

УДК 542.61:547.791:544.344.012-14

DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-292-299

С.А. Заболотных¹, С.А. Денисова², К.О. Манылова¹¹Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия²Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ (II)
С 1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛОМ В СИСТЕМЕ ВОДА – АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТА –
ХЛОРОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА**

Найдены оптимальные содержания реагентов в системе вода – алкилбензолсульфокислота (АБСК) – хлороводородная кислота в присутствии 1,2,3-бензотриазола (БТА) для применения в экстракции. Соотношение АБСК : БТА составило 3:4 (0,6 г АБСК и 0,8 г БТА), концентрация HCl от 0 до 0,1 моль/л, общий объем системы до 50 мл. Установлена возможность экстракционно-фотометрического определения 92–740 мкг меди в системе.

Ключевые слова: экстракция; водные расслаивающиеся системы; бензотриазол; алкилбензолсульфокислота; фотометрия

S.A. Zabolotnykh¹, S.A. Denisova², K.O. Manylova¹¹Institute of Technical Chemistry, Perm, Russia²Perm State University, Perm, Russia

**WATER – ALKYL BENZENESULFONIC ACID – HYDROCHLORIC ACID SYSTEM
FOR EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF COPPER (II) WITH
1,2,3-BENZOTRIAZOLE**

Optimal concentration parameters of the extraction process in the water – alkylbenzenesulfonic acid – hydrochloric acid system in the presence of 1,2,3-benzotriazole (BTA) were found out. The total system volume (up to 50 ml) contained ABSA and BTA at the ratio 3:4 (0,6 g of ABSA and 0,8 g of BTA), at concentration of HCl varying from 0 to 0,1 mol L⁻¹. The possibility of extraction-photometric determination of 92–740 µg of copper (II) in the system was established.

Keywords: extraction; aqueous stratifying systems; benzotriazole; alkylbenzenesulfonic acid; photometry

Как известно водные растворы анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ) способны расслаиваться на две жидкие фазы при изменении температуры, рН, введении органических реагентов со слабыми основными свойствами, катионных ПАВ или растворов неорганических солей [1–4]. Такие системы могут служить приемлемой альтернативой традиционным экстракционным системам и, помимо исключения из процесса токсичных органических растворителей, являются доступными и имеют невысокую стоимость компонентов. АПАВ способны выступать как в роли фазообразователя, так и входить в состав экстрагируемых комплексов. Для расширения экстракционных возможностей подобных систем используют введение дополнительных комплексообразователей, например, органических реагентов, красителей. Исследованы водные расслаивающиеся системы на основе различных анионных ПАВ: бис(алкилполиоксиэтилен)-фосфата калия (оксифос Б) [5, 6], алкилсульфатов и алкилсульфонатов натрия [7, 8], в том числе додецилсульфата натрия [9–11], сульфанола [12]. Расслаивание в рассмотренных системах является следствием введения неорганических высаливателей (солей, кислот, оснований).

Ранее нами установлено наличие области двухфазного жидкого равновесия в системах на основе алкилбензолсульфокислоты (АБСК) и неорганических кислот (серной и хлороводородной) [13]. Однако область двухфазного жидкого равновесия с четкой границей раздела фаз наблюдалась при содержании кислот выше 4,0 моль/л, а извлечение ионов металлов в системе было незначительным. При меньшей

концентрации кислоты в связи с близостью значений плотностей фаз расслаивание протекало крайне медленно, и системы представляли собой стабильную белую эмульсию. Поэтому было исследовано влияние дополнительного органического комплексообразователя – 1,2,3-бензотриазола (БТА) [14], на фазовое состояние и экстракционные возможности системы. В присутствии БТА расслаивание системы наблюдается в интервале концентраций HCl 0–4 моль/л. До содержания кислоты 0,3 моль/л экстракция ионов меди (II) составляет более 98 % [15], фаза ПАВ приобретает синезеленую окраску. В связи с этим рассмотрена возможность фотометрического определения меди (II) с БТА в экстракте.

Методика эксперимента

В работе использовались: анионный технический ПАВ алкилбензолсульфокислота общей формулы $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3H$, где $n = 10–14$ (ТУ 2481-026-05766480-2006, марка А); 1,2,3-бензотриазол, ч.; хлороводородная кислота, концентрированная ($\rho = 1,172$ г/мл), х.ч.; сульфат меди б/в ч.; дистиллированная вода.

