

УДК 544.344; 542.61

DOI: 10.17072/2223-1838-2017-1-49-57

А.М. Елохов^{1,2}, С.А. Денисова¹, К.В. Кылосова¹

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

² Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ЭКСТРАКЦИИ В СИСТЕМАХ

ХЛОРИД МЕТАЛЛА ИЛИ АММОНИЯ – МОНОАЛКИЛПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ – ВОДА

В работе описан системный подход к разработке экстракционных систем на основе неионных поверхностно-активных веществ, заключающийся в выборе высаливателя на основании оценки его высаливающей способности по отношению к исследуемому ПАВ и оптимизации температурно-концентрационных параметров процесса путем построения фазовых диаграмм систем высаливатель – ПАВ – вода в политермических условиях. Реализация алгоритма позволила предложить системы NaCl – синтанол ДС-10 (синтанол АЛМ-10) – вода, перспективные для мицеллярной экстракции при температуре 60°C. Предварительные испытания показали возможность концентрирования ряда органических комплексообразующих реагентов различной природы.

Ключевые слова: неионные ПАВ; мицеллярная экстракция; высаливание; физико-химический анализ; расслаивающиеся системы.

A.M. Elokhov^{1,2}, S.A. Denisova¹, K.V. Kylosova¹

¹ Perm State University, Perm, Russia

² Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia

OPTIMIZATION OF EXTRACTION PARAMETERS IN METAL OR AMMONIUM CHLORIDE – MONOALKYLPOLYETHYLENE GLYCOL – WATER SYSTEMS

The paper describes a systematic approach to the development of extraction systems based on nonionic surfactants. It consists in selection of salting-out agent on basis of its salting-out ability estimate toward to studied surfactant and temperature and concentration parameters of process optimization by constructing polythermal phase diagrams of salting-out agent – surfactan – water systems. Algorithm realization made it possible to propose NaCl – Synthanol DS-10 (Synthanol ALM-10) – water systems, which are promising for micellar extraction at 60 °C. Preliminary tests have shown the possibility of concentrating a number of organic complexing reagents of different nature.

Keywords: nonionic surfactants; micellar extraction; salting-out; physical and chemical analysis; stratification systems.

Одним из направлений развития современной аналитической химии является совершенствование методов разделения и концентрирования, среди которых наибольшее значение имеет экстракция. Предложенный в 1978 г. Watanabe и Tanaka [1] метод мицеллярной экстракции (или экстракции в точке помутнения) получил широкое распространение в химии [2–4]. Данный метод основан на способности растворов неионных оксиэтилированных ПАВ при нагревании или введении высаливателя расслаиваться на две жидкие фазы, одна из которых характеризуется высоким содержанием ПАВ и способна концентрировать различные по природе вещества. Существенной трудностью при разработке подобных экстракционных систем является выбор высаливателя и оптимизация экстракционных параметров, которые обычно подбираются эмпирически. Более рациональным является систематический подход, основанный на физико-химическом анализе систем высаливатель – ПАВ – вода как в изотермических [5, 6], так и поли-термических условиях [7, 8].

Одними из перспективных технических ПАВ для мицеллярной экстракции являются моноалкилполиэтиленгликоли ($C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_{10}H$, $n = 10 - 13$ для синтанола АЛМ-10, $n = 10 - 18$ для синтанола ДС-10). Ранее [5, 9, 10] показана возможность концентрирования ионов металлов в системах $(NH_4)_2SO_4$ – синтанол ДС-10 – вода и $KSCN$ – синтанол АЛМ-10 – вода при $25^\circ C$ в присутствии комплексообразователей. Представляло интерес установить возможность использования синтанолов в экстракции катионов металлов при температурах выше комнатной.

Экспериментальная часть

В работе использованы неионные технические ПАВ – моноалкилполиэтиленгликоли (син-

танолы, ТУ 2483-004-71150986-2006), хлориды лития, натрия, калия и аммония квалификации ч.д.а., дистиллированная вода.

Растворимость в системах исследовали визуально-политермическим методом [11] и изотермическим методом сечений [12]. Визуально-политермический метод основан на фиксации температуры помутнения смесей-навесок, расположенных по определенным сечениям треугольника состава при нагревании с фиксированной скоростью $1^\circ C/5$ мин и периодическом встряхивании. За температуру помутнения принимали температуру появления устойчивой опалесценции. Точность измерений составила $\pm 1^\circ C$.

