

УДК 542.61:547.775

DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-309-315

А.А. Юминова, М.И. Дёгтев, А.С. Максимов, В.А. Харина

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ В ВОДНОЙ РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ АНТИПИРИН, СУЛЬФАТ НАТРИЯ

Изучены возможности новой расслаивающейся экстракционной системы без органических растворителей с участием антипирина, сульфата натрия и воды. Определены оптимальные условия расслаивания водной системы в зависимости от концентрации компонентов. Показано, что в органическую фазу экстрагируются комплексы внедрения макроколичеств галлия (III), индия (III), таллия (III) и скандия (III). Физико-химическими и химическими методами определены соотношения компонентов в комплексах. Расслаивающаяся система антипирин – сульфат натрия – вода предложена для концентрирования и определения микроколичеств Fe (III), In, Sc, Mo, Th с применением эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6500.

Ключевые слова: расслаивающаяся система; экстракция; антипирин

A.A. Yuminova, M.I. Degtev, A.S. Maksimov, V.A. Kharina

Perm State University, Perm, Russia

DISTRIBUTION OF METAL CATIONS IN THE AQUEOUS STRATIFIED SYSTEM OF ANTIPYRINE, SODIUM SULFATE

The possibilities of a new exfoliating extraction system without organic solvents with the participation of antipyrine, sodium sulfate and water are studied. The optimal conditions for delamination of the aqueous system are determined depending on the concentration of the components. It is shown that the organic phase is used to extract complexes of the introduction of macroquantities of gallium (III), indium (III), thallium (III), and scandium (III). The physicochemical and chemical methods determine the ratios of the components in the complexes. The antipyrine-sodium sulphate-water separation system is proposed for the isolation and determination of microquantities of Fe (III), In, Sc, Mo, and Th using an inductively coupled plasma emission spectrometer iCAP 6500.

Key words: stratified system; extraction; antipyrine

© Юминова А.А., Дёгтев М.И., Максимов А.С., Харина В.А., 2018

Введение

На наш взгляд экстракционные методы (вода – органический растворитель) имеют существенный недостаток – применение органических летучих, горючих и токсичных растворителей. С другой стороны, водные расслаивающиеся системы без органического растворителя обеспечивают не только высокие коэффициенты распределения катионов металлов, но и безопасность работы и возможность создания экологически чистых производств.

Антипирин (АП) и его производные – диантипирилалканы (ДАА) нашли широкое применение не только при извлечении ионов металлов в органические растворители [1–3], но оказались эффективными в расслаивающихся системах с единственным жидким компонентом – водой. В данной работе исследована система, содержащая антипирин, сульфат натрия и воду с целью изучения процессов комплексообразования и экстракции макро- (Ga, In, Tl, Sc) и микроколичеств ионов.

Экспериментальная часть

В работе применяли АП, соли Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ марки «чда» АП – 2 моль/л водный раствор, высаливатели брали в виде навесок. Растворы (0,1 моль/л) сульфатов индия (III) и галлия (III) готовили растворением навесок $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ в 0,5 моль/л H_2SO_4 . Растворы такой же концентрации таллия (III) и скандия – из навесок оксидов Tl_2O_3 и Sc_2O_3 , которые переводили в сульфаты при трехкратном выпаривании с H_2SO_4 (конц.) и последующим растворением в 2 моль/л и 0,5 моль/л растворах H_2SO_4 соответственно. Концентрацию

катионов металлов устанавливали комплексонометрически [4] на автотитраторе фирмы Mettler Toledo T70.

Процессы фазообразования и экстракции макроколичеств ионов металлов в системе АП – Na_2SO_4 – H_2O изучали без термостатирования: в делительные воронки вносили АП до концентрации 0,6 моль/л и навеску Na_2SO_4 (1 моль/л), по 1 мл 0,1 моль/л раствора извлекаемой соли и доводили дистиллированной водой до 10 мл. Для эффективного расслаивания воронки встряхивали в течение 5 мин. При этом наблюдалось расслаивание водной системы на две жидкие фазы, условно называемые водной (ВФ) и органической (ОФ). Для определения Ga, In, Tl, Sc в ОФ последнюю количественно отделяли, создавали необходимое значение pH: In (III) и Sc (III) титровали при pH=3,20 и 2,20 соответственно в присутствии ксиленолового оранжевого; концентрацию ионов Ga и Tl устанавливали методом обратного титрования [4]. Для полноты экстракции ионов металлов в такой же последовательности определяли их остаточную концентрацию в водной фазе.

