

Учредитель: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет» (614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15)

В журнале публикуются результаты оригинальных исследований и научные обзоры по основным направлениям химии, в том числе по физико-химическому анализу многокомпонентных систем, направленному синтезу органических соединений, процессам комплексообразования ионов металлов с органическими лигандами, электрохимическим процессам и процессам защиты от коррозии, физико-химическим основам получения новых материалов.

Главный редактор:

Елохов Александр Михайлович, канд. хим. наук, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь.

Редакционный совет

Авдеев Ярослав Геннадиевич, д-р хим. наук, доцент, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва.

Ашихмина Тамара Яковлевна, д-р техн. наук, профессор, заслуженный работник высшей школы РФ, Вятский государственный университет, Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Киров.

Балакирев Владимир Федорович, д-р хим. наук, профессор, чл.-корр. РАН, советник РАН, Заслуженный деятель науки и техники РФ, Лауреат Государственной премии РФ, Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург.

Введенский Александр Викторович, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет, Воронеж;

Данилов Вячеслав Петрович, д-р хим. наук, профессор, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва.

Долганов Александр Викторович, канд. хим. наук, доцент, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарёва, Саранск.

Ильин Константин Кузьмич, д-р хим. наук, профессор, почетный работник высшего профессионального образования РФ, Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов.

Ким Дмитрий Гыманович, д-р хим. наук, профессор, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск.

Майстренко Валерий Николаевич, д-р хим. наук, профессор, Башкирский государственный университет, Уфа.

Решетников Сергей Максимович, д-р хим. наук, профессор, Удмуртский государственный университет, Ижевск.

Сайкова Светлана Васильевна, д-р хим. наук, доцент, Сибирский федеральный университет, Красноярск.

Сафармамдзода Сафармамд Муборакишо, д-р хим. наук, профессор, Таджикский национальный университет, Душанбе, Таджикистан.

Стрельников Владимир Николаевич, д-р техн. наук, профессор, чл.-корр. РАН, «Институт технической химии УрО РАН» – филиал ПФИЦ УрО РАН, Пермь.

Улахович Николай Алексеевич, д-р хим. наук, профессор, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань.

Шкляев Юрий Владимирович, д-р хим. наук, профессор, «Институт технической химии УрО РАН» – филиал ПФИЦ УрО РАН, Пермь

Редакционная коллегия

Дегтев Михаил Иванович, д-р хим. наук, профессор, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь

Зубарев Михаил Павлович, канд. хим. наук, доцент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь.

Кистанова Наталья Сергеевна, канд. хим. наук, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь.

Кудряшова Ольга Станиславовна, д-р хим. наук, профессор, Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, Пермь

Леснов Андрей Евгеньевич, д-р хим. наук, «Институт технической химии УрО РАН» – филиал ПФИЦ УрО РАН, Пермь

Мазунин Сергей Александрович, д-р хим. наук, профессор, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь

Масливец Андрей Николаевич, д-р хим. наук, профессор, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь.

Машевская Ирина Владимировна, д-р хим. наук, профессор, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь

Шейн Анатолий Борисович, д-р хим. наук, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь.

Шуров Сергей Николаевич, д-р хим. наук, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь.

Издание включено в национальную информационно-аналитическую систему «Российский индекс научного цитирования» (РИНЦ).

Подробные сведения о журнале, его редакционная политика и условия публикации размещены на интернет-сайте <http://press.psu.ru/index.php/chem>

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор). Свидетельство ПИ № ФС 77-66772 от 08.08.2016 г.

Founder: Perm State University (15, Bukirev st., Perm, 614990, Russia)

The journal publishes the results of original research and reviews on the main areas of chemistry, including the physico-chemical analysis of multicomponent systems, targeted synthesis of organic compounds, processes of metal ions complexation with organic ligands, electrochemical processes and corrosion protection, physical and chemical foundations synthesis new materials.

Chief Editor:

Aleksandr M. Elokhov, Candidat of Chemical Sciences, Perm State University, Perm, Russia.

Editorial Board:

Yaroslav G. Avdeev, Doctor of Chemical Science, Associate Professor, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.

Tamara Ya. Ashikhmina, Doctor of Engineering Science, Professor, Honorary Worker of Russian Higher Education, Vyatka State University, Institute of Biology of Komi Science Center of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Kirov, Russia.

Vladimir F. Balakirev, Doctor of Chemical Science, Professor, Corresponding member of RAS, Advisor of RAS, Honored Worker of Science and Technology of Russia, Laureate of the State Prize of the Russia, Institute of Metallurgy of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia.

Aleksandr V. Vvedenskii, Doctor of Chemical Science, Professor, Voronezh State University, Voronezh, Russia.

Vyacheslav P. Danilov, Doctor of Chemical Science, Professor, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Science, Moscow, Russia.

Aleksandr V. Dolganov, Candidat of Chemical Science, Associate Professor, Ogarev Mordovia State University, Saransk, Russia.

Konstantin K. Il'in, Doctor of Chemical Science, Professor, Honorary Worker of Russian Higher Education, Saratov State University, Saratov, Russia.

Dmitriy G. Kim, Doctor of Chemical Science, Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia.

Valery N. Maistrenko, Doctor of Chemical Science, Professor, Bashkir State University, Ufa, Russia.

Sergei M. Reshetnikov, Doctor of Chemical Science, Professor, Udmurt State University, Izhevsk, Russia.

Svetlana V. Saykova, Doctor of Chemical Science, Associate Professor, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia.

Safarmamad M. Safarmamadzoda, Doctor of Chemical Science, Professor, Tajik National University, Dushanbe, Tajikistan.

Vladimir N. Strelnikov, Doctor of Engineering Science, Professor, Corresponding member of RAS, Institute of Technical Chemistry of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia.

Nikolay A. Ulakhovich, Doctor of Chemical Science, Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

Yuriy V. Shklyayev, Doctor of Chemical Science, Professor, Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia.

Editorial Staff:

Mikhail I. Degtev, Doctor of Chemical Science, Professor, Perm State University, Perm, Russia.

Mikhail P. Zubarev, Candidat of Chemical Sciences, Associate Professor, Perm State University, Perm, Russia.

Natalya S. Kistanova, Candidat of Chemical Sciences, Perm State University, Perm, Russia.

Olga S. Kudryashova, Doctor of Chemical Science., Professor, Natural Science Institute of Perm State University, Perm, Russia.

Andrey E. Lesnov, Doctor of Chemical Science, Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia.

Sergey A. Mazunin, Doctor of Chemical Science, Professor, Perm State University, Perm, Russia.

Andrey N. Maslivets, Doctor of Chemical Science, Professor, Perm State University, Perm, Russia.

Irina V. Mashevskaya, Doctor of Chemical Science, Professor, Perm State University, Perm, Russia.

Anatoly B. Shein, Doctor of Chemical Science, Perm State University, Perm, Russia.

Sergey N. Shurov, Doctor of Chemical Science, Perm State University, Perm, Russia.

The journal is included in national information and analytical system «Russian Science Citation Index» (RISC).

Detailed information about the journal, its editorial policy and requirements for publication are provided at the website <http://press.psu.ru/index.php/chem>

The journal was registered in the Federal Service for Supervision of Communications, Information Technology, and Mass Media (Roskomnadzor). The certificate ПИ № ФС 77-66772, Aug. 08. 2016.

СОДЕРЖАНИЕ

Д.О. Шильковская, А.М. Елохов

Экстракционно-спектрофотометрическое определение никеля с 4-(2-пиридилазо)резорцином в системе неонол АФ 9-10 – вода 223

С.А. Заболотных, С.А. Денисова, Р.Р. Наговицын

Осаждение ионов La(III), Sm(III), Tb(III) анионогенным ПАВ алкилбензолсульфокислотой 234

В.А. Измestьева, А.М. Елохов

Экстракция хлоридных и тиоцианатных ацидокомплексов металлов в системах высаливатель – моноалкилполиэтиленгликоль – вода 244

А.С. Калинина, И.С. Полковников, А.Б. Шеин

Исследование ряда композиций марки «Солинг» в качестве ингибиторов коррозии малоуглеродистой стали в кислых средах 254

В.В. Третьякова, А.Е. Пономарева, В.В. Пантелеева, А.Б. Шеин.

Состав, структура и электрохимическая активность силицида титана в реакции выделения водорода 263

CONTENTS

D.O. Shilykovskaya, A.M. Elokhov

Extraction-spectrophotometric determination of nickel with 4-(2-pyridylazo) resorcinol in the neonol AF 9-10 – water system 223

S.A. Zabolotnykh, S.A. Denisova, R.R. Nagovitsyn

Precipitation of La (III), Sm (III) and Tb (III) ions by anionogenic surfactant alkybenzenesulfonic acid 234

V.A. Izmesteva, A.M. Elokhov

Extraction of chloride and thiocyanateacidocomplexes of metals in salting-out agent – monoalkylpolyethylene glycol – water systems 244

A.S. Kalinina, I.S. Polkovnikov, A.B. Shein

Investigation of some compositions of the soling series as corrosion inhibitors for low-carbon steel in acidic media 254

V.V. Tretyakova, A.E. Ponomareva, V.V. Panteleeva, A.B. Shein

Composition, structure and electrochemical activity of titanium silicide in hydrogen evolution reaction 263

УДК: 542.422.3

DOI 10.17072/2223-1838-2021-4-223-233

Д. О. Шильковская¹, А. М. Елохов²,¹Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН, Пермь, Россия²Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия**ЭКСТРАКЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ
С 4-(2-ПИРИДИЛАЗО)РЕЗОРЦИНОМ В СИСТЕМЕ НЕОНОЛ АФ 9-10 – ВОДА**

Визуально-политермическим методом исследованы фазовые равновесия в системе неонол АФ 9-10 – вода и установлена величина нижней критической температуры растворения – 68°C. С целью оценки экстракционной способности системы изучено межфазное распределение ряда органических реагентов и установлено, что увеличение гидрофильности реагента приводит к снижению его коэффициента распределения. Предложена экстракционно-спектрофотометрическая методика определения 1,2–2,4 мг/л никеля с 4-(2-пиридилазо)резорцином (ПАР) в системе неонол АФ 9-10 – вода. Методами насыщения и изоляционных серий установлено, что соотношение никель : ПАР в комплексном соединении равно 1 : 2.

Ключевые слова: жидкостная экстракция; спектрофотометрия; комплексообразование; неонол АФ 9-10; 4-(2-пиридилазо)резорцин; никель

Поступила в редакцию 1.10.2021; принята к публикации 25.10.2021

D. O. Shilykovskaya², A. M. Elokhov¹,¹Perm Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia²Perm State University, Perm, Russia**EXTRACTION-SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF NICKEL
WITH 4-(2-PYRIDYLAZO) RESORCINOL IN THE NEONOL AF 9-10 – WATER SYSTEM**

Phase equilibria in the neonol AF 9-10 – water system were studied using the visual-polythermal method. Value of lower critical dissolution temperature was determined (68°C). In order to assess the extraction capacity of system, the distribution of number of organic reagents was studied. It was found that increase in reagent hydrophilicity leads to decrease in its distribution coefficient. An extraction-spectrophotometric method for the determination of 1,2–2,4 mg/l nickel with 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR) in the neonol AF 9-10 – water system has been proposed. It was found that ratio of nickel : PAR in the complex compound is 1 : 2.

Key words: liquid-liquid extraction; spectrophotometry; complexation; nenol AF 9-10; 4-(2-pyridylazo) resorcinol; nickel

Received 1.10.2021; accepted 25.10.2021

©Шильковская Д.О., Елохова А.М., 2021



Данная статья распространяется на условиях лицензии
Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная

Проблема токсичности и пожароопасности органических растворителей, используемых в экстракционно-фотометрическом методе анализа, решается применением ионных жидкостей [1, 2], глубоко-эвтектических растворителей [3, 4] или поверхностно-активных веществ [5–7]. Наибольшее распространение при этом получили неионные ПАВ – оксиэтилированные октилфенолы [8, 9], нонилфенолы [10, 11] и моноалкилполиэтиленгликоли [12]. Однако использование ионных ПАВ в качестве экстрагента [13, 14] или добавок микроколичеств ионных ПАВ к экстрактам на основе неионных ПАВ [15, 16] позволяет в ряде случаев существенно улучшить спектрофотометрические характеристики комплексных соединений с ионами металлов и, следовательно, чувствительность анализа.

В последние годы в качестве потенциальных экстрагентов ионов металлов и органических веществ рассматриваются промышленно выпускаемые оксиэтилированные нонилфенолы торговой марки «Неонол». Ранее подробно исследованы закономерности экстракции ионов металлов в системах на основе неонола АФ 9-12 [10, 17, 18], недостатком которого является относительно высокая температура помутнения водных растворов (84°C), в результате чего требуется применение высаливателей для получения расслаивающихся систем. Неонолы АФ 9-9 и АФ 9-10, температура расслаивания водных растворов которых ниже, чем у неонола АФ 9-12, применялись лишь для экстракции фенола [19, 20], поэтому представляло интерес установить возможность концентрирования и определения ионов металлов в системе неонол АФ 9-10 – вода в присутствии органических реагентов.

Объекты и методы исследования

В работе использованы: неионный ПАВ неонол АФ-9-10 (оксиэтилированный нонилфенол, $C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{10}H$, ТУ 2483-077-05766801-98), органические комплексобразующие реагенты: арсеназо III, арсеназо I, 4-(2-пиридилазо)резорцин (ПАР), 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН), хромазурол S, эриохром черный Т (ЭХЧТ), ксиленоловый оранжевый, сульфарсазен, нитрозо-R-соль, ализарин-комплексон, бериллон II, хромпиразол I квалификации «ч.д.а.»; гептагидрат сульфата никеля, пентагидратсульфата меди (II), гептагидрат сульфата кобальта квалификации «х.ч.». Растворы реагентов и солей металлов с концентрацией 10^{-3} моль/л готовили растворением точных навесок в дистиллированной воде или этаноле.

Для политермического изучения растворимости в двойной системе неонол АФ 9-10 использовали визуально-политермический метод, заключающийся в фиксации появления устойчивой опалесценции смесей-навесок при нагревании. Точность измерений составляла $\pm 1^\circ C$. На основании полученных данных для каждого сечения строили графические зависимости температур фазовых переходов от содержания одного из компонентов смеси (политеры), по которым методом графической интерполяции строили изотермические фазовые диаграммы. Относительная погрешность определения растворимости составляла $\pm 0,5\%$ [21].

Для экстракции органических комплексобразующих реагентов и ионов металлов с ПАР использовали градуированные пробирки с притертой пробкой. В пробирку вносили 1,00 г неонола АФ 9-10 и расчетные объемы 10^{-3} моль/л растворов органического реагента

и, при необходимости, иона металла, после чего добавляли дистиллированную воду до объема 20 мл. Полученную смесь тщательно перемешивали и выдерживали в термостате с температурой 85°C до просветления образовавшихся фаз (15–20 мин), после чего пробирки охлаждали проточной водой, и фазы разделяли.

Степень извлечения (R , %) и коэффициент распределения (D) органических реагентов рассчитывали по данным величины оптической плотности рафината, которую измеряли на приборе UNICO 2100 в стеклянных кюветках с толщиной поглощающего слоя 1,0 см:

$$D = \frac{A_2 - A_1}{A_1} \cdot \frac{V_{\text{раф}}}{V_o}, \quad R = \frac{D}{D + (V_{\text{раф}} / V_o)},$$

где A_1 и A_2 – оптические плотности рафината после экстракции и рафината с добавкой распределяемого реагента, соответственно; V_o и $V_{\text{раф}}$ – равновесные объемы экстракта и рафината, мл.

При разработке спектрофотометрической методики экстракт разбавляли дистиллированной водой до объема 5,0 мл с целью снижения вязкости раствора. Спектры светопоглощения регистрировали на приборе СФ-2000, оптическую плотность при разработке спектрофотометрической методики измеряли на приборе UNICO 2100. Использовали стеклянные кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Для определения состава комплексного соединения никеля с ПАР, а также константы нестойкости использовались стандартные методы – насыщения, изомолярных серий и разбавления [22, 23].

Результаты и их обсуждение

На первом этапе с целью определения оптимальных температурно-концентрационных

параметров экстракции визуально-политермическим методом изучены фазовые равновесия в системе неонол АФ 9-10 – вода (рис.1).

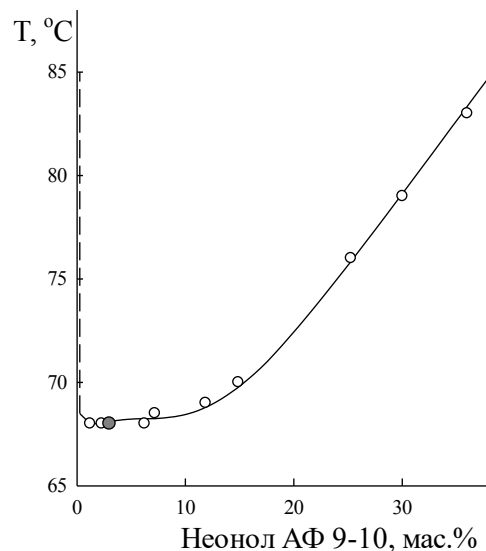


Рис. 1. Диаграмма состояния системы неонол АФ 9–10 – вода

Исследованная система характеризуется нижней критической температурой растворимости (НКТР) при 68°C (3,0 мас. %); область расслаивания быстро расширяется с ростом температуры, что свидетельствует о высоком коэффициенте распределения ПАВ между фазами. По сравнению с неололом АФ 9-12, ранее применявшимся для целей экстракции [17, 18], неонол АФ 9-10 имеет более низкое значение НКТР вследствие большей гидрофобности молекул, что позволяет проводить экстракцию без использования дополнительных неорганических высаливателей. Косвенно степень гидрофобности ПАВ можно оценить по величине гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ). Вычисленные по Девису [24] значения ГЛБ для неололов АФ 9-10 и АФ 9-12 равны 6,27 и 6,93 соответственно, что подтверждает ранее сделанный вывод.

Полученные данные позволили подобрать температурно-концентрационные параметры экстракции. Так, раствор, содержащий 2,5 мас. % неонла АФ 9-10, при температуре 85°C расслаивается на две жидкие фазы, причем относительный объем экстракта (отношение объема экстракта к общему объему системы) равен 0,09, а равновесие устанавливается менее чем за 15 минут. Введение в экстракционную систему серной или хлороводородной кислоты в концентрации более 0,75 моль/л приводит к гомогенизации системы, вероятно, вследствие протонирования молекул ПАВ и снижения его способности к высаливанию.

Введение щелочей приводит к незначительному уменьшению объема экстракта, расслаивание при этом сохраняется при концентрации более 3,0 моль/л гидроксида натрия.

С целью оценки экстракционной способности и определения возможности использования в экстракции системы неонла АФ 9-10 – вода изучено межфазное распределение ряда органических комплексобразующих реагентов в количестве $1 \cdot 10^{-6}$ моль. Значения степеней извлечения (R), коэффициентов распределения (D) и гидрофильность (N), вычисленная по [25] для исследованных реагентов приведены в таблице.

Распределение органических комплексобразующих реагентов в системе АФ 9-10 – вода

№	Краситель	λ_{\max} , нм	R, %	D	N
1	Арсеназол I	505	14,62	1,46	1,75
2	Арсеназол III	560	9,20	0,78	1,83
3	Хромазурол S	464	42,49	5,98	1,22
4	Эриохром чёрный T (ЭХЧТ)	547	62,62	9,88	0,84
5	Ксиленоловый оранжевый	420	25,33	2,61	-
6	4-(2-пиридазазо)резорцин (ПАР)	420	67,56	14,58	0,47
7	1-(2-пиридазазо)-2-нафтол	420	73,33	15,58	0,22
8	Нитрозо-R-соль	370	7,34	0,61	-
9	Сульфарсазен	440	15,86	1,32	1,51
10	Бериллон II	553	6,36	0,38	-
11	Хромпиразол I	600	77,71	16,44	-
12	Ализарин	430	78,29	19,67	-

Коэффициент распределения большинства исследованных реагентов не превышает 10, лучше всего в системе неонла АФ 9-10 – вода концентрируются 4-(2-пиридазазо)резорцин, 1-(2-пиридазазо)-2-нафтол, ализарин и хромпиразол I. На рис. 2 представлена корреляционная зависимость между логарифмом коэффициента распределения органического реагента (lgD) и его гидрофильностью (N).

Показано, что чем выше гидрофильность распределяемого реагента, тем ниже его коэффициент распределения. Низкое значение ко-

эффициента корреляции свидетельствует о том, что на распределение реагентов влияет не только изменение гидратации при переходе из водной в органическую фазу, но и другие эффекты, в том числе обусловленные наличием в системе мицелл ПАВ, например солубилизация органических реагентов.

Эффективное концентрирование ряда органических реагентов свидетельствует о возможности использования изученной системы и для концентрирования их комплексных соединений с ионами металлов, поскольку степень

извлечения комплексов, как правило, выше, чем реагентов.

Чтобы оценить применимость системы неонол АФ 9-10 – вода для экстракционно-спектрофотометрического некоторых цветных металлов получены спектры ПАР с никелем, кобальтом и медью, которые количественно концентрируются в фазу ПАВ (рис. 3). ПАР имеет максимум светопоглощения в видимой области при 410 нм. На спектре экстракта, содержащего комплекс ПАР с никелем, наблюдаются два неразрешенных максимума – при 525 и 590 нм. Спектр комплексного соединения ПАР с медью также имеет два неразрешенных максимума при 550 и 585 нм.