Изотермический метод сечений основан на измерении показателя преломления жидкой фазы смесей-навесок, расположенных вдоль определенных сечений треугольника состава. По изломам на графике зависимости показателя преломления от концентрации какого-либо из компонентов системы определяли концентрационные параметры фазовых переходов. Показатель преломления измеряли на рефрактометре ИРФ-454Б2М с точностью 0,0005. Погрешность определения растворимости равна 0,5 %.

Изучение устойчивости расслаивания к действию кислот и оснований, а также экстракцию органических комплексообразующих реагентов проводили следующим образом: в мерные пробирки с притертой пробкой помещали 15,0 г смеси, содержащей 22,0 % $NaCl$, 8,0 % синтанола ДС-10 (или АЛМ-10) и 70,0 % воды, определенное количество растворов кислот (HCl , H_2SO_4), оснований ($NaOH$, $NH_3 \cdot H_2O$) или красителя, доводили объем до 20 мл дистиллированной водой и термостатировали при $60^\circ C$ в течение 15–20 мин., после чего пробирки охлаждали до комнатной температуры и фиксировали относитель-

ный объем фазы ПАВ ($V_{\text{отн}}$) как отношение объема фазы ПАВ к общему объему системы. При экстракции комплексообразующих реagens содержание их в экстракте определяли спектрофотометрически по градуировочному графику.

Результаты и их обсуждение

Ранее установлено, что оптимальными высаливателями для экстракции при температуре выше комнатной в системах на основе оксиэтилированных ПАВ являются хлориды одновалентных катионов [8, 13], поэтому на первом

этапе исследована высаливающая способность хлоридов щелочных металлов и аммония по отношению к синтанолам. Оценку высаливающей способности проводили путем построения зависимостей температуры помутнения водных растворов синтанолов с фиксированной концентрацией 5,0 мас.% в зависимости от молярной концентрации катионов высаливателя. Мерой высаливающей способности служила концентрация ионов высаливателя достаточная для образования расслаивания при фиксированной температуре (рис. 1).

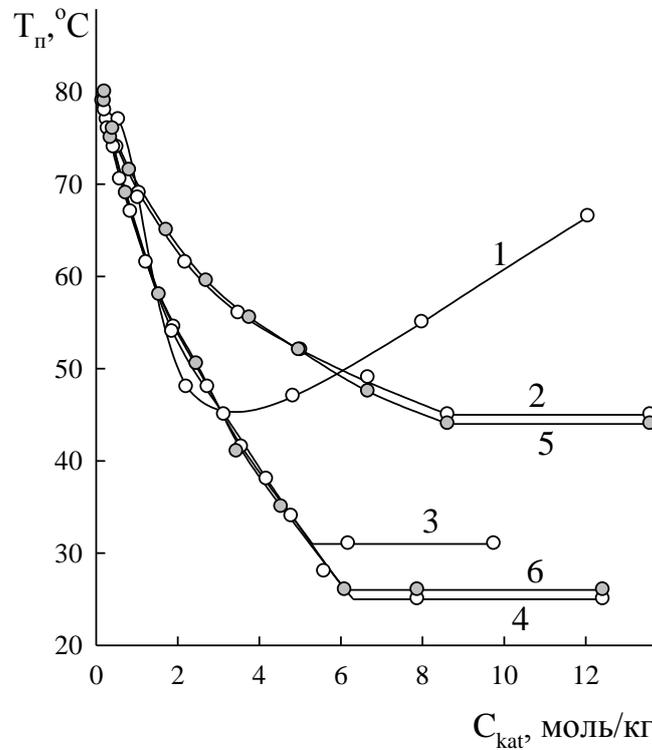


Рис. 1. Высаливающая способность хлоридов по отношению к синтанолу ДС-10 (1, 2, 3, 4) и синтанолу АЛМ-10 (5,6): 1 – LiCl , 2,5 – NH_4Cl , 3 – KCl , 4,6 – NaCl