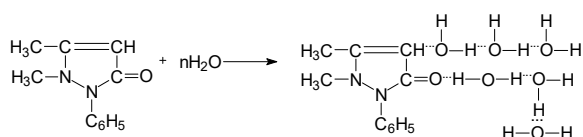
Содержание АП в ОФ устанавливали иодометрически [5], сульфат-ионов – титриметрически с нитратом свинца, используя индикатор дитизон [12].

Содержание воды в ОФ устанавливали на анализаторе влажности Ohaus MB-35 при температуре 378 К в течение 30 мин. Определение микроколичеств ионов металлов в ОФ после двукратной экстракции проводили атомно-эмиссионным методом.

Обсуждение результатов

Ранее [7, 8] установлено расслаивание водных растворов, содержащих 0,6 моль/л АП и 0,3 моль/л ССК. Нижняя ОФ (2,0–2,2 мл) извлекала 0,01 моль/л растворы Fe (III), Sn (II, IV), Pb (II), Cd (II), Cu (II), Zn (II). В настоящем сообщении водная фаза расслаивается при наличии в ней АП – 0,6 моль/л и 1 моль/л Na_2SO_4 в качестве высаливателя [8]. Новая ОФ расположена над водной – отличие от приведенной выше ОФ. Объем этой фазы 1,2 мл.

Предварительные исследования по влиянию различных концентраций, моль/л: АП – 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; Na_2SO_4 – 0,75; 0,80; 0,90; 1,00; 1,10; 1,20; 1,30 на объем ОФ показали, что оптимальными условиями являются [АП] – 0,6 моль/л, а [Na_2SO_4] – 1,0–1,2 моль/л. При этом объем ОФ = 1,2–1,35 мл. Повышение $C(\text{АП}) > 0,7$ моль/л приводит к выделению кристаллов. С другой стороны, чем большей высаливающей способностью обладает неорганическая соль, тем больше объем ОФ. Гидратированная форма АП может быть достаточно сложной и зависит от присоединения 2 и более молекул H_2O :



Приведенные данные подтверждены показателями плотности исходных водных растворов АП и неорганических высаливателей, а также водной и органической фаз. Значения плотностей исходных растворов, а также образовавшейся ОФ и ВФ приведены ниже.

АП – 0,6 моль/л (ρ , г/см³ = 1,0583);

Na_2SO_4 – 1,0 моль/л (ρ = 1,1196); $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 1,0 моль/л (ρ = 1,0705).

моль/л: АП (0,6) + Na_2SO_4 (1,0); ρ , г/см³:
ОФ = 1,1055; ВФ = 1,1420.

моль/л: АП (0,6) + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (1,0) – гомогенная система.

Из данных следует, что ОФ имеет значение меньшей плотности, что и определяет ее положение вверху над ВФ.

Если вместо высаливателя Na_2SO_4 применить сульфат аммония, энергия гидратации катиона которого ($\Delta G_h = 75$ ккал/моль) меньше, чем у Na^+ (97 ккал/моль), то очевидно, что последний будет обладать большей высаливающей способностью.

Так как вода играет важную роль в процессе фазообразования, то необходимо было определить ее количественно в составе ОФ (табл. 1).