Установление оптимального соотношения АБСК: БТА для экстракционно-фотометрического определения проводили в делительных воронках на 50 мл. К 25 мл 0,1 моль/л HCl добавляли 3,0 мл 20 %-ного раствора АБСК и различные количества БТА (от 0,6 до 1,4 г). По результатам исследований выбрано наиболее удобное соотношение АБСК : БТА, позволяющее получить быстро расслаивающуюся систему.

Экстракционно-фотометрическое определение меди (II) проводили в делительных во-

ронках на 50 мл. После установления равновесия фазы разделяли, разбавляли этиловым спиртом, спектры поглощения экстракта снимали на спектрофотометре СФ-2000 на фоне воды и экстракта холостой пробы. Полноту извлечения меди контролировали по остаточному содержанию в рафинате на атомно-абсорбционном спектрометре iCE 3500 с пламенной атомизацией.

Все исследования проводили при комнатной температуре.

Экспериментальная часть

При введении в смеси различных количеств БТА наблюдается образование устойчивого двухфазного жидкого равновесия. Фаза ПАВ (ф. ПАВ) во всех случаях находится внизу, прозрачная, вязкая, в отсутствие ионов металлов окрашена в светло-коричневый цвет. Водная фаза (в. ф.) – сверху, бесцветная, прозрачная; фазы имеют четкую границу раздела. Соотношение фаз в системе в зависимости от содержания БТА практически не меняется и составляет $V_{в.ф.} : V_{ф.ПАВ} = 25:1$. Наиболее удоб-

ным для применения в экстракции выбрано соотношение АБСК : БТА, равное 3:4 (0,6 г АБСК и 0,8 г БТА). При данном содержании компонентов система устойчива к разбавлению до 50 мл, объем фазы ПАВ равен 1,0 мл. Степень извлечения меди превышает 98 % (коэффициент распределения меди составляет 1274).

После расслаивания смесей отделенную фазу ПАВ разбавляли этиловым спиртом до объема 2 мл. были сняты спектры поглощения спиртовых растворов экстрактов, содержащих БТА и комплекс БТА с медью (рис. 1). Выявлено, что максимум светопоглощения реагента находится в УФ области спектра. Спектр комплекса имеет максимум в интервале 682–689 нм. Оптимальной длиной волны для экстракционно-фотометрического определения меди с БТА выбрана 682 нм, поглощение реагента при этой длине волны незначительное. Контрастность реакции (разность между максимумами поглощения реагента и комплекса) больше 312 нм. Окраска экстрактов устойчива в течение длительного времени.

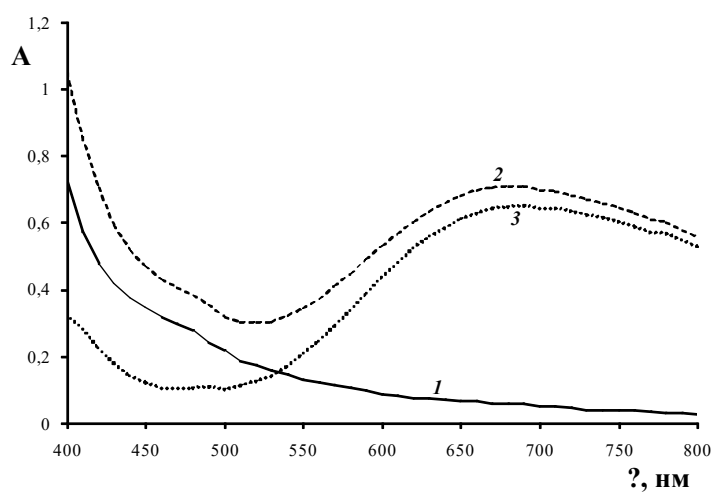


Рис. 1. Спектры поглощения спиртовых растворов экстрактов БТА (1) и его комплекса с медью на фоне воды (2) и на фоне холостой пробы (3) ($C_{БТА} = 0,2$ моль/л, $C_{Cu} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{HCl} = 0,1$ моль/л, $l = 1$ см, СФ-2000)

Для изучения возможности экстракционно-фотометрического определения меди с БТА в системе вода – АБСК – HCl построен градуировочный график (рис. 2). Для этого в делительные воронки на 50 мл вводили 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 мл раствора сульфата меди (II) с содержанием металла 276,3 мкг/мл, 0,3 мл 8 моль/л HCl, доводили до 25 мл водой, добав-

ляли 3,0 мл 20 %-ного раствора АБСК, 0,8 г БТА и встряхивали до полного растворения БТА. После разделения фаз экстракт количественно переносили в пикнометр на 2 мл, разбавляли до метки спиртом и измеряли оптическую плотность при 682 нм относительно раствора экстракта холостого опыта в кюветах на 1,0 см.

