III), меди или кобальта.

Таблица 1

Концентрационные параметры проведения экстракции

Компонент	Количество
Phen 0,5 моль/л на 0,5 моль/л H ₂ SO ₄	1,0 мл
H ₂ SO ₄ , 10,0 моль/л	2,0 мл
SDS, 20%	2,0 мл

Определение никеля в образцах проводили аналогично. Навеску стандартного образца никеля 0,2502 г растворяли в 15 мл царской водки, доводили объем дистиллированной водой до 100 мл и определяли никель в 1 мл полученного раствора. Для определения никеля в растворе сернокислотного выщелачивания брали аликвоту 2 мл, в сточной воде – 1 мл.

Результаты и их обсуждение

Спектры поглощения спиртовых растворов экстрактов, содержащих Phen и его комплекс с никелем, представлены на рис. 1. Максимум светопоглощения реагента находится в УФ области спектра. Спектр комплекса имеет два максимума при 520 и 795 нм. Экстракционно-фотометрическое определение никеля с Phen проводили при 795 нм, так как поглощение реагента при этой длине волны отсутствует, и

комплексы сопутствующих металлов не мешают определению. Контрастность реакции (разность между максимумами поглощения реагента и комплекса) больше 415 нм. Окраска экстрактов устойчива в течение длительного времени.

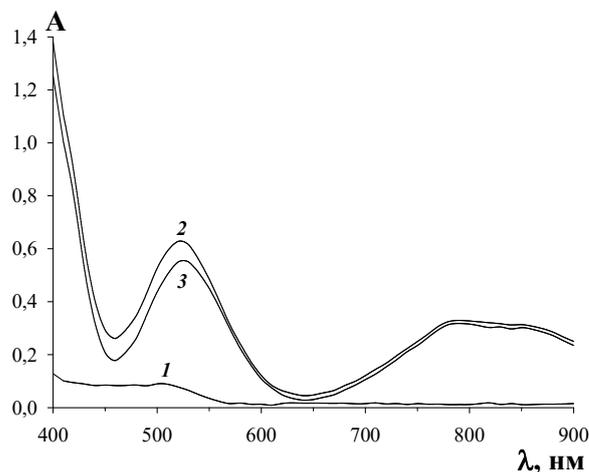


Рис. 1. Спектры поглощения спиртовых растворов экстрактов Phen (1) и его комплекса с Ni (2) на фоне воды, комплекса Ni с Phen на фоне холостой пробы (3) ($C_{\text{Phen}} = 0,25$ моль/л, $C_{\text{Ni}} = 0,04$ моль/л, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2$ моль/л, $l = 1$ см, СФ-2000).

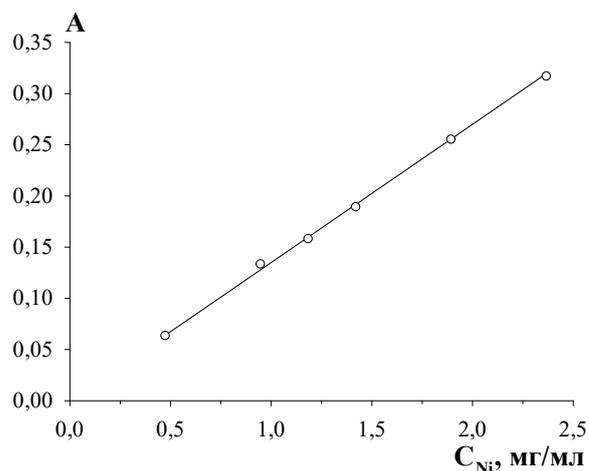


Рис. 2. Градуировочный график для экстракционно-фотометрического определения никеля с Phen в системе вода – SDS – H₂SO₄ ($C_{\text{Phen}} = 0,25$ моль/л, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2$ моль/л, $\lambda = 795$ нм, $l = 1$ см, СФ-2000).