Таблица 1

Содержание воды в верхней ОФ
(данные Ohaus MB35)

$C(\text{Na}_2\text{SO}_4)$, М	Навеска ОФ, г	H_2O , % в ОФ	АП : H_2O
0,9	1,278	52,51	1 : 11,55
1,0	1,420	51,32	1 : 11,01
1,15	1,633	45,94	1 : 8,88
1,30	1,846	38,54	1 : 6,55

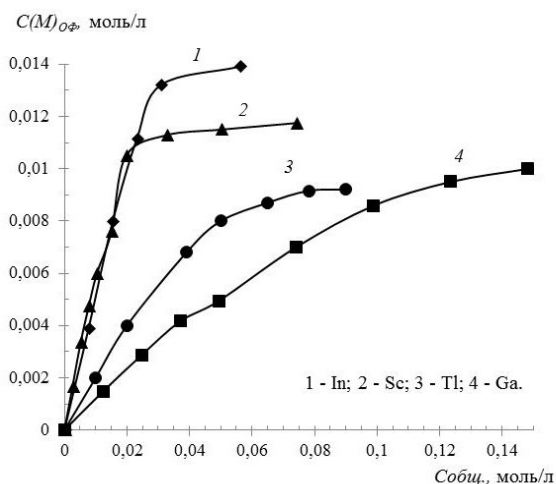
Из таблицы следует, что с увеличением концентрации высаливателя процентное содержание воды в ОФ уменьшается, а реагента, соответственно, растет.

В оптимальных условиях расслаивания системы АП – Na_2SO_4 – H_2O исследована экстракция макроколичеств Ga, In Tl и Sc (см.

Химический анализ насыщенных катионами металлов экстрактов, моль/л:
АП – 0,60, Na₂SO₄ – 1,0

Определяемый компонент	Содержание компонентов в экстракте, $n \cdot 10^5$ моль			
	Ga(III)	In(III)	Tl(III)	Sc(III)
АП	215,6	275,0	215,2	243,0
Me	9,8	13,1	9,8	11,6
HSO ₄ ⁻	31,1	40,2	30,9	35,0

рисунком). Распределение указанных катионов между фазами проводили с учетом предварительной нейтрализации H₂SO₄, поскольку в кислых растворах расслаивание в системе не происходит. Как следует из рисунка, насыщение ОФ ионами галлия (0,009 моль/л) наступает при его исходной концентрации в ВФ, равной 0,15 моль/л.



Изотермы экстракции Ga (III), In (III), Tl (III) и Sc (III) в расслаивающейся системе АП – Na₂SO₄ – H₂O (моль/л: АП = 0,60, Na₂SO₄ = 1,0).

Дальнейшее увеличение C(Ga) приводит к гомогенизации системы. Для установления состава экстрагируемого комплекса применяли химический анализ насыщенного экстракта на содержание АП, Ga (III) и HSO₄⁻ ионов. Найденное соотношение компонентов в экстракте отвечает следующим значениям, моль: Ga³⁺: АП : HSO₄⁻ = 1 : 22 : 3.

Крутизна начальных участков изотермы извлечения индия свидетельствует о высоком экстракционном средстве АП к иону металла (см. рисунок). Предполагаемый состав комплекса [In(HSO₄)₃(АП)₃] подтвержден химически (табл. 2).

Кривая экстракции Tl (III) по степени извлечения совпадает с экстракцией галлия (рисунком). В обоих случаях в ОФ переходит 0,0097 моль/л Ga или Tl (III). Отношение компонентов в комплексе следующее: Tl : АП : HSO₄⁻ = 1 : 20 : 3 (табл. 2).

Ионы скандия, наоборот, по степени извлечения близки к индию (см. рисунок). Изотерма экстракции катиона свидетельствует о том, что насыщение ОФ скандием наблюдается при C(Sc) в водной фазе 0,074 моль/л.

В ОФ переход 0,01175 моль/л скандия. Анализ насыщенного скандием экстракта на все компоненты подтвердили соотношение Sc : АП : HSO₄⁻ = 1 : 21 : 3 (табл. 2). Скандий по классификации Пирсона – жесткий катион, который не образует комплексных анионов, поэтому можно ожидать извлечение комплексов внедрения или смешанных комплексов.