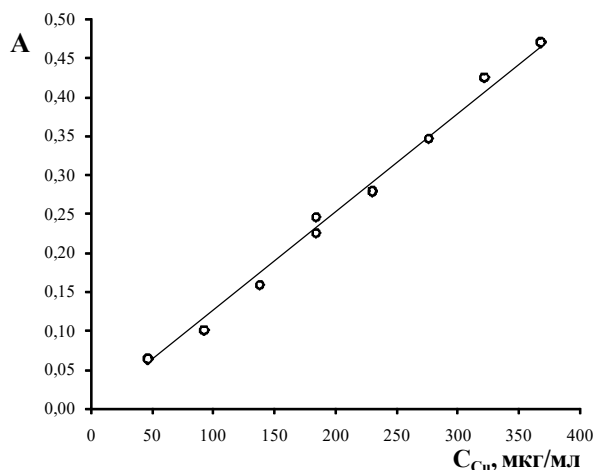


Рис. 2. Градуировочный график для экстракционно-фотометрического определения меди с БТА в системе вода – АБСК – HCl ($C_{БТА} = 0,2$ моль/л, $C_{HCl} = 0,1$ моль/л, $\lambda = 682$ нм, $l = 1$ см, СФ-2000).

Установлено, что градуировочному графику соответствует уравнение прямой, полученное методом наименьших квадратов:

$$A = 0,0013 C_{Cu} (r^2 = 0,996),$$

где A – оптическая плотность, C_{Cu} – концентрация меди (II) в экстракте, мкг/мл.

Закон Бэра выполняется в интервале содержания меди в экстракте от 92 до 740 мкг, $\varepsilon = 110$. Предел обнаружения, рассчитанный по методике [16], составил 27 мкг меди.

Воспроизводимость методики экстракционно-фотометрического определения меди с БТА проверяли методом введено-найдено (см. таблицу). При этом определению меди не мешают 3-кратный избыток никеля, 20-кратный избыток кобальта и 25-кратный избыток железа (III).

Проверка воспроизводимости методики методом введено-найдено (P = 0,95, n = 6)

$X_{ист}$, мг/л	X , мг/л	$X_{ср}$	S_f	ΔX
405,4	418,2	414,9	0,02	12,1
	424,0			
	424,5			
	401,5			
	404,6			
	416,9			

Методика апробирована на образце сточной воды Пермского завода; для анализа брали 2 мл пробы. Содержание меди в образце, полученное методом комплексонометрического титрования, равно 212 ± 13 мкг/мл ($S_r = 0,04$; $P = 0,95$, $n = 5$). Содержание меди, определенное по предлагаемой методике, составило 202 ± 9 мкг/мл ($S_r = 0,04$; $P = 0,95$, $n = 5$).

Таким образом, предложен способ экстракционно-фотометрического определения меди (II) с БТА в системе вода – АБСК – HCl, который позволяет определять содержание меди в сложных растворах и может рассматриваться как замена титриметрическому методу анализа.

Список литературы

1. *Ojeda C.B., Rojas F.S.* Separation and preconcentration by cloud point extraction procedures for determination of ions: recent trends and applications. *Microchimica Acta* 2012. Vol. 177. № 1–2. P. 1–21.
2. *Елохов А.М., Кудряшова О.С., Леснов А.Е.* Анионные поверхностно-активные вещества в экстракции // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2015. Вып.1(17). С. 30–43.
3. *Леснов А.Е., Денисова С.А.* Гель-экстракция поверхностно-активными веществами // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2014. Вып. 1 (13). С. 79–93.
4. *Заболотных С.А., Желнина В.О., Денисова С.А. и др.* Использование расслаивающейся системы вода – антипирин – алкилбензол-сульфо кислота для экстракции ионов металлов // Журнал Сибирского федерального университета. 2017. Т. 10, № 4. С. 536–544.
5. *Леснов А.Е., Денисова С.А., Чухланцева Е.Ю. и др.* Гель-экстракция тиоцианатных комплексов металлов в расслаивающихся системах “вода – катамин АБ – хлорид калия” и “вода – оксифос Б – сульфат аммония” // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23, № 4. С. 361–366.
6. *Denisova S.A., Kudryashova O.S., Lesnov A.E., et al.* Extraction of metal thiocyanate complexes in a water-potassium bis(alkylpolyoxyethylene) phosphate-ammonium sulfate segregating system // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2015. Vol. 60. № 8. p. 1022–1026.
7. *Леснов А.Е., Кудряшова О.С., Денисова С.А.* Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода – алкилсульфаты или алкилсульфонаты – неорганический высаливатель // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2011. Вып. 1 (1). С. 71–75.
8. *Goryacheva I.Yu., Loginov A.S., Lavrova T.N., et al.* Extraction preconcentration with anionic surfactants in acidic solutions. *Journal of Analytical Chemistry*. 2007. V. 62. № 5. P. 411–415.
9. *Nakai T., Murakami Y., Sasaki Y., Tagashira S.* The ion-pair formation between dodecylsulfate and ammine-complexes of copper(II), nickel(II), zinc(II), palladium(II) and platinum(II), and the extraction behavior of the ammine-complexes by using sodium dodecylsulfate // *Talanta*. 2005. V. 66. Is. 1. P. 45–50.
10. *Tagashira S., Ichimaru T., Nozaki K., et al.* Surfactant Gel Extraction of Metal Ammine Complexes using SDS and KCl at Room