По увеличению высаливающей способности хлориды можно расположить в ряд: $\text{Li}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$. Можно увидеть, что высаливающая способность хлоридов натрия и калия близка, различия наблюдаются лишь при температурах близких к комнатной, что может быть связано с разной степенью ион-дипольного взаимодействия катионов с атомами кислорода оксиэтиленовых

фрагментов ПАВ приводящего к приобретению мицеллами ПАВ положительного заряда и росту температуры помутнения. Определяющую роль в этом процессе играет близость радиуса катиона (для Na^+ - 0.102 нм, для K^+ - 0.138 нм) и витка спирали оксиэтиленовых фрагментов ПАВ, (0.133 нм) [13]. Отдельно стоит отметить хлорид лития, который при концентрации более 3

моль/кг проявляет выраженный всаливающий эффект сопровождающийся ростом температуры помутнения смесей.

Представляло интерес установить влияние гидрофобного фрагмента ПАВ на способность к высаливанию синтанолов. В синтаноле ДС-10 гидрофобный фрагмент представлен алкильными радикалами спиртов нормального строения от деканола до октадеканола, а в синтаноле АЛМ-10 – от деканола до тридеканола. Установлено, что различия в способности к высаливанию у синтанолов наблюдаются только в температуре образования области монотектического равновесия,

для более гидрофильного синтаноло АЛМ-10 она несколько выше, чем для синтаноло ДС-10.

На следующем этапе определены границы области расслаивания в системах NaCl – синтанол – вода с изменением температуры (рис. 2). Выбор хлорида натрия обусловлен его максимальной высаливающей способностью при температурах близких к комнатной. Установлено, что рост температуры приводит к расширению границ области расслаивания, при этом различие в температурно-концентрационных границах области расслаивания для двух синтанолов минимальны.

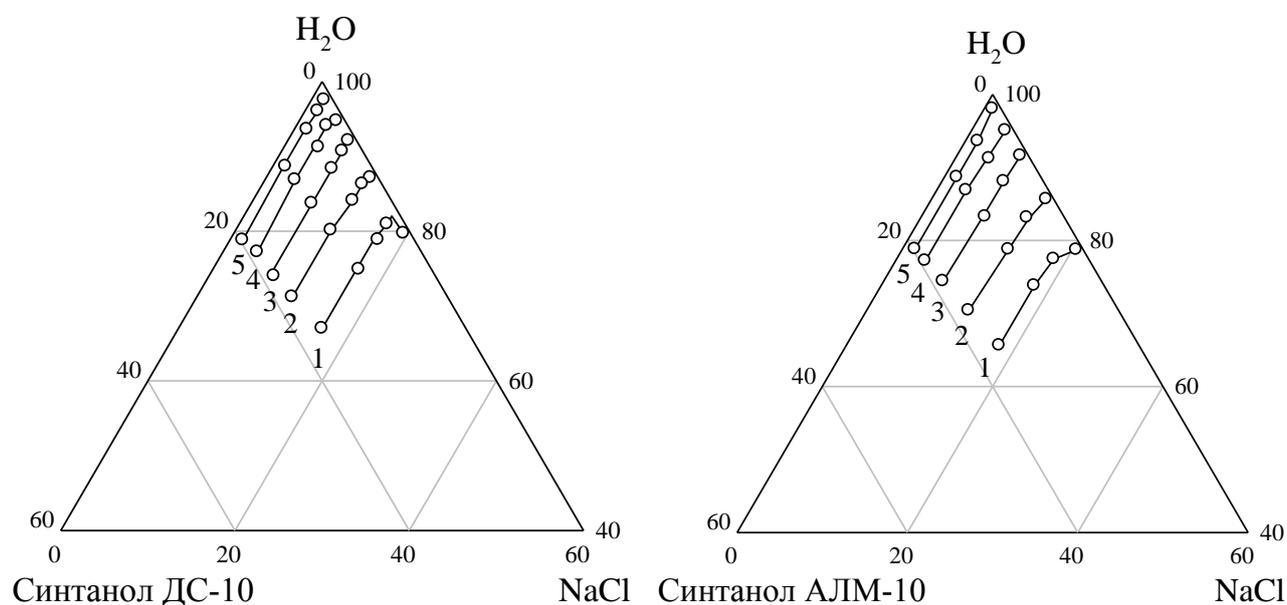
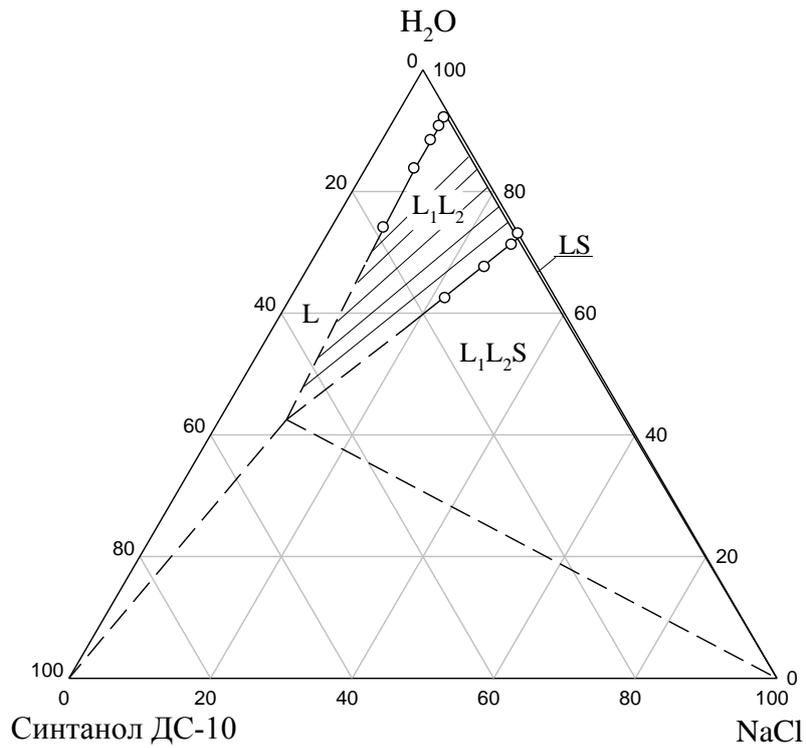