Поскольку ОФ расслаивающейся системы АП – Na₂SO₄ – H₂O содержит до 51 % воды, то маловероятно наличие последней во внутренней координационной сфере комплексов, так как ее активность подавляется

высаливанием Na_2SO_4 . Кроме этого, объем ОФ 1,2–1,4 мл, требует высокой концентрации АП (0,6 моль/л), который находится в гидратированной форме. В связи с этим можно утверждать, что все извлекаемые комплексы сольватированы во внешней сфере большим избытком гидратированного антипирина.

Приведенные данные убеждают в том, что ОФ в расслаивающейся водной системе АП – Na_2SO_4 – H_2O не обладает высокой экстракционной емкостью.

Однако расслаивающаяся система может быть эффективной при групповом выделении микроколичеств ионов металлов. Действительно, проведенный анализ стандартных образцов Agilent Part Number: 5183-4681 (Li, Sc, Ge, Y, In, Tb, Bi); 5183-4682, содержащий 26 элементов с матрицей (Fe, K, Ca, Na, Mg) 1000 мг/л, показал удовлетворительные результаты.

Методика эксперимента. В воронку вводили 3,0 мл 2,0 моль/л раствора АП, 1,0 мл каждого эталона, прибавляли 0,8 мл 2,0 моль/л раствора NaOH для нейтрализации 5 %-ной HNO_3 , на которой приготовлены стандартные растворы, и Na_2SO_4 до 1,0 моль/л. Разбавляли полученную смесь дистиллированной водой до общего объема в 10 мл и встряхивали 5 мин. После отстаивания и разделения фаз к водной фазе приливали еще 1,5 мл АП и проводили повторную экстракцию. Органическую фазу количественно переносили в мерную колбу на 100,0 мл и доводили дистиллированной водой до метки. В объединенных экстрактах определяли содержание входящих в состав эталона компонентов (табл. 3.).

Градуировочные графики строились путем смешивания исходных многоэлементных стан-

дартных растворов с введением реагента (4,50 мл АП). Результаты таблицы свидетельствуют о том, что данная расслаивающаяся система эффективна для группового выделения микроколичеств Sc, Mo, Th, In, Fe. Висмут извлекается на 61,4; Be – 45,2; U – 87,7; V – 70,2%. Практически не извлекаются Co, Cu (II), Mn (II), Ni, Sb (III), Se, Tb, Y, Zn, Cr (III), Mg, Sr.

Таблица 3

**Количественное извлечение элементов
экстракцией в системе АП – Na_2SO_4 – H_2O
($C_{\text{АП}} = 0,60$ моль/л, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1,0$ моль/л,
 $V_{\text{общ}} = 10,0$ мл, $n = 3$, $p = 0,95$)**

М	Введено М, мкг	Найдено – М (x), мкг	Относительная ошибка, %
Fe	1000,00	987,5	1,29
In	10,00	9,54	4,70
Sc	10,00	9,68	3,80
Mo	10,00	9,60	4,10
Th	10,00	9,59	4,50

Заключение

Согласно приведенным данным в работе, можно сделать обобщение, что водные системы, содержащие 0,6 моль/л антипирина и 1 моль/л сульфата натрия, расслаиваются на две фазы: верхняя – органическая фаза, нижняя – водный раствор Na_2SO_4 и остаточная концентрация АП.

Такая фаза может быть использована для извлечения 0,010–0,012 моль/л Sc (III), In (III), Tl (III), Ga (III) каждого в отдельности или для их общего выделения с последующим атомно-эмиссионным определением. В дальнейшем возможна разработка методик их экстракционно-фотометрического определения, исключая

ющих из процесса экстракции легколетучие, пожароопасные и токсичные органические растворители.