Градуировочному графику (рис. 2) соответствует уравнение прямой, полученное методом наименьших квадратов:

$$A = 0,135 \cdot C_{Ni} \quad (r^2 = 0,9989),$$

где A – оптическая плотность; C_{Ni} – концентрация никеля в экстракте, мг/мл.

Закон Бэра выполняется в интервале содержания никеля в экстракте от 0,94 до 4,73 мг, $\epsilon = 10$. Предел обнаружения, рассчитанный по методике [14], составил 0,14 мг никеля.

Воспроизводимость методики экстракционно-фотометрического определения никеля с

Phen проверяли методом введено-найдено (табл. 2).

Таблица 2

Проверка воспроизводимости методики методом введено-найдено ($P = 0,95$)

$X_{ист}, \text{мг/л}$	$X, \text{мг/л}$	X_{cp}	S_r	ΔX
3,31	3,31	3,30	0,004	0,02
	3,29			
	3,31			
	3,29			
	3,31			

Таблица 3

Содержание Ni в образцах, установленное различными методами ($P = 0,95$)

Образец	Метод								
	Титриметрический			Атомно-абсорбционный			Экстракционно-фотометрический		
	$X_{cp} + \Delta X, \text{мг/мл}$	S_r	n	$X_{cp} + \Delta X, \text{мг/мл}$	S_r	n	$X_{cp} + \Delta X, \text{мг/мл}$	S_r	n
Сточная вода	3,38±0,05	0,013	7	3,34±0,02	0,041	7	3,33±0,02	0,030	7
Раствор выщелачивания	н.д.*			0,85±0,08	0,008	5	0,84±0,01	0,009	5
Сплав никеля СО №91-б**	2,45±0,03 (97,92±0,12 %)	0,008	5	2,46±0,02 (98,32±0,08%)	0,057	5	2,44±0,02 (97,52±0,08%)	0,052	5

*Титрование затруднено.

**Паспортное содержание никеля в образце 97,6 %.

Установлено, что определению никеля не мешает 3-кратный избыток железа (III) и 10-кратный избыток кобальта. При концентрации ионов меди (II) выше 0,14 мг/л в системе образуются осадки. Методика апробирована на стандартном образце никеля № 91-б, образце сточной воды Пермского завода и растворе сернокислотного выщелачивания окисленных никелевых руд. Содержания никеля в образцах, установленные методом комплексонометрического титрования, методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре iCE 3500 с пламенной атомизацией и предложенной экстракционно-фотометрической методикой, представлены в табл. 3.

Предложенная методика обладает невысокой чувствительностью, но позволяет количественно отделять и определять никель в сложных смесях, а также не содержит опасных легколетучих и токсичных органических растворителей.

Библиографический список

1. Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества в анализе. Основные достижения и тенденции развития // Журнал аналитической химии. 2000. Т. 55, № 7. С. 679–686.
2. Леснов А.Е., Денисова С.А. Гель-экстракция поверхностно-активными веществами //

- Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2014. Вып. 1 (13). С. 79–93.
3. *Леснов А.Е., Кудряшова О.С., Денисова С.А.* Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода – алкилсульфонаты – неорганический высаливатель // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2011. Вып. 1 (1). С. 71–75.
 4. *Кудряшова О.С., Мохнаткина Н.Н., Леснов А.Е. и др.* Фазовые равновесия в системах вода – сульфаты щелочных металлов или аммония – оксифос Б // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55, № 10. С. 1712–1714.
 5. *Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А.* Гель-экстракция ионов металлов диантипирилалканами в водных расслаивающихся системах на основе алкилбензолсульфоукислоты // Вода: Химия и экология. 2017. № 1. С. 73–79.
 6. *Nakai T., Murakami Y., Sasaki Y., Tagashira, S.* The ion-pair formation between dodecyl-sulfate 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 dodecyl-sulfate // 2005. Talanta. V. 66. Is. 1. P. 45–50.
 7. *Tagashira S., Ichimaru T., Nozaki K., Murakami Y.* Surfactant Gel Extraction of Metal Ammine Complexes using SDS and KCl at Room Temperature, and a Small-angle X-ray Diffraction Study of the Surfactant Phase // Solvent extraction research and development – Japan. 2013. V. 20. P. 39–52.
 8. ¹ *Клячина М.Н., Денисова С.А., Вандакурова Ю.А.* Использование систем вода – ПАВ – неорганический высаливатель для экстракционно-фотометрического определения фенола // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2014. Вып. 1 (13). С. 69–78.
 9. *Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А., Чухланцева Е.Ю., Останина Н.Н.* Гель-экстракция тиоцианатных комплексов металлов в расслаивающихся системах “вода – катамин АБ – хлорид калия” и “вода – оксифос Б – сульфат аммония” // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. № 4. С. 361–366.
 10. *Денисова С.А., Леснов А.Е., Кудряшова О.С. и др.* Применение расслаивающейся системы вода – оксифос Б – сульфат магния для экстракции органических красителей и их комплексов с ионами металлов // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2015. Вып. 1(17). С. 23–29.
 11. *Денисова С.А., Леснов А.Е., Останина Н.Н.* Экстракция металлов в системе вода – калий бис-(алкилполиоксиэтилен)фосфат – сульфат аммония с различными фотометрическими реагентами // Журнал аналитической химии. 2018. Т. 73, № 5. С. 352–357.
 12. *Гурбанов А.Н., Салахова Ф.И.* Изучение комплексообразования и экстракции смешанных фенантролин-1-окси-2-нафтойных комплексов кобальта, никеля и железа (II) // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. Вып. 12. С.33–35.
 13. *Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А.* Экстракция ионов Ni (II), Co (II), Cu (II), Fe(III) и Fe(II) с 1,10-фенантролином в системах на основе сульфонола или

додецилсульфата натрия // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2018. Т. 8. вып. 1. С. 29–38.

14. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.

References

1. Stykov, S.N. (2000), “Surfactants in analysis: Progress and development trends”, *Journal of Analytical Chemistry*. Vol. 55, no. 7. pp. 679–686. (In Russ.).
2. Lesnov, A.E., Denisova, S.A. (2014), “Surfactant gel extraction”, *Perm University Bulletin. Chemistry*, no. 1(13), pp. 79–93. (In Russ.).
3. Lesnov, A.E., Kudryashova, O.S., Denisova, S.A. (2011), “Phase and extraction equilibrium in the systems of water – alkyl sulphates or alkyl sulphonates – inorganic salting-out component”, *Perm University Bulletin. Chemistry*, no. 1(1), pp. 71–75. (In Russ.).
4. Kudryashova, O.S., Mokhnatkina, N.N., Lesnov, A.E. et al. (2010), “Phase equilibria in water – alkali metal (ammonium) sulfate – Oxifos B systems”, *Journal of Inorganic Chemistry*. Vol. 55, no. 10. pp. 1712–1714. (In Russ.).
5. Zabolotnykh, S.A., Lesnov, A.E., Denisova, S.A. (2017), “Gel extraction of metal ions using dianthapyrylium alkanes in stratified water systems based on alkyl benzene sulfonic acid”, *Water: chemistry and ecology*, no. 1, pp. 73–79. (In Russ.).
6. Nakai, T., Murakami, Y., Sasaki, Y., Tagashira, S. (2005), “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”, *Talanta*. V. 66. Is. 1. pp. 45–50.
7. Tagashira, S., Ichimaru, T., Nozaki, K., Murakami, Y. (2013), “Surfactant Gel Extraction of Metal Ammine Complexes using SDS and KCl at Room Temperature, and a Small-angle X-ray Diffraction Study of the Surfactant Phase”, *Solvent extraction research and development*, V. 20. pp. 39–52.
8. Klyachina, M.N., Denisova, S.A., Vandakurova, Yu.A. (2014), “The application of water – surfactants – inorganic salted-out agent systems for extraction-photometric determination of phenol”, *Perm University Bulletin. Chemistry*, no. 1(13), pp. 69–78. (In Russ.).
9. Lesnov, A.E., Denisova, S.A., Chuhlanceva, E.Ju. et al. (2015), “Gel Extraction of Thiocyanate Complexes of Metals in Layering Systems «Water – Catamine AB – Potassium Chloride» and «Water – Oxypfos B – Ammonium Sulphate»”, *Chemistry for Sustainable Development*, V. 23, no. 4, pp. 361–366. (In Russ.).
10. Denisova, S.A., Lesnov, A.E., Kudryashova, O.S. et al. (2015), “Application of water – Oxypfos B – magnesium sulfate stratifying system for extraction of organic dyes and their complexes with metal ions”, *Perm University Bulletin. Chemistry*, no. 1(17), pp. 23–29. (In Russ.).
11. Denisova, S.A., Lesnov, A.E., Ostanina, N.N. (2018), “Extraction of metals in the system water – potassium bis- (alkylpolyoxyethylene)phosphate – ammonium sulphate with various photometric reagents”, *Journal of Analytical Chemistry*. Vol. 73, no. 5. pp. 352–357. (In Russ.).