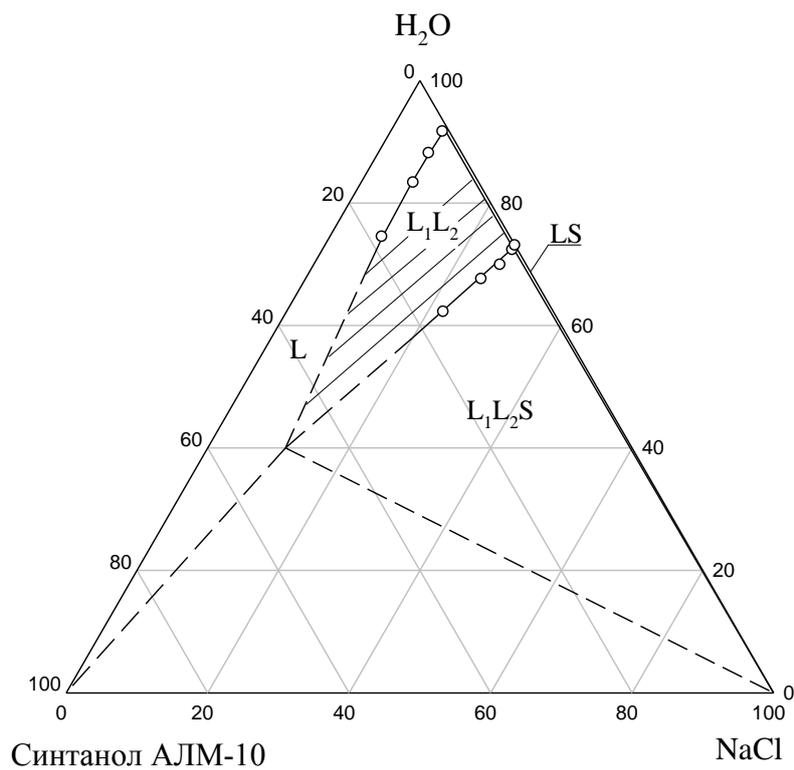
Рис. 2. Изолинии температур помутнения в системах NaCl – синтанол ДС-10 – вода (а) и NaCl – синтанол АЛМ-10 – вода (б), °С: 1 – 40, 2 – 50, 3 – 60, 4 – 70, 5 – 80.