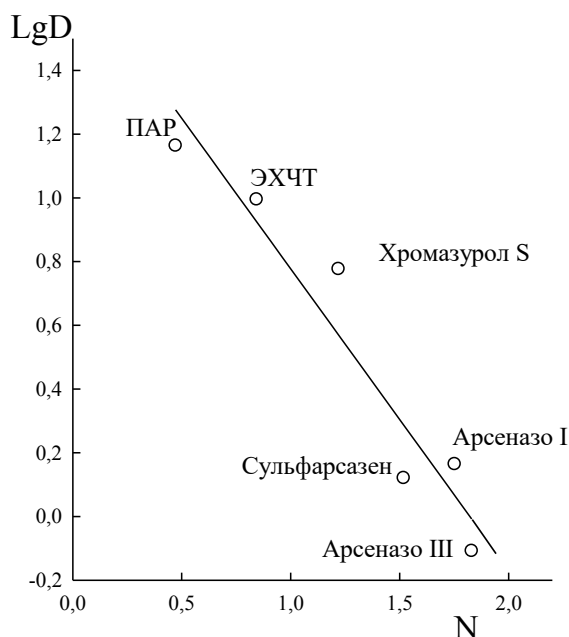


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения органических реагентов от их гидрофильности (N) в системе неонол АФ 9-10 – вода ($\lg D = -0,954N + 1,722$, $R^2 = 0,922$)

Комплексное соединение ПАР с кобальтом характеризуется широким максимумом светопоглощения в интервале 550–640 нм. Важно отметить, что реакция комплексообразования ПАР с изученными металлами характеризуется

высокой контрастностью (более 100 нм) и малым поглощением реагента при длинах волн, отвечающих максимумам светопоглощения комплексных соединений. Однако близость максимумов поглощения всех изученных металлов свидетельствует о сильном взаимном мешающем влиянии при их совместном определении, поэтому в дальнейшем исследовали комплексообразование никеля с ПАР.

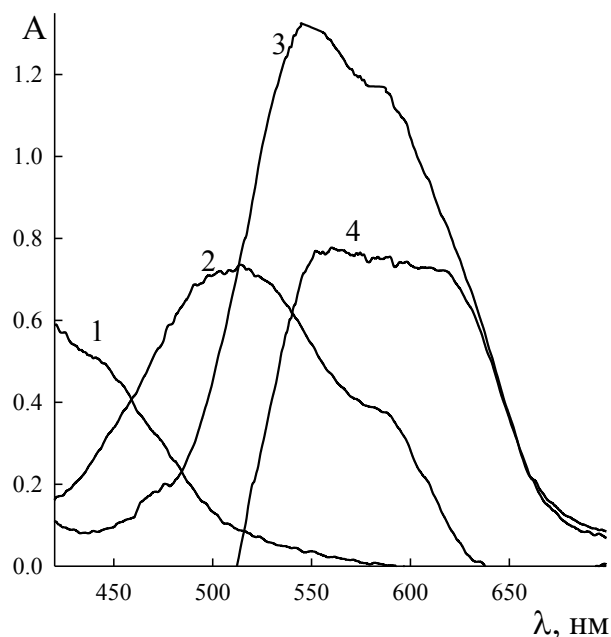


Рис.3. Спектры светопоглощения экстрактов, содержащих: (1) ПАР; (2) ПАР + Ni; (3) ПАР + Cu; (4) ПАР + Co ($C_{\text{ПАР}} = 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{M}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, СФ-2000, $l = 1,0$ см, на фоне воды)

Исследование влияния величины рН на оптическую плотность экстрактов, содержащих никель с ПАР, показали, что увеличение величины рН от 3 до 6 сопровождается ростом оптической плотности экстрактов и достигает максимума при рН 6,0, что было выбрано за оптимальный параметр. Дальнейшее увеличение рН не представляет интереса, так как в слабощелочной среде ПАР не образует устойчивых комплексных соединений с никелем.

Так как реакция комплексообразования может протекать медленно, исследована зависимость оптической плотности экстрактов от времени выдерживания подготовленных растворов до экстракции. Установлено, что оптимальное время протекания реакции комплексообразования никеля с ПАР составляет 30 минут. Окраска экстракта устойчива в течение 20 минут, далее происходит небольшое увеличение оптической плотности, что может быть связано с протеканием побочных процессов.

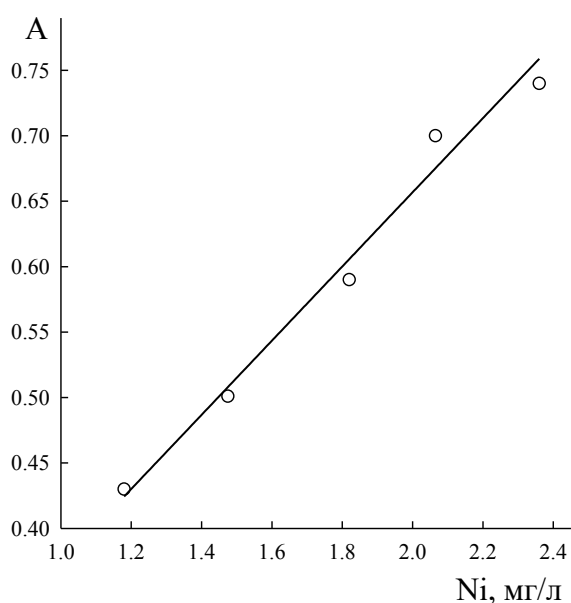


Рис. 4. Градуировочная зависимость для экстракционно-фотометрического определения никеля с ПАР в системе неонол АФ 9–10 – вода (UNICO 2100, $l = 1$ см, $\lambda = 525$ нм, 10^{-4} моль/л ПАР)

В определенных оптимальных условия построена градуировочная зависимость для определения никеля с ПАР после концентрирования в системе неонол АФ 9-10 – вода. В градуированные пробирки с притертой пробкой помещали 1,0 г неонولا АФ 9-10, 1,00; 1,25; 1,50; 2,00; 2,25; 2,50 мл $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора никеля, 0,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора ПАР, доводили объем до 20 мл дистиллированной водой, перемешивали, выдерживали в течение 30

мин для развития окраски и термостатировали при 85°C в течение 15 мин, после охлаждения до комнатной температуры проточной водой экстракт отделяли, добавляли 1,0 мл буферного раствора (рН 6,0), доводили объем дистиллированной водой до 5,0 мл и измеряли оптическую плотность при 525 нм в стеклянных кюветах на 1 см на фоне холостой пробы приготовленной аналогично.

Методом наименьших квадратов рассчитано уравнение прямой: $A = 0,330C_{Ni}$ ($R^2 = 0,950$). Установлено, что график линейен в интервале концентраций никеля в экстракте от 1,2 до 2,4 мг/л. На основании полученной зависимости рассчитан кажущийся коэффициент молярного светопоглощения, который равен 19500.

Методами изомолярных серий и насыщения установлено, что отношение никель : ПАР в комплексном соединении равно 1 : 2. Методом Бабко установлено, что константа устойчивости комплексного соединения равна $\log \beta = 16,22$.

Заключение

Проведенные исследования показали, что разработанная экстракционно-фотометрическая методика определения никеля с ПАР в системе неонол АФ 9-10 – вода является мало-перспективной в связи с узким диапазоном определяемых содержаний. Однако возможность количественного концентрирования никеля с ПАР, представляет интерес для разработки экстракционного концентрирования никеля с последующим атомно-абсорбционным или атомно-эмиссионным его определением.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

1. *Bağda E., Tüzen M.* A simple and sensitive vortex-assisted ionic liquid-dispersive microextraction and spectrophotometric determination of selenium in food samples // *Food chemistry*. 2017. Vol. 232. P. 98–104.
2. *Altunay N., Elik A., Gürkan R.* Extraction and reliable determination of acrylamide from thermally processed foods using ionic liquid-based ultrasound-assisted selective microextraction combined with spectrophotometry // *Food Additives & Contaminants: Part A*. 2018. Vol. 35, №. 2. P. 222–232.
3. *Soylak M., Deryol S., Uzcan F.* A new green microextraction method for traces Brown HT (E155) by using deep eutectic solvents prior to its spectrophotometric determination // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2021. Vol. 101, №. 10. P. 1437–1447.
4. *Piton G.R. Augusto K.K., Santos Jr D., Fati-bello-Filho O.* Spectrophotometric determination of allura red AC and tartrazine in food products using hydrophobic deep eutectic solvents as an environmentally sustainable microextractor // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2021. Vol. 32. P. 564–571.
5. *Temel N. K., Gürkan R.* Application of Ultrasound-assisted Cloud-point Extraction and Spectrophotometry for Preconcentration and Determination of Trace Amounts of Copper (II) in Beverages // *Journal of Analytical Chemistry*. 2019. Vol. 74, № 12. P. 1174–1183.
6. *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.
7. *Денисова С.А., Леснов А.Е.* Комплексообразование и гель-экстракция галлия с пирока-техиновым фиолетовым в расслаивающихся системах вода – ПАВ – неорганический высаливатель // *Вестник Пермского университета. Серия «Химия»*. 2017. Т. 7, № 1. С. 39–48.
8. *Khudhair A.F. Hassan M.K., Alesary H.F., Abbas A.S.* A Simple Pre-concentration Method for the Determination of Nickel (II) in Urine Samples Using UV-Vis Spectrophotometry and Flame Atomic Absorption Spectrometry Techniques // *Indonesian Journal of Chemistry*. 2019. Vol. 19, № 3. P. 638–649.
9. *Beiraghi A., Shirkhani A.R., Ziyaei Halimeh-jani A.* Separation, Preconcentration and determination of Hg (II) Ion in Water Samples by Cloud Point Extraction Technique Coupled with UV-VIS Spectrophotometry using a New Complexing Agent // *International Journal of New Chemistry*. 2019. Vol. 6, № 3. P. 163–177.
10. *Станкова А.В., Елохов А.М.* Концентрирование и определение ионов металлов в системе вода – оксиэтилированныйнионилфенол – хлорид натрия в присутствии сульфарсазена // *Вестник Пермского университета. Серия «Химия»*. 2019. Т. 9, № 1. С. 50–61.
11. *Amin A.S., Mallah Z.A.* A Novel Green Nano Determination of Aluminium in Food, Biological and Water Samples Using a Cloud Point Extraction Combined with Spectrophotometry // *International Journal of Analytical Chemistry*. 2018. Vol. 4, № 1. P. 1–10.
12. *Денисова С.А., Кылосова К.В., Елохов А.М., Леснов А.Е.* Разработка экстракционно-

- фотометрического метода определения кобальта с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в системе хлорид натрия – моноалкилполиэтиленгликоль – вода // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т. 7, № 3. С. 306–313.
13. Чухланцева Е.Ю., Денисова С.А., Леснов А.Е. Экстракция ионов металлов фотометрическими реагентами в системе вода – катамин АБ – нитрат аммония // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8, № 3. С. 300–308.
14. Заболотных С.А., Денисова С.А., Маньлова К.О. Экстракционно-фотометрическое определение меди (II) с 1,2,3-бензотриазолом в системе вода – алкилбензолсульфокислота – хлороводородная кислота // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8, № 3. С. 292–299.
15. Zengin H.B., Gürkan R. Use of 2-Hydrazinobenzothiazole-Modified Copolymer (s) as Potential Chelating Agent for Sensitive and Selective Determination of Low Levels of Mercury in Seafood by Ultrasound-Assisted Cloud-Point Extraction Combined with Spectrophotometry // Biological Trace Element Research. 2019. Vol. 191, № 1. P. 254–268.
16. Abd El-Hay, S.S., Gouda A.A. Determination of thorium (IV) in real samples by spectrophotometry after micelle-mediated cloud point extraction // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2016. Vol. 310, № 1. P. 191–200.
17. Станкова А.В., Елохов А.М., Денисова С.А., Леснов А.Е. Экстракция хлоридных ацидокомплексов трехзарядных катионов металлов в системах вода – оксиэтилированный-нонилфенол – высаливатель // Известия Академии наук. Серия Химическая. 2018. № 9. С. 1608–1611.
18. Станкова А.В., Елохов А.М., Леснов А.Е. Фазовые и экстракционные равновесия в системе вода – оксиэтилированный-нонилфенол – сульфат натрия // Известия Академии наук. Серия Химическая. 2020. № 4. С. 671–674.
19. Архипов В.П., Идиятуллин З.Ш. Экстракция фенола из водных растворов с помощью оксиэтилированных изонилфенолов АФ-9-9, АФ-9-10 в присутствии хлорида натрия // Вестник Казанского технологического университета. 2016. Т. 19, № 5. С. 8–11.
20. Архипов В.П., Архипов Р.В., Идиятуллин З.Ш. Экстракционные свойства водных растворов оксиэтилированных изонилфенолов в присутствии солей натрия с одно- и двухзарядными анионами // Вестник Казанского технологического университета. 2017. Т. 20, № 19. С. 21–25.
21. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.
22. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.
23. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. Методы определения состава и констант устойчивости комплексных соединений в растворах. М.–Л.: Химия, 1964. 380 с.
24. Davies J.T., Rideal R.K. Interfacial Phenomena. New York, London: Academic Press, 1961. 461 p.
25. Коренман Я.И., Санникова Н.Ю., Суханов П.Т., Колесник А.В. Экстракционно-хроматографическое определение сульфиа-

зокрасителей в водных растворах // Журнал аналитической химии. 2010. Т. 65, №5.С. 460–465.

References

1. Bağda, E. and Tüzen, M. (2017) “A simple and sensitive vortex-assisted ionic liquid-dispersive microextraction and spectrophotometric determination of selenium in food samples”, *Food chemistry*, vol. 232, pp. 98–104.
2. Altunay, N., Elik, A. and Gürkan, R. (2018) “Extraction and reliable determination of acrylamide from thermally processed foods using ionic liquid-based ultrasound-assisted selective microextraction combined with spectrophotometry”, *Food Additives & Contaminants: Part A*, vol. 35, no. 2, pp. 222–232.
3. Soylak, M., Deryol, S. and Uzcan, F. (2021) “A new green microextraction method for traces Brown HT (E155) by using deep eutectic solvents prior to its spectrophotometric determination”, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, vol. 101, no. 10, pp. 1437–1447.
4. Piton, G.R. Augusto, K.K., Santos Jr, D. and Fatibello-Filho, O. (2021) “Spectrophotometric determination of allura red AC and tartrazine in food products using hydrophobic deep eutectic solvents as an environmentally sustainable micro-extractor”, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 32, pp. 564–571.
5. Temel, N.K. and Gürkan, R. (2019) “Application of Ultrasound-assisted Cloud-point Extraction and Spectrophotometry for Preconcentration and Determination of Trace Amounts of Copper (II) in Beverages”, *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 74, no. 12, pp. 1174–1183.
6. Denisova, S.A., Lesnov, A.E., and Ostani-na, N.N. (2018) “Extraction of metals in a wa-ter–potassium bis(alkylpolyoxyethylene) phosphate – ammonium sulfate system with various photometric reagents”, *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 73, no. 5, pp. 427–431.
7. Denisova, S.A. and Lesnov, A.E. (2017) “Complexation and gel extraction of gallium with pyrocatechol violet in exfoliating systems water – surfactant – inorganic salting out agent”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 7, no. 1, pp. 39–48. (In Russian).
8. Khudhair, A.F. Hassan, M.K., Alesary, H.F. and Abbas, A.S. (2019) “A Simple Pre-concentration Method for the Determination of Nickel (II) in Urine Samples Using UV-Vis Spectrophotometry and Flame Atomic Absorption Spectrometry Techniques”, *Indonesian Journal of Chemistry*, vol. 19, no. 3, pp. 638–649.
9. Beiraghi, A., Shirkhani, A.R. and Ziyaei Halimehjani, A. (2019) “Separation, Preconcentration and determination of Hg (II) Ion in Water Samples by Cloud Point Extraction Technique Coupled with UV-VIS Spectrophotometry using a New Complexing Agent”, *International Journal of New Chemistry*, vol. 6, no. 3, pp. 163–177.
10. Stankova, A.V. and Elokhov, A.M. (2019) “Extraction and determination of metal ions in the water –oxyethylated nonylphenol– sodium chloride system in presence of sulfarsazene”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 9, no. 1, pp. 50–61. (In Russian).
11. Amin, A.S. and Mallah, Z.A. (2018) “A Novel Green Nano Determination of Aluminium in Food, Biological and Water Samples Using a Cloud Point Extraction Combined with Spectrophotometry”, *International Journal of Analytical Chemistry*, vol. 4, no. 1, pp. 1–10.

12. Denisova, S.A., Kylosova, K.V., Elokhov, A.M. and Lesnov, A.E. (2017) "Development of extraction-photometric method for determination of cobalt with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol in the sodium chloride – monoalkylpolyethylene glycol – water system", *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 7, no. 3, pp. 306–313. (In Russian).
13. Chukhlantseva, E.Yu., Denisova, S.A. and Lesnov, A.E. (2018) "Extraction of metal ions by photometric reagents in the water – catamine AB – ammonium nitrate system", *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 8, no. 3, pp. 300–308. (In Russian).
14. Zabolotnykh, S.A., Denisova, S.A. and Manylova, K.O. (2018) "Extraction-photometric determination of copper (II) with 1,2,3-benzotriazole in the system water – alkylbenzenesulfonic acid – hydrochloric acid", *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 8, no. 3, pp. 292–299. (In Russian).
15. Zengin, H.B. and Gürkan, R. (2019), "Use of 2-Hydrazinobenzothiazole-Modified Copolymer (s) as Potential Chelating Agent for Sensitive and Selective Determination of Low Levels of Mercury in Seafood by Ultrasound-Assisted Cloud-Point Extraction Combined with Spectrophotometry", *Biological Trace Element Research*, vol. 191, no. 1, pp. 254–268.
16. Abd El-Hay, S.S. and Gouda, A.A. (2016) "Determination of thorium (IV) in real samples by spectrophotometry after micelle-mediated cloud point extraction", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 310, no. 1, pp. 191–200.
17. Stankova, A.V., Elokhov, A.M., Denisova, S.A. and Lesnov, A.E. (2018) "Extraction of chloride acido complexes of triply charged metal cations in water – oxyethylatednonylphenol – salting-out agent systems", *Russian Chemical Bulletin*, vol. 67, no. 9, pp. 1608–1611.
18. Stankova, A.V., Elokhov, A.M. and Lesnov, A.E. (2020) "Phase and extraction equilibria in the water – ethoxylated nonylphenol – sodium sulfate system", *Russian Chemical Bulletin*, vol. 69, no 4, pp. 671–674.
19. Arkhipov, V.P. and Idiyatullin, Z.Sh. (2016) Ekstraksiya fenola iz vodnykh rastvorov s pomoshch'yu oksietilirovannykh izononilfenolov AF-9-9, AF-9-10 v prisutstvii khlorida natriya [Extraction of phenol from aqueous solutions using ethoxylated isononylphenols AF-9-9, AF-9-10 in the presence of sodium chloride], *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, vol. 19, no. 5, pp. 8–11. (In Russian).
20. Arkhipov, V.P., Arkhipov, R.V. and Idiyatullin, Z.Sh. (2017) Ekstraktsionnyye svoystva vodnykh rastvorov oksietilirovannykh izononilfenolov v prisutstviisoleynatriya s odno- i dvukhzaryadnymi anionami [Extraction properties of aqueous solutions of oxyethylatedisononylphenols in the presence of sodium salts with one and two charged anions], *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, vol. 20, no. 19, pp. 21–25. (In Russian).
21. Anosov, V.Ya., Ozerova, M.I. and Fialkov, Yu.Ya. (1976) *Osnovy fiziko-khimicheskogo analiza* [Fundamentals of physical and chemical analysis], Nauka, Moscow, Russia. (In Russian).
22. Bulatov, M.I. and Kalinkin, I.P. (1986), *Prakticheskoye rukovodstvo po fotometricheskim metodam analiza* [Practical guid on photometric methods of analysis], Khimiya, Leningrad, Russia. (In Russian).

23. Shlefer, G.L. (1964) *Kompleksoobrazovaniye v rastvorakh. Metody opredeleniya sostava i constant ustoychivosti kompleksnykh soyedineniy v rastvorakh* [Complexation in solutions. Methods for determining the composition and stability constants of complex compounds in solutions], Himiya, Moscow, Russia. (In Russian).
24. Davies, J.T. and Rideal, R.K. (1961) *Interfacial Phenomena*, Academic Press, New York, USA.
25. Korenman, Y.I., Sannikova, N.Y., Sukhanov, P.T., Kolesnik A.V. (2010) “Extraction-chromatographic determination of sulfonated azo dyes in aqueous solutions”, *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 65, no. 5, pp. 460–465.

Об авторах

Дарья Олеговна Шильковская,
инженер лаборатории органических комплексообразующих реагентов
Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3.
dasha_03_12@vk.com

Александр Михайлович Елохов,
кандидат химических наук,
доцент кафедры неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности
Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
<http://orcid.org/0000-0001-7868-4674>
elhalex@yandex.ru

About the authors

Daria O. Shilykovskaya,
Engineer, Laboratory of Organic Complexing Agents,
Perm Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
3, Academic Korolevst., Perm, Russia, 614013.
dasha_03_12@vk.com

Aleksandr M. Elokhov,
Candidate of Chemistry Sciences,
Associate professor, Department of Inorganic Chemistry, Chemical Technology and Technosphere Safety,
Perm State University
15, Bukirevst., Perm, Russia, 614990
<http://orcid.org/0000-0001-7868-4674>
elhalex@yandex.ru

Информация для цитирования:

Шильковская Д.О., Елохов А.М. Экстракционно-спектрофотометрическое определение никеля с 4-(2-пиридилазо)резорцином в системе неонол АФ 9-10 – вода// Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2021. Т. 11, вып. 4. С. 223–233. DOI: 10.17072/2223-1838-2021-4-223-233.

Shilykovskaya D.O., Elokhov A.M. Extraction-spectrophotometric determination of nickel with 4-(2-pyridylazo) resorcinol in the neonol AF 9-10 – water system, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, 2021, vol. 11, no. 4, pp. 223–233. (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2021-4-223-233.

УДК 543.054, 661.185.223.513, 546.65

DOI 10.17072/2223-1838-2021-4-234-243

С.А. Заболотных¹, С.А. Денисова², Р.Р. Наговицын²¹«Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук», Пермь, Россия²Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия**ОСАЖДЕНИЕ ИОНОВ La(III), Sm(III) И Tb(III) АНИОНОГЕННЫМ ПАВ
АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТОЙ**

Изучен процесс осаждения ионов La^{3+} , Sm^{3+} и Tb^{3+} анионным ПАВ алкилбензолсульфокислотой при различных концентрациях и соотношениях компонентов. Рассмотрено влияние на осаждение кислотности среды и времени перемешивания. Полученные осадки ионов редкоземельных элементов с алкилбензолсульфокислотой изучены термогравиметрическим, элементным и химическим методами анализа, установлен их состав. Рассчитаны условные произведения растворимости образующихся осадков. Установлены оптимальные условия осаждения ионов лантана (III), самария (III) и тербия (III) с алкилбензолсульфокислотой из водных растворов.

Ключевые слова: алкилбензолсульфокислота, лантан, самарий, тербий, осаждение.