12. Gurbanov, A.N., Salakhova, F.I. (2009), “Study of complexation and extraction of mixed phenantrolyne-1-oxo-2 naphthoic complexes of cobalt, nickel and iron (II)”, *Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology*, V. 52, no. 12. pp. 33–35. (In Russ.).
13. Zabolotnykh, S.A., Lesnov, A.E., Denisova, S.A. (2018), “Systems based on sulfonol or sodium dodecylsulphate to extract Ni(II), Co(II), Cu(II), Fe(III) and Fe(II) ions with 1,10-phenanthroline”, *Perm University Bulletin. Chemistry*, Vol. 1, no. 1, pp. 29–38. (In Russ.).
14. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. (1986), *Prakticheskoye rukovodstvo po fotometricheskim metodam analiza* [Practical guidance to photometric methods analysis], Chimia, Leningrad, Russia. (In Russ.).

Об авторах

Заболотных Светлана Александровна,
младший научный сотрудник лаборатории органических комплексообразующих реагентов
Институт технической химии УрО РАН
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3.
zabolotsveta@mail.ru

Денисова Светлана Александровна,
кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии и экспертизы
Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, Букирева, 15
sw.denisova@yandex.ru

Гилева Ксения Олеговна,
кандидат химических наук,
научный сотрудник лаборатории органических комплексообразующих реагентов
Институт технической химии УрО РАН
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3.
ksenimanilova@mail.ru

Информация для цитирования

Заболотных С.А., Денисова С.А., Гилева К.О. Система вода – додецилсульфат натрия – серная кислота для экстракционно-фотометрического определения никеля с 1,10-фенантролином // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8, вып. 4. С. 420–426. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-4-420-426.

Zabolotnykh S.A., Denisova S.A., Gileva K.O. Sistema voda – dodetsilsulfat natriia – sernaia kislota dlia ekstraktsionno-fotometricheskogo opredeleniia nikelia s 1,10-fenantrolinom [System Water – Sodium Dodecylsulphate – Sulfuric Acid for Extraction-Photometric Determination of nickel with 1,10-phenanthroline] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2018. Vol. 8. Issue 4. P. 420–426 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2018-4-420-426.

About the authors

Zabolotnykh Svetlana Aleksandrovna,
Junior Research Assistant
Laboratory of organic complexing reagents
Institute of Technical Chemistry of Ural Branch
of the RAS;
3, Academician Korolev St., Perm, Russia
614013
zabolotsveta@mail.ru

Denisova Svetlana Aleksandrovna,
Candidate of Chemistry, Associate Professor,
Department of Analytical Chemistry and Expertise,
Perm State University
15, Bukireva st., Perm State University, Perm,
Russia, 614990,
sw.denisova@yandex.ru

Gileva Ksenia Olegovna,
Candidate of Chemistry, Researcher
Laboratory of Organic Complexing Reagents
Institute of Technical Chemistry of Ural Branch
of the RAS;
3, Academician Korolev St., Perm, Russia
614013
ksenimanilova@mail.ru