Выбор оптимальной температуры и соотношения компонентов для проведения экстракции осуществляли на основании ряда требований: максимальная близость бинодальной кривой к вершине воды, быстрое установление равновесия в гетерогенных смесях и стабильность образующихся фаз во времени и при охлаждении. Установлено, что при температуре 60°C расслаиваю-

щие смеси содержат максимально более 90 мас. % воды и характеризуются высокой скоростью установления равновесия. Соотношение компонентов для экстракции определяли на основании изотермической диаграммы растворимости системы NaCl – синтанол – вода при 60°C (рис. 3).



а



б

Рис. 3. Диаграмма растворимости системы NaCl – синтанол ДС-10 – вода (а) и NaCl – синтанол АЛМ-10 – вода (б) при 60°C

На фазовых диаграммах обнаружены следующие области: ненасыщенных растворов (L), расслаивания (L_1L_2), монотектического равновесия (L_1L_2S) и кристаллизации хлорида натрия (LS). Расположение нод в области расслаивания свидетельствует о том, что синтанолы концен-

трируются преимущественно в верхней фазе – экстракте, который при охлаждении становится гелеобразным. Подобное поведение для фаз, образованных синтанолами, наблюдалось ранее для экстрактов, полученных при комнатной температуре, и связано с образованием анизотропных мицеллярных фаз [14, 15]. Важно отметить, что гелеобразование наблюдается только при охлаждении смесей до комнатной температуры и содержании ПАВ в экстракте более 30–35 мас. %. Оптимальные параметры экстракции в системах высаливатель – синтанол – вода при различных температурах обобщены в таблице. Данные для

систем с сульфатом аммония взяты в работе [5]. Повышение температуры осуществления процесса позволило при близких концентрационных параметрах уменьшить относительный объем фазы ПАВ, время установления равновесия и существенно увеличить устойчивость расслаивания к действию кислот. Вероятно, увеличение гидрофобности оксиэтиленовых фрагментов ПАВ вследствие конформационных перестроек с ростом температуры препятствует протонированию мицелл ПАВ и увеличению устойчивости расслаивания к действию кислот.

Оптимальные параметры экстракции в системах высаливатель – синтанол ДС-10 (АЛМ-10) – вода

ПАВ		Синтанол ДС-10		Синтанол АЛМ-10	
Высаливатель		(NH ₄) ₂ SO ₄	NaCl	(NH ₄) ₂ SO ₄	NaCl
Концентрация компонентов, мас. %	Высаливатель	11,7	15,0	10,0	15,0
	ПАВ	6,3	5,0	10,0	5,0
	Вода	82,0	80,0	80,0	80,0
Температура, °С		25	60	25	60
V _{отн}		0,12	0,10	0,15	0,10
Интервал кислотности существования расслаивания, М	HCl	0,7	1,8	0,7	2,4
	H ₂ SO ₄	0,9	2,4	0,9	2,4
	NH ₃	6,5	> 4,5	6,5	> 4,5
	NaOH	3,5	> 3,5	3,5	> 3,5

Заклучение

С целью определения возможности применения разработанных систем в мицеллярной экстракции исследовано межфазное распределение ряда органических комплексообразующих реагентов. Установлено, что в системе NaCl – синтанол ДС-10 – вода при 60°С с коэффициентом распределения выше 50 концентрируется ряд трифенилметановых красителей (бриллиантовый зеленый) и диазокрасителей (пиридазорезорцин, хромазурол S). Полученные данные являются основой для разработки экстракционно-

фотометрических методик определения микроколичеств катионов металлов в присутствии указанных красителей.

Таким образом, на примере систем, содержащих хлорид щелочного металла или аммония, неионный оксиэтилированный ПАВ и воду, показан систематический подход к разработке систем для мицеллярной экстракции неорганических веществ.