Temperature, and a Small-angle X-ray Diffraction Study of the Surfactant Phase // Solvent extraction research and development – Japan. 2013. V. 20. P. 39–52.

11. Zabolotnykh S.A., Lesnov A.E., Denisova S.A. Phase and extraction equilibria in H₂O – sulfonol – HCl (H₂SO₄) and H₂O – sodium dodecyl sulfate–HCl (H₂SO₄) systems. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2016. V. 90. N 10. P. 1942–1947.
12. Заболотных С.А., Денисова С.А. Экстракция ионов металлов диантипирилалканами в системах вода – сульфенол (или додецилсульфат натрия) – неорганическая кислота // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2016. Вып. 1(21). С. 7–15.
13. Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А. Гель-экстракция ионов металлов диантипирилалканами в водных расслаивающихся системах на основе алкилбензолсульфокислоты // Вода. Химия и экология. 2017. № 1. С. 73–79.
14. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 456 с.
15. Заболотных С.А. Экстракция ионов металлов бензотриазолом в расслаивающихся системах вода – анионный ПАВ – неорганическая кислота. Тезисы докладов Третьего съезда аналитиков России. М.: ГЕОХИ РАН, 2017. С. 61. (<http://www.wssanalytchem.org/car2017/Publications/2017-Abstracts.pdf>. дата обращения 12.03.2018).
16. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.

References

1. Ojeda C.B., Rojas F.S. (2012), “Separation and preconcentration by cloud point extraction procedures for determination of ions: recent trends and applications”, *Microchimica Acta*. V. 177, no. 1–2. pp. 1–21.
2. Elokhov A.M., Kydryashova O.S., Lesnov A.E. (2015), “Anionic surfactant in extraction”, *Perm University Bulletin. Chemistry*, no. 1(17), pp. 30–43. (In Russ.).
3. Lesnov, A.E., Denisova, S.A. (2014), “Surfactant gel extraction”, *Perm University Bulletin. Chemistry*, no. 1(13), pp. 79–93. (In Russ.).
4. Zabolotnykh S.A., Zhelnina V. O., Denisova S.A., Elokhov A.M., Lesnov A.E. (2017), “The Water – Antipyrine – Alkyl Benzene Sulfonic Acid Stratifying System to Extract Metal Ions”, *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. V. 10, no. 4, pp. 536–544.
5. Lesnov, A.E., Denisova, S.A., Chuhlanceva, E.Ju., Zabolotnyh, S.A., Ostanina, N.N. (2015), “Gel Extraction of Thiocyanate Complexes of Metals in Layering Systems «Water – Catamine AB – Potassium Chloride» and «Water – Oxyphos B – Ammonium Sulphate»”, *Chemistry for Sustainable Development*, V. 23, no. 4, pp. 361–366. (In Russ.).
6. Denisova S.A., Kudryashova O.S., Lesnov A.E., Ostanina N.N. (2015), “Extraction of metal thiocyanate complexes in a water-potassium bis(alkylpolyoxyethylene) phosphate-ammonium sulfate segregating system”, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. V. 60, no. 8, pp. 1022–1026.
7. Lesnov, A.E., Kudryashova, O.S., Denisova, S.A. (2011), “Phase and extraction equilibrium in the systems of water – alkyl sulphates