Поступила в редакцию 15.11.2021; после доработки 24.11.2021; принята к публикации 24.11.2021

S.A. Zabolotnykh, S.A. Denisova², R.R. Nagovitsyn²¹«Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences», Perm, Russia²Perm State University, Perm, Russia**PRECIPITATION OF La (III), Sm (III) AND Tb (III) IONS BY ANIONOGENIC SURFACTANT
ALKYBENZENESULFONIC ACID**

The process of precipitation of La^{3+} , Sm^{3+} and Tb^{3+} ions by anionic surfactant alkylbenzenesulfonic acid at various concentrations and ratios of components has been studied. The influence of the medium acidity and mixing time on the precipitation is considered. The resulting precipitates of rare earth elements ions with alkylbenzenesulfonic acid were studied by thermogravimetric, elemental and chemical analysis, and their composition was established. The conditional solubility products of the formed precipitates have been calculated. The optimal conditions for the precipitation of lanthanum (III), samarium (III) and terbium (III) ions with alkylbenzenesulfonic acid from aqueous solutions have been established.

Key words: alkylbenzenesulfonic acid, lanthanum, samarium, terbium, precipitation.

Received 15.11.2021; revised 24.11.2021; accepted 24.11.2021

©Заболотных С.А., Денисова С.А, Наговицын Р.Р., 2021



Данная статья распространяется на условиях лицензии
[Creative Commons «Attribution» \(«Атрибуция»\) 4.0 Всемирная](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Редкоземельные металлы (РЗМ) и их соединения приобретают все большее значение для современных технологий. Большие количества РЗМ в виде смеси оксидов применяются в металлургической, стекольной и керамической отраслях промышленности. В виде индивидуальных соединений наиболее часто используют церий, неодим, самарий, европий и гадолиний. Оксид церия применяют при полировке стекол, зеркал; самарий – в производстве сверхмощных постоянных магнитов и лазеров, термоэлектрических и тензочувствительных материалов; гольмий и эрбий – в ядерной промышленности [1]. Введение редкоземельных металлов в состав выпускаемых продуктов совершенно меняет их свойства.

Анализ основных видов российского минерального сырья, которое используется или может рассматриваться в качестве источника для производства РЗМ, показал, что для развития отечественной редкоземельной промышленности более целесообразно не освоение новых месторождений, а попутное извлечение РЗМ из уже перерабатываемых руд [2]. В связи с этим становится актуальной проблема поиска новых методов извлечения РЗМ из перерабатываемого сырья. Для производства концентратов, содержащих 60–70 % смешанных РЗМ, для их разделения и очистки от примесей применяют осадительные методы, селективное окисление или восстановление, ионообменную сорбцию и жидкостную экстракцию. Одним из наиболее перспективных методов для извлечения и разделения ионов редкоземельных металлов считается ионная флотация. Достоинствами ее являются: эффективность при относительно низких концентрациях извлекаемого металла, высокая скорость процесса, экологи-

ческая безопасность. Ионная флотация является полупромышленным методом выделения редкоземельных металлов из относительно бедных растворов (10–100 мг/л РЗМ) с целью извлечения основного металла и элементов-спутников, которые присутствуют в руде в небольших количествах.

Поскольку лантаноиды в растворах находятся преимущественно в катионной форме, то в качестве реагента для флотации выбирают анионные поверхностно-активные вещества (АПАВ), образующие малорастворимые комплексы с ионами металлов [3–5]. Наиболее подробно изученным собирателем для ионной флотации РЗМ является додецилсульфат натрия [6–11]. Флотацию осуществляют при $pH > 5,5$, т.е. в условиях, близких к началу осаждения РЗМ в виде гидроксидов. Если исследуемый раствор изначально имеет кислую или сильноокислую среду, то требуется предварительная нейтрализация растворов, так как в этом случае додецилсульфат натрия практически не осаждает лантаниды.

С целью расширения перечня реагентов, применяемых в ионной флотации редкоземельных элементов, предложено использовать промышленно-выпускаемое анионогенное поверхностно-активное вещество – алкилбензолсульфокилоту. Она обладает рядом достоинств: представляет собой жидкость, хорошо смешивающуюся с водой, дает устойчивую пену, образует осадки с ионами металлов, а также является достаточно доступным и недорогим реагентом. В процессах разделения и концентрирования алкилбензолсульфокилота применяется в качестве компонента расслаивающихся систем для экстракции [12, 13], как модифицирующая добавка в обогатительной

флотации [14]. Для установления возможности ее применения в качестве собирателя для ионной флотации РЗМ предварительно изучены процессы осаждения ею ионов лантана (III), самария (III) и тербия (III).

Экспериментальная часть

В работе использовано анионогенное поверхностно-активное вещество алкилбензолсульфокислота (АБСК, общая формула $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3H$, где $n = 10-14$, средняя молекулярная масса 320,9 г/моль, ТУ 2481-026-05766480-2006, содержание основного вещества 96,8%). Раствор АБСК с концентрацией 0,1 моль/л готовили растворением навески ПАВ в дистиллированной воде, растворы 0,01 и 0,001 моль/л – разбавлением концентрированного раствора. Точное содержание АБСК определяли потенциометрическим титрованием с NaOH и спектрофотометрически в УФ области [15].

Для приготовления растворов ионов РЗМ использовали нитраты La(III), Sm(III) и Tb(III) квалификации «ч.д.а.». Раствор с концентрацией соли металла 0,1 моль/л готовили растворением точной навески соли. Растворы с меньшим содержанием металла готовили соответствующим разбавлением концентрированного раствора. Точную концентрацию ионов РЗМ устанавливали комплексонометрическим титрованием с ксиленоловым оранжевым [16] или спектрофотометрически с АрсеназоIII [17].

Полученные осадки ионов РЗМ с АБСК высушивали на воздухе до постоянной массы. Термогравиметрический анализ осадков проводили на термоанализаторе TGA/DSC 1 (Mettler Toledo). Элементный анализ проводи-

ли на элементном анализаторе VarioELCube (Elementar).

Для установления условного произведения растворимости в мерную колбу на 25 мл вносили 2,5 мл 0,1 моль/л раствора лантанида, 7,5 мл 0,1 моль/л раствора АБСК, доводили объем до метки дистиллированной водой и выдерживали в течение 3 мин. Осадок отделяли фильтрованием, высушивали до постоянной массы на воздухе и растворяли в этаноле. В полученном спиртовом растворе определяли содержание иона РЗМ и АБСК-аниона спектрофотометрически. В фильтрате после осаждения определяли концентрацию ионов лантанида. Содержание алкилбензолсульфоната в фильтрате рассчитывали как разность между введенным количеством и установленным в осадке. Значение условного произведения растворимости ($PP_{усл}$) находили по уравнению:

$$PP_{усл} = [Ln^{3+}][ABC^-]^3,$$

где $[Ln^{3+}]$ и $[ABC^-]$ – концентрации иона РЗМ и алкилбензолсульфонат-иона в фильтрате, моль/л.

Изучение процесса осаждения проводили в зависимости от соотношения реактивов, их исходной концентрации, времени взаимодействия и кислотности среды.

Влияние соотношения реагентов. В химический стакан на 50 мл вносили 2,0 мл 0,01 моль/л раствора иона РЗМ, различные количества 0,01 моль/л раствора АБСК для создания мольных соотношений РЗМ : АБСК, равных 1:1; 1:1,5; 1:2; 1:2,5; 1:3; 1:3,5; 1:4, доводили объем дистиллированной водой до 20 мл и выдерживали при постоянном перемешивании в течение 3 мин. Осадок отделяли фильтрованием через фильтр «синяя лента»,

в фильтрате определяли рН и спектрофотометрическим методом остаточное содержание ионов РЗМ.

Влияние концентраций реагентов. Исследования осуществляли по аналогичной методике, используя 0,1; 0,01 и 0,001 моль/л растворы компонентов. Соотношение РЗМ : АБСК поддерживали равным 1:3.

Влияние времени взаимодействия изучали аналогично описанному выше, выдерживая при постоянном перемешивании в течение 2, 3, 5, 8 и 10 мин 0,01 моль/л растворы реагентов при соотношении РЗМ : АБСК = 1:3.

Влияние неорганической кислоты. В химический стакан на 50 мл вносили 2,0 мл 0,01 моль/л раствора иона РЗМ, 6,0 мл 0,01 моль/л раствора АБСК, рассчитанные ко-

личества 0,1 моль/л HNO_3 или H_2SO_4 , довели объем дистиллированной водой до 20 мл и выдерживали при постоянном перемешивании в течение 3 мин. Осадок отделяли фильтрованием через фильтр «синяя лента», в фильтрате определяли рН и остаточное содержание ионов РЗМ.

Обсуждение результатов

Анализ осадков. Предварительными исследованиями обнаружено, что взаимодействие растворов лантана, самария и тербия с АБСК сопровождается образованием аморфных осадков белого цвета. В процессе высушивания осадки темнеют и становятся похожими на гель. Они плохо растворяются в воде, но хорошо растворимы в спирте и 1 моль/л серной кислоте.

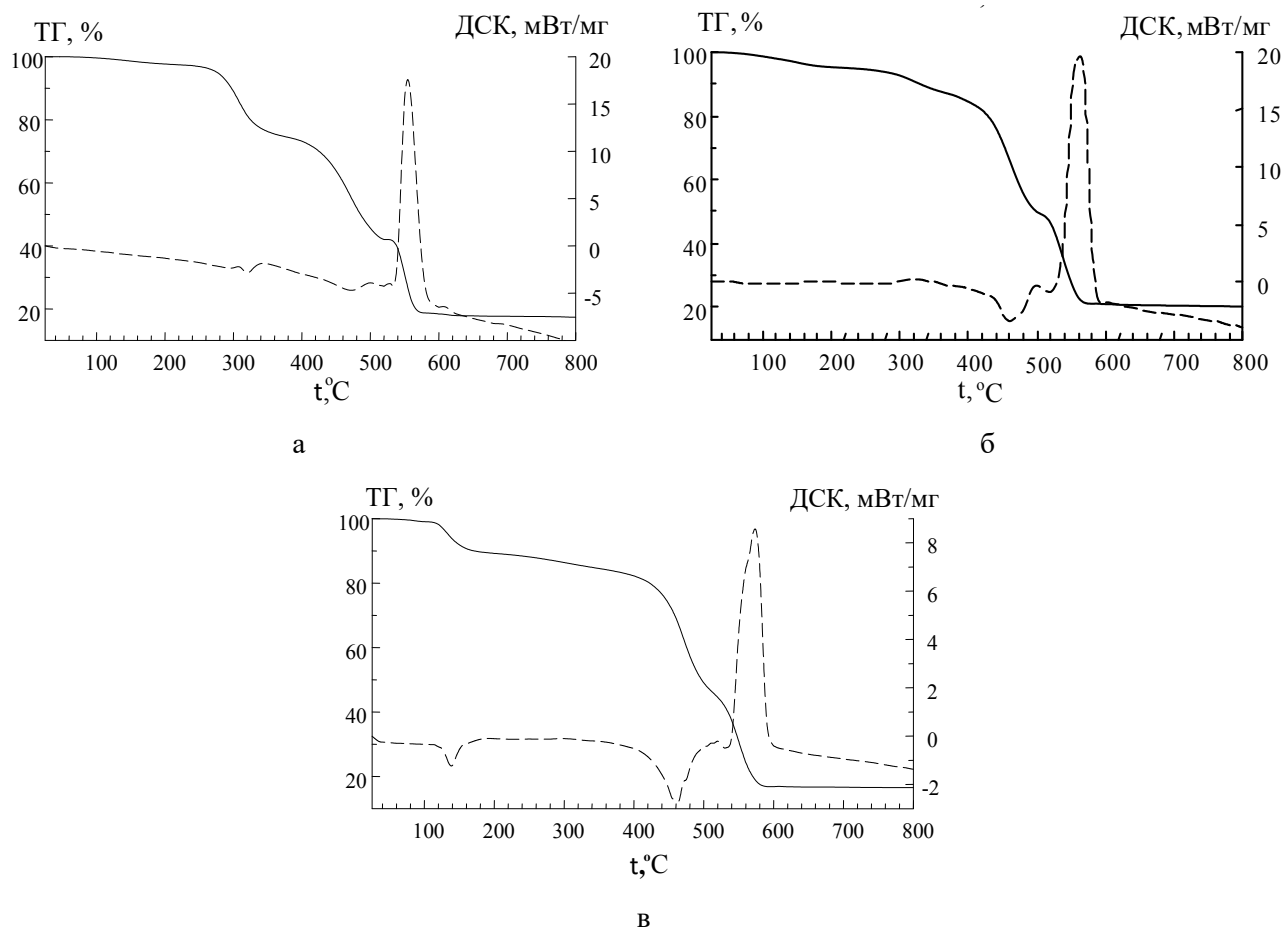


Рис. 1. Результаты термогравиметрических и калориметрических измерений термического разложения осадков La (а), Sm(б) и Tb(в) с АБСК

Осадки РЗМ с АБСК достаточно гигроскопичны, а также содержат кристаллизационную воду. При переходе от лантана к тербию удаление воды протекает легче [18, 19]. Соединения La и Sm устойчивы к нагреванию до 300°C, Tb – до 400°C (рис. 1).

В таблице 1 представлены результаты анализа полученных осадков РЗМ с алкилбензолсульфокислотой. Мольные соотношения иона металла и аниона ПАВ в соединениях для всех трех элементов получились близкими к 1:3.

Таким образом, образующиеся осадки представляют собой простые соли катиона РЗМ и трех анионов алкилбензолсульфокислоты, $\text{Ln}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3$. Для всех соединений рассчитаны значения условного произведения растворимости, позволяющие предварительно оценить возможность осаждения ионов РЗМ из других растворов. Вероятное уравнение реакции осаждения ионов лантанидов с АБСК можно представить следующим образом:

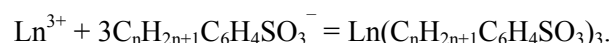


Таблица 1

Анализ состава осадков лантанидов (Ln) с алкилбензолсульфокислотой

РЗМ	Содержание	Ln	C	H	S	Ln:АБСК	PP _{усл}
La	Расчет ⁽¹⁾	12,62	57,79	7,99	8,74	1:2,94	2,08·10 ⁻¹¹
	Эксперимент	13,38 ⁽²⁾ 14,15 ⁽³⁾	58,74 ⁽⁴⁾	6,06 ⁽⁴⁾	8,60 ⁽⁴⁾		
Sm	Расчет	13,55	57,19	7,91	8,65	1:2,86	2,87·10 ⁻¹⁰
	Эксперимент	13,12 ⁽²⁾ 15,58 ⁽³⁾	55,84 ⁽⁴⁾	8,09 ⁽⁴⁾	8,71 ⁽⁴⁾		
Tb	Расчет	14,21	57,93	7,78	8,58	1:3,33	6,90·10 ⁻¹⁰
	Эксперимент	13,52 ⁽²⁾ 12,98 ⁽³⁾	54,53 ⁽⁴⁾	8,08 ⁽⁴⁾	8,322 ⁽⁴⁾		

⁽¹⁾молекулярную массу алкилбензолсульфонат-иона считали равной 319,9 г/моль, ⁽²⁾результаты спектрофотометрического анализа, ⁽³⁾результаты термогравиметрического анализа, ⁽⁴⁾результаты элементного анализа.

Условия осаждения. В таблицах 2, 3 и 4 представлены результаты по изучению осаждения ионов La(III), Sm(III) и Tb(III) в зависи-

мости от соотношения Ln : АБСК, времени перемешивания и исходной концентрации компонентов.

Таблица 2

Зависимость степени осаждения (S, %) ионов РЗМ от мольных соотношений La : АБСК (C_{Ln} = 0,001 моль/л, τ = 3 мин)

Ln : АБСК	La		Sm		Tb	
	pH	S, %	pH	S, %	pH	S, %
1:1	3,30	37,28	4,05	43,14	3,54	43,44
1:1,5	3,09	50,49	-	-	-	-
1:2	2,90	63,53	2,97	75,82	3,35	65,37
1:2,5	2,73	75,76	-	-	-	-
1:3	2,66	89,35	2,85	88,18	3,26	87,84
1:4	эмульсия		эмульсия		эмульсия	

Таблица 3

Зависимость степени осаждения (S, %) ионов РЗМ от времени перемешивания

(Ln : АБСК = 1:3, C_{Ln} = 0,001 моль/л)

τ, мин	La		Sm		Tb	
	pH _{равн}	S, %	pH _{равн}	S, %	pH _{равн}	S, %
1	2,66	88,26	3,23	87,14	3,24	85,63
2	2,65	89,23	3,24	87,95	3,26	87,66
3	2,65	89,38	2,85	88,20	3,25	87,84
5	2,67	88,52	2,82	88,20	3,26	86,47

Таблица 4

Зависимость степени осаждения (S, %) ионов РЗМ от концентраций компонентов

(Ln : АБСК = 1:3, τ = 3 мин)

C _{Ln} , моль/л	La		Sm		Tb	
	pH	S, %	pH	S, %	pH	S, %
1·10 ⁻²	2,29	91,53	2,11	88,90	2,25	89,56
1·10 ⁻³	2,66	89,35	2,85	88,18	3,26	87,84
1·10 ⁻⁴	4,21	63,53	4,60	52,67	4,35	61,73

Согласно полученным результатам, максимальная степень осаждения для всех изученных ионов лантанидов достигается при трехкратном избытке АБСК, большее содержание реагента приводит к образованию стойких эмульсий. При концентрации ионов РЗМ 10⁻⁴ моль/л и ниже, степень осаждения существенно уменьшается за счет растворимости. Для достижения равновесия между раствором и осадком достаточно 3 мин перемешивания.

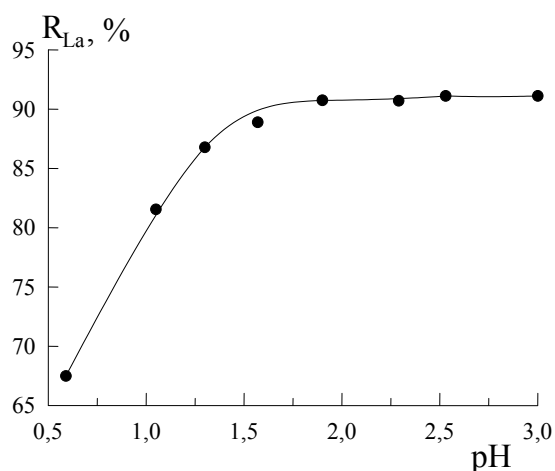


Рис. 2. Степень осаждения ионов La(III) с АБСК в присутствии HNO₃ (C_{La} = 0,001 моль/л, C_{АБСК} = 0,003 моль/л, t_{ос} = 3 мин)

Понижение значения pH за счет введения неорганических кислот (HNO₃ или H₂SO₄) приводит к растворению осадков и образованию устойчивых эмульсий (рис. 2).

Согласно литературным данным [8] по флотации РЗМ додецилсульфатом натрия, их извлечение начинается при pH выше 5,5, в более кислой среде оно практически отсутствует. В нашем случае pH_{равн.} фильтрата после осаждения ионов РЗМ алкилбензолсульфокислотой при различных концентрациях и соотношениях компонентов находится в интервале pH от 2,0 до 5,4.

Заключение

Рассмотрена возможность осаждения ионов лантана (III), самария (III) и тербия (III) с алкилбензолсульфокислотой. Состав образующихся осадков подтвержден химическим анализом, методами термogrавиметрии и элементного анализа. Мольное соотношение РЗМ : АБСК близко к 1:3 для всех изученных

металлов. Осадки представляют собой простые соли $\text{Ln}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3$.

По результатам исследований установлены оптимальные условия осаждения ионов La(III), Sm(III) и Tb(III): концентрации ионов РЗМ и АБСК более 10^{-4} моль/л; соотношение $\text{Ln} : \text{АБСК} = 1 : 3$; pH 1,5–4,5; время осаждения – 3 мин.

Максимальная степень осаждения лантана составила 91,53 %, самария – 88,90 %, тербия – 89,56 % (из 0,01 моль/л растворов).

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания (тема № АААА-А18-118032790022-7).

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН. Авторы выражают благодарность Т.Е. Ощепковой за снятие дериватограмм и И.В. Плехановой за проведение элементного анализа полученных осадков.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

1. *Lobacheva O.L., Dzhevaga N.V.* Method for Removing Valuable Components from Technogenic Solutions by the Example of Rare Earth Elements // *Journal of Physics: Conference Series*. 2020. V. 1679. P. 42016.
2. *Локшин Э.П., Вершкова Ю.А., Вериков А.В., Тареева О.А.* Исследование выщелачивания лантаноидов из фосфополуhydrата азотной кислотой // *Журнал прикладной химии*. 2002. Т. 75, № 11. С. 1789.
3. *Себба Ф.* Ионная флотация. М.: Metallurgy, 1965. 171 с.
4. *Григорьев А.А.* Производство флотореагентов // *Катализ и нефтехимия*. 2001. № 9–10. С. 53–59.
5. *Шубов Л.Я., Иванков С.И., Щеглова Н.К.* Флотационные реагенты в процессах обогащения минерального сырья. М.: Недра, 1990. С. 5–26.
6. *Lutsky D.S., Dzhevaga N.V., Lobacheva O.L.* Extraction, Removal and Separation of Rare Earth Elements in Aqueous Solutions // *Natural and Technical Sciences*. 2019. № 4. P. 17–21.
7. *Лобачева О.Л., Чиркст Д.Э., Джевага Н.В., Бажин В.Ю.* Ионная флотация катионов цериевой группы // *Журнал прикладной химии*. 2013. Т. 86, № 12. С. 1914–1918.
8. *Чиркст Д.Э., Лобачева О.Л., Джевага Н.В.* Ионная флотация редкоземельных металлов с додецилсульфатом натрия // *Журнал прикладной химии*. 2011. Т. 84, № 9. С. 1424–1430.
9. *Чиркст Д.Э., Лобачева О.Л., Джевага Н.В.* Ионная флотация лантана (III) и гольмия (III) из нитратных и нитратно-хлоридных сред // *Журнал прикладной химии*. 2012. Т. 85, № 1. С. 28–31.
10. *Чиркст Д.Э., Лобачева О.Л., Берлинский П.В., Джевага Н.В.* Влияние хлоридов на ионную флотацию церия (III) и самария (III) // *Журнал прикладной химии*. 2011. Т. 84, № 2. С. 345–348.
11. *Берлинский И.В., Лобачева О.Л., Луцкий Д.С.* Определение термодинамических характеристик ионной флотации Ce(III), Eu(III), Sm(III) из водных растворов // *Естественные и технические науки*. 2018. Т. 118, № 4. С. 14–18.
12. *Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А.* Гель-экстракция ионов металлов диан-

- типирилалканами в водных расслаивающихся системах на основе алкилбензолсульфокислоты // Вода: химия и экология. 2017. № 1. С. 73–79.
13. Заболотных С.А., Желнина В.О., Денисова С.А., Елохов А.М., Леснов А.Е. Использование расслаивающейся системы вода – антипирин – алкилбензолсульфокислота для экстракции ионов металлов // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2017. Т. 10, № 4. С. 536–544.
14. Брыляков Ю.Е., Быков М.Е., Кострова М.А., Паламарчук Г.К. Применение алкилбензолсульфокислоты при флотации апатита из руд Хибинского месторождения // Обогащение руд. 2003. № 5. С. 19–21.
15. Заболотных С.А., Денисова С.А. Определение алкилбензолсульфокислоты в водных растворах // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2021. Т. 11, № 1. С. 17–29.
16. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 359 с.
17. Заболотных С.А., Денисова С.А. Спектрофотометрическое определение лантана (III) с арсеназо III в присутствии алкилбензолсульфокислоты // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2020. Т. 10, № 3. С. 268–276.
18. Кочедыков В.А., Закирьянова И.Д., Корзун И.В. Исследование термического разложения продуктов взаимодействия оксидов РЗЭ с компонентами атмосферы воздуха // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9, № 1. С. 58–63.
19. Козловская И.Ю., Марцунь В.Н. Выделение лантана из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти // Труды БГТУ. № 3. Химия и технология неорганических веществ. 2012. № 3. С. 62–65.