Библиографический список

1. *Watanabe H., Tanaka H.* A nonionic surfactant as a new solvent for liquid-liquid extraction of zinco (II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. // *Talanta*. 1978. Vol. 25. P.585–589.
2. *Bezerra M.A. Arruda M.A.Z., Ferreira S.L.C.* Cloud point extraction as a procedure of separation and pre-concentration for metal determination using spectroanalytical techniques: a review. // *Applied Spectroscopy Reviews*. 2005. Vol. 40, № 4. P. 269–299.
3. *Ojeda C.B., Rojas F.S.* Separation and preconcentration by a cloud point extraction procedure for determination of metals: an overview // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2009. Vol. 394, № 3. P.759–782.
4. *Ojeda C.B., Rojas F.S.* Separation and preconcentration by a cloud point extraction procedure for determination of ions: recent trends and applications // *Microchimica Acta*. 2012. Vol. 177, № 1–2. P.1–21.
5. *Кудряшова О.С., Денисова С.А., Леснов А.Е. и др.* Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода – неорганический высаливатель – алкиловые эфиры полиэтиленгликоля // *Журнал физической химии*. 2008. Т. 82, № 4. С. 786–788.
6. *Леснов А.Е., Головкина А.В., Кудряшова О.С. и др.* Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода – полиэтиленгликолевые эфиры моноэтаноламидов синтетических жирных кислот – хлорид аммония // *Журнал физической химии*. 2016. Т. 90, № 8. С. 1200–1204.
7. *Елохов А.М., Леснов А.Е., Кудряшова О.С.* Высаливание бис(алкилполиоксиэтилен)фосфата калия солями аммония как основа разработки процессов мицеллярной экстракции. // *Журнал общей химии*. 2015. Т. 85, № 11. С. 1918–1923.
8. *Елохов А.М., Кудряшова О.С., Леснов А.Е.* Возможность использования систем соль магния – моноалкилполиэтиленгликоль – вода в мицеллярной экстракции // *Журнал неорганической химии*. 2016. Т. 61, № 2. С. 256–262.
9. *Денисова С.А., Кудряшова О.С., Леснов А.Е., Попова М.А.* Фазовые равновесия в системах вода – тиоцианат калия – синтанол ДС-10 или синтанол АЛМ-10 // *Вестник Пермского университета. Серия: Химия*. 2011. № 3. С. 83–87.
10. *Кудряшова О.С., Денисова С.А., Попова М.А. и др.* Фазовые равновесия в системах вода – сульфат щелочного металла или аммония – синтанол. // *Журнал неорганической химии*. 2013. Т. 58, № 2. С. 286–289.
11. *Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я.* Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.
12. *Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В.* Метод сечений. Приложение к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. / Саратовск. ун-т. Саратов. 1969. 122 с.
13. *Чернова Р.К., Шестопалова Н.Б., Козлова Л.М.* Некоторые аспекты влияния электролитов на фазовое разделение и «cloud point» экстракцию азорубина в системе (ОП-10) – H₂O // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология*. 2012. Т. 12, № 4. С. 11–16.

References

1. *Watanabe, H. and Tanaka, H.* (1978), “A nonionic surfactant as a new solvent for liquid-liquid extraction of zinc (II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol”, *Talanta*, Vol. 25, pp. 585–589.