- or alkyl sulphonates – inorganic salting-out component”, *Perm University Bulletin. Chemistry*, no. 1(1), pp. 71–75. (In Russ.).
8. Goryacheva I.Yu., Loginov A.S., Lavrova T.N., Popov M.A. (2007), “Extraction preconcentration with anionic surfactants in acidic solutions”, *Journal of Analytical Chemistry*. V. 62, no. 5, pp. 411–415.
9. Nakai T., Murakami Y., Sasak, Y., Tagashira S. (2005), “The ion-pair formation between dodecylsulfate and ammine-complexes of copper (II), nickel (II), zinc (II), palladium (II) and platinum (II), and the extraction behavior of the ammine-complexes by using sodium dodecylsulfate”, *Talanta*. V. 66. Is. 1. pp. 45–50.
10. Tagashira, S., Ichimaru, T., Nozaki, K., Murakami, Y. (2013), “Surfactant Gel Extraction of Metal Ammine Complexes using SDS and KCl at Room Temperature, and a Small-angle X-ray Diffraction Study of the Surfactant Phase”, *Solvent extraction research and development*, V. 20, pp. 39–52.
11. Zabolotnykh, S.A., Lesnov, A.E., Denisova, S.A. (2016), “Phase and extraction equilibria in H₂O – sulfonol – HCl (H₂SO₄) and H₂O – sodium dodecyl sulfate – HCl (H₂SO₄) systems”, *Russian Journal of Physical Chemistry A*. Vol. 90. no. 10, pp. 1942–1947.
12. Zabolotnykh, S.A., Denisova, S.A. (2016), “Extraction of metal ions with diantipyrylalkanes from water – sulphonol (or sodium dodecylsulphate) – inorganic acid systems”, *Perm University Bulletin. Chemistry*, no. 1(21), pp. 7–15. (In Russ.).
13. Zabolotnykh, S.A., Lesnov, A.E., Denisova, S.A. (2017), “Gel extraction of metal ions using dianthapyrylium alkanes in stratified water systems based on alkyl benzene sulfonic acid”, *Water: chemistry and ecology*, no. 1, pp. 73–79. (In Russ.).
14. Lur'ye Yu.Yu. (1971), *Spravochnik po analiticheskoj khimii* [Handbook of Analytical Chemistry], Chimia, Moscow, Russia. (In Russ.).
15. Zabolotnykh S.A. (2017), “Extraction of metal ions by benzotriazole in the water-anionic surfactant-inorganic acid-separating systems”. *Abstracts of the Third Congress of Russian Analysts*. M.:GEOHIM, 2017. p. 61. (In Russ.). (<http://www.wssanalytchem.org/car2017/Publications/2017-Abstracts.pdf>. the date of circulation on 12.03.2018).
16. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. (1986), *Prakticheskoye rukovodstvo po fotometricheskim metodam analiza* [Practical guidance to photometric methods analysis], Chimia, Leningrad, Russia. (In Russ.)

Об авторах

Заболотных Светлана Александровна,
аспирант, инженер
лаборатория органических комплексообразующих
реагентов
Институт технической химии УрО РАН
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3.
zabolotsveta@mail.ru

Денисова Светлана Александровна,
кандидат химических наук, доцент кафедры анали-
тической химии и экспертизы
ФГБОУ «Пермский государственный националь-
ный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, Букирева, 15.
sw.denisova@yandex.ru

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

About the authors

Zabolotnykh Svetlana Aleksandrovna,
postgraduate student, engineer
Laboratory of organic complexing reagents
Institute of Technical Chemistry of the Ural
Branch of the Russian Academy of Sciences
3, Koroleva st., Perm, Russia, 614013
zabolotsveta@mail.ru

Denisova Svetlana Aleksandrovna,
candidate of chemistry, associate professor,
Department of analytical chemistry and ex-
pertise,
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.
sw.denisova@yandex.ru

Manylova Ksenia Olegovna,
candidate of chemistry, researcher
Laboratory of organic complexing reagents
Institute of Technical Chemistry of the Ural
Branch of the Russian Academy of Sciences
3, Koroleva st., Perm, Russia, 614013
ksenimanilova@mail.ru

Информация для цитирования

Заболотных С.А., Денисова С.А., Манылова К.О. Экстракционно-фотометрическое опреде-
ление меди (II) с 1,2,3-бензотриазолом в системе вода – алкилбензолсульфокислота – хлороводород-
ная кислота // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8, вып. 3. С. 292–299. DOI:
10.17072/2223-1838-2018-3-292-299.

Zabolotnykh S.A., Denisova S.A., Manylova K.O. *Ekstraktsionno-fotometricheskoe opre-delenie medi (II) s 1,2,3-benzotriazolom v sisteme voda – alkilbenzolsulfokislota – khloro-vodorodnaia kislota* [Water – alkylbenzenesulfonic acid – hydrochloric acid system for extraction-photometric determination of copper (II) with 1,2,3-benzotriazole] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2018. Vol. 8. Issue 3. P. 292–299 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-292-299.