References

- Lobacheva, O.L. and Dzhevaga, N.V. (2020) “Method for Removing Valuable Components from Technogenic Solutions by the Example of Rare Earth Elements”, *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1679, p. 42016.
- Lokshin, E.P., Vershkova, Yu.A., Vershkov, A.V. and Tareeva, O.A. (2002) “Leaching of Lanthanides from Phosphohemihydrate with Nitric Acid”, *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 75, no. 11, pp. 1753–1759.
- Sebba, F. (1965) *Ionnaya flotatsiya* [Ionic flotation], Metallurgy, Moscow, Russia. (In Russ.).
- Grigoriev, A.A. (2001) “Production of flotation reagents, *Catalysis and Petrochemistry*, no. 9–10, pp. 53–59. (In Russ.).
- Shubov, L.Ya., Ivankov, S.I. and Shcheglova, N.K. (1990) *Flotatsionnyereagenty v protsessakh obogashcheniya mineralnogo syr'ya* [Flotation reagents in the processes of mineral processing], Nedra, Moscow, Russia. (In Russ.).
- Lutsky, D.S., Dzhevaga, N.V. and Lobacheva, O.L. (2019) “Extraction, Removal and Separation of Rare-Earth Elements in Aqueous Solutions”, *Natural and Technical Sciences*. no. 4, pp. 17–21.
- Lobacheva, O.L., Chirkst, D.E., Dzhevaga, N.V. and Bazhin, V.Yu. (2013) “Ion Flotation of Cations of Cerium Group”, *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 86, no. 12, pp. 1862–1866.
- Chirkst, D.E., Lobacheva, O.L. and Dzhevaga, N.V. (2011) “Ion Flotation of Rare-Earth Metals with Sodium Dodecyl Sulfate”, *Russian*

- Journal of Applied Chemistry*, vol. 84, no. 9, pp. 1476–1482.
9. Chirkst, D.E., Lobacheva, O.L. and Dzhevaga, N.V. (2012) “Ion Flotation of Lanthanum (III) and Holmium (III) from Nitrate and Nitrate-Chloride Media”, *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 85, no. 1, pp. 25–28.
10. Chirkst, D.E., Lobacheva, O.L., Berlinskii, I.V. and Dzhevaga, N.V. (2011) “Effect of Chlorides on Cerium (III) and Samarium (III) Ionic Flotation”, *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 84, no. 2, pp. 341–344.
11. Berlinskii, I.V., Lobacheva, O.L. and Lutsky, D.S. (2018) “Determination of Thermodynamic Characteristics of Ion Flotation of Ce (III), Eu (III), Sm (III) from Aqueous Solutions”, *Natural and Technical Sciences*, vol. 118, no. 4, pp. 14–18.
12. Zabolotnykh, S.A., Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2017) “Gel Extraction of Metal Ions by Diantipyrylalkanes in Aqueous Stratified Systems Based on Alkylbenzenesulfonic Acid”, *Water Chemistry and Ecology*, no. 1, pp. 73–79. (In Russ.).
13. Zabolotnykh, S.A., Zhelnina, V.O., Denisova, S.A., Elokhov, A.M., and Lesnov A.E. (2017) “The Water – Antipyrine – Alkyl Benzene Sulfonic Acid Stratifying System to Extract Metal Ions”, *Journal of Siberian Federal University*, vol. 10, no. 4, pp. 536–544. (In Russ.).
14. Brylyakov, Yu.Ye., Bykov, M.Ye., Kostrova, M.A., and Palamarchuk, G.K. (2003) “Application of alkylbenzenesulfonic acid in flotation of the Khibini deposit apatite”, *Obogashcheniye rud*, no. 5, pp. 19–21. (In Russ.).
15. Zabolotnykh, S.A. and Denisova S.A. (2021) “Determination of Alkylbenzolsulphonic acid in aqueous solutions”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 11, no. 1, pp. 17–29. (In Russ.).
16. Schwarzenbach, G., and Flashka, G. (1970) *Kompleksonometricheskoye titrovaniye* [Complexometric titration], Khimiya, Moscow, Russia. (In Russ.).
17. Zabolotnykh, S.A., and Denisova S.A. (2020) “Spectrophotometric Determination of Lanthanum (III) with Arsenazo III in the Presence of Alkylbenzenesulfonic Acid”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 10, no. 3, pp. 268–276. (In Russ.).
18. Kochedykov, V.A., Zakiryanova, I.D. and Korzun, I.V. (2005) “Thermal Decomposition of the Rare-Earth Oxides Interaction Products with the Air Components”, *Analytics and Control*, vol. 9, no. 1, pp. 58–63. (In Russ.).
19. Kozlovskaya, I.Yu. and Martsul, V.N. (2012), “Isolation of Lanthanum from the Spent Catalyst for the Cracking of Petroleum Hydrocarbons”, *Trudy BGTU. № 3. Khimiya i tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv*, no. 3, pp. 62–65. (In Russ.).

Об авторах

Светлана Александровна Заболотных
кандидат химических наук,
научный сотрудник лаборатории органических комплексообразующих реагентов
«Институт технической химии УрО РАН»
614013, Пермь, ул. Академика Королева, 3.
<https://orcid.org/0000-0001-8307-0386>
zabolotsveta@mail.ru

About the authors

Svetlana A. Zabolotnykh
Candidate of Chemical Sciences,
Researcher, Laboratory of Organic Complexing Reagents,
«Institute of Technical Chemistry UB RAS»,
3, Koroleva st., Perm, Russia, 614013
<https://orcid.org/0000-0001-8307-0386>
zabolotsveta@mail.ru

Светлана Александровна Денисова
кандидат химических наук,
доцент кафедры аналитической химии и экс-
пертизы
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, Букирева, 15
<https://orcid.org/0000-0002-5229-6144>
sw.denisova@yandex.ru

Svetlana A. Denisova
Candidate of Chemical Sciences,
Associate professor, Department of Analytical
Chemistry and Expertise,
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
<https://orcid.org/0000-0002-5229-6144>
sw.denisova@yandex.ru

Роман Романович Наговицын
студент, кафедра аналитической химии и экс-
пертизы
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, Букирева, 15.
romchas1998@gmail.com

Roman R. Nagovitsyn
student, Department of Analytical Chemistry and
Expertise,
Perm State University,
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
romchas1998@gmail.com

Информация для цитирования:

Заболотных С.А., Денисова С.А., Наговицын Р.Р. Осаждение ионов La(III), Sm(III), Tb(III) анионогенным ПАВ алкилбензолсульфокислотой// Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2021. Т. 11, вып. 4. С. 234–243. DOI: 10.17072/2223-1838-2021-4-234–243.

Zabolotnykh S.A., Denisova S.A., Nagovitsyn R.R. Precipitation of La (III), Sm (III) and Tb (III) ions by anionogenic surfactant alkybenzenesulfonic acid, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, 2021, vol. 11, no. 4, pp. 234–243. (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2021-4-234-243.

УДК 542.61

DOI 10.17072/2223-1838-2021-4-244-253

В. А. Измestьева, А. М. Елохов

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**ЭКСТРАКЦИЯ ХЛОРИДНЫХ И ТИОЦИАНАТНЫХ АЦИДОКОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ
В СИСТЕМАХ ВЫСАЛИВАТЕЛЬ – МОНОАЛКИПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ – ВОДА**

Исследовано распределение хлоридных ацидокомплексов железа (III), таллия (III), галлия, титана (IV) в системах хлорид натрия – синтанол ДС-10 – вода и сульфат аммония – синтанол ДС-10 – вода, а также тиоцианатных ацидокомплексов железа (III), кобальта, никеля, кадмия и меди (II) в системе сульфат аммония – синтанол ДС-10 – вода. Показано, что основное влияние на экстракцию оказывает кислотность среды и природа высаливателя. Установлены условия количественного извлечения таллия (III) и галлия в виде хлоридных ацидокомплексов, а также условия максимального извлечения тиоцианатных ацидокомплексов железа (III), цинка и кобальта.

Ключевые слова: оксиэтилированные ПАВ; моноалкилполиэтиленгликоли; жидкостная экстракция; гидратно-сольватный механизм; ацидокомплексы ионов металлов

Поступила в редакцию 11.10.2021; после правок 25.10.2021; принята к публикации 25.10.2021

V. A. Izmesteva, A. M. Elokhov

Perm State University, Perm, Russia

**EXTRACTION OF CHLORIDE AND THIOCYANATE ACIDOCOMPLEXES OF METALS
IN SALTING-OUT AGENT – MONOALKYLPOLYETHYLENE GLYCOL – WATER SYSTEMS**

Distribution of iron (III), thallium (III), gallium, titanium (IV) chloride complexes in sodium chloride – synthanol DS-10 – water and ammonium sulfate – synthanol DS-10 – water systems, as well as iron (III), cobalt, nickel, cadmium and copper (II) thiocyanate complexes in the ammonium sulfate – synthanol DS-10 – water system investigated. It was found that the main influence on extraction is exerted by solution acidity and nature of the salting-out agent. The conditions for quantitative extraction of thallium (III) and gallium in the form of chloride complexes, as well as the conditions for maximum extraction of iron (III), zinc and cobalt thiocyanate complexes are established.

Key words: oxyethylated surfactants; monoalkylpolyethylene glycols; liquid-liquid extraction; hydrate-solvation mechanism; acidocomplexes of metal ions

Received 11.10.2021; revised 25.10.2021; accepted 25.10.2021

© Измestьева В.А., Елохов А.М., 2021



Данная статья распространяется на условиях лицензии
Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная

Водорастворимые полимеры и оксиэтилированные поверхностно-активные вещества активно используются для экстракционного концентрирования биологически активных веществ, антибиотиков, органических и неорганических загрязнителей окружающей среды [1–3]. Преимуществом ПАВ перед традиционно используемыми органическими растворителями является их низкая токсичность, высокая степень биоразлагаемости, низкая летучесть и пожароопасность, а также (вследствие растворимости образующегося экстракта в воде) легкость автоматизации процесса и возможность сочетания с различными физико-химическими методами анализа [4].

Наиболее широкое распространение получили неионные оксиэтилированные ПАВ, например оксиэтилированные октилфенолы (Triton Series и препараты серии ОП общей формулой $C_8H_{17}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_mH$, где m – степень оксиэтилирования) [5–7], оксиэтилированные нонилфенолы (неонолы, PONPE общей формулой $C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_mH$) [8–10], а также моноалкилполиэтиленгликоли (синтанолы, $C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_mH$) [11–13]. Ранее подробно исследованы закономерности высаливания синтанолов неорганическими солями в политермических [14] и изотермических условиях [11], предложены новые экстракционные системы, содержащие хлорид натрия [12], сульфат аммония [13], тиоцианат калия [15] в качестве высаливателя.

Известно, что экстракция ионов металлов в системах на основе неионных ПАВ возможна по гидратно-сольватному механизму в виде галогенидных и тиоцианатных ацидокомплексов, при этом закономерности распределения ионов металлов определяются не только кон-

центрацией и свойствами дополнительных комплексобразующих веществ, но и температурой осуществления экстракции, а также природой высаливателя [16]. Управление данными параметрами позволяет расширить перечень извлекаемых элементов и в ряде случаев повысить селективность экстракции. Настоящая работа посвящена изучению влияния различных факторов на распределение ионов металлов в системах высаливатель – моноалкилполиэтиленгликоль – вода.

Объекты и методы исследования

В работе использованы: неионное ПАВ синтанол ДС-10 ($C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_{10}H$, $n = 10–18$, основное вещество – 99,0%, вода – 0,5%, зольность – 0,2%), концентрированные серная и хлороводородная кислоты, хлорид натрия, сульфат аммония и тиоцианат калия квалификации «ч.д.а.», оксид таллия (III), сульфат галлия, гексагидрат хлорида железа (III), гексагидрат сульфата цинка, пентагидрат сульфата меди, гептагидрат сульфата кобальта, сульфат кадмия, гептагидрат сульфата никеля квалификации «х.ч.», дистиллированная вода. Растворы солей готовили из точных навесок на дистиллированной воде, в ряде случаев растворы подкисляли с целью подавления гидролиза. Растворы сульфата таллия готовили растворением оксида таллия (III) в концентрированной серной кислоте с последующим разбавлением раствора дистиллированной водой.

Экстракцию ионов металлов осуществляли в градуированных пробирках, в которые помещали 3,0 г хлорида натрия (или 2,0 г сульфата аммония), 5,0 мл водного раствора ПАВ (200 г/л), 1,0 мл 0,1 моль/л раствора соли соответствующего металла и расчетный объем 5,0 моль/л хлороводородной или серной ки-

слот и при необходимости 5,0 моль/л раствор тиоцианата калия, после чего раствор доводили дистиллированной водой до объема 20 мл. Смесь встряхивали в течение 1 мин и термостатировали при 60°C в течение 10–15 мин до просветления фаз, после чего пробирки охлаждали проточной водой и отделяли водную фазу. Исследование проводили с ионами металлов, которые сравнительно легко извлекаются в виде хлоридных и тиоцианатных ацидокомплексов из слабокислых растворов.

Степень извлечения распределяемых ионов металлов определяли комплексонометрическим титрованием водной фазы по известным методикам [17]. Экспериментально доказано, что присутствие ПАВ не влияет на результаты определения.

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

Высаливатель		(NH ₄) ₂ SO ₄	NaCl
Концентрация компонентов, мас. %	Высаливатель	10,0	15,0
	ПАВ	5,0	5,0
	Вода	85,0	80,0
Температура, °C		60	60
V _{отн} *		0,1	0,1
C _{max} ** , моль/л	HCl	0,8	1,8
	H ₂ SO ₄	0,9	2,4

*V_{отн} – отношение объема экстракта к общему объему системы

**C_{max} – максимальная концентрация при которой сохраняется расслаивание

Вероятно, протонирование молекул ПАВ при введении кислот и, как следствие, снижение их способности к высаливанию приводит к гомогенизации расслаивающихся систем, причем максимальная концентрация кислоты, при которой сохраняется расслаивание, определяется природой кислоты и высаливателя, содержанием ПАВ в экстракционной системе и температурой [16]. Однако в целом для систем с синтанолами интервал кислотности, в котором существует расслаивание, значительно уже, чем для подобных систем с ионными ПАВ, что

Результаты и их обсуждение

Фазовые равновесия и обоснование выбора высаливателей и параметров осуществления экстракции в системах на основе синтанолов приводится в работах [11–15]. В таблице представлены оптимальные температурно-концентрационные параметры экстракции и характеристики области расслаивания в системах с сульфатом аммония и хлоридом натрия при 25 и 60°C. Исследовать распределение ионов металлов в системе хлорид натрия – синтанол ДС-10 – вода при 25°C невозможно, так как при этой температуре расслаивание в системе отсутствует [12]. В системе сульфат аммония – синтанол ДС-10 – вода фазовые равновесия при 60°C не изучали, параметры экстракции выбраны эмпирическим путем.

ограничивает перечень извлекаемых ионов металлов.

В системе хлорид натрия – синтанол ДС-10 – вода при 60°C исследовано распределение 0,005 моль/л ионов таллия (III), галлия, титана (IV) и железа (III) в зависимости от концентрации хлороводородной кислоты (рис. 1). Установлено, что количественно извлекаются при концентрации хлороводородной кислоты более 0,125 моль/л таллий (III), 0,75 моль/л – галлий. Кривые извлечения железа (III) и тита-

на (IV) имеют минимум при концентрации кислоты 0,3 и 0,5 моль/л, соответственно.

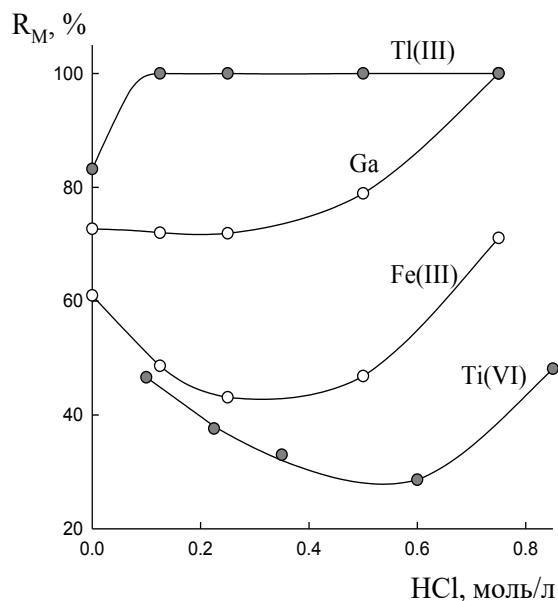


Рис. 1. Экстракция ионов металлов в системе NaCl – синтанол ДС-10 – вода в зависимости от концентрации хлороводородной кислоты

Замена хлороводородной кислоты на серную приводит к снижению степени извлечения всех исследованных ионов металлов, что, вероятно, связано с меньшей концентрацией хлорид-ионов в экстракционной системе. Так, степень извлечения железа (III) уменьшается от 61% в отсутствие серной кислоты до 49% при 0,75 моль/л H_2SO_4 . Дальнейший рост кислотности приводит к гомогенизации расслаивающейся системы. Для таллия максимальная степень извлечения равна 88% (при 0,25 моль/л серной кислоты), последующее увеличение кислотности приводит к падению степени извлечения до 80% (при 0,75 моль/л серной кислоты).

В системе сульфат аммония – синтанол ДС-10 – вода при 60°C количественно извлекается галлий при кислотности 0,75 моль/л хлороводородной кислоты (рис. 2). Максимальная степень извлечения таллия составляет 70% (более

0,25 моль/л хлороводородной кислоты). Кривая извлечения железа (III) плавно возрастает во всем исследованном интервале кислотности, максимальная степень его извлечения – 54%. Очевидно, возможно количественное извлечение железа (III) при более высокой кислотности, однако система при этом является гомогенной.

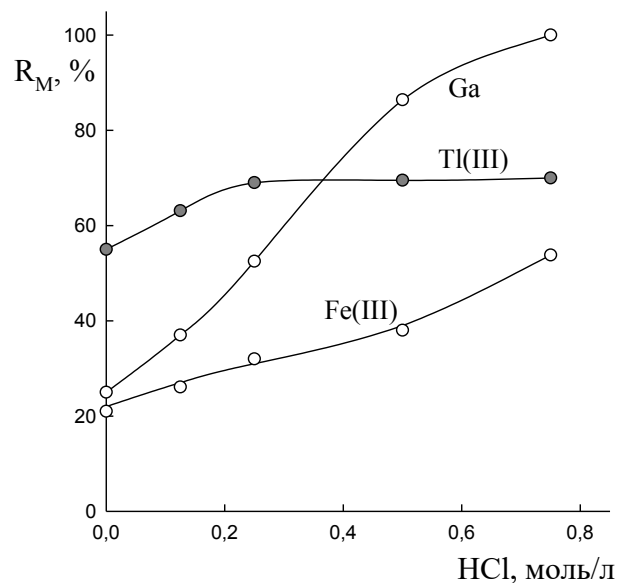
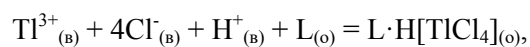


Рис. 2. Экстракция ионов металлов в системе $(NH_4)_2SO_4$ – синтанол ДС-10 – вода в зависимости от концентрации хлороводородной кислоты

Изученные ионы извлекаются по гидратно-сольватному механизму с участием синтанола ДС-10. При этом увеличение содержания хлороводородной кислоты в экстракционной системе приводит к одновременному росту концентрации как хлорид-ионов, так и ионов водорода, что приводит к росту степени извлечения. Предполагаемое уравнение экстракции на примере таллия (III) можно представить в следующем виде:



где L – синтанол ДС-10.

Характерный минимум на кривых извлечения железа (III) и титана (IV) может быть свя-

зан с образованием трудно экстрагируемых продуктов частичного гидролиза указанных ионов металлов при низкой кислотности и последующего их разрушения с ростом содержания хлороводородной кислоты в экстракционной системе. При этом минимум на кривой извлечения будет отвечать началу извлечения по гидратно-сольватному механизму.

Высокая комплексообразующая способность тиоцианат-ионов нашла применение при экстракции ионов металлов в расслаивающихся системах различного типа, в том числе и на основе поверхностно-активных веществ [18–20]. В силу низкой высаливающей способности тиоцианатов в отношении оксиэтилированных ПАВ, как при комнатной, так и при более высокой температуре [15], а также неустойчивости тиоциановодородной кислоты, в

практике экстракции используют смеси тиоцианатов щелочных металлов или аммония с серной кислотой в качестве дополнительных комплексообразователей. Кроме того, использование подобных смесей позволяет независимо изменять концентрацию, как тиоцианат-ионов, так и ионов водорода в экстракционной системе, что может быть полезно для целей разделения ионов металлов.

С целью оценки возможности использования системы сульфат аммония – синтанол ДС-10 – вода для концентрирования тиоцианатных ацидокомплексов металлов исследовано распределение 0,005 моль/л ионов железа (III), цинка, кобальта, меди (II), кадмия и никеля при 60°C в зависимости от концентрации тиоцианата калия и серной кислоты (рис. 3).

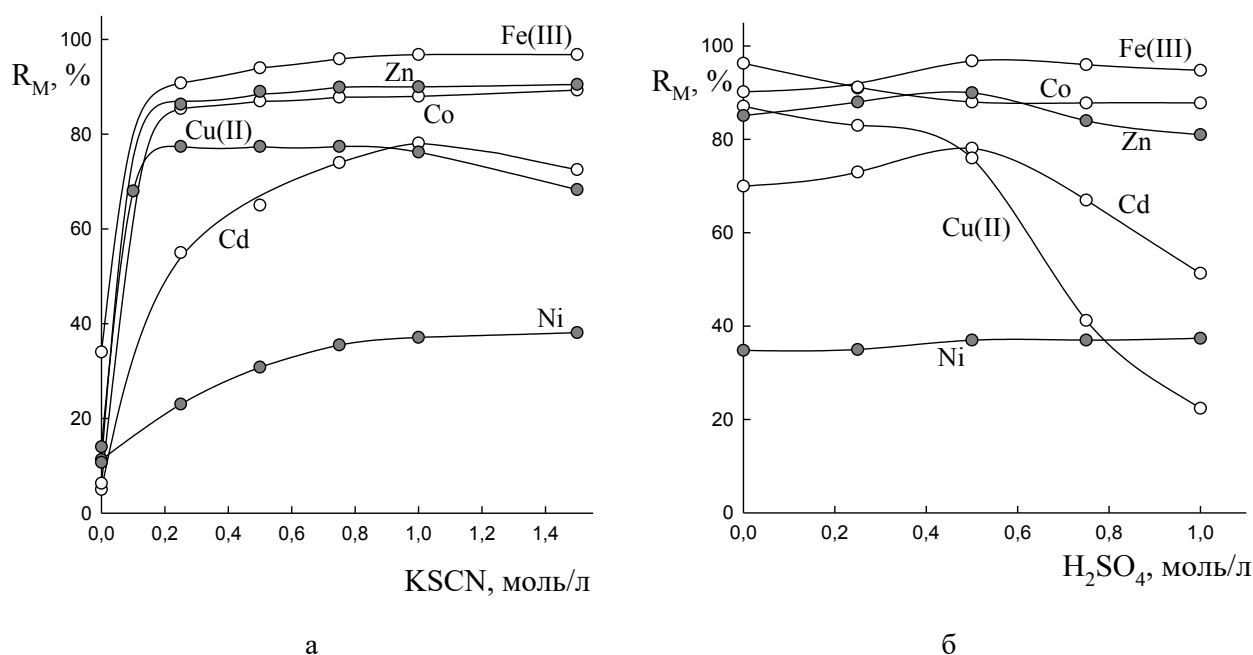


Рис. 3. Экстракция ионов металлов в системе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – синтанол ДС-10 – вода в зависимости от концентрации тиоцианата калия при $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,5$ моль/л (а) и от концентрации серной кислоты при $C_{\text{KSCN}} = 1,0$ моль/л (б)

На первом этапе исследовано влияние концентрации тиоцианата калия на степень извлечения ионов металлов в присутствии

0,5 моль/л серной кислоты. Как видно из рис. 3,а, экстракция всех изученных металлов незначительная. Степень извлечения желе-

за (III), цинка и кобальта резко возрастает в интервале концентраций тиоцианата калия от 0,0 до 0,2 моль/л, далее плавно увеличивается или остается постоянной. Кривая извлечения меди (II) имеет максимум в интервале концентраций тиоцианата калия от 0,25 до 1,00 моль/л, извлечения кадмия – при 1,0 моль/л. Экстракция никеля возрастает во всем изученном интервале концентраций тиоцианата калия. Максимальная степень извлечения железа (III) составляет 97%, цинка – 90%, кобальта – 89%, меди (II) – 77% и кадмия – 78% (при 1,0 моль/л тиоцианата калия), никеля – 38% (при 1,5 моль/л тиоцианата калия). Поскольку при содержании тиоцианата калия в экстракционной системе 1,0 моль/л наблюдается максимальное извлечение всех изученных ионов металлов, кроме никеля, то на следующем этапе изучали влияние серной кислоты при этом содержании тиоцианата калия (рис. 3,б). Степень извлечения никеля практически не зависит от концентрации серной кислоты, извлечение железа незначительно увеличивается с ростом концентрации H_2SO_4 от 0,0 до 0,5 моль/л. Кривые извлечения цинка и кадмия имеют максимум при 0,5 моль/л серной кислоты. Экстракция меди (II) уменьшается с ростом содержания серной кислоты в системе. Максимальная степень извлечения железа (III) равна 97%, цинка – 90% и кадмия – 78% (0,5 моль/л серной кислоты), кобальта – 96% и меди (II) – 87% (в отсутствие серной кислоты), никеля – 37% (во всем интервале содержаний серной кислоты).

Исследования показали, что оптимальными для осуществления концентрирования является содержание в экстракционной системе 0,5 моль/л серной кислоты и 1,0 моль/л тио-

цианата калия, при этом железо (III) извлекается на 97%, кобальт – 89% и цинк – 90%.

Высокая степень извлечения железа (III), цинка и кобальта позволяет предположить возможность экстракционно-фотометрического определения указанных металлов в виде тиоцианатных ацидокомплексов. Однако предварительные эксперименты по концентрированию $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л ионов железа (III), цинка и кобальта в оптимальных условиях показали, что образующийся экстракт не является оптически прозрачным даже при разбавлении дистиллированной водой, этиловым спиртом или ацетоном, поэтому его фотометрирование невозможно.

Заключение

Проведенное исследование позволило установить закономерности распределения 0,005 моль/л таллия (III), галлия, титана (IV) и железа (III) в системах хлорид натрия или сульфат аммония – синтанол ДС-10 – вода при 60°C в присутствии серной и хлороводородной кислот. Установлено, что в системе с хлоридом натрия таллий (III) количественно извлекается при содержании хлороводородной кислоты 0,15–0,75 моль/л, галлий – при 0,75 моль/л. Также показана возможность группового концентрирования 0,005 моль/л тиоцианатных ацидокомплексов железа (III), цинка и кобальта в системе сульфат аммония – синтанол ДС-10 – вода при 60°C при содержании в экстракционной системе 0,5 моль/л серной кислоты и 1,0 моль/л тиоцианата калия.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

1. *Mortada W.I.* Recent developments and applications of cloud point extraction: A critical review // *Microchemical Journal*. 2020. Vol. 157. Art. 105055.
2. *Kojro G., Wroczyński P.* Cloud point extraction in the determination of drugs in biological matrices // *Journal of chromatographic science*. 2020. Vol. 58, № 2. P. 151–162.
3. *Kori S.* Cloud point extraction coupled with back extraction: a green methodology in analytical chemistry // *Forensic sciences research*. 2021. Vol. 6, № 1. P. 19–33.
4. *Леснов А.Е., Денисова С.А.* Гель-экстракция поверхностно-активными веществами // *Вестник Пермского университета. Серия «Химия»*. 2014. № 1 (13). С. 79–93.
5. *Snigur D., Chebotarev A., Bulat K., Duboviy V.* Fast room temperature cloud point extraction procedure for spectrophotometric determination of phosphate in water samples // *Analytical biochemistry*. 2020. Vol. 597. Art. 113671.
6. *Abou El-Reash Y.G., Tantawy H.A., Abdel-Latif E., Mortada W.I.* Micelle-mediated extraction for speciation and spectrophotometric determination of iron using a newly synthesized salicylic acid derivative // *Microchemical Journal*. 2020. Vol. 158. Art. 105280.
7. *Чернова Р.К., Шестопалова Н.Б., Козлова Л.М.* Фазовое разделение в системе (ОП-10) – H₂O и "cloudpoint" экстракция некоторых красителей // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология*. 2012. Т. 12. № 3. С. 32–38.
8. *Altunay N.A., Gurkan R., Yildirim E.* New ultrasound assisted-cloud point extraction method for the determination of trace levels of tin and antimony in food and beverages by flame atomic absorption spectrometry // *Food Analytical Methods*. 2016. Vol. 9, № 10. P. 2960–2971.
9. *Станкова А.В., Елохов А.М., Леснов А.Е.* Экстракция галогенидных ацидокомплексов металлов в системе вода – оксиэтилированный нонилфенол – сульфат аммония // *Журнал Сибирского федерального университета. Серия Химия*. 2019. Т. 12, № 3. С. 328–335.
10. *Altunay N., Gürkan R.* Separation / preconcentration of ultra-trace levels of inorganic Sb and Se from different sample matrices by charge transfer sensitized ion-pairing using ultrasonic-assisted cloud point extraction prior to their speciation and determination by hydride generation AAS // *Talanta*. 2016. Vol. 159. P. 344–355.
11. *Кудряшова О.С., Денисова С.А., Попова М.А., Леснов А.Е.* Фазовые равновесия в системах вода – сульфат щелочного металла или аммония – синтанол // *Журнал неорганической химии*. 2013. Т. 58, № 2. С. 286–289.
12. *Елохов А.М., Кылосова К.В., Денисова С.А.* Оптимизация параметров экстракции в системах вода – моноалкилполиэтиленгликоль – хлорид металла или аммония // *Вестник Пермского университета. Серия «Химия»*. 2017. Т.7, № 1. С. 49–57.
13. *Денисова С.А., Леснов А.Е., Михеева М.Н.* Применение системы вода – синтанол АЛМ-10 – сульфат аммония в экстракционно-фотометрическом анализе // *Вестник Пермского университета. Серия «Химия»*. 2016. № 2 (22). С. 55–62.

14. Елохов А.М., Станкова А.В., Леснов А.Е. Количественная оценка высаливающей способности неорганических солей в отношении оксипропилированных поверхностно-активных веществ // Журнал физической химии. 2020. Т. 94, № 8. Р. 1161–1166.
15. 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 (3). С. 83–87.
16. Станкова А.В., Елохов А.М., Денисова С.А., Леснов А.Е. Экстракция галогенидных комплексов металлов в системах вода – оксипропилированный фенол – высаливатель // Известия Академии наук. Серия Химическая. 2018. № 9. С. 1608–1611.
17. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970.
18. Денисова С.А., Кудряшова О.С., Елохов А.М., Леснов А.Е. Растворимость и экстракция ионов металлов в системах бис(алкилполиоксиэтилен)фосфат калия (или хлорид алкилбензилдиметиламмония) – тиоцианат калия (или аммония) – вода при 25°C // Журнал неорганической химии. 2019. Т. 64, № 6. С. 655–659.
19. da Rocha Patricio P., Mesquita M.C., da Silva L.H.M., da Silva M.C.H. Application of aqueous two-phase systems for the development of a new method of cobalt (II), iron (III) and nickel (II) extraction: A green chemistry approach // Journal of hazardous materials. 2011. Vol. 193. P. 311–318.
20. Shibukawa M., Nakayama N., Hayashi T., Shibuya D., Endo Y., Kawamura S. Extraction behaviour of metal ions in aqueous polyethylene glycol – sodium sulphate two-phase systems in the presence of iodide and thiocyanate ions // Analytical chimica acta. 2001. Vol. 427, № 2. P. 293–300.

References

1. Mortada, W.I. (2020) “Recent developments and applications of cloud point extraction: A critical review”, *Microchemical Journal*, vol. 157, pp. 105055.
2. Kojro, G. and Wroczynski, P. (2020) “Cloud point extraction in the determination of drugs in biological matrices”, *Journal of Chromatographic Science*, vol. 58, no. 2, pp. 151–162.
3. Kori, S. (2021) “Cloud point extraction coupled with back extraction: a green methodology in analytical chemistry”, *Forensic Sciences Research*, vol. 6, no. 1, pp. 19–33.
4. Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2015) “Gel-extraction by surfactants”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, No. 1, pp. 79–93. (in Russian).
5. Snigur, D. Chebotarev, A., Bulat, K. and Duboviy, V. (2020) “Fast room temperature cloud point extraction procedure for spectrophotometric determination of phosphate in water samples”, *Analytical Biochemistry*, vol. 597, pp. 113671.
6. Abou El-Reash, Y.G. Tantawy, H.A., Abdel-Latif, E. and Mortada, W.I. (2020) “Micelle-mediated extraction for speciation and spectrophotometric determination of iron using a newly synthesized salicylic acid derivative”, *Microchemical Journal*, vol. 158, pp. 105280.
7. Chernova, R.K., Shestopalova, N.B. and Kozlova, L.M. (2012) Fazovoye razdeleniye v sisteme (OP-10) – H₂O i "cloud point" ekstraktsiyanekotorykh krasiteley [Phase separation in the system (OP-10) – H₂O and "cloud point"

- extraction of some dyes], *Izvestiya Saratovskogo universiteta. Novaya seriya. Seriya: Khimiya. Biologiya. Ekologiya*, vol. 12, no. 3, pp. 32–38. (In Russian).
8. Altunay, N.A., Gurkan, R. and Yildirim, E. (2016) “New ultrasound assisted-cloud point extraction method for the determination of trace levels of tin and antimony in food and beverages by flame atomic absorption spectrometry”, *Food Analytical Methods*, vol. 9, no. 10, pp. 2960–2971.
 9. Stankova, A.V., Elokhov, A.M. and Lesnov, A.E. (2019) “Halide and thiocyanate metal acid complexes extraction in the water – ethoxylatednonylphenol – ammonium sulfate system”, *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, vol. 12, no. 3, pp. 328–335. (In Russian).
 10. Altunay, N. and Gürkan, R. (2016) “Separation / preconcentration of ultra-trace levels of inorganic Sb and Se from different sample matrices by charge transfer sensitized ion-pairing using ultrasonic-assisted cloud point extraction prior to their speciation and determination by hydride generation AAS”, *Talanta*, vol. 159, pp. 344–355.
 11. 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. 246–249.
 12. Elokhov, A.M., Kylosova, K.V. and Denisova, S.A. (2017) “Optimization of extraction parameters in water – monoalkylpolyethylene glycol – metal or ammonium chloride systems”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 7, no. 1, pp. 49–57. (In Russian).
 13. Denisova, S.A., Lesnov, A.E. and Mikheeva, M.N. (2016) “Application of water – synthanolALM-10 – ammonium sulfate system in extraction-photometric analysis”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, no. 2, pp. 55–62. (In Russian).
 14. Elokhov, A.M., Stankova, A.V. and Lesnov, A.E. (2020) “Quantitatively Assessing the Salting-Out Capacity of Inorganic Salts with Respect to Ethoxylated Surface-Active Substances”, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, vol. 94, no. 8, pp. 1543–1548.
 15. Denisova, S.A., Kudryashova, O.S., Lesnov, A.E. and Popova, M.A. (2011) “Phase equilibria in water – potassium thiocyanate – sintanol DS-10 or sintanol ALM-10 systems”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, no. 3, pp. 83–87. (In Russian).
 16. Stankova, A.V., Elokhov, A.M., Denisova, S.A. and Lesnov, A.E. (2018) Extraction of chloride acido complexes of triply charged metal cations in water – oxyethylatednonylphenol – salting-out agent systems, *Russian Chemical Bulletin*, vol. 67, no. 9, pp. 1608–1611.
 17. Shvarcenbah, G. and Flashka, G. (1970), *Kompleksonometricheskoe titrovaniye* [Complexometric titration], Himiya, Moscow. (In Russian.).
 18. Denisova, S.A., Kudryashova, O.S., Elokhov, A.M. and Lesnov, A.E. (2019) “Solubility and Extraction of Metal Ions in the Potassium Bis(Alkylpolyoxyethylene)phosphate (or Alkylbenzyltrimethylammonium Chloride) – Potassium (or Ammonium) Thiocyanate – Water Systems at 25°C”, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 64, no 6, pp. 810–814.

19. da Rocha Patricio, P., Mesquita, M.C., da Silva, L.H.M. and da Silva, M.C.H. (2011) "Application of aqueous two-phase systems for the development of a new method of cobalt (II), iron (III) and nickel (II) extraction: A green chemistry approach", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 193, pp. 311–318.

20. Shibukawa, M., Nakayama, N., Hayashi, T., Shibuya, D., Endo, Y. and Kawamura, S. (2001) "Extraction behaviour of metal ions in aqueous polyethylene glycol – sodium sulphate two-phase systems in the presence of iodide and thiocyanate ions", *Analytica Chimica Acta*, vol. 427, no. 2, pp. 293–300.

Об авторах

Валерия Андреевна Измestьева,
студент, кафедра аналитической химии и экспертизы
Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
lera.izm321@yandex.ru

Александр Михайлович Елохов
кандидат химических наук,
доцент кафедры неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
<http://orcid.org/0000-0001-7868-4674>
elhalex@yandex.ru

About the authors

Valeriya A. IzmeSteva,
Student, Department of Analytical Chemistry and Expertise,
Perm State University
15, Bukirevst., Perm, Russia, 614990.
lera.izm321@yandex.ru

Aleksandr M. Elokhov,
Candidate of Chemistry Sciences,
Associate professor, Department of Inorganic Chemistry, Chemical Technology and Technosphere Safety,
Perm State University
15, Bukirevst., Perm, Russia, 614990
<http://orcid.org/0000-0001-7868-4674>
elhalex@yandex.ru

Информация для цитирования:

Измestьева В.А., Елохов А.М. Экстракция хлоридных и тиоцианатных ацидокомплексов металлов в системах высаливатель – моноалкилполиэтиленгликоль – вода // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2021. Т. 11, вып. 4. С. 244–253. DOI: 10.17072/2223-1838-2021-4-244-253.

IzmeSteva V.A., Elokhov A.M. Extraction of chloride and thiocyanate acid complexes of metals in salting-out agent – monoalkylpolyethylene glycol – water systems, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, 2021, vol. 11, no. 4, pp. 244–253. (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2021-4-244-253.

УДК 620.197.3

DOI: 10.17072/2223-1838-2021-4-254-262

А. С. Калинина, И. С. Полковников, А. Б. Шеин

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ РЯДА КОМПОЗИЦИЙ МАРКИ «СОЛИНГ» В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

Методами поляризационных и гравиметрических измерений изучено защитное действие композиций серии «Солинг» различных марок на малоуглеродистую сталь Ст3 в растворах 5- и 15%-ной HCl и 5%-ной H₂SO₄. Рассчитаны защитный эффект, коэффициент торможения коррозионного процесса, определены наклоны Тафелевских участков поляризационных кривых в катодной и анодной области. Определено влияние ингибиторов на кинетику парциальных электрохимических реакций. Произведена оценка состояния поверхности образцов при помощи микрофотографий. Показана высокая эффективность ингибиторов в кислых средах.

Ключевые слова: коррозия; ингибитор; защитное действие; серная кислота; соляная кислота

Поступила в редакцию 27.09.2021; принята к публикации 25.10.2021

A. S. Kalinina, I. S. Polkovnikov, A. B. Shein

Perm State University, Perm, Russia

INVESTIGATION OF SOME COMPOSITIONS OF THE «SOLING» SERIES AS CORROSION INHIBITORS FOR LOW-CARBON STEEL IN ACIDIC MEDIA

The inhibiting effect of some compositions of «Soling» series on low-carbon steel St3 in solutions of 5% and 15% HCl and 5% H₂SO₄ has been studied by the methods of polarization and gravimetric measurements. The protective action and the coefficient of inhibition of the corrosion process are calculated, the slopes of the Tafel sections in the cathode and anode regions of the polarization curves have been calculated. The influence of inhibitors on the kinetics of partial electrochemical reactions has been determined. The state of the surface of the samples has been estimated using micrographs. The high efficiency of inhibitors in acidic media has been shown.

Keywords: corrosion, inhibitor, protective effect, sulfuric acid, hydrochloric acid

Received 27.09.2021; accepted 25.10.2021

© Калинина А.С., Полковников И.С., Шеин А.Б., 2021



Данная статья распространяется на условиях лицензии
Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная

В современном мире нас окружает большое число конструкционных материалов, включая металлы и их сплавы. Области их применения обширны, в качестве одного из основных потребителей металлических конструкций выступает нефтегазовая промышленность. Чтобы обеспечить непрерывную добычу и транспортировку нефти и газа, необходимо тщательно подбирать материалы и стремиться к увеличению срока их эксплуатации [1–6].

Одной из важнейших проблем, с которыми сталкивается современное производство, является коррозия [4–7]. Почти любая водная среда может способствовать коррозии, которая происходит в многочисленных комплексных условиях в системах добычи, переработки и трубопроводами добычи нефти и газа. Для интенсификации нефтедобычи в скважины добавляют соляную кислоту, а для удаления окалин с металлических изделий – серную кислоту, в результате нефтегазовое оборудование значительное время находится в контакте с агрессивной средой [6, 7]. С течением времени оборудование стареет или разрушается вследствие коррозии, что приводит его в негодность. Это влечет за собой не только экономические потери, но и способствует загрязнению окружающей среды и создает угрозу для здоровья человека.

Защита металлов от коррозии при помощи ингибиторов является одним из наиболее эффективных, экономичных способов предотвращения коррозионных потерь [2, 8–10]. Уже при малых концентрациях ингибиторов существенно снижаются коррозионные потери. Для решения сложных задач, связанных с коррозионным разрушением металлических изделий и конструкций, необходимо создание и изучение

новых более совершенных ингибиторов коррозии полифункционального действия, которые в той или иной степени будут удовлетворять всем поставленным требованиям.

Целью данной работы является исследование ряда композиций серии «Солинг» в качестве ингибиторов коррозии малоуглеродистой стали (Ст3) в кислой среде методами гравиметрических испытаний и постояннотоковых измерений, а также определение механизма действия ингибиторов.

Объекты и методы исследования

Материалом для исследования служили образцы, изготовленные из малоуглеродистой стали Ст3 состава, % (мас.): Fe – 98,36; С – 0,2; Mn – 0,5; Si – 0,15; P – 0,04; S – 0,05; Cr – 0,3; Ni – 0,2; Cu – 0,2. Эксперименты выполнялись при температуре 20°C в условиях естественной аэрации в растворах 5-, 15%-ной HCl, 5%-ной H₂SO₄, приготовленных на основе дистиллированной воды и кислот HCl, H₂SO₄ марки «х.ч.». В качестве ингибиторов использовались композиции серии «Солинг» под марками Д и ЛУ (основа – четвертичное аммонийное основание с разным содержанием ПАВ), Т и 21 (основа – высокомолекулярное азотсодержащее ПАВ с различными добавками). Концентрация ингибиторов 0,05–0,2 г/л.

Скорость коррозии стали оценивали гравиметрическим методом согласно общепринятой методике [11]. Для этих испытаний использовали пластинки прямоугольной формы из стали Ст3 размером 25x20x2 мм. Рабочая площадь поверхности составляла ≈ 1200 мм². Исследуемые образцы перед исследованием зачищали наждачной бумагой, обезжиривали этиловым спиртом или ацетоном, высушивали и взвешивали на аналитических весах с точно-

стью до 0,0001 г. Далее металлические пластинки погружали в раствор кислоты на 24 часа. По окончании эксперимента образцы извлекали, промывали дистиллированной водой, просушивали фильтровальной бумагой, удаля-

ли продукты коррозии мягким ластиком, обезжиривали и вновь взвешивали.

Состояние поверхности образцов после эксперимента оценивали при помощи металлографического микроскопа «Olympus BX51».

Таблица 1

Защитное действие (Z) и ингибиторный эффект (γ) композиций «Солинг» на Ст3 в кислых средах

Ингибитор	$C_{инг}$, г/л	Основные показатели коррозии					
		5% HCl		15% HCl		5% H ₂ SO ₄	
		Z, %	γ	Z, %	γ	Z, %	γ
Т	0,05	83	5,84	95	23,11	–	–
	0,1	93	13,93	97	31,50	85	6,49
	0,2	89	9,03	97	31,08	81	5,22
21	0,05	2	1,02	75	3,95	–	–
	0,1	4	1,04	87	7,86	42	1,73
	0,2	91	10,52	95	19,58	74	3,82
Д	0,05	82	5,50	87	7,70	–	–
	0,1	87	7,98	91	10,61	-84	0,54
	0,2	87	7,84	94	16,93	42	1,72
ЛУ	0,05	79	4,72	90	9,80	–	–
	0,1	88	8,35	94	16,56	84	6,35
	0,2	87	7,70	97	32,70	88	8,37

Для определения механизма действия ингибиторов коррозии стали Ст3 в растворах 5- и 15%-ной HCl использовали потенциодинамический метод снятия поляризационных кривых. Снятие поляризационных кривых производилось в потенциодинамическом режиме из катодной области в анодную со скоростью развертки потенциала 0,5 мВ/с.

Для снятия поляризационных кривых использовали электрохимический измерительный комплекс Solartron 1280С, состоящий из анализатора импеданса SI 1255 и потенциостата SI 1287 в трехэлектродной ячейке ЯСЭ-2 с отдельными катодным и анодным пространствами. Электрохимические исследования проводились на стальном электроде с площадью поверхности 1 см². Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод, вспомогательным – платиновый элект-

род. Все значения потенциала приведены относительно стандартного водородного электрода. При измерениях и обработке данных использовали программы CorrWare2, CorrView2 (Schribner Associates, Inc.).

Результаты и обсуждение

Результаты гравиметрических испытаний Ст3 в растворах 5- и 15 %-ной HCl и 5 %-ной H₂SO₄ представлены в табл. 1. Согласно результатам гравиметрических испытаний, представленных в табл.1, исследованные вещества демонстрируют различный защитный эффект. Согласно классификации эффективности защиты ингибиторов [12] в растворах соляной кислоты композиции серии «Солинг» обладают отличным защитным эффектом, а в растворах серной кислоты – средним. В растворах соляной кислоты защитное действие имеет более высокие значения (79–97 %), чем в рас-

творе серной кислоты (42–88 %). Максимальное защитное действие ингибиторов серии «Солинг» наблюдается в 15 %-ном растворе HCl при добавлении марки ЛУ и Т (97 %), при этом наблюдается торможение скорости коррозии примерно в 30 раз. Действие ингибиторов в растворе серной кислоты имеет неоднозначный характер. Значения защитного действия Z находятся ниже 90 %, а при добавлении ингибитора марки Д наблюдается обратный эффект – ускорение растворения стального образца.

Зависимость ингибиторного эффекта от концентрации ингибиторов в логарифмических координатах для 5%-ной HCl представлена на рис. 1.

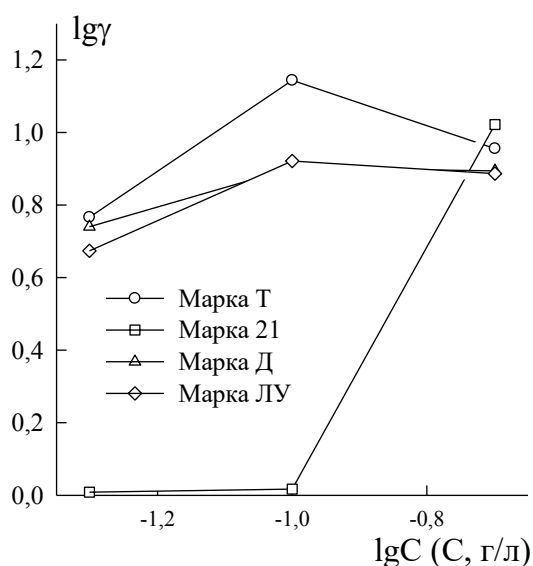


Рис. 1. Зависимость логарифма ингибиторного эффекта от логарифма концентрации в 5%-ной HCl для ингибиторов «Солинг»

С ростом концентрации ингибитора замедление скорости коррозии проходит через максимум, максимальное торможение наблюдается при концентрации ингибиторов 0,1 г/л (марка Т, марка Д, марка ЛУ). В растворе

15 %-ной HCl отсутствует выраженный максимум, и значение коэффициента торможения растет с ростом концентрации ингибитора.

Различное поведение ингибиторов серии «Солинг» в кислых средах может быть обусловлено сложным составом композиции. В растворах серной и соляной кислот поверхность оказывается заряжена по-разному [13]. В результате ингибиторы имеют разную степень адгезии к поверхности стали. Ингибиторный эффект четвертичных аммонийных оснований во многом основан на экранировании поверхности металла, вероятно, из-за этого защитный эффект недостаточен в растворе серной кислоты [14].

Дополнительная информация о защитном действии ингибиторов была получена при помощи микрофотографий поверхности, представленных на рис. 2.

На микрофотографиях образцов Ст3 можно увидеть низкую эффективность ингибиторов в растворе серной кислоты (рис. 2 а, б): поверхность сильно растравливается, увеличивается количество дефектов. Добавление ингибитора в систему слабо сказывается на виде стальных образцов.

Обратная картина наблюдается в растворах соляной кислоты (рис. 2 в, г, д, е). Поверхность образца, находившегося в растворе с добавлением ингибиторов серии «Солинг», растравлена меньше, она сохраняет следы зачистки и уменьшается число дефектов. С увеличением концентрации HCl до 15% состояние поверхности в присутствии ингибиторов также близко к исходной поверхности образца, что подтверждает результаты гравиметрических испытаний.

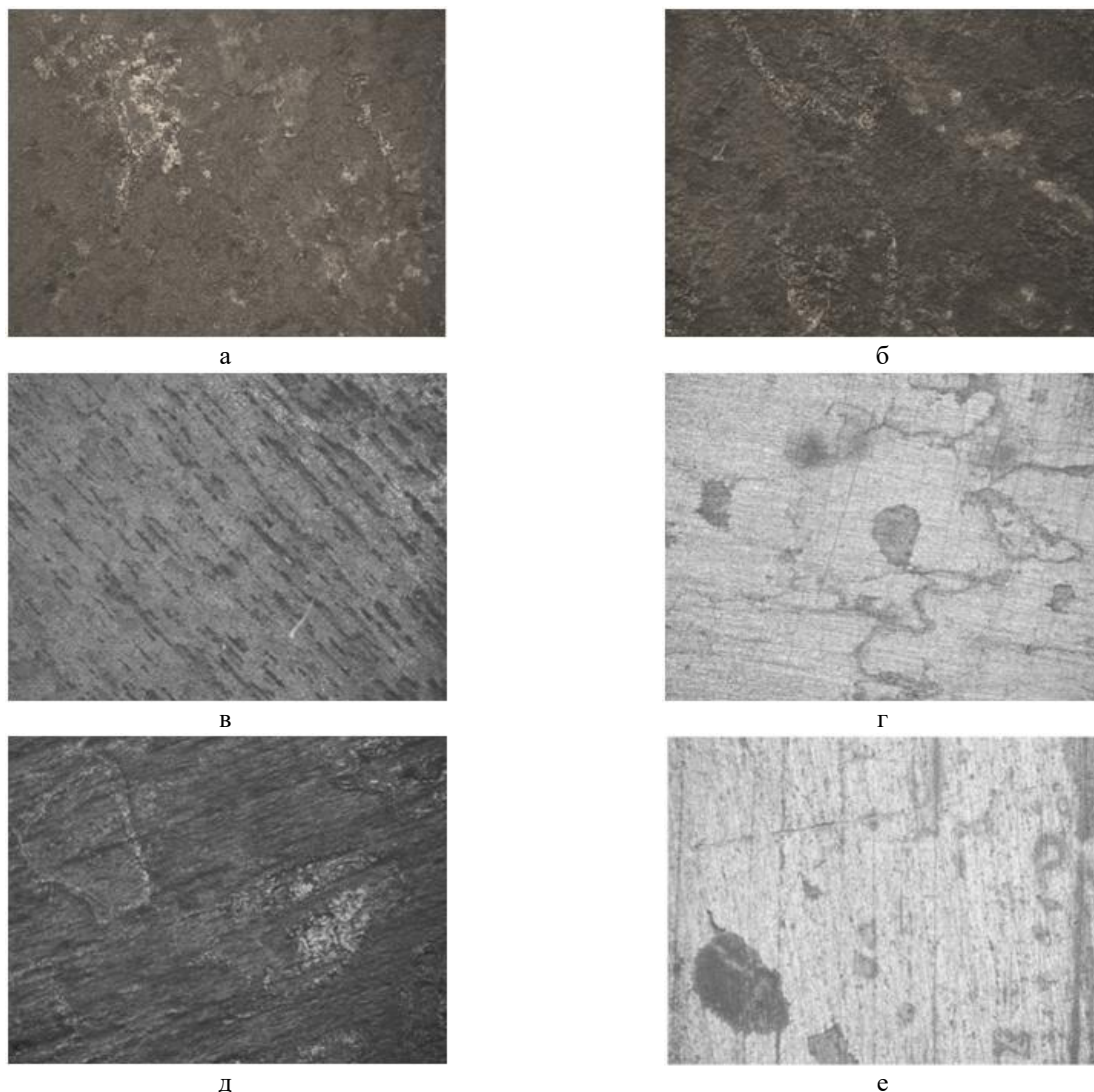


Рис. 2. Микрофотографии поверхности образцов Ст3 ($\times 100$) после 24-часовой выдержки в растворах 5 %-ной H_2SO_4 (а, б), 5%-ной HCl (в, г) и 15%-ной HCl (д, е): без добавления ингибитора (а, в, д) и с добавлением 0,1 г/л ингибитора марки Д (б, г, е)

Для определения механизма действия ингибиторов были получены поляризационные кривые на Ст3 в растворах 5- и 15%-ной HCl , представленные на рис. 3 и 4.

Скорость любого электрохимического процесса зависит от скорости двух сопряженных реакций на поверхности электрода [15], коррозионный процесс не является исключением. В качестве анодной реакции выступает переход ионов металла из решетки в раствор, в качестве катодной – ассимиляция электронов, которые освобождаются в ходе анодной реак-

ции одним из деполяризаторов. Добавление ингибитора может замедлять как один из парциальных процессов, так и оба [16]. Полученные поляризационные кривые подтверждают ингибиторный эффект композиций марки «Солинг» (рис. 3, 4). Результаты постоянноточковых измерений говорят о смешанном характере ингибирования, происходит уменьшение плотности тока катодной и анодной ветвей. Количественные характеристики поляризационных кривых представлены в табл. 2, 3. В растворе 5%-ной HCl значения защитного дей-

ствия $Z_{эл/х}$ меньше (в сравнении с показаниями гравиметрических испытаний). Полученные результаты можно объяснить разным временем нахождения образцов в растворе [17]: в

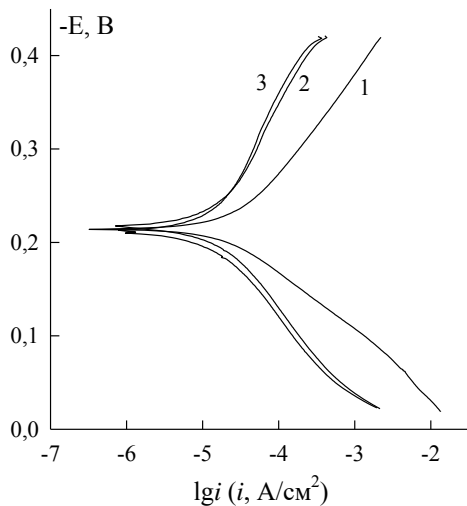


Рис. 3. Поляризационные кривые стали Ст3 в растворе 5%-ной HCl при комнатной температуре:

1 – без ингибитора; 2 – с добавлением 0,1 г/л ингибитора марки Т; 3 – с добавлением 0,2г/л ингибитора марки Т

ходе гравиметрии образцы находились в агрессивной среде в течение 24 часов, а в ходе электрохимических испытаний – в течение одного часа.

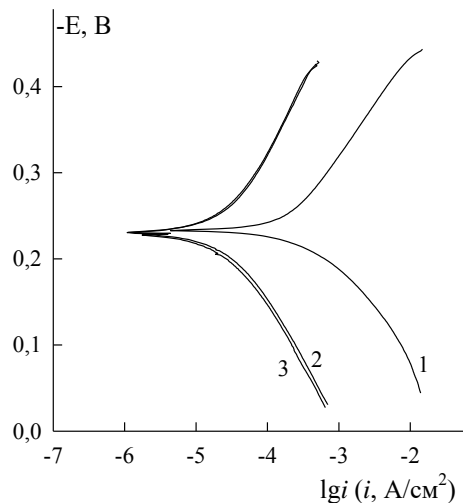


Рис. 4. Поляризационные кривые стали Ст3 в растворе 15%-ной HCl при комнатной температуре:

1 – без ингибитора; 2 – с добавлением 0,1 г/л ингибитора марки Т; 3 – с добавлением 0,2г/л ингибитора марки Т

Таблица 2

Коррозионно-электрохимические характеристики Ст3 в 5%-ном растворе HCl с добавлением 0,1–0,2 г/л ингибиторов серии «Солинг»

Ингибитор	$C, \text{ г/л}$	$b_{a_0}, \text{ мВ}$	$b_{k_0}, \text{ мВ}$	$i_{кор} \cdot 10^{-4}, \text{ А/м}^2$	$-E_{кор}, \text{ В}$	$Z_{эл/х}, \%$
5% HCl	–	67	88	0,23	0,214	–
21	0,1	103	115	0,10	0,245	70
21	0,2	86	105	0,11	0,238	67
Д	0,1	137	153	0,19	0,230	42
Д	0,2	101	147	0,18	0,237	45
Т	0,1	83	92	0,11	0,220	67
Т	0,2	111	192	0,18	0,215	45
ЛУ	0,1	104	153	0,14	0,232	58
ЛУ	0,2	136	199	0,14	0,243	58

Независимо от концентрации кислоты при добавлении ингибиторов в раствор происходит уменьшение тока коррозии и увеличение Тафелевских наклонов как катодной, так и анодной ветви поляризационной кривой. Увеличение наклона сигнализирует также об изменении состояния поверхности образца Ст3. Ве-

роятно, ингибиторы блокируют поверхность стали, в результате чего вызывают перенапряжение катодного и анодного процессов [15] и замедление коррозионного процесса.

Заключение

Композиции серии «Солинг» марок Т, 21, Д, ЛУ показали высокую степень защиты ста-

ли марки Ст3 в растворах 5- и 15 %-ной HCl и среднюю степень защиты в растворе 5%-ной H₂SO₄. Максимальное защитное действие в растворе 5 %-ной HCl наблюдался для ингибиторов марки Т и 21 (93 % и 91 % соответственно), а в 15 %-ной HCl – для марки Т и ЛУ (97 % в обоих случаях). Оптимальной концентрацией является 0,1 г/л. Результаты электро-

химических исследований показали, что исследованные ингибиторы относятся к классу ингибиторов смешанного типа, так как тормозят обе парциальные электродные реакции.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Таблица 3

Коррозионно-электрохимические характеристики Ст3 в 15 %-ном растворе HCl с добавлением 0,1–0,2 г/л ингибиторов серии «Солинг»

Ингибитор	$C, \text{ г/л}$	$b_a, \text{ мВ}$	$b_k, \text{ мВ}$	$i_{кор} \cdot 10^{-4}, \text{ А/м}^2$	$-E_{кор}, \text{ В}$	$Z_{эл/х}, \text{ \%}$
15% HCl	–	64	112	1,80	0,236	–
21	0,1	111	113	0,30	0,225	83
21	0,2	87	83	0,12	0,236	93
Д	0,1	84	115	0,14	0,222	92
Д	0,2	98	106	0,14	0,222	92
Т	0,1	81	109	0,18	0,217	90
Т	0,2	98	108	0,18	0,221	90
ЛУ	0,1	111	103	0,17	0,236	91
ЛУ	0,2	103	109	0,16	0,230	91

Список литературы

1. *Roberge P.R.* Handbook of corrosion engineering. New York: McGraw-Hill, 2000. 1140 p.
2. Steel Designer's Manual / Ed. by Deacon D., Hudson R. London: Wiley-Blackwell, 2012. 1371 p.
3. *Мальцева Г.Н.* Коррозия и защита оборудования от коррозии. Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2001. 187 с.
4. *Кац Н.Г., Стариков В.П., Парфенова С.Н.* Химическое сопротивление материалов и защита оборудования нефтегазопереработки от коррозии. М.: Машиностроение, 2011. 436 с.
5. *Коррозия и защита от коррозии / под ред. И.В. Семеновой.* М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. 336 с.
6. *Токунов В.И., Саушин А.З.* Технологические жидкости и составы для повышения продуктивности нефтяных и газовых скважин. М.: Недра, 2004. 711 с.
7. *Рябов В.Д.* Химия нефти и газа. М.: ИД «ФОРУМ», 2009. 336 с.
8. *Решетников С.М.* Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия, 1986. 144 с.
9. *Ваганов Р. К., Бизяева В. С., Кичигин В. И.* Подбор ингибиторов коррозии для защиты нефтепромыслового оборудования // Коррозия: материалы, защита. 2006. Т. 4. С. 24–28.
10. *Palanisamy G.* Corrosion inhibitors. London: Intechopen, 2019. 192 p.
11. *ГОСТ 9.505-86.* Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы кислотной коррозии. Методы испытаний защит-

ной способности при кислотном травлении металлов. М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1986. 16 с.

12. Вигдорovich В. И., Стрельникова К.О. Критерии оценки защитной эффективности ингибиторов коррозии // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13, № 1. С. 24–28.
13. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1984. 519 с.
14. Угрюмов О.В., Ившин О.В., Фахретдинов П. С. Ингибиторы коррозии металлов ряда N-[изононилфеноксиполи (этиленокси)карбонилметил] аммоний хлоридов. I. Ингибирование коррозии стали в солянокислых водных средах // Защита металлов. 2001. Т. 37, № 4. С. 380–385.
15. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии металлов. М.: Химия, 1977. 350 с.
16. Кузнецов М.В., Новоселов В.Ф. Противокоррозионная защита трубопроводов и резервуаров. М.: Недра, 1992. 238 с.
17. Меньшиков И.А., Шеин А.Б. Защита от коррозии малоуглеродистой стали в кислых средах ингибиторами серии СОЛИНГ// Химия и химическая технология. 2016. Т. 59, № 2. С. 70–73.
4. Kats, N.G., Starikov, V.P. and Parfenova, S.N. (2011) *Khimicheskoe soprotivlenie materialov i zashchita oborudovaniya neftegazopererabotki ot korrozii* [Chemical resistance of materials and protection of oil and gas processing equipment from corrosion], Mashinostroenie, Moscow. (in Russ.).
5. Semenova, I.V. (ed.) (2002) *Korroziya i zashchita ot korrozii* [Corrosion and corrosion protection], Fizmatlit, Moscow (in Russ.).
6. Tokunov, V.I. and Saushin, A.Z. (2004) *Tekhnologicheskie zhidkosti i sostavy dlya povysleniya produktivnosti neftyanykhigazovykh skvazhin* [Technological fluids and compositions for increasing the productivity of oil and gas wells], Nedra, Moscow. (in Russian).
7. Ryabov, V.D. (2009) *Khimiya nefti i gaza*. [Chemistry of oil and gas], Forum, Moscow. (in Russ.).
8. Reshetnikov, S.M. (1986) *Ingibitory kislotnoj korrozii metallov* [Inhibitors of acid corrosion of metals], Khimiya, Leningrad. (in Russ.).
9. Vagapov, R.K., Bizyaeva, V.S., Kichigin, V.I. (2006), “Selection of corrosion inhibitors for protecting the oil field equipment”, *Protection of Metals*, vol. 42, no. 4, pp. 24–28. (in Russ.)
10. Palanisamy, G. (2019) *Corrosion inhibitors*, Intechopen, London, UK.
11. USSR State Committee for Standards (1986), GOST 9.505-86. Unified system of protection against corrosion and aging. Acid corrosion inhibitors. Methods for testing the protective ability during acid etching of metals, Moscow, USSR. (in Russ.).
12. Vigdorovich, V.I. and Strel'nikova, K.O. (2011), “Criteria to assess the protective effectiveness of corrosion inhibitors”, *Condensed*

References

- Matter and Interphases*, vol. 13, no.1, pp. 24–28. (in Russ.).
13. Antropov, L.I. (1984) *Teoreticheskajay elektrohimiya* [Theoretical electrochemistry], Vyshaya Shkola, Moscow. (in Russ.).
14. Ugryumov, O.V., Fakhretdinov, P.S., Romanov, G.V., Ivshin, Ya.V. and Kaidrikov, R.A. (2001), “N-[Isononylphenoxy poly (Ethyleneoxy) Carbonylmethyl]Ammonium Chlorides As Inhibitors Of Metal Corrosion. I. Inhibition Of Steel Corrosion In Aqueous Hydrochloric Media”, *Protection of Metals*, vol. 37, no. 4, pp. 380–385. (in Russ.).
15. Rozenfel'd, I.L. (1977) *Ingibitory korrozii metallov* [Inhibitors of metal corrosion], Khimiya, Moscow (in Russian).
16. Kuznecov, M.V. and Novoselov, V. F. (1992) *Protivokorroziionnaja zashhita truboprovodov i rezervuarov* [Corrosion protection of pipelines and reservoirs], Nedra, Moscow. (in Russ.).
17. Menshikov, I.A. and Shein, A.B. (2016), “Corrosion protection of low-carbon steel in acidic media by inhibitors of soling series”, *Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology*, vol. 59, no. 2, pp. 70–73. (in Russ.).

Об авторах

Анна Сергеевна Калинина,
студент, кафедра физической химии
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
<https://orcid.org/0000-0002-4049-8646>
anyakalinina@yandex.ru

Игорь Сергеевич Полковников,
аспирант, кафедра физической химии
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
<https://orcid.org/0000-0003-4381-6467>
igorsergeevichp@gmail.com

Анатолий Борисович Шеин,
доктор химических наук,
профессор кафедры физической химии
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
ashein@psu.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2102-0436>

About the authors

Anna S. Kalinina,
student, Department of Physical Chemistry
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
<https://orcid.org/0000-0002-4049-8646>
anyakalinina@yandex.ru

Igor S. Polkovnikov,
Postgraduate student, Department of Physical
Chemistry,
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
<https://orcid.org/0000-0003-4381-6467>
igorsergeevichp@gmail.com

Anatoly B. Shein,
Doctor of Chemistry Sciences,
Professor, Department of Physical Chemistry
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
ashein@psu.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2102-0436>

Информация для цитирования:

Калинина А.С., Полковников И.С., Шеин А.Б. Исследование ряда композиций марки «Солинг» в качестве ингибиторов коррозии малоуглеродистой стали в кислых средах// Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2021. Т. 11, вып. 4. С. 254–262. DOI: 10.17072/2223-1838-2021-4-254-262.

Kalinina A.S., Polkovnikov I.S., Shein A.B. Investigation of some compositions of the soling series as corrosion inhibitors for low-carbon steel in acidic media, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, 2021, vol. 11, no. 4, pp. 254–262. (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2021-4-254-262.

УДК 541.138.3

DOI 10.17072/2223-1838-2021-4-263-270

В.В. Третьякова, А.Е. Пономарева, В.В. Пантелеева, А.Б. Шейн

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**СОСТАВ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СИЛИЦИДА ТИТАНА
В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА**

Методами микрорентгеноспектрального и рентгеноструктурного анализов исследованы фазовый состав и структура силицида титана. Установлено, что исследованный силицид представляет собой однофазную систему, состоящую из высокотемпературной модификации $TiSi_2$ с ромбической гранецентрированной решеткой. Методами поляризационных и емкостных измерений изучено катодное поведение $TiSi_2$ -электрода. Обнаружено, что катодные потенциостатические кривые силицида в растворах 0,5 М H_2SO_4 ; 0,5 М H_2SO_4 + 0,005 М NaF и 1,0 М NaOH имеют тафелевские участки с наклонами 0,120; 0,097 и 0,109 В и характеризуются величиной перенапряжения выделения водорода 0,90; 0,64 и 0,74 В (при $i = 1$ А/см²) соответственно. В растворе серной кислоты дисилицид титана относится к материалам с высоким перенапряжением выделения водорода, во фторидсодержащем сернокислом растворе и в щелочном растворе – к материалам с невысоким перенапряжением выделения водорода. На основании измерений дифференциальной емкости $TiSi_2$ -электрода (при $f = 10$ кГц) сделано заключение о присутствии на поверхности силицида в кислом бесфторидном электролите тонкой пленки диоксида кремния ($Si + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4H^+ + 4e^-$).

Ключевые слова: силицид титана; реакция выделения водорода; сернокислый электролит; щелочной электролит

Поступила в редакцию 15.10.2021; после доработки 12.11.2021; принята к публикации 24.11.2021

V.V. Tretyakova, A.E. Ponomareva, V.V. Panteleeva, A.B. Shein

Perm State University, Perm, Russia

**COMPOSITION, STRUCTURE AND ELECTROCHEMICAL ACTIVITY OF TITANIUM
SILICIDE IN HYDROGEN EVOLUTION REACTION**

The phase composition and structure of titanium silicide have been investigated by X-ray diffraction and X-ray spectral microanalysis methods. It has been found that the investigated silicide is a single-phase system consisting of a high-temperature $TiSi_2$ modification with a rhombic face-centered lattice. The cathodic behavior of the $TiSi_2$ electrode has been studied by the methods of polarization and capacitance measurements. It has been found that the cathodic potentiostatic curves of silicide in solutions of 0,5 М H_2SO_4 ; 0,5 М H_2SO_4 + 0,005 М NaF and 1,0 М NaOH have Tafel sections with slopes of 0,120; 0,097 and 0,109 V and they are characterized by the values of the hydrogen evolution overvoltage 0,90; 0,64 and 0,74 V (at $i = 1$ А/см²), respectively. Titanium disilicide in sulfuric acid solution belongs to materials with a high overvoltage of hydrogen evolution, but in a fluoride-containing sulfuric acid solution and in an alkaline solution - to materials with a low overvoltage of hydrogen evolution. Based on measurements of the differential capacitance of the $TiSi_2$ electrode (at $f = 10$ kHz), it has been concluded that a thin silicon dioxide film ($Si + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4H^+ + 4e^-$) is present on the surface of the silicide in the acidic fluoride-free electrolyte.

Keywords: titanium silicide; hydrogen evolution reaction; sulfuric acid solution; alkaline electrolyte

Received 15.10.2021; revised 12.11.2021; accepted 24.11.2021

©Третьякова В.В., Пономарева А.Е., Пантелеева В.В., Шейн А.Б., 2021



Данная статья распространяется на условиях лицензии
Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная

Катодная реакция выделения водорода (р.в.в.) – одна из важнейших электрохимических реакций. В настоящее время в связи с интенсивным развитием водородной энергетики значительное внимание уделяется поиску материалов, активных в реакции электролитического выделения водорода, и разработке способов повышения их эффективности при получении водорода [1]. Перспективными в этом отношении материалами являются металлоподобные соединения, например карбиды, нитриды, силициды, германиды переходных металлов, тройные соединения [2–11]. Изучению кинетических закономерностей р.в.в. на силицидах переходных металлов посвящен ряд работ [2–4, 7–10]; для некоторых силицидов отмечены более низкие перенапряжения выделения водорода по сравнению с соответствующими чистыми металлами.

Предметом настоящей работы является изучение фазового состава и структуры силицида титана, полученного методом Бриджмена, и определение его электрохимической активности в реакции выделения водорода в сернокислом и щелочном электролитах.

Материалы и методика эксперимента

Материалом для исследования служил силицид титана, который был получен методом Бриджмена. Микроструктуру, химический состав силицида титана, морфологию рабочей поверхности электрода исследовали с помощью металлографического микроскопа «Olimpus BX51» с системой визуализации, сканирующего электронного микроскопа S-3400N фирмы Hitachi (Япония) с приставкой для энергодисперсионного анализа Quantax 200 фирмы Bruker (Германия). Структурная аттестация образца осуществлена методом

рентгеновской дифракции на порошковом дифрактометре «D8 Advance» с системой визуализации.

Электрохимические измерения проведены при температуре 25 °С в условиях естественной аэрации в неперемешиваемых растворах 0,5 моль/л H_2SO_4 ; 0,5 моль/л H_2SO_4 + 0,005 моль/л NaF и 1,0 моль/л NaOH. Для приготовления растворов использовали деионизованную воду (удельное сопротивление воды – 18,2 МОм·см, содержание органического углерода – 4 мкг/л), полученную с помощью системы очистки воды Milli-Q фирмы Millipore (Франция), и реактивы H_2SO_4 , NaF, NaOH квалификации «х.ч.». Измерения проведены с помощью потенциостата-гальваностата с встроенным частотным анализатором Solartron 1280C фирмы Solartron Analytical (Великобритания) в электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с разделенными пористой стеклянной диафрагмой катодным и анодным отделениями. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода – платиновый электрод. Потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода.

Перед проведением измерений рабочую поверхность электрода шлифовали абразивными бумагами с последовательным уменьшением размера зерна, обезжировали этиловым спиртом, ополаскивали рабочим раствором. После погружения в раствор электрод подвергали катодной поляризации при плотности тока 0,5 мА/см² в течение 10 мин, затем выдерживали при потенциале разомкнутой цепи до установления стационарного значения, далее регистрировали катодные потенциостатические

кривые в направлении от высоких к низким потенциалам с шагом 0,03 В.

При электрохимических измерениях и обработке полученных данных использовали программы CorrWare2, CView2 (Scribner Associates, Inc.).

Результаты и их обсуждение

Методами оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии и микро-рентгеноспектрального анализа исследованы микроструктура и элементный состав силицида титана (рис. 1). Микро-рентгеноспектральный анализ показал, что распределение элементов Ti и Si в образце является равномер-

ным, соотношение элементов ($32,6 \pm 1,6$ ат. % титана; $67,4 \pm 2,4$ ат. % кремния) соответствует соединению $TiSi_2$.

Дисилицид титана имеет две полиморфные модификации [12]. Низкотемпературная метастабильная модификация (C49) имеет ромбическую базоцентрированную решетку, пространственная группа $Cmcm$, периоды решетки: $a = 0,362$ нм, $b = 1,376$ нм, $c = 0,360$ нм. Высокотемпературная модификация (C54) является стабильной и имеет ромбическую гранецентрированную решетку, пространственная группа $Fddd$, периоды решетки: $a = 0,8279$ нм, $b = 0,4819$ нм, $c = 0,8568$ нм.

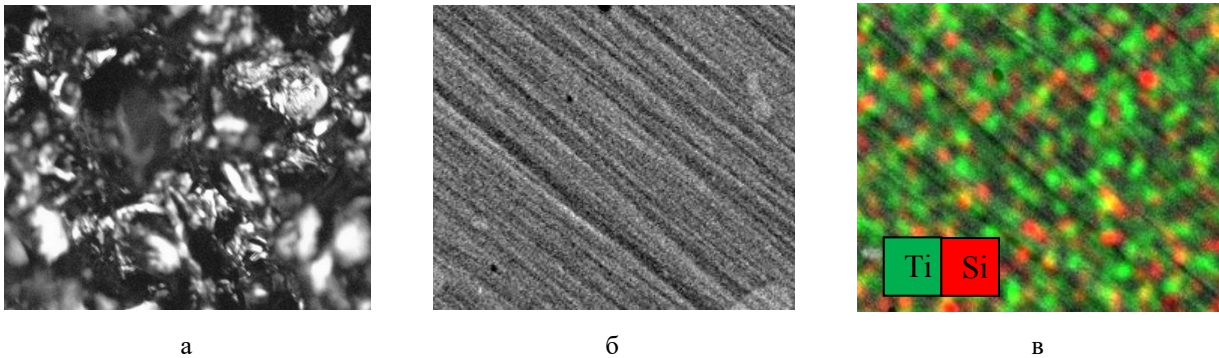


Рис. 1. Микрофотографии поверхности силицида титана: а – исходный образец ($\times 100$); б – механическая зачистка ($\times 1000$); в – распределение элементов по поверхности

Из рентгенографического анализа следует, что исследуемый образец представляет собой однофазную систему, состоящую из высокотемпературной модификации $TiSi_2$ с ромбической гранецентрированной решеткой (рис. 2).

Катодные потенциостатические кривые $TiSi_2$ -электрода в растворах 0,5 моль/л H_2SO_4 ; 0,5 моль/л H_2SO_4 + 0,005 моль/л NaF и 1,0 моль/л NaOH приведены на рис. 3. На катодной кривой силицида в 0,5 моль/л H_2SO_4 отмечается наличие линейного участка с наклоном 0,120 В в области перенапряжений от -0,28 до -0,46 В; величина перенапряжения вы-

деления водорода при $i = 1$ А/см² составляет 0,90 В.

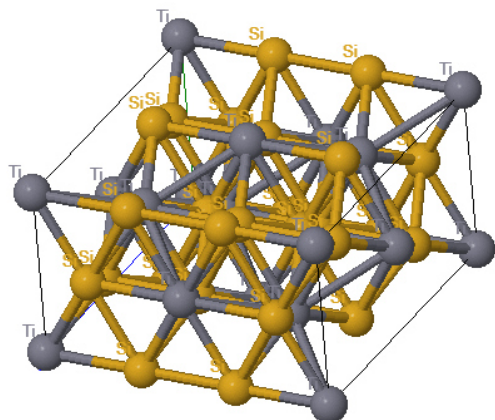


Рис. 2. Кристаллическая структура высокотемпературной модификации $TiSi_2$

В растворе 0,5 моль/л H_2SO_4 , содержащем 0,005 моль/л NaF, диапазон перенапряжений регистрации линейной зависимости η от $\lg i$ по сравнению с бесфторидным раствором уменьшается; отмечается снижение наклона поляризационной кривой и величины η при $i = 1$ А/см² (см. таблицу).

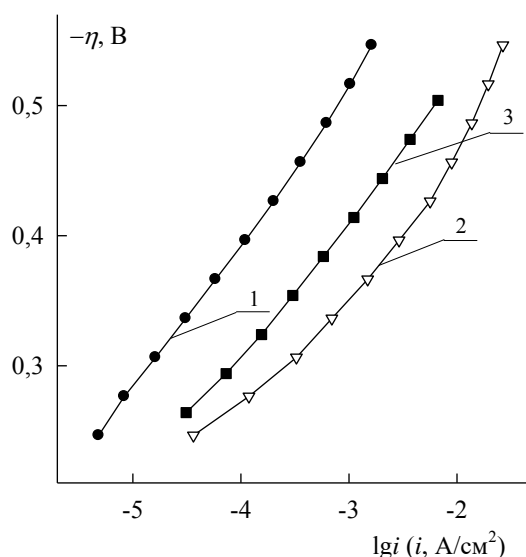


Рис. 3. Катодные потенциостатические кривые $TiSi_2$ -электрода в растворах: 1 – 0,5 моль/л H_2SO_4 ; 2 – 0,5 моль/л H_2SO_4 + 0,005 моль/л NaF; 3 – 1,0 моль/л NaOH

В щелочном электролите катодная кривая $TiSi_2$ -электрода имеет тафелевский участок с наклоном 0,109 Вв области η от -0,29 до -0,50 В и характеризуется величиной перенапряжения 0,74 В. В бесфторидном растворе серной

Кинетические параметры реакции выделения водорода на $TiSi_2$ -электроде

Раствор	$-\eta, В$	$-\left(\frac{\partial \eta}{\partial \lg i}\right)_c, В$	$-\eta, В$ при $i = 1 А/см^2$
0,5 М H_2SO_4	0,28-0,46	0,120	0,90
0,5 М H_2SO_4 + 0,005 М NaF	0,31-0,43	0,097	0,64
1,0 М NaOH	0,29-0,50	0,109	0,74

Низкие значения емкости силицида в растворе серной кислоты, по-видимому, обусловлены присутствием на его поверхности тонкой диэлектрической пленки диоксида кремния

кислоты дисилицид титана относится к материалам с высоким перенапряжением выделения водорода, во фторидсодержащем сернокислом растворе и в щелочном растворе – к материалам со средним перенапряжением выделения водорода. Дифференциальная емкость $TiSi_2$ -электрода, измеренная при частоте переменного тока $f = 10$ кГц, в растворе 0,5 М H_2SO_4 в исследованной области составляет ~16-21 мкФ/см². При перенапряжениях линейного участка на катодных кривых регистрируется слабая зависимость емкости от η (рис. 4).

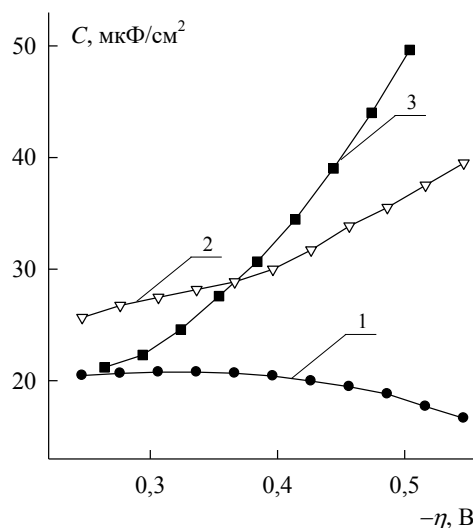


Рис. 4. Зависимость дифференциальной емкости $TiSi_2$ -электрода при частоте 10 кГц от перенапряжения в растворах: 1 – 0,5 моль/л H_2SO_4 ; 2 – 0,5 моль/л H_2SO_4 + 0,005 моль/л NaF; 3 – 1,0 моль/л NaOH

($Si + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4H^+ + 4e^-, E^0 = -0,86 В$ [13]). Согласно [14], дисилицид титана (высокотемпературная модификация $TiSi_2$ с ромбической гранцентрированной решеткой, про-

странственная группа $Fddd$) при комнатной температуре относится к металлическим проводникам и характеризуется удельным сопротивлением, не превышающим значений 20 мкОм·см. Оксидная пленка формируется на силициде уже при потенциале коррозии и не подвергается восстановлению во время катодной поляризации. Авторами [2] также показано, что SiO_2 является устойчивым в кислых средах при невысоких катодных поляризациях.

Введение в раствор 0,5 моль/л H_2SO_4 фторида натрия, вызывающего растворение диоксида кремния [15], приводит к увеличению дифференциальной емкости силицида в $\sim 1,3$ – $2,1$ раза (рис. 4). Заметное повышение емкости в присутствии фторида (наряду с растворением оксида) также может быть связано с развитием поверхности. В щелочном растворе емкость $TiSi_2$ -электрода (при сопоставимых с кислым электролитом величинах перенапряжения) имеет значения, превышающие 20 мкФ/см², и увеличивается с ростом потенциала. Более высокие значения дифференциальной емкости силицида в присутствии фторида и в щелочном электролите подтверждают предположение о том, что низкие значения емкости и, по видимому, высокое перенапряжение выделения водорода на $TiSi_2$ в кислом бесфторидном растворе обусловлены присутствием на его поверхности тонкой оксидной пленки.

Заключение

Установлено, что исследованный силицид титана представляет собой однофазную систему, состоящую из высокотемпературной модификации $TiSi_2$ с ромбической гранецентрированной решеткой. Катодные потенциостатические кривые $TiSi_2$ -электрода в растворах 0,5 моль/л H_2SO_4 ; 0,5 моль/л H_2SO_4 + 0,005

моль/л NaF и 1,0 моль/л NaOH имеют тафелевские участки с наклонами 0,120; 0,097 и 0,109 В и характеризуются величиной перенапряжения выделения водорода при $i = 1$ А/см², равной 0,90; 0,64 и 0,74 В соответственно. В бесфторидном растворе серной кислоты дисилицид титана относится к материалам с высоким перенапряжением выделения водорода, которое обусловлено присутствием на его поверхности тонкой оксидной пленки; во фторидсодержащем сернокислом растворе и в щелочном растворе – к материалам с невысоким перенапряжением выделения водорода. Последнее определяет перспективность применения силицида в качестве электрокатализатора при получении водорода.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

1. Козин Л.Ф., Волков С.В. Водородная энергетика и экология. Киев: Наукова думка, 2002. 336 с.
2. Shamsul Huq A.K.M., Rosenberg A.J.J. Electrochemical Behavior of Nickel Compounds: I. The Hydrogen Evolution Reaction on NiSi, NiAs, NiSb, NiS, NiTe₂, and Their Constituent Elements // Journal of the Electrochemical Society. 1964. V. 111, № 3. P. 270–278.
3. Vijh A.K., Belanger G., Jacques R. Electrochemical activity of silicides of some transition metals for the hydrogen evolution reaction in acidic solutions // International Journal of Hydrogen Energy. 1990. V. 15, № 11. P. 789–794.
4. Vijh A.K., Belanger G., Jacques R. Electrolysis of water on silicides of some transition metals in alkaline solutions // International Journal of Hydrogen Energy. 1992. V. 15, № 7. P. 479.

5. Shein A.B., Kichigin V.I., Konyk M., Romaka L., Stadnyk Yu. Study of the kinetics and mechanism of the hydrogen evolution reaction on CeMe_2Ge_2 electrodes (Me = Fe, Co, Ni) // Chemistry of Metals and Alloys. 2013. Vol. 6, № 3–4. P. 113–120.
6. Meyer S., Nikiforov A.V., Petrushina I.M., Kohler K., Christensen E., Jensen J.O., Bjerum N.J. Transition metal carbides (WC, Mo_2C , TaC, NbC) as potential electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction (HER) at medium temperatures // International Journal of Hydrogen Energy. 2015. Vol. 40, № 7. P. 2905–2911.
7. Safizadeh F., Ghali E., Houlachi G. Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions – A Review // International Journal of Hydrogen Energy. 2015. Vol. 40, № 1. P. 256–274.
8. Kichigin V.I., Shein A.B. Kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on cobalt silicides in alkaline solutions // Electrochimica Acta. 2015. Vol. 164. P. 260–266.
9. Кузьминых М.М., Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Катодное выделение водорода на дисилициде железа. I. Щелочная среда // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2019. Вып. 62, № 1. P. 38–45.
10. Кузьминых М.М., Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Катодное выделение водорода на дисилициде железа. II. Кислая среда. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2019. Вып. 62, № 2. P. 59–64.
11. Theerthagiri J., Lee S.J., Murthy A.P., Madhavan J., Choi M.Y. Fundamental aspects and recent advances in transition metal nitrides as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction: A review // Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2020. Vol. 24, № 1. P. 100–805.
12. Гельд П.В., Сидоренко Ф.А. Силициды переходных металлов четвертого периода. М.: Металлургия, 1981. 632 с.
13. Справочник по электрохимии /под ред. А.М.Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.
14. Мьюрарка М. Силициды для СБИС. М.: Мир, 1986. 176 с.
15. Zhang X.G. Electrochemistry of silicon and its oxide. New York, Kluwer Academic/Plenum Publ., 2001, 510 p.

References

1. Kozin, L.F. and Volkov, S.V. (2002) *Vodorodnaya energetika i ekologiya* [Hydrogen energy and ecology], Naukova dumka, Kiev, Ukraine. (In Russ.)
2. Shamsul Huq, A.K.M. and Rosenberg, A.J.J. (1964) “Electrochemical Behavior of Nickel Compounds: I. The Hydrogen Evolution Reaction on NiSi, NiAs, NiSb, NiS, NiTe₂, and Their Constituent Elements”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 111, no. 3, pp. 270–278.
3. Vijn, A.K., Belanger, G. and Jacques, R. (1990) “Electrochemical activity of silicides of some transition metals for the hydrogen evolution reaction in acidic solutions”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 15, no. 11, pp. 789–794.
4. Vijn, A.K., Belanger, G. and Jacques, R. (1992) “Electrolysis of water on silicides of some transition metals in alkaline solutions”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 15, no. 7, pp. 479–483.
5. Shein, A.B., Kichigin, V.I., Konyk, M., Romaka, L. and Stadnyk, Yu. (2013) “Study of the kinetics and mechanism of the hydrogen evolu-

- tion reaction on CeMe_2Ge_2 electrodes (Me = Fe, Co, Ni)", *Chemistry of Metals and Alloys*, vol. 6, no. 3–4, pp. 113–120.
6. Meyer, S., Nikiforov, A.V., Petrushina, I.M., Kohler, K., Christensen, E., Jensen, J.O. and Bjerrum, N.J. (2015) "Transition metal carbides (WC, Mo_2C , TaC, NbC) as potential electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction (HER) at medium temperatures", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 7, pp. 2905–2911.
 7. Safizadeh, F., Ghali, E. and Houlachi, G. (2015) "Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions – A Review", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 1, pp. 256–274.
 8. Kichigin, V.I. and Shein, A.B. (2015) "Kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on cobalt silicides in alkaline solutions", *Electrochimica Acta*, vol. 164, pp. 260–266.
 9. Kuzminykh, M.M., Panteleeva, V.V. and Shein, A.B. (2019) "Cathodic hydrogen evolution on iron disilicide. I. Alkaline solution", *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, vol. 62, no. 1, pp. 38–45. (In Russ.)
 10. Kuzminykh, M.M., Panteleeva, V.V. and Shein, A.B. (2019) "Cathodic hydrogen evolution on iron disilicide. I. Acidic solution", *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, vol. 62, no. 2, pp. 59–64. (In Russ.)
 11. Theerthagiri, J., Lee, S.J., Murthy, A.P., Madhavan, J. and Choi, M.Y. (2020) "Fundamental aspects and recent advances in transition metal nitrides as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction: A review", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 24, no. 1, p. 100805.
 12. Gel'd, P.V. and Sidorenko, F.A. (1981) *Silitsidy perekhodnykh metallov chetvertogo perioda* [Silicides of transition metals of the fourth period], Metallurgiya, Moscow, Russia. (In Russ.)
 13. Sukhotin, A.M. (ed.) (1981) *Spravochnik po elektrokhemii* [Reference book on an electrochemistry], Khimiya, Leningrad, Russia. (In Russ.)
 14. Myurarka, M. (1986), *Silitsidy dlya SBIS* [Silicides for SBIS], Mir, Moscow, Russia. (In Russ.)
 15. Zhang, X.G. (2001), *Electrochemistry of silicon and its oxide*, Kluwer Academic/Plenum Publ., New York, USA.

Об авторах

Валерия Витальевна Третьякова,
магистрант, кафедра физической химии
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
<https://orcid.org/0000-0002-7629-9307>
lera.karaxina@yandex.ru

Анна Евгеньевна Пономарева,
магистрант, кафедра физической химии
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
<https://orcid.org/0000-0001-5768-435X>
an.pon@mail.ru

About the authors

Valeria V. Tretyakova,
Masterstudent, Department of Physical Chemistry,
Perm State University,
15, Bukirevstr., Perm, 614990, Russia.
<https://orcid.org/0000-0002-7629-9307>
lera.karaxina@yandex.ru

Anna E. Ponomareva,
Masterstudent, Department of Physical Chemistry,
Perm State University,
15, Bukirevstr., Perm, 614990, Russia.
<https://orcid.org/0000-0001-5768-435X>
an.pon@mail.ru

Виктория Вячеславовна Пантелеева,
кандидат химических наук,
доцент кафедры физической химии
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
<https://orcid.org/0000-0002-1506-6665>
vikpant@mail.ru

Viktoria V. Panteleeva,
Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor, Department of Physical
Chemistry,
Perm State University,
15, Bukirevstr., Perm, 614990, Russia.
<https://orcid.org/0000-0002-1506-6665>
vikpant@mail.ru

Анатолий Борисович Шеин,
доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры физической химии
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
<https://orcid.org/0000-0002-2102-0436>
ashein@psu.ru

Anatoly B. Shein,
Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Professor of the Department of Physical Chemi-
stry,
Perm State University,
15, Bukirevstr., Perm, 614990, Russia.
<https://orcid.org/0000-0002-2102-0436>
ashein@psu.ru

Информация для цитирования:

Третьякова В.В., Пономарева А.Е., Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Состав, структура и электрохимическая активность силицида титана в реакции выделения водорода // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2021. Т. 11, вып. 4. С. 263–270. DOI: 10.17072/2223-1838-2021-4-263-270.

Tretyakova V.V., Ponomareva A.E., Panteleeva V.V., Shein A.B. Composition, structure and electrochemical activity of titanium silicide in hydrogen evolution reaction, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, 2021, vol. 11, no. 4, pp. 263–270. (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2021-4-263-270.

Правила оформления и предоставления рукописей статей в журнал «Вестник Пермского университета. Серия «Химия»

Общие положения

Научный журнал «Вестник Пермского университета. Серия «Химия» публикует результаты оригинальных исследований и научные обзоры по основным направлениям химии на русском и английском языках, в том числе по:

- физико-химическому анализу водно-органических и водно-солевых систем;
- физико-химическим основам получения новых материалов;
- направленному синтезу синтез органических соединений, обладающих различными свойствами;
- процессам комплексообразования ионов металлов с органическими лигандами и применению комплексных соединений в процессах разделения и концентрирования;
- электрохимическим процессам и процессам защиты от коррозии.

Опубликованные материалы, а также материалы, представленные для публикации в других журналах, в том числе на других языках, к рассмотрению не принимаются. Все поступающие рукописи проходят обязательную проверку на плагиат в системе «Антиплагиат». Статьи, оформленные с нарушением правил, возвращаются авторам без рассмотрения по существу.

Статьи, направляемые в редакцию, подвергаются одностороннему слепому рецензированию. При подаче статьи просим указать трех потенциальных рецензентов (Фамилию, Имя, Отчество, ученую степень, ученое звание, электронную почту). Окончательный выбор рецензентов остается за редакцией. Рекомендуемые рецензенты и автор статьи не должны работать в одной организации и иметь совместных научных работ. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала на основании представленных рецензий, и ее решение является окончательным. О приеме или отклонении статьи редакция извещает автора по электронной почте.

После набора статья направляется авторам по электронной почте на корректуру и должна быть выслана в редакцию в указанный в письме срок. В авторской корректуре допускается исправления ошибок и незначительные изменения в тексте, таблицах и подрисуночных подписях. В случае невозвращения статьи после корректуры или отсутствия ответа от автора редакция принимает решение о публикации статьи самостоятельно.

После опубликования авторам по электронной почте высылается электронный оттиск статьи. Оглавления выпусков журнала, а также опубликованные статьи в открытом доступе размещены на сайте журнала <http://press.psu.ru>.

Представление рукописей

Рукописи статей представляются в редакцию в электронном виде через сайт журнала <http://press.psu.ru> или по электронной почте chemvestnik@psu.ru или chemvestnik@yandex.ru. К статье должны быть приложены: заключение о возможности открытого опубликования; лицензионный договор, подписанный всеми авторами; список трех потенциальных рецензентов. Образец договора размещен на сайте <http://press.psu.ru> в разделе «Вестник Пермского университета. Серия Химия – Отправить статью», а также может быть запрошен по электронной почте chemvestnik@psu.ru или chemvestnik@yandex.ru. Статья не может быть принята к печати, пока авторы не представили указанных документов.

Отправка статьи на доработку и возвращение исправленного варианта осуществляется посредством электронной системы на сайте <http://press.psu.ru> или электронной почты.

Правила оформления статьи

Рукопись должна быть набрана на компьютере в текстовом редакторе MicrosoftOfficeWord. Размер страницы – А4. Поля – 2 см со всех сторон. Расстояние до верхнего и нижнего колонтитулов – 1,25 см, колонтитулы должны быть пустыми. Интервал до и после абзаца – 0 пт. Основной текст статьи набирается шрифтом TimesNewRoman, кегль (размер шрифта) – 11 пт, междустрочный интервал –

полупропорционный. Перенос слов – автоматический, слова разделяются одним пробелом. Абзацный отступ – 0,5 см. Не следует использовать клавишу Tab для форматирования текста, клавиша Enter используется только для создания нового абзаца.

При подготовке рукописи желательно использовать стилевой шаблон, который доступен на сайте <http://press.psu.ru> и направляется авторам по запросу на электронную почту chemvestnik@psu.ru или chemvestnik@yandex.ru.

При оформлении статьи необходимо различать знаки дефис (-) и тире (–), знаки ноль (0) и букву O, английскую букву l (L) и единицу (1). Между числами ставится знак тире без отбивки (пробелов), напр.: 12–15. Пробел ставится между инициалами и фамилией, цифрой и размерностью кроме градусов, процентов и промилле, знаком номера или параграфа и числом, в ссылках на рисунки и таблицы (рис. 1, табл. 1). Пробел не ставится между кавычками или скобками и заключенными в них словами, числом и буквой в обозначениях (рис. 1а). Точка ставится после сносок (в том числе в таблицах), примечаний к таблице, подписей к рисункам, сокращений, кроме подстрочных индексов, соответствующих одному слову. Точка не ставится: после УДК, названий статьи, таблиц и рисунков, фамилий авторов, адресов, заголовков и подзаголовков, размерностей. Следует избегать смешанного употребления русских и латинских индексов. Все сокращения должны быть расшифрованы, за исключением небольшого числа общеупотребительных.

В материалах должны использоваться физические единицы и обозначения, принятые в Международной системе единиц СИ (ГОСТ 9867-61), и относительные атомные массы элементов по шкале ^{12}C . В расчетных работах необходимо указывать используемые программы. При названии соединений следует использовать терминологию ИЮПАК.

Математические формулы набираются в редакторе Microsoft Equation версии 3.0 или ниже. Если формула набирается на отдельной строке, то она форматируется по центру.

Формулы и схемы химических реакций нумеруются только в случае их упоминания в тексте. Структурные формулы химических соединений и схемы химических реакций должны быть выполнены с помощью редактора химических формул ChemDraw (стиль ACS, шрифт TimesNew Roman, кегль – 11, масштабирование – 100 %).

Таблицы и рисунки подлежат нумерации в случае, если их больше одного. Текст должен содержать ссылки на все таблицы и рисунки. Дублирование данных в таблицах, рисунках и тексте недопустимо.

Таблицы должны быть оформлены с применением табличной разметки, иметь порядковые номера, названия, и вставлены непосредственно в текст статьи. Сокращения, структурные формулы и рисунки в таблицах не допускаются. Названия таблиц набираются прямым полужирным шрифтом, кегль (размер шрифта) – 10 пт и форматируются по центру. Вставка таблиц без названий не допускается.

Рисунки должны быть выполнены на компьютере и вставлены непосредственно в текст статьи. Фотографии и растровая графика должны быть представлены в формате TIFF, JPEG или PNG, векторная графика – в формате EPS. Рекомендуемое разрешение – не ниже 300 dpi. Использование импортированных объектов Microsoft Office Excel, Sigma Plot и других программ не допускается. Рекомендуется, чтобы размер рисунка в рукописи позволял его воспроизведение без масштабирования 7,0–7,5 см (на одну колонку), либо 16–17 см (на две колонки). При наличии нескольких частей одной иллюстрации они должны располагаться последовательно и иметь общую подпись. Внутри файла не следует группировать рисунки каким-либо способом.

Журнал является черно-белым изданием, поэтому представление цветных рисунков не допускается. Малоинформативные рисунки и микрофотографии, которые могут быть описаны в тексте, не публикуются. ИК-, ЯМР-спектры и ТГ-кривые публикуются только в тех случаях, когда они необходимы для выявления особенностей строения или поведения соединений и смесей. Количество рисунков и таблиц должно соотноситься с объемом рукописи. В процессе рецензирования и подготовки статьи к печати количество рисунков может быть изменено.

Подписуемые подписи набираются прямым светлым шрифтом, кегль (размер шрифта) – 10пт и формируются по центру. Вставка рисунков без подписуемых подписей не допускается.

Структура рукописи

Первая страница рукописи оформляется следующим образом:

- Индекс Универсальной десятичной классификации (УДК).
 - Авторы (инициалы перед фамилией), фамилии иностранных авторов пишутся на языке оригинала, для языков с нелатинским шрифтом приводится англоязычная транскрипция.
 - Полное наименование учреждений, где работают авторы. Указываются традиционные названия учебных учреждений и академических институтов без формы принадлежности. После наименования организации указывается город и страна.
 - Название статьи. Следует исключить использование в названии аббревиатур, математических и специальных символов.
 - Аннотация объемом 100–150 слов должна содержать сжатое описание основных результатов исследования и путей их достижения и новизну исследования. Использование аббревиатур и специальных символов не допускается.
 - Ключевые слова (от 3 до 6) характеризующие тематику статьи и не повторяющие ее название.
- Далее приводятся все указанные данные на английском языке.

Основное содержание статьи рекомендуется систематизировать. Рекомендуется использовать подзаголовки: Введение, Теоретический анализ, Объекты и методы, Экспериментальная часть, Результаты и обсуждение, Заключение.

Если исследование выполнено при финансовой поддержке какой-либо организации или спонсоров необходимо добавить раздел «*Финансирование*», где указать полное наименование организации, при финансовой поддержке которой выполнена работа, и номер гранта (договора).

Информацию о помощи в выполнении исследования, в том числе участие в обсуждении, благодарности коллегам, информацию об использовании уникального оборудования и оборудования центров коллективного пользования следует отразить под заголовком «*Благодарности*».

Обязательным является раздел «*Конфликт интересов*», где авторы заявляют о наличии или отсутствии конфликта интересов в любой сфере, связанной с темой статьи.

Если исследования проводились на животных или с участием людей, то необходимо обязательно добавить раздел «*Соблюдение этических норм*», где указать: «Все исследования с участием животных соответствовали этическим стандартам учреждения, нормативным актам РФ и международных организаций» или «Все исследования, выполненные с участием людей, соответствуют этическим стандартам национального комитета по исследовательской этике и Хельсинкской декларации 1964 года и ее последующим изменениям или сопоставимым нормам этики. От каждого из включенных в исследование участников было получено информированное добровольное согласие».

После списка литературы и references размещаются сведения об авторах статьи, содержащие следующие данные: Фамилия, Имя, Отчество, ученая степень, ученое звание, должность, место работы, адрес, контактные телефон и(или) адрес электронной почты на русском и английском языках.

Оформление списка литературы

В соответствии с требованиями баз цитирования в конце рукописи необходимо приводить два списка – «Список литературы» и «References», которые располагаются последовательно один за другим под соответствующими заголовками.

Рекомендуемое количество цитируемых работ – не менее 20. Обязательно следует цитировать литературу, изданную в последние десять лет, а также избегать чрезмерного самоцитирования.

В списке литературы приводятся только опубликованные материалы, включая электронные издания. Ссылки на диссертации и авторефераты не рекомендуются, их следует заменить на опубликованные работы автора. Следует по возможности избегать цитирования малодоступных источников – сборников трудов конференций, депонированных рукописей и т.п. Источники в списке литературы

располагают в порядке цитирования, в тексте рукописи указывается номер источника в квадратных скобках, например, [5], [5, 6], [7–10], [1, 3–5], [1, 3, 4].

Источники в списке литературы оформляются в соответствии с ГОСТ Р 7.0.5–2008. В References указываются те же источники, что и в списке литературы и оформляются в соответствии со стандартом Harvard. Подробный образец оформления доступен на сайте ПГНИУ (psu.ru) в разделе Наука – Научные журналы – Методические материалы, а также на сайте журнала (press.psu.ru) в разделе Отправка статей.

При подготовке References следует учитывать правила:

– Если цитируемая работа написана на языке, использующем романский алфавит (английский, немецкий, итальянский и т.п.), то ссылку следует привести на оригинальном языке. Если цитируемая работа написана не на латинице (кириллица, иероглифы и т.п.), то необходимо привести официальный перевод или самостоятельный перевод (парафраз) на английский язык.

– Если у цитируемой работы существует официальный англоязычный вариант названия, то следует указать его. Если официального перевода нет или найти его не удастся, то необходимо привести самостоятельный перевод, в этом случае сначала приводится транслитерация, а затем в квадратных скобках парафраз.

– Если у журнала существует официальный англоязычный вариант названия или переводная версия, то следует указать его. Если официального перевода нет, то необходимо привести транслитерацию названия.

– При подготовке ссылки следует указывать перевод на английский язык места издания и транслитерацию названия издательства.

– Если цитируемая работа не англоязычная, то есть требовался перевод или транслитерация названия, то в конце ссылки необходимо указать идентификатор языка первоисточника, например (in Russian), (in German) и т.п.

– Во всех случаях при транслитерации рекомендуется использовать стандарт BSI (British Standard Institute, UK).

Примеры оформления Списка литературы и References

1. Статья на английском языке в англоязычном журнале

Murakami Y., Hiraiwa K., Sasaki Y., Fujiwara I., Tagashira S. Surfactant gel adsorption of platinum (II), (IV) and palladium (II) as chloro-complexes and kinetic separation of palladium from platinum using EDTA // *Analytical sciences*. 2007. V. 23, № 9. P. 1147–1149.

Murakami, Y., Hiraiwa, K., Sasaki, Y., Fujiwara, I., and Tagashira, S. (2007) “Surfactant gel adsorption of platinum (II), (IV) and palladium (II) as chloro-complexes and kinetic separation of palladium from platinum using EDTA”, *Analytical sciences*, vol. 23, no. 9, pp. 1147–1149.

2. Статья на немецком языке, опубликованная в немецкоязычном журнале

Hofmeister F. Zur Lehre von der Wirkung der Salze // *Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie*. 1988. V. 24. P. 247–260.

Hofmeister, F. (1888) “Zur Lehre von der Wirkung der Salze”, *Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie*, vol. 24, pp. 247–260 (in German).

3. Статья в русскоязычном журнале, имеющем переводную версию на английском языке или статья на русском языке, имеющая официальный перевод названия, опубликованная в журнале, имеющем официальное англоязычное название (можно найти на сайте журнала или в базах данных):

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.

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. 2657–2662 (in Russian).

4. Статья на русском языке, не имеющая официального перевода названия, опубликованная в журнале, не имеющем официальное англоязычное название:

Горденчук А.Д., Елохов А.М., Кудряшова О.С. Влияние ряда параметров на процесс кристаллизации формиата кальция // Вестник Технологического университета. 2017. Т. 20, № 22. С. 9–12.

Gordenchuk, A.D., Elokhov, A.M. and Kudryashova, O.S. (2017) Vliyaniye ryada parametrov na protsess kristallizatsii formiata kal'tsiya [Influence of a number of parameters on the crystallization of calcium formate], *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta*, vol. 20, no. 22, pp. 9–12 (in Russian).

5. Книги, монографии с авторами

Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Саратов. ун-т, 1969. 240 с.

Nikurashina, N.I. and Mertslyn, R.V. (1969) *Metod sechenij. Prilozhenie ego k izucheniyu mnogofaznogo sostoyaniya mnogokomponentnyh sistem* [The method of sections. Application to the study of his state multiphase multicomponent systems], Saratov University, Saratov (in Russian).

6. Книги без авторов под общей редакцией

Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник / Под ред. М.Ю. Плетнева. М.: Фирма Кламель, 2002. 715 с.

Pletnev, M.Yu. (ed.) (2002) *Poverkhnostno-aktivnyye veshchestva i kompozitsii. Spravochnik* [Surfactants and compositions. Handbook], Firma Klavel, Moscow (in Russian).

7. Главы в книге

Yamini Y., Feizi N., Moradi M. Surfactant-Based Extraction Systems // Liquid-Phase Extraction / Poole C.F., editor. Elsevier, 2020. P. 209–239.

Yamini, Y., Feizi, N. and Moradi, M. (2020) Surfactant-Based Extraction Systems. In: Poole, C.F. (ed.) *Liquid-Phase Extraction*, Elsevier, pp. 209–239.

8. Патенты

Состав для предотвращения наледи на дорогах: патент 2127293 Российская Федерация / Дубиновский М.З., Войтович В.А., Мухина Е.В., Исаков А.Е.; заявитель и патентообладатель Товарищество с ограниченной ответственностью "Ассоциация Легхим". – № 98101338/04; заявл. 20.01.1998; опубл. 10.03.1999, бюл. 25. – 5 с.

Dubinovsky, M.Z., Voitovich, V.A., Mukhina, E.V. and Isakov, A.E. (1999) *Sostav dlya predotvrashcheniya naledi na dorogakh* [Composition for the prevention of ice on roads], Russia, RU, Pat. 2127293 (in Russian).

Научное издание

Вестник Пермского университета. Серия «Химия» =

= Bulletin of Perm University. CHEMISTRY

Том 11 (2021)

Выпуск 4

Редактор *Е.В. Шумилова*
Корректор *В.Е. Пирожкова*
Компьютерная верстка *А.М. Елохов*
Дизайн обложки *И.В. Машевская*

Адрес учредителя и издателя:
614990, Пермский край, г. Пермь,
ул. Букирева, д. 15

Адрес редакции:
614990, Пермский край, г. Пермь,
ул. Букирева, д. 15,
Химический факультет
Тел. +7 (342) 239-67-08;
e-mail: chemvestnik@psu.ru

Подписано в печать 18.12.2021. Выход в свет 24.12.2021
Формат 60x84¹/₈. Усл. печ. л. 5,58. Тираж 500 экз. Заказ 178



Издательский центр

Пермского государственного национального исследовательского университета
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Типография

Пермского государственного национального исследовательского университета
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Распространяется бесплатно