2. Bezerra, M.A. Arruda, M.A.Z. and Ferreira, S.L.C. (2005), "Cloud point extraction as a procedure of separation and preconcentration for metal determination using spectroanalytical techniques: a review" // *Applied Spectroscopy Reviews*, Vol. 40, no. 4, pp. 269–299.
3. Ojeda, C.B. and Rojas, F.S. (2009), "Separation and preconcentration by a cloud point extraction procedure for determination of metals: an overview", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol. 394, no. 3, pp.759–782.
4. Ojeda, C.B. and Rojas, F.S. (2012), "Separation and preconcentration by a cloud point extraction procedure for determination of ions: recent trends and applications", *Microchimica Acta*, Vol. 177, no. 1–2, pp.1–21.
5. Kudryashova O.S., Denisova, S.A., Lesnov, A.E. and Popova, M.A. (2008), "Phase and extractive equilibria in the water-inorganic salting-out agent-polyethyleneglycol alkyl ether systems", *Russian Journal of Physical Chemistry*, Vol. 82, no. 4, pp. 786–788. (In Russ.)
6. Lesnov A.E., Golovkina A.V., Kudryashova O.S., Denisova S.A. (2016), "Phase and extraction equilibria in water – polyethyleneglycol ethers of monoethanolamides of synthetic fatty acid – ammonium chloride systems", *Russian Journal of Physical Chemistry*, Vol. 90, no. 8, pp. 1200–1204. (In Russ.)
7. Elokhov, A.M., Lesnov, A.E. and Kudryashova, O.S. (2015), "Salting out of potassium bis(alkylpolyoxyethylene)phosphate with ammonium salts as the base of micellar extraction processes development", *Russian Journal of General Chemistry*, Vol. 85, no. 11, pp. 1918 – 1923. (In Russ.)
8. Elokhov, A.M., Lesnov, A.E. and Kudryashova, O.S. (2016), "Potential of magnesium salt – monoalkylpolyethylene glycol – water systems for use in micellar extraction", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 61, no. 2, pp. 256–262. (In Russ.)
9. Denisova, S.A., Kudryashova, O.S., Lesnov, A.E. and Popova, M.A. (2011), "Phase equilibria in water – potassium thiocyanate – Synthanol DS-10 or Synthanol ALM-10 systems", *Bulletin of Perm University. Series "Chemistry"*, no. 3, pp. 83–87.
10. Kudryashova, O.S., Denisova, S.A., Popova, M.A. and Lesnov A.E. (2013), "Phase equilibria in the water – alkali metal or ammonium sulfate – synthanol systems", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol.58, no. 2, pp. 268–289. (In Russ.)
11. Anosov, V.Ya., Ozerova, M.I. and Fialkov, Yu.Ya. *Fundamental of physical and chemical analysis [Osnovy fiziko-khimicheskogo analiza]*. (1976), Moscow, Nauka. (In russ.)
12. Nikurashina, N.I. and Mertslin, R.V. *Method of sections. Application to study of multiphase state of multicomponent systems [Metod secheniy. Prilozheniye k izucheniyu mnogofaznogo sostoyaniya mnogokomponentnykh sistem]*. (1969), Saratov, Saratov University. (In Russ.)
13. Chernova, R.K., Shestopalova, N.B. and Kozlova, L.M. (2012), "Some aspects of electrolytes effect on phase separation and "cloud point" extraction of azorubin in (OP-10) – H₂O system", *Bulletin of Saratov University. New series. Series: Chemistry, Biology, Ecology*, Vol. 12, no. 4, pp. 11–16. (In Russ.).

Поступила в редакцию 13.03.2017

Об авторах

Елохов Александр Михайлович,
аспирант
ФГБУН «Институт технической химии ураль-
ского отделения российской академии наук»
614013, г. Пермь, ул. Королёва, 3;
elhalex@yandex.ru

Денисова Светлана Александровна,
кандидат химических наук,
доцент кафедры аналитической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный
национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Кылосова Ксения Вячеславовна,
студент
ФГБОУ «Пермский государственный нацио-
нальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

About the authors

Elokhov Aleksandr Mikhailovich,
graduate student
Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the
Russian Academy of Sciences
614013, 3, Koroleva st., Perm, Russia.
elhalex@yandex.ru

Denisova Svetlana Aleksandrovna,
Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor, Department of Analytical
Chemistry
Perm State University
614990, Perm, Bukireva st., 15.

Kylosova Kseniya Vyacheslavovna,
student
Perm State University
614990, Perm State University. 15, Bukirev st.,
Perm, Russia.

Информация для цитирования:

Елохов А.М., Денисова С.А., Кылосова К.В. Оптимизация параметров экстракции в системах хлорид металла или аммония – моноалкилполиэтиленгликоль – вода // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т. 7, Вып. 1. С. 49–57. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-1-49-57.

Elokhov A.M., Denisova S.A., Kylosova K.V. *Optimizatsiya parametrov ekstraktsii v sistemakh khlorid metalla ili ammoniya – monoalkilpo-lietilenglikol' – voda* [Optimization of extraction parameters in metal or ammonium chloride – monoalkylpolyethylene glycol – water systems] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2017. Vol. 7, № 1. P. 49–57. (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2017-1-49-57.