Список литературы

1. Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты. Учен. зап. Перм. ун-та, 1974. № 324. 280 с.
2. Дёгтев М.И., Аликина Е.Н. Физико-химические свойства антипирина и его производных. Пермь: Перм. гос. ун-т, 2009. 174 с.
3. Дёгтев М.И., Попова О.Н. Экстракция ионов металлов диантипирилметаном и его аналогами. Пермь: Перм. Ун-т, 2012. 236 с.
4. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
5. Перельман Я.М. Анализ лекарственных форм: практическое руководство. Л.: МЕД-ГИЗ, 1961. 616 с.
6. Teng H., Li N., Zhu X., Chen Y. Extraction separation of BSA in aqueous two-phase systems of anionic and cationic surfactant mixtures // J. of Dispersion science and Technology. 2011. V. 32. Is. 6. P. 828–833.
7. Дёгтев М.И., Попова О.Н., Юминова А.А. Расслаивающиеся системы без органического растворителя – эффективный и безопасный тип экстракции ионов металлов// Журн. прикладной химии. 2013. Т. 86. № 8. С. 1174–1183.
8. Юминова А.А. Дисс. ... канд. хим. наук. Казань: Казанский Приволжский федеральный университет, 2016. 151 с.

References

1. *Diantipyrylmethane i ego gomologi kak analiticheskie reagent. Uchenye zapiski Permskogo universiteta.* [Diantipyrylmethane and its homologues as analytical reagents. The researchers note. № 324]. (1974), Perm, Russia.
2. *Degtev M.I. and Alikina E.N.* (2009), «Physical and chemical properties of antipyrine and its derivatives», Perm, Perm State University, Russia.
3. *Degtev M.I. and Popova O.N.* (2012), Extraction of metal ions by diantipyryl methane and its analogs, Perm, Perm State University, Russia.
4. Schwarzenbach G. and Flaschka H. (1970), *Complexometric titration*, Chimia, Moscow, Russia.
5. Perelman Ya. M. (1961), *Analysis of dosage forms: practical guidance*, Medgiz, St. Petersburg, Russia.
6. Teng H., Li N., Zhu X. and Chen Y. (2011), «Extraction separation of BSA in aqueous two-phase systems of anionic and cationic surfactant mixtures», *J. of dispersion science and technology*, vol. 32, Is. 6, pp. 828–833.
7. Degtev M. I., Popova O.N. and Yuminova A.A. (2013), «Organic-solvent-free systems with phase separation as efficient and safe systems for extraction of metal ions», *J. of Applied Chemistry*, 86, vol. 8, pp. 1152–1160. (In Russ.).
8. Yuminova A. A. (2016), Separating systems based on antipyrine for extraction of macro and micro quantities of metal ions: diss. ... cand. chem. sciences: 02.00.02, Kazan, Russia.

Об авторах

Юминова Александра Александровна
кандидат химических наук, старший преподаватель
кафедра аналитической химии и экспертизы
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
aleks3004@list.ru

Дегтев Михаил Иванович
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии и экспертизы
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
anchem@psu.ru

Максимов Андрей Сергеевич
заведующий лабораторией спектральных методов анализа кафедры аналитической химии и экспертизы
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
htb03starosta@gmail.com

Харина Виктория Александровна
бакалавр
кафедра аналитической химии и экспертизы
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
vichka40@yandex.ru

About the authors

Yuminova Aleksandra Aleksandrovna
candidate of chemistry, senior teacher
department of analytical chemistry
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.
aleks3004@list.ru

Degtev Mikhail Ivanovich
doctor of chemistry, professor, the head of a chair of analytical chemistry
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.
anchem@psu.ru

Maksimov Andrei Sergeyeovich
head of spectral methods laboratory
department of analytical chemistry
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.
htb03starosta@gmail.com

Kharina Victoria Aleksandrovna
bachelor
department of analytical chemistry
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.
vichka40@yandex.ru

Информация для цитирования

Юминова А.А., Дегтев М.И., Максимов А.С., Харина В.А. Распределение катионов металлов в водной расслаивающейся системе антипирин, сульфат натрия // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8, вып. 3. С. 309–315. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-309-315.

Iuminova A.A. Degtev M.I. Maksimov A.S. Kharina V.A. *Raspredelenie kationov metallov v vodnoi rasslaivaiushcheisii sisteme antipirin sulfat natriia Ekstraktsiia ionov metallov fotometricheski reagentami v sisteme voda katamin AB nitrat ammoniia* [Distribution of metal cations in the aqueous stratified system of antipyrine, sodium sulfate] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2018. Vol. 8. Issue 3. P. 309–315 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-